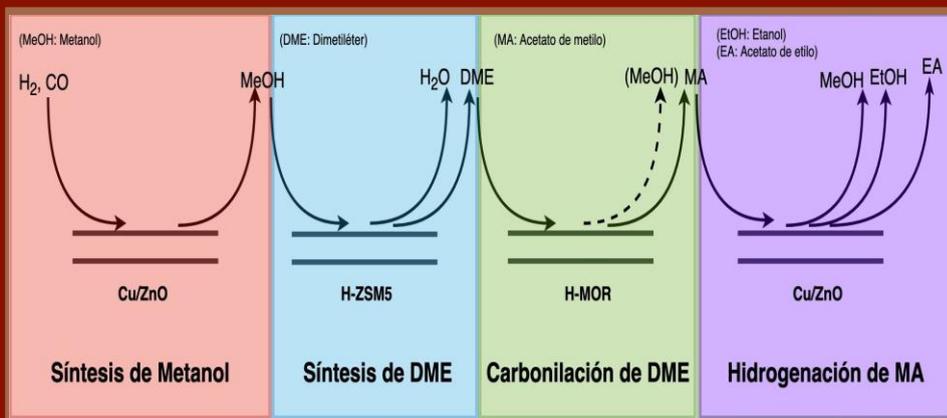


Tesis Doctoral

Ingeniería Química

Contribución al Desarrollo de Biorrefinerías
Termoquímicas Basadas en la
Hidrocarbonilación de DME



Autor: Miguel Ángel Vázquez Domínguez

Directores: Pedro Ollero de Castro

Pedro García Haro

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

2019



Tesis Doctoral
Ingeniería Química

Contribución al Desarrollo de Biorrefinerías Termoquímicas Basadas en la Hidrocarbonilación de DME

Autor:

Miguel Ángel Vázquez Domínguez

Directores:

Pedro Ollero de Castro

Catedrático de Universidad

Pedro García Haro

Profesor Contratado Doctor

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2019

A mi familia

Agradecimientos

Quisiera agradecer a mis directores de tesis por su esfuerzo y dedicación a lo largo de mi periodo de formación como doctorando. A Pedro Ollero, agradecerle especialmente el brindarme la posibilidad de realizar con él la tesis, lo que para mí ha sido un verdadero honor. A Pedro Haro manifestarle mi gratitud por su apoyo y asistencia en todo momento, tanto en lo referente a las contribuciones como a la redacción de esta tesis, sin cuya ayuda esta tarea hubiera resultado aún más ardua.

Igualmente, me gustaría agradecer a Fernando Vidal por sus siempre valiosas aportaciones en las innumerables reuniones que hemos tenido. Fue él quien me dio la oportunidad de entrar a formar parte del Grupo de Bioenergía cuando aún era estudiante de carrera.

Dar las gracias, por supuesto, a mis (hasta hace nada) compañeros de laboratorio (Paco, Marta, M^a Ángeles, Marichu, Jose, Gracia, ...), quienes siempre me han ayudado de una u otra forma cuando lo he necesitado. Sergio y Emilio, tampoco me olvido de vosotros; se echan de menos esos cafés y sobremesas hablando sobre temas irrelevantes pero que nos hacían evadirnos, aunque solamente fuera por unos momentos, del duro trabajo diario.

Agradecer también al personal de laboratorio: Rafael, Diego y Maite por su inestimable ayuda a la hora de llevar a cabo los ensayos experimentales. También a Fernando Castaño que, aun no perteneciendo al departamento, siempre se ha mostrado dispuesto a ayudarme con la construcción de la planta de laboratorio, su cableado y programación, así como a resolver cualquier problema que surgiera.

Finalmente, agradecer a mi familia por su eterno apoyo. Papá, esto va por ti...

RESUMEN

Las biorrefinerías termoquímicas enfocadas a la multiproducción son una interesante opción frente a los procesos de obtención de combustibles líquidos y gaseosos a partir de biomasa (BTL/G por sus siglas en inglés), puesto que permiten una mejor integración tanto de materia como de energía, lo que redundaría en una mejor eficiencia energética que repercute de forma positiva en la rentabilidad de este tipo de plantas [1].

La presente tesis doctoral parte de un estudio previo [2], donde se propuso un diseño conceptual de biorrefinería termoquímica con multiproducción basada en hidrocarbonilación de dimetiléter (DME). La hidrocarbonilación de DME consiste en un proceso en dos etapas y emplea, en la primera de ellas (carbonilación de DME), una zeolita ácida (H-MOR) donde se obtiene acetato de metilo (MA). Posteriormente, en la segunda etapa, el MA es hidrogenado empleando un catalizador con base de cobre y soporte de óxido de cinc (Cu/ZnO) dando lugar a metanol (MeOH) y etanol (EtOH). El MeOH (subproducto de esta reacción) puede, a su vez, ser deshidratado en presencia de una zeolita ácida (por ejemplo, HZSM-5) para obtener más DME obteniendo, así, una alta selectividad global a EtOH. Ambos catalizadores (comercialmente disponibles) tienen la ventaja de ser económicamente asequibles, además de permitir operar bajo condiciones suaves de presión y temperatura con una alta selectividad al producto deseado de cada reacción.

Dado que el diseño original del proceso se realizó con los escasos datos experimentales que había hasta la fecha [3–8], era preciso someterlo a una revisión a partir de investigaciones más amplias para despejar dudas acerca de la viabilidad técnica y económica del proceso. Efectivamente, cuestiones tales como la desactivación de la H-MOR, su posible regeneración, así como el efecto de la presencia de compuestos procedentes de corrientes de recirculación en las dos reacciones implicadas en el proceso considerado, no fueron suficientemente tratadas en aquel entonces. Tampoco se sabía con certeza qué efecto tiene el H₂ en la carbonilación, como tampoco el del CO sobre la hidrogenación; cuestiones, sin duda, importantes de cara a la rentabilidad del proceso.

De esta necesidad de datos experimentales nace el presente trabajo, que tiene por objetivo principal el de contribuir al desarrollo de este concepto de biorrefinería termoquímica y que forma parte de las investigaciones realizadas en el marco del proyecto BIOTER. El proyecto BIOTER transcurrió entre los años 2012 y 2015 (Proyecto I+D Retos; ENE2012-31598) contando con la financiación del Ministerio Español de Economía y Competitividad. Dicha contribución ha consistido en el estudio experimental de las dos etapas de la hidrocarbonilación de DME y retroalimentación al diseño del proceso original para evaluar las implicaciones de los resultados obtenidos en el mismo.

Para ello, en primer lugar, se ha estudiado cada etapa del proceso de forma separada con el objetivo de estudiar el efecto de diferentes variables en cada una de las reacciones, tales como presión parcial y relaciones molares de reactivos, temperatura, simulación de corrientes de reciclado, etc. Además, para el caso de la etapa de carbonilación de DME, se ha estudiado la posible regeneración del catalizador mediante dos procedimientos diferentes y se ha intentado modelar los primeros estadios de la reacción (fase de iniciación) con idea de determinar los coeficientes cinéticos asociados a las etapas elementales de esta fase, como paso previo en el objetivo de desarrollar un modelo cinético para la reacción, a pesar de que el mecanismo de dicha reacción aún no está totalmente definido.

Posteriormente se ha estudiado, de manera experimental, el proceso global para conocer el efecto combinado de ambos catalizadores cuando se disponen en serie bajo las condiciones de operación de diseño.

Los resultados muestran que el proceso se realiza, a diferencia de otros de síntesis de EtOH, en total ausencia de agua y con una limitada formación de CO₂. Además, permite una cierta flexibilidad en cuanto a la relación H₂/CO del gas de síntesis. Este gas de síntesis puede ser alimentado al primer reactor de carbonilación de DME sin tener que eliminar el H₂ de la corriente, puesto que no se ha observado una influencia significativa en esta reacción, lo cual supone un importante ahorro de separación.

Otro resultado destacable de este estudio es la posibilidad de regenerar la zeolita H-MOR tanto con aire diluido como con aire atmosférico con resultados muy similares, lo que permite poder abordar la reactivación de este catalizador a escala industrial, mejorando la rentabilidad de la planta con respecto al diseño de partida, donde no se contemplaba esta posibilidad. En este sentido, se presenta una

propuesta para la etapa de carbonilación basada en la utilización de cuatro reactores funcionando de forma alternada para permitir la regeneración de cada uno de ellos cuando se hace necesario, de tal manera que es posible mantener un cierto nivel de producción de MA con el tiempo, amortiguando, así, los efectos de la dinámica intrínseca asociada a esta reacción (periodo de inducción y desactivación).

Finalmente, se ha detectado la formación de acetato de etilo (EA) como subproducto de la etapa de hidrogenación de MA (producto de alto valor añadido), compuesto que no estaba contemplado en el diseño original del proceso. Aunque, la maximización de su producción no es conveniente porque acarrea la coproducción de una cantidad significativa de acetaldehído (producto de bajo valor añadido cuya separación es complicada y su recirculación es problemática para los catalizadores), cuando se produce bajo condiciones típicas para la formación de EtOH, es posible el aprovechamiento del EA (no sin entorpecer la purificación del EtOH) para ser vendido directamente o, alternativamente, ser recirculado al reactor de hidrogenación de MA, donde es convertido para dar más EtOH y conseguir, así, una mayor selectividad global al producto deseado.

ABSTRACT

Thermochemical biorefineries with multiproduction are an interesting alternative to single-product orientated processes for obtaining liquid or gaseous fuels from biomass (Biomass-to-Liquid/Gas, BTL/G), as their profitability is favored because of a better material and energetic integration and, therefore, a higher energetic efficiency is achieved [1].

The present work is based on a previous work [2] where a novel conceptual design of a thermochemical biorefinery with multiproduction based on dimethyl ether (DME) carbonylation was proposed. The DME hydrocarbonylation route consists of two reaction steps. In the first step (i.e., DME carbonylation), methyl acetate (MA) is produced over an acidic zeolite (H-MOR). In the second step (i.e., MA hydrogenation), MA reacts with H₂ over a Cu-based catalyst supported over zinc oxide (Cu/ZnO) yielding methanol (MeOH) and ethanol (EtOH). MeOH (by-product of the reaction) may, in turn, be dehydrated over an acidic zeolite (e.g., H-ZSM5) to yield more DME. Therefore, enhancing the global selectivity to EtOH. Both catalysts are inexpensive and commercially available, and operate at mild conditions with high selectivity.

As the original process design was developed from a limited set of available experimental data at the time [3–8], a revision of the study from a broader research was required in order to clear up uncertainties about the techno-economic feasibility of the process. For instance, practical issues like H-MOR deactivation and regeneration, the effect of recirculation of unconverted products and the effect of H₂ and CO presence in the DME carbonylation and MA hydrogenation steps, respectively, had been poorly investigated. Those issues are, undoubtedly, of a great relevance for feasibility of the process.

The present work aims to bring light on the aforementioned issues, therefore, contributing to the development of the DME hydrocarbonylation thermochemical biorefinery concept. The work has been conducted in the framework of the BIOTER project. The BIOTER project (Proyecto I+D Retos; ref. ENE2012-31598) was developed from 2012 to 2015 with the financial support of the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness. Such contribution consists in the experimental

study of the two reaction steps involved and the corresponding analysis of the implications to the original process design.

Firstly, each reaction step has been studied separately analyzing the effect of several variables, such as partial pressures and molar ratio of reactants, temperature, recycling simulation, etc. In addition, the regeneration of H-MOR has been studied using two procedures. Moreover, the modeling of the initiation stage in DME carbonylation has been attempted with the aim of obtaining the kinetics coefficients associated to the corresponding elementary steps of this stage, as a previous step in developing a kinetic model for the whole reaction, despite the fact that the reaction mechanism is still not clear enough.

Secondly, the global DME hydrocarbonylation process has been studied in order to know the combined effect of both catalysts (set up in series under typical reaction conditions).

The results obtained point out that, unlike other EtOH synthesis processes, this one is effectively carried out under anhydrous conditions (i.e., no water formation was detected) and with a limited formation of CO₂ in the second step. In addition, the process allows for a certain flexibility in the syngas H₂/CO molar ratio. This synthesis gas may be fed to the carbonylation reactor without previous separation of H₂, as no negative effect has been detected on DME carbonylation reaction. This entails an important saving in terms of separation costs.

Another relevant result in this work is the possibility of regenerating the H-MOR using either diluted and atmospheric air with similar results. Therefore, plant profitability may be enhanced at industrial scale compared to the original process design, where regeneration was not considered. A design suggestion for an industrial operation of the carbonylation section is provided, based on a set of four reactors. By doing so, it is possible to maintain a stable MA production, therefore, minimizing the intrinsic transient effects of this reaction (caused by induction period and deactivation).

Finally, ethyl acetate (EA) has been found to be a by-product in the MA hydrogenation section, a high-added value product that was not considered in the original process design. However, the maximization of EA production does not seem of interest since it involves a significant co-production of acetaldehyde (a low-added value product whose separation is difficult and its recirculation is problematic for the catalysts). Conversely, under favorable conditions for EtOH

production, it is possible to separate EA or, alternatively, it might be recirculated to the hydrogenation reactor in order to produce more EtOH, achieving, by this way, a higher global EtOH selectivity.

LISTADO DE CONTRIBUCIONES

- I. M. Á. Vázquez, P. Haro, F. Vidal, P. Ollero, *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 2020, 19, 147-157 (in press).
- II. M. Á. Vázquez, P. Haro, F. Vidal, P. Ollero, *Study of the effect of temperature and hydrogen on DME carbonylation*. 6th EuCheMS Chemistry Congress, 11-15 September 2016, Seville (Spain).
- III. M. Á. Vázquez, P. Haro, F. Vidal, P. Ollero, *Modeling transient effects in catalytic tests. Application on DME carbonylation over H-mordenite (initiation)*. 4th Iberoamerican Congress on Biorefineries, 24-26 October 2018, Jaén (Spain).
- IV. P. Haro, M. Á. Vázquez, F. Vidal, P. Ollero, *Use of inexpensive catalyst for the conversion of Bio-DME into commodity chemicals*. 23rd European Biomass Conference and Exhibition, 1-4 June 2015, Vienna (Austria).

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Agradecimientos	vi
Resumen	viii
Abstract	xii
Índice	xvi
Índice de Figuras	xix
Índice de Tablas	xxiv
1. Antecedentes, objetivos y alcance	1
1.1 <i>Contexto de la tesis</i>	1
1.2 <i>Antecedentes</i>	3
1.3 <i>Objetivos y alcance</i>	6
2. Estado del Arte	11
2.1 <i>Biorrefinerías termoquímicas con multiproducción</i>	12
2.2 <i>Carbonilación de DME</i>	14
2.2.1. <i>Conclusiones del estado del arte en carbonilación de DME</i>	45
2.3 <i>Hidrogenación de MA</i>	46
2.3.1. <i>Conclusiones del estado del arte en hidrogenación de MA</i>	53
2.4 <i>Hidrocarbonilación</i>	54
2.4.1. <i>Conclusiones del estado del arte en hidrocarbonilación de DME</i>	59
3. Materiales y metodología	61
3.1 <i>Planta y equipos de laboratorio</i>	62
3.2 <i>Metodología en carbonilación de DME</i>	68
3.2.1. <i>Materiales y protocolo de preparación del catalizador</i>	68
3.2.2. <i>Ensayos de iniciación y modelo cinético</i>	71
3.2.3. <i>Otros catalizadores ensayados</i>	78
3.2.4. <i>Ensayos de regeneración de H-MOR</i>	78
3.2.5. <i>Determinación de la acidez del catalizador</i>	80
3.2.6. <i>Programa experimental en carbonilación de DME</i>	81
3.3 <i>Metodología en hidrogenación de MA</i>	90

3.3.1.	Materiales y protocolo de preparación del catalizador	90
3.3.2.	Programa experimental en hidrogenación de MA	93
3.4.	<i>Metodología en hidrocarbonilación de DME</i>	98
3.4.1.	Materiales y protocolo de preparación del catalizador	98
3.4.2.	Programa experimental en hidrocarbonilación de DME	100
4.	Resultados y discusión	103
4.1.	<i>Carbonilación de DME</i>	104
4.1.1.	Ensayos variando la temperatura	104
4.1.2.	Ensayos variando la P_{CO} y la relación CO/DME	109
4.1.3.	Influencia del H_2	126
4.1.4.	Estudio y modelado de la fase de iniciación	127
4.1.5.	Ensayos con zeolitas alternativas	131
4.1.6.	Regeneración del catalizador	133
4.2.	<i>Hidrogenación de MA</i>	136
4.2.1.	Ensayos variando la P_{MA} y la relación H_2/MA	136
4.2.2.	Presencia de otros compuestos (simulación de recicló)	141
4.3.	<i>Hidrocarbonilación de DME</i>	152
4.3.1.	Efecto de la temperatura en el reactor de hidrogenación	152
4.3.2.	Efecto de la P_{CO}	157
4.3.3.	Efecto de la relación $H_2/CO/DME$	159
4.4.	<i>Implicaciones para el diseño de proceso</i>	166
5.	Conclusiones y trabajo futuro	171
	Referencias	179

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Diseño conceptual de biorrefinería termoquímica basado en hidrocarbonilación de DME.....	6
Figura 1.2. Esquema original del proceso de hidrocarbonilación de DME.....	9
Figura 2.1. Sistema de canales de la mordenita.....	16
Figura 2.2. Perfil típico de conversión de DME/productividad de MA durante la carbonilación de DME con zeolitas ácidas.....	17
Figura 2.3. Número de publicaciones relacionadas con la carbonilación de DME sobre zeolitas ácidas.....	18
Figura 2.4. Mecanismo de reacción de carbonilación de DME propuesto por Iglesia y colaboradores.....	21
Figura 2.5. Orientación de los grupos metilo en las posiciones estudiadas por Corma y otros para la carbonilación de DME.....	23
Figura 2.6. Estrategias recogidas en bibliografía para la mejora de la actividad y/o estabilidad en la carbonilación de DME.....	33
Figura 3.1. Planta escala laboratorio.....	63
Figura 3.2. Esquema de la planta escala laboratorio.....	65
Figura 3.3. Cromatógrafo de gases.....	66
Figura 3.4. Espectrómetro de masas QGA.....	67
Figura 3.5. Muestra de H-MOR granulada.....	69
Figura 3.6. Curvas típicas observadas mediante MS tras un cambio en la composición del gas en el interior del reactor (inicialmente inertizado con Ar)..	72
Figura 3.7. Aproximación mediante n reactores de mezcla perfecta en serie.....	73
Figura 3.8. Fracción molar del componente k a lo largo de la celda i.....	73

Figura 3.9. Curvas típicas en ensayos de iniciación con H-MOR.....	75
Figura 3.10. Carbonilación de DME (ΔG^0 vs T).....	83
Figura 3.11. Muestra de Cu/ZnO granulada	92
Figura 3.12. Hidrogenación de MA y reacciones secundarias (ΔG^0 vs T)	94
Figura 4.1. Productividad de MA con la temperatura.....	105
Figura 4.2. Productividad de MeOH con la temperatura.....	107
Figura 4.3. Selectividad de MA con la temperatura	107
Figura 4.4. Selectividad de MeOH con la temperatura	108
Figura 4.5. Selectividad de hidrocarburos con la temperatura.....	108
Figura 4.6. Productividad de MA en función de la P_{CO} a relación CO/DME=2...	110
Figura 4.7. Selectividad de MA en función de la P_{CO} a relación CO/DME=2	111
Figura 4.8. Selectividad de MeOH en función de la P_{CO} a relación CO/DME=2.	112
Figura 4.9. Productividad de MA en función de la P_{CO} a relación CO/DME=10.	113
Figura 4.10. Selectividad de MA en función de la P_{CO} a relación CO/DME=10 ..	114
Figura 4.11. Selectividad de MeOH en función de la P_{CO} a relación CO/DME=10	114
Figura 4.12. Productividad de MA en función de la P_{CO} a relación CO/DME=30	115
Figura 4.13. Selectividad de MA en función de la P_{CO} a relación CO/DME=30 ..	116
Figura 4.14. Selectividad de MeOH en función de la P_{CO} a relación CO/DME=30	116
Figura 4.15. Productividad de MA en función de la relación CO/DME para P_{CO} =28.8 bar	118
Figura 4.16. Selectividad de MA en función de la relación CO/DME para P_{CO} =28.8 bar	119
Figura 4.17. Selectividad de MeOH en función de la relación CO/DME para P_{CO} =28.8 bar	119

Figura 4.18. Productividad de MA en función de la relación CO/DME para $P_{CO}=14.4$ bar	121
Figura 4.19. Selectividad de MA en función de la relación CO/DME para $P_{CO}=14.4$ bar	122
Figura 4.20. Selectividad de MeOH en función de la relación CO/DME para $P_{CO}=14.4$ bar	122
Figura 4.21. Productividad de MA en función de la relación CO/DME para $P_{CO}=7.2$ bar	123
Figura 4.22. Selectividad de MA en función de la relación CO/DME para $P_{CO}=7.2$ bar	124
Figura 4.23. Selectividad de MeOH en función de la relación CO/DME para $P_{CO}=7.2$ bar	125
Figura 4.24. Resumen de efectos de la P_{CO} y de la relación CO/DME.....	126
Figura 4.25. Efecto del H_2 en la productividad de MA	127
Figura 4.26. Eliminación del periodo de inducción (productividad de MA)	128
Figura 4.27. Eliminación del periodo de inducción (selectividad de MA)	129
Figura 4.28. Eliminación del periodo de inducción (selectividad de MeOH)	129
Figura 4.29. Modelado de la dinámica de la planta.....	130
Figura 4.30. Modelado de la fase de iniciación.....	131
Figura 4.31. Ensayos con otras zeolitas (productividad de MA).....	133
Figura 4.32. Regeneración de la H-MOR con 5% O_2 (productividad de MA)	134
Figura 4.33. Comparativa de producción de MA entre muestras frescas y regeneradas	135
Figura 4.34. Efecto de la P_{MA} en la hidrogenación de MA (productividades)	138
Figura 4.35. Efecto de la P_{MA} en la hidrogenación de MA (conversión y selectividades).....	139
Figura 4.36. Efecto de la relación H_2/MA en la hidrogenación de MA (productividades)	140

Figura 4.37. Efecto de la relación H₂/MA en la hidrogenación de MA (conversión y selectividades).....	141
Figura 4.38. Efecto individual de otros compuestos en hidrogenación (productividades).....	146
Figura 4.39. Efecto individual de otros compuestos en hidrogenación (selectividades y conversión)	147
Figura 4.40. Efecto combinado de otros compuestos en hidrogenación (productividades).....	150
Figura 4.41. Efecto combinado de otros compuestos en hidrogenación (selectividades y conversión)	151
Figura 4.42. Conversiones obtenidas con los dos reactores en serie (170 170 °C)	153
Figura 4.43. Conversiones obtenidas con los dos reactores en serie (170 220 °C)	153
Figura 4.44. Productividades obtenidas con los dos reactores en serie (170 170 °C)	154
Figura 4.45. Productividades obtenidas con los dos reactores en serie (170 220 °C)	155
Figura 4.46. Selectividades obtenidas con los dos reactores en serie (170 170 °C)	156
Figura 4.47. Selectividades obtenidas con los dos reactores en serie (170 220 °C)	156
Figura 4.48. Conversiones obtenidas con los dos reactores en serie (P_{CO}=14.4 bar)	157
Figura 4.49. Productividades obtenidas con los dos reactores en serie (P_{CO}=14.4 bar)	158
Figura 4.50. Selectividades obtenidas con los dos reactores en serie (P_{CO}=14.4 bar)	159
Figura 4.51. Conversiones obtenidas con los dos reactores en serie (H₂/CO/DME=2/2/1).....	160

Figura 4.52. Conversiones obtenidas con los dos reactores en serie (H ₂ /CO/DME=30/30/1)	161
Figura 4.53. Productividades obtenidas con los dos reactores en serie (H ₂ /CO/DME=2/2/1).....	162
Figura 4.54. Productividades obtenidas con los dos reactores en serie (H ₂ /CO/DME=30/30/1)	163
Figura 4.55. Selectividades obtenidas con los dos reactores en serie (H ₂ /CO/DME=2/2/1).....	163
Figura 4.56. Selectividades obtenidas con los dos reactores en serie (H ₂ /CO/DME=30/30/1)	164
Figura 4.57. Distribución de productos según la P _{CO} en la hidrocarbonilación..	165
Figura 4.58. Distribución de productos según la relación H ₂ /CO/DME en la hidrocarbonilación.....	165
Figura 4.59. Productividad de MA con 4 reactores de lecho fijo en paralelo	168
Figura 4.60. Nuevo esquema de diseño del proceso	169

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Usos y precios actuales de los diferentes productos susceptibles de obtenerse mediante hidrocarbonilación de DME	3
Tabla 1.2. Contribuciones realizadas por el Grupo de Bioenergía al desarrollo de biorrefinerías termoquímicas con multiproducción.....	5
Tabla 2.1. Probabilidad de ocurrencia de las diferentes etapas del mecanismo de carbonilación en los 8MR y 12MR	25
Tabla 2.2. Datos cinéticos de la hidrogenación de MA y EA	48
Tabla 3.1. Ensayos de carbonilación (variando la temperatura)	84
Tabla 3.2. Ensayos de carbonilación (variando P_{CO} y ratio CO/DME).....	85
Tabla 3.3. Ensayos de carbonilación (efecto de la presencia de H_2)	86
Tabla 3.4. Ensayos de iniciación	87
Tabla 3.5. Ensayos de carbonilación con zeolitas alternativas.....	89
Tabla 3.6. Ensayos de carbonilación (regeneración de H-MOR)	90
Tabla 3.7. Ensayos de hidrogenación de MA (variando P_{MA} y ratio H_2/MA)	95
Tabla 3.8. Ensayos de hidrogenación de MA (efecto de la presencia de otros compuestos)	96
Tabla 3.9. Ensayos de hidrocarbonilación de DME	101

Tabla 4.1. Código de colores y marcadores para los ensayos variando P_{CO} y CO/DME.....	109
Tabla 4.2. Comparativa de la acidez entre H-MOR fresca y regeneradas.....	136

1. ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y ALCANCE

En este capítulo se describe brevemente el marco contextual de la presente tesis doctoral, comenzando con la definición del concepto de biorrefinería termoquímica y sus ventajas cuando se orienta a la multiproducción. A continuación, se enumeran los principales trabajos de investigación llevados a cabo relacionados con este tipo de instalaciones para, posteriormente, definir tanto el objetivo general que persigue la tesis como los específicos que se han marcado para conseguirlo. Finalmente se detalla el alcance de este trabajo, donde queda resumido para el lector los puntos principales que se recogen en los diferentes capítulos que componen este documento.

1.1 Contexto de la tesis

Una biorrefinería termoquímica es una instalación en la que se producen diferentes tipos de compuestos químicos y/o servicios (calor y electricidad) a partir de biomasa que, a su vez, es transformada a través de procesos de gasificación y/o pirólisis. Centrándonos en aquellas que emplean los procesos de gasificación y, desde el punto de vista de la diversificación de productos, este tipo de instalaciones puede diseñarse para una producción simple (es decir, orientada a un único producto) o múltiple.

El concepto de biorrefinería orientada a un solo producto ha sido objeto de una intensa investigación y usa los llamados procesos *Biomass-To-Liquid/Gas* (BTL/G, es decir, procesos *directos* para obtener combustibles líquidos o gaseosos directamente a partir de gas de síntesis procedente de biomasa). En este sentido, cabe destacar los esfuerzos para desarrollar este tipo de instalaciones a escala comercial por parte de Enerkem en Canadá para producir MeOH y EtOH mediante el aprovechamiento de residuos sólidos urbanos; así como las plantas de demostración desarrolladas en Suecia para sintetizar DME y gas natural sintético (proyectos BioDME y GoBiGas

respectivamente) y la construida en Alemania para producir gasolina a partir de DME (proyecto bioliq®).

También es posible producir un único producto a partir de rutas *indirectas* empleando un químico de base obtenido a partir de gas de síntesis (por ejemplo, la síntesis de EtOH a partir de DME), lo cual tiene ciertas ventajas desde un punto de vista técnico, como la reducción (o incluso eliminación) de la recirculación del gas de síntesis no convertido al existir diferentes secciones donde es consumido, consiguiéndose así una mayor conversión global del mismo; o las condiciones más suaves de presión requeridas (si se compara con los procesos BTL para producir EtOH). En cualquier caso, este tipo de plantas no permite una adecuada integración entre los diferentes procesos de la misma y su rentabilidad depende de la maximización de la producción del único producto que se obtiene de ellas.

Por su parte, las plantas multiproducción pueden concebirse mediante el uso de varios procesos BTL/G o, alternativamente, usando un químico común a todas las rutas involucradas en la planta (compuesto químico de base). Un reciente estudio de Haro y colaboradores [1] afirma que en este último caso se consigue una mejor integración material y energética, mejorándose así la eficiencia energética de la biorrefinería y, por lo tanto, la rentabilidad de la planta. Además, la multiproducción permite adaptar la estrategia de negocio, basculando la producción a un producto o a otro dependiendo de las necesidades del mercado y atenuando, así, las incertidumbres en los beneficios asociadas a las fluctuaciones en la demanda de un producto determinado.

En este último tipo de biorrefinerías se enmarca la presente tesis doctoral, partiendo de un diseño conceptual previo que gira en torno a la utilización de DME como químico de base. Así, a partir de este compuesto es posible obtener, mediante carbonilación, MA (el cual puede venderse directamente como disolvente o convertirse posteriormente en anhídrido acético), además de EtOH a través de hidrocarbonilación. En este último caso se obtienen como subproductos MeOH y EA. El primero puede deshidratarse a DME, obteniéndose de esta manera una mayor conversión global del éter a EtOH, mientras que el segundo puede venderse directamente al tratarse de un producto de alto valor añadido (ver **Tabla 1.1**). También es posible la producción de olefinas (principalmente etileno y propileno) a partir de DME a menores temperaturas que el proceso análogo empleando MeOH (*Methanol-To-Olefins*, MTO) [9].

Tabla 1.1. Usos y precios actuales de los diferentes productos susceptibles de obtenerse mediante hidrocarbonilación de DME

Compuesto	Usos principales	Precio	Referencia
DME	Propelente, disolvente, y refrigerante	569 € ₂₀₁₀ /m ³	[10]
MA	Disolvente, fabricación de anhídrido acético	1410 € ₂₀₁₀ /m ³	[10]
EA	Disolvente	760 € ₂₀₁₄ /m ³	www.icis.com
EtOH ¹	Combustible en motores de gasolina, disolvente, precursor de otros químicos	770 € ₂₀₁₄ /m ³	www.icis.com
Etileno	Fabricación de polímeros	1240 € ₂₀₁₄ /t	www.icis.com
Propileno	(polietileno, polipropileno, etc.)	815 € ₂₀₁₇ /t	www.icis.com

1.2 Antecedentes

El Grupo de Bioenergía del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Sevilla ha contribuido en los últimos años al estudio de las biorrefinerías termoquímicas con multiproducción a través de diversas publicaciones (ver **Tabla 1.2**). Así, en un primer trabajo, nuestro grupo realizó un estudio techno-económico de un proceso para la producción de EtOH a partir de biomasa lignocelulósica mediante hidrocarbonilación de DME. Los resultados de este estudio mostraron que mediante esta tecnología es posible producir EtOH a un menor coste con respecto al obtenido mediante ruta bioquímica debido a su mayor eficiencia energética y selectividad al producto deseado [11].

En un trabajo posterior se amplía esta investigación incorporando este proceso a

¹ Grado de pureza industrial (99% v/v).

una biorrefinería termoquímica que emplea DME como químico de base (identificado por nuestro grupo como uno de los intermediarios más prometedores en plantas multiproducción [12]) y analizando la viabilidad tecno-económica considerando diferentes diseños de la misma en función del producto obtenido, demostrándose que para el diseño basado en la hidrocarbonilación de DME, aun no siendo el más ventajoso² de todos los analizados, es competitivo comparado con otros procesos BTL/G. Se llega, por tanto, a la conclusión de que la mayor complejidad asociada a las plantas multiproducción está compensada por un mayor rendimiento económico con respecto a los procesos termoquímicos dirigidos a obtener un solo producto. No obstante, este estudio apunta hacia la necesidad de seguir investigando esta ruta a escala laboratorio para optimizar el diseño del proceso, en particular las condiciones de operación en la sección de conversión de DME [10].

Además, el Grupo de Bioenergía ha colaborado con el Karlsruhe Institute of Technology (KIT) de Alemania, quienes han venido desarrollando desde el año 2005 el proyecto bioliq®, comentado anteriormente, para la conversión de biomasa lignocelulósica en biocombustibles empleando DME como intermediario. Fruto de dicha colaboración se publicó un estudio de viabilidad tecno-económica de producción de gasolina y olefinas (tanto de forma separada como conjunta) a partir de DME [13].

En un artículo posterior de nuestro grupo se describen las ventajas de emplear la multiproducción en las biorrefinerías termoquímicas, las cuales son principalmente una mejor integración de materia y energía, condiciones de operación más suaves con respecto a los procesos BTL/G y un menor riesgo de la inversión gracias a la diversificación de la producción [1].

Finalmente, en 2015 el Grupo de Bioenergía publicó otro trabajo donde se desarrolla una metodología para el cálculo del balance de emisiones de gases de efecto invernadero en biorrefinerías termoquímicas y del ahorro de las mismas respecto a las emisiones derivadas del uso de combustibles fósiles [14].

Los citados trabajos realizados por el Grupo de Bioenergía en materia de biorrefinerías termoquímicas se enmarcan en el proyecto BIOTER (ENE2012-31598). El objetivo de este proyecto, concedido en 2012 y financiado por el Ministerio de

² En términos de la Tasa Interna de Retorno (TIR) de la inversión.

Economía y Competitividad, fue estudiar nuevos conceptos de biorrefinerías termoquímicas basadas en DME como producto químico de base para producir EtOH y químicos (MA, EA y anhídrido acético) junto con electricidad. El proyecto tuvo dos partes diferenciadas: (i) realización del diseño conceptual y simulación de un conjunto de alternativas de configuración de la biorrefinería con sus correspondientes análisis técnico, económico y ambiental; y (ii) estudio experimental de las reacciones de carbonilación e hidrocarbonilación de DME para identificar las condiciones óptimas de reacción y el desarrollo de sendos modelos cinéticos. De la primera parte del proyecto nacieron dos tesis doctorales; una abordando el diseño y el análisis tecno-económico de varios conceptos de biorrefinerías termoquímicas basadas en DME [2] y la otra enfocada al análisis de las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas al ciclo de vida de este tipo de instalaciones [15]. Por su parte, el presente trabajo tiene su origen en el enfoque experimental del proyecto BIOTER.

Tabla 1.2. Contribuciones realizadas por el Grupo de Bioenergía al desarrollo de biorrefinerías termoquímicas con multiproducción

Año	Enfoque	Ref.
2012	Análisis tecno-económico de un proceso indirecto de producción de EtOH mediante hidrocarbonilación de DME	[11]
2013	Análisis tecno-económico de doce diseños conceptuales diferentes de biorrefinería termoquímica basada en DME (intermediario) con multiproducción	[10]
2013	Análisis tecno-económico de un proceso de producción de gasolina y olefinas a partir de DME	[13]
2013	Revisión crítica sobre los químicos de base más atractivos para el diseño de biorrefinerías termoquímicas y sus potenciales rutas de transformación	[12]
2014	Ventajas de la incorporación de la multiproducción a biorrefinerías termoquímicas que emplean un químico de base	[1]
2015	Desarrollo de una metodología de cálculo de las emisiones de gases de efecto invernadero en biorrefinerías termoquímicas y ahorro respecto a las convencionales que procesan crudo	[14]

1.3 Objetivos y alcance

La presente tesis parte de un diseño conceptual previo de biorrefinería termoquímica con multiproducción, donde se consideran diferentes alternativas para un proceso de conversión de biomasa en una serie de productos (DME, MA, EtOH e H₂) y electricidad mediante hidrocarbonilación de DME (ver **Figura 1.1**), el cual es obtenido a partir del gas de síntesis generado en el proceso de gasificación [10]. Básicamente, el proceso se divide en dos etapas, una primera en la que el DME sintetizado se hace reaccionar con gas de síntesis para producir MA en presencia de una zeolita ácida, y una segunda en la que se produce la hidrogenación de MA empleando un catalizador basado en cobre (Cu/ZnO), obteniéndose EtOH y MeOH³ (ver **Figura 1.2**). Partiendo de esta idea, el objetivo general de esta tesis es contribuir al desarrollo de un concepto innovador de biorrefinería termoquímica basada en la hidrocarbonilación de DME.

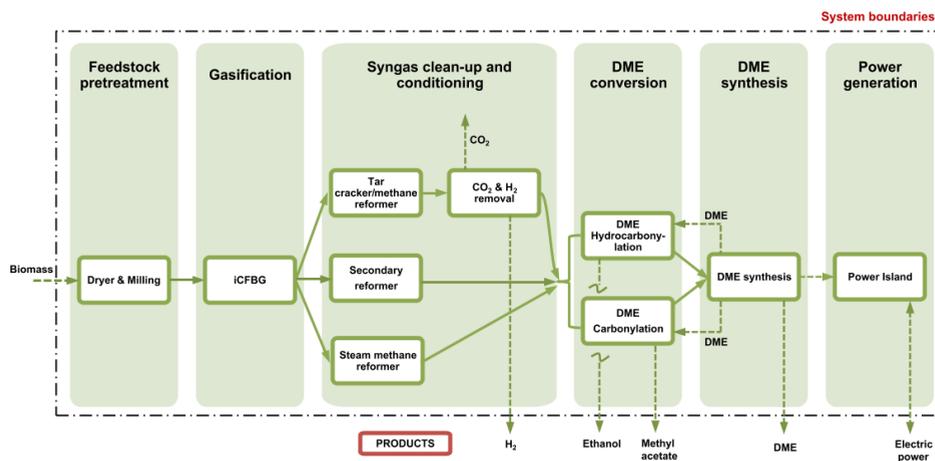


Figura 1.1. Diseño conceptual de biorrefinería termoquímica basado en hidrocarbonilación de DME

(tomado de [10])

³ Posterior a este estudio, se incorporó el EA como nuevo producto de este diseño conceptual, dado que se comprobó en ensayos de laboratorio que se genera como subproducto en la etapa de hidrogenación de MA en cantidades significativas.

Para cumplir con el objetivo general se marcaron, en un primer momento, los siguientes objetivos específicos:

1. Investigación de la cinética de carbonilación de DME en las condiciones del proceso diseñado conceptualmente mediante la realización de ensayos experimentales. Con este estudio se pretendía:
 - 1.1. Contribuir al desarrollo de un modelo cinético aplicable al diseño del proceso variando la presión parcial de CO, la relación CO/DME y el efecto de la presencia de H₂; y estudiando la etapa de iniciación del mecanismo de la reacción.
 - 1.2. Seleccionar, de entre varias opciones, el catalizador comercial más idóneo⁴ para el proceso considerado.
 - 1.3. Estudiar la desactivación y la regeneración del catalizador seleccionado.
2. Investigación de la cinética de hidrogenación de MA, bajo las condiciones del diseño conceptual de partida, mediante la realización de ensayos experimentales. Con este estudio se perseguía lo siguiente:
 - 2.1. Determinar cómo influyen las concentraciones de los reactivos (H₂ y MA) en la velocidad de reacción.
 - 2.2. Estudiar el comportamiento de la reacción cuando hay presentes compuestos procedentes del reactor de carbonilación (tales como CO, DME y MeOH), además de pequeñas cantidades de productos de la etapa de hidrogenación (EtOH, EA y CO₂) provenientes de las diferentes corrientes de recirculación de la planta (simulación de reciclaje).
3. Investigación de la cinética del proceso global (hidrocarbonilación de DME) mediante la realización de ensayos experimentales con las dos etapas en serie variando la temperatura en el reactor de hidrogenación, así como la presión parcial de CO y la relación CO/DME a la entrada del reactor de carbonilación, para estudiar su influencia en la distribución de productos obtenida.

De las dos etapas que componen el proceso, la carbonilación de DME es la que supone un mayor desafío de cara al diseño industrial del proceso de hidrocarbonilación de DME, debido a la complejidad de la reacción, donde tienen

⁴ En cuanto a actividad, selectividad, estabilidad y asequibilidad

lugar importantes efectos de régimen transitorio asociados a un extenso periodo de inducción y una apreciable desactivación, lo que hace dificultosa la tarea de desarrollar un modelo cinético que permita predecir la evolución de las composiciones de los compuestos involucrados en la misma. Tal circunstancia ha motivado que los esfuerzos se hayan enfocado algo más en la carbonilación de DME.

El presente documento se ha estructurado de la siguiente forma:

- En el capítulo 2 se realiza un análisis del estado del arte de este proceso, diferenciándose por etapas (carbonilación e hidrogenación de forma separada) y también como proceso global (hidrocarbonilación).
- En el capítulo 3 se detalla la metodología experimental seguida y equipos utilizados para llevar a cabo los ensayos experimentales, así como las condiciones de operación ensayadas en cada estudio realizado (carbonilación, hidrogenación, hidrocarbonilación). Igualmente, se describe la metodología empleada para el desarrollo del modelo cinético de la fase de iniciación de la carbonilación de DME.
- En el capítulo 4 se presentan y discuten los resultados obtenidos de los ensayos experimentales realizados en cada etapa y en el proceso global, así como los obtenidos del modelo cinético aplicado para la fase de iniciación de la carbonilación de DME. A continuación, se analizan las implicaciones más destacables que dichos resultados tienen en el diseño conceptual de biorrefinería termoquímica originalmente planteado.
- Finalmente, el capítulo 5 está dedicado a las conclusiones a las que se ha llegado en esta tesis, proponiéndose líneas futuras de investigación.

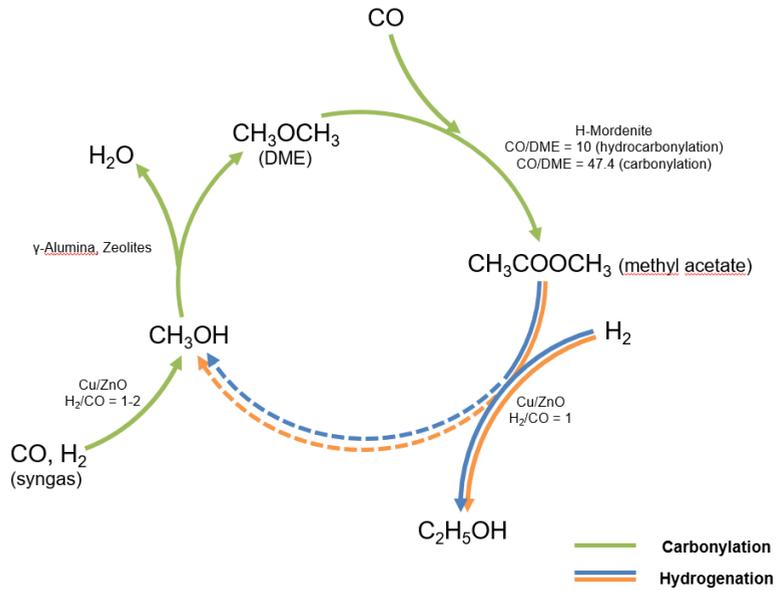


Figura 1.2. Esquema original del proceso de hidrocarbonilación de DME

(tomado de [2])

2. ESTADO DEL ARTE

En la última década se ha descubierto una nueva ruta indirecta en dos etapas a partir de la cual obtener EtOH. Consiste en la obtención previa de DME a partir de gas de síntesis (ya sea mediante síntesis *directa* o *indirecta*) para luego someterlo a carbonilación en presencia de una zeolita ácida, dando lugar al compuesto intermedio MA. El MA es luego hidrogenado en presencia de un catalizador basado en Cu, obteniéndose EtOH (y MeOH como subproducto, dado que no deja de ser un catalizador de síntesis de MeOH modificado). Adicionalmente, se obtiene EA, que es un producto de alto valor añadido, como se vio en el capítulo previo.

El hecho de que este proceso emplee un químico de base como es el DME y que sea posible la obtención de diversos productos a partir de éste, permite su integración en una biorrefinería termoquímica multiproducción que utilice DME como compuesto intermedio, lo que lo convierte en una atractiva opción habida cuenta de la asequibilidad de los catalizadores empleados y de las suaves condiciones de operación requeridas. Por este motivo, como se comentó en el capítulo anterior, se han realizado varios estudios para analizar la viabilidad técnica y económica de diversos diseños conceptuales de biorrefinerías termoquímicas basadas en la hidrocarbonilación de DME.

En este capítulo se realiza un breve análisis del estado del arte en materia de biorrefinerías termoquímicas con multiproducción para, posteriormente, profundizar en los trabajos desarrollados en relación con el proceso de hidrocarbonilación de DME (tanto en lo referente a las etapas de carbonilación e hidrogenación de forma aislada como en el proceso global) resumiéndose, para cada etapa del proceso, los resultados que han sido más provechosos para la realización de esta tesis.

2.1. Biorrefinerías termoquímicas con multiproducción

Hasta la fecha, hay pocos estudios sobre biorrefinerías termoquímicas con multiproducción. Algunos de estos trabajos incluyen el análisis tecno-económico de estas instalaciones usando un químico de base. Así, Zwart y colaboradores [16] llevaron a cabo un análisis de plantas de producción de combustibles Fischer-Tropsch y gas natural sintético a partir de gas de síntesis donde queda demostrado el hecho de que la coproducción es más eficiente en cuanto a la conversión de biomasa en combustibles y la menor cantidad de ésta requerida si se compara con los procesos de fabricación por separado. Sin embargo, los autores concluyen que esta tecnología presenta dos inconvenientes a la hora de escalarla comercialmente debido fundamentalmente a la gran inversión de capital requerida y al precio de los productos obtenidos por esta vía que, a día de hoy, serían superiores a los obtenidos a partir de recursos fósiles.

Por su parte, Sadhukhan y colaboradores [17] analizaron la viabilidad tecno-económica de cinco escenarios diferentes de poligeneración basados en (i) la captura y almacenamiento de CO₂ produciendo electricidad, H₂, ácido acético y MeOH a partir de carbón; (ii) la captura y reutilización del CO₂ para producir, adicionalmente, CH₄ mediante la reacción de Sabatier, (iii) gasificación de carbón en ciclo combinado con captura y almacenamiento de CO₂ para producir electricidad, (iv) una unidad de *tri-reforming* para el gas procedente de la unidad de generación eléctrica para producir, simultáneamente, MeOH y (v) una instalación similar a la del escenario (i), pero procesando *bio-oil* en lugar de carbón. Sus resultados, mediante simulaciones en Aspen Plus®, mostraron que pasando del escenario (i) al (ii) no se consigue un beneficio económico ni un ahorro de emisiones; mientras que pasando del escenario (iii) al (iv), donde se produce conjuntamente electricidad y MeOH, la viabilidad tecno-económica se ve mejorada. Por su parte, los productos procedentes de la utilización de un recurso renovable como es el *bio-oil* (escenario (v)) necesitan de incentivos externos para poder ser competitivos en precio con los procedentes de recursos fósiles. Adicionalmente, los investigadores concluyen que se puede lograr una reducción de hasta un 75% de emisiones de CO₂ en las plantas multiproducción correspondientes a los escenarios (i), (iv) y (v).

Otros estudios se han centrado en combinar los procesos bioquímicos y los termoquímicos. Uno de ellos corresponde a Fornell y colaboradores [18], quienes realizaron un análisis tecno-económico a una planta híbrida de procesamiento de

madera donde se obtiene, por un lado, una pulpa rica en celulosa y por otro un licor rico en lignina. De la pulpa se obtiene EtOH mediante un proceso de fermentación con una eficiencia de conversión del 16%, mientras que de la gasificación del licor se obtiene DME. Los resultados que arrojan las simulaciones de este diseño muestran que es posible obtener una eficiencia global de conversión de la biomasa del 65% gracias al efecto sinérgico de combinar ambos procesos. Sin embargo, el estudio de viabilidad económica indica que la rentabilidad de una planta de estas características es fuertemente dependiente de los precios del EtOH y del DME, más aún que el propio coste de inversión.

Hoffmann y colaboradores [19] realizaron una serie de simulaciones en Aspen Plus® sobre un concepto de biorrefinería multiproducción basado en la utilización combinada de una planta de biogás para procesar residuos sólidos de origen animal con el objetivo de tener una primera estimación sobre la viabilidad del proceso. A partir de esta planta se obtiene, por un lado, biogás (una mezcla de CH₄ y CO₂) y, por otro, un residuo (digestato). El primero es enviado a una unidad de producción de H₂, por un lado, y utilizado para generar calor y electricidad para la planta por otro; mientras que el segundo se envía a un proceso de licuefacción hidrotermal para obtener un *bio-crudo*. Tanto el *bio-crudo* como el H₂ producidos pueden ser posteriormente convertidos en biocombustibles tanto para transporte aéreo como marítimo y terrestre. Los autores trabajaron con dos escenarios de rendimiento a biogás diferentes, obteniéndose una eficiencia en la conversión energética de la biomasa empleada a biocombustibles que estuvo comprendida entre el 62% y el 84% tras descontar las demandas energéticas de la propia planta.

Finalmente, otros autores han investigado la multiproducción usando rutas directas en combinación con la coalimentación de combustibles fósiles. Probablemente, el grupo de Baliban [20–25] es el que más ha profundizado en este tipo de hibridación estudiando la conversión de carbón, gas natural y biomasa a combustibles líquidos. Esta alternativa permite el aprovechamiento de las ventajas que presenta cada tipo de alimentación por separado. Así, Baliban sostiene que las plantas de procesamiento híbrido presentan un efecto sinérgico derivado de las ventajas individuales de cada tipo de alimentación. De esta forma, mientras que el carbón permite reducir los costes de producción de los combustibles en comparación con los procesos BTL, el empleo de biomasa consigue reducir las emisiones de gases de efecto invernadero [21].

Por su parte, Meerman y colaboradores [26,27] simularon diferentes posibilidades

técnicas y sus correspondientes impactos en la eficiencia global de una instalación flexible de procesamiento de biomasa y carbón para su gasificación y posterior conversión a diferentes productos de interés industrial (H_2 , electricidad, combustibles Fischer-Tropsch, MeOH y urea) incorporando, para algunos casos, la captura de CO_2 . Los investigadores llegaron, así, a la conclusión de que es posible sustituir la alimentación de la planta, pasando de carbón puro a biomasa, con un limitado impacto en la eficiencia de conversión energética. Este tipo de instalación también permite bascular la producción (ya sea entre químicos o entre químico y electricidad), bajo un mismo tipo de alimentación, sin una merma importante en el rendimiento de la misma, lo que se traduce en una alta flexibilidad. Además, para los casos analizados coalimentando un 40% de biomasa y empleando captura y almacenamiento de CO_2 , se consigue una producción con *zero emisiones* cuando ésta se coalimenta con carbón. Por encima de esta composición, los autores afirman que se pueden conseguir incluso emisiones negativas de CO_2 .

Por otro lado, como contribución al desarrollo industrial de la etapa de hidrogenación de MA y, desde el prisma de una biorrefinería termoquímica basada en la hidrocarbonilación de DME, cabe destacar el trabajo de Li y colaboradores [28] donde ponen de manifiesto las ventajas que supone llevar a cabo esta reacción en una columna de destilación reactiva. Así, frente al proceso convencional en lecho fijo que suele operar con un gran exceso de H_2 ($H_2/MA=10$) y requerir posteriormente de columnas purificadoras para obtener el EtOH en las especificaciones deseadas, la hidrogenación de MA llevada a cabo mediante destilación reactiva supone poder operar con una relación H_2/MA más reducida (2.7/1) con una mejor integración energética sin verse alterada la distribución de productos de forma significativa. De acuerdo con estos autores, se consigue así una reducción del 41% en los costes de operación relacionados con este proceso, con un ahorro del 18% en los costes totales anuales.

2.2. Carbonilación de DME

La mayor parte de la producción de ácido acético se lleva a cabo industrialmente haciendo reaccionar MeOH con monóxido de carbono (lo que se conoce como carbonilación de MeOH). En este proceso se suelen emplear catalizadores homogéneos basados en Rh o Ir (procesos Monsanto y Cativa respectivamente) promovidos con compuestos a base de yoduro [29].

Sin embargo, tras los trabajos de Fujimoto [30] y Stepanov [31] sobre la posibilidad de realizar la carbonilación de alcoholes con zeolitas ácidas como H-Y, H-ZSM5 y H-MOR (reacción de Koch) aumentó el interés por este tipo de catalizadores sólidos, que presentan como principal ventaja frente a los homogéneos tradicionalmente empleados el estar libre de compuestos halogenados (los cuales son altamente corrosivos, además de ser un veneno para otros tipos de catalizadores que pudiera haber aguas abajo del proceso de carbonilación [32]) y ser más respetuosos con el medio ambiente, además de evitarse el tener que recuperarlos para su recirculación al proceso.

Las zeolitas son aluminosilicatos con un sistema de canales específico según su tipología y, por ello, cada familia posee diferentes capacidades de difusión de moléculas a través de ellos dependiendo de su tamaño (es decir, sólo las moléculas de un tamaño adecuado podrán difundirse por un canal determinado, teniendo el resto de moléculas mayores el paso impedido por limitaciones de tipo estérico), lo que da lugar a que cada una presente sus particulares características como catalizadores. Existen multitud de familias de zeolitas que se clasifican por su estructura. Éstas pueden ser mono-, bi-ó tridimensionales dependiendo de la orientación que tenga cada tipo de canales. Así, por ejemplo, la mordenita es un material con varios tipos de sistemas de canales; uno de mayor tamaño, comúnmente denominado 12MR (*12-membered ring channel*, 12MRc en la **Figura 2.1**), y otro más pequeño llamado 8MR (*8-membered ring channel*, 8MRc en la **Figura 2.1**). Estos dos tipos de canales se conectan entre sí indirectamente a través de un tercer sistema de canales, también de tipo 8MR (8MRb en la **Figura 2.1**), llamados *side-pockets*. Como puede verse en la **Figura 2.1**, la orientación de dichos canales es según los ejes coordenados *b* y *c*; de manera que la mordenita presenta una estructura bidimensional.

Otros catalizadores estudiados para carbonilación son los heteropoliácidos (HPA, como el ácido 12-tungstosofórico, $H_3PW_{12}O_{40}$ [33]) y sus sales asociadas [34], principalmente de Cs promovidas con Rh [32,35,36], aunque estas investigaciones han estado mayoritariamente centradas en la comprensión del mecanismo de reacción más que en el propio rendimiento de este tipo de catalizadores, que tienden a dar altas selectividades al producto deseado aunque ofrecen una actividad catalítica baja en condiciones suaves de presión y temperatura [32].

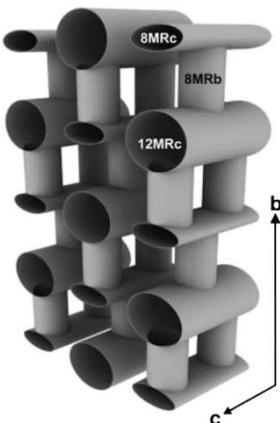


Figura 2.1. Sistema de canales de la mordenita

(tomado de [37])

Antes de comenzar el análisis del estado del arte de la carbonilación de DME con zeolitas ácidas, conviene aclarar que no todos los autores han reportado los resultados de la misma manera; de modo que algunos han optado por tablas donde aparece un único valor para cada uno de los parámetros analizados (conversión, selectividades, etc.), mientras que otros han publicado gráficas de tendencia con el tiempo de reacción. En este sentido, la evolución temporal de la conversión de DME (y/o productividad de MA) suele presentar un perfil característico (ver **Figura 2.2**), con un periodo inicial (periodo de inducción) que finaliza una vez alcanzado un valor máximo (que en la literatura se cita como *steady-state* o de régimen permanente) para finalmente decaer como consecuencia de la desactivación de la zeolita por coquización. Por lo tanto, y con idea de fijar un criterio de referencia para todos los casos presentados, los resultados descritos en el presente análisis del estado del arte se refieren (salvo que se indique lo contrario) a los valores de régimen permanente.

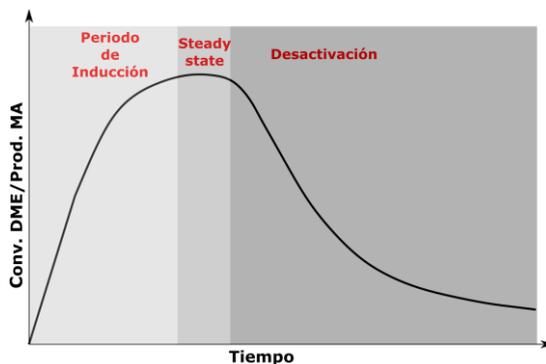


Figura 2.2. Perfil típico de conversión de DME/productividad de MA durante la carbonilación de DME con zeolitas ácidas

Las primeras investigaciones publicadas sobre la ruta en que se centra la presente tesis datan de 2006, cuando Iglesia y colaboradores [5] informaron de un proceso altamente selectivo de carbonilación de DME (selectividad superior al 99%) a bajas temperaturas (150-190 °C) sobre zeolitas ácidas. De acuerdo con ellos, esta reacción tiene la ventaja de ser mucho más rápida que la carbonilación de MeOH, dado que durante esta última tiene lugar simultáneamente la deshidratación de MeOH a DME y agua, la cual inhibe la reacción de carbonilación.

A partir de este trabajo, aumentó el interés por la carbonilación de DME y por desarrollar una zeolita que sea suficientemente activa y selectiva, además de estable en el tiempo, para producir MA. Prueba de ello es la incesante aparición de publicaciones relacionadas con esta reacción, especialmente en los últimos 6 años (ver **Figura 2.3**).

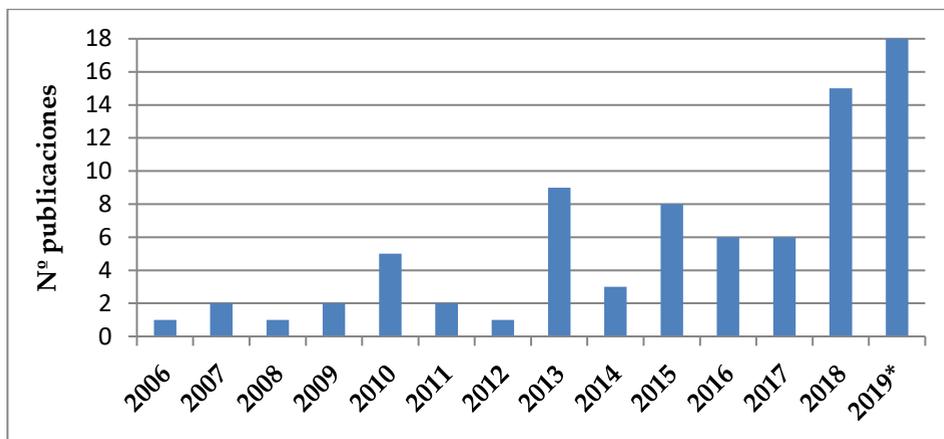


Figura 2.3. Número de publicaciones relacionadas con la carbonilación de DME sobre zeolitas ácidas

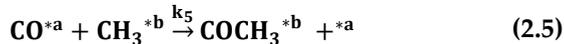
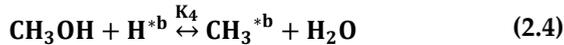
(*Al cierre del tercer trimestre)

El grupo de Iglesia estudió diferentes tipos de zeolitas, siendo sólo 3 familias las que presentaron actividad catalítica para esta reacción (H-MOR, H-FER y H-ZSM5). En el caso de la H-MOR, además, se investigaron dos ratios Si/Al diferentes (45 y 10). De todas ellas, la mordenita con Si/Al=10 fue la que exhibió una mayor productividad de MA. Sin embargo, no se pudo establecer una correlación entre el contenido en aluminio de las zeolitas ensayadas y la velocidad de reacción obtenida con cada una de ellas [5].

Al investigar la dependencia de la presión parcial de reactivos sobre la reacción, hallaron que la velocidad de carbonilación de DME es directamente proporcional a la presión parcial de CO, mientras que es independiente de la de DME. También confirmaron experimentalmente la inhibición que provoca el agua al ser coalimentada a la reacción; produciéndose una mayor formación de MeOH y disminuyendo la producción de MA. Se demostró que esta inhibición es de naturaleza reversible dado que, tras retirarla de la alimentación, la velocidad de reacción se recuperó [5].

En un segundo estudio de Iglesia, publicado un año más tarde de su primer trabajo [38], se propone un mecanismo de reacción basado en una primera etapa de iniciación, donde el DME se adsorbe disociativamente sobre un centro ácido de Brönsted, originándose posteriormente un grupo metilo y MeOH (reacción (2.3)).

Este proceso, en el que los protones ácidos de la zeolita son sustituidos por grupos metilo, se conoce como periodo de inducción. De esta forma, el catalizador se satura con este intermediario, el cual posteriormente reacciona con el CO presente dando lugar a otro grupo intermedio tipo acetilo, de acuerdo con (2.5), siendo ésta la etapa más lenta. Éste último, a su vez, reacciona con DME para producir MA y regenerar el grupo metilo, según (2.6). Por su parte, la formación de agua ocurre a través de la reacción del MeOH producido con los centros ácidos de la zeolita (reacción (2.4)), que también genera grupos metilo. El agua competiría por los mismos centros que el CO (centros *a*, de acuerdo con las etapas (2.1) y (2.2)), lo que inhibiría la reacción, tal como ocurre en la reacción de carbonilación de MeOH, aunque en el caso de la carbonilación de DME la producción de agua cesa tras el periodo de inducción (cuando todos los centros ácidos libres disponibles se han saturado de grupos metilo), ya que cada ciclo del mecanismo finaliza con la producción de MA y la regeneración de un grupo metilo, y no con la de un centro ácido libre (como ocurre en la carbonilación de MeOH), lo que evita que las etapas (2.3) y (2.4) se sigan dando tras dicho periodo [38].



Teniendo en cuenta estas etapas elementales asumiendo que las adsorciones de CO, agua y DME transcurren en equilibrio y aproximando a régimen pseudo-estacionario (esto es, prácticamente no hay formación neta de especies intermedias), Iglesia y colaboradores desarrollaron la ecuación que gobierna la velocidad de formación de MA (ecuación (2.7)) [38].

$$r_{\text{MA}} = \left(\frac{K_1 k_5 P_{\text{CO}} C_{T,a}}{1 + K_1 P_{\text{CO}} + K_2 P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_4 P_{\text{MeOH}}} + \frac{K_1 k_5 P_{\text{CO}} C_{T,a}}{k_6 P_{\text{DME}} (1 + K_1 P_{\text{CO}} + K_2 P_{\text{H}_2\text{O}})}} \right) \quad (2.7)$$

Donde $C_{T,a}$ representa la concentración total de centros tipo a (donde se adsorberían tanto el CO como el agua).

Ahora bien, asumiendo que el CO reacciona directamente en fase gas (y no como especie adsorbida) y en ausencia de agua, la velocidad de formación de MA queda simplificada a la expresión (2.8) [38].

$$r_{MA} = \frac{k_5 P_{CO}}{1 + \frac{P_{H_2O}}{K_4 P_{MeOH}} + \frac{k_5 P_{CO}}{k_6 P_{DME}}} \approx k_5 P_{CO} \quad (2.8)$$

Donde se ha tenido en cuenta, además, que la etapa de formación de los grupos acetilo a partir del CO (reacción (2.5)) es la etapa controlante y, por tanto, $k_5 \ll k_6$.

La expresión (2.8) implica que es preciso operar con un gran exceso de CO de cara a obtener velocidades de reacción altas. En efecto, puesto que la velocidad de formación de MA no depende de la presión parcial de DME pero sí de la de CO, operar con una relación CO/DME alta favorece la formación del producto deseado.

En este segundo estudio del grupo de Iglesia [38] se aportan evidencias que confirmarían el mecanismo propuesto, reaccionando el CO con los grupos metilo bien en fase gas, bien como compuesto débilmente adsorbido sobre centros no competitivos con ellos. La **Figura 2.4** ilustra el citado mecanismo, el cual fue posteriormente confirmado de manera experimental por otros estudios [39,40].

Además, observaron que cuando la zeolita es pretratada con DME antes de iniciar la reacción, se elimina el periodo de inducción, dado que ya para entonces el catalizador está saturado de grupos metilo [38]. Este resultado es interesante desde el punto de vista práctico toda vez que se conseguirían reducir, de esta manera, los tiempos de operación puesto que, como se verá más adelante, el periodo de inducción puede llegar a abarcar varias horas antes de alcanzarse el pico de productividad máxima.

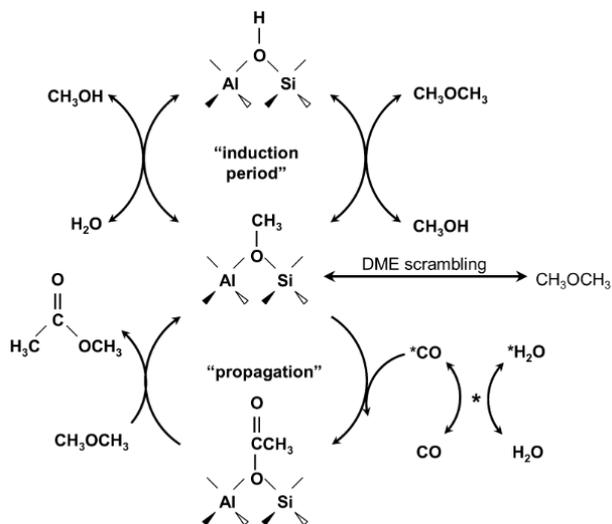


Figura 2.4. Mecanismo de reacción de carbonilación de DME propuesto por Iglesia y colaboradores

(tomado de [38])

En un trabajo también publicado en 2007, Iglesia y otros [41] demostraron que los centros ácidos de Brønsted localizados en los *side-pockets* de la mordenita tienen una mayor selectividad a la reacción de carbonilación de DME que aquellos localizados en otros canales de mayor tamaño (como los 10MR en la ferrierita o los 12MR en la mordenita), debido a las restricciones espaciales que allí ocurren, lo que provoca que las especies intermedias acetilo que se forman tras la adsorción disociativa de DME evolucionen de una forma más específica a MA.

De esta manera, observaron que la velocidad de reacción depende proporcionalmente de la concentración de centros en los 8MR; mientras que no existe una correlación con la de centros en los 12MR o con la totalidad de centros en el caso de la H-MOR [41]. Este resultado se corroboró tras observarse que otras tipologías de zeolitas con mayor tamaño de poros (10MR y 12 MR), como H-BEA, H-MFI y H-FAU daban pobres resultados en cuanto a actividad catalítica [41].

Los autores de este artículo concluyen con recomendaciones acerca de futuros catalizadores mejorados para carbonilación de DME, donde recalcan la necesidad de que la zeolita empleada posea en su estructura un sistema de canales tipo 8MR,

con acceso a ellos a través de canales principales interconectados de mayor tamaño (tipo 10MR o 12MR, como ocurre en la H-FER y H-MOR, respectivamente). Los canales 8MR deberán, además, poseer centros ácidos de Brønsted (H^+) [41]. En un estudio reciente publicado en 2019 [42] se ha comprobado, además, que cuanto mayor es la presencia de estos centros ácidos en los *side-pockets* (menor relación Si/Al), mayor es la velocidad de formación de MA.

Corma y otros [43] estudiaron en 2007 el mecanismo de reacción de la carbonilación de MeOH sobre la H-MOR y la Cu/H-MOR (mordenita dopada con cobre) mediante diferentes métodos espectroscópicos (de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear). Pudieron con ello constatar la formación de las especies intermedias metilo y acetilo en ambos catalizadores (confirmando así el mecanismo de esta reacción propuesto previamente [44–46]) y que el cobre de la mordenita dopada tiene una doble función; por un lado, activa el CO y por otro provoca la adsorción competitiva del DME frente a la del MeOH y el agua, siendo la velocidad de reacción mucho mayor con respecto a la mordenita sin dopar. Esta preferencia provoca que, en el caso de la Cu/H-MOR, el DME sea atacado por el catión acilo, formándose MA como producto mayoritario, mientras que en el caso de la H-MOR se adsorbe preferentemente agua, la cual provoca principalmente la aparición de ácido acético como producto [43].

En un trabajo publicado en 2008 por el mismo grupo de investigación [47], se analiza tanto la reacción de carbonilación de MeOH como la de DME sobre H-MOR; estudiándose diferentes posiciones de la estructura cristalina de la zeolita. Estas posiciones están definidas por los cuatro huecos tetraédricos no equivalentes que presenta su celda unitaria (llamados T1, T2, T3 y T4) y por cada uno de los cuatro átomos de oxígeno enlazados al átomo de Al que se introdujo en cada hueco para el estudio (nombrados como OX1, OX2, OX3 y OX4, con X=1, 2, 3 ó 4 según si se encuentra en el hueco T1, T2, T3 ó T4 respectivamente). Cada uno de estos huecos tetraédricos tiene un emplazamiento diferente dentro del sistema de canales de la mordenita. Así, el hueco T1 se encuentra emplazado en el sistema de canales principal 12MR, los huecos T2 y T4 se encuentran en la intersección entre los 12MR y los 8MR *side-pockets* y el T3 se localiza en el interior de los *side-pockets*.

De entre todas las posibles localizaciones, se seleccionaron para el estudio las mostradas en la **Figura 2.5**, encontrándose que sólo una posición concreta localizada en los 8MR es selectiva para esta reacción. En concreto, la posición T3-O33, que da lugar a una orientación muy específica de los grupos intermedio metilo

que se originan durante el periodo de inducción cuándo éstos se ligan al átomo de oxígeno del hueco tetraédrico T3 (se orientan en paralelo con respecto al eje del canal 8MRb, -ver **Figura 2.1-**), haciendo que éstos sólo puedan reaccionar con CO, estando restringido el acceso a las moléculas de DME y de MeOH [47].

Así se explica cómo otras posiciones analizadas, como la T3-O31, también perteneciente a los canales 8MR no sean, sin embargo, tan selectivas a la reacción de carbonilación y por qué otras zeolitas, como la H-FER, que también presenta canales tipo 8MR, sean menos activas a esta reacción comparada con la H-MOR.

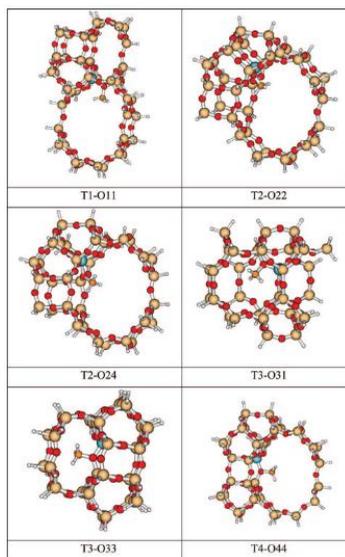


Figura 2.5. Orientación de los grupos metilo en las posiciones estudiadas por Corma y otros para la carbonilación de DME

(tomado de [47])

En 2011, Corma publicó un artículo [48] donde se describen las diferencias, desde el punto de vista del mecanismo de reacción, entre la carbonilación de MeOH y la de DME. Mediante cálculos teóricos (método de la densidad funcional), determinaron las energías de activación de las diferentes etapas que componen los mecanismos de cada una de las reacciones en las dos posiciones estructurales más relevantes de la mordenita: las posiciones T3 (en el interior de los canales 8MR) y T4 (en los 12MR), por ser aquellas donde los átomos de Al de la zeolita se alojan preferentemente [48].

Las etapas que se estudiaron se recogen en la **Tabla 2.1**. Estas etapas elementales comprenden (i) la formación de grupos metilo como consecuencia de la reacción de MeOH o de DME con los centros de Brønsted localizados en la posición estudiada (reacciones **(2.9)** y **(2.10)**), (ii) reacción de los grupos metilo con los diferentes compuestos que puede haber presentes (CO, DME, MeOH o agua; reacciones **(2.11)**-**(2.14)**) y (iii) reacción de los grupos acetilo originados cuando los metilo reaccionan con CO (reacciones **(2.15)**-**(2.18)**).

El análisis de las energías de activación calculadas en este trabajo indica que la primera fase de la reacción (es decir, la formación de grupos metilo a partir de MeOH o DME) es favorable tanto en los 8MR como en los 12MR. Además, los altos valores de las energías de activación de las correspondientes reacciones inversas en los canales 8MR (etapas **(2.12)** y **(2.13)**) indican la irreversibilidad de las etapas de metilación, tanto para un compuesto como para otro, en esta posición de la zeolita [48].

Por su parte, el estudio confirma la mayor reactividad de aquellos grupos metilo formados en los 8MR. Se ha visto, sin embargo, que estas especies reactivas pueden también reaccionar en los 12MR con DME para producir otros intermedios que son los precursores del coque causantes de la desactivación del catalizador (etapa **(2.14)**), lo cual no ocurre en los 8MR. Es por ello por lo que los autores concluyen que los átomos de Al localizados en los 8MR, además de proporcionar actividad a la reacción de carbonilación, proporcionan selectividad al producto deseado [48].

En cuanto a la reacción de los grupos acetilo con DME (etapa **(2.18)**), los investigadores distinguen nuevamente entre los dos escenarios: por un lado, en los canales 12MR, donde dicha reacción puede darse fácilmente; por otro, los canales 8MR, donde comprobaron que el ataque de dichos grupos por el DME es menos probable debido a su elevada energía de activación asociada [48]. De acuerdo con este trabajo, en dichos canales, lo más probable es que el ataque se realice por parte del agua o del MeOH que se generan en los *side-pockets* durante las etapas **(2.9)** y **(2.10)** de la carbonilación con DME. Así, el MeOH generado en **(2.10)** puede reaccionar directamente con los grupos acetilo para dar MA (etapa **(2.16)**) o puede, alternativamente, adsorberse según **(2.9)** generándose agua, la cual puede luego reaccionar con los grupos acetilo para dar ácido acético, de acuerdo con la etapa **(2.15)**.

Tabla 2.1. Probabilidad de ocurrencia de las diferentes etapas del mecanismo de carbonilación en los 8MR y 12MR

(basado en [48])

	Etapa	Favorable en...	
		8MR	12MR
(2.9)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HZ} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{Z} + \text{H}_2\text{O}$	✓	✓
(2.10)	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{HZ} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{Z} + \text{CH}_3\text{OH}$	✓	✓
(2.11)	$\text{CH}_3 \cdot \text{Z} + \text{CO} \rightarrow \text{COCH}_3 \cdot \text{Z}$	✓	✓
(2.12)	$\text{CH}_3 \cdot \text{Z} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HZ} + \text{CH}_3\text{OH}$	×	✓
(2.13)	$\text{CH}_3 \cdot \text{Z} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HZ} + \text{CH}_3\text{OCH}_3$	×	✓
(2.14)	$\text{CH}_3 \cdot \text{Z} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \rightarrow \rightarrow$ <i>hidrocarburos</i>	×	✓
(2.15)	$\text{COCH}_3 \cdot \text{Z} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HZ} + \text{CH}_3\text{COOH}$	✓	✓
(2.16)	$\text{COCH}_3 \cdot \text{Z} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HZ} + \text{CH}_3\text{COOCH}_3$	✓	-†
(2.17)	$\text{COCH}_3 \cdot \text{Z} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{Z} + \text{CH}_3\text{COOH}$	×	-†
(2.18)	$\text{COCH}_3 \cdot \text{Z} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{Z} + \text{CH}_3\text{COOCH}_3$	×	✓

De acuerdo con los autores, la alta selectividad en la reacción de carbonilación pasa por trabajar a bajas temperaturas para evitar la formación de hidrocarburos, de acuerdo con (2.14), aunque ello dependerá de la presencia o no de agua en el medio de reacción puesto que, de haberla y operar a baja temperatura, el agua formaría

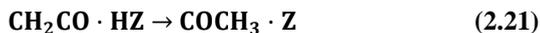
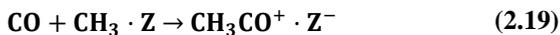
† No se investigó la reacción de los grupos acetilo con MeOH en los canales 12MR ya que la ausencia de impedimento estérico alguno hace que la barrera energética sea favorable para que se dé, tal como ocurre cuando reaccionan con agua y DME según (2.15) y (2.18) [48].

clústeres que bloquearían la difusión de los reactivos, inhibiendo la reacción en los *side-pockets*; estos clústeres sólo pueden eliminarse operando a mayor temperatura, pero esto tiene como contrapartida una disminución en la selectividad como consecuencia de la promoción de la etapa **(2.14)** de formación de hidrocarburos. El trabajar a bajas temperaturas en la carbonilación de DME es posible dado que sólo se forma una molécula de agua por cada dos moléculas de grupos metilo formados; mientras que en el caso de la carbonilación de MeOH, la proporción es 1:1. El operar a baja temperatura con una alta selectividad es, por tanto, la principal diferencia (y ventaja) de la carbonilación de DME frente a la de MeOH sobre zeolitas ácidas [48].

Deng y otros [49] estudiaron en 2013 la reacción de carbonilación de DME con H-MOR mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear, analizando por separado lo que ocurría en los canales 8MR y 12MR con el objetivo de aportar evidencias experimentales sobre el mecanismo de reacción. Observaron que el MA se forma en ambos, aunque el descubrimiento experimental de que los grupos acetilo sólo se detectaron en los 8MR junto con la presencia de acetaldehído en los 12MR, les lleva a concluir que el MA se formaría, por un lado, en los 8MR como consecuencia de la reacción de los grupos acetilo con DME y, por otro, en los 12MR tras la implicación del acetaldehído a través de una ruta no conocida hasta el momento [49].

Por su parte, los investigadores no vieron diferencias significativas en la primera fase de la reacción (formación de grupos metilo) en uno y otro tipo de canales, si bien resaltan la facilidad de los formados en los 12MR para reaccionar con DME o MeOH para generar hidrocarburos, lo que evidencia la baja selectividad de estos canales para la reacción de carbonilación. También confirmaron experimentalmente el ataque de los grupos metilo por el CO en los 8MR [49], de acuerdo con los estudios previos anteriormente mencionados [5,48].

Jensen y otros [50] llevaron a cabo en 2015 un estudio teórico basado en el método de la densidad funcional para predecir la formación de un compuesto intermedio nunca antes reportada: la cetena (CH_2CO). De acuerdo con los resultados teóricos de estos autores, la cetena se formaría tanto en los 8MR como en los 12MR, como consecuencia de la transformación del carbocatión acilo (formado, a su vez, tras la reacción del CO con los grupos metilo según **(2.19)**), adsorbiéndose físicamente sobre la zeolita de acuerdo con **(2.20)**. Finalmente, la cetena evolucionaría al intermedio acetilo según **(2.21)**.



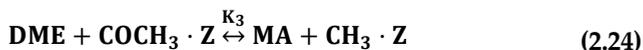
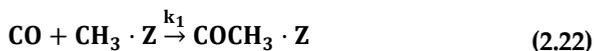
La presencia de la cetena durante la reacción se confirmó de forma experimental empleando agua pesada (óxido de deuterio) tras la finalización del periodo de inducción en la carbonilación subrayándose, además, su papel como potencial precursor del coque [50].

Este mismo grupo de investigación publicó en 2017 otro artículo [51] analizando el mecanismo de reacción de carbonilación de DME, tanto teórica como experimentalmente. El estudio teórico reveló que, a diferencia de lo propuesto por Corma y otros [48], el DME puede atacar los grupos acetilo formados en los *side-pockets* para producir MA.

Por otro lado, se vio que tanto el MA como el ácido acético (formado cuando hay presente agua en el medio de reacción) se adsorben más fuertemente que el DME y el MeOH sobre los centros ácidos localizados en los canales principales de la mordenita, lo que explicaría la inhibición observada cuando se coalimentan estos compuestos [51].

Por su parte, el MA se adsorbe en los *side-pockets* tan fuertemente como lo hacen el DME y el MeOH, lo que puede afectar, según los autores, a la duración del periodo de inducción en función de su presión parcial. Además, vieron que, dependiendo de la masa de catalizador empleada para los ensayos, la velocidad de reacción a una determinada presión parcial de CO era diferente, siendo mayor cuando se disminuía drásticamente la masa de mordenita, lo que se explica por la inhibición que ejerce el propio producto en la reacción (el estudio teórico mostró que el MA puede ligarse a un centro ácido de Brönsted). Los investigadores apuntan a la probable interacción del MA con los grupos metilo alojados en los *side-pockets*, que provoca un impedimento estérico del ataque del CO a dichos intermedios [51].

Finalmente, desarrollaron un modelo cinético de régimen permanente modificado con respecto al de Iglesia [38], teniendo en cuenta este efecto inhibitor en el que se asume que el MA reacciona con los grupos metilo para generar un compuesto adsorbido, representado por la reacción (2.23) [51].



De acuerdo con este mecanismo, la expresión de la velocidad de formación de MA es la que se muestra en la ecuación (2.25):

$$r_{\text{MA}} = \frac{k_1 P_{\text{CO}}}{1 + K_2 P_{\text{MA}} + K_3^{-1} \frac{P_{\text{MA}}}{P_{\text{DME}}}} \quad (2.25)$$

Tanto la expresión (2.8) como la (2.25) hacen referencia a la productividad de MA que cabría esperar en ausencia de desactivación del catalizador y tras el periodo de inducción (es decir, en régimen permanente). Sin embargo y, como ya se ha comentado con anterioridad, la H-MOR sufre una rápida desactivación con el tiempo que hay que tener en cuenta de cara a la implantación del proceso a escala industrial. En este sentido, se hace necesario el desarrollo de un modelo cinético que permita prever la evolución de la productividad de MA con el tiempo de operación y, de esta forma, optimizar las condiciones de operación del proceso y el diseño del reactor.

Un estudio de Ma y colaboradores, publicado en 2017 [52], trató de arrojar luz al mecanismo de desactivación de la mordenita durante la carbonilación de DME empleando diferentes modelos de desactivación, en un intento por desarrollar un modelo cinético que permitiera predecir la evolución temporal de las concentraciones de reactivos y producto durante la reacción. La validez de dichos modelos se realizó de forma rigurosa a partir de datos experimentales obtenidos variando la temperatura (195-210 °C), la presión (10-25 bar) y la velocidad espacial (2.13-4.78 h⁻¹) con una relación CO/DME=46.5. De los ensayos catalíticos se concluyó que el aumento de temperatura aumenta la velocidad de reacción, pero también la velocidad de desactivación del catalizador. Un efecto similar se observó al aumentar la presión de operación. Por su parte, la velocidad espacial no produjo un efecto concluyente sobre la velocidad de desactivación de la mordenita.

Los investigadores, basándose en las similitudes existentes entre la reacción de

carbonilación de DME y la de formación de olefinas a partir de MeOH en presencia de zeolitas (proceso conocido como *methanol-to-olefins*, MTO), emplearon cinco modelos cinéticos diferentes. Uno donde se considera que la desactivación del catalizador es independiente de cualquier componente presente en la reacción, según (2.26); un segundo donde se considera como único precursor del coque al DME, de acuerdo con (2.27); un tercero en el que dicho precursor es exclusivamente el CO, según (2.28); un cuarto donde se asume que ambos compuestos son los responsables de la desactivación de forma paralela según (2.29) y finalmente un quinto donde nuevamente el CO y el DME serían los precursores del coque, pero esta vez de forma secuencial de acuerdo con (2.30) [52]. A continuación, se resumen los cinco modelos descritos:

$$-\frac{da}{dt} = k_d \cdot a^d \quad (2.26)$$

$$-\frac{da}{dt} = k_d \cdot y_{DME} \cdot a^d \quad (2.27)$$

$$-\frac{da}{dt} = k_d \cdot y_{CO} \cdot a^d \quad (2.28)$$

$$-\frac{da}{dt} = k_d \cdot (y_{DME} + y_{CO}) \cdot a^d \quad (2.29)$$

$$-\frac{da}{dt} = k_d \cdot y_{DME} \cdot y_{CO} \cdot a^d \quad (2.30)$$

donde a es la actividad relativa del catalizador, k_d es la constante de desactivación e y_{DME} , y_{CO} son las fracciones molares de DME y CO respectivamente.

Por su parte, la expresión de la velocidad de reacción teniendo en cuenta la desactivación es la indicada en la ecuación (2.31).

$$r_{MA} = k \cdot f_{CO} \cdot a \quad (2.31)$$

siendo k la constante cinética asociada a la reacción de carbonilación y f_{CO} la fugacidad del CO.

Tras realizar un ajuste de regresión no lineal multivariable con los cinco modelos y, con apoyo de técnicas de espectroscopía, llegaron a la conclusión de que el que se

ajustaba mejor a lo experimentalmente observado fue el modelo correspondiente a la expresión (2.30), es decir, tanto el CO como el DME influirían en la desactivación. Sin embargo, a pesar de estas investigaciones, aún no está claro el mecanismo a través del cual ejercen su influencia en la desactivación de la H-MOR.

Ma ha publicado más recientemente, en 2019, un estudio comparativo entre el modo de desactivación en la H-MOR y en la Cu/H-MOR [53]. Tras ensayar una muestra de cada tipo comprobaron que, en el caso de la Cu/H-MOR, la velocidad de desactivación es mayor con respecto a la de la H-MOR. Si bien las especies de Cu mejoran la actividad inicial del catalizador, tras 26 horas de operación, los valores de conversión en ambas muestras son muy similares. Un análisis del contenido de coque en las muestras gastadas evidenció que la muestra dopada con cobre presentaba una mayor concentración de coque que la H-MOR.

En 2009, el grupo de Tsubaki reportó por vez primera los resultados obtenidos tras estudiar las dos etapas que componen el proceso de síntesis indirecta de EtOH mediante hidrocarbonilación de DME [3]. En cuanto a la reacción de carbonilación, se investigaron tres posibles zeolitas ácidas para catalizar esta primera etapa del proceso (H-MOR, H- β y H-ZSM5). De entre las tres zeolitas, la mordenita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$) fue la única que mostró actividad catalítica.

En un trabajo posterior, Tsubaki y otros [54] ampliaron sus investigaciones sobre la hidrocarbonilación de DME. Más concretamente y, para la etapa de carbonilación de DME sobre H-MOR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$), analizaron el efecto de la temperatura sobre la conversión de DME, la productividad y la selectividad de MA en el rango 150-240 °C. Así, observaron un aumento de los dos primeros parámetros con la temperatura, (mientras que disminuía la selectividad a MA como consecuencia de la promoción de reacciones secundarias que daba lugar a la formación de MeOH, CO₂ e hidrocarburos). Esta tendencia se mantuvo hasta los 240 °C donde, a pesar de verse una conversión completa de DME, la formación de MA disminuyó considerablemente. Los autores concluyeron que la temperatura óptima de reacción, bajo sus condiciones de operación, era de 220 °C [54].

A la misma conclusión llegan en un trabajo posterior [4] donde vuelven a analizar el rendimiento de la H-MOR bajo las mismas condiciones que las descritas en [54]. Fijada esta temperatura de 220 °C, pasaron a investigar el efecto de la relación molar CO/DME en la reacción, viendo cómo al aumentar la concentración de DME en la alimentación disminuye su conversión debido a la disminución de la presión

parcial de CO, que afecta directamente a la velocidad de reacción, de acuerdo con lo publicado por Iglesia y colaboradores [5].

En otro artículo, Tsubaki y otros [6] reportan los resultados de conversión de DME, productividad y selectividad de MA obtenidos con una H-MOR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15.8$) a distintas temperaturas (150-260 °C), junto con las selectividades de los subproductos obtenidos (EA, CO_2 y CH_4 ; no se menciona la formación de MeOH como se hace en un trabajo previo [54]). Aquí determinan que el *yield* máximo a MA se tiene a la misma temperatura reportada en trabajos previos (220 °C) [4,54]. Por su parte, las reacciones secundarias que originan el resto de productos no deseados se ven favorecidas por la temperatura, motivo por el cual disminuye la selectividad de MA.

La aparición de CO_2 se atribuye a la reacción *Water-Gas-Shift* (WGS), mientras que el EA se justifica por la reacción del MA con los intermedios metilo que se forman durante la reacción [6]. Por otro lado, en este trabajo se habla de la formación de coque, tanto a nivel cualitativo (por el cambio de color que experimenta la muestra de catalizador antes y después de la reacción) como cuantitativo, realizándose un análisis termogravimétrico para determinar qué cantidad de coque se había depositado en las muestras que operaron a 220 y 260 °C. En dicho análisis se vio que las muestras fresca y usada a 220 °C presentaban un perfil de pérdida de masa similar tras la calcinación, evidenciando que la muestra usada a dicha temperatura no presentaba apenas signos de coquización. Por su parte, se determinó que la muestra usada a 260 °C contenía alrededor de un 11% de coque [6].

Tsubaki también investigó en este estudio, y por vez primera, el efecto del H_2 en la carbonilación de DME [6], aspecto importante teniendo en cuenta que en el proceso global, integrado como parte del portfolio de una biorrefinería termoquímica, la alimentación podría ser gas de síntesis. Así, los resultados alimentando H_2 en una relación H_2/CO aproximada de 1 mostraron que tanto la conversión de DME como la selectividad y la productividad de MA se mantuvieron prácticamente iguales, con respecto a los valores obtenidos en ausencia de H_2 , concluyéndose que este compuesto no tiene apenas efecto [6].

No obstante, este aspecto está sujeto a controversia tras reportarse en un trabajo posterior de Wang y otros [55] que el alimentar H_2 produce una cierta inhibición de la carbonilación de DME (tanto mayor cuanto más alta sea su concentración en la corriente de entrada al reactor), provocando una disminución en la conversión de

reactivo así como en la selectividad a MA en favor de MeOH y de CH₄. Así, probaron a introducir con la corriente de alimentación diferentes cantidades de N₂ o H₂, de tal manera que la relación N₂(H₂)/CO fuera de 0.35, 0.7 y 1.05, observando que la conversión de DME pasó a disminuir progresivamente con dicho ratio como consecuencia de la bajada en la presión parcial de CO. Esta disminución, sin embargo, era más notoria cuando el agente diluyente era el H₂ confirmándose, así, su efecto inhibitor en la carbonilación de DME, lo que los autores justifican por la probable adsorción disociativa del H₂ sobre los centros de Brönsted [55]. Por su parte, la productividad de MeOH aumentó ligeramente cuando se adicionaron ambos gases diluyentes, pero esta subida fue prácticamente igual tanto para el N₂ como para el H₂, mientras que se detectó un ligero aumento de la formación de CH₄ como consecuencia de la reacción del H₂ con los grupos metilo originados durante la misma [55].

Además de observar el efecto del H₂ en la carbonilación de DME, Wang y otros [55] estudiaron el comportamiento de la reacción en función de la temperatura (entre 190 y 230 °C) empleando una H-MOR (SiO₂/Al₂O₃=18). Los resultados mostraron que la conversión de DME aumentaba con el incremento de temperatura hasta los 210 °C (temperaturas superiores ya no tenían prácticamente efecto sobre ella). Lo mismo ocurrió con la selectividad a MA como consecuencia de la formación de productos secundarios (MeOH y CH₄).

Por su parte, Shen y colaboradores [56] observaron que, tras aumentar la concentración de H₂ (del 5% al 19%) en la corriente de alimentación, tenía lugar un alargamiento del periodo de inducción así como de una mejora en la estabilidad de la H-MOR que ellos mismos sintetizaron.

A partir de 2010, las investigaciones sobre la carbonilación de DME se centraron, principalmente, en intentar aumentar la velocidad y/o la estabilidad de la reacción. Las principales estrategias seguidas para ello (ver **Figura 2.6**) han sido (i) la promoción de H-MOR con metales, principalmente Cu y Co, (ii) la modificación del contenido de Al, (iii) la desactivación de los centros ácidos localizados en los 12MR, (iv) la disminución de la resistencia a la difusión de reactivos y productos, (v) la regeneración de la zeolita desactivada para su reutilización y (vi) el empleo de otras zeolitas alternativas como H-ZSM35 o H-FER (dopadas o no).

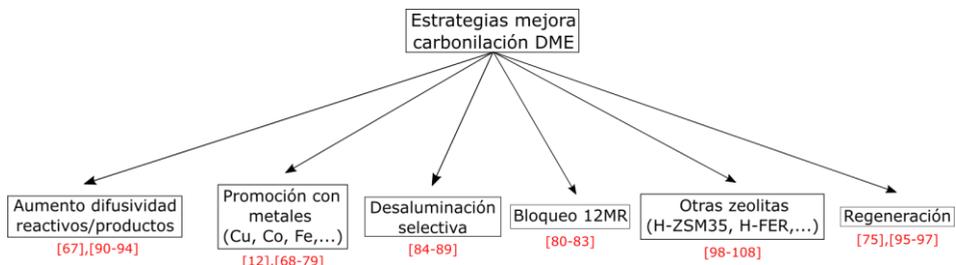


Figura 2.6. Estrategias recogidas en bibliografía para la mejora de la actividad y/o estabilidad en la carbonilación de DME

A continuación, se repasan los avances que se han desarrollado en cada una de estas áreas de actuación.

Promoción de H-MOR con metales

El grupo de Tsubaki fue el primero en promover la mordenita con el objetivo de intentar aumentar su actividad en la carbonilación de DME. Sus resultados mostraron que la Cu/H-MOR mejoraba drásticamente la conversión de reactivo con respecto a la muestra sin dopar, con una selectividad a MA prácticamente idéntica a la obtenida con la H-MOR. De acuerdo con ellos, el cobre tendría un efecto activador sobre el CO, favoreciendo su ataque sobre los grupos metilo [57].

Además, estudiaron el efecto del H₂ sobre la mordenita dopada observando, como ocurrió en su anterior trabajo [6], que no tiene una influencia significativa en la carbonilación [57].

El cobre ha sido el metal más comúnmente empleado en la bibliografía para promover la actividad de la H-MOR. Así, Ding y colaboradores [58] estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación en el rendimiento de la Cu/H-MOR. Para ello, se tomaron cinco muestras calcinadas a cinco temperaturas diferentes (270, 350, 430, 500 y 600 °C) para obtener el catalizador sólido final. Los estudios de caracterización tomados a estas muestras revelaron que la temperatura de calcinación tiene un gran efecto en las propiedades superficiales y estructurales de la zeolita (superficie BET, área, volumen y tamaño de microporos). De esta forma, la muestra calcinada a 430 °C fue la que presentó mayores valores de todos estos parámetros y una mayor actividad en carbonilación de DME. Además, la medición de la acidez de cada una de las muestras de Cu/H-MOR reveló que, entre 350 y 500 °C, tiene lugar una subida en la concentración de centros ácidos totales

(especialmente de los débiles) con respecto a 270 °C. Sin embargo, a 600 °C tuvo lugar una pérdida de centros (tanto débiles como medios y fuertes), lo que los autores atribuyen a una desaluminación generalizada que redundaría en una pérdida de actividad catalítica [58].

Ma y otros [59] estudiaron por qué el cobre proporciona una mejora en el rendimiento catalítico de la mordenita. Tras un estudio del efecto en su actividad de cada una de las especies de cobre presentes en la mordenita (Cu^0 y Cu^+), los investigadores llegaron a la conclusión de que las especies de cobre metálico incorporadas a la zeolita son las responsables del efecto beneficioso del dopado, mientras que las especies Cu^+ son inactivas para la reacción de carbonilación [59].

Yu y colaboradores [60] investigaron el rendimiento de la Cu/H-MOR en función de su método de fabricación analizando cuatro métodos distintos de preparación (hidrólisis de urea, impregnación húmeda, evaporación e intercambio iónico). De todas ellas, la Cu/H-MOR preparada mediante intercambio iónico destacó por encima del resto por su mayor actividad y estabilidad frente al tiempo.

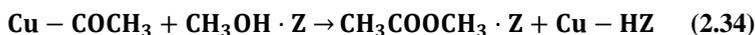
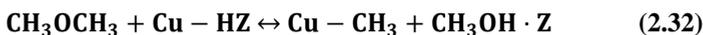
Wang y otros [61] ampliaron el abanico de posibilidades del dopado de mordenita, estudiando el efecto de la incorporación a la misma de otros metales además del cobre. Así, analizaron el efecto promotor del Co, Zn, Ni y Ag. Los ensayos catalíticos realizados a cada muestra demostraron que, exceptuando la plata (que dio peores resultados que la mordenita de partida), todos los metales tuvieron, en mayor o menor medida, un efecto promotor, destacando por encima del resto la dopada con Ni [61].

Por último, los investigadores comparan la estabilidad de la Cu/H-MOR con la H-MOR de partida, observándose que, en el caso de la muestra dopada con cobre, el periodo de inducción se prolongó una hora más con respecto a la H-MOR. Por su parte, se pone de manifiesto la mejora experimentada en la estabilidad del catalizador como consecuencia del dopado tanto en lo que respecta a la conversión de DME como a la selectividad a MA. La Cu/H-MOR presentó, de esta forma, una mayor estabilidad en el tiempo frente a la H-MOR de partida debido a la inhibición de las reacciones secundarias formadoras de coque [61].

Li y otros [62] estudiaron el rendimiento de la mordenita dopada con Cu, Co, Ni y Fe en la carbonilación, observando que las muestras con Co y Fe daban peores resultados que la zeolita madre (en contraposición con los resultados obtenidos con la Co/H-MOR por los anteriores investigadores [61], si bien es cierto que la

temperatura de operación en este caso fue bastante menor); mientras que las promovidas con Cu y Ni mejoraban los resultados de conversión de DME, mostrando la dopada con níquel, además, una mayor estabilidad frente al tiempo durante las 8 horas de duración de los ensayos [62]. Además, los investigadores notaron diferencias en el rendimiento de la Cu/H-MOR según la temperatura de reducción que se le aplicó al catalizador previo a su uso [62].

Ma y otros [63] profundizaron en el mecanismo de reacción implicado en la carbonilación de DME sobre Cu/H-MOR empleando resultados experimentales procedentes de la técnica de espectroscopía de infrarrojos y teóricos basados en el método de la densidad funcional. Sus investigaciones revelaron que el mecanismo de la reacción se ve modificado con respecto al de la H-MOR debido a que la disociación del DME sobre la zeolita es facilitada por el cobre (lo que está en sintonía con lo argumentado por Corma y otros [43]), generando un intermedio Cu-CH₃ y MeOH adsorbido sobre un centro ácido según (2.32). Sobre la especie Cu-CH₃ se inserta el CO para generar la especie acetilo correspondiente, de acuerdo con (2.33). Dicha especie intermedia reacciona con el MeOH adsorbido formando MA adsorbido, tal como muestra la reacción (2.34), que finalmente se desorbe del catalizador regenerándose el centro ácido [63].



El efecto promotor del zinc se estudió de forma más exhaustiva en un trabajo de Li y colaboradores [64] añadiéndolo a la mordenita a tres concentraciones diferentes, observándose que el aumento del contenido de zinc en las muestras provocaba una mejora de la conversión, excepto en sus valores iniciales, que se mantuvieron muy similares entre sí. Por otro lado, los estudios de caracterización de las zeolitas determinaron que, tras el intercambio iónico, se produjo un descenso de los centros de Brønsted (y, por tanto, un aumento del ratio Si/Al) de las muestras, tanto más acusado cuanto mayor era la cantidad de zinc incorporada a la mordenita. Estos resultados llevaron a los investigadores a concluir que la adición de zinc da lugar a la pérdida de centros en los canales 12MR, mientras que los 8MR permanecen intactos (lo que explicaría que las conversiones iniciales obtenidas con cada una de las muestras fueran tan similares), ralentizándose de esta manera la desactivación

por coque [64].

Semagina y otros [65] también estudiaron el dopado de la mordenita con zinc, destacando en concreto el efecto conjunto Cu-Zn sobre la mordenita. Sus resultados demostraron que, comparativamente, las muestras bimetalicas presentaban mejores resultados que las de la H-MOR, Cu/H-MOR y Zn/H-MOR, demostrando el efecto sinérgico de esta combinación tanto sobre la conversión de DME como sobre la productividad y la selectividad a MA. Para estos autores, dicho efecto sinérgico proviene, por un lado, del Cu que, como otros investigadores han apuntado [43,63], facilita la adsorción del DME y la activación del CO. Por otro lado, el Zn parece bloquear los centros situados en los 12MR responsables de la formación de coque, además de proporcionar una mejor estabilidad y dispersión del cobre, lo que hace que en conjunto el catalizador posea una mayor actividad y estabilidad [65].

Un trabajo posterior de este mismo grupo de investigación [66] demostró que el cobre por sí solo no tuvo una gran influencia en la mejora de la estabilidad del catalizador (aunque sí proporcionó un cierto aumento de la conversión); mientras que el zinc mejoró significativamente la estabilidad de la mordenita.

En posteriores investigaciones Semagina y otros [67] descubrieron que cuando se combinan cobre y zinc para producir el correspondiente catalizador bimetalico, el cobre promueve que el intercambio del zinc se haga preferentemente en los 12MR (en lugar de en los 8MR como, por sí solo, tiende a hacer), bloqueando los centros responsables de las reacciones secundarias que originan la desactivación durante la carbonilación; mientras que el zinc evita la sinterización del cobre presente en el catalizador bimetalico [67].

En un estudio de Shen y colaboradores [68] se probó a ensayar una mordenita dopada con cobalto (Co/H-MOR) en la carbonilación de DME operando a 200 °C, observándose prácticamente el doble de conversión de DME con respecto a la H-MOR de la cual se obtuvo. Por su parte la selectividad a MA, aun no viéndose tan afectada por la presencia del metal en la zeolita, experimentó una cierta mejora en cuanto a la estabilidad frente al tiempo. Este efecto promotor del cobalto está en sintonía con lo reportado previamente por Wang y colaboradores trabajando a 210 °C en ausencia de H₂ [61], lo que sugiere que los malos resultados anteriormente comentados que Li y colaboradores [62] obtuvieron a 180 °C (también sin H₂) podría tener que ver con la menor temperatura a la cual se operó. Mediante diversas técnicas de caracterización, el grupo de Shen comprobó que las especies

Co^{2+} se intercambian tanto en los 8MR como en los 12MR, lo que justifica los resultados experimentales observados (mayor actividad y selectividad a producto y menor formación de coque) [68].

Otros investigadores han estudiado más específicamente el efecto promotor del Fe en la mordenita [69], aunque los resultados no han sido tan satisfactorios como los mencionados anteriormente con el Cu/Cu-Zn y el Co. Además, se observó que, al incrementar el contenido de Fe más allá del 0.9% p/p, la conversión de DME disminuye debido a cambios estructurales que sufre la zeolita durante el correspondiente intercambio iónico [69].

Desactivación de los centros localizados en los 12MR

Shen y otros [70] compararon los resultados de dos muestras frescas de H-MOR con distinto ratio Si/Al (6 y 10) con otras iguales a las que se había sometido previamente a un pretratamiento de adsorción de piridina con el objetivo de envenenar selectivamente (pasivar) los centros de Brønsted localizados en los canales principales (12MR), dado que su tamaño no permite el acceso a los canales más pequeños 8MR. Tras llevar a cabo las pruebas experimentales observaron que, tras el tratamiento con piridina, la estabilidad en la conversión de DME mejoraba notablemente, estando acompañada de una menor formación de MeOH e hidrocarburos, por lo que se consiguió mantener una alta selectividad a MA durante casi 50 horas (se reportan ensayos de estabilidad de hasta 250 horas con una pérdida de conversión moderada aunque no se muestran los resultados) [70]). Todo ello, sin embargo, a costa de un aumento del periodo de inducción, que pasó a ser de unas 2.5-3 horas para las muestras sin piridina a alrededor de 11-13 horas según la muestra pretratada (como consecuencia de la resistencia a la difusión que provoca la piridina adsorbida) y de una ligera disminución en la conversión con respecto a la H-MOR fresca [70].

Ma y otros [71] estudiaron el efecto de la concentración de centros de Brønsted en los 12MR sobre la estabilidad de la H-MOR pretratada con piridina durante la carbonilación de DME. Para ello, prepararon tres muestras con distinta fuerza y distribución ácida mediante tratamiento térmico. Posteriormente, se sometieron a una pre-adsorción de piridina para posteriormente ensayar las muestras en laboratorio. De las tres muestras, la que obtuvo un peor resultado de estabilidad fue aquella con una mayor concentración de centros ácidos en los 12MR, a pesar de exhibir una mayor conversión de DME inicial tras el periodo de inducción. Por su

parte, las otras dos muestras, aunque con una menor conversión que la primera, exhibieron una buena estabilidad durante las 50 horas que duraron los ensayos con una selectividad prácticamente completa a MA en los dos casos [71].

Los autores justifican este comportamiento por la disposición de los centros de Brønsted en los 12MR de la muestra más ácida, que disminuye la estabilidad de la piridina adsorbida por razones de impedimento estérico. En consecuencia, se produce una liberación de centros ácidos en estos canales, que vuelven a estar disponibles para la reacción de formación de las especies precursoras del coque. Estas especies reactivas provocan, a su vez, una mayor desorción de piridina en los centros vecinos, acelerando el efecto de la desactivación [71].

Bao y otros [72] profundizaron en el papel que desempeñan los canales 12MR en la reacción de carbonilación de DME sometiendo a varias muestras de mordenita a una pre-adsorción con piridina, cada una en distinto grado, para luego testearlas en laboratorio mediante ensayos catalíticos y de caracterización.

En sus experimentos observaron que cuanto mayor cantidad de piridina se adsorbía, menor era la actividad catalítica exhibida por la H-MOR, justificando dicho resultado por el hecho de que, si bien la molécula de piridina no puede acceder a los 8MR, sí que puede neutralizar los centros localizados en las vecindades de la intersección entre los 12MR y los 8MR y que puede llegar a ser de hasta un 15% del total de centros ácidos [72]. Un estudio posterior, publicado en 2019, matiza este aspecto señalando como principal causa de la disminución en la actividad catalítica de las muestras tratadas con piridina el hecho de que ciertos centros activos del catalizador, localizados en las paredes que separan los canales 8MR y 12MR, quedan neutralizados [73].

Por otro lado, se vio que la estabilidad y selectividad a MA aumentaban con la cantidad de piridina adsorbida (y, por lo tanto, con la mayor cantidad de centros neutralizados en los 12MR), lo que confirma la mayor selectividad de los centros de Brønsted localizados en los 8MR hacia la reacción de carbonilación, mientras que aquellos emplazados en los 12MR son los responsables del proceso de coquización [72]. Además, se observó que el periodo de inducción era mayor cuanto más cantidad de piridina adsorbida presentaba la muestra, de acuerdo con lo reportado en estudios previos [70,71].

En el caso de la muestra sobresaturada con piridina (esto es, la muestra que albergó la máxima cantidad de piridina quimisorbida posible más una cierta cantidad

fisisorbida), se comprobó que apenas exhibió actividad catalítica, lo que los autores interpretan como un bloqueo completo de los canales 12MR debido a las moléculas físicamente adsorbidas. Por lo tanto, concluyen que los 12MR juegan un papel esencial en la carbonilación de DME, sirviendo de vía de entrada y salida para reactivos y productos hacia y desde los centros situados en los *side-pockets* [72]. Un trabajo más reciente confirma el importante rol de estos canales [74].

Modificación del contenido de Al

A la vista de lo comentado anteriormente, parece que hay consenso entre los distintos grupos de investigación en cuanto a que los centros ácidos de Brønsted localizados en los canales principales de la mordenita (12MR) son potenciales creadores de especies intermedias precursoras del coque que llevan a la desactivación del catalizador. Parece, por tanto, una estrategia lógica de cara a mejorar su estabilidad la de intentar eliminar dichos centros manteniendo aquellos emplazados en los *side-pockets*, principales responsables de catalizar dicha reacción; así como el desarrollar metodologías de fabricación de H-MOR que potencien la formación de centros ácidos de Brønsted de forma preferente en los 8MR para mejorar la actividad catalítica.

En este sentido, Shen y otros [75] fabricaron una mordenita que se trató de forma conveniente con el objetivo de eliminar los centros ácidos de Brønsted localizados en los 12MR minimizando la pérdida de aquellos localizados en los 8MR. De esta manera, se observó que la muestra así tratada presentaba una conversión máxima de DME prácticamente idéntica a la de la correspondiente H-MOR sin tratar, pero con una evidente mejora de la estabilidad del catalizador. Por su parte, la muestra desaluminada mostró una ligera mejora en la productividad de MA máxima obtenida. Un posterior estudio de oxidación por temperatura programada (TPO) mostró cómo la cantidad de coque duro depositado sobre la muestra desaluminada fue mucho menor como consecuencia de la inhibición de las reacciones secundarias de formación de coque en los 12MR [75].

Otros autores han empleado diferentes técnicas para conseguir una desaluminación selectiva en la estructura de la H-MOR, tales como tratamientos con ácidos nítrico [76], acético [77], cítrico y fosfórico [78]; también mediante tratamientos alcalinos [79], con vapor de agua [80] o adicionando Ce durante la síntesis del catalizador [81], además de otros más recientes y complejos que tienen por objeto el emplear reactivos durante el proceso de síntesis de la zeolita para provocar cristalizaciones

concretas que favorezcan la concentración de centros ácidos en los 8MR frente a los 12MR [78,82].

Disminución de la resistencia a la difusión de reactivos y productos

Dentro de esta estrategia se encuentra la reducción del tamaño de los cristales de la zeolita a escala nanométrica, con el objetivo de acortar el camino de difusión de reactivos y productos (según la dirección del eje *c*, ver **Figura 2.1**), facilitando la salida de las especies precursoras de coque de los microporos hacia la superficie exterior y disminuyendo así la desactivación del catalizador [56,83–85].

Otra técnica es la creación de mesoporos en la estructura de la mordenita mediante desilicación y/o desaluminación (es decir, mediante la eliminación selectiva de átomos de Si o Al de la estructura) [86,87], con idea de aumentar el tamaño de los canales a través de los cuales circulan los reactivos y productos y disminuir su tiempo de residencia en los mismos, minimizando las posibilidades de formación de coque.

Regeneración de la zeolita desactivada para su reutilización

Esta es, con diferencia, la estrategia menos investigada para aumentar la vida útil de la H-MOR durante la carbonilación de DME. Aparte de un par de patentes [88,89] que abordan la regeneración *in-situ* del catalizador (ya sea promovido con metales o no) en el propio reactor mediante el empleo de un agente regenerativo (principalmente H₂ u oxígeno diluido), sólo se han publicado dos artículos que traten este tema con mayor o menor extensión [65,90].

Liu y otros [90] estudiaron la capacidad regenerativa de la mordenita de forma exhaustiva después de desactivarla en la carbonilación de DME. Dado que el proceso exotérmico de eliminación de coque mediante oxidación puede dar lugar a altas temperaturas en el lecho catalítico, los autores proponen dos esquemas de regeneración. En el primero, se realiza una subida gradual de la temperatura del lecho desde temperatura ambiente hasta 550 °C a razón de 5 °C/min; mientras que en el segundo esquema se hace pasar aire enriquecido en vapor para que absorba parte del calor generado durante el proceso, aumentándose la temperatura del reactor a la misma velocidad que en el primer caso. Los resultados de caracterización de las muestras así reactivadas mostraron que el segundo procedimiento dañó la estructura del catalizador como consecuencia de una desaluminación por efecto del vapor a alta temperatura en contacto con la zeolita [90], por lo que se desechó la presencia de vapor en el tratamiento regenerativo.

A continuación, pasaron a estudiar el efecto de la temperatura (450, 500, 550 y 600 °C) en la regeneración, en presencia de aire, sobre la reactivación de la H-MOR. Los investigadores determinaron que la temperatura a la cual se consiguió una mayor recuperación de actividad fue 550 °C [90].

Una vez fijada esta temperatura, pasaron a estudiar cómo afecta la concentración de oxígeno (3, 5, 10 y 20% v/v) del gas de regeneración en el rendimiento de la zeolita, observando que la menor de ellas fue la que permitió una mayor estabilidad de la misma (menor decaimiento de la conversión de DME con el tiempo) tras ser restablecidas las condiciones de reacción [90].

Fijadas la temperatura de reactivación (550 °C) y la concentración de oxígeno en el gas de regeneración (3% v/v), se pasó a analizar cuál era la mejor manera de comenzar el proceso de regeneración con idea de minimizar posibles daños a la estructura de la mordenita. Para ello, se ensayaron varios procedimientos diferentes para llegar a los 550 °C necesarios para quemar el coque (desde temperatura ambiente, a razón de 5 °C/min; ídem a 2 °C/min o en dos saltos, desde temperatura ambiente hasta 320 °C y, posteriormente, hasta 550 °C). De entre los tres métodos, el que consistió en el calentamiento gradual del lecho en dos pasos fue el que demostró una eliminación del coque más eficaz, exhibiendo la mordenita reactivada un comportamiento prácticamente idéntico al de la muestra fresca teniendo, además, una menor cantidad de coque al final del ensayo con respecto al resto [90].

Por su parte, Semagina y otros [65] demostraron que es posible regenerar una mordenita bimetalica promovida con Cu y Zn empleando H₂ puro como agente reactivador a 400 °C, si bien los resultados tienen bastante margen de mejora, tal como apuntan los autores.

Empleo de otras zeolitas alternativas

Aunque, como se mencionó con anterioridad, Iglesia demostró que la H-MOR es la zeolita más activa y selectiva para la carbonilación de DME [5,41], lo cierto es que se han seguido investigando otras opciones que planteen menos problemas en lo relativo a la desactivación por coque durante la reacción. En este sentido, se ha tratado de buscar zeolitas ácidas que, presentando canales tipo 8MR como la mordenita, tengan como sistema de canales principales unos de menor tamaño que los 12MR de ésta, con el objetivo de que no puedan albergar las voluminosas

moléculas de coque, inhibiéndose así (o al menos, ralentizando) la desactivación del catalizador. Tal es el caso de la H-FER [91] y la H-ZSM35 [92], las cuales presentan ambos anillos tipo 10MR en su sistema principal de canales.

Shen y otros [92] ensayaron con una H-ZSM35 sintetizada por ellos mismos y compararon el rendimiento catalítico con una H-MOR obtenida a partir de una mordenita comercial en forma sódica, observándose una mayor estabilidad en el caso de la primera.

Tsubaki y colaboradores [93], por su parte, estudiaron el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de la H-ZSM35 en la carbonilación, encontrando que, al igual que ocurría con la H-MOR, la productividad máxima de MA se obtenía a 220 °C. Asimismo, probaron a promover esta zeolita con cobre (en diferentes concentraciones), aunque la mejora en la conversión de DME fue más bien modesta [93].

Bae y otros [91] ensayaron diferentes muestras de H-FER, cada una con un ratio Si/Al diferente (9, 12, 14 y 16), en la reacción de carbonilación de DME, donde la máxima conversión de DME y estabilidad la obtuvieron para la muestra que presentaba un ratio Si/Al=12.

El grupo de Tsubaki también probó a emplear la H-FER en la carbonilación de DME, observándose una actividad igual o incluso superior a la de la H-MOR en términos de conversión de DME sin observarse (a diferencia de lo que ocurrió con la H-MOR) una desactivación apreciable en las 5 horas que duró el ensayo [94].

En el caso de la H-FER, incluso se ha llegado a estudiar el mecanismo de reacción de la carbonilación de DME, identificando los centros activos de mayor relevancia [95]. Sin embargo, los canales más pequeños de estas zeolitas tienen como contrapartida que limitan la difusión de los reactivos hacia el interior de los poros, lo que se traduce, generalmente, en una menor actividad catalítica si se compara con la de la H-MOR. Es por ello por lo que el estudio de estas variantes de la mordenita para esta reacción pasa por su promoción con metales para mejorar la actividad o alguna otra técnica para disminuir la resistencia a la transferencia de materia.

Así, por ejemplo, Xu y colaboradores [96] sometieron a desaluminación a una H-ZSM35 comercial mediante tratamiento con NaOH a diferentes grados de severidad. De esta manera observaron que aquellas muestras sometidas a un tratamiento suave mejoraron su actividad catalítica debido a que se eliminan los

defectos estructurales, mejorando la difusión de reactivos y productos, lo que hizo aumentar la conversión de DME. Sin embargo, a medida que el tratamiento fue más agresivo (mayor concentración de NaOH durante el tratamiento de la H-ZSM35), la actividad disminuyó como consecuencia de una desaluminación excesiva de la zeolita.

Siguiendo esta misma línea de investigación, Zhao y otros [97] investigaron el efecto de tratar con álcalis la H-ZSM35 mediante dos procedimientos diferentes: uno sólo con NaOH y otro con una combinación de NaOH y bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB), comparándolo con la H-ZSM35 madre, observándose una mayor conversión de DME y menor formación de coque en aquellas muestras tratadas con dicha combinación con respecto a la tratada únicamente con NaOH y con la zeolita sin tratar. Según los autores, la mejora es atribuible no solamente a la eliminación de los defectos estructurales y a la mayor cantidad de centros ácidos en los 8MR que se consiguen mediante este tratamiento, sino también a una mejora en la difusión de reactivos y productos.

Tsubaki [98] reportó los resultados de diferentes muestras de ferrierita obtenidas a partir de material de diferentes zeolitas (FER, MOR, ZSM5 y USY) testadas en carbonilación de DME, mostrando todas ellas una estabilidad notable durante casi 100 horas en operación, siendo la que más actividad exhibió aquella obtenida a partir de una zeolita FER. Los análisis de caracterización revelaron una mayor cristalinidad de dicha muestra, junto con un incremento del número de centros de Brønsted tanto en los 8MR como en los 10MR asociados a las posiciones T2 de la zeolita. Varios colaboradores de Tsubaki en este estudio han seguido profundizando en esta técnica para sintetizar ferrierita para carbonilación y en 2019 han publicado un estudio donde consiguen mantener una conversión de DME relativamente alta durante 100 horas de operación [99].

Davis y colaboradores [100] investigaron cómo influye el empleo de diferentes agentes químicos durante la preparación de la H-FER en la carbonilación de DME, viendo que, mediante esta técnica, es posible la creación preferente de centros ácidos en los 8MR de la ferrierita, lo que afecta directamente a su rendimiento catalítico.

Xu y otros [101] sintetizaron una zeolita compuesta, obtenida mediante mezcla de FER y MOR durante el proceso de síntesis con idea de obtener un material con mejores propiedades catalíticas para la carbonilación. Se ajustó el porcentaje en

peso presente de la fase de mordenita a dos niveles (45% y 60%) y se compararon los resultados obtenidos con los de la mordenita y la ferrierita por separado, además de con una mezcla física de ambas. Se observó que las zeolitas compuestas mostraban una actividad inicial intermedia entre la de la ferrierita y la mordenita por separado. Además, para la FER/MOR al 60% de mordenita, tras caer la productividad de MA, ésta remontó ligeramente para mantenerse en un valor prácticamente estable. Esto introduce un nuevo perfil de curva de producción de MA nunca antes visto (diferente al mostrado en la **Figura 2.2**), presentando dos periodos de inducción (el primero, que siempre aparece al inicio de la reacción, más uno posterior tras el decaimiento de la actividad) para finalizar en un régimen estable. Los autores explican este fenómeno sobre la base de que inicialmente, la carbonilación de DME estaría dominada por los centros ácidos localizados en los 8MR de la mordenita, hasta su desactivación, momento en que entran en juego los correspondientes a los 8MR de la ferrierita, habilitándose el segundo periodo de inducción [101].

Otra zeolita alternativa, mucho menos investigada en la carbonilación de DME, ha sido la ZSM5. Wang y otros [102] analizaron el papel de diversas posiciones de esta zeolita en la carbonilación de MeOH y DME mediante estudios teóricos y análisis cinéticos, viendo que la formación de MA tenía lugar principalmente en los canales rectos mientras que aquellos centros localizados en las intersecciones eran selectivos a otras reacciones secundarias que daban lugar a una rápida desactivación de la zeolita. Por último, destacan el papel del Cu a la hora de promover la reacción sobre la ZSM5, al igual que ocurre con la mordenita. Sin embargo, las investigaciones con esta zeolita para esta aplicación no han tenido más recorrido que el citado estudio.

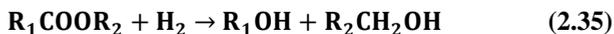
2.2.1. Conclusiones del estado del arte en carbonilación de DME

1. La zeolita más ampliamente utilizada en la literatura referente a la carbonilación de DME es la H-MOR, dada su mayor actividad y selectividad a MA debido a su peculiar estructura interna que favorece la reacción. Se sabe con certeza que los canales 8MR de su estructura son selectivos para la reacción, mientras que los 12MR favorecen reacciones secundarias de formación de coque. No obstante, estos últimos son también imprescindibles para que la reacción tenga lugar, pues sirven como vía de difusión tanto para el DME hacia los 8MR como para el MA hacia el exterior de la estructura.
2. Parece estar claro que la velocidad de formación de MA es proporcional a la P_{CO} e independiente de la P_{DME} . Sin embargo, la reacción está gobernada por fenómenos de régimen transitorio (periodo de inducción y desactivación), cuyo modelado no está suficientemente desarrollado.
3. Actualmente, no hay consenso sobre qué molécula ataca a la especie intermedia acetilo para producir MA; si el propio DME o el MeOH producido durante el periodo de inducción. El mecanismo de reacción, por tanto, necesita seguir siendo investigado.
4. El producto (MA) ejerce un efecto inhibitor en la reacción. Su efecto es tanto más acusado cuanto mayor es la conversión de DME, lo que implica que puede tener un impacto importante en el proceso industrial si se trabaja a altas relaciones CO/DME.
5. Aunque, a día de hoy, no está claro el mecanismo a través del cual se desactiva la mordenita, se sospecha que el DME juega un papel de precursor cuando reacciona con las especies intermedias metilo. Igualmente, la presencia de CO podría influir en la desactivación del catalizador. Se sabe, por otro lado, que las altas temperaturas y presiones favorecen la desactivación.
6. La regeneración de la H-MOR, aunque se ha demostrado que es posible, no se ha estudiado lo suficiente. Particularmente, en condiciones favorables para un desarrollo del proceso a escala industrial, es decir, empleando como agente regenerativo aire atmosférico.

2.3. Hidrogenación de MA

La segunda fase del proceso de síntesis de EtOH descrito en la presente tesis, como se ha comentado anteriormente, consiste en la hidrogenación del MA (MA) obtenido durante la fase de carbonilación de DME. En esta segunda etapa se deben emplear catalizadores con función hidrogenante, como pueden ser los catalizadores de síntesis de MeOH basados en cobre. Estos catalizadores han mostrado, a diferencia de las zeolitas empleadas en la primera fase del proceso, una muy buena estabilidad frente al tiempo, además de una relativamente alta actividad. Probablemente, este sea el motivo por el que la hidrogenación de MA haya sido menos investigada si se compara con la carbonilación de DME.

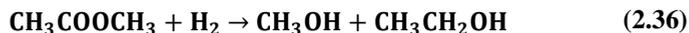
La reacción catalítica de hidrogenación de ésteres dando lugar a alcoholes (reacción (2.35)) fue descrita por vez primera por Adkins [103] en 1931, quien previamente había descubierto que un catalizador basado en una mezcla de Cu y Cr (cromita de cobre, $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}$) era capaz de catalizar la reacción de hidrogenación en fase líquida de varios compuestos diferentes (incluyendo, entre otros, algunas cetonas y ésteres) a 100-150 bar y 150-220 °C, obteniéndose en la mayoría de los casos una selectividad del 100% al producto correspondiente [104]. Este descubrimiento tuvo importantes aplicaciones para la industria, ya que poseía ciertas ventajas frente al catalizador de hidrogenación que, hasta entonces, se empleaba y que estaba basado en níquel. Una de las principales era que el nuevo basado en cobre tenía una mucha menor tendencia a envenenarse por azufre y halógenos. Además, poseía también una menor tendencia a desactivarse. Este mismo catalizador lo empleó en la reacción de hidrogenación de ésteres a alcoholes (cuyo catalizador presentaba en aquel entonces una baja actividad, dificultad de operación y reacciones secundarias indeseables) a unos 220 bar y 250 °C, obteniéndose excelentes rendimientos [103].



Posteriormente, Wainwright y colaboradores [105–108] estudiaron la hidrogenación de ésteres de bajo peso molecular en fase gas con catalizadores con base cobre (Cu-Raney, cromita de cobre y $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, entre otros), observando que existen diferencias en la cinética y en el mecanismo de hidrogenación con respecto a los ésteres de mayor peso molecular. Así, por ejemplo, la velocidad de la reacción de hidrogenólisis del formiato de metilo es independiente de la presión parcial de H_2 [108], mientras que en el caso de la hidrogenación de EA el orden de reacción con

respecto a este reactivo es de 1 [107]. Wainwright también observó que, en general, la velocidad de hidrogenación aumentaba con el peso molecular del éster empleado, mientras que la selectividad al alcohol disminuía debido a que éste se consumía en una reacción secundaria de transesterificación [107]. Además, los catalizadores empleados mostraban una cierta desactivación reversible cuando había presente CO en el medio de reacción, que los investigadores resolvieron añadiéndole sílice a su formulación (Cu/SiO₂), ya que se vio que ésta disminuía los niveles de monóxido de carbono generado por reacciones secundarias [108].

Wainwright estudió la hidrogenación, entre otros, de MA sobre catalizadores Cu/SiO₂ a 235 °C y presión atmosférica (con una presión parcial de H₂ de 0.34 bar) [109], advirtiendo que la formación de MeOH y EtOH (de acuerdo con (2.36)) no se dio de forma estequiométrica (relación molar 1:1). De hecho, en la distribución de productos había presente casi un 60% de MeOH por un 22% de EtOH, habiendo presente como subproductos EA (15%) y acetaldehído (3%). Estos resultados evidenciaron que hubo una parte de EtOH que se convirtió en EA a través de la reacción de transesterificación con el MA alimentado, de acuerdo con la reacción (2.37).



El análisis del ratio (Q) conversión de MA por transesterificación (X_{trans}) y conversión por hidrogenación (X_{hid}), es decir, $Q = X_{\text{trans}}/X_{\text{hid}}$, frente a la conversión por hidrogenación (entiéndase Q vs. X_{hid}) permitió comprobar que, para el caso de la transesterificación de MA, la reacción (bajos las condiciones de operación ensayadas) estaba lejos del equilibrio, ya que una gráfica de este tipo presentaría una tendencia lineal de la ordenada al valor 1 para una conversión del éster de 0, lo cual no fue el caso [109].

Por su parte, la cantidad producida de acetaldehído fue compatible con la que cabría esperar procedente de la deshidrogenación de EtOH, según la reacción (2.38):



En este mismo trabajo, Wainwright y colaboradores estudiaron la cinética, entre otros, de la reacción de hidrogenación de MA y de etilo sobre el catalizador de Cu/SiO₂, cuyos resultados se resumen en la **Tabla 2.2**.

Tabla 2.2. Datos cinéticos de la hidrogenación de MA y EA

(tomado de [109])

	MA	EA
Orden aparente respecto al éster⁵	0.11	0.02
Orden aparente respecto a H₂¹	0.67	0.58
Energía de activación aparente⁶ (kJ/mol)	99	107

El hecho de que el orden de reacción con respecto al H₂ fuera superior a 0.5 les llevó a pensar que la adsorción del H₂ no se produce de forma disociativa; mientras que en el caso del MA esto sí ocurre. Así, propusieron un mecanismo de reacción, el cual está basado en la adsorción disociativa del MA, produciéndose dos intermedios de reacción (un grupo metoxi y otro grupo acetilo, de acuerdo con (2.39)). El grupo metoxi se hidrogena rápidamente a MeOH, liberándose un centro activo del catalizador, según la reacción (2.40); mientras que el grupo acetilo lo hace más lentamente (es la etapa limitante del mecanismo) dando lugar a EtOH, según (2.41) [109]. El trabajo de análisis cinético y de cálculo teórico mediante DFT desarrollado posteriormente por Dumesic y colaboradores apunta en esta misma línea [8].



⁵ A 220 °C

⁶ Para 210-250 °C

El que la reacción de transesterificación sea más rápida durante la hidrogenación de otro tipo de ésteres como el formiato de metilo (donde, de hecho, está limitada por el equilibrio) con respecto a la hidrogenólisis del MA, viene explicado por los autores sobre la base del mecanismo anteriormente citado. Así, las especies acetilo, que se hidrogenan lentamente, se van acumulando en la superficie del catalizador, bloqueándola y limitando de esta manera la disponibilidad de los grupos metoxi, lo que hace que la velocidad de hidrogenación del segundo éster sea mucho menor (del orden de 1000 veces inferior) que la del primero, lo que, a su vez, limita la reacción secundaria de transesterificación [109].

En otros estudios experimentales del mismo autor, el valor máximo obtenido del cociente Q anteriormente definido para la reacción de transesterificación de MA es 0.55 para una conversión de MA de casi el 70% [107]; por lo que cabe esperar que, salvo en casos de muy alta conversión de reactivo, esta reacción secundaria va a ser relativamente lenta en comparación con la principal.

Las mediciones de la velocidad de consumo del éster durante el proceso de hidrogenación empleando un catalizador tipo Cu-Raney dieron como resultado que más de las tres cuartas partes del mismo correspondían a un consumo efectivo durante la hidrogenólisis, siendo el resto del consumo atribuible a la reacción de transesterificación [107].

El uso de cromo en los catalizadores de hidrogenación presenta como principal desventaja el riesgo de contaminación ambiental inherente a su fabricación y regeneración por presencia de Cr^{5+} y Cr^{6+} , por lo que los esfuerzos por buscar otras alternativas al catalizador de cromita se intensificaron en los años posteriores. Así, Claus y colaboradores [7] descubrieron que ciertos catalizadores con base Cu exhibieron una alta selectividad en la hidrogenación de MA bajo condiciones moderadas (175-350 °C y 10-60 bar), especialmente los formados por CuO/MgO-SiO₂, CuO/ZnO/MnO/Al₂O₃ y CuO/ZnO/Fe₂O₃ que rindieron con una conversión de MA casi del 100%. El trabajo de Claus resulta muy interesante desde el punto de vista de la cinética de la hidrogenólisis de MA ya que demostraron mediante estudios cinéticos que la reacción involucra, a su vez, otras dos reacciones consecutivas-competitivas: la transesterificación de MA a EA y la posterior hidrogenación de EA a EtOH [7].

Otra línea de investigación para mejorar las propiedades catalíticas de los catalizadores de hidrogenación basados en cobre fue el uso de Zn como promotor

sobre los catalizadores de Cu/SiO₂ (Cu/ZnO/SiO₂). Así, Staal y otros [110,111] descubrieron que era posible conseguir un mayor grado de reducción de los óxidos de cobre presentes en este tipo de catalizador tratándolo a mayor temperatura (hasta 430 °C) sin dañarlo (los autores lo atribuyen a una desconocida interacción Cu-Zn provocada por el método de preparación empleado), lo que redundó en una posterior actividad catalítica mejorada. Por su parte, Shi y colaboradores [112] hicieron lo propio pero estudiando en esta ocasión la hidrogenólisis de EA, consiguiendo del mismo modo una notable mejora de la conversión del éster.

El grupo de Tsubaki ha investigado en los últimos años la hidrogenación de MA empleando catalizadores de Cu/ZnO, tanto con relación Cu/Zn=1/1 [6], como con otras relaciones diferentes [113]; además de otros también con base de cobre con soporte de nanotubos de carbono [114], siempre en la búsqueda de la máxima producción de EtOH. En este sentido, sus mejores resultados los han obtenido empleando uno con proporción Cu/Zn=0.4/0.6 [113], atribuyéndose su mayor actividad catalítica al aumento del área superficial y de la dispersión del cobre lograda tras la preparación de este catalizador.

Sobre el catalizador Cu_{0.4}/Zn_{0.6} estudiaron el efecto del aumento de la temperatura y la presión en la conversión de MA y en la distribución de productos, observando que a temperaturas inferiores a 280 °C, este catalizador presentaba una mejor selectividad a EtOH con respecto al Cu/ZnO convencional. Por su parte, al aumentar la presión se observó un aumento, no sólo de la conversión de MA, sino también de la selectividad a EtOH hasta los 20 bar; a partir de este valor de presión la distribución de productos se mantuvo constante [113].

Ma y colaboradores [115] profundizaron en el estudio del efecto de las especies de Cu de los catalizadores Cu/SiO₂ en las reacciones de hidrogenación, dando por vez primera una explicación convincente del rol que desempeñan las especies Cu⁺ y Cu⁰ en la reacción. Así, mediante diversas técnicas de caracterización junto con ensayos catalíticos de hidrogenación de MA sobre diferentes muestras de catalizadores llegaron a la conclusión de que las especies Cu⁺ son las responsables de adsorber los intermedios metoxi y acetilo; mientras que el cobre metálico ayuda en la descomposición del H₂.

Zhang y otros [116] compararon el efecto del cerio en el rendimiento catalítico de los catalizadores de Cu/SiO₂, probando diferentes concentraciones de Ce (entre un 10% y un 50% p/p), detectándose un aumento tanto de la conversión de MA como

del *yield* a EtOH a medida que la concentración de Ce en el catalizador aumentaba, lo que ocurrió hasta un valor del 30%, momento a partir del cual, el rendimiento de este tipo de catalizadores disminuye.

Por otro lado, el estudio de la influencia de la velocidad espacial en el rendimiento del catalizador dopado evidenció que, si bien éste disminuía a medida que aumentaba la LHSV⁷, lo hacía en menor medida que el de Cu/SiO₂ de referencia. Además, las pruebas de estabilidad realizadas (de 100 horas de duración) pusieron de manifiesto que el catalizador con el 30% de Ce no mostró signo alguno de desactivación; a diferencia del catalizador de Cu/SiO₂, que sí vio su actividad mermada con el paso del tiempo. Para los autores, las mejoras observadas responden a un aumento de la dispersión del cobre sobre la superficie del catalizador y al aumento de la concentración de especies Cu⁺ presentes en el mismo. Además, el Ce demostró tener la capacidad de evitar la agregación de las especies de cobre durante la reacción, prolongando la vida útil del catalizador [116].

Shen y colaboradores [117] realizaron una investigación exhaustiva acerca de la hidrogenación de MA sobre un catalizador de Cu/SiO₂. Para ello, llevaron a cabo una serie de experimentos a temperaturas comprendidas entre los 220 °C y los 255 °C. Así, al aumentar la temperatura observaron que la conversión de MA aumentaba, al mismo tiempo que lo hacía la selectividad a EtOH, manteniéndose la de MeOH prácticamente estable y disminuyendo drásticamente la de EA. Estos resultados apuntan claramente a que el aumento de temperatura favoreció la reacción de transesterificación que, a su vez, promovió la reacción de hidrogenación de EA a EtOH, de acuerdo con la reacción (2.42). El acetaldehído también aumentó (aunque en cantidades traza) con la temperatura, en paralelo con el EtOH, lo que, para los autores, sugirió que se produjo por deshidrogenación de EtOH; mientras que a bajas conversiones de MA, su presencia se asocia con la hidrogenación del grupo acetilo [117].



En este mismo trabajo se analizó el efecto de la presión parcial de H₂ en la reacción, donde se vio que al aumentar este parámetro la velocidad de consumo de MA

⁷ LHSV=Liquid Hourly Space Velocity, definida como el caudal volumétrico de alimentación dividido por el volumen que ocupa el lecho catalítico en el reactor.

aumenta proporcionalmente. Adicionalmente, la selectividad de EtOH aumentó en detrimento de la de EA, indicando que la hidrogenación de EA se ve favorecida por el aumento de la presión parcial de H₂. Los autores obtuvieron un orden de reacción respecto del H₂ de 0.9 para la reducción de MA [117], lo que implica que el H₂ no se adsorbe disociativamente sobre la superficie del catalizador, en línea con lo reportado por Wainwright y colaboradores [109].

Del mismo modo, estudiaron el efecto del ratio H₂/MA, obteniendo como principales resultados que para ratios superiores a 20 (concentración baja de MA) la velocidad de conversión del reactivo aumentó con su presión parcial, lo que implicaría que la etapa controlante es la adsorción de MA (orden de reacción de 0.65 respecto de MA), de nuevo en buen acuerdo con lo reportado previamente [109]. Por otro lado, para ratios H₂/MA < 20, la conversión de MA disminuye, lo que los autores explican por la adsorción competitiva que tendría lugar entre el MA y el H₂ cuando el éster se encuentra presente en altas concentraciones (el orden de reacción respecto de MA fue de 0.89). En este caso, el MA se adsorbe molecularmente, a diferencia de lo que ocurre a bajas presiones) [117].

Wang y colaboradores [55] analizaron cómo afecta la presencia de CO y DME a la hidrogenación de MA empleando como catalizador uno tipo Cu/SBA-15. Observaron que, tras la adición de CO, la conversión disminuía notablemente, a la vez que también bajaba la selectividad a EtOH. Además, al añadir DME (en proporción CO/DME=19) la conversión volvió a caer. Así, los autores confirmaron que ambos compuestos tienen una influencia negativa en la reacción de hidrogenación. Posteriores pruebas mediante técnicas de espectroscopía revelaron que tanto el CO como el DME interactúan con las especies Cu⁺ del catalizador, reduciendo la cantidad disponible de éstas para reaccionar.

2.3.1. Conclusiones del estado del arte en hidrogenación de MA

1. Los catalizadores basados en cobre, particularmente con soporte de cinc (Cu/ZnO) han sido los más ampliamente investigados en la hidrogenación de MA, puesto que presentan una relativamente alta actividad catalítica a presiones y temperaturas moderadas.
2. En general, y, a diferencia de lo que ocurre en la carbonilación DME, los catalizadores basados en cobre no muestran signos de desactivación a corto-medio plazo.
3. El mecanismo generalmente aceptado para esta reacción involucra la adsorción disociativa del MA sobre los centros activos del catalizador, mientras que el H₂ se asume que no se disocia. No obstante, en función de la concentración que haya presente, el MA puede también reaccionar adsorbiéndose sin disociación.
4. Además de la reacción de hidrogenólisis de MA, se da, de forma secuencial y compitiendo con ella, otras dos reacciones secundarias: la transesterificación de MA con el EtOH producido, dando lugar a MeOH y EA; y la hidrogenación del EA a EtOH.
5. En función de las condiciones de operación puede generarse, además, acetaldehído, como consecuencia de la deshidrogenación de EtOH.
6. Se ha observado que el aumento de la temperatura favorece las reacciones secundarias de transesterificación y de hidrogenación de EA, lo que favorece la selectividad a EtOH.
7. El aumento de la P_{H₂} favorece la conversión de MA, aumentando la selectividad a EtOH en detrimento de la de EA, como consecuencia de la promoción de la reacción secundaria de hidrogenación de EA a EtOH.
8. Para H₂/MA > 20, el aumento de la P_{MA} favorece la conversión de MA; mientras que para H₂/MA < 20 su aumento inhibe dicha conversión.
9. Se ha observado un efecto inhibitor del CO y el DME en la reacción, conllevando una bajada en la conversión de MA y en la selectividad a EtOH.

2.4. Hidrocarbonilación

El proceso de síntesis indirecta de EtOH a partir de gas de síntesis vía DME empleando un doble lecho catalítico fue ideado por el grupo de Tsubaki en 2009, quienes han sido los que, prácticamente en exclusiva, se han dedicado desde entonces a intentar mejorar el método.

El procedimiento inicialmente planteado por Tsubaki y colaboradores [3] surgió a raíz de una serie de experimentos realizados empleando distintas combinaciones de catalizadores, siendo el de carbonilación siempre una zeolita de tipo ácida (H-MOR, H-ZSM5 o H- β), mientras que para el de la etapa de hidrogenación se probó con catalizadores tipo Cu/ZnO y Rh/SiO₂. Además, probaron a catalizar el proceso global mediante la utilización de una zeolita dopada con cobre (Cu/H-MOR y Cu/H-ZSM5).

Los ensayos se realizaron a 220 °C, 15 bar y relación CO/DME=49. Los llevados a cabo empleando como zeolita la H-ZSM5 y la H- β exhibieron una baja actividad en la reacción de carbonilación, obteniéndose como producto principal MeOH como consecuencia de la hidrogenación de CO sobre el catalizador de Cu/ZnO en el segundo lecho. Por su parte, la Cu/H-MOR catalizó de manera efectiva la carbonilación de DME, pero no hizo lo propio con respecto a la segunda etapa, siendo casi todo el producto obtenido MA. Por su parte, la Cu/H-ZSM5 se mostró totalmente inactiva para las dos reacciones, no detectándose producto alguno a la salida del reactor. La combinación de H-MOR y Rh/SiO₂ generó como único producto MA, de nuevo como consecuencia de la reacción de carbonilación, pero siendo el catalizador de rodio totalmente inactivo para la hidrogenación.

La mejor combinación de catalizadores fue la formada por H-MOR y Cu/ZnO, que mostró una conversión completa de DME, con cantidades prácticamente iguales de EtOH y MeOH como productos (alrededor de un 48% cada uno), con una conversión cercana al 100% (tan sólo quedó un 1.5% de reactivo intermedio), mientras que se produjo otro 1% de EA como consecuencia de la reacción de transesterificación [3].

En un trabajo posterior, Tsubaki y colaboradores [54] estudiaron el efecto de la temperatura en la hidrogenación empleando el mismo catalizador de Cu/ZnO que emplearon en el anterior estudio, trabajando en el reactor de hidrogenación entre 140 °C y 300 °C y a 15 bar de presión. En el reactor de carbonilación se trabajó a la

misma presión, pero operando a la temperatura fija de 220 °C y relación CO/DME=46.7. De este estudio se extrajo como conclusión que al aumentar la temperatura disminuía la selectividad a MA en la corriente de salida (mayor conversión en la hidrogenación) y que el máximo rendimiento a alcohol se daba a 180 °C (con un 7.3% de MA sin reaccionar y un 41.9% de selectividad a EtOH y MeOH), mientras que a mayores temperaturas se favorecía la formación de MeOH y CO₂ a partir de la hidrogenación del CO [54].

Respecto al estudio de Tsubaki comentado anteriormente en la sección de hidrogenación [6], los autores atribuyen la baja conversión de MA obtenida a la baja presión a la que se operó y redundan en el hecho de que las dos etapas del proceso pueden llevarse a cabo a la misma temperatura (220 °C), lo que es importante desde el punto de vista práctico para el diseño industrial del proceso. En este mismo trabajo, probaron a emplear un lecho formado por los catalizadores empleados en cada etapa (H-MOR y Cu/ZnO) mezclados físicamente en diferentes proporciones, obteniéndose una muy pobre conversión de DME y casi todo MeOH como producto, debido a la hidrogenación del gas de síntesis sobre el catalizador de cobre [6].

En este artículo también se recogen los resultados del estudio de la reacción global sobre el reactor de lecho catalítico doble formado por la zeolita H-MOR y el catalizador de Cu/ZnO a 220 °C, 15 bar, con un 50% de H₂ presente y ratios CO/DME variables (11.5-47.4). En estos ensayos se comprobó que al aumentar la relación CO/DME la conversión de DME aumentaba, hasta situarse en el valor del 100% para el mayor ratio. Por su parte, las selectividades de los alcoholes no se vio afectada por este parámetro, siendo del 46% y 41% para MeOH y EtOH respectivamente [6]. Además, la productividad de EtOH se mantuvo prácticamente invariable con el aumento del ratio CO/DME, lo que para los autores confirma que la hidrogenación de MA es independiente de la concentración relativa de ambos.

También analizaron el efecto de la conversión de DME con la presión en el reactor catalítico doble (aumentando desde 15 hasta 50 bar), viendo que ésta aumentaba de forma proporcional con ella, tal como ya habían demostrado previamente Iglesia y colaboradores [5]. Observaron también una tendencia descendente en la selectividad a MA durante la hidrocarbonilación con el incremento de la presión de operación, lo que demostraría que la alta presión parcial de H₂ mejora la conversión del éster durante la etapa de hidrogenación, en línea con lo reportado por otros autores [117].

En otro artículo de 2010, Tsubaki y colaboradores [4] estudian el efecto del ratio conjunto $H_2/CO/DME$ en la hidrocarbonilación de DME (desde 10/10/1 hasta 49/49/1) a 220 °C y 15 bar, observando que cuanto mayor es este ratio, la conversión de DME es más alta, mientras que la selectividad a EtOH tiende a aumentar e igualarse a la de MeOH, en aproximadamente un 48% (en este caso no se detecta EA como subproducto, tan sólo CO_2). Asimismo, también se observó una disminución en la selectividad a MA, indicativo de que la velocidad de consumo del éster en la etapa de hidrogenación aumentó. La comparativa (en igualdad de condiciones) entre la conversión de DME en el lecho de carbonilación aislado con ratio 49/1 (que fue de alrededor de un 40%) y en el de lecho doble (98%) permite a los autores afirmar que existe un efecto sinérgico de los dos catalizadores cuando éstos se disponen en serie. Además, pudieron comprobar en ensayos catalíticos en condiciones similares a las anteriores alimentando sólo mezclas H_2/CO y H_2/DME , que el CO se hidrogena sobre el catalizador de Cu/ZnO, dado lugar a MeOH (se detectó un 4% de conversión de monóxido de carbono), generándose además CO_2 [4].

En un posterior trabajo, el grupo de Tsubaki [57] investigó y comparó la hidrocarbonilación empleando dos combinaciones diferentes de catalizadores; por un lado, una formada por H-MOR y Cu/ZnO y la otra constituida por Cu/H-MOR y Cu/ZnO a 220 °C, 15 bar y relaciones $CO/DME=47.5$ y $H_2/CO=1.05$. Los resultados mostraron que, bajo la segunda combinación de catalizadores, tanto la conversión de DME como la producción de alcoholes fueron superiores, apareciendo en este caso EA como subproducto (además de CO_2) [57]. A la luz de estos resultados, vuelven a observar un comportamiento mejorado de la Cu/H-MOR en la carbonilación de DME con respecto al caso de la reacción de carbonilación aislada con esta misma zeolita, que los autores justifican, nuevamente, por el efecto sinérgico que produce la reacción de hidrogenación que se lleva a cabo aguas abajo de ese primer lecho catalítico.

En 2012 siguieron investigando la hidrocarbonilación de DME, estudiando en este caso la actividad del catalizador de $Cu_{0.4}/Zn_{0.6}$ (citado y discutido en la sección anterior para la etapa de hidrogenación de MA [113]) para comparar el resultado global de la combinación H-MOR y Cu/ZnO con la formada por H-MOR y $Cu_{0.4}/Zn_{0.6}O$ a 220 °C, 15 bar, relación $CO/DME=16$ y $H_2/CO=1.1$. Los resultados mostraron que la conversión de DME para la segunda combinación fue superior a la obtenida con la primera. Por su parte, la selectividad a EtOH también mejoró,

aunque sólo ligeramente [113].

En 2014, Tsubaki y otros siguieron probando nuevas combinaciones de catalizadores [118]. En este caso, el catalizador de Cu/ZnO (Cu/Zn=1:1) se mantuvo presente en todas las combinaciones para la etapa de hidrogenación, variando solamente el dopado de la mordenita empleada para la fase de carbonilación (se emplearon Ru, Pd y Pt como metales de intercambio en la zeolita), comprobando que tan sólo la mordenita dopada con Pt daba resultados moderadamente superiores.

En 2017, el grupo de investigación de Tsubaki probó a emplear para la hidrocarbonilación de DME una novedosa combinación de catalizadores en el lecho catalítico doble [93]. En este caso, empleando para la etapa de carbonilación una zeolita tipo H-ZSM35, mientras que para la hidrogenación utilizó diversos catalizadores de base cobre (Cu/Zn/Al, Cu/Zn y CuO) con diferentes proporciones en cada una de las fases. Primeramente, se estudió el efecto de la presión (5-40 bar) en la reacción a 220 °C y relaciones CO/DME=23 y H₂/CO=1.1 empleando la combinación compuesta por H-ZSM35 y Cu/ZnO (Cu/Zn=1:1), observándose un aumento en la conversión de DME y en la selectividad a EtOH con el aumento de la presión. No se detectó la presencia de EA, de manera que los únicos subproductos observados fueron CH₄ y CO₂ [93].

Posteriormente, y tras diversos experimentos, se llegó a la conclusión de que la mejor combinación de catalizadores ensayada para el proceso de hidrocarbonilación de DME era la compuesta por la zeolita Cu/H-ZSM35 y el catalizador Cu₁/Zn₁/Al_{0.1} [93].

En 2018, Tsubaki y colaboradores [94] desarrollaron una nueva tipología de reactor de lecho catalítico doble en el que, para llevar a cabo la reacción de hidrocarbonilación sin alimentar H₂ a la primera etapa, lo dotaron de un tubo a través del cual alimentarlo directamente al lecho de hidrogenación; evitando, de esta forma, el efecto adverso que produce en la carbonilación, tanto por dilución del CO como por la inhibición que el propio H₂ produce en la reacción. La primera etapa se catalizó empleando una zeolita tipo H-FER, mientras que para la segunda se empleó el catalizador Cu₁/Zn₁/Al_{0.1} de su trabajo anterior [93].

Los resultados obtenidos a 220 °C, 15 bar y relación CO/DME=23 se compararon con los obtenidos en el reactor convencional de lecho doble (en este caso alimentando H₂ desde el primer lecho a una relación H₂/CO=1.1), viéndose que, en

el caso del nuevo reactor, la conversión de DME fue superior. Por su parte, la distribución de productos fue muy similar en ambos reactores, presentando unas selectividades a EtOH y MeOH de aproximadamente el 45% y 48% respectivamente, mientras que en los dos casos la estabilidad exhibida por los dos lechos catalíticos fue notable, con 30 horas de operación sin mostrar signos de desactivación apreciables [94].

Más recientemente, Wang y colaboradores [119] desarrollaron un proceso para la síntesis directa de EtOH a partir de gas de síntesis empleando DME como intermedio. Básicamente, el método consiste en tres lechos catalíticos dispuestos en serie. El primero de ellos está constituido por un catalizador tipo ZnAl_2O_4 (que cataliza tanto la hidrogenación del gas de síntesis a MeOH como la posterior deshidratación de éste a DME). El segundo es de H-MOR para la carbonilación de DME a MA y el tercer lecho es de nuevo de ZnAl_2O_4 para la hidrogenación de MA a EtOH.

2.4.1. Conclusiones del estado del arte en hidrocarbonilación de DME

1. Al aumentar la relación CO/DME, se mejora la conversión en el primer lecho de carbonilación pero no tiene un efecto apreciable en la reacción de hidrogenación de MA.
2. Cuando se aumenta la relación H₂/CO/DME (manteniéndose constante la proporción H₂/CO) se observa un aumento en la velocidad de carbonilación, acompañado de una tendencia a igualarse las selectividades de MeOH y EtOH producidos durante la hidrogenación de MA.
3. Se cree que existe un efecto sinérgico cuando se disponen en serie, bajo un mismo reactor, el lecho de carbonilación y el de hidrogenación, de tal manera que la hidrogenación de MA promueve la reacción de carbonilación de DME.
4. Se ha observado que, aumentando la presión de operación, disminuye la selectividad global a MA, lo que sugiere una mayor conversión del éster en la etapa de hidrogenación, lo que está en línea con lo reportado por otros autores que han estudiado la etapa de hidrogenación de forma aislada.
5. La introducción del H₂ directamente en el segundo lecho permite mantener unas condiciones de P_{CO} en el primero más altas, con la consiguiente mayor velocidad de carbonilación. Sin embargo, de cara al proceso industrial, esto lleva implícito el tener que separar el CO del H₂ en el gas de síntesis, con lo que se incurriría en importantes costes de operación.

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

Cuando comenzó la investigación que motiva esta tesis, pronto se advirtió que la antigua planta de síntesis de que disponía el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental (Microactivity Reference) no iba a ser adecuada para llevar los ensayos catalíticos a buen término, puesto que presentaba una serie de problemas técnicos y operacionales que hacían difícil su utilización. Además, no contaba con la posibilidad de operar con dos reactores en serie, por lo que únicamente se podía llevar a cabo los ensayos de hidrocarbonilación en un solo reactor de doble lecho fijo imposibilitando, así, el poder operar con diferentes temperaturas en cada lecho. Debido a esto, se diseñó y construyó una planta a escala laboratorio que permitiese bien operar con un solo reactor, bien con dos reactores en serie. La nueva planta entró en funcionamiento en 2015 y en ella es donde se han realizado los experimentos descritos en este documento.

En el caso de los equipos de análisis, inicialmente se empleó un cromatógrafo de gases para analizar la corriente de salida de la planta. Este equipo permite realizar un muestreo cada 45 minutos aproximadamente. Sin embargo, debido a la necesidad de estudiar en detalle la cinética de la reacción de carbonilación de DME (y más concretamente la fase de iniciación, la cual transcurre durante los primeros minutos), se optó por adquirir en 2017 un analizador de gases de alta frecuencia de muestreo.

En los siguientes secciones se describe la planta de síntesis, sus modos de operación y los equipos de análisis utilizados para la obtención de los resultados para, posteriormente, pasar a detallar la metodología experimental específica seguida para la realización de las pruebas experimentales en cada una de las etapas que componen el proceso.

3.1. Planta y equipos de laboratorio

La planta (ver **Figura 3.1**) consta de un precalentador (depósito de acero inoxidable 316 con una resistencia eléctrica enrollada a lo largo de su eje y aislado térmicamente mediante lana de roca), dos hornos eléctricos gemelos con sus correspondientes reactores de acero inoxidable 310, cuyas dimensiones son 8.75 mm de diámetro interno y 330 mm de longitud.

Las líneas de conducción de la planta de síntesis están todas construidas en acero inoxidable 316 de 1/8" de diámetro externo (O.D.), a excepción del último tramo que conecta con las unidades de análisis, que son de 1/16" O.D.. Todas ellas se encuentran calorifugadas mediante resistencias eléctricas enrollables y aisladas térmicamente mediante lana de roca trenzada para precalentar los gases y evitar condensaciones.

La alimentación de los gases se realiza mediante una serie de controladores de flujo másico (*Mass Flow Controller* -en adelante, MFC-) digitales de la marca Bronkhorst. Por su parte, para la alimentación de líquidos, la planta cuenta con una bomba de desplazamiento positivo HPLC (Flusys).

La temperatura en el interior de cada reactor se mide con un termopar de tres puntos de medida, distanciados 2 cm entre sí y desde la punta de la vaina, siendo la lectura del punto correspondiente al extremo del termopar la que se emplea para realizar el control de la temperatura del lecho.

La presión se mide tanto aguas arriba como aguas abajo de los reactores mediante el empleo de dos transmisores de presión (PT) con el fin de determinar la pérdida de carga a lo largo del/los lecho(s) catalítico(s). El control de presión a la entrada de los reactores se realiza mediante un motor paso a paso que se encuentra ubicado en el interior de la Unidad de Control de Presión (UCP), la cual se muestra en la **Figura 3.1**.

Todas las señales medibles en la instalación (presiones, temperaturas, caudales de MFC's, voltajes, etc.) así como los puntos de consigna se registran en un PC conectado a la planta a través de protocolo ethernet mediante un software SCADA (VijeoCitect). A través del SCADA se pueden programar diferentes sesiones de trabajo mediante temporizador, lo que permite que la planta disponga de cierta autonomía sin la necesidad de personal. Asimismo, el programa incorpora una serie de enclavamientos que paran la planta automáticamente en caso de que se

produzcan ciertas incidencias, tales como la superación de un valor máximo de temperatura en los hornos o en el precalentador, o la subida de la presión por encima de un valor crítico.

La seguridad de la planta se complementa con un interruptor de emergencia, tanto físico (botón tipo *seta*), emplazada en el cuadro eléctrico de la planta (ver **Figura 3.1**), como virtual, localizado en el propio SCADA, de tal manera que al pulsarlo la instalación se detiene completamente, esto es, caudales y voltajes caen a 0 y la presión queda liberada mediante la apertura automática de la válvula de control correspondiente.

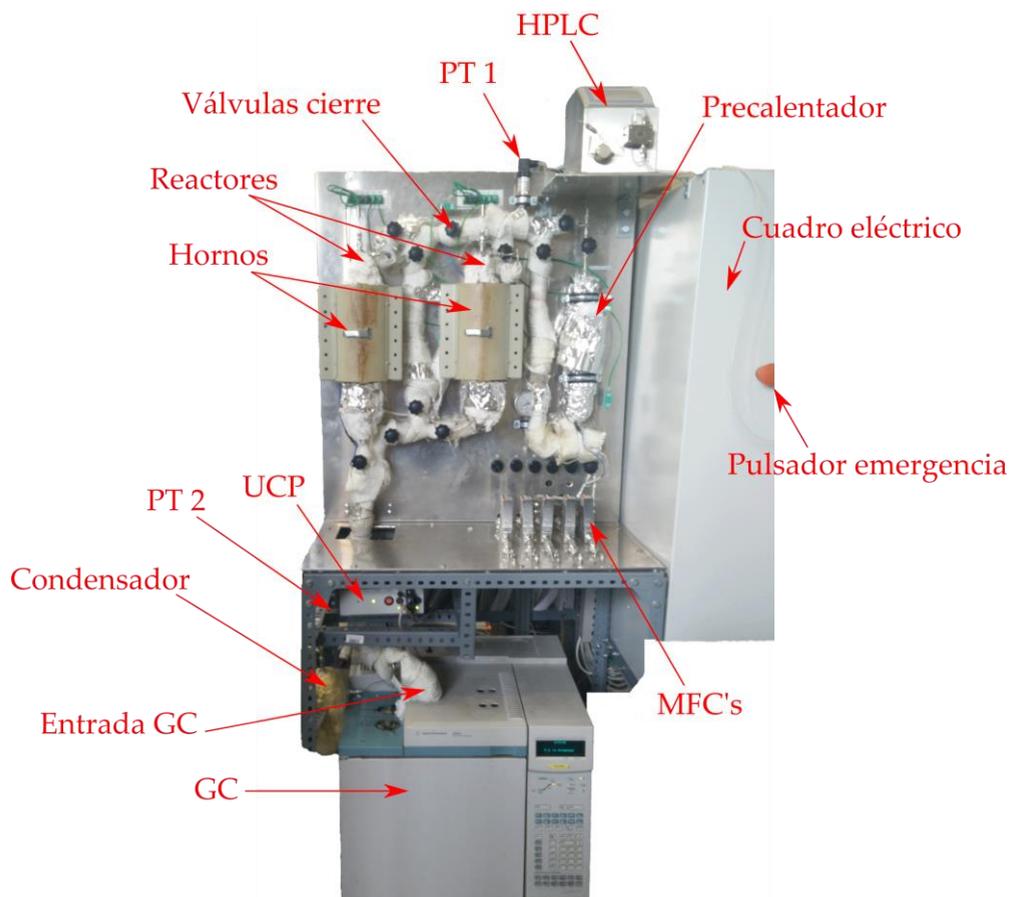


Figura 3.1. Planta escala laboratorio

La planta de síntesis cuenta, además, con una serie de válvulas de cierre (11 en total, ver esquema de la **Figura 3.2**) que permiten el poder trabajar en cuatro modalidades diferentes: (1) bypass (paso de gases a través de V11-V9-V3-V7-V4-V8), donde los gases no pasan por ningún reactor, sino que circulan a través de una conducción periférica directamente hacia análisis. Este modo de operación es útil para determinar los factores de corrección a aplicar a los equipos de análisis para una correcta cuantificación, (2) reacción sólo en reactor nº 1 (paso de gases a través de V11-V9-V1-V2-V8), donde la alimentación pasa exclusivamente a través del reactor derecho de la planta y el efluente del reactor es enviado a análisis. Esta modalidad se empleó para estudiar la carbonilación de DME, (3) reacción sólo en reactor nº 2 (paso de gases a través de V11-V9-V3-V5-V6), donde los gases pasan en este caso a través del lecho del reactor izquierdo, empleada para estudiar la hidrogenación de MA y (4) reacción en ambos reactores (paso de gases a través de V11-V9-V1-V2-V4-V7-V5-V6), donde los gases son conducidos primeramente a través del reactor nº 1 (carbonilación de DME) y posteriormente enviados al reactor nº 2 (hidrogenación de MA), de tal manera que esta modalidad es útil para estudiar el proceso completo de hidrocarbonilación de DME.

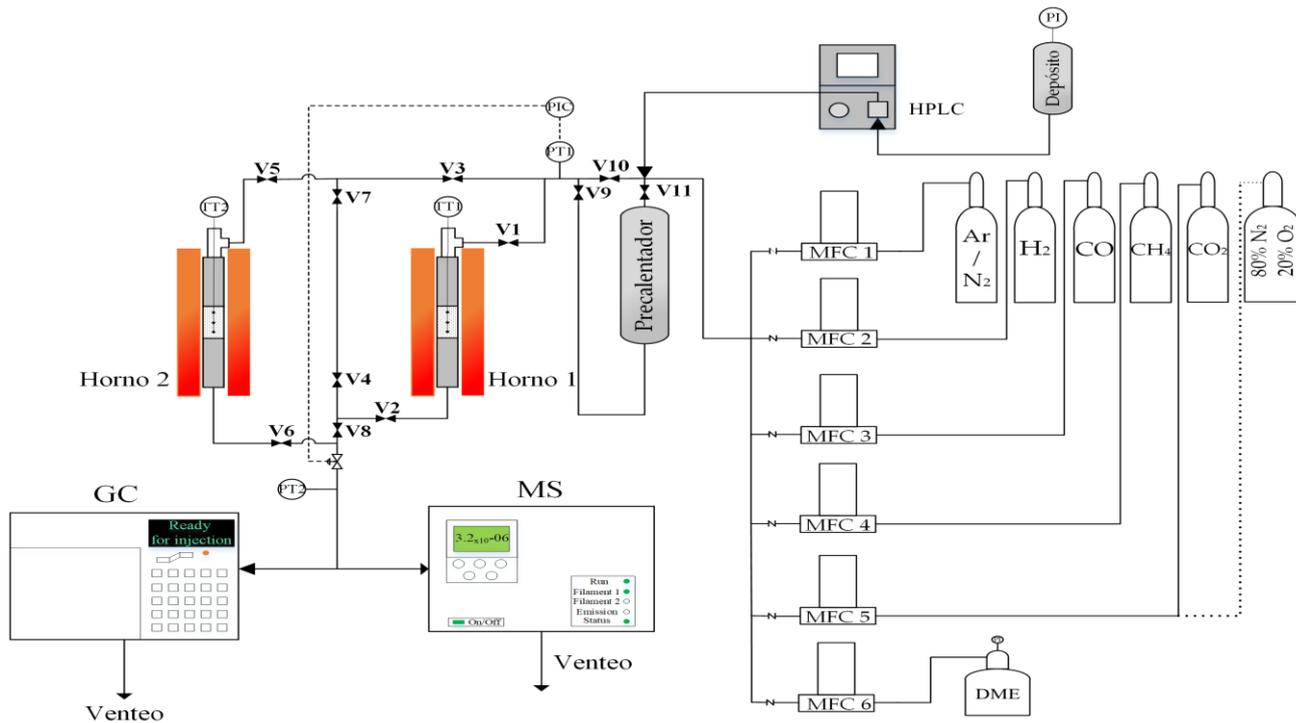


Figura 3.2. Esquema de la planta escala laboratorio

El equipo de análisis (ver **Figura 3.3**) consiste en un cromatógrafo de gases (en adelante, GC) Agilent 6890N equipado con un sistema de detección por conductividad térmica (TCD) para analizar H_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 y H_2O , y otro de ionización de llama (FID) para analizar el resto de hidrocarburos y compuestos oxigenados (alcoholes, cetonas, éteres y ésteres). Al primero hay conectadas dos columnas cromatográficas en serie (Porapak QS 80/100, de 3.6 m de longitud y Carboxen 1000 60/80, de 4.5 m), mientras que al segundo se conecta una columna Restek 19724 de 30 m de longitud. El equipo funciona de tal manera que toma en cada análisis una alícuota de la corriente de salida del/los reactor/es para ser analizada, desechando el resto de la mezcla gaseosa, que es transportada hasta un condensador donde se retienen los gases condensables mientras que los permanentes son evacuados de forma segura hasta el exterior de la instalación. El GC emplea He como gas portador en las columnas, aire comprimido para la acción neumática de las válvulas y también como comburente para activar la llama del FID, para lo que también se utiliza H_2 como gas combustible.

Mediante el software que acompaña al GC, es posible integrar fácilmente las áreas de los picos cromatográficos correspondientes a cada compuesto detectado presente en la muestra, las cuáles son proporcionales a la concentración del analito en la matriz analizada.



Figura 3.3. Cromatógrafo de gases

Como ya se ha comentado, en 2017 se pasó a ampliar el sistema analítico con la adquisición de un espectrómetro de masas (en adelante, MS) de cuadrupolo (QGA, Hiden Analytical, ver **Figura 3.4**), de tal manera que la tubería común de salida de los reactores se dividió en dos para poder tomar muestras en paralelo tanto con el

GC como con el MS.



Figura 3.4. Espectrómetro de masas QGA

Este equipo permite tomar mediciones directas en continuo de las concentraciones de los componentes de la matriz gaseosa procedente de la planta de síntesis con una alta frecuencia de muestreo (aproximadamente 1 punto cada 30 segundos en función del número de compuestos a analizar) y una alta sensibilidad (hasta 100 ppb), siendo capaz de medir hasta compuestos de 200 u de masa molecular. Está equipado con una bomba externa de vacío con la que se crean las condiciones de presión necesarias para que el cuadrupolo trabaje a la presión adecuada (típicamente del orden de $3 \cdot 10^{-6}$ mmHg).

El software con el que se controla la unidad analítica permite configurar el tipo de análisis a realizar y descontar las contribuciones de varios compuestos a una misma masa, de tal modo que se minimizan los errores de cuantificación. Además, el programa ofrece la posibilidad de visualizar los resultados de los análisis tanto en forma tabular como en forma de gráficas en tiempo real, donde se puede seguir la evolución de las concentraciones de cada especie analizada.

A pesar de su alta sensibilidad y frecuencia de muestreo, este equipo no es apto para analizar corrientes complejas como las que se obtuvieron en los ensayos de hidrogenación de MA e hidrocarbonilación de DME debido al alto grado de solapamiento de los picos de fragmentación de los diferentes compuestos presentes en la muestra, por lo que en estos casos sólo se pudo analizar la corriente de salida mediante GC.

3.2. Metodología en carbonilación de DME

3.2.1. Materiales y protocolo de preparación del catalizador

Antes de la adquisición del MS, para los ensayos de carbonilación de DME, se emplearon como gases de alimentación N_2 (Air Liquide, 99.999% v/v), H_2 (Air Liquide, 99.999% v/v), CH_4 (Air Liquide, 99.995% v/v), CO (Air Liquide, 99.97% v/v) y DME licuado (Air Liquide, 99.99% v/v). En ensayos posteriores usando el espectrómetro de masas para analizar, se sustituyó el N_2 por argón (Air Liquide, 99.999% v/v) debido a que se solapaba su pico máximo de fragmentación con el correspondiente al CO en el valor $m/z=28$.

El CH_4 se empleó como estándar interno para la cuantificación en el cromatógrafo de gases, ya que las señales obtenidas del GC (las correspondientes a los detectores FID y TCD) ofrecen resultados independientes para los compuestos detectados en cada una de ellas. Sin embargo, el CH_4 es el único compuesto inerte que se observa en los dos canales (no así el N_2 , que sólo se detecta en el TCD), lo que permite establecer la relación existente entre ambas señales y poder cuantificar, en base al N_2 , las cantidades de cada gas presentes a la salida del reactor a partir del flujo de N_2 alimentado. En aquellos ensayos donde únicamente se empleó el MS como instrumento de análisis, se retiró el CH_4 de la corriente de alimentación.

La alimentación de DME se realizó en fase líquida mediante un MFC especial basado en el efecto Coriolis (Mini Coriflow, Bronkhorst), tras lo cual se evaporó y se mezcló con el resto de gases. Dado que la presión de vapor del DME a temperatura ambiente (y, por tanto, la de la botella bifásica suministrada) es de aproximadamente 5 bar y los ensayos a realizar estaban programados a una mayor presión, se procedió a presurizar la botella de DME con N_2 a través del grifo de fase gas de la botella hasta alcanzar una presión 10 bar por encima del ensayo en cuestión para garantizar que se vencieran las pérdidas de carga y se alimentara de forma correcta. Por su parte, el CO se alimentó mediante un MFC independiente y se mezcló junto con el DME (y el resto de gases) en la proporción adecuada para cada experimento. El H_2 se añadió exclusivamente en aquellos experimentos donde se deseaba conocer su efecto en la reacción de carbonilación.

El catalizador de carbonilación empleado para el presente trabajo ha sido, principalmente, una mordenita industrial en forma ácida (H-MOR, proporcionada

por TOSOH, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=18$), la cual se suministró en forma de polvo, por lo que no era directamente utilizable ya que podría dañar los equipos de análisis. Para granularla, se procedió a realizar pastillas de catalizador para, posteriormente, molerlas y tamizarlas a tamaño comprendido entre 300 y 500 micras. El procedimiento de prensado consistió en colocar una determinada cantidad de polvo de H-MOR en un molde de acero inoxidable y someterlo a 2 t de presión durante 5 minutos en una prensa hidráulica, tras lo cual se desmoldó la pastilla y se procedió a molerla y tamizarla cuidadosamente al tamaño citado.

En la **Figura 3.5** se muestra el aspecto de una muestra de H-MOR granulada.



Figura 3.5. Muestra de H-MOR granulada

Antes de proceder a cargar el catalizador de carbonilación en el reactor, se hizo preciso someterla a un pretratamiento consistente en calcinar la zeolita a 500 °C en un horno de mufla durante 3 horas para eliminar completamente la humedad (dado que se trata de un material altamente higroscópico) y posibles restos de impurezas procedentes de su fabricación. Tras la calcinación, se pesó la cantidad de muestra a utilizar (entre 0.5 y 2 g según las condiciones de cada ensayo) y se procedió a cargarla en el reactor. Para mantener una longitud de lecho similar en todos los ensayos, se mezcló la H-MOR con SiC en proporción mástica 1/5 cuando se trataba de cargar una cantidad de mordenita equivalente al límite inferior del citado rango. La carga se realizaba de tal forma que el lecho catalítico quedaba centrado en el reactor, habiendo un lecho de SiC puro tanto aguas arriba como abajo del mismo para facilitar la transferencia de calor. Dado que, durante la carga de la zeolita en el reactor, esta adquiere humedad de nuevo y que, como ya se ha comentado con anterioridad, el agua provoca la inhibición de la reacción de carbonilación, previo a cada ensayo se hizo necesario someter la muestra a un nuevo secado, esta vez *in situ*, bajo una corriente de 50 NmL/min de gas inerte (N_2 o

argón) a 500 °C con una velocidad de calentamiento de 5° C/min. Durante esta sesión de secado se monitorizaba el agua evacuada mediante análisis (bien con el GC, bien con el MS⁸), dejándola el tiempo imprescindible hasta que dejara de detectarse este compuesto.

A la finalización del secado, se enfriaba el reactor hasta la temperatura de operación, bajo flujo de N₂ o Ar, al mismo tiempo que se aumentaba la presión hasta alcanzar igualmente el valor de operación del ensayo en cuestión, manteniéndolo de esta forma presurizado con gas inerte. A continuación, se pasaba a activar el modo *bypass* y se introducía la corriente de alimentación según las condiciones de cada ensayo, monitorizándose su concentración mediante GC y/o MS. La sesión de *bypass* finalizaba en el preciso instante en que se observaban las concentraciones de todos los gases estables en el tiempo, momento en que se calibraban los equipos de análisis (obtención de los correspondientes factores de corrección para cada compuesto). Seguidamente, se pasaba a activar el modo *reacción* para que la alimentación pasara a través del lecho catalítico y comenzara así la prueba.

Para la calibración del MS durante la fase de *bypass* correspondiente a cada ensayo, se monitorizaban las señales de cada gas alimentado. Para ello, se seleccionaban las masas a escanear según el gas en cuestión: N₂ (m/z=14), CO (m/z=12), Ar (m/z=40), DME (m/z=46), MA (m/z=74), MeOH (m/z=32), H₂O (m/z=17), H₂ (m/z=2). Una vez se observaba que las señales de los gases alimentados eran estables⁹, se introducía en el software de control del MS las concentraciones conocidas de cada uno de ellos (dado que los MFC fueron previamente calibrados), de tal manera que el programa automáticamente calculaba los factores de respuesta de cada gas que posteriormente utilizaría durante la fase de reacción para corregir y mostrar directamente las concentraciones reales de cada compuesto.

En el caso de los productos de reacción (MA y MeOH), sus factores de respuesta para calibrar el equipo se obtuvieron a partir de una prueba previa realizada con una botella de mezcla de composición certificada (Air Liquide, 98.9% v/v Ar, 1% v/v MA, 0.1% v/v MeOH). Dicha composición se eligió por ser la proporción

⁸ La monitorización del agua durante la fase de secado se llevó a cabo mediante GC hasta que entró en servicio el MS, momento a partir del cual se empezó a rastrear la señal de agua exclusivamente con este equipo dada su capacidad de analizar en tiempo real, lo que permitió minimizar los tiempos de secado.

⁹ Se consideraban estables cuando se alcanzaba una variación máxima en la señal de los gases equivalente a la precisión de los MFC's con los que se alimentaban ($\pm 0.6\%$).

volumétrica relativa MA/MeOH=10 la típica obtenida en ensayos previos de carbonilación de DME en condiciones de operación similares analizando con el GC.

3.2.2. Ensayos de iniciación y modelo cinético

3.2.2.1. Modelo dinámico de la planta

Para poder interpretar correctamente los resultados experimentales y poder usarlos para determinar las constantes cinéticas de las reacciones elementales involucradas en el mecanismo de reacción considerado es preciso tener en cuenta lo siguiente:

- El reactor experimental utilizado no es un reactor diferencial dado que la masa de catalizador empleada determina una conversión significativa de DME. Por ello, lo que se observa es una integración de la cinética de reacción a lo largo del reactor.
- La planta experimental, que incluye además del reactor, varios tramos antes y después del mismo, tiene una dinámica apreciable; de forma que lo que se observa experimentalmente no sólo es el resultado de las reacciones que tienen lugar, sino que incluye los efectos dinámicos de flujo y mezcla a través de la misma. Así, un cambio en la alimentación a la planta no se traduce instantáneamente en un cambio idéntico a la entrada del reactor.

Con el objetivo de tener en cuenta ambas cuestiones, se ha desarrollado un modelo dinámico de la planta completa incluyendo el reactor, los tramos anteriores y posteriores al mismo y el analizador MS. Para modelar el reactor y los tramos que le preceden y suceden, se ha empleado un modelo dinámico de flujo de pistón aproximado por 6 etapas de mezcla perfecta en serie, que se consideran suficientes para aproximar bien el flujo de pistón en cada tramo.

De forma similar, el MS se modela como dos etapas de mezcla perfecta en serie con una constante de tiempo asociada que se ha determinado de acuerdo con el procedimiento que a continuación se describe.

Primeramente, se cargó el reactor derecho completamente de SiC y, bajo flujo de Ar, se aumentó la temperatura y la presión hasta 170 °C y 11.1 bar respectivamente (condiciones de operación típicamente ensayadas). En tales condiciones, se pasó a modo *bypass* y se introdujo una alimentación compuesta por Ar, CH₄ y DME en las proporciones reflejadas en la **Tabla 3.4**, de tal modo que la P_{DME} presente es la

correspondiente a la del punto de operación más estudiado en los ensayos de carbonilación (0.72 bar). La composición de la alimentación se monitorizó mediante MS hasta verse estable en el tiempo, momento en que se obtenían los factores de corrección de cada compuesto y se pasaba a modo *reacción*, haciéndola pasar ahora a través del reactor. Dado que inicialmente está lleno de Ar y que éste es desplazado por la alimentación entrante, el espectrómetro de masas recoge la variación en las señales de cada compuesto propias de dicho desplazamiento, las cuales presentan un perfil típico como el mostrado en la **Figura 3.6**, lo que nos permitió caracterizar el comportamiento fluidodinámico de los gases en la planta de síntesis bajo las condiciones típicas de un ensayo de carbonilación.

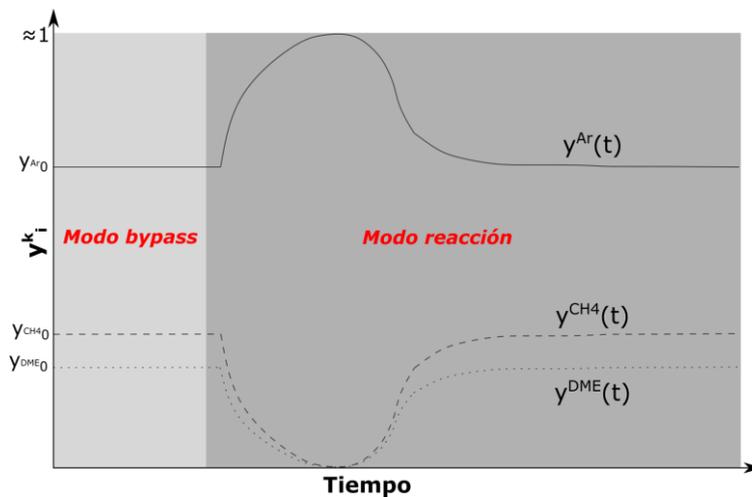


Figura 3.6. Curvas típicas observadas mediante MS tras un cambio en la composición del gas en el interior del reactor (inicialmente inertizado con Ar)

Dicho comportamiento está gobernado por las ecuaciones de balance que tienen lugar en cada uno de los subsistemas en que se dividió la planta para su modelado (tramo de entrada al reactor, el propio reactor, tramo de salida del reactor hasta el MS y el propio MS). Como ya se ha comentado, tales subsistemas se subdividieron, a su vez, en varias etapas en serie (en adelante, celdas) consideradas cada una como de mezcla perfecta. Bajo esta consideración se asume que, en cada celda, la composición del gas es homogénea (e igual a la de salida) y el comportamiento tipo flujo de pistón de la instalación se puede aproximar como n (en este caso, $n=6$) reactores de mezcla perfecta en serie, tal como ilustra la **Figura 3.7**.

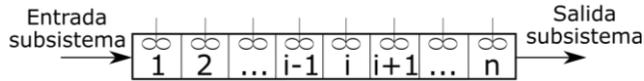


Figura 3.7. Aproximación mediante n reactores de mezcla perfecta en serie

De acuerdo con lo representado en la **Figura 3.8**, las ecuaciones de balance para cada componente de la alimentación en una celda genérica, i , quedan recogidas de manera general en la expresión (3.1):

$$\frac{dy_i^k}{dt} = \frac{y_{i-1}^k - y_i^k}{\tau_i} \quad (3.1)$$

donde:

- y_i^k : es la fracción molar del componente k de la alimentación, en la celda i -ésima, en cada instante.
- y_{i-1}^k : es la fracción molar del componente k de la alimentación, en la celda anterior a la i -ésima, en cada instante.
- τ_i : es la constante de tiempo (min) asociada a la celda i , de acuerdo con la expresión:

$$\tau_i = \frac{V_{c,i}}{F} \quad (3.2)$$

Siendo $V_{c,i}$ el volumen (cm^3) de la celda i -ésima (obtenido dividiendo el volumen total del tramo considerado entre el número de celdas en que se subdivide dicho tramo) y F el caudal volumétrico (cm^3/min) que atraviesa el subsistema considerado.

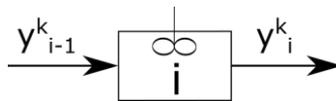


Figura 3.8. Fracción molar del componente k a lo largo de la celda i

Con los resultados experimentales (esto es, la evolución de las fracciones molares de cada compuesto con el tiempo, $y_i(t)$) del ensayo llevado a cabo y, mediante la implementación en MATLAB de un programa de ajuste por mínimos cuadrados, es posible obtener la constante de tiempo asociada al MS. De esta forma, se consigue

modelar el comportamiento fluidodinámico de este equipo.

3.2.2.2. Modelo cinético de la etapa de iniciación

El mecanismo de reacción propuesto por Iglesia [38] y aceptado por numerosos investigadores [39,48,49,51,72] incluye 6 etapas (expresiones (2.1)-(2.6)) con sus correspondientes constantes cinéticas (o de equilibrio), a las que habría que añadir la asociada a la, recientemente estudiada, inhibición de MA [51], pero no incluye la etapa que determina la pérdida de centros activos y la desactivación del catalizador. Es muy complejo, por tanto, modelar la cinética de carbonilación incluyendo la desactivación, no sólo porque hay muchas constantes cinéticas a ajustar sino porque no está claro aún el mecanismo de desactivación de la H-MOR.

Con el objetivo de avanzar en el desarrollo de este modelo, se decidió estudiar las reacciones elementales que comprenden la etapa de iniciación del mecanismo de Iglesia, es decir, la adsorción disociativa del DME sobre los centros ácidos de la H-MOR.

El protocolo experimental seguido fue análogo al empleado para determinar la fluidodinámica de la planta de síntesis, con la diferencia de que en este caso se cargó en el reactor una muestra de H-MOR (0.67 g) y se monitorizó también la señal de MeOH (el cual se genera como consecuencia de la adsorción de DME sobre la zeolita), de tal modo que en el espectrómetro de masas se observa un *valle* en la señal de DME más prolongado que en el caso anterior que, por un lado, es debido al propio desplazamiento del argón inicialmente confinado en el reactor (según se vio para el caso sin catalizador) y, por otro, a la propia adsorción del DME sobre la mordenita, lo que provoca que durante unos minutos no se registre señal alguna de DME mediante MS, hasta que la H-MOR se satura y ésta vuelve a restablecerse (ver **Figura 3.9**). De las dos contribuciones del *valle*, la asociada a la fluidodinámica de la planta, es posible descontarla puesto que ya se conoce el comportamiento de los gases en ausencia de reacción, de tal manera que es posible determinar la duración real de la adsorción de DME (fase de iniciación en la reacción de carbonilación).

El mecanismo de reacción considerado para esta fase de iniciación está inspirado en la etapa elemental nº 3 propuesta por Iglesia y colaboradores [38] para el mecanismo de la reacción de carbonilación de DME, donde el DME se adsorbe disociativamente sobre la zeolita reaccionando con los centros ácidos X, produciendo MeOH y grupos metilo (expresiones (3.3) y (3.4)). Se ha considerado,

además, que el MeOH producido también puede reaccionar, a su vez, con los protones que quedan disponibles en la H-MOR, de acuerdo con Boronat y colaboradores [48], dando lugar a agua y grupos metilo (3.5). En base a la ausencia de agua observada durante los ensayos realizados, se propone que ésta queda rápidamente adsorbida sobre la zeolita en otros centros diferentes, Y (centros de enlace por los que compite con el CO, según Iglesia [38]), de acuerdo con (3.5). Por su parte, el DME puede hidratarse a MeOH mediante reacción con el agua adsorbida previamente según (3.6).

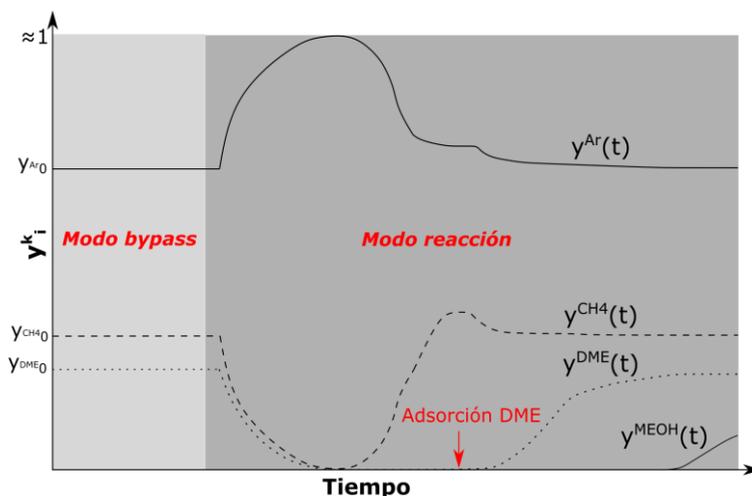
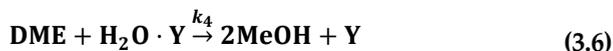


Figura 3.9. Curvas típicas en ensayos de iniciación con H-MOR



Con base en este mecanismo, se plantearon las ecuaciones de balance de materia

siguientes:

$$[X] = [X_T] - [DME \cdot X] - [CH_3 \cdot X] \quad (3.7)$$

$$[Y] = [Y_T] - [H_2O \cdot Y] \quad (3.8)$$

$$\frac{d[DME \cdot X]}{dt} = k'_1 \cdot y_{DME} \cdot [X] - k_2 \cdot [DME \cdot X] \quad (3.9)$$

$$\frac{d[CH_3 \cdot X]}{dt} = k_2 \cdot [DME \cdot X] + k'_3 \cdot y_{MeOH} \cdot [X] \quad (3.10)$$

$$\frac{d[H_2O \cdot Y]}{dt} = k'_3 \cdot y_{MeOH} \cdot [Y] - k'_4 \cdot y_{DME} \cdot [H_2O \cdot Y] \quad (3.11)$$

$$(-r_{DME}) = k'_1 \cdot y_{DME} \cdot [X] + k'_4 \cdot y_{DME} \cdot [H_2O \cdot Y] \quad (3.12)$$

$$r_{MeOH} = k_2 \cdot [DME \cdot X] - k'_3 \cdot y_{MeOH} \cdot [X] + 2 \cdot k'_4 \cdot y_{DME} \cdot [H_2O \cdot Y] \quad (3.13)$$

donde:

- $[X]$ (mmol/g): concentración de centros libres tipo X en cada instante (asociados a la adsorción de DME y MeOH).
- $[X_T]$ (mmol/g): concentración total de centros libres tipo X.
- $[Y]$ (mmol/g): concentración de centros libres tipo Y en cada instante (asociados a la adsorción del agua).
- $[Y_T]$ (mmol/g): concentración total de centros libres tipo Y.
- $[DME \cdot X]$ (mmol/g): concentración de DME adsorbido en cada instante.
- $[CH_3 \cdot X]$ (mmol/g): concentración de especies metilo adsorbidas en cada instante.
- $[H_2O \cdot Y]$ (mmol/g): concentración de agua adsorbida en cada instante.
- $(-r_{DME})$ (mmol/g·min): velocidad de consumo de DME.
- (r_{MeOH}) (mmol/g·min): velocidad de formación de MeOH.

- $k'_i(\text{min}^{-1}) = k_i \cdot P$, siendo k_i y P la constante cinética de la etapa elemental i ($\text{min}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) y la presión total del sistema (bar), respectivamente.

Además, es preciso tener en cuenta las ecuaciones de balance (3.1) y (3.2) vistas anteriormente para los tramos donde no se produce reacción química (tramos anterior y posterior al reactor, el MS -con su constante de tiempo obtenida en el ajuste previo-, así como en los dos lechos de SiC entre los que se encuentra el lecho catalítico).

Por su parte, en el tramo correspondiente donde se produce la adsorción de DME, se debe tener en cuenta la variación en el caudal molar total, según la siguiente expresión:

$$\mathbf{FM}_i = \mathbf{FM}_{i-1} + \mathbf{m}_{\text{H-MOR},i} \cdot [\mathbf{r}_{\text{MeOH}} - (-\mathbf{r}_{\text{DME}})] \quad (3.14)$$

siendo:

- $\mathbf{FM}_i(\text{mmol}/\text{min})$: caudal molar total que sale de la celda i -ésima.
- $\mathbf{FM}_{i-1}(\text{mmol}/\text{min})$: caudal molar total que entra en la celda i -ésima.
- $\mathbf{m}_{\text{H-MOR},i}(\text{g})$: masa de mordenita presente en la celda i -ésima supuesta una distribución uniforme (es decir, masa total de catalizador entre el número total de celdas en que se subdivide el lecho catalítico).

Para los componentes inertes de la alimentación (Ar y CH_4) que llegan al lecho catalítico se ha de cumplir:

$$\frac{dy_i^k}{dt} = \frac{\mathbf{FM}_{i-1} \cdot y_{i-1}^k - \mathbf{FM}_i \cdot y_i^k}{N_{T,i}} \quad (3.15)$$

donde:

- $N_{T,i}$: número total de moles presentes en la celda i -ésima, supuesta distribución uniforme en todo el subsistema (por tanto, será igual al número total de moles presente en el subsistema considerado dividido entre el número de celdas que lo componen).

Mientras que para el reactivo y el producto de la reacción se cumple, respectivamente:

$$\frac{dy_i^{\text{DME}}}{dt} = \frac{FM_{i-1} \cdot y_{i-1}^{\text{DME}} - FM_i \cdot y_i^{\text{DME}} - (-r_{\text{DME}}) \cdot m_{\text{H-MOR},i}}{N_{T,i}} \quad (3.16)$$

$$\frac{dy_i^{\text{MeOH}}}{dt} = \frac{FM_{i-1} \cdot y_{i-1}^{\text{MeOH}} - FM_i \cdot y_i^{\text{MeOH}} + r_{\text{MeOH}} \cdot m_{\text{H-MOR},i}}{N_{T,i}} \quad (3.17)$$

Finalmente, estas expresiones se implementaron en el programa de ajuste por mínimos cuadrados desarrollado bajo entorno MATLAB para el caso en que hay presentes 0.67 g de H-MOR en el reactor y, con los resultados experimentales obtenidos del ensayo de iniciación con DME, se trató de hallar los valores de las constantes cinéticas k'_1 , k_2 , k'_3 y k'_4 y, por ende, los de k_1 , k_3 y k_4 para los que se obtenía el mejor ajuste posible.

3.2.3. Otros catalizadores ensayados

Durante los ensayos de carbonilación llevados a cabo en el marco de la presente investigación se emplearon, de forma puntual, otras zeolitas además de la descrita anteriormente para determinar sus rendimientos catalíticos en la carbonilación de DME. Así, se probaron mordenitas con ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diferentes (Clariant, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 14, 20$ y 40), una ferrierita en forma amónica ($\text{NH}_4\text{-FER}$, Zeolyst, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$) y otra tipo ZSM35 en forma ácida (H-ZSM35 , ACS Material, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$). Estas zeolitas se sometieron al mismo procedimiento de preparación y carga en el reactor que el anteriormente descrito, con la única salvedad de la $\text{NH}_4\text{-FER}$, cuyo tiempo de calcinación en mufla se prolongó hasta las 6 horas para asegurar que se convirtiera a la forma ácida correspondiente antes de ensayarla (H-FER).

Las condiciones de operación asociadas a estos ensayos con zeolitas alternativas se recogen en la **Tabla 3.5**.

3.2.4. Ensayos de regeneración de H-MOR

En las pruebas de laboratorio donde se quería conocer la capacidad de regeneración de la H-MOR, se realizó el procedimiento que a continuación se describe.

Tras la finalización del ensayo de carbonilación de DME¹⁰, se cortó la alimentación al mismo tiempo que se despresurizó el reactor lentamente hasta presión atmosférica para facilitar la desorción de los diferentes compuestos adsorbidos en la muestra de H-MOR durante la reacción; barriéndose el reactor con Ar (50 NmL/min) hasta que los equipos de análisis confirmaron la ausencia de productos distintos al gas inerte. Tras esto, se pasó a aumentar la temperatura hasta 350 °C (a una velocidad de 4 °C/min) bajo flujo de Ar, manteniéndose el reactor en estas condiciones hasta que, de nuevo, desaparecieron todos los compuestos detectados tanto por GC como por MS y sólo se observaba Ar. Una vez finalizó esta segunda etapa de desorción, se pasó a sustituir el Ar por el gas de regeneración, el cual era bien aire sintético, bien aire diluido. En el primer caso, se alimentaron desde un MFC 64 NmL/min de aire sintético (Air Liquide, 80% v/v N₂, 20% v/v O₂); mientras que en el segundo se alimentó, por un lado, aire sintético y, por otro, argón de tal forma que la concentración volumétrica de oxígeno en la mezcla fuera del 5% y el caudal total alimentado de gas de regeneración fuera de 64 NmL/min.

La regeneración se monitorizó tanto por GC como por MS, analizando las cantidades de CO₂, CO y agua producidos. En el momento que se observó que dichos compuestos desaparecieron, se pasó a aumentar la temperatura hasta los 500 °C (a razón de 4 °C/min), manteniendo estas nuevas condiciones hasta que, de nuevo, se observaba que desaparecían las señales de los productos de combustión generados durante el proceso de reactivación¹¹.

Finalizado el tratamiento, se cortó la alimentación de gas de regeneración y se pasó a barrer el reactor, a la temperatura de 500 °C, con Ar durante 10 horas para eliminar cualquier rastro de humedad de la muestra de zeolita. Transcurrido este tiempo, se pasó a acondicionar el reactor para un nuevo ensayo con la muestra regenerada, para lo cual se enfrió y presurizó el reactor hasta las condiciones de operación de dicho ensayo (ver **Tabla 3.6**), repitiendo el procedimiento anteriormente descrito para el *bypass* y para la reacción.

¹⁰ Se consideró finalizado una vez que la productividad de MA decayó un 50% respecto del valor máximo obtenido tras el periodo de inducción (ver **Figura 2.2**).

¹¹ En el primer ensayo de regeneración con aire diluido que se realizó y, llegado a este punto, se pasó a aumentar la concentración de O₂ paulatinamente al 7%, 9%, 11% y 20% manteniéndose la temperatura en 500 °C, no detectándose en ninguno de estos casos más productos de combustión, por lo que se confirmó que con un 5% v/v de O₂ era suficiente para quemar todo el coque posible, motivo por el cual no se volvió a repetir este procedimiento.

3.2.5. Determinación de la acidez del catalizador

Para la determinación de la acidez de las muestras de zeolita se empleó el procedimiento de valoración o titración conductimétrica. Este método se basa en neutralizar los protones presentes en la estructura de la H-MOR mediante una base fuerte, como es el hidróxido sódico.

La titración conductimétrica fue utilizada por primera vez para la determinación de los centros ácidos de Brönsted en una H-MOR por Crocker y colaboradores [120] y posteriormente por Zanjanchi y Mohammadi [121]. Si bien es cierto que otras técnicas para la determinación de la acidez en catalizadores ácidos tales como las espectroscopías infrarroja o de resonancia magnética nuclear (IR y NMR por sus siglas en inglés); así como la desorción programada por temperatura de bases adsorbidas (como el amoníaco o la piridina -NH₃-TPD y Py-TPD, respectivamente-) son las más empleadas por su capacidad para proporcionar información más detallada acerca de la fuerza, concentración y distribución de los centros ácidos presentes en la estructura del catalizador, el método de titración conductimétrica permite determinar de una forma sencilla y fiable la concentración de centros ácidos accesibles en la mordenita [120], lo cual es suficiente para el propósito que se persigue en este trabajo, como se verá más adelante.

El procedimiento seguido para la determinación de la acidez de las muestras de zeolitas analizadas fue el que a continuación se describe.

Primeramente, la muestra de H-MOR a analizar se descargó del reactor y se separó, en su caso, del SiC mediante tamizado. Seguidamente, se sometió a un secado a 110 °C en horno de mufla durante 3 horas, tras lo cual se pesó y se disolvió en 100 mL de agua desionizada con agitación continua. Para la titración se empleó como base NaOH (GlobalChem, 0.1N±0.0002/20°C), la cual se fue añadiendo desde una bureta en alícuotas de 0.2 mL a intervalos de 1 minuto con agitación en continuo, tiempo suficiente para que las lecturas del conductímetro sumergido en la disolución (Crison 524, con lecturas normalizadas a 20 °C y previamente calibrado mediante un patrón de KOH) se estabilizaran.

Las adiciones de la base continuaron más allá del punto de equivalencia para minimizar los errores de cuantificación. Por su parte, las medidas de conductancia se corrigieron por aumento del volumen de solución multiplicándolas por el factor $(V+v)/V$, tal como se recomienda en la literatura especializada [122]; donde V es el volumen inicial de la solución (100 mL) y v es el volumen de NaOH añadido (mL).

Las lecturas de conductancia corregidas (en μS) se representaron frente al volumen de NaOH añadido (mL), obteniéndose una curva típica de valoración. La determinación del punto de equivalencia (esto es, el volumen de NaOH añadido con el cual se neutralizan todos los centros ácidos de Brönsted accesibles en la H-MOR) se llevó a cabo analíticamente mediante la obtención del punto de corte de las rectas obtenidas a partir de las correspondientes regresiones lineales de los 6 puntos más alejados, por delante y por detrás, de dicho punto de equivalencia.

Obtenido el punto final de la valoración y asumiendo que la neutralización ocurre de acuerdo con (3.18), donde 1 mol de NaOH neutraliza 1 mol de protones [120,121]:



la acidez de la muestra (expresada en mmol/g) se determina mediante la expresión (3.19):

$$[\text{H}^+] = \frac{V_{ep} \cdot M}{m} \quad (3.19)$$

Donde V_{ep} es el punto de equivalencia obtenido (mL), M es la molaridad de NaOH (mmol/mL), la cual coincide en valor en este caso con la normalidad, y m es la masa de muestra analizada (g).

3.2.6. Programa experimental en carbonilación de DME

Para los ensayos de carbonilación de DME se definieron unas condiciones de operación de referencia (caso base) correspondientes a las del ensayo *HM13-01* (ver **Tabla 3.2**). La presión parcial de CO de dicho caso base ($P_{\text{CO}}=7.2$ bar) se tomó a partir de las condiciones ensayadas por otros investigadores [6,118]; mientras que la relación CO/DME=10 (igualmente empleada en otros estudios [3,4]) se escogió debido a que se ha demostrado que, en el proceso de hidrocarbonilación de DME, no se consigue un beneficio significativo cuando se trabaja a altas conversiones por paso de DME (es decir, a altas relaciones CO/DME) debido a las mayores necesidades de consumo energético que tendría la planta [11].

Por su parte, aunque en la mayor parte de la literatura se trabaja, en carbonilación de DME, a temperaturas comprendidas entre los 200 y 220 °C [3,4,6,54,55], y tras un

estudio del efecto de la temperatura en la actividad y estabilidad del catalizador a temperaturas comprendidas entre 170 y 240 °C (ver **Tabla 3.1**) para los siguientes ensayos se escogió el valor de 170 °C (valores próximos a éste han sido empleados por otros autores [5,38,50,51]) por ser aquella que permite mantener una productividad de MA más estable durante el tiempo de reacción, dado que no se favorecen tanto las reacciones secundarias de formación de coque sobre el catalizador. Otro motivo para optar a operar a bajas temperaturas radica en el hecho de que cuanto mayor es la temperatura de operación en la carbonilación de DME, mayor es la proporción de coque *duro* respecto al total depositado sobre la superficie de la zeolita; mientras que a bajas temperaturas prevalece el denominado coque *blando*, siendo este último más fácil de eliminar durante el proceso de regeneración del catalizador¹².

Por su parte, un estudio realizado en Aspen Plus® sobre la variación de la energía libre de Gibbs estándar (ΔG^0) con la temperatura confirmó que esta reacción está claramente favorecida desde el punto de vista termodinámico a temperaturas incluso de 500 °C, dada su alta exotermicidad (-117 kJ/mol¹³), tal como muestra la **Figura 3.10**, lo que indica que la reacción de carbonilación no está limitada por el equilibrio.

¹² Las denominaciones coque *blando* (o *hard coke*) y coque *duro* (o *soft coke*) son comúnmente empleadas en la literatura sobre zeolitas para distinguir dos tipologías de coque que difieren por su composición relativa H/C, la cual puede determinarse mediante análisis de oxidación programada por temperatura (*Temperature-programmed oxidation*, TPO). Así, el coque *duro* está asociado a compuestos poliaromáticos que presentan una baja relación H/C y que, por lo tanto, son difíciles de eliminar mediante oxidación. Por su parte, el coque *blando* está constituido por especies hidrocarbonadas con un mayor contenido en hidrógeno siendo, en consecuencia, más fáciles de oxidar en un proceso regenerativo [127].

¹³ Fuente: Base de datos de compuestos de Aspen Plus®.

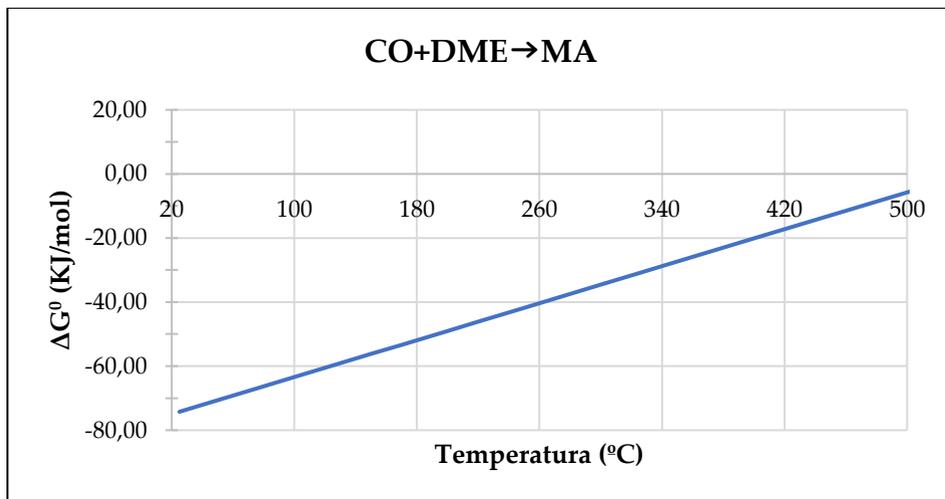


Figura 3.10. Carbonilación de DME (ΔG^0 vs T)

Sobre el citado caso base, y de cara a investigar la cinética de la reacción, según el objetivo específico 1 propuesto en esta tesis y más concretamente el objetivo 1.1 (ver sección 1.3), se trabajó con varios niveles de P_{CO} (3,6, 14,4, 21,6 y 28,8 bar, correspondiendo, respectivamente, a la mitad, doble, triple y cuádruple de la P_{CO} del caso base). En cuanto a la relación $CO/DME=10$ del ensayo de referencia, este valor pivotó sobre dos niveles inferiores (2 y 5) y tres superiores (15, 30 y 50). Para poder variar este parámetro, se modificaron los caudales de alimentación de CO y DME según las necesidades de cada ensayo teniendo en cuenta los rangos de operación de los MFC's utilizados.

La **Tabla 3.2** resume las condiciones de operación de los ensayos de carbonilación variando la P_{CO} y la relación CO/DME .

Tabla 3.1. Ensayos de carbonilación (variando la temperatura)

Ensayo	Caudales (NmL/min)					Condiciones operación				
	N ₂	CO	DME	CH ₄	Total	m _{H₂} -MOR (g)	P _{CO} (bar)	Ratio CO/DME	P(bar)	T(°C)
HM3-04	12	30	3	6	51	0.5	7.1	10	12.1	240
HM1-01	12	30	3	6	51	0.5	7.1	10	12.1	220
HM6-01	12	30	3	6	51	0.5	7.1	10	12.1	200
HM7-07	12	30	3	6	51	0.5	7.1	10	12.1	170

Siguiendo con el objetivo específico 1.1, se llevaron a cabo una serie de ensayos conducentes a determinar el posible efecto del H₂ en la reacción de carbonilación de DME, aspecto importante si se tiene en cuenta que, de tener un efecto negativo, ello implicaría el tener que eliminarlo del gas de síntesis entrante al reactor de carbonilación y tener que alimentarlo aguas abajo en la entrada a la etapa de hidrogenación, lo que aumentaría los costes de la instalación de forma significativa. A pesar de que en la literatura ya se ha tratado este aspecto, los resultados obtenidos por varios investigadores han sido contrapuestos [6,55,56], motivo por el cual se decidió realizar los siguientes ensayos con el objetivo de aclarar el posible efecto perjudicial del H₂.

Las relaciones H₂/CO estudiadas han sido 0.25, 0.50, 0.75, 1, 1.5 y 2 (la mayor relación asumida en el diseño conceptual previo fue de 1.57 [11]), además de un ensayo de control en ausencia de H₂ al objeto de poder establecer una comparativa entre todos los casos. Para todos los experimentos se mantuvieron constantes tanto la P_{CO} (7.2 bar) como la relación CO/DME (10), de acuerdo con las condiciones del caso base anteriormente definido. El resto de condiciones de operación de estos experimentos se detallan en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.2. Ensayos de carbonilación (variando P_{CO} y ratio CO/DME)

Ensayo	Caudales (NmL/min)					Condiciones operación				
	N ₂	CO	DME	CH ₄	Total	m _{H-MOR} (g)	P _{CO} (bar)	Ratio CO/DME	P(bar)	T(°C)
HM15-07	12	200	100	6	318	2.00	28.8	2	45.8	170
HM15-13	12	40	20	6	78	2.00	14.4	2	28	170
HM15-12	12	40	20	6	78	2.00	7.2	2	14	170
HM15-06	12	200	40	6	258	2.00	28.8	5	37.2	170
HM15-05	12	200	20	6	238	2.00	28.8	10	34.3	170
HM15-09	12	40	4	6	62	2.00	21.6	10	33.5	170
HM13-02	12	40	4	6	62	2.00	14.4	10	22.2	170
HM13-01	12	40	4	6	62	2.00	7.2	10	11.1	170
HM15-08	12	40	4	6	62	2.00	3.6	10	5.6	170
HM15-04	12	200	13.33	6	231.33	2.00	28.8	15	33.3	170
HM15-03	12	200	6.67	6	224.67	2.00	28.8	30	32.4	170
HM15-10	12	120	4	6	142	2.00	14.4	30	17	170
HM15-11	12	120	4	6	142	2.00	7.2	30	8.5	170
HM15-01	12	200	4	6	222	2.00	28.8	50	32	170

Tabla 3.3. Ensayos de carbonilación (efecto de la presencia de H₂)

Ensayo	Caudales (NmL/min)					Condiciones operación				
	Ar	H ₂	CO	DME	Total	m ^{H-MOR} (g)	P _{CO} (bar)	Ratio H ₂ /CO	P(bar)	T(°C)
Carb_H-01	86	0	40	4	130	0.67	7.2	0	23.5	170
Carb_H-02	76	10	40	4	130	0.67	7.2	0.25	23.5	170
Carb_H-03	66	20	40	4	130	0.67	7.2	0.50	23.5	170
Carb_H-04	56	30	40	4	130	0.67	7.2	0.75	23.5	170
Carb_H-05	46	40	40	4	130	0.67	7.2	1	23.5	170
Carb_H-06	26	60	40	4	130	0.67	7.2	1.5	23.5	170
Carb_H-07	12	80	40	4	136	0.67	7.2	2	24.5	170

Ensayos de iniciación

Como ya se comentó anteriormente, de cara a simplificar el estudio de la cinética de reacción, se llevó a cabo un ensayo alimentando solamente DME e inertes al reactor de carbonilación bajo las mismas condiciones que el caso base (esto es, utilizando la misma presión parcial de DME -0.72 bar-, ensayo Carb_ini_02, ver **Tabla 3.4**) para estudiar el comportamiento del reactivo durante el proceso de adsorción que tiene lugar tras su puesta en contacto con el lecho de catalizador. Para descartar los efectos asociados a la dinámica de la planta, se realizó un ensayo sin lecho catalítico en idénticas condiciones (ensayo Carb_ini_01, ver **Tabla 3.4**).

Finalmente, dentro del estudio de la fase de iniciación, también se realizó un ensayo consistente en intentar reducir o eliminar el periodo de inducción mediante una saturación previa de la H-MOR con DME, de tal manera que desde el principio de la reacción de carbonilación, el catalizador ya exhiba su máxima actividad catalítica, lo que desde el punto de vista del proceso industrial permitiría reducir los tiempos

de operación. Para ello, se realizó un experimento donde, en primer lugar, se alimentó solamente DME e inertes (ensayo Carb_ini_03, ver **Tabla 3.4**) monitorizándose la producción de MeOH hasta que llegara a su punto mínimo¹⁴, momento que indicaría la finalización de la saturación de la H-MOR. Tras esto, se pasó a inertizar el reactor para pasar a cambiar la alimentación por la correspondiente a las condiciones del caso base. Una vez se comprobó que la composición de la alimentación era estable, se pasó a alimentar el reactor, iniciándose, así, el ensayo Carb_ini_04 (ver **Tabla 3.4**).

Tabla 3.4. Ensayos de iniciación

Ensayo	Caudales (NmL/min)					Condiciones operación			
	Ar	CO	DME	CH ₄	Total	m _{H-MOR} (g)	P _{DME} (bar)	P (bar)	T (°C)
Carb_ini_01	52	0	4	6	62	~15	0.72	11.1	170
Carb_ini_02	52	0	4	6	62	0.67	0.72	11.1	170
Carb_ini_03	52	0	4	6	62	2.00	0.72	11.1	170
Carb_ini_04	12	40	4	6	62	2.00	0.72	11.1	170

Ensayos con otras zeolitas

Tal como se describió en el objetivo específico 1.2, una de las metas propuestas en esta tesis fue la de seleccionar un catalizador económicamente asequible para la etapa de carbonilación de DME. Para ello, se ensayaron diferentes tipologías de zeolitas disponibles comercialmente con el fin de determinar la más adecuada para el diseño de proceso considerado en este estudio. Tras la correspondiente revisión

¹⁴ La productividad de MeOH con el tiempo durante la carbonilación de DME tiene un comportamiento típico en forma de U consistente en una primera formación durante la fase de saturación de la H-MOR. Finalizada la saturación, la velocidad de formación de MeOH comienza a decaer durante el periodo de inducción hasta un valor mínimo (que coincide con el máximo en la velocidad de formación de MA), para volver a subir posteriormente como consecuencia de la hidratación de DME con el agua formada durante la coquización del catalizador [70,92].

¹⁵ El reactor se llenó completamente de SiC.

del estado del arte (ver sección 2.1), se llegó a la conclusión de que, para esta reacción, es imprescindible que la zeolita disponga de canales tipo 8MR, puesto que son especialmente selectivos para la carbonilación de DME; mientras que, de cara a tener una estabilidad adecuada, es deseable que el resto de canales de su estructura sea de un tamaño contenido (lo suficientemente grandes como para permitir la difusión de reactivos y productos hacia y desde los 8MR y lo suficientemente pequeños como para impedir el acomodo de moléculas voluminosas precursoras de coque), como los canales tipo 10MR. Un tipo de zeolita comercial ensayado que cumple estos requisitos es la ferrierita (H-FER), la cual ha sido utilizada previamente por Bae y colaboradores en carbonilación de DME con buenos resultados [91]. Otra zeolita ensayada, perteneciente a la familia de la ferrierita (y, por tanto, con el mismo sistema de canales 8MR y 10MR), es la H-ZSM35. El considerarla como una zeolita candidata para catalizar la reacción de carbonilación de DME vino motivada por ser, según un estudio reciente, muy prometedora por su similar actividad y superior estabilidad con respecto a la mordenita [92]. También se probaron otras mordenitas con diferentes ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (14, 20 y 40) dado que es sabido que la concentración de centros ácidos de Brönsted y su distribución en la estructura de la zeolita juega un papel clave en la actividad catalítica [42,75,78,123].

Todas estas zeolitas se ensayaron bajo las condiciones de operación del caso base con el objeto de comparar su comportamiento con respecto a la H-MOR de referencia ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$). Para el caso de la H-ZSM35, se operó con una menor masa de catalizador debido a la escasa cantidad de muestra disponible. Esta zeolita se ensayó también a 220 °C dada la menor actividad que presentaba a 170 °C junto con su mayor estabilidad respecto de la H-MOR (como se verá en el siguiente capítulo), con el objetivo de comprobar hasta qué punto se podía aumentar la productividad de MA con este catalizador. La **Tabla 3.5** resume las condiciones de operación de estos ensayos.

Tabla 3.5. Ensayos de carbonilación con zeolitas alternativas

Ensayo	Caudales (NmL/min)					Condiciones operación						
	N ₂	CO	DME	CH ₄	Total	m (g)	Tipo muestra	P _{CO} (bar)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Ratio CO/DME	P (bar)	T (°C)
HCZM-14	12	40	4	6	62	2.00	H-MOR	7.2	14	10	11.1	170
HCZM-20	12	40	4	6	62	2.00	H-MOR	7.2	20	10	11.1	170
HCZM-40	12	40	4	6	62	2.00	H-MOR	7.2	40	10	11.1	170
HCP914-C	12	40	4	6	62	2.00	H-FER ¹⁶	7.2	20	10	11.1	170
HZSM-35-01	12	40	4	6	62	0.67	H-ZSM35	7.2	30	10	11.1	170
HZSM35-02	12	40	4	6	62	0.67	H-ZSM35	7.2	30	10	11.1	220

Ensayos de regeneración

Finalmente, de acuerdo con el objetivo específico 1.3 definido en esta tesis, se realizaron una serie de ensayos para comprobar la capacidad regenerativa de la H-MOR tras sucesivas regeneraciones. Para ello, y basándonos en un estudio similar previo donde se emplea un método regenerativo consistente en una oxidación del coque en dos etapas (baja y alta temperatura) [90], tras desactivarse el catalizador, se pasó a regenerarlo con aire diluido hasta en tres ocasiones sucesivas, siguiendo la metodología detallada en la sección 3.2.4. Adicionalmente, y en vista de la escasa utilidad práctica de este método a escala industrial por su alto coste, se optó por tratar de regenerar la H-MOR con un gas que recrea la composición del aire atmosférico (aire sintético). A diferencia del anterior, este método de reactivación sí sería abordable económicamente a gran escala. La **Tabla 3.6** resume las condiciones de operación ensayadas, las cuales corresponden a las del caso base ya definido para la carbonilación de DME.

¹⁶ Tras calcinación de la correspondiente forma amónica que se recibió.

Tabla 3.6. Ensayos de carbonilación (regeneración de H-MOR)

Ensayo	Caudales (NmL/min)				Condiciones operación					
	Ar	CO	DME	Total	m _{H-MOR} (g)	P _{CO} (bar)	Ratio CO/DME	P(bar)	T(°C)	Observaciones
Carb_reg-01	18	40	4	62	0.67	7.2	10	11.1	170	Muestra fresca (I)
Carb_reg-02	18	40	4	62	0.67	7.2	10	11.1	170	Tras 1ª regeneración (5% O ₂)
Carb_reg-03	18	40	4	62	0.67	7.2	10	11.1	170	Tras 2ª regeneración (5% O ₂)
Carb_reg-04	18	40	4	62	0.67	7.2	10	11.1	170	Tras 3ª regeneración (5% O ₂)
Carb_reg-05	18	40	4	62	0.67	7.2	10	11.1	170	Muestra fresca (II)
Carb_reg-06	18	40	4	62	0.67	7.2	10	11.1	170	Tras regeneración (Aire puro)

3.3. Metodología en hidrogenación de MA

3.3.1. Materiales y protocolo de preparación del catalizador

Al igual que la carbonilación, la reacción de hidrogenación transcurrió en fase gas. Sin embargo, dado que algunos compuestos empleados para esta etapa (MA, EA, MeOH y EtOH) son líquidos a temperatura ambiente, los experimentos de hidrogenación consistieron en impulsar, mediante una bomba HPLC, una corriente líquida de composición variable (dependiendo de las condiciones de operación) desde un depósito de acero inoxidable presurizado a unos 5 bar para evitar la formación de burbujas (dado que dichos compuestos son volátiles). Esta corriente se enviaba al precalentador, donde se evaporaba y mezclaba con el resto de compuestos alimentados en fase gas a través de sus correspondientes MFC's. De esta forma, se preparaba la alimentación gaseosa que iría al reactor de

hidrogenación.

La corriente líquida alimentada podía consistir bien en MA puro (Sigma-Aldrich, 99.5% v/v), o bien mezclas de éste con EA (Panreac, 99.8% v/v), MeOH (GlobalChem, 99.8% v/v) y/o EtOH (Panreac, 99.8% v/v). Dichas mezclas se realizaban en el propio laboratorio mediante la preparación de una solución de unos 500 mL con las proporciones necesarias de cada compuesto, según las condiciones requeridas en el ensayo a realizar, mediante el empleo de pipetas de precisión para medir los diferentes volúmenes. La composición de la mezcla líquida se calculaba de tal manera que, en fase gaseosa, tuviera la composición en % molar deseada, para lo cual fue necesario tener en cuenta los pesos moleculares de cada compuesto, así como sus respectivas densidades en fase líquida, de acuerdo con la expresión (3.20):

$$x_i = \frac{Q_{l,i}}{\sum_i Q_{l,i}} = \frac{\left(\frac{Q_{g,i}}{22400}\right) \cdot \frac{PM_i}{\rho_i}}{\sum_i \left[\left(\frac{Q_{g,i}}{22400}\right) \cdot \frac{PM_i}{\rho_i}\right]} \quad (3.20)$$

donde:

- x_i : es la fracción volumétrica del componente i en la mezcla líquida a preparar.
- $Q_{l,i}$ (mL/min): es el caudal volumétrico del componente i de la mezcla alimentado en fase líquida.
- $Q_{g,i}$ (NmL/min): es el caudal volumétrico del componente i de la mezcla que se desea alimentar en fase gaseosa.
- PM_i (g/mol): es el peso molecular del componente i .
- ρ_i (g/mL): es la densidad del componente i en fase líquida.

De esta forma, cuando se alimentaba con la correspondiente bomba (previamente calibrada) un caudal conocido de la mezcla líquida, quedaban perfectamente definidos los caudales de cada uno de los componentes que se estaban introduciendo en el sistema.

El resto de la alimentación (fase gaseosa) consistió en H_2 , N_2 , y CH_4 , además de (dependiendo del ensayo) CO_2 (Air Liquide, 99.999% v/v), CO y DME, cuyos proveedores y purezas respectivas ya se detallaron en la sección anterior.

Por lo que respecta al catalizador empleado para estos ensayos, se trata de un

catalizador con base de cobre (Cu/ZnO, Cu/Zn=1/1) sintetizado en los laboratorios de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla. El sólido que se obtiene tras el proceso de fabricación no es directamente utilizable dado que se presenta en forma de un polvo muy fino que podría dañar el GC. Es por ello por lo que se hizo necesario someterlo a un procedimiento de granulado (300-500 μm), tal como el descrito en la sección anterior para la H-MOR, con la diferencia de que en este caso se utilizó una prensa hidráulica de mayor tamaño dada la mayor presión necesaria para compactar este sólido (por encima de 25 t). En la **Figura 3.11** puede observarse el aspecto del catalizador de hidrogenación una vez preparado.

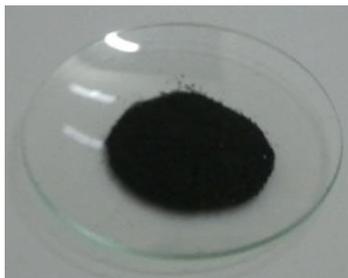


Figura 3.11. Muestra de Cu/ZnO granulada

Una vez granulado a un tamaño comprendido entre 300 y 500 micras, se procedía a mezclar una muestra con SiC en proporción másica 1/7 y cargarlo en el reactor (centrado en éste y teniendo un lecho de SiC tanto aguas arriba como abajo del lecho catalítico para favorecer la transferencia de calor). Dicho reactor es el mismo que el descrito en la sección anterior para la carbonilación de DME. Previo al lanzamiento de cada ensayo, cada muestra fresca de catalizador de Cu/ZnO hubo que reducirla previamente para convertir los óxidos correspondientes en especies activas para la reacción de hidrogenación. Para ello, se sometió al sólido a un proceso de reducción consistente en un barrido con H_2 (75 NmL/min) a la vez que se calentaba el reactor desde temperatura ambiente hasta 300 $^{\circ}\text{C}$ a razón de 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La evolución del proceso de reducción se monitorizó mediante cromatografía, analizando la cantidad de agua producida durante el mismo. Se dio por finalizada la reducción en el momento que se verificaba la inexistencia de agua (unas 10 horas).

Tras esto, el catalizador se sometía a un barrido con N_2 e inertización del reactor para, finalizado el *bypass*, posteriormente, pasar a introducir las alimentaciones

líquida y gaseosa al reactor y comenzar la prueba correspondiente.

Los gases procedentes del reactor se analizaron mediante cromatografía exclusivamente, no siendo posible en este caso utilizar el analizador de masas debido a la cantidad de productos presentes en la corriente de salida del reactor, lo que provocaba una interferencia importante entre los diferentes picos de fragmentación.

3.3.2. Programa experimental en hidrogenación de MA

Según el objetivo específico 2.1 definido en la sección 1.3 y orientado a obtener datos cinéticos relevantes para el desarrollo del diseño conceptual del proceso aquí considerado, se llevaron a cabo una serie de ensayos de hidrogenación consistentes, en primer lugar, en variar el ratio H_2/MA entre 10 y 30 a una temperatura de 220 °C, valores que entran dentro de los habitualmente empleados en la literatura [55,114,116,117,124]. Para esta temperatura, puede verse como la reacción principal de hidrogenación de MA no está termodinámicamente favorecida, aumentando su energía libre de Gibbs asociada con la temperatura, debido a su carácter ligeramente exotérmico (-24 kJ/mol). Igualmente es exotérmica la reacción secundaria de hidrogenación de EA (-25.4 kJ/mol)¹⁷ que, como puede observarse en la **Figura 3.12**, presenta una evolución de la energía libre de Gibbs con la temperatura prácticamente paralela a la de la reacción principal. Finalmente, la temperatura tiene un efecto menor en la reacción de transesterificación de MA, haciéndose algo más favorable con el aumento de temperatura como consecuencia de su ligero carácter endotérmico. Estos datos termodinámicos indican que la reacción de hidrogenación así como las reacciones secundarias que se producen están limitadas por el equilibrio.

¹⁷ Fuente: Base de datos de compuestos de Aspen Plus®.

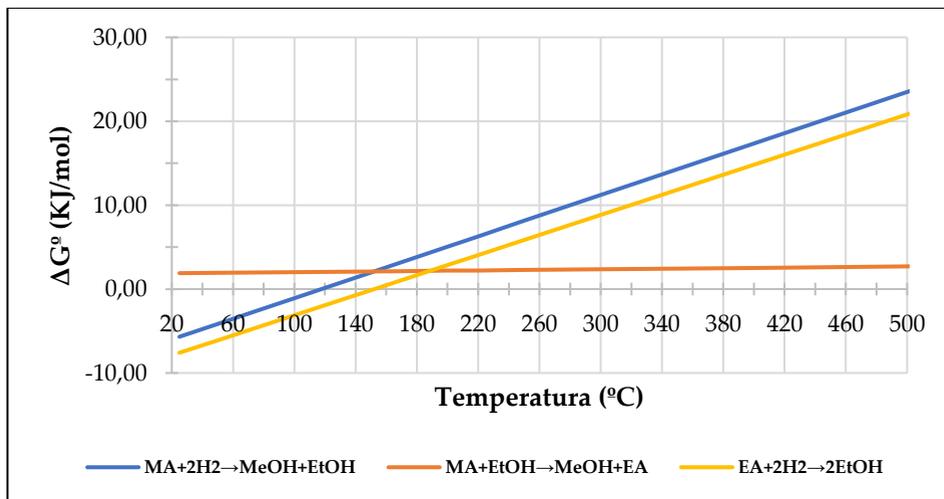


Figura 3.12. Hidrogenación de MA y reacciones secundarias (ΔG^0 vs T)

Tras este primer estudio, y fijada la relación a un valor de 20 (ver discusión de resultados en capítulo 4), se procedió a analizar la variación de la presión parcial de MA (P_{MA}) en valores comprendidos entre 0.08 y 1.4 bar (ver **Tabla 3.7**).

Tras este último estudio, y para cumplir con el objetivo específico 2.2, se fijó la P_{MA} en 0.36 bar (ver discusión de resultados en capítulo 4) y se pasó a analizar la presencia de aquellos compuestos que en el diseño de procesos considerado llegarían a la etapa de hidrogenación (CO y DME sin convertir y MeOH proveniente del reactor de deshidratación y generado en la etapa de iniciación de la carbonilación); además de CO₂, EtOH y EA formados en la etapa de hidrogenación y que provendrían de corrientes de recirculación.

Las concentraciones utilizadas de CO y DME fueron tales que $H_2/CO=1$, $CO/DME=10$ y $P_{CO}=7.2$ bar (de acuerdo con las especificaciones del gas de síntesis en el diseño de proceso considerado [10] y teniendo en cuenta el exceso de CO presente en el reactor de carbonilación y la limitada conversión de DME, que permite asumir que la relación CO/DME se mantiene constante a la entrada de la etapa de hidrogenación). Por su parte, para la comprobación individualizada del efecto del reciclo de los productos en la hidrogenación de MA, se emplearon dos niveles de concentración diferentes para cada compuesto (para el MeOH 0.24% y 1.6% v/v aproximadamente; para el EtOH 0.04% y 1.6% v/v; y para el EA 0.03% y

1.6% v/v, mientras que para el CO₂ se trabajó entre el 3% y 4.5% v/v de concentración, valores que se seleccionaron a partir de un estudio previo de simulación de corrientes [125]). Para el nivel de concentración más bajo ensayado para cada compuesto, se ensayó de igual modo su posible interacción con el CO₂. Finalmente, se realizó un ensayo incorporando todos los compuestos anteriormente mencionados (simulación completa del reciclo); en el caso de aquellos provenientes de reciclo a la salida de la etapa de hidrogenación en el proceso considerado, se tomó el nivel de concentración inferior anteriormente utilizado en todos ellos, de acuerdo con la **Tabla 3.8**.

Los ensayos recogidos tanto en la **Tabla 3.7** como en la **Tabla 3.8** se realizaron con la misma carga de catalizador dada la estabilidad del mismo con el tiempo de operación.

Tabla 3.7. Ensayos de hidrogenación de MA (variando P_{MA} y ratio H₂/MA)

Ensayo	Caudales (NmL/min)					Condiciones operación				
	N ₂	H ₂	MA	CH ₄	Total	m _{Cu/ZnO} (g)	P _{MA} (bar)	Ratio H ₂ /MA	P (bar)	T(°C)
H3-01	20	90	9	6	125	1.5	0.36	10	5	220
H3-02	25	90	4.5	6	125.5		0.36	20	10	220
H3-03	26	90	3	6	125		0.36	30	15	220
H3-04	55	60	3	6	124		0.08	20	3,5	220
H3-05	55	60	3	6	124		0.17	20	7	220
H3-06	55	60	3	6	124		0.36	20	15	220
H3-07	55	60	3	6	124		0.70	20	29	220
H3-08	55	60	3	6	124		1.33	20	55	220

Tabla 3.8. Ensayos de hidrogenación de MA (efecto de la presencia de otros compuestos)

Ensayo	Caudales (NmL/min)											Condiciones operación				
	N ₂	H ₂	CO	DME	MA	MeOH	EtOH	EA	CO ₂	CH ₄	Total	m _{Cu/ZnO} (g)	P _{MA} (bar)	Ratio H ₂ /MA	P (bar)	T(°C)
H3-09	17	50	50	0	2,6	0	0	0	0	6	125,6	1.5	0,37	19	18	220
H3-10	12	50	50	5	2,6	0	0	0	0	6	125,6		0,37	19	18	220
H3-11	12	50	50	5	2,6	0,3	0	0	0	6	125,9		0,37	19	18	220
H3-12	12	50	50	5	2,6	0,3	0	0	4	6	129,9		0,37	19	18,5	220
H3-13	12	50	50	5	2,6	2	0	0	0	6	127,6		0,37	19	18	220
H3-14	12	50	50	5	2,6	0	0,05	0	0	6	125,65		0,37	19	18	220
H3-15	12	50	50	5	2,6	0	0,05	0	4	6	129,65		0,37	19	18,5	220
H3-16	12	50	50	5	2,6	0	2	0	0	6	127,6		0,37	19	18	220

Tabla 3.8. (Continuación)

Ensayo	Caudales (Nml/min)											Condiciones operación				
	N ₂	H ₂	CO	DME	MA	MeOH	EtOH	EA	CO ₂	CH ₄	Total	m _{Cu/ZnO} (g)	P _{MA} (bar)	Ratio H ₂ /MA	P (bar)	T(°C)
H3-17	12	50	50	5	2,6	0	0	0,04	0	6	125,64	1.5	0,37	19	18	220
H3-18	12	50	50	5	2,6	0	0	0,04	4	6	129,64		0,37	19	18,5	220
H3-19	12	50	50	5	2,6	0	0	2	0	6	127,6		0,37	19	18	220
H3-20	12	50	50	5	2,6	0	0	0	4	6	129,6		0,37	19	18,5	220
H3-21	12	50	50	5	2,6	0	0	0	6	6	131,6		0,37	19	18,5	220
H3-22	12	50	50	5	2,6	0,3	0,05	0,04	0	6	125,99		0,37	19	18	220
H3-23	12	50	50	5	2,6	0,3	0,05	0,04	4	6	129,99		0,37	19	18,5	220

3.4. Metodología en hidrocarbonilación de DME

3.4.1. Materiales y protocolo de preparación del catalizador

Los ensayos con los dos lechos dispuestos en serie (hidrocarbonilación de DME) se realizaron empleando los dos reactores gemelos, en cada uno de los cuales se emplazaba un lecho catalítico (2 g de H-MOR en el primero y 1.5 g de Cu/ZnO en el segundo).

La preparación (granulación) de cada muestra de catalizador fue idéntica a la anteriormente descrita. Por lo que respecta a los pretratamientos realizados, éstos no difirieron en cuanto a condiciones, aunque sí desde el punto de vista operacional. Así, una vez cargados ambos lechos en sus correspondientes reactores, se procedió primeramente a secar la muestra de H-MOR siguiendo el protocolo detallado anteriormente. Una vez finalizado, se procedió a inertizar el reactor manteniéndolo en las condiciones de presión del ensayo y a su correspondiente temperatura de operación (170 °C) para, seguidamente, proceder a la reducción del lecho de Cu/ZnO según lo visto en la sección previo. Finalizada la reducción del catalizador de hidrogenación, se pasó a inertizar el reactor manteniéndolo a su temperatura de operación (170 ó 220 °C según el caso) y a la misma presión que el primero. Con los dos reactores inertizados, se procedió a realizar el *bypass* correspondiente antes de iniciar el ensayo.

La temperatura en cada lecho (que, como ya se ha avanzado, en algunos casos fue diferente en cada uno) se monitorizaba mediante un termopar de tres puntos (igual al utilizado en carbonilación).

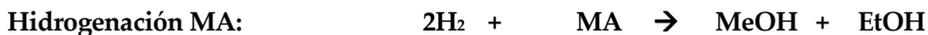
En este caso, la alimentación consistía en N₂, H₂, CO, DME y CH₄ (proveedores y purezas iguales a los ya descritos con anterioridad). Esta mezcla gaseosa se alimentaba al primer reactor, donde se verificaba la reacción de carbonilación de DME. Seguidamente, los gases de salida (MA y MeOH como productos, inertes y reactivos sin reaccionar) se conducían al segundo reactor donde tenía lugar la hidrogenación del MA obtenido en la primera etapa. Finalmente, el efluente del segundo reactor se analizaba mediante cromatografía, de donde podía obtenerse la productividad en ambos lechos a partir de los caudales de MA, EtOH, MeOH y EA

cuantificados a la salida del reactor de hidrogenación (denotados respectivamente como a , b , c y d -expresados en NmL/min-). Así, teniendo en cuenta esta notación y el siguiente esquema de reacciones que tienen lugar en cada reactor:



(Reactor 1)

Entra (NmL/min)	4	-
Reacción/generación (NmL/min)	$a+b+2d$	$a+b+2d$
Sale (hacia R2) (NmL/min)	$4-a-b-2d$	$a+b+2d$



(Reactor 2)

Entra (procede de R1) (NmL/min)	$a+b+2d$	$c-(b+2d)$	-
Reacción/generación (NmL/min)	$b+d$	$b+d$	$b+d$
Sale (NmL/min)	$a+d$	$c-d$	$b+d$



(Reactor 2)

Entra (NmL/min)	$a+d$	$b+d$	$c-d$	-
Reacción/generación (NmL/min)	d	d	d	d

Sale (NmL medidos) **a** **b** **c** **d**

es posible hallar las productividades y las conversiones a partir de las siguientes expresiones:

$$X_{\text{DME}} = \left(\frac{a + b + 2d + \frac{c}{2} - \left(\frac{b}{2} + d \right)}{4} \right) \cdot 100 = \left(\frac{a + \frac{b}{2} + \frac{c}{2} + d}{4} \right) \cdot 100 \quad (3.21)$$

$$X_{\text{MA}} = \left(\frac{b + 2d}{a + b + 2d} \right) \cdot 100 \quad (3.22)$$

$$\text{Prod.}_{\text{MA,R1}} = \left(\frac{a + b + 2d}{m_{\text{H-MOR}}} \right) \cdot \left(\frac{60}{22.4} \right) \quad (3.23)$$

$$\text{Prod.}_{\text{MeOH,R2}} = \left(\frac{b + 2d}{m_{\text{Cu/ZnO}}} \right) \cdot \left(\frac{60}{22.4} \right) \quad (3.24)$$

$$\text{Prod.}_{\text{MeOH,R1}} = \left(\frac{c - (b + 2d)}{m_{\text{H-MOR}}} \right) \cdot \left(\frac{60}{22.4} \right) \quad (3.25)$$

donde:

- $X_{\text{DME}}(\%)$: es la conversión de DME durante la reacción de carbonilación¹⁸⁸.
- $X_{\text{MA}}(\%)$: es la conversión de MA en el reactor de hidrogenación.
- $\text{Prod.}_{\text{MA,R1}}$ (mmol/g·h): es la producción de MA durante la reacción de carbonilación.
- $\text{Prod.}_{\text{MeOH,R2}}$ (mmol/g·h): es la producción de MeOH durante la reacción de hidrogenación.
- $\text{Prod.}_{\text{MeOH,R1}}$ (mmol/g·h): es la producción de MeOH durante la reacción de carbonilación.

3.4.2. Programa experimental en hidrocarbonilación de DME

Tal como se expuso en la sección 1.3, el objetivo específico 3 marcado en esta tesis

¹⁸ Asumiendo, además, que 1 mol de DME producen al hidratarse con el agua adsorbida 2 moles de MeOH, de acuerdo con (3.6).

perseguía el obtener datos cinéticos relevantes para el proceso global de hidrocarbonilación de DME. Para ello, se trabajó con los dos reactores de la planta de síntesis en serie. En primer lugar, se optó por ensayar con la temperatura del lecho de hidrogenación a 170 °C (misma temperatura que en el de carbonilación, lo que reduciría las necesidades energéticas en el proceso real), siendo el resto de condiciones las correspondientes a las del caso base ($P_{CO}=7.2$ bar, $CO/DME=10$) si bien, como se verá en el capítulo 4, la actividad catalítica fue muy inferior a la obtenida a 220 °C. Tras esto, se probó a duplicar la P_{CO} con respecto al valor del caso base (esto es, de 7.2 a 14.4 bar), trabajando a relaciones $H_2/CO=1$ y $CO/DME=10$ con una temperatura del lecho de hidrogenación de 220 °C. Finalmente, se probó a modificar el ratio CO/DME a valores de 2 y 30 (ya trabajados anteriormente en la etapa de carbonilación, según se vio en la sección 3.2.6), manteniendo el ratio $H_2/CO=1$ en todo momento a la entrada del reactor de carbonilación. La **Tabla 3.9** recoge el resto de las condiciones de operación.

Tabla 3.9. Ensayos de hidrocarbonilación de DME

Ensayo	Caudales (NmL/min)						Condiciones operación				
	N ₂	H ₂	CO	DME	CH ₄	Total	m _{H-MOR} (g) + m _{Cu/ZnO} (g)	P _{CO} (bar)	Ratio CO/DME	P (bar)	T _{carb} /T _{hidrog.} (°C)
HC-01	12	40	40	4	6	102	2 + 1.5	7.2	10	18.4	170/170
HC-02	12	40	40	4	6	102	2 + 1.5	7.2	10	18.4	170/220
HC-05	12	40	40	4	6	102	2 + 1.5	14.4	10	36.8	170/220
HC-06	12	120	120	4	6	262	2 + 1.5	7.2	30	15.7	170/220
HC-07	12	40	40	20	6	118	2 + 1.5	7.2	2	21.2	170/220

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez detallados la planta de síntesis, los protocolos y el programa experimental seguidos para la realización de los ensayos catalíticos, en este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en los mismos. Para ello, se ha estructurado el capítulo de acuerdo con las dos etapas que componen el proceso de síntesis: carbonilación e hidrogenación. Para la primera, se muestran los resultados de la variación de diversos parámetros como son la temperatura, la presión parcial de CO, la relación CO/DME y la presencia de H₂ en la alimentación; así como los derivados del estudio y modelado de la fase de iniciación de la carbonilación, el comportamiento de otras zeolitas bajo condiciones de operación comparables con las empleadas para la H-MOR y finalmente los resultados del estudio realizado sobre la capacidad regenerativa de esta última (ver sección 3.2.6).

A continuación, para la segunda etapa, se presentan y discuten los resultados obtenidos en los ensayos orientados al estudio de la influencia de la relación H₂/MA, de la presión parcial de MA y de la presencia de compuestos procedentes de corrientes de recirculación, de acuerdo con la sección 3.3.2.

Por último, se exponen y discuten los resultados obtenidos para el proceso global de hidrocarbonilación de DME, donde se operó con los dos reactores en serie variando la temperatura en el reactor de hidrogenación, la presión parcial de CO y la relación H₂/CO/DME, según se vio en la sección 3.4.2.

Tras la presentación y discusión de estos resultados, el capítulo finaliza con un análisis sobre las implicaciones que éstos tienen sobre el diseño del proceso en que se basa esta tesis.

4.1. Carbonilación de DME

4.1.1. Ensayos variando la temperatura

La **Figura 4.1** muestra la productividad de MA con el tiempo de operación a las diferentes temperaturas ensayadas en el reactor de carbonilación (ver condiciones de operación en la **Tabla 3.1** de la sección 3.2.6), donde puede apreciarse que la velocidad de formación máxima observada del producto disminuye con el descenso de la temperatura. Así, se pasó de una producción máxima de 4 mmol/g·h de MA cuando se operó a 240 °C a unos 2 mmol/g·h a 220 °C, 1.3 mmol/g·h a 200 °C y 0.43 mmol/g·h para 170 °C. Sin embargo, la estabilidad exhibida por la H-MOR presentó una tendencia opuesta como consecuencia de la inhibición de las reacciones secundarias de formación de coque. De esta forma, mientras que en las pruebas a 240 °C la formación de MA decayó a 0.13 mmol/g·h tras apenas 10 h en operación, en el ensayo a 170 °C la productividad aún era de 0.33 mmol/g·h tras 25 h en reacción. Dicho de otro modo, la velocidad de desactivación del catalizador disminuyó sensiblemente.

Igualmente, en la **Figura 4.1** se muestra la evolución del *yield* a MA¹⁹, donde se puede ver cómo, a medida que disminuye la temperatura, este parámetro se vuelve más estable con el tiempo de operación, de esta manera a partir de las 10 h de operación a 170 °C se obtiene un *yield* superior a los obtenidos a temperaturas superiores, manteniéndose estable en torno al 5% durante las casi 25 h de duración de la prueba.

Adicionalmente y, a la vista de los resultados mostrados en la **Figura 4.1**, se puede observar como el hecho de disminuir la temperatura de reacción provoca un enlentecimiento del periodo de inducción. Efectivamente, mientras que a 240 °C no se observa la característica subida inicial de MA de dicho periodo; sino que decae desde el inicio (porque el periodo de inducción es tan rápido en este caso que el GC no es capaz de recogerlo), por debajo de esta temperatura sí que se aprecia un periodo de inducción cada vez más prolongado (a 220 °C dura algo menos de 1 hora, a 200 °C se extiende hasta alrededor de la hora y media y a 170 °C tiene una duración de unas 5 horas).

¹⁹ Definido como el producto de la conversión de DME por la selectividad molar a MA.

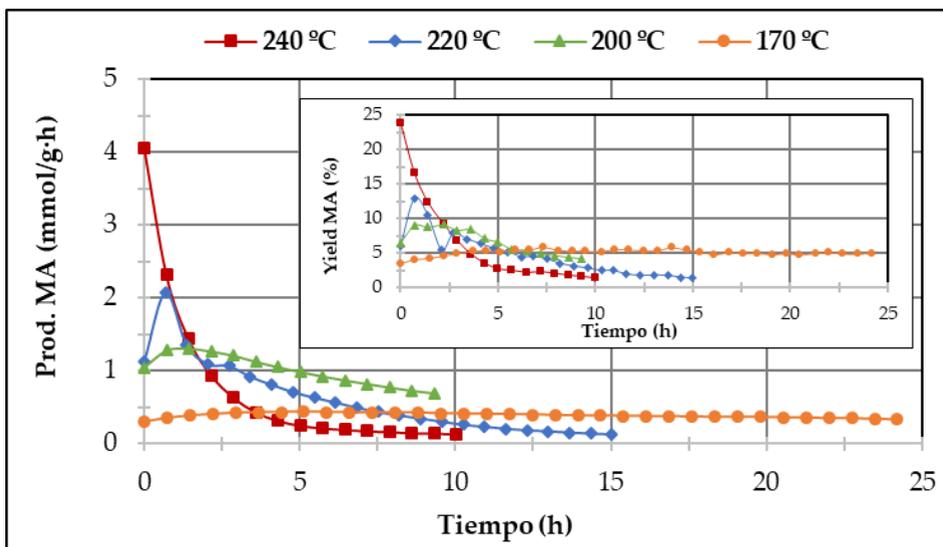


Figura 4.1. Productividad de MA con la temperatura

Por su parte, como ya se comentó con anterioridad en la sección 3.2.6, la velocidad de formación de MeOH (que tiene un doble origen: por un lado como consecuencia de la fase de iniciación de la carbonilación durante la saturación de la mordenita en los primeros estadios de la reacción y, por otro, debido a la hidratación de DME con el agua originada durante la formación de coque [70,92]) suele presentar un comportamiento típico consistente en una primera aparición procedente de la saturación de la H-MOR que rápidamente decae (durante el periodo de inducción) hasta un mínimo (que coincide, en tiempo, con el máximo de formación de MA) para, posteriormente, volver a subir como consecuencia de la coquización que ya sufre el catalizador. Finalmente, la productividad de MeOH tiende a decaer definitivamente como consecuencia de que el catalizador ya está severamente desactivado. Este comportamiento en la velocidad de formación de MeOH sólo puede observarse de forma completa en la curva correspondiente al ensayo a 220 °C (ver **Figura 4.2**). Esto es debido a que a 240 °C, la saturación de la mordenita ocurre lo suficientemente rápido como para que el equipo de medida no sea capaz de detectarla y solo es posible observar la subida correspondiente a la hidratación de DME y la caída final. Por su parte, a 200 °C, se observa la caída inicial de MeOH y la subida posterior debido a la hidratación de DME, pero no la caída final dado que, en el tiempo de operación del ensayo, la zeolita no está tan coquizada como a

220 y 240 °C para el mismo tiempo de operación, debido a la inhibición de las reacciones de formación de coque. Finalmente, a 170 °C apenas es perceptible la subida de MeOH debido a la hidratación de DME con el agua procedente de la coquización, lo que sugiere que en este ensayo las reacciones secundarias responsables de la formación de coque se encuentran inhibidas en mayor medida que el resto de muestras que se ensayaron a mayores temperaturas, como puede apreciarse en la **Figura 4.2**.

La **Figura 4.3** muestra las curvas correspondientes a la selectividad a MA a las distintas temperaturas ensayadas. En dicha figura se puede ver como al aumentar la temperatura se observa un ritmo de decaimiento mayor en la selectividad al producto deseado como consecuencia del correspondiente aumento del MeOH (ver **Figura 4.4**). De esta forma, en el ensayo a 170 °C fue donde la selectividad a MA se mostró más estable, manteniéndose en alrededor del 80% durante las casi 25 horas que duró la prueba.

En cuanto a los hidrocarburos detectados (principalmente etileno y propano), se observa, del mismo modo, una mayor tendencia a su formación con la subida de la temperatura, especialmente a 220 y 240 °C (hasta un 3% y un 11% respectivamente), siendo su presencia a 170 °C muy baja (alrededor del 0.1%), según puede verse en la **Figura 4.5**.

De la discusión anterior se puede concluir que la temperatura más idónea para una operación donde la formación del producto sea lo más estable posible y, al mismo tiempo, la regeneración del catalizador mediante combustión del coque formado sea lo más eficiente, es la de 170 °C, dado que se minimiza la formación de coque duro que, como ya se comentó con anterioridad, es más difícil de eliminar del catalizador. Por otro lado, se consigue maximizar la cantidad de MA formada en la etapa de carbonilación de DME debido a la mayor selectividad a MA conseguida a esta temperatura. Es por ello por lo que, para los posteriores experimentos (cuyos resultados se presentarán en las secciones siguientes), se fijó el valor de 170 °C como temperatura para el reactor de carbonilación.

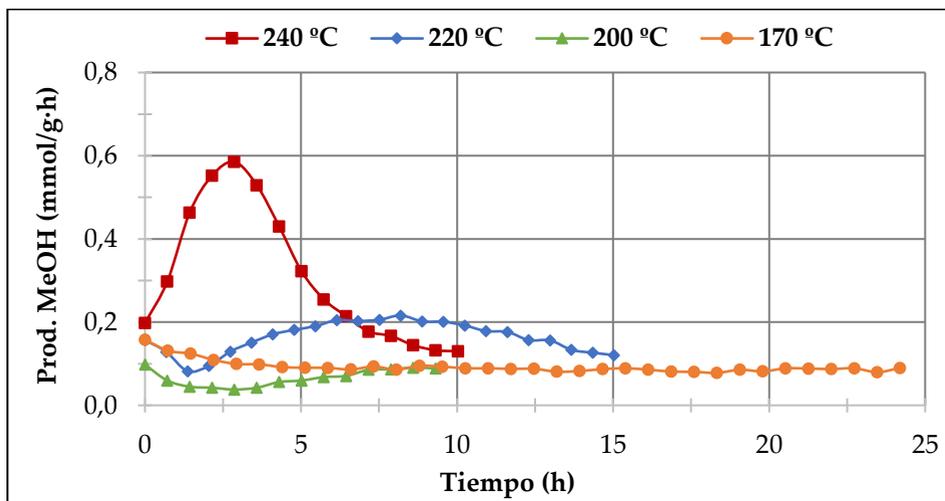


Figura 4.2. Productividad de MeOH con la temperatura

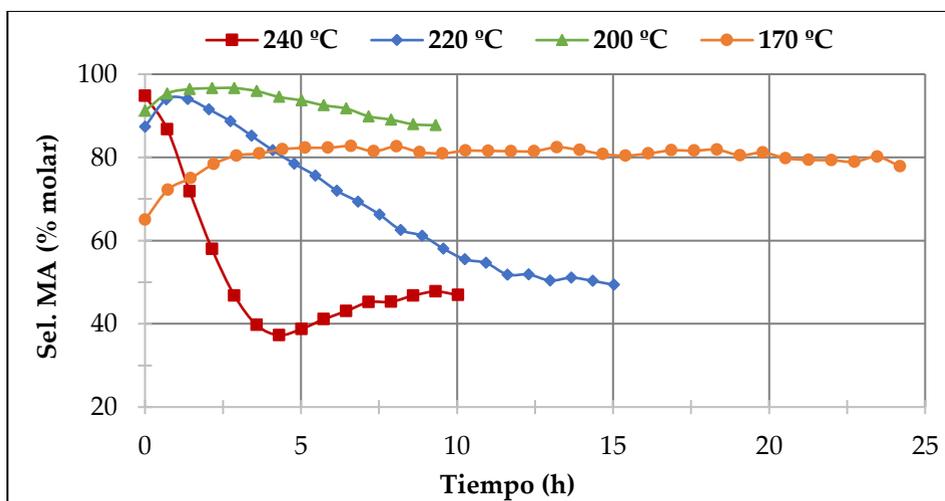


Figura 4.3. Selectividad de MA con la temperatura

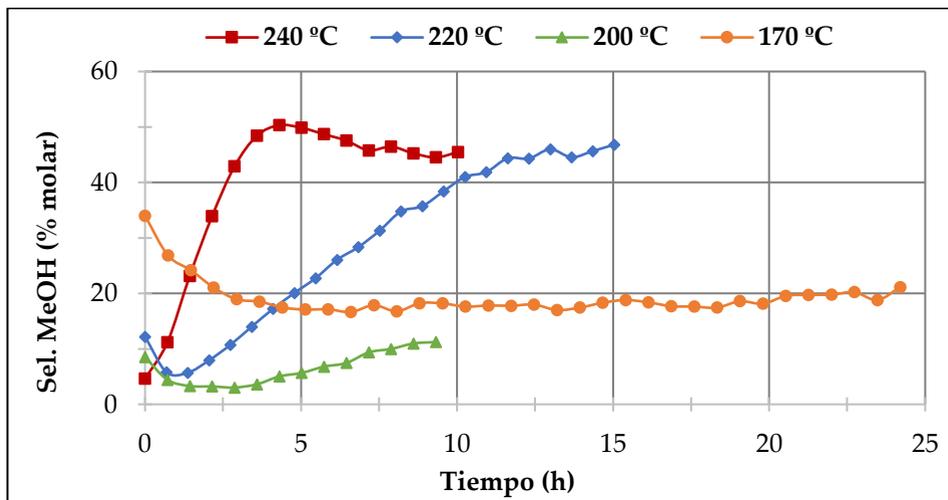


Figura 4.4. Selectividad de MeOH con la temperatura

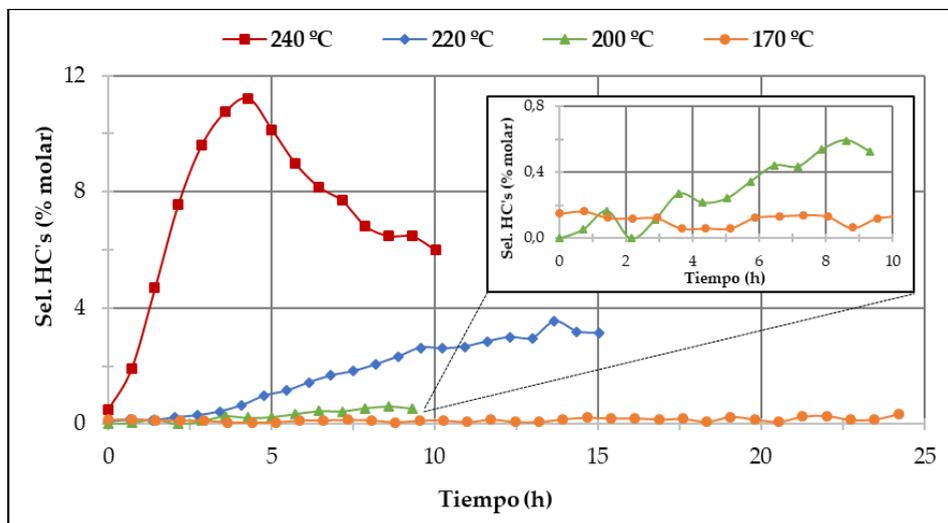


Figura 4.5. Selectividad de hidrocarburos con la temperatura

4.1.2. Ensayos variando la P_{CO} y la relación CO/DME

Antes de pasar a mostrar y discutir los resultados de esta sección, y con el objetivo de facilitar al lector su seguimiento a través de las diferentes gráficas que se mostrarán a continuación, la **Tabla 4.1** pretende resumir el código de colores y marcadores (un mismo marcador para una misma P_{CO}) empleados para las mismas, correspondientes a cada ensayo realizado.

Tabla 4.1. Código de colores y marcadores para los ensayos variando P_{CO} y CO/DME

P_{CO} (bar)	CO/DME					
	2	5	10	15	30	50
3.6			◆			
7.2	▲		▲		▲	
14.4	●		●		●	
21.6			—			
28.8	■	■	■	■	■	■

Efecto de la variación de la P_{CO}

Como ya se detalló en la programación experimental de la etapa de carbonilación de DME (ver sección 3.2.6), dentro del estudio de la variación de la presión parcial de CO y de la relación de CO/DME, se trabajó a diferentes niveles para cada parámetro. A continuación, se discuten los resultados del primer efecto para cada relación CO/DME y, posteriormente, se analizará el efecto de la relación CO/DME para cada presión parcial de CO. Las condiciones de operación empleadas son las ya presentadas en la **Tabla 3.2**.

• CO/DME=2

Cuando se trabajó a la mayor concentración de DME en la alimentación (relación CO/DME=2) se observó que, al aumentar la P_{CO} , la productividad de MA también aumentaba. Así, se pasó de un valor máximo de producción de alrededor de 0.34 mmol/g-h para 7.2 bar a 0.48 mmol/g-h para una presión parcial de CO de 14.4 bar y llegó a ser algo superior a 1 mmol/g-h cuando se aumentó a 28.8 bar, tal como ilustra la **Figura 4.6**. Sin embargo, este aumento en la velocidad de reacción no sigue un comportamiento proporcional al aumento de la P_{CO} como cabría esperar,

de acuerdo con los resultados de Iglesia [38]. El motivo radicaría en la masa de catalizador puesta en juego durante estos ensayos, que fue de 2 g, mientras que en los experimentos de Iglesia estuvo comprendida entre 0.2 y 0.6 g. Como se vio en el capítulo 2, un reciente estudio de Jensen [51] confirmó que el MA puede actuar inhibiendo la reacción bajo condiciones de operación en las cuales la presión parcial de MA sea significativa, esto es, cuando el reactor no pueda ser considerado como diferencial. En tales circunstancias, la dependencia de la velocidad de reacción con la presión parcial de CO no sigue una relación lineal.

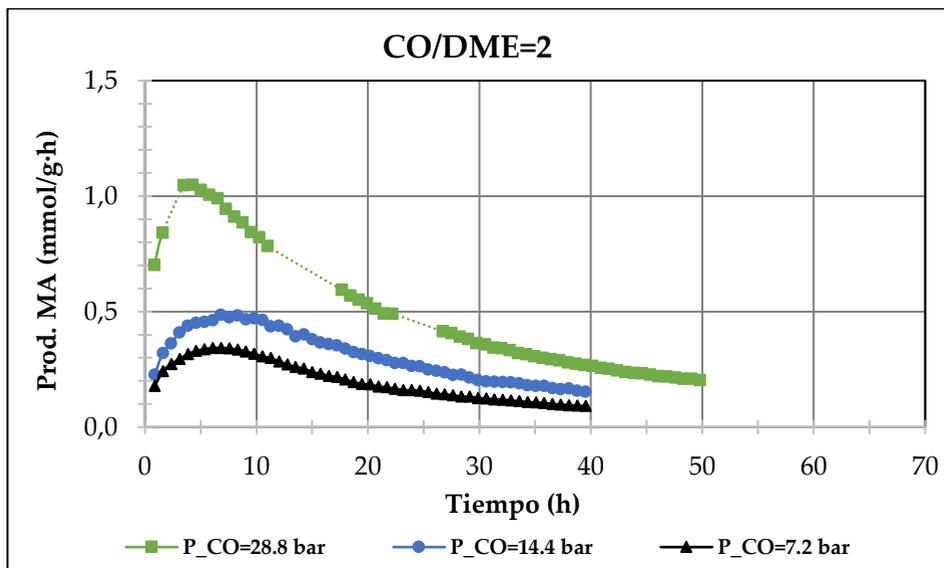


Figura 4.6. Productividad de MA en función de la P_{CO} a relación CO/DME=2

(Nota: Los trazos discontinuos representan extrapolación en ausencia de puntos experimentales)

Por lo que respecta a la distribución de productos (ver **Figura 4.7**), la evolución de la selectividad de MA mostró un comportamiento más estable al aumentar la presión parcial de CO. Así, era de alrededor del 65% tras 50 h en operación para una P_{CO} de 28.8 bar, mientras que era algo inferior a este valor tras unas 40 h del inicio del ensayo a 14.4 bar. Por su parte, la selectividad al producto deseado disminuyó de forma más notable (en favor del MeOH) para el caso en el que se trabajó a la P_{CO} más baja (7.2 bar), con una selectividad inferior al 50% tras 40 h en reacción (**Figura 4.7**). Así, se observa que, bajo esta relación de CO/DME, la subida

en la producción de MeOH observada, tras alcanzarse el mínimo a la finalización del periodo de inducción, se ve favorecida por las bajas presiones, según puede verse en la **Figura 4.8**.

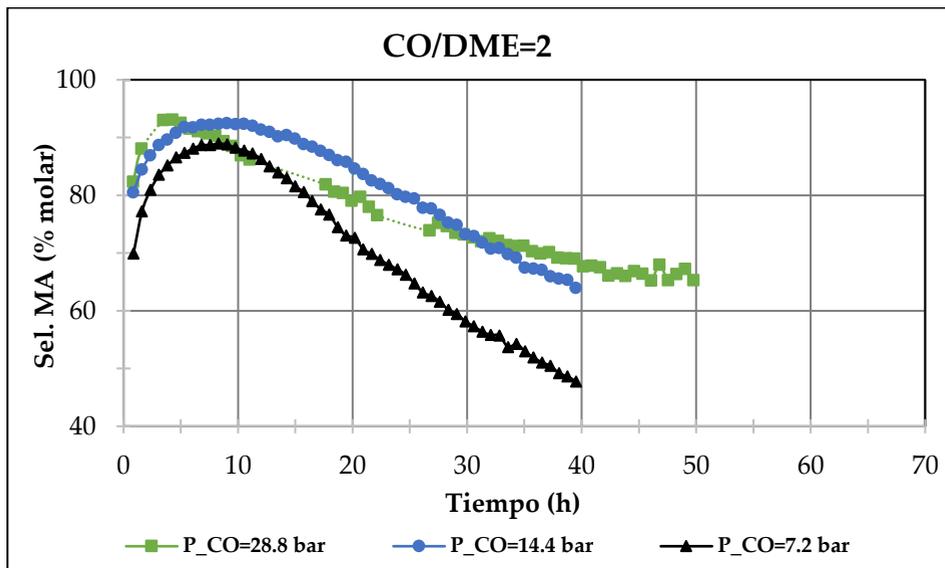


Figura 4.7. Selectividad de MA en función de la P_{CO} a relación CO/DME=2

(Nota: Los trazos discontinuos representan extrapolación en ausencia de puntos experimentales)

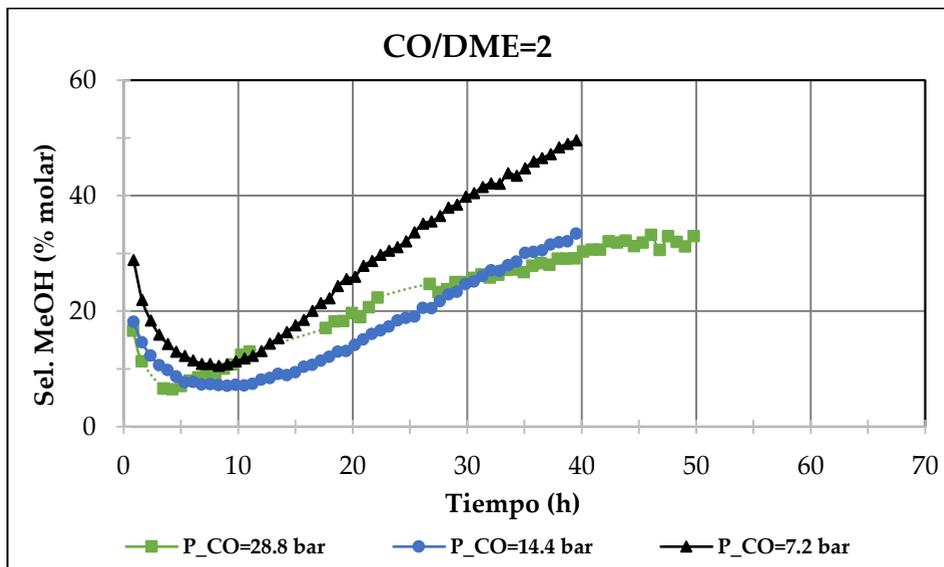


Figura 4.8. Selectividad de MeOH en función de la P_{CO} a relación CO/DME=2

(Nota: Los trazos discontinuos representan extrapolación en ausencia de puntos experimentales)

• CO/DME=10

Para esta relación CO/DME, nuevamente se observa un aumento de la velocidad de formación de MA al aumentar la presión de operación como consecuencia del correspondiente aumento en la presión parcial de CO, pasando de un valor de aproximadamente 0.26 mmol/g·h para una P_{CO} de 3.6 bar a un valor superior a 1.1 mmol/g·h para 28.8 bar, tal como ilustra la **Figura 4.9**. Como ocurría con el caso anterior a relación CO/DME=2, la velocidad de reacción no muestra una dependencia lineal con la P_{CO} , lo cual podría ser debido a la inhibición que ejerce el MA sobre la reacción.

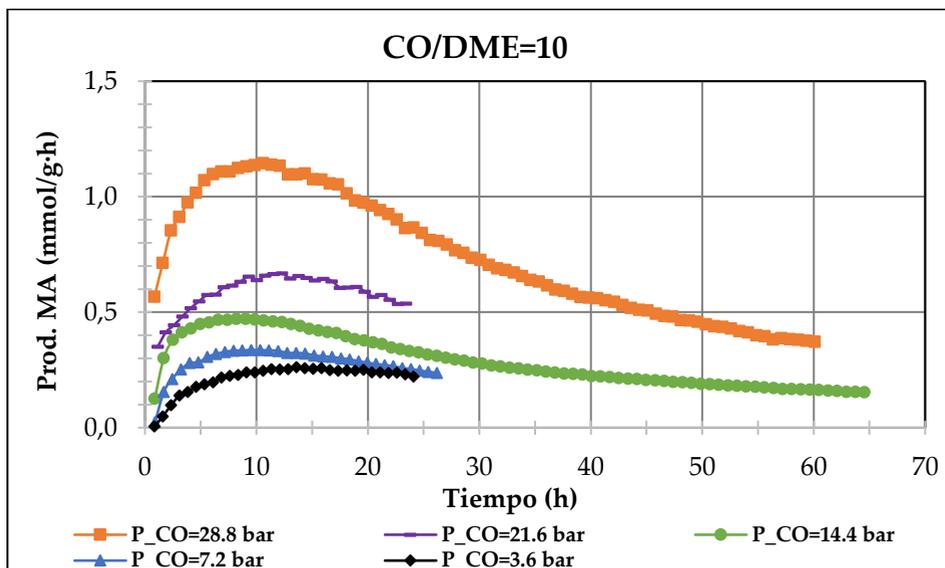


Figura 4.9. Productividad de MA en función de la P_{CO} a relación CO/DME=10

En cuanto a la selectividad de MA, para esta relación CO/DME no se observan diferencias apreciables para los diferentes ensayos realizados, siendo la evolución de la misma muy parecida en todos los casos, si bien puede verse una estabilidad algo mayor en el caso a $P_{CO}=21.6$ bar, con un valor mantenido de algo más del 96% tras 23 h de operación. Por su parte, los ensayos de mayor duración, a 14.4 y 28.8 bar, exhibieron una selectividad del 80% tras 60 h en reacción (ver **Figura 4.10**), claramente superior a los experimentos análogos a relación CO/DME=2.

Por otro lado, la **Figura 4.11** muestra la evolución de la selectividad de MeOH para los distintos ensayos donde, nuevamente, puede verse que no existen diferencias apreciables con la presión de operación. Además, para los ensayos de mayor duración, la selectividad de MeOH no llega a alcanzar el 20%, mientras que para CO/DME=2, en todos los casos se sobrepasaba el valor del 30% de selectividad. De esta forma, se puede decir que, bajo las mismas condiciones, la producción de MeOH se ve favorecida por una mayor concentración de DME (y, por tanto, por una menor relación CO/DME).

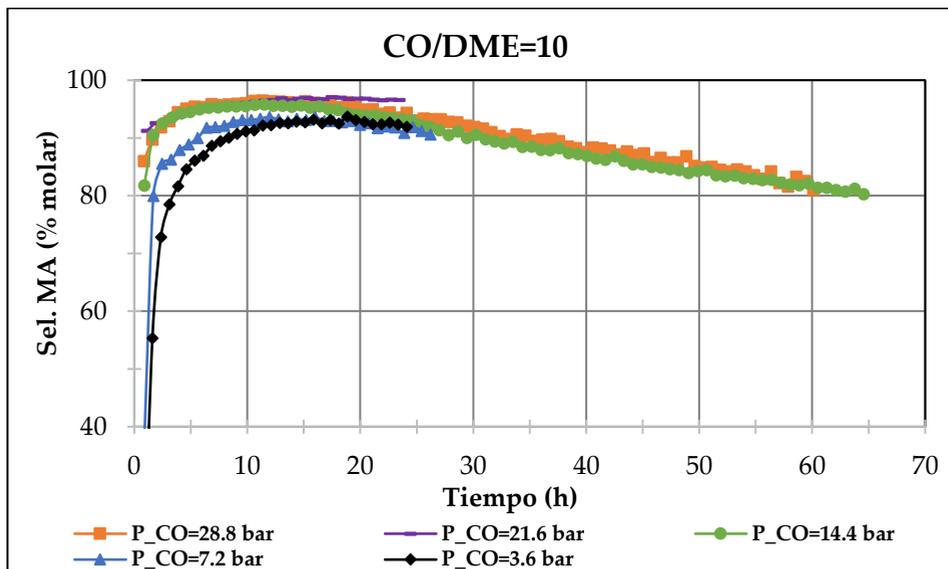


Figura 4.10. Selectividad de MA en función de la P_{CO} a relación CO/DME=10

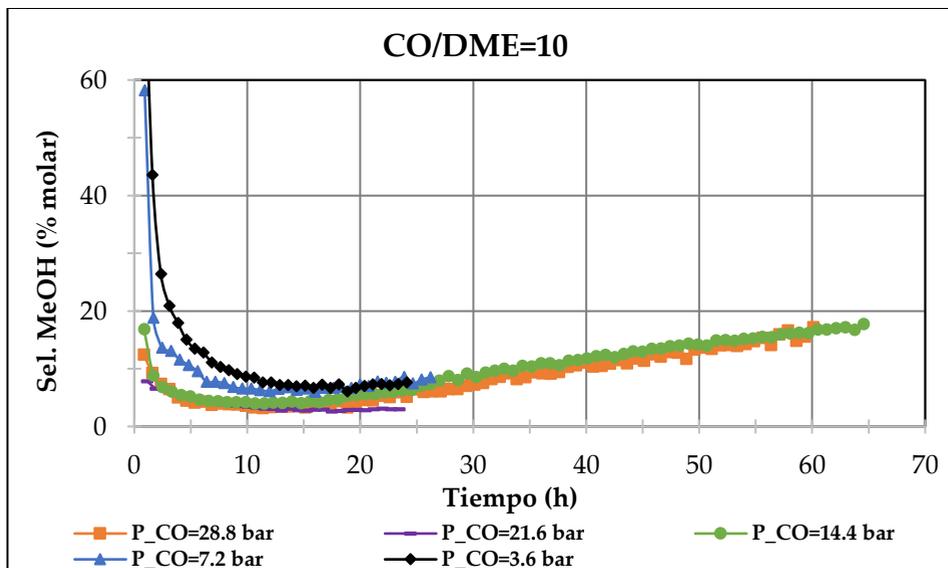


Figura 4.11. Selectividad de MeOH en función de la P_{CO} a relación CO/DME=10

- CO/DME=30

Al trabajar con relación CO/DME=30, se volvió a comprobar que la velocidad de formación de MA aumentaba en una proporción inferior a la lineal con la P_{CO} , pasándose de los 0.48 mmol/g·h a 7.2 bar, a alrededor de 0.66 mmol/g·h de MA a 14.4 bar y aproximadamente 1.1 mmol/g·h para una presión parcial de CO de 28.8 bar, de acuerdo con las curvas mostradas en la **Figura 4.12**.

En este caso y, como ya ocurrió a relación CO/DME=2, pudieron constatarse ciertas diferencias en la evolución de las correspondientes selectividades de MA para cada caso (ver **Figura 4.13**) que se pueden resumir en que, a mayor presión de operación, mayor selectividad de MA. No obstante, las diferencias son mucho más sutiles con respecto al caso de mayor concentración de DME, de tal manera que en todos los experimentos realizados con esta relación, este parámetro estuvo por encima del 90% hasta la finalización de los ensayos.

De las tres relaciones estudiadas en esta sección, la de CO/DME=30 fue la que presentó unos valores de selectividad de MeOH más bajos, de tal manera que en ninguno de los ensayos realizados bajo esta relación se sobrepasó el valor del 10% de selectividad, tal como puede verse en la **Figura 4.14**, lo que confirma que cuanto mayor es la relación CO/DME (y por tanto, menor es la concentración de DME), menor es la formación de MeOH.

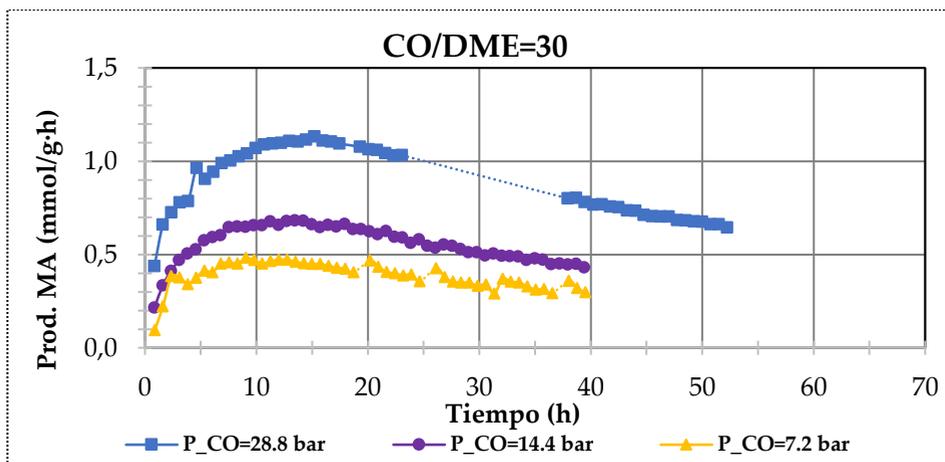


Figura 4.12. Productividad de MA en función de la P_{CO} a relación CO/DME=30

(Nota: Los trazos discontinuos representan extrapolación en ausencia de puntos experimentales)

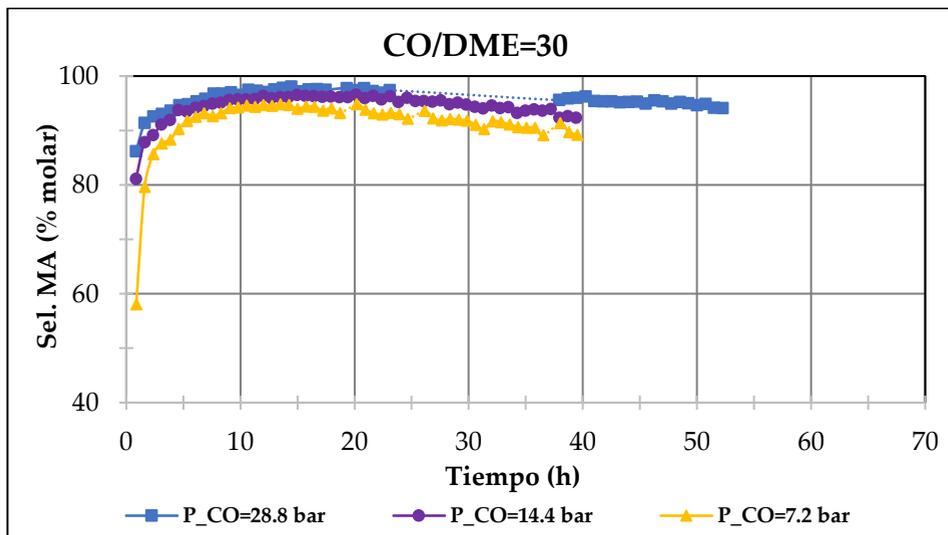


Figura 4.13. Selectividad de MA en función de la P_{CO} a relación CO/DME=30

(Nota: Los trazos discontinuos representan extrapolación en ausencia de puntos experimentales)

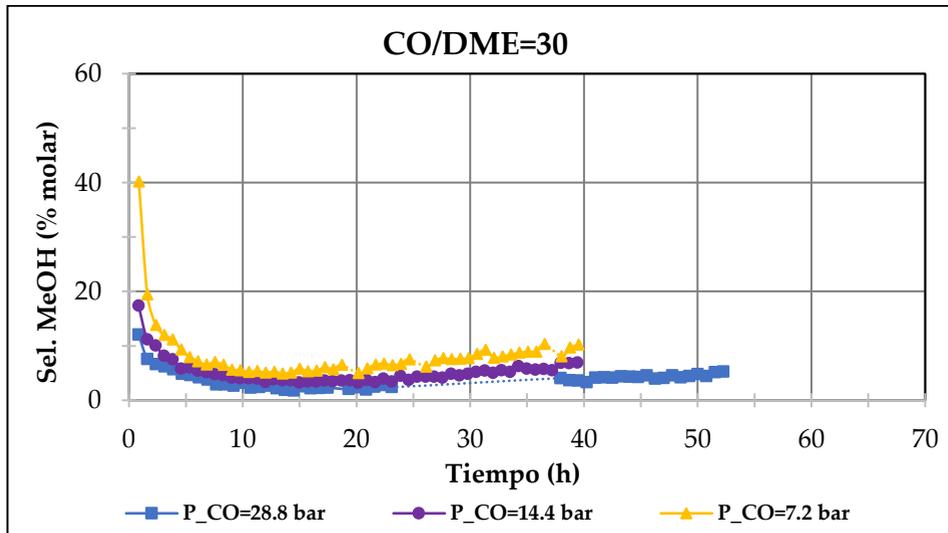


Figura 4.14. Selectividad de MeOH en función de la P_{CO} a relación CO/DME=30

(Nota: Los trazos discontinuos representan extrapolación en ausencia de puntos experimentales)

Efecto de la variación de la relación CO/DME

• $P_{CO}=28.8$ bar

La **Figura 4.15** muestra la productividad de MA para los ensayos donde se fijó la presión parcial de CO en 28.8 bar a diferentes relaciones CO/DME. De acuerdo con el mecanismo de Iglesia, por tanto, sería esperable (a priori) que la velocidad de formación máxima (esto es, tras el periodo de inducción) por unidad de masa de catalizador se mantuviera constante entre los diferentes experimentos. Sin embargo, esto no es lo que se observó. Puede verse, por un lado, como para las relaciones CO/DME=2 y 5, los valores máximos de productividad MA obtenidos tras el periodo de inducción sí son muy similares entre sí, estando alrededor de 1 mmol/g·h, pero al aumentar este parámetro a 10 y 15, la velocidad de formación del producto aumenta, respectivamente, a 1.1 y 1.2 mmol/g·h. Además, cuando se aumentó la relación CO/DME a 30 y 50 se observó una tendencia opuesta, disminuyendo ahora la productividad hasta 0.9 mmol/g·h para la relación más alta, tal como muestra la **Figura 4.15**, lo que está en sintonía con los resultados de Rasmussen sobre el efecto inhibitor del MA a bajas concentraciones de DME [126].

Por otro lado, si se comparan los periodos de inducción correspondientes a los ensayos con relaciones CO/DME=2 y 5 con los del resto de ensayos, se observa que estos son más cortos (en torno a 4 h; mientras que para el resto, con una relación mayor, su duración estuvo comprendida entre las 10 y las 25 h, ver **Figura 4.15**). Adicionalmente, y como ya se ha comentado, puede verse como, a medida que aumenta la concentración de DME (menor relación CO/DME), la desactivación es más aguda. Así, mientras que a CO/DME=50 la productividad de MA aún era de alrededor de 0.8 mmol/g·h tras 50 h de operación, a relación 2 ésta ya era de 0.2 mmol/g·h para el mismo tiempo en reacción, tal como se puede ver en la **Figura 4.15**. Es decir, cuanto mayor es la concentración de DME, mayor es la velocidad de desactivación que experimenta el catalizador.

Una explicación plausible a las variaciones en la productividad de MA observadas en estos experimentos sería, por un lado, la del efecto desactivador del DME ya desde una etapa temprana de la reacción generándose, a partir de éste, especies hidrocarbonadas precursoras de coque (ver reacción (2.14)) cuando se encuentra en suficiente concentración. Así, a relaciones CO/DME bajas tiene lugar una mayor velocidad de desactivación que se traduce en un periodo de inducción acortado con una menor productividad máxima de MA con respecto a otros ensayos donde la

concentración de DME es más baja. Por otro lado, por debajo de una cierta concentración de DME, la conversión es lo suficientemente alta como para generar en el lecho un efecto inhibitor por parte del MA que se traduce en una bajada en la productividad máxima de éste.

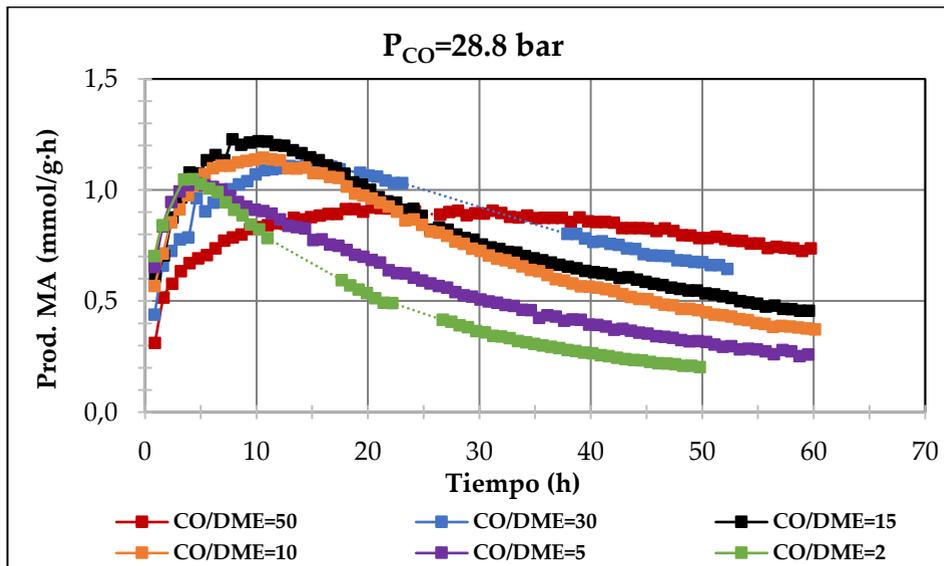


Figura 4.15. Productividad de MA en función de la relación CO/DME para $P_{CO}=28.8$ bar

(Nota: Los trazos discontinuos representan extrapolación en ausencia de puntos experimentales)

Por lo que respecta a la selectividad a productos, la de MA supera en todos los casos el 90% tras el periodo de inducción, pero decae más rápidamente cuanto mayor es la concentración de DME (ver **Figura 4.16**). De esta manera, mientras que para el caso a CO/DME=50 la selectividad de MA era algo superior al 97% a las 50 h del inicio del ensayo, cuando la relación fue de 2, cayó al 65% transcurrido el mismo tiempo, todo ello en favor, nuevamente, del MeOH, como puede apreciarse en la **Figura 4.17**, lo que viene a corroborar el hecho de que la concentración de DME favorece la formación de MeOH.

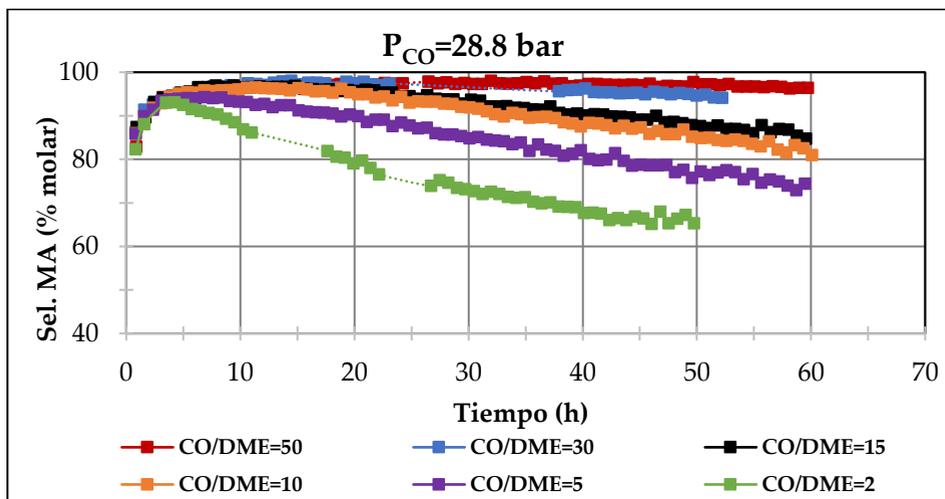


Figura 4.16. Selectividad de MA en función de la relación CO/DME para $P_{CO}=28.8$ bar

(Nota: Los trazos discontinuos representan extrapolación en ausencia de puntos experimentales)

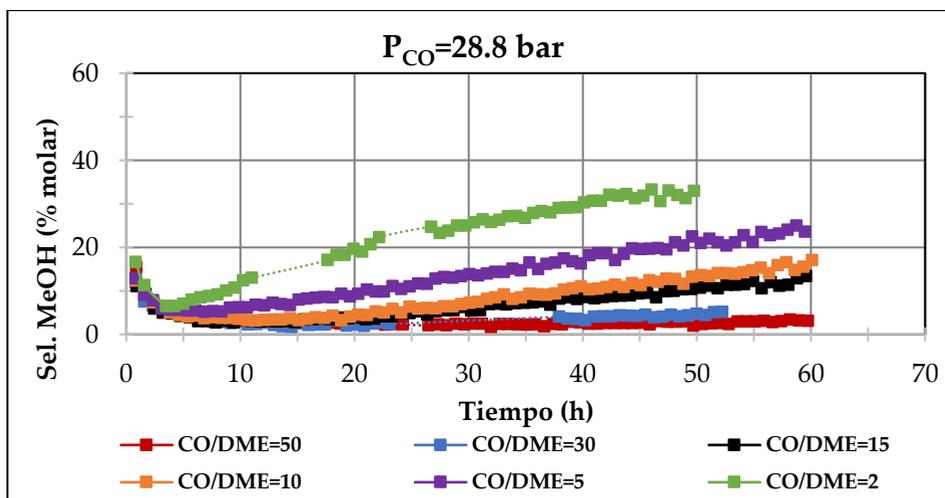


Figura 4.17. Selectividad de MeOH en función de la relación CO/DME para $P_{CO}=28.8$ bar

(Nota: Los trazos discontinuos representan extrapolación en ausencia de puntos experimentales)

- **$P_{CO}=14.4$ bar**

Un efecto similar al descrito para el caso anterior tuvo lugar cuando se trabajó con una presión parcial de CO de 14.4 bar, observándose para este caso que, para relaciones CO/DME de 2 y 10, la productividad de MA máxima obtenida en ambos casos era muy similar, en el entorno de 0.47 mmol/g-h. Además, los correspondientes periodos de inducción tienen de igual modo una duración similar de alrededor de 9 horas (**Figura 4.18**). Sin embargo, al aumentar dicha relación hasta 30, aumentó la velocidad de reacción tras el periodo de inducción (que tuvo una duración de unas 13 h), pasando a ser de aproximadamente 0.66 mmol/g-h (lo que representa una subida de alrededor del 40%), pudiéndose explicar, nuevamente, por una mayor tasa de desactivación para bajas relaciones CO/DME, motivo por el cual el valor alcanzado tras el periodo de inducción sería inferior a lo esperado.

Si se comparan estos resultados con los del caso a $P_{CO}=28.8$ bar (**Figura 4.15**), se puede ver que, ahora, no es hasta pasar a ratio 30 que la productividad de MA sube como consecuencia de la disminución del efecto desactivador del DME (antes ocurría para una relación de 10), lo que se explica por la menor presión de operación empleada en estos ensayos que favorece la desactivación (y, con ello, la formación de MeOH, tal como se vio en los ensayos donde se operaba a una relación CO/DME fija -ver **Figura 4.8**-). En otras palabras, cuando la presión de operación baja se promueve la coquización y se necesita una relación CO/DME mayor para conseguir contrarrestar el efecto de la desactivación del DME durante el periodo de inducción.

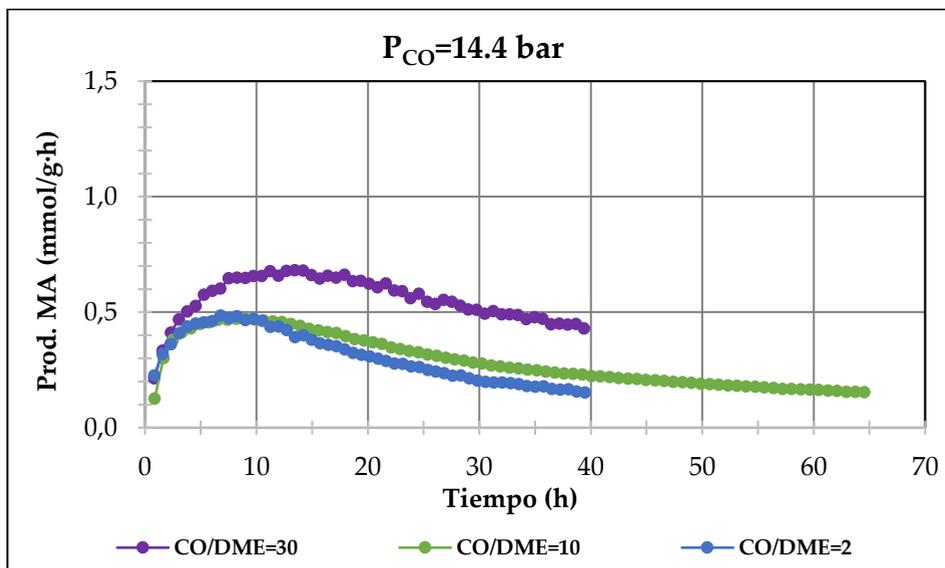


Figura 4.18. Productividad de MA en función de la relación CO/DME para $P_{CO}=14.4$ bar

Por su parte, las selectividades a productos presentan las mismas tendencias que a $P_{CO}=28.8$ bar, esto es, al aumentar la concentración de DME en la alimentación, disminuye de forma más marcada la selectividad de MA (**Figura 4.19**), pasando de una selectividad de algo más del 90% para CO/DME=30 tras 40 h en reacción a valores inferiores al 65% para CO/DME=2 tras el mismo tiempo de operación. Todo ello, en favor del MeOH, que pasa de una selectividad inferior el 7% para la relación CO/DME más alta ensayada a las 40 h de operación a valores por encima del 33% para CO/DME=2 para el mismo tiempo de ensayo (**Figura 4.20**).

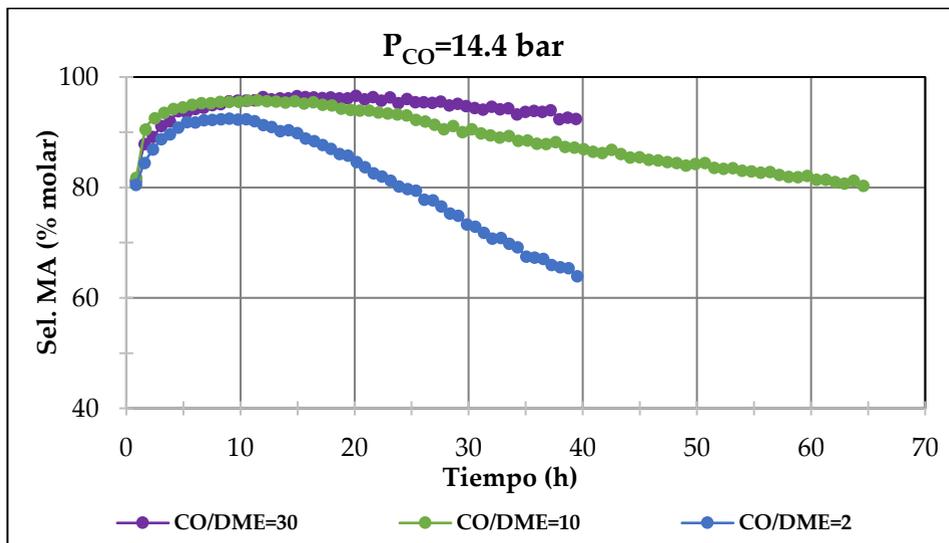


Figura 4.19. Selectividad de MA en función de la relación CO/DME para $P_{CO}=14.4$ bar

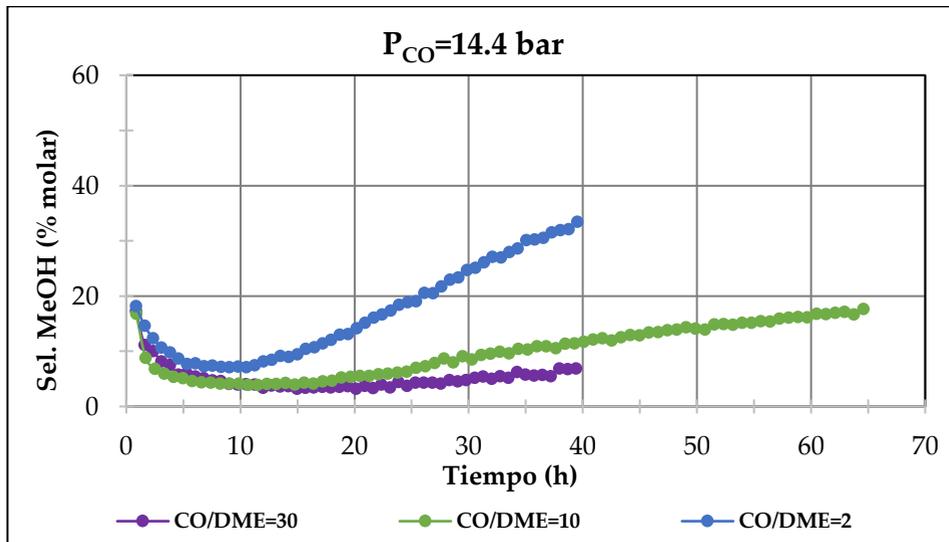


Figura 4.20. Selectividad de MeOH en función de la relación CO/DME para $P_{CO}=14.4$ bar

• $P_{CO}=7.2$ bar

En la **Figura 4.21** se presentan los resultados de las productividades de MA cuando se trabajó a $P_{CO}=7.2$ bar y relaciones $CO/DME=2, 10$ y 30 . Comparándolos con los del caso a $P_{CO}=14.4$ bar vemos que, de nuevo, para las dos primeras relaciones los máximos de productividad son prácticamente idénticos con un valor de, aproximadamente, 0.34 mmol/g·h (obviamente inferior a los análogos del caso anterior debido a la menor P_{CO} a la que se trabajó aquí). Cuando se pasó a $CO/DME=30$, volvió a verse, como en el caso a $P_{CO}=14.4$ bar, una subida en la productividad de MA hasta alcanzar el valor de 0.45 mmol/g·h, lo que representa una subida de alrededor del 38%, muy similar a la observada en el caso previo.

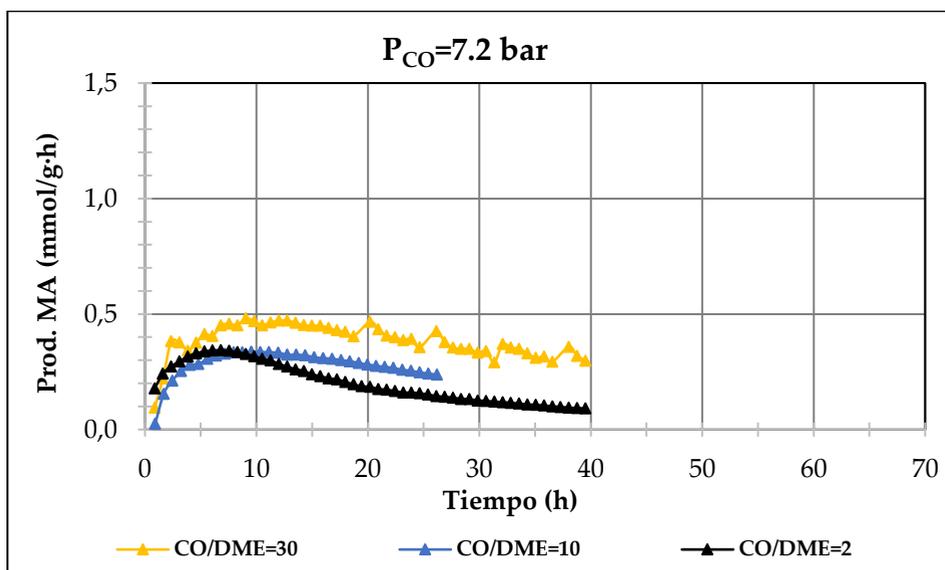


Figura 4.21. Productividad de MA en función de la relación CO/DME para $P_{CO}=7.2$ bar

Por su parte, la **Figura 4.22** muestra que, para esta presión de operación, las diferencias observadas en la selectividad de MA para los ensayos a $CO/DME=10$ y 30 vista en los casos anteriores (ver **Figura 4.16** y **Figura 4.19**) prácticamente se diluyen durante, al menos, las primeras 25 h (tiempo de duración del ensayo a relación 10, **Figura 4.22**). Además, nuevamente se comprueba que, al aumentar la concentración de DME, disminuye la selectividad de MA en favor de la de MeOH.

Así, la selectividad de MA pasó de ser de alrededor del 90% para el caso a $\text{CO/DME}=30$ a estar por debajo del 50% para $\text{CO/DME}=2$ tras 40 h de operación (Figura 4.22). El MeOH, por su parte, pasó de alrededor de un 10% a un 50% para $\text{CO/DME}=2$, tal como muestra la Figura 4.23.

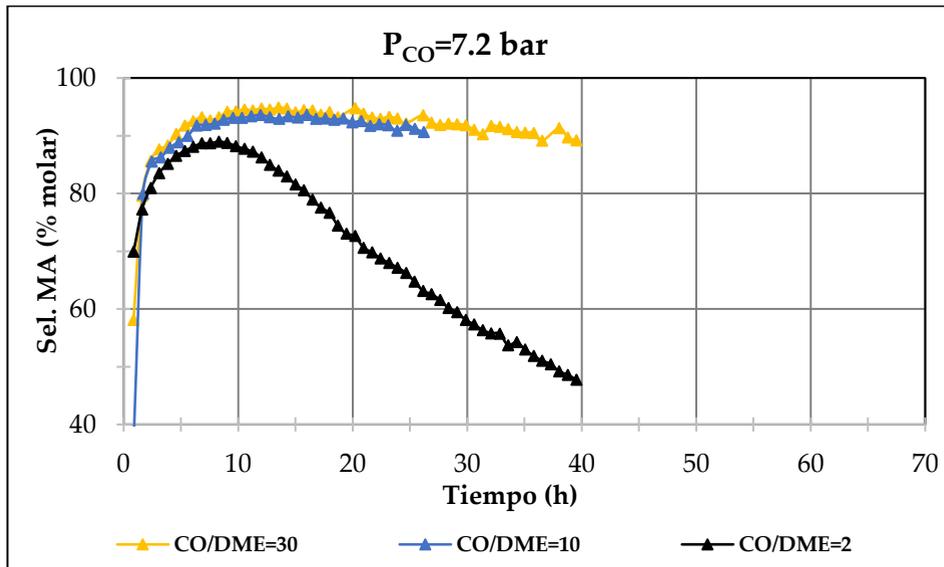


Figura 4.22. Selectividad de MA en función de la relación CO/DME para $P_{\text{CO}}=7.2$ bar

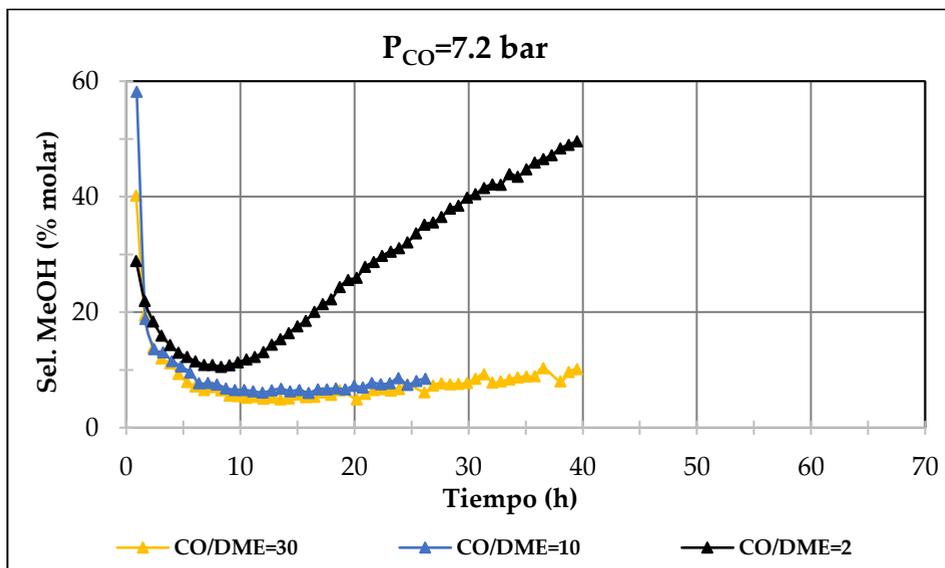


Figura 4.23. Selectividad de MeOH en función de la relación CO/DME para $P_{CO}=7.2 \text{ bar}$

En la **Figura 4.24** se recoge, a modo de resumen, los efectos de la P_{CO} y de la relación CO/DME en la productividad máxima de MA obtenida en cada uno de los ensayos realizados.

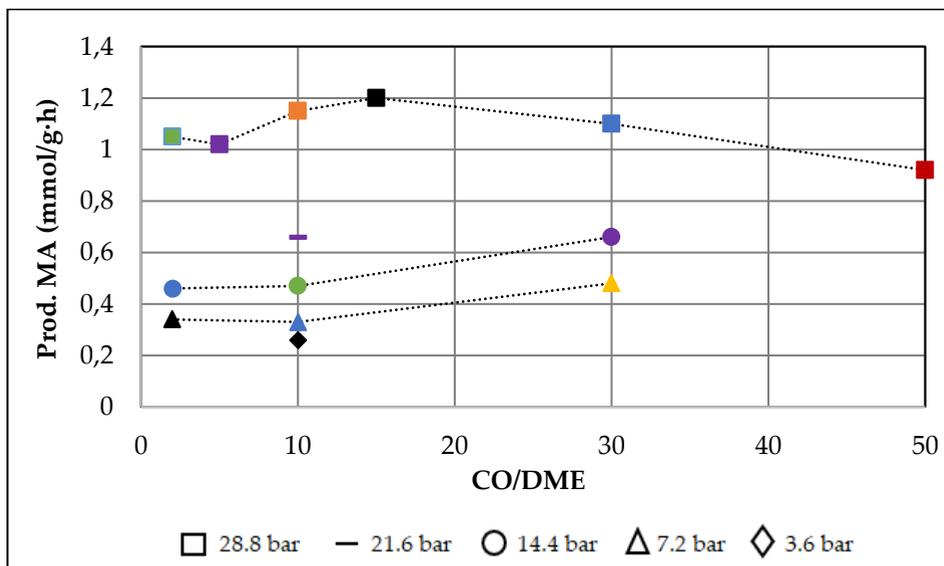


Figura 4.24. Resumen de efectos de la P_{CO} y de la relación CO/DME
(ver código de colores y marcadores en la **Tabla 4.1**)

4.1.3. Influencia del H_2

En cuanto al efecto de la presencia de H_2 en la carbonilación de DME, la **Figura 4.25** muestra las productividades de MA para relaciones H_2/CO en el rango 0-2 medidas mediante MS. Puede verse que para los dos valores más bajos (0.25 y 0.5), la producción máxima obtenida tras el periodo de inducción es menor (0.31 y 0.29 mmol/g·h respectivamente) con respecto al caso en ausencia de H_2 (0.34 mmol/g·h). Sin embargo, esta aparente tendencia a disminuir la velocidad de formación con el incremento de la concentración de H_2 se invierte al pasar a relaciones H_2/CO de 1 y 1.5 (0.32 y 0.36 mmol/g·h), obteniéndose incluso una productividad mayor con respecto al caso sin H_2 . Finalmente, a relación 2 la productividad máxima de MA observada fue muy parecida a la del ensayo en ausencia de H_2 . Por otro lado, las pendientes descendentes de las curvas correspondientes a cada ensayo fueron muy similares entre sí, por lo que parece que el H_2 no influye significativamente en la velocidad de desactivación, sino que más bien afecta al periodo de inducción, como puede verse para el caso a $H_2/CO=0.5$, donde la pendiente de subida de MA

durante las primeras horas es visiblemente menor. De acuerdo con estos resultados, se puede decir que el H_2 tiene un efecto ligeramente inhibitor para relaciones H_2/CO iguales o inferiores a 1 y ligeramente beneficioso o nulo para relaciones superiores a 1.

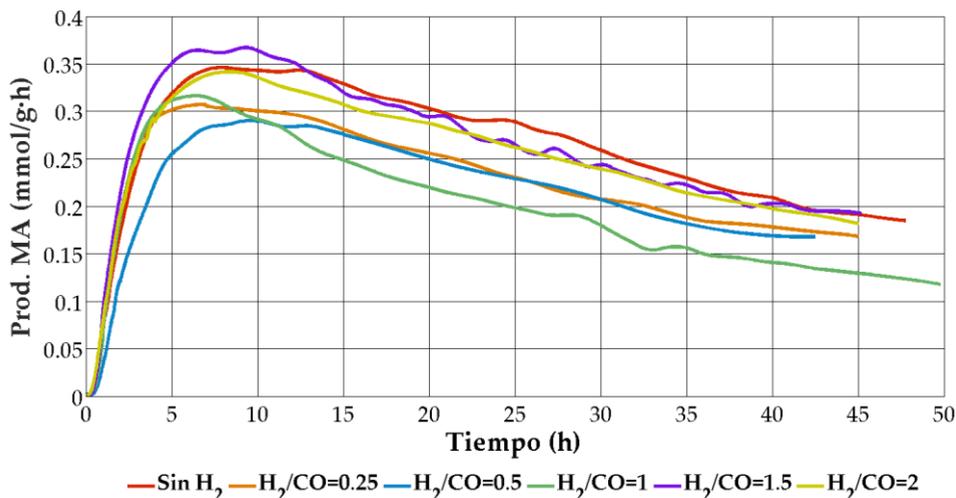


Figura 4.25. Efecto del H_2 en la productividad de MA

4.1.4. Estudio y modelado de la fase de iniciación

• Eliminación del periodo de inducción

La Figura 4.26 muestra los resultados de productividad de MA de dos ensayos de carbonilación habiéndose practicado en uno de ellos una preadsorción de DME en un intento por eliminar el periodo de inducción. Puede verse como ya en las primeras horas del ensayo con saturación previa, la productividad de MA es de alrededor de 0.25 mmol/g·h, consiguiéndose, así, una velocidad de reacción significativa desde los primeros instantes de la reacción. Sin embargo, este valor es inferior al obtenido tras el correspondiente transitorio del ensayo sin saturar con DME (0.34 mmol/g·h), lo que se explicaría por el hecho de que con la saturación de DME comienza la desactivación del catalizador. Así, tras 25 h de operación la productividad es de algo más de 0.15 mmol/g·h por los 0.25 mmol/g·h del ensayo sin saturación (Figura 4.26).

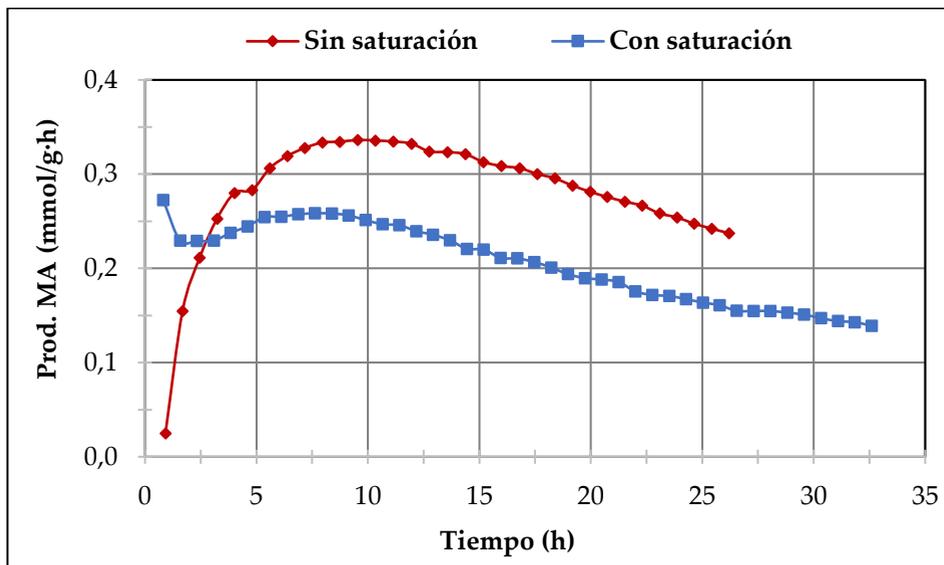


Figura 4.26. Eliminación del periodo de inducción (productividad de MA)

En cuanto a las selectividades cabe decir que en el ensayo con saturación se observó una mayor tendencia a la formación de MeOH, lo que se refleja en una menor selectividad máxima al producto deseado (85%) con respecto al ensayo sin saturar (alrededor del 93%), de acuerdo con lo mostrado en la **Figura 4.27**. Además, se observa en el caso en que la H-MOR se pretrató con DME que la selectividad de MA cae más rápidamente (en favor del MeOH) que en el ensayo de referencia. De esta forma, tras 25 h de operación, ya era de un 75% (por más de un 90% del experimento sin saturación) mientras que la de MeOH era algo superior al 23% para el ensayo con preadsorción de DME por el escaso 8% para el caso de referencia (ver **Figura 4.28**).

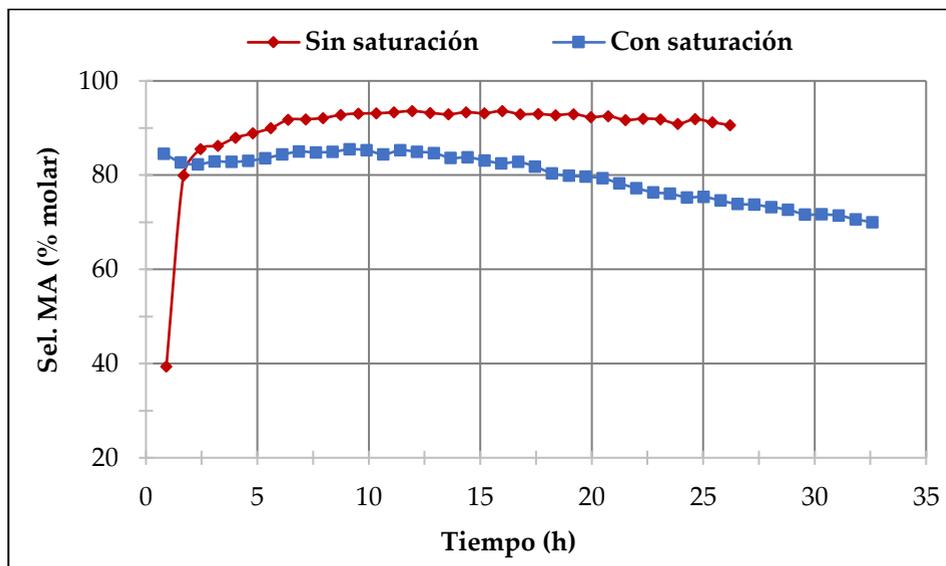


Figura 4.27. Eliminación del periodo de inducción (selectividad de MA)

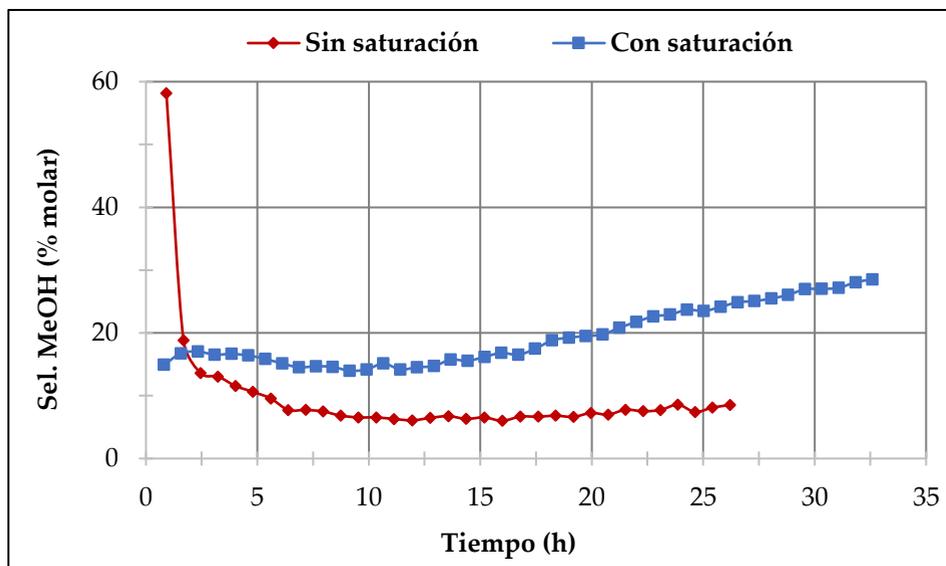


Figura 4.28. Eliminación del periodo de inducción (selectividad de MeOH)

• Modelado de la dinámica de la planta de síntesis (sin catalizador)

Tras la realización del ensayo Carb_ini_01 en las condiciones reflejadas en la **Tabla 3.4** y, mediante ajuste por mínimos cuadrados del modelo de la planta ya desarrollado y comentado en el anterior sección 3.2.2.1, se obtuvieron como resultados del ajuste óptimo los mostrados en la **Figura 4.29**, donde se puede apreciar un comportamiento muy similar entre las fracciones molares de cada compuesto en el ensayo experimental llevado a cabo y en las predichas teóricamente, de tal manera que el modelo recoge razonablemente bien el desplazamiento del Ar inicialmente confinado en el reactor.

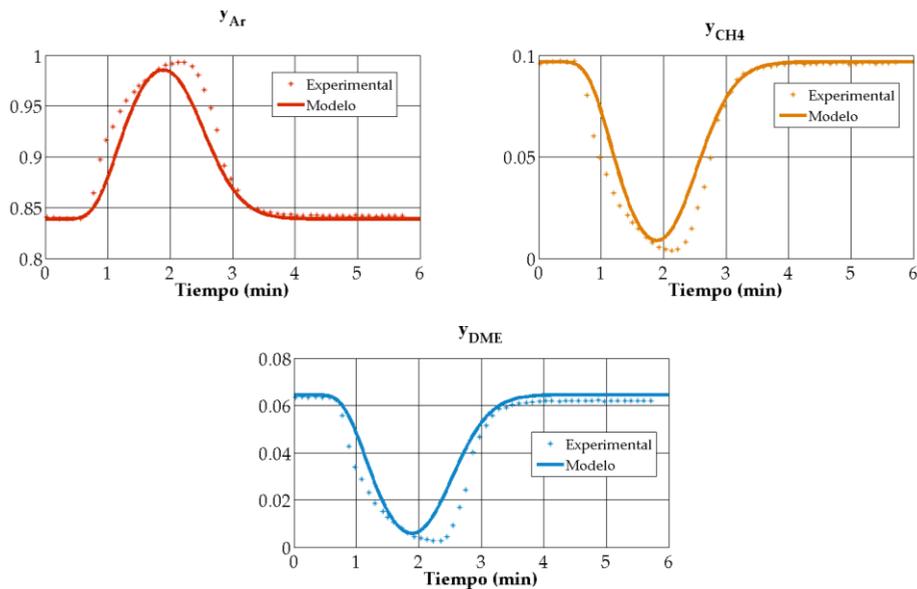


Figura 4.29. Modelado de la dinámica de la planta

• Modelado de la fase de iniciación (con catalizador)

Empleando la misma constante de tiempo asociada al equipo analítico obtenida en el ajuste anterior de la planta y con los resultados del experimento Carb_ini_02 (ver **Tabla 3.4**), se procedió a realizar el ajuste por mínimos cuadrados empleando el modelo desarrollado en la sección 3.2.2.2, tras lo cual se obtuvieron los resultados mostrados en la **Figura 4.30**. En ella, se observa que el modelo recoge correctamente el valle de DME correspondiente al periodo de tiempo durante el cual tiene lugar la

adsorción de DME sobre la H-MOR, no así la formación de MeOH (compuesto minoritario en el efluente del reactor), donde se observan importantes desviaciones entre los datos experimentales y los teóricos. Además, el modelo no consigue captar la aparición de MeOH en el instante en que realmente se produce (aproximadamente a los 11 minutos del ensayo, coincidiendo con el momento en que la fracción molar de DME ya está prácticamente recuperada tras el valle de adsorción); sino que aumenta al mismo tiempo en que el DME comienza su recuperación. Estos resultados demuestran que las etapas elementales generalmente aceptadas del mecanismo de reacción no son suficientes para explicar el comportamiento observado en los primeros estadios de la carbonilación, por lo que se necesita seguir profundizando en el estudio de dicho mecanismo.

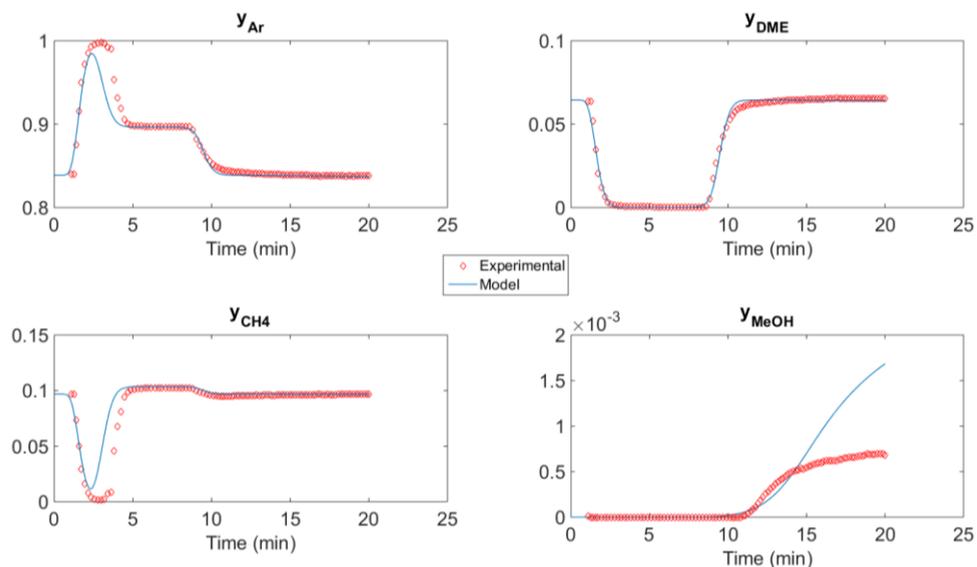


Figura 4.30. Modelado de la fase de iniciación

4.1.5. Ensayos con zeolitas alternativas

El estudio de la carbonilación con otras zeolitas distintas a la H-MOR (ver condiciones experimentales en la **Tabla 3.5** de la sección 3.2.6) empleada como referencia no dio resultados mejores a los obtenidos con aquella. En la **Figura 4.31**

se muestran los rendimientos catalíticos mostrados para cada una de ellas, en términos de velocidad de formación de MA, donde puede verse como la curva correspondiente al ensayo HM13-01 (caso base empleando la H-MOR de cabecera) fue la que se mostró más activa, con 0.34 mmol/g·h seguida por la HCZM-14 que, a diferencia de lo que se podría pensar a priori en vista de su mayor acidez (mayor contenido en Al), mostró una actividad inferior con alrededor de 0.3 mmol/g·h. Así, las mordenitas con mayor ratio, HCZM-20 y HCZM-40, dieron peores resultados debido a su menor contenido en Al y, por tanto, de centros ácidos activos para la reacción. De esta forma, para la segunda, se obtuvo una productividad de aproximadamente 0.1 mmol/g·h tras el periodo de inducción; con un comportamiento muy similar a la ferrierita ensayada en las mismas condiciones (HCP914-C), tal como puede verse en la **Figura 4.31**. Finalmente, la HZSM-35 mostró igualmente una productividad baja a 170 °C (ensayo HZSM-35-01), del orden de 0.13 mmol/g·h tras el periodo de inducción, que aumentó hasta los 0.27 mmol/g·h a 220 °C (ensayo HZSM-35-02), aunque presentando una fuerte caída como consecuencia de la mayor temperatura de operación que aceleró la desactivación de la muestra.

Así, pues, se puede concluir que el catalizador más adecuado para la presente aplicación es la H-MOR empleada como referencia, dado que se trata de la zeolita que ha exhibido una mayor actividad catalítica, además de estar disponible comercialmente a un precio asequible.

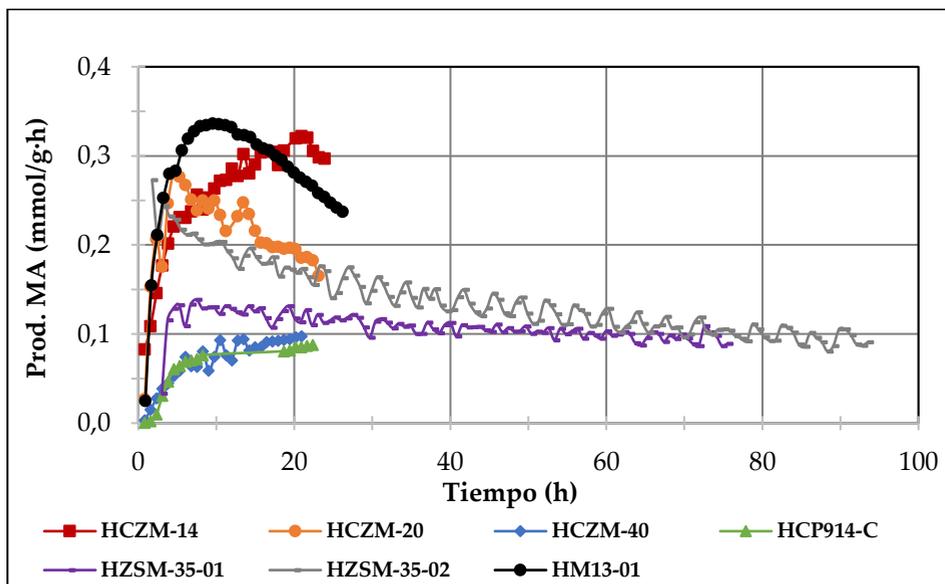


Figura 4.31. Ensayos con otras zeolitas (productividad de MA)

4.1.6. Regeneración del catalizador

En la **Figura 4.32** se presentan los resultados obtenidos tras regenerar en tres ocasiones sucesivas, con oxígeno al 5% v/v, una muestra de H-MOR en las condiciones especificadas en la **Tabla 3.6**. Tras el primer ensayo con muestra fresca, donde se obtuvo una productividad máxima de MA de 0.36 mmol/g·h, y regenerar con aire diluido al 5% v/v de O₂, de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 3.2.4, se observó que la actividad catalítica no solamente se restauró completamente, sino que incluso mejoró ligeramente, alcanzándose en este ensayo una productividad de MA de alrededor de 0.39 mmol/g·h. Esta ligera mejoría se mantuvo tras una segunda regeneración en las mismas condiciones que la primera. Tras la tercera reactivación disminuyó la velocidad de reacción máxima alcanzada hasta situarse en aproximadamente 0.36 mmol/g·h, un valor todavía igual al obtenido con la muestra fresca en el primer ensayo, tal como puede verse en la **Figura 4.32**. En dicha figura, puede igualmente verse un periodo de inducción ligeramente más prolongado a partir de la primera regeneración, lo que tendría que

ver con una mayor estabilidad de la H-MOR.

De cara a confirmar la mayor estabilidad catalítica observada durante el tiempo que duró cada ensayo, la **Figura 4.33** muestra la producción total de MA obtenida con cada uno de ellos a iguales tiempos de operación (30 h). Aquí puede verse que, para el primer experimento, fue de alrededor de 7.8 mmol/g. Tras la primera y segunda regeneración, la formación de MA aumentó hasta situarse en el entorno de los 9 mmol/g (un 15% más respecto a la obtenida con la muestra fresca), para caer hasta los 8.7 mmol/g tras la tercera reactivación. Es decir, tras tres procesos regenerativos, la muestra de H-MOR presentaba aún una actividad catalítica global un 11% superior con respecto a su estado original.

Un resultado similar se observó cuando se regeneró con aire sintético en lugar de con aire diluido (ver procedimiento experimental en la sección 3.2.4 y condiciones experimentales en la **Tabla 3.6**), de tal manera que se pasó de los 7.9 mmol/g iniciales para la muestra fresca (Carb_reg-05) a 9 mmol/g para la muestra una vez regenerada (Carb_reg-06), tal como ilustra la **Figura 4.33**, resultado importante si se tiene en cuenta que, en un proceso industrial, este segundo método de reactivación de la H-MOR sería preferible al ser más económico emplear aire atmosférico.

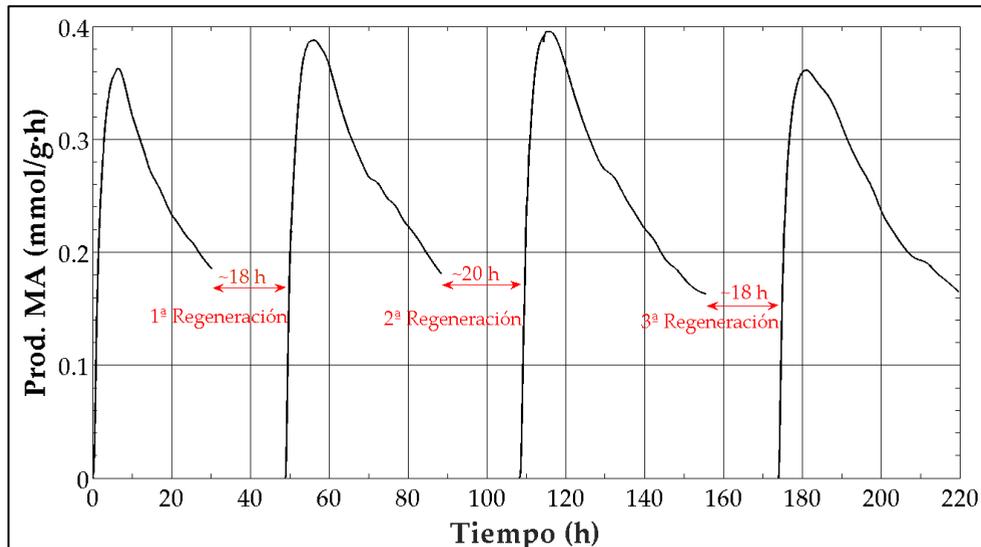


Figura 4.32. Regeneración de la H-MOR con 5% O₂ (productividad de MA)

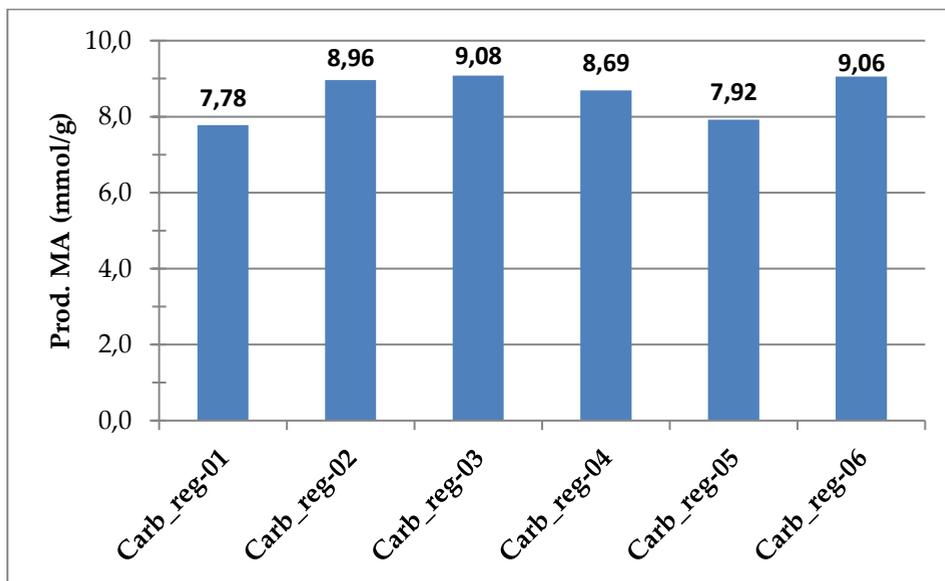


Figura 4.33. Comparativa de producción de MA entre muestras frescas y regeneradas

Con el ánimo de intentar comprender el motivo que se esconde tras la mejora en la actividad catalítica detectada en las muestras regeneradas, se procedió a medir la acidez de las muestras ensayadas y compararlas con las de una muestra fresca de H-MOR (es decir, sin someterla a la reacción de carbonilación) para comprobar si presentaban diferencias significativas. El método para determinar la acidez de las muestras se explicó en detalle en la sección 3.2.5 y los resultados de los análisis se recogen en la **Tabla 4.2**, donde puede verse que las muestras regeneradas presentan alrededor de un 25% menos de acidez que la mordenita fresca.

En un reciente estudio, se procedió a desaluminar una H-MOR mediante la eliminación de los centros ácidos de Brönsted localizados en los 12MR con el fin de mejorar su estabilidad [75]. A la mejora de la estabilidad le acompañó un periodo de inducción más largo y una mayor productividad de MA tras el mismo, consecuencia de la inhibición de las reacciones secundarias de formación de coque. Un efecto parecido (aunque atenuado) se observó en los ensayos comentados anteriormente. Dado que la estabilidad observada en las muestras regeneradas fue mayor que en la fresca y que los centros de Brönsted responsables de la

carbonilación de DME son aquellos localizados en los canales 8MR, se excluye la posibilidad de que la menor acidez obtenida sea debida a una pérdida de centros activos en los 8MR (puesto que en tal caso se hubieran obtenido productividades inferiores tras el tratamiento). Por lo tanto, dicha disminución se tiene que deber a una migración de los centros ácidos de Brönsted localizados en los canales 12MR hacia posiciones exteriores a la estructura de la H-MOR donde, con la técnica de análisis empleada, no pueden neutralizarse [121]. Esta pérdida de centros ácidos en los 12MR sería la responsable de una menor tasa de desactivación, lo que provocaría que la productividad de MA observada tras el periodo de inducción fuera superior respecto a la H-MOR fresca.

Tabla 4.2. Comparativa de la acidez entre H-MOR fresca y regeneradas

Procedencia muestra	Masa (g)	Pto. Equivalencia (mL)	[H ⁺] (mmol/g)
Fresca	0.4387	5.20	1.19
Carb_reg-04	0.4750	4.21	0.89
Carb_reg-06	0.2513	2.18	0.87

4.2. Hidrogenación de MA

4.2.1. Ensayos variando la P_{MA} y la relación H_2/MA

A continuación, se muestran y discuten los resultados obtenidos de los ensayos de hidrogenación de MA correspondientes al estudio del efecto de la presión parcial de MA y de la relación molar H_2/MA en dicha reacción, según el plan experimental detallado en la sección 3.3.2 (ver **Tabla 3.7**).

Efecto de la variación de la P_{MA}

En el rango de presiones parciales de MA estudiado (0.08-1.33 bar) se observó que, al aumentar este parámetro, la productividad de EtOH aumentaba, pasando de un

valor de 0.84 mmol/g-h para la P_{MA} más baja a 3.92 mmol/g-h para 1.33 bar (ver **Figura 4.34**). La misma tendencia siguió el MeOH, el cual pasó de tener una velocidad de formación de alrededor de 2 mmol/g-h para 0.08 bar a 4.5 mmol/g-h para una presión parcial de MA de 1.33 bar. Por su parte, el EA, que como ya se ha comentado anteriormente, se produce como consecuencia de la reacción de transesterificación entre el MA y el EtOH generado, pasa por un máximo de productividad cuando P_{MA} es de 0.36 bar, con un valor de 0.76 mmol/g-h. A partir de dicho valor de presión parcial de MA, la productividad de EA disminuye, como puede apreciarse en la **Figura 4.34**. Este comportamiento puede explicarse si se considera que, como ya se vio en la sección 2.3, también tiene lugar otra reacción secundaria de hidrogenación de EA a EtOH (ver reacción (2.42)), la cual se ve favorecida por la presión. De esta forma, al aumentar la presión de operación, el aumento en la velocidad de consumo de EA, en su reacción de hidrogenación, es mayor que el aumento de su velocidad de formación por transesterificación de MA, de tal manera que lo que se observa experimentalmente es un aumento de productividad de EA desacelerada por la reacción de hidrogenación de EA, que va cobrando importancia a medida que aumenta la presión. El hecho de que también se esté dando paralelamente la reacción de hidrogenación de EA explica por qué el ritmo de aumento en la productividad de EtOH es notablemente mayor que el del MeOH, dado que la reacción de hidrogenación de EA produce dos moléculas de EtOH como único producto.

Por otro lado, también se detectaron pequeñas cantidades de CO_2 de origen incierto, aunque se piensa que podría tener que ver con la reacción del CH_4 (coalimentado al reactor como patrón para la cuantificación de los resultados) con agua procedente de la alimentación.

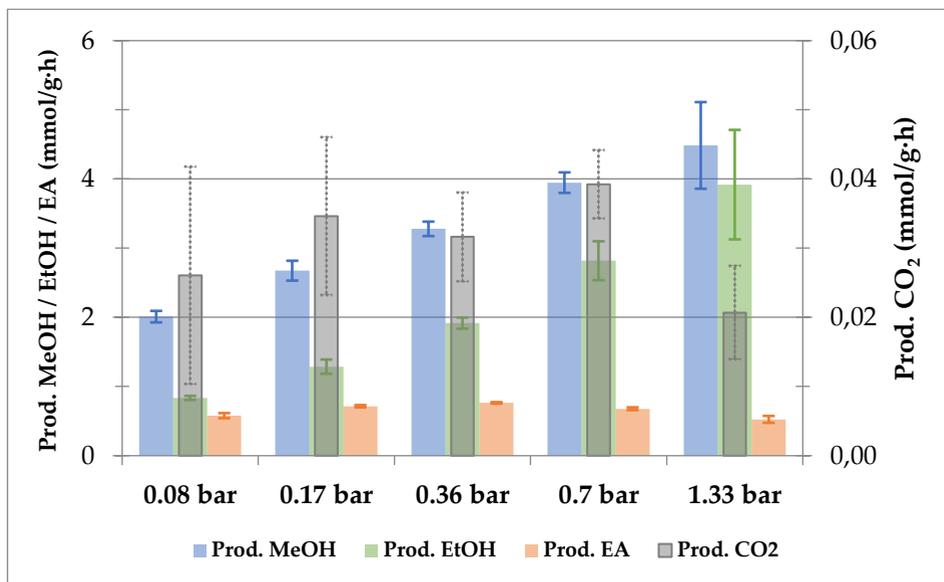


Figura 4.34. Efecto de la P_{MA} en la hidrogenación de MA (productividades)

En cuanto a la distribución de productos, la selectividad de MeOH disminuye a la vez que la de EtOH aumenta (ver **Figura 4.35**). Así, para una presión correspondiente a una P_{MA} de 0.08 bar, la selectividad de MeOH era de alrededor del 58% y la de EtOH de aproximadamente un 24%; mientras que para una P_{MA} de 1.33 bar, la selectividad de MeOH fue del 50%, por un 43% de EtOH. La de EA, por su parte, disminuye progresivamente con el aumento de la presión en el reactor, pasando de casi un 17% para una P_{MA} de 0.08 bar a estar por debajo del 6% para la mayor presión ensayada, como puede verse en la **Figura 4.35**.

Por lo que respecta a la conversión de MA, ésta aumentó con la presión de operación y, así, se pasó de un valor de en torno al 32% para la presión más baja ensayada a casi un 82% para el ensayo realizado con una P_{MA} de 1.33 bar, tal como ilustra la **Figura 4.35**. Estas tendencias, tanto en las selectividades como en la conversión de MA, con el aumento de la presión de operación son análogas a las obtenidas por Wang y colaboradores [113].

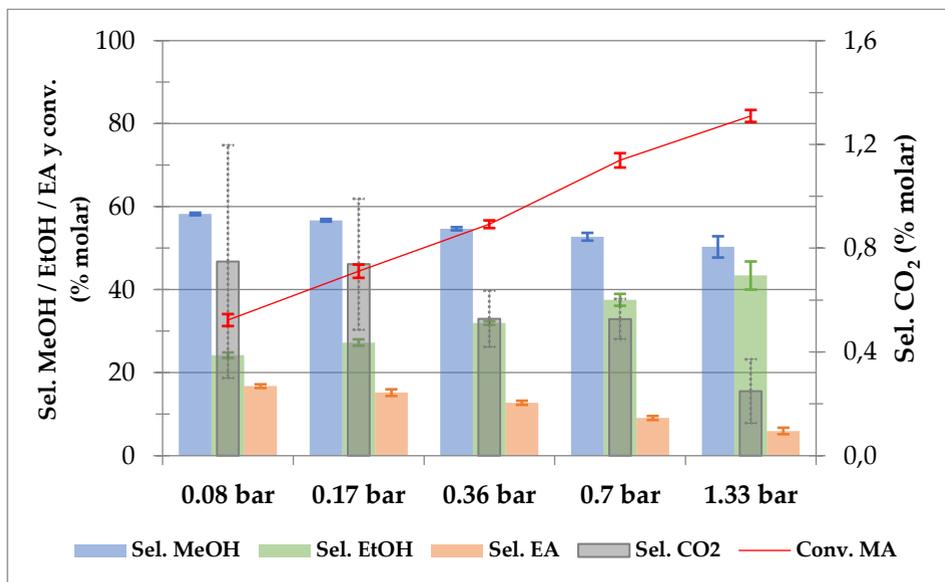


Figura 4.35. Efecto de la P_{MA} en la hidrogenación de MA (conversión y selectividades)

Efecto de la variación de la relación H_2/MA

Tras fijar la presión parcial de MA en 0.36 bar, se pasó a estudiar el efecto de la concentración de H_2 en la reacción. La **Figura 4.36** recoge los resultados de productividades para las diferentes relaciones H_2/MA ensayadas. Para el caso del MeOH, se tiene que aumentar dicha relación provoca una disminución en su velocidad de formación, de tal manera que baja de unos 6 mmol/g·h cuando se trabaja con una relación de 10, a 4 mmol/g·h cuando es de 30, lo que representa una disminución de alrededor del 33%. Más acentuada es la caída que sufre el EA, que disminuye desde un valor de 1.78 mmol/g·h a 0.68 mmol/g·h para la relación más alta, lo que supone una caída de casi un 62%. En cuanto al EtOH, es el único producto que ve favorecida su velocidad de formación con la relación H_2/MA . Así, pasa de una productividad de 2.66 mmol/g·h para relación 10 a casi 3 mmol/g·h para $H_2/MA=30$, acortándose las diferencias entre los dos productos principales, MeOH y EtOH, tal como puede verse en la **Figura 4.36**.

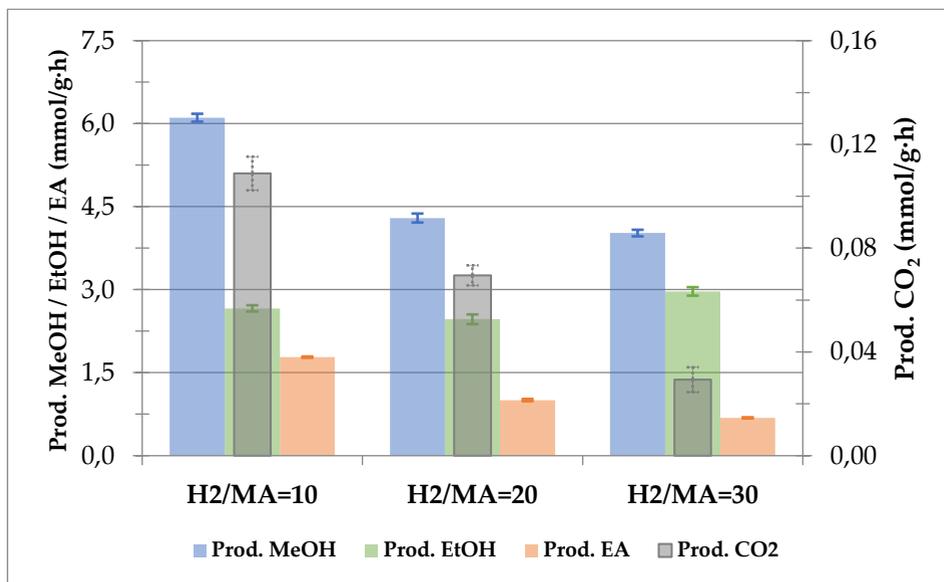


Figura 4.36. Efecto de la relación H₂/MA en la hidrogenación de MA (productividades)

En la **Figura 4.37** puede verse la distribución de productos para las diferentes relaciones ensayadas, así como la conversión de MA. Se aprecia claramente como, a medida que aumenta la concentración de H₂ presente en el reactor, las diferencias de selectividades entre el MeOH y el EtOH se acortan de tal forma que, a la mayor de las relaciones estudiadas, las selectividades del primero y del segundo son, respectivamente, de un 52% y un 38% molar. Unos resultados con tendencias similares al aumentar la presión parcial de H₂ han sido recientemente publicados por Huang y colaboradores [117].

Por otro lado, la conversión de MA aumenta de forma proporcional con la relación H₂/MA, pasando de un valor de casi el 38% para H₂/MA=10 a, aproximadamente, un 70% para H₂/MA=30.

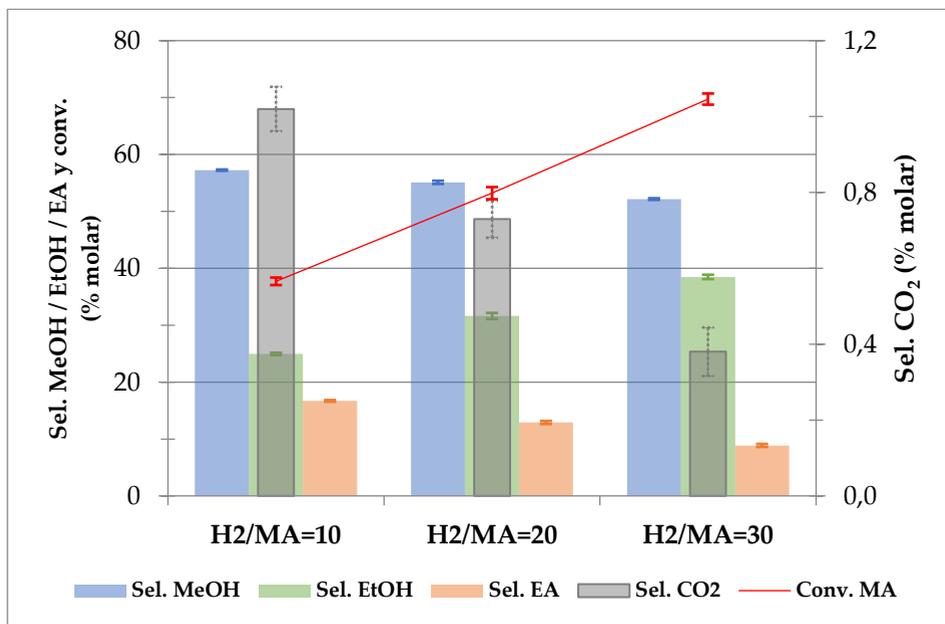


Figura 4.37. Efecto de la relación H₂/MA en la hidrogenación de MA (conversión y selectividades)

(Nota: El caudal alimentado de MA fue diferente para cada ensayo, ver **Tabla 3.7**)

4.2.2. Presencia de otros compuestos (simulación de reciclo)

Para la siguiente discusión se considera el ensayo H3-06 (ver **Tabla 3.7**), donde se alimentan exclusivamente H₂, MA e inertes (N₂ y CH₄) y se compara éste con uno donde se coalimenta CO (ensayo H3-09) y otro donde se añade, además de CO, DME (ensayo H3-10) para comprobar sus efectos individuales sobre la reacción de hidrogenación de MA. Con respecto a este último ensayo se comparan los resultados de los diferentes compuestos introducidos simulando corrientes de reciclo, tal como se describió en la metodología experimental (sección 3.3.2, ver condiciones de operación en **Tabla 3.8**).

Efecto del CO

La **Figura 4.38** resume los resultados de las productividades obtenidas para cada

compuesto en los diferentes ensayos realizados simulando corrientes de reciclado al reactor de hidrogenación. En ella, se puede ver que al coalimentar CO al reactor disminuyen las productividades de los tres productos principales (MeOH, EtOH y EA). Así, el MeOH pasa de una productividad de 3.28 a 2.55 mmol/g·h; la de EtOH de 1.92 a 1.09 mmol/g·h y la de EA de 0.76 a 0.70 mmol/g·h. Además, si se observan las selectividades (**Figura 4.39**), puede verse que la de MeOH y EA suben en detrimento de la de EtOH, que pasa de alrededor de un 32% a un 25%. Por otro lado, la conversión de MA disminuye significativamente con la coalimentación de CO, pasando de casi un 56% a un 35% (ver **Figura 4.39**). Estos resultados sobre el efecto inhibitorio del CO en la reacción de hidrogenación de MA están en sintonía con los reportados por Wang y colaboradores [55], quienes afirman que el CO interaccionaría con las especies Cu^+ activas del catalizador, reduciendo la cantidad de éstas disponibles para reaccionar, según se vio en la sección 2.3.

Efecto del DME

Cuando se añadió CO y DME al reactor, si bien la actividad catalítica (ver **Figura 4.38**) y la distribución de productos no sufrieron cambios sustanciales, se observó una tímida recuperación de la conversión de MA llegando a ser ahora de casi un 40% (ver **Figura 4.39**). Aquí, a diferencia de lo publicado por Wang, no se observa un efecto negativo del DME cuando está presente en la corriente de entrada al reactor.

Efecto del MeOH

Al introducir con la alimentación MeOH en una concentración del 0.24% v/v se observó una importante caída en la productividad de MeOH, pasando de 2.7 mmol/g·h para el caso análogo en ausencia de MeOH a 1.64 mmol/g·h, lo que representa un 39% de disminución. A la caída en la productividad de MeOH le acompañaron, aunque de forma más ligera, las de EtOH y EA (cayendo ambas un 14%), como ilustra la **Figura 4.38**. En términos de selectividades, la de MeOH pasó de un 58% a un 49%; mientras que la de EtOH y EA aumentaron (de un 25% a un 30% y de un 15% a un 18%, respectivamente, ver **Figura 4.39**).

Al aumentar la concentración de MeOH en la alimentación al 1.6% v/v, se produjo un efecto más intenso, donde se acentuó la caída en la actividad catalítica debido a la inhibición que este compuesto ejerce tanto en la reacción principal como en la secundaria de transesterificación, haciéndose evidente para el caso del EA, donde la productividad cae hasta 0.15 mmol/g·h (**Figura 4.38**). Para este caso, además, se

advirtió una fuerte subida en la producción de CO₂ con una selectividad de alrededor del 6.5%.

Por lo que respecta a la conversión de MA, en la **Figura 4.39** se puede ver que el MeOH ejerce sobre ella un efecto adverso. Efectivamente, del caso alimentando solamente CO y DME, donde la conversión era de un 40%, se pasó a menos del 32% para el caso de un 0.24% de concentración de MeOH y a, apenas, un 14% para el ensayo con un 1.6% de concentración, siendo este valor el más bajo registrado en todos los ensayos realizados en este banco de pruebas.

Efecto del EtOH

Cuando se añadió un 0.04% v/v de EtOH a la corriente de alimentación, no se apreciaron cambios significativos en las productividades de MeOH ni de EA, aunque sí en la del propio EtOH generado en la reacción de hidrogenación de MA, que pasó de 1.19 mmol/g·h para el caso en ausencia de este compuesto, a 0.57 mmol/g·h, lo que supone una caída de más del 52% (ver **Figura 4.38**). Así, es para este caso donde se tiene la mayor selectividad a MeOH, con más de un 67%, por un 14% de EtOH y casi un 18% de EA, mientras que la conversión de MA se mantuvo sin alteraciones apreciables con respecto al caso sin coalimentar EtOH, con alrededor de un 41% (ver **Figura 4.39**).

Al aumentar la concentración de EtOH al 1.6% v/v, se detectó un aumento en la productividad de MeOH, pasando de los 2.65 mmol/g·h del ensayo anterior a 2.83 mmol/g·h. Sin embargo, el resultado más llamativo en este ensayo fue la nula formación neta de EtOH (ver **Figura 4.38**), pasando a comportarse ahora como un reactivo en lugar de como un producto. Así, se observó una conversión de EtOH de alrededor del 25% (**Figura 4.39**). Esta fracción de EtOH se convirtió, en parte, en EA merced a la reacción de transesterificación, promovida por la mayor concentración presente ahora de EtOH, lo que supuso una notable subida en la productividad de EA, casi duplicándose con respecto al ensayo con un 0.04% v/v de EtOH (**Figura 4.38**). Además, se detectó una significativa productividad de acetaldehído (aproximadamente 0.24 mmol/g·h) cuyo origen estaría en la reacción de deshidrogenación del EtOH, de acuerdo con la reacción (2.38) [109].

Por su parte, la conversión de MA subió ligeramente con respecto al ensayo a 0.04% v/v de EtOH, pasando a estar ahora en el entorno del 46%.

Efecto del EA

Cuando se coalimentó un 0.03% v/v de EA se observó un aumento en la productividad de MeOH con respecto al caso coalimentando solamente CO y DME, pasando de 2.7 a 3 mmol/g·h, mientras que las de EtOH y EA bajaron ligeramente (de 1.19 a 1.06 mmol/g·h y de 0.69 a 0.56 mmol/g·h, respectivamente), de acuerdo con la **Figura 4.38**. Además, como ya ocurrió coalimentando un 1.6% de EtOH, se generó una significativa cantidad de acetaldehído (más del doble que en el caso anterior, alrededor de 0.53 mmol/g·h), cuyo origen podría estar en la reacción de descomposición del EA (reacción **(4.1)**), de acuerdo con Evans y colaboradores [107].



En cuanto a la distribución de productos, la selectividad de MeOH no se ve alterada con respecto al caso de referencia, manteniéndose en un 58% (ver **Figura 4.39**), mientras que las de EtOH y EA bajan (de un 25% a un 20% y de un 15% a algo más de un 10%, respectivamente), completando la distribución el acetaldehído con aproximadamente un 10%. Finalmente, la conversión de MA en este experimento fue algo superior a la registrada en el caso de referencia, con un 48%.

Al aumentar la concentración de EA alimentada a un 1.6% se observó un comportamiento muy distinto, pasando a ser ahora el EtOH el producto mayoritario con una productividad de aproximadamente 3.7 mmol/g·h (**Figura 4.38**), la más alta registrada en todos los ensayos de este banco de pruebas; mientras que la de MeOH bajó hasta situarse en 2 mmol/g·h. En este ensayo no se detectó una formación neta de EA, sino que pasó a comportarse como reactivo con una conversión del 16% (ver **Figura 4.39**). En este nuevo escenario, cobra importancia la hidrogenación de EA a partir de la cual se obtiene EtOH, motivo por el cual la productividad de EtOH sube de forma tan significativa.

Por lo que respecta a las selectividades (**Figura 4.39**), la de MeOH bajó hasta el 34% en favor del EtOH (62%), siendo la de acetaldehído ahora de tan sólo un 2%. La conversión de MA, por su parte, bajó notablemente con respecto al caso alimentando un 0.03% de EA, pasando a ser ahora de alrededor del 31%. Esta disminución en la conversión de MA es congruente con el hecho de que se esté produciendo, paralelamente, la reacción competitiva de hidrogenación de EA.

Efecto del CO₂

Al alimentar CO₂ en concentraciones del 3% y 4.5% se observó prácticamente lo mismo en ambos casos: disminuía la productividad de MeOH con respecto al caso tomado como referencia hasta, aproximadamente, 2.3 y 1.85 mmol/g·h respectivamente (ver **Figura 4.38**). Del mismo modo, disminuyó la velocidad de formación de EA hasta situarse en los 0.36 mmol/g·h para el caso alimentando un 3% v/v de CO₂ y en 0.25 mmol/g·h para el caso al 4.5%. Opuestamente, la productividad de EtOH aumentó hasta los 1.5 mmol/g·h para el primero y 1.29 mmol/g·h para el segundo.

La distribución de productos (ver **Figura 4.39**), por otro lado, fue muy similar para las dos concentraciones de CO₂ ensayadas, con una selectividad de alrededor del 54% para el MeOH, 36% para el EtOH y 8% para el EA. La conversión sí que sufrió una variación más acentuada, pasando del 30%, para el ensayo correspondiente a la menor concentración de CO₂, al 23% para el caso de mayor concentración. Este hecho, junto con la mayor producción de EtOH observada, lleva a pensar que en estos ensayos se produjo la reacción competitiva de hidrogenación de CO₂ a EtOH.

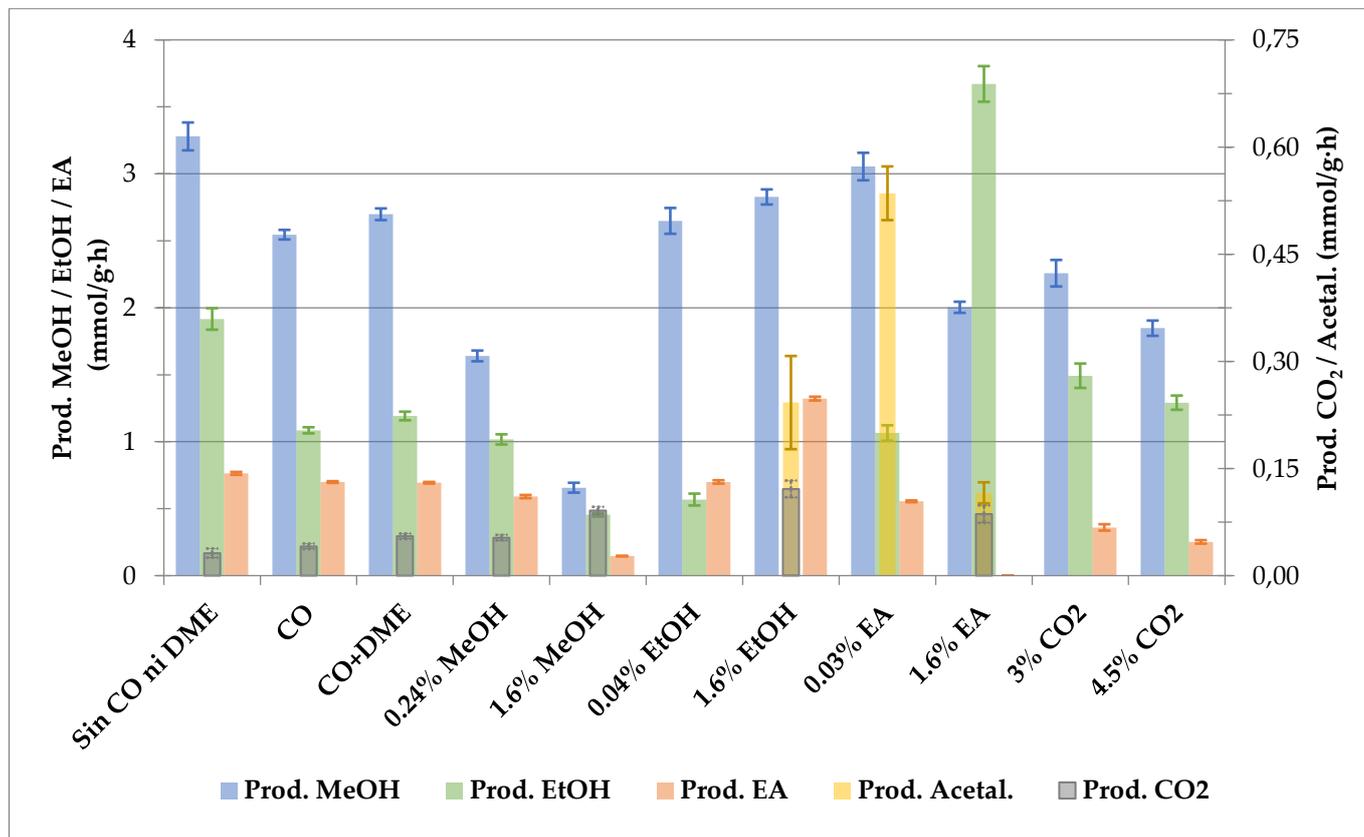


Figura 4.38. Efecto individual de otros compuestos en hidrogenación (productividades)

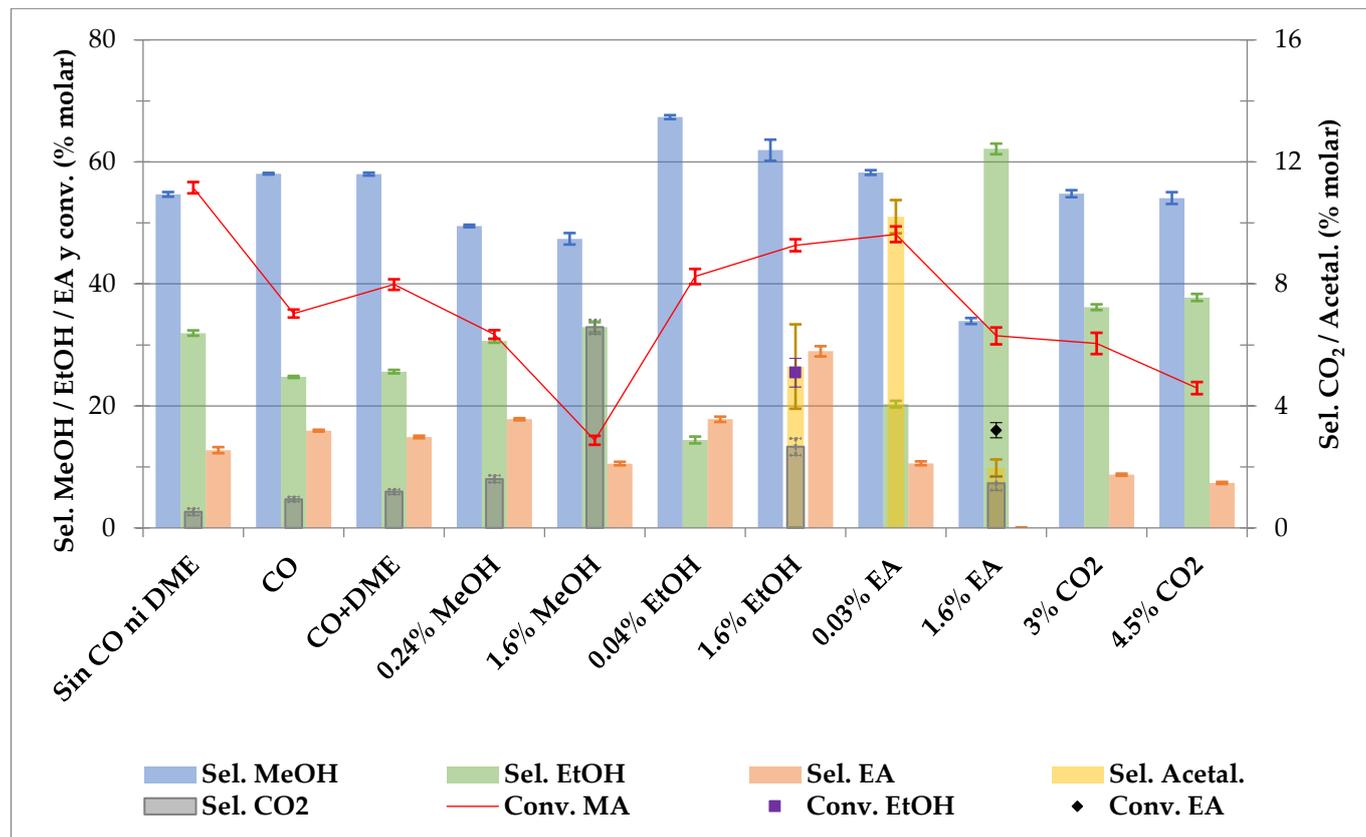


Figura 4.39. Efecto individual de otros compuestos en hidrogenación (selectividades y conversión)

Efecto combinado de MeOH, EtOH y EA con CO₂

• MeOH + CO₂

Si se comparan los resultados de productividades correspondientes al ensayo cuando se alimentó un 0.24% de MeOH, se observa que, al coalimentar CO₂ (3% v/v), las velocidades de formación de los alcoholes prácticamente se igualan (aproximadamente 1.5 mmol/g·h, ver **Figura 4.40**), mientras que la de EA baja de 0.59 a 0.3 mmol/g·h.

Las selectividades, por su parte, alcanzan valores en el entorno del 45% para los alcoholes y un 9% para el EA; mientras que la conversión de MA baja con respecto al caso alimentando solamente MeOH, pasando de casi un 32% a un 28%, tal como puede verse en la **Figura 4.41**.

• EtOH + CO₂

En este caso, las productividades de MeOH y EA cayeron significativamente (de 2.65 a 1.95 mmol/g·h para el primero y de 0.70 a 0.31 mmol/g·h para el segundo) con respecto al experimento análogo sin alimentar CO₂, mientras que la de EtOH (como ya ocurrió en el punto anterior) aumenta, aunque más levemente, pasando de 0.57 a 0.65 mmol/g·h (**Figura 4.40**).

En la **Figura 4.41** puede verse, además, que la selectividad a MeOH permanece invariable cuando se añade CO₂ a la corriente de alimentación mientras que, por el contrario, la de EtOH sube (de un 14% a un 22%) y la de EA baja (aproximadamente de un 18% a un 11%). La conversión de MA, por su parte, se ve disminuida de forma notable con la presencia simultánea de EtOH y CO₂, pasando de un 41% a un 26%).

• EA + CO₂

Con la alimentación simultánea, al reactor de hidrogenación, de EA y CO₂ se observa (al contrario que en los dos casos anteriores ya analizados) una fuerte subida en la velocidad de formación de MeOH, pasando de unos 3 mmol/g·h a alrededor de 5.4 mmol/g·h, tal como muestra la **Figura 4.40**. Igualmente, se observa un notable aumento en la productividad de EtOH, llegándose a triplicar, cuando se añade CO₂ a la corriente de entrada. Además, la formación de acetaldehído también se ve ligeramente favorecida por la presencia de este compuesto, aumentando su velocidad de formación en un 10%. Por contra y, como ya ocurriera en los dos casos anteriores, la presencia de CO₂ perjudica la formación de EA, pasando de un valor

de 0.56 a 0.38 mmol/g·h.

Por lo que respecta a las selectividades (**Figura 4.41**) se mantiene la misma tendencia que en los dos casos anteriores, esto es, al añadir CO₂, se produce un descenso en las selectividades de MeOH y EA (más ligero en el primero) mientras que aumenta la de EtOH. Sin embargo, algo que no ocurre en este caso es que la conversión de MA disminuya cuando se añade CO₂. Al contrario, esta aumenta notablemente pasando de un 48% a un 74%.

• Efecto combinado con CO₂

Lo que se observa cuando se alimentan todos los compuestos a la vez, incluido el CO₂, es muy similar a lo ya visto para el caso anterior coalimentando EA y CO₂. Así, la productividad de MeOH y EtOH aumentan significativamente (de hecho, es en este caso y en el anteriormente analizado donde se obtienen las mayores productividades de estos compuestos en este banco de pruebas, ver **Figura 4.40**), mientras que la de EA disminuye cuando hay presente CO₂. Además, como ya pasara en el caso previo, la velocidad de formación de acetaldehído aumenta cuando se coalimenta CO₂.

Al analizar la distribución de productos obtenida en este caso (ver **Figura 4.41**) se vuelven a observar los mismos efectos que en el caso anterior, es decir, las selectividades de MeOH y EA disminuyen (de forma más acentuada en el caso del segundo), mientras que la de EtOH aumenta. También como en el caso anterior, la conversión de MA sube drásticamente cuando hay presente CO₂, pasando de un 44% a un 71%.

Este aumento de conversión que se dio solamente en estos dos últimos casos al añadir CO₂ (cuyo punto en común es la presencia simultánea de EA y CO₂), y que se tradujo en un importante aumento de las productividades de los alcoholes, sugiere la existencia de un efecto sinérgico de ambos compuestos que promueve la reacción de hidrogenación de MA.

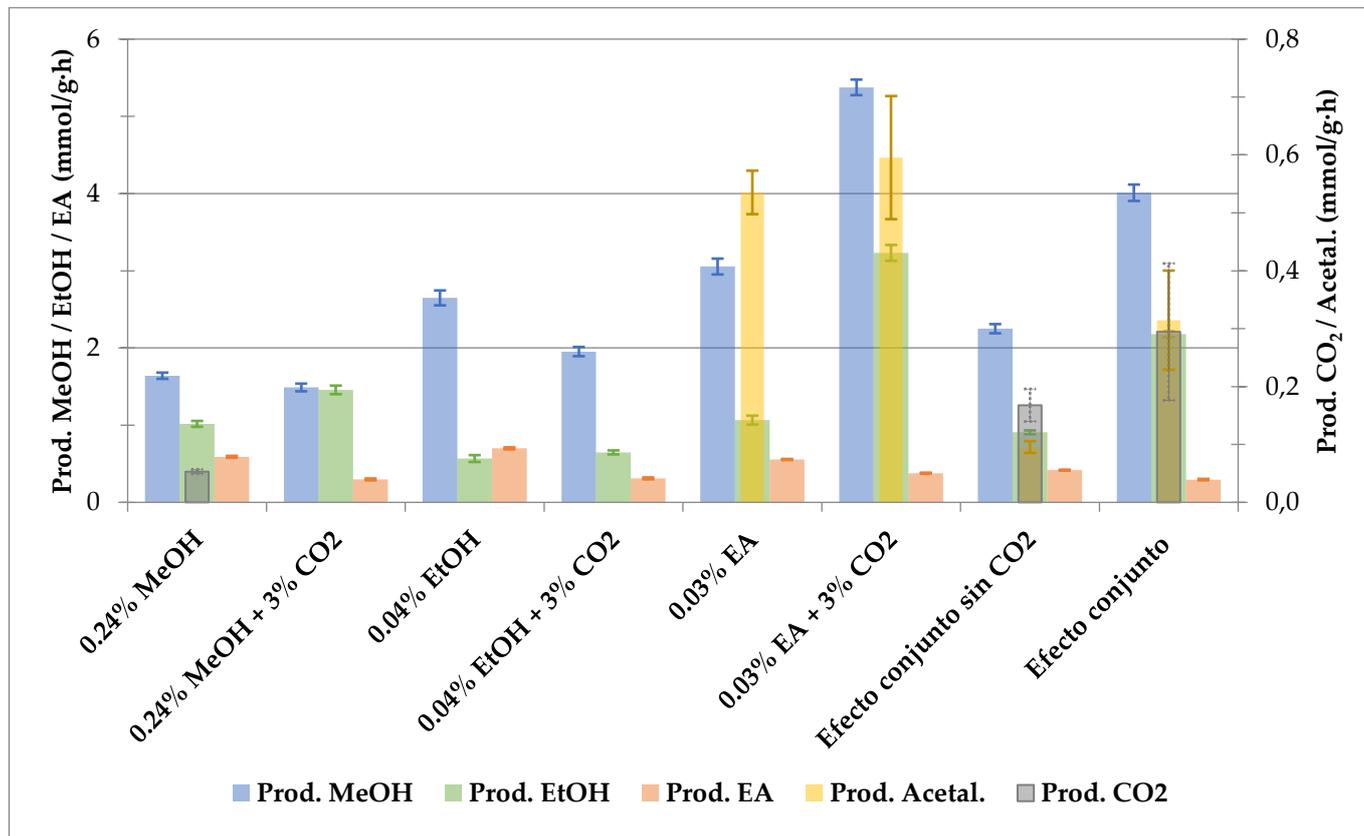


Figura 4.40. Efecto combinado de otros compuestos en hidrogenación (productividades)

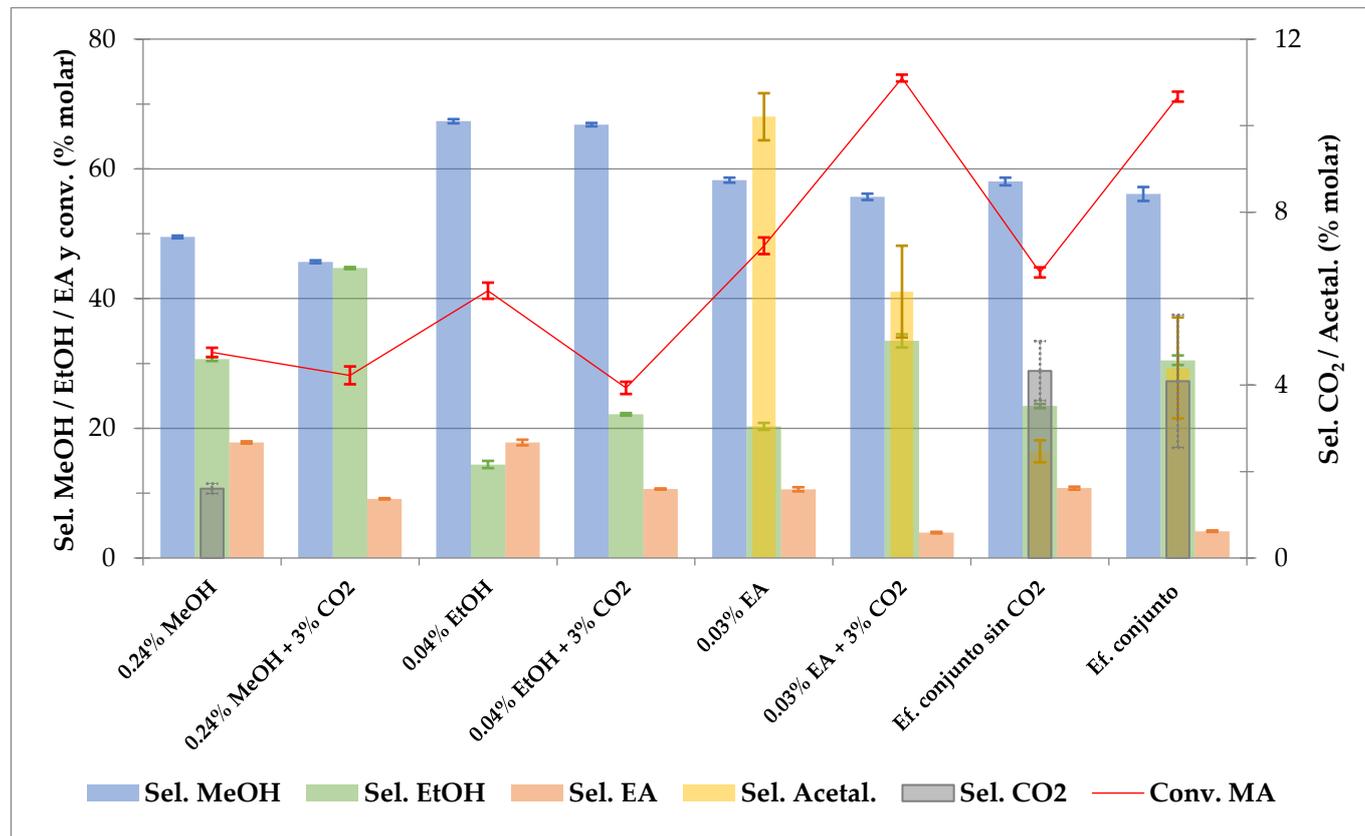


Figura 4.41. Efecto combinado de otros compuestos en hidrogenación (selectividades y conversión)

4.3. Hidrocarbonilación de DME

4.3.1. Efecto de la temperatura en el reactor de hidrogenación

Tal como se comentó en la descripción del programa experimental seguido para el estudio del proceso global de hidrocarbonilación de DME (ver sección 3.4.2), se analizó, en primer lugar, cómo afecta la temperatura del reactor de hidrogenación en los resultados obtenidos.

En la **Figura 4.42** se muestran las conversiones de DME (en el primer reactor) y de MA (en el segundo reactor) cuando se operó a 170 °C en ambos reactores. Puede verse como, mientras la conversión de MA es máxima (con alrededor de un 83%) al comienzo del ensayo (donde la conversión de DME y, por tanto, la formación de MA, es muy baja con respecto a la cantidad de H₂ alimentada), ésta tiende a disminuir con el tiempo de operación, de tal manera que a las 60 h del inicio del ensayo la conversión de MA ya era de alrededor del 10%. Sin embargo, en el ensayo donde la temperatura en el reactor de hidrogenación fue de 220 °C (**Figura 4.43**), la conversión de MA tuvo un comportamiento distinto, comenzando con una conversión completa al inicio del experimento, tras lo cual disminuyó paulatinamente hasta alcanzar un mínimo del 84%, coincidiendo con la finalización del periodo de inducción en el reactor de carbonilación, donde la relación H₂/MA a la entrada del segundo reactor es la mínima de todo el ensayo. A partir de aquí, la conversión de MA volvió a aumentar progresivamente hasta situarse en un 91% al final del ensayo, lo que respondería al aumento de la relación H₂/MA a la entrada del segundo reactor como consecuencia de la desactivación de la H-MOR.

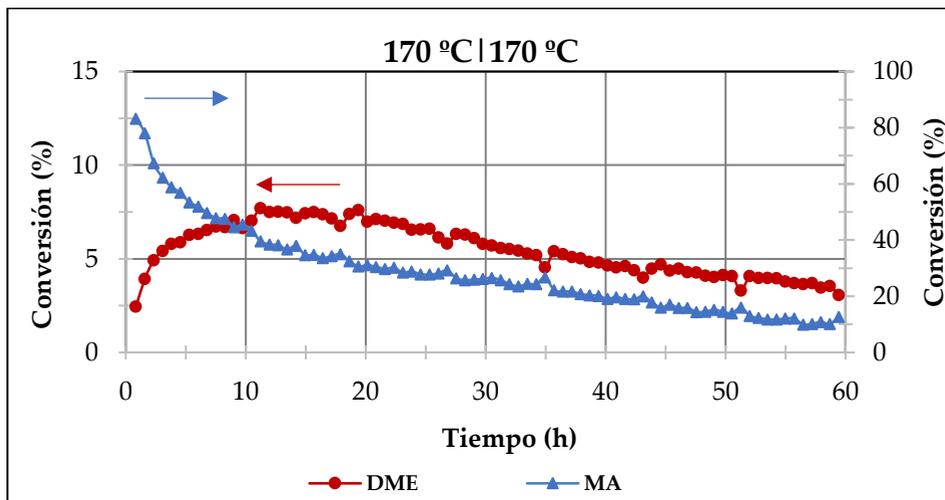


Figura 4.42. Conversiones obtenidas con los dos reactores en serie (170|170 °C)

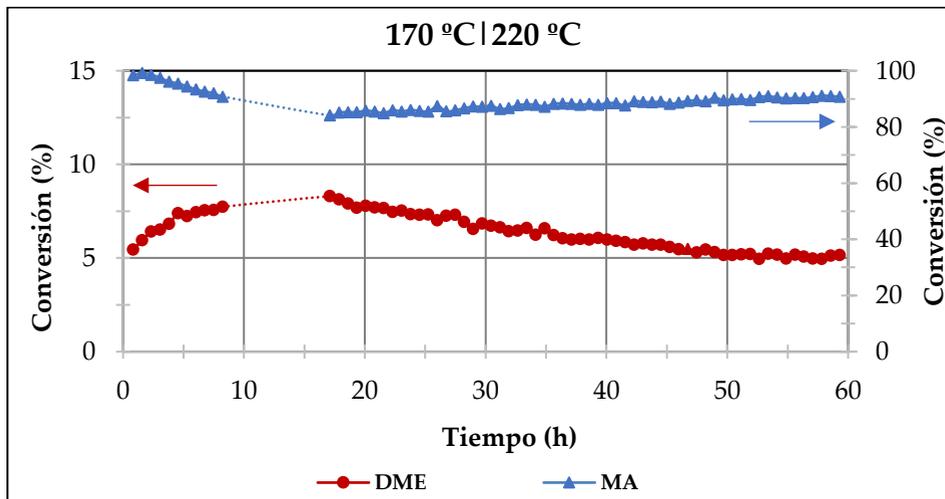


Figura 4.43. Conversiones obtenidas con los dos reactores en serie (170|220 °C)

(Nota: Los trazos discontinuos representan extrapolación en ausencia de puntos experimentales)

Por lo que respecta a las productividades²⁰, existen claras diferencias entre operar en el reactor de hidrogenación de MA a 170 °C (**Figura 4.44**) y a 220 °C (**Figura 4.45**). Así, a 170 °C la evolución del MeOH, EtOH y EA detectados a la salida del segundo reactor presentan un periodo de inducción distinto con respecto al exhibido por el MA generado en el reactor de carbonilación, de tal forma que sus correspondientes velocidades de formación comienzan a decaer antes de que lo haga el MA, tal como puede verse en la **Figura 4.44**. Esto no ocurre cuando se trabajó a 220 °C (**Figura 4.45**), donde todos los compuestos presentan un perfil de productividades similar, comenzando todas a decaer a partir del momento en que el reactor de carbonilación supera la fase de meseta tras el periodo de inducción.

Adicionalmente, se observa cómo a 220 °C las productividades de MeOH y EtOH son muy similares entre sí y significativamente mayores (0.43 y 0.39 mmol/g·h, respectivamente, en la fase de meseta) que en el caso a 170 °C (0.20 y 0.15 mmol/g·h, respectivamente). Ello, unido a la baja velocidad de formación de EA (alrededor de un orden de magnitud menor que los alcoholes) sugiere que la reacción secundaria de transesterificación está poco favorecida bajo estas condiciones de operación.

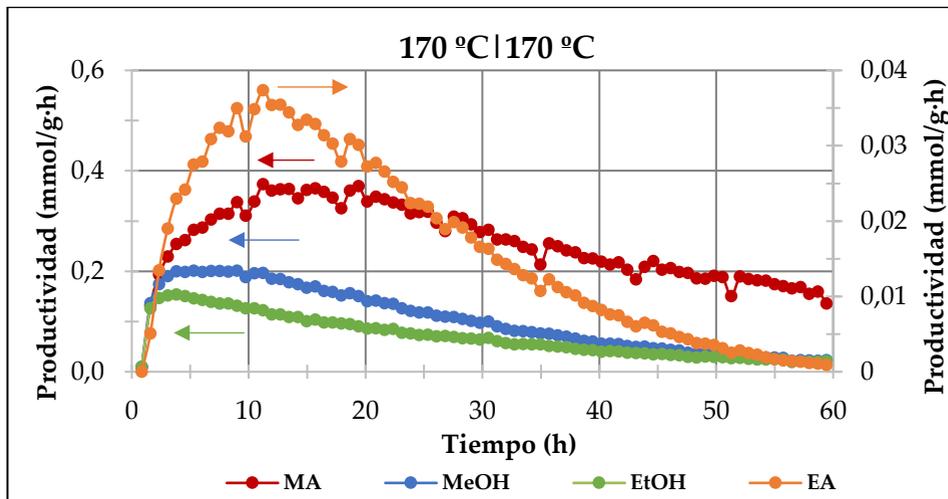


Figura 4.44. Productividades obtenidas con los dos reactores en serie (170|170 °C)

²⁰ Como nota aclaratoria para el lector, en adelante, cuando se mencione la productividad de MeOH, se estará haciendo referencia a la estimada en el reactor de hidrogenación; esto es, descontando la cantidad formada en el primer reactor de carbonilación (ver expresión (3.24)).

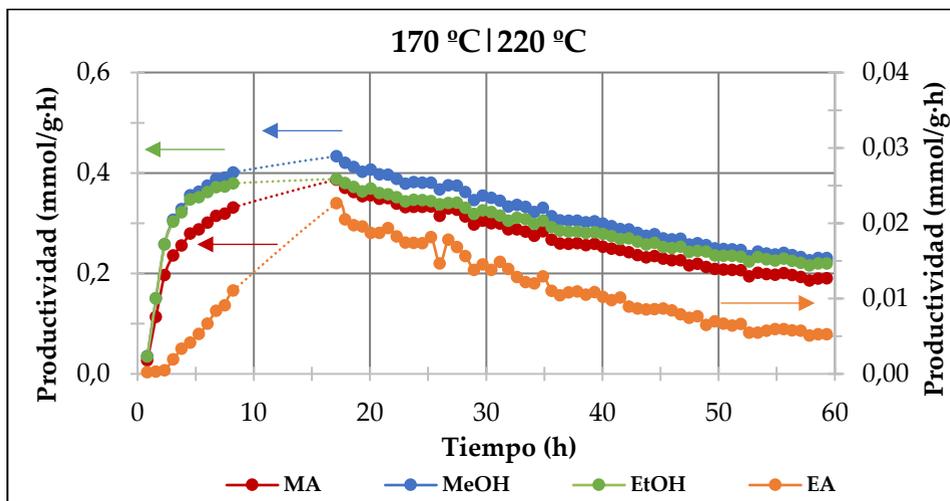


Figura 4.45. Productividades obtenidas con los dos reactores en serie (170|220 °C)

(Nota: Los trazos discontinuos representan extrapolación en ausencia de puntos experimentales)

En cuanto a la selectividad a productos²¹ se observa cómo, operando a 170 °C en el reactor de hidrogenación, a partir de las 15 h del ensayo, el MA se vuelve el producto mayoritario, llegando a ser de hasta el 60% a la finalización del mismo (ver **Figura 4.46**) debido a la baja conversión de MA comentada anteriormente, lo que viene a confirmar que la segunda reacción tuvo una escasa repercusión debido a la baja temperatura seleccionada para el catalizador de Cu/ZnO.

Por otro lado, cuando la temperatura del segundo reactor fue de 220 °C, el MA pasó a ser un producto minoritario como consecuencia de que la mayor parte se estaba consumiendo en dicho reactor, con lo que su selectividad global fue de alrededor de un 6.5% tras el periodo de inducción. El MeOH y el EtOH, por su parte, tuvieron unas selectividades sostenidas, entre las 20 y las 30 h del ensayo, de un 53% y 34% respectivamente, como puede verse en la **Figura 4.47**; mientras que el EA, cuya formación fue mínima en este ensayo, se situó en el entorno del 2% para dicho periodo de tiempo, cerrando la distribución de productos el CO₂ que apareció a esta temperatura de operación con una selectividad de alrededor del 5%. En la fase final del experimento, la tendencia de la selectividad de MeOH fue de aumentar en

²¹ En adelante, al hablar de selectividades se hará alusión a la distribución global de productos, esto es, teniendo en cuenta el proceso completo con los dos reactores en serie como si fueran uno solo.

detrimento de las de EtOH y EA, como consecuencia de la creciente productividad en el reactor de carbonilación durante la fase de desactivación de la H-MOR, llegando a la finalización de la prueba al 60%, por algo más de un 28% para el EtOH.

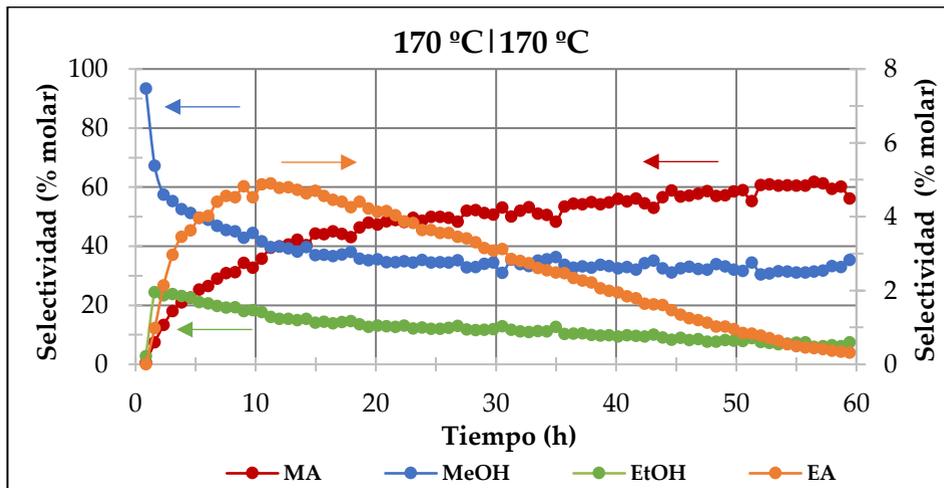


Figura 4.46. Selectividades obtenidas con los dos reactores en serie (170 | 170 °C)

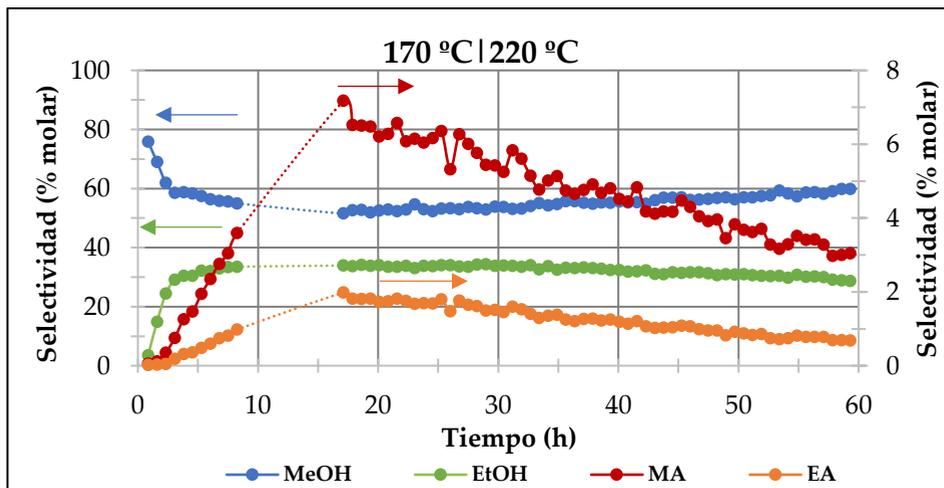


Figura 4.47. Selectividades obtenidas con los dos reactores en serie (170 | 220 °C)

(Nota: Los trazos discontinuos representan extrapolación en ausencia de puntos experimentales)

4.3.2.Efecto de la P_{CO}

La **Figura 4.43** y la **Figura 4.48** permiten comparar las conversiones de DME y MA cuando se operó con una presión parcial de CO a la entrada del reactor de carbonilación de 7.2 y 14.4 bar respectivamente. Mientras que el primer caso corresponde a lo ya discutido en la sección 4.3.1 para el caso en el que se ensayó con una temperatura para la reacción de hidrogenación de 220 °C, en el caso a 14.4 bar se observa (como era de esperar según lo visto ya para la reacción de carbonilación en la sección 4.1.2) una mayor conversión de DME en el primer reactor, llegando a un valor máximo de alrededor del 13% (por el 8% del caso a 7.2 bar). Por su parte, la de MA presenta un perfil similar al mostrado en la **Figura 4.43**, con un valor inicial de prácticamente el 100% para ir disminuyendo progresivamente hasta llegar a un mínimo muy similar al ensayo a 7.2 bar de un 86%, coincidiendo, nuevamente, con la finalización del periodo de inducción en la carbonilación, tal como puede apreciarse en la **Figura 4.48**. A partir de este punto, la conversión de MA vuelve a subir hasta situarse ligeramente por encima del 90% a la finalización del ensayo como consecuencia de la cada vez menor concentración de MA a la entrada del segundo reactor debido a la desactivación de la H-MOR. En otras palabras, al duplicar la P_{CO} no se ha observado ningún cambio en la evolución temporal de la conversión de MA en la reacción de hidrogenación.

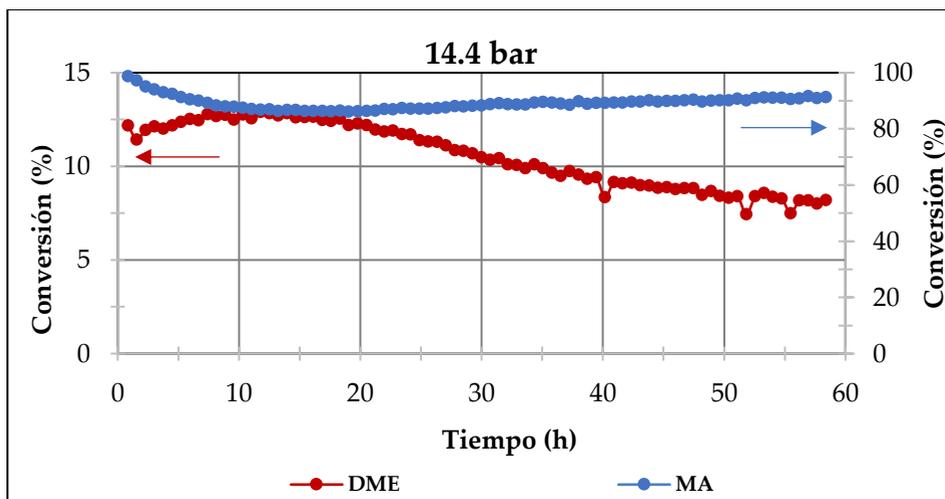


Figura 4.48. Conversiones obtenidas con los dos reactores en serie ($P_{CO}=14.4$ bar)

En cuanto a las productividades a 14.4 bar (ver **Figura 4.49**) puede verse que las de MeOH y EtOH son, nuevamente, muy similares entre sí (y de mayor valor que en el caso a 7.2 bar, con valores máximos en el entorno de 0.5 mmol/g·h), mientras que la de EA no supera los 0.017 mmol/g·h, lo que indica que la reacción de transesterificación está poco favorecida bajo estas condiciones de operación. La mayor velocidad de formación de los productos principales obedece a la mayor concentración de MA que hay ahora presente a la entrada del segundo reactor (la productividad máxima en la carbonilación es ahora de unos 0.45 mmol/g·h frente a los 0.35 mmol/g·h a $P_{CO}=7.2$ bar) bajo condiciones de isoconversión de MA. Así, se puede decir que al aumentar la presión parcial de CO de 7.2 a 14.4 bar en el reactor de carbonilación, se produce un aumento en las velocidades de formación de los alcoholes.

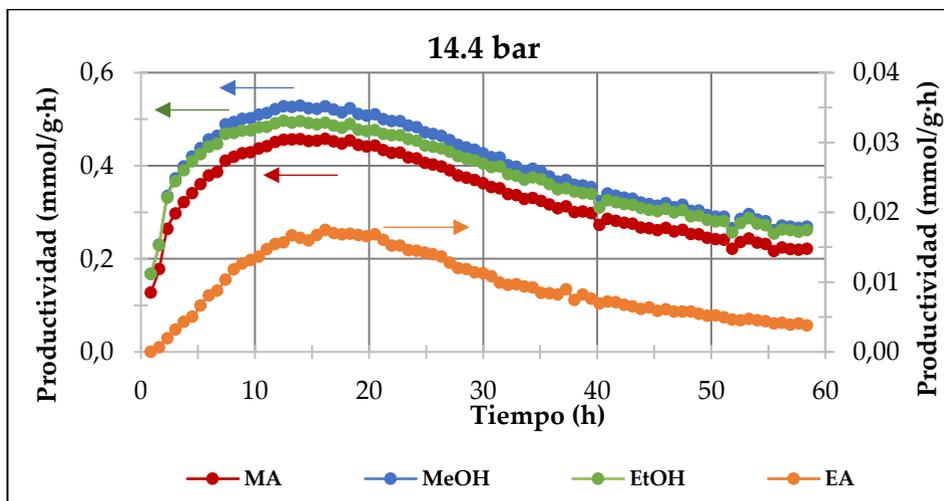


Figura 4.49. Productividades obtenidas con los dos reactores en serie ($P_{CO}=14.4$ bar)

Lo discutido anteriormente se traduce, en términos de distribución de productos, en una mayor selectividad global a MeOH (ver **Figura 4.50**), siendo superior al 60% en todo momento, debido a una mayor formación en el reactor de carbonilación, lo que hace que la de EtOH disminuya desde el 34% del caso a $P_{CO}=7.2$ bar, a un 28% a 14.4 bar. Finalmente, la de EA sigue siendo una fracción marginal del total de productos, con una selectividad inferior al 1%.

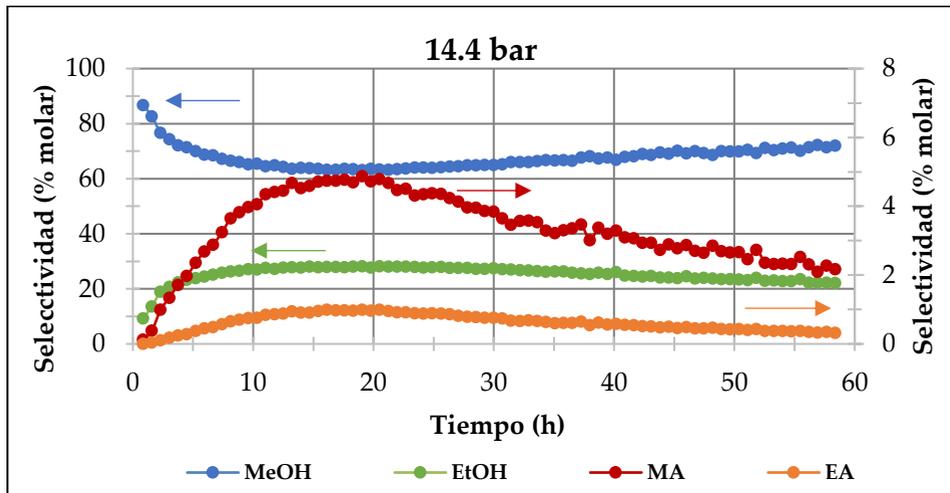


Figura 4.50. Selectividades obtenidas con los dos reactores en serie ($P_{CO}=14.4$ bar)

4.3.3. Efecto de la relación $H_2/CO/DME$

La siguiente discusión se centra en comparar los resultados en términos de conversiones, productividades y selectividades para los ensayos de hidrocarbonilación realizados a relaciones $H_2/CO/DME$ de 2/2/1, 10/10/1 y 30/30/1 (ensayos HC-07, HC-02 y HC-06, respectivamente, ver **Tabla 3.9**). Los resultados del ensayo a relación 10/10/1 no se muestran aquí puesto que sus resultados ya se han presentado anteriormente en la sección 4.3.1 (ver **Figura 4.43**, **Figura 4.45** y **Figura 4.47**).

En la **Figura 4.51** y **Figura 4.52** se presentan las conversiones de DME y MA cuando se operó con unas relaciones de 2/2/1 y 30/30/1 respectivamente. Puede verse, por un lado, que la conversión de DME alcanza, en el primer caso, prácticamente el mismo valor máximo que para 10/10/1, en el entorno del 8% para decaer al final de los ensayos a aproximadamente el 5%, algo muy parecido a lo que ocurría a relación 10/10/1 (**Figura 4.43**). La principal diferencia observada en el perfil de conversión de DME radica en la diferente duración del periodo de inducción, que se acortó visiblemente para el caso a relación 2/2/1 (siendo de alrededor de 5 h) como consecuencia de la mayor velocidad de desactivación motivada por la también mayor concentración de DME presente. Este efecto de la concentración de

DME ya se discutió en la sección 4.1.2. A relaciones 10/10/1 y 30/30/1, dicho periodo tuvo una duración similar, en el entorno de las 15 h.

Por lo que respecta a la conversión de MA, las tres relaciones $H_2/CO/DME$ ensayadas presentan un perfil similar, partiendo de un valor inicial que difiere en función del exceso de H_2 presente a la entrada del segundo reactor. Así, para relación 2/2/1 se tiene la conversión inicial de MA más baja de los tres ensayos, con un 84% (Figura 4.51, dado que es el experimento donde la relación H_2/MA es más baja en este punto del ensayo); para 10/10/1 ya es de más del 98% (Figura 4.47) y para 30/30/1 se tiene una conversión de MA inicial del 100% (Figura 4.52). Posteriormente, y como ya se vio en la sección 4.3.1, decae hasta llegar a un mínimo que coincide en tiempo con la finalización del periodo de inducción y el inicio de la desactivación de la H-MOR en el primer reactor, debido a que aquí la productividad de MA es máxima. A partir de aquí, la conversión de MA se vuelve de nuevo ascendente en los tres casos acercándose o incluso superándose el 90%, en función, nuevamente, del exceso de H_2 con el que se operó, si bien las diferencias entre el caso a 10/10/1 y 30/30/1 son mínimas.

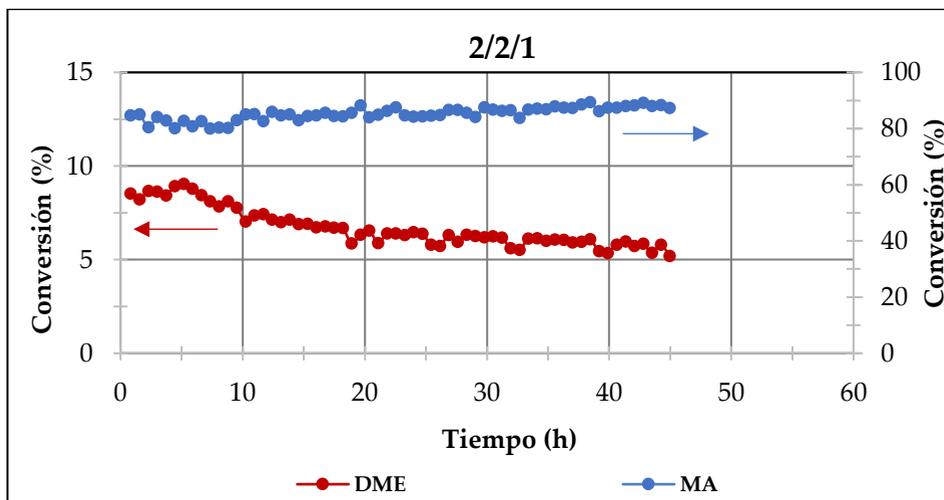


Figura 4.51. Conversiones obtenidas con los dos reactores en serie ($H_2/CO/DME=2/2/1$)

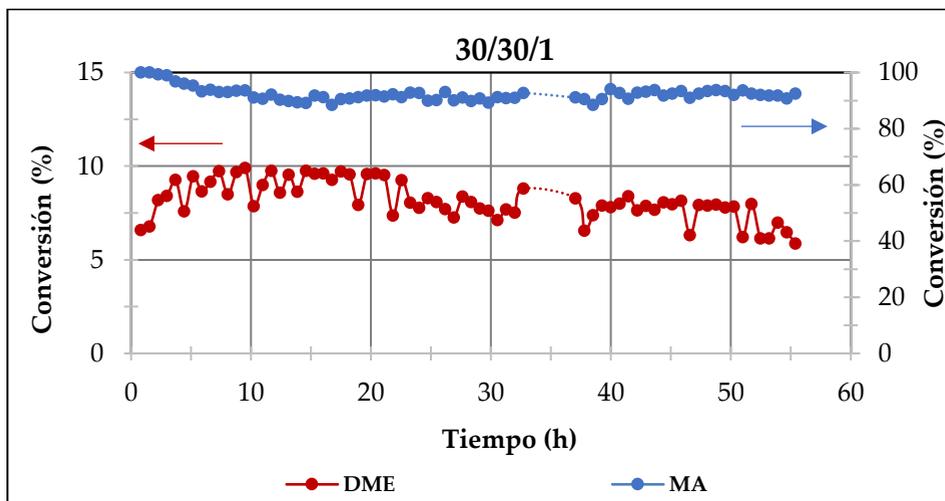


Figura 4.52. Conversiones obtenidas con los dos reactores en serie ($H_2/CO/DME=30/30/1$)

(Nota: Los trazos discontinuos representan extrapolación en ausencia de puntos experimentales)

La **Figura 4.53** y la **Figura 4.54** muestran las productividades registradas durante los ensayos a relaciones $H_2/CO/DME$ 2/2/1 y 30/30/1, respectivamente. Las correspondientes a $H_2/CO/DME=10/10/1$ se mostraron anteriormente en la sección 4.3.1 (ver **Figura 4.45**). En la primera de ellas puede verse que las productividades de MeOH y EtOH son, como en casos anteriores, muy similares entre sí (del orden de 0.35 mmol/g-h tras el periodo de inducción). Ello, junto con la pequeña velocidad de formación de EA detectada, indica que, nuevamente, la reacción de transesterificación tiene poca trascendencia en el reactor de hidrogenación bajo las condiciones empleadas. Sin embargo, cuando se analiza la distribución de productos, se observa que para esta relación de 2/2/1 se obtiene una selectividad de MeOH notablemente mayor que la de EtOH, llegando a ser del 80% al final del ensayo, por un 13% para el EtOH (**Figura 4.55**) lo que indica que se formó una cantidad apreciable de MeOH en el primer reactor debido a la mayor concentración de DME presente en él. El efecto de la concentración de DME en la formación de MeOH durante la carbonilación fue anteriormente discutido en la sección 4.1.2.

Por su parte, las productividades de MeOH y EtOH cuando se operó a relación 30/30/1 (**Figura 4.54**) fueron también muy similares entre sí, aunque mayores con respecto al caso 2/2/1, en el entorno de 0.4 mmol/g-h debido a la mayor conversión

de MA registrada. Estos valores son muy parecidos a los obtenidos a relación 10/10/1 dado que en ambos casos la conversión de MA es muy similar. También como en casos anteriores, la productividad de EA es de un orden de magnitud inferior a la de los alcoholes.

La distribución de productos en este caso arroja una selectividad de alrededor del 60% para el MeOH, por un 30% de EtOH, tal como muestra la **Figura 4.56**. La menor concentración de DME que hubo en este ensayo con respecto al caso a $H_2/CO/DME=2/2/1$ podría haber inhibido, en parte, la formación de MeOH en el reactor de carbonilación.

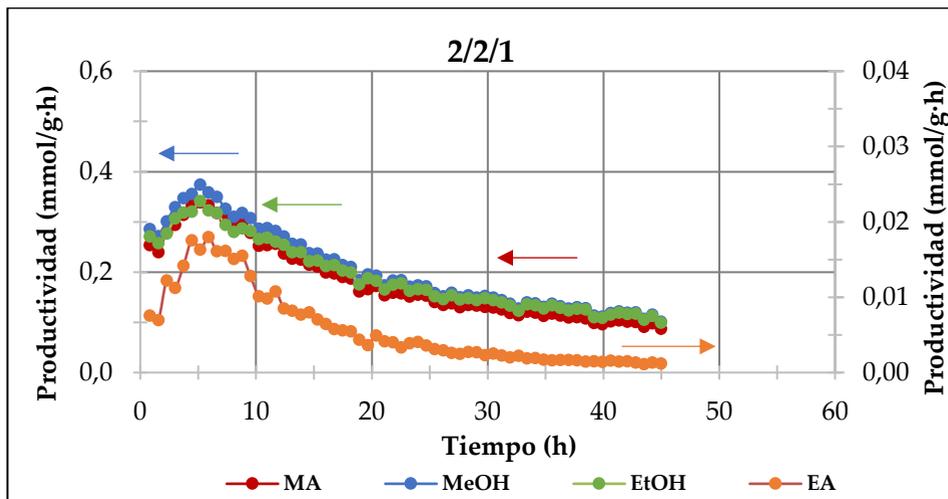


Figura 4.53. Productividades obtenidas con los dos reactores en serie ($H_2/CO/DME=2/2/1$)

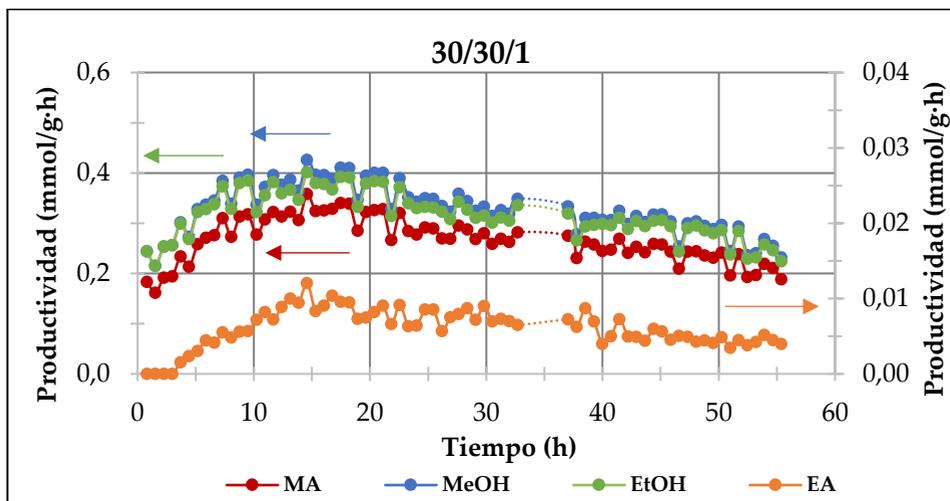


Figura 4.54. Productividades obtenidas con los dos reactores en serie ($H_2/CO/DME=30/30/1$)

(Nota: Los trazos discontinuos representan extrapolación en ausencia de puntos experimentales)

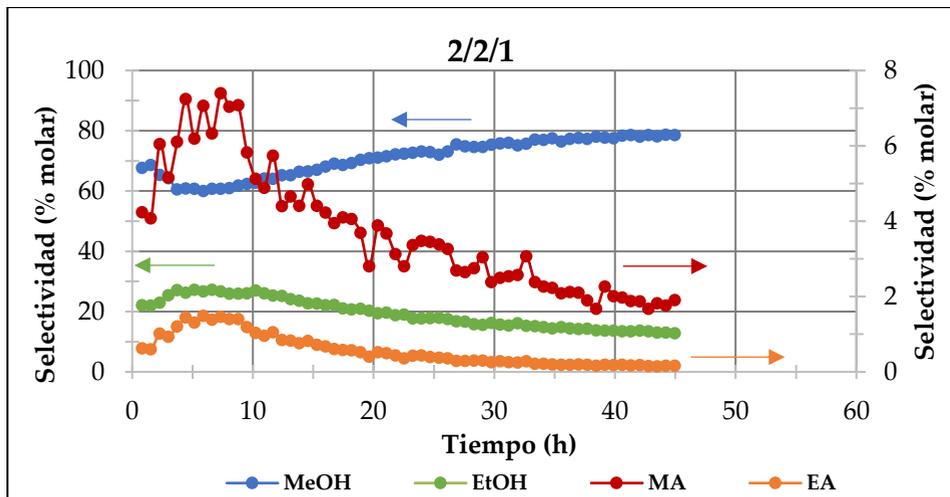


Figura 4.55. Selectividades obtenidas con los dos reactores en serie ($H_2/CO/DME=2/2/1$)

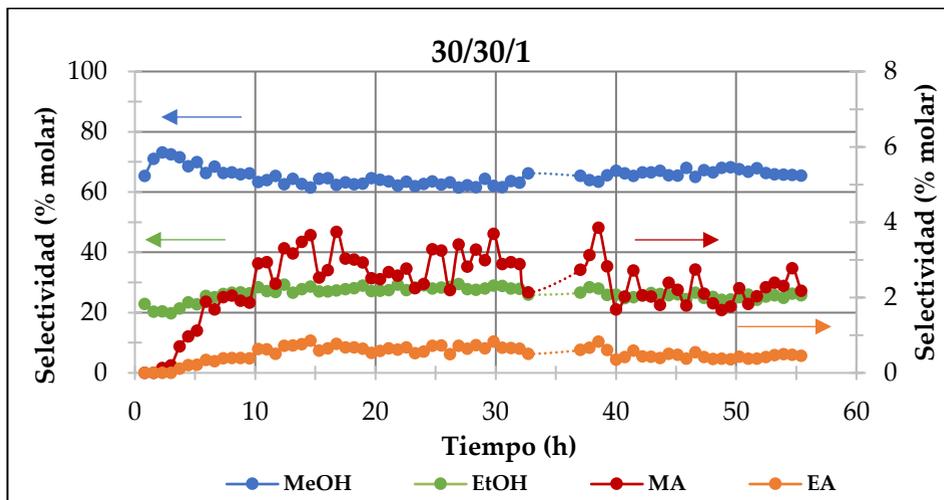


Figura 4.56. Selectividades obtenidas con los dos reactores en serie ($H_2/CO/DME=30/30/1$)

(Nota: Los trazos discontinuos representan extrapolación en ausencia de puntos experimentales)

A modo de resumen de los efectos de la presión parcial de CO y de la relación $H_2/CO/DME$ analizados en esta sección, la **Figura 4.57** y la **Figura 4.58** recogen, respectivamente, la distribución de productos obtenida en cada caso a la finalización del periodo de inducción en el reactor de carbonilación.

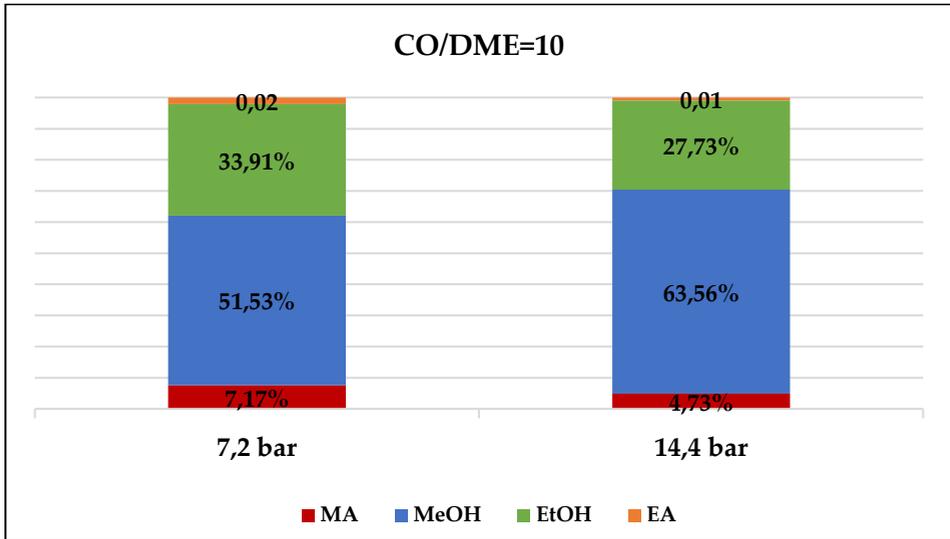


Figura 4.57. Distribución de productos según la P_{CO} en la hidrocarbonilación

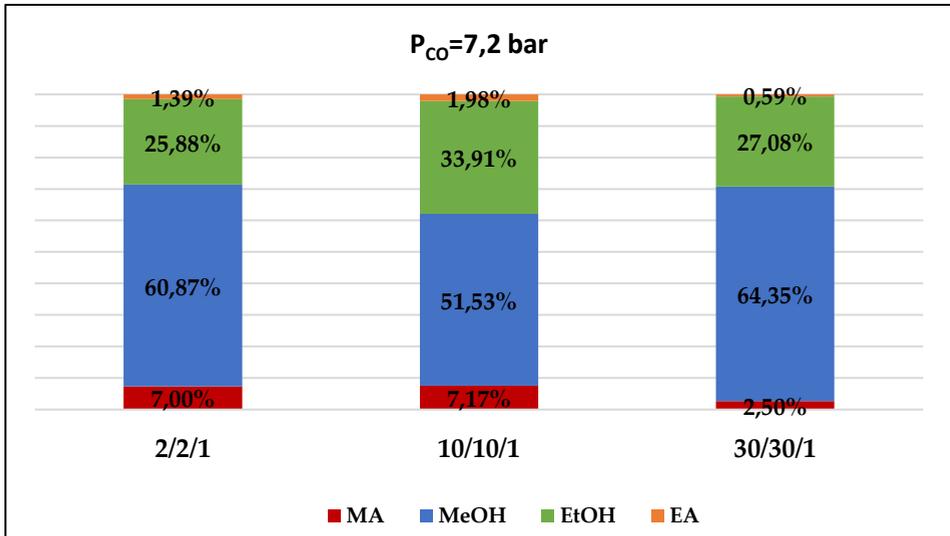


Figura 4.58. Distribución de productos según la relación H₂/CO/DME en la hidrocarbonilación

4.4. Implicaciones para el diseño de proceso

Los resultados presentados en las secciones 4.1, 4.2 y 4.3 deben ser discutidos, más allá de las tendencias observadas, atendiendo al diseño conceptual previo del proceso [2,11] con el objetivo de comprobar sus posibles implicaciones en el mismo. En esta sección se trata de dar respuesta a diversas cuestiones que surgen en torno a posibles mejoras a introducir en el proceso y/o posibles efectos (tanto beneficiosos como perjudiciales) que pueden tener lugar y que en el diseño original no se tuvieron en cuenta por no disponer de datos suficientes.

Una primera cuestión atañe a la sección de conversión de gas de síntesis a MeOH, donde en el proceso original se asumía un ahorro del 50% de gas necesario en la unidad de síntesis de DME una vez arrancada la planta [2]. Este ahorro sería consecuencia de la recirculación del MeOH generado en el proceso a dicha unidad. Los resultados obtenidos en el presente trabajo cuando se alimentó al reactor de hidrogenación una corriente típica de reciclo conteniendo pequeñas cantidades de todos los productos generados, donde se obtuvo una selectividad a MeOH de alrededor del 60% (ver **Figura 4.41**, *Ef. conjunto sin CO₂*, sección 4.2.2), permiten confirmar que, por cada mol de MeOH generado a partir de gas de síntesis, se obtienen unos 0.6 moles procedentes de la hidrocarbonilación de DME, lo que mejora las estimaciones previas de ahorro de gas de síntesis en 10 puntos porcentuales. Esto permite ahorrar en los costes asociados al tamaño de los equipos en la sección de síntesis de DME.

Por otro lado, el limitado efecto que presenta el H₂ en la reacción de carbonilación (ver **Figura 4.25**) permite la alimentación del gas de síntesis en esta primera etapa sin necesidad de tener que separar el H₂ del CO (ver **Figura 4.60**), lo que evita un importante coste de separación. De la misma forma, aunque se ha visto que el CO provoca una disminución en la conversión por paso de MA, esto no supone un mayor problema puesto que el reactivo sin convertir se recircula al reactor de hidrogenación con el objetivo de conseguir una conversión global de MA completa, por lo que tampoco sería preciso separar el CO del H₂ a la entrada del reactor de hidrogenación. Otra consecuencia de lo observado en la sección 4.1.3 es que es posible trabajar con una relación H₂/CO en el gas de síntesis flexible, lo que supone una ventaja frente a otros procesos que permiten un escaso o nulo margen de variabilidad en la composición del gas de síntesis.

Si bien en el diseño original del proceso (ver **Figura 1.2**) no se tuvo en cuenta por no

haber en la literatura menciones destacables, la significativa productividad de EA (producto de alto valor añadido), advertida en los ensayos experimentales de hidrogenación, llevó a pensar en él como una alternativa interesante a considerar dentro del portfolio de una biorrefinería basada en hidrocarbonilación de DME. Sin embargo, en el escenario de máxima selectividad de EA, donde se obtiene una selectividad a este compuesto de alrededor del 30% (ensayo 1.6% EtOH, ver **Figura 4.39**, sección 4.2.2), éste viene acompañado de una significativa formación de acetaldehído (superior al 5%). Dado que el acetaldehído se separaría, junto con el MeOH, del resto de productos a la salida de la sección de hidrocarbonilación, acabaría llegando con la corriente de reciclo de MeOH a la unidad de síntesis de DME y, posteriormente, a la de hidrocarbonilación, lo que acarrearía, con la configuración original del proceso, problemas asociados al envenenamiento de los catalizadores y a reacciones de coquización dada su alta reactividad. Además, las posibles modificaciones que se podrían realizar al diseño para su separación no resultarían ventajosas para la rentabilidad de la planta, habida cuenta del escaso valor añadido del acetaldehído.

En cuanto a la separación del EtOH del resto de compuestos del proceso y, teniendo en cuenta que el EA (compuesto que se ha detectado en todas las condiciones ensayadas de hidrogenación) forma azeótropo con él, se haría ahora más costosa su purificación dado que en el diseño previo, al no considerarse el EA como un producto de la hidrocarbonilación, era fácilmente separable el MA (más ligero) del EtOH y el MeOH (más pesados). La incorporación de EA a la corriente de los pesados en esta sección de separación dificultaría, por tanto, la obtención de EtOH con el grado de pureza requerido para su uso como combustible de automoción. Por su parte, el EA separado podría ser recirculado al reactor de hidrogenación para su transformación a EtOH adicional o, alternativamente, ser vendido directamente, tal como ilustra la **Figura 4.60**.

Desde el punto de vista de la dinámica del proceso, se ha visto en la sección 4.1.4 que es posible eliminar el periodo de inducción mediante la preadsorción de DME en la H-MOR previo a arrancar el reactor de carbonilación. Sin embargo, este pretratamiento se ha comprobado que provoca una pérdida de producción de MA, como puede inferirse al comparar las áreas debajo de las curvas con y sin saturación de la **Figura 4.26**. Por lo tanto, no parece razonable (teniendo en cuenta la limitada duración del periodo de inducción) el incluir en el diseño del proceso de hidrocarbonilación la saturación previa de la mordenita. Por su parte, se ha comprobado que es posible regenerarla con aire atmosférico, lo que lleva a pensar

en una disposición de varios reactores de carbonilación de lecho fijo trabajando en paralelo, de tal manera que se pueda conseguir una producción en continuo sin paradas debidas a la regeneración del catalizador. Como propuesta de diseño, se presenta en la **Figura 4.59** un esquema de operación basado en una disposición de 4 reactores operando secuencialmente, donde se puede ver que se mantiene, a excepción del momento del arranque de la planta y de los acoples entre reactores, una productividad de MA en el entorno de los 0.3 mmol/g·h. Para tal disposición, se han tenido en cuenta los resultados de productividad de MA del ensayo de carbonilación HM13-01 (ensayo de referencia, ver condiciones de operación en la **Tabla 3.2** y resultados en la **Figura 4.9**)

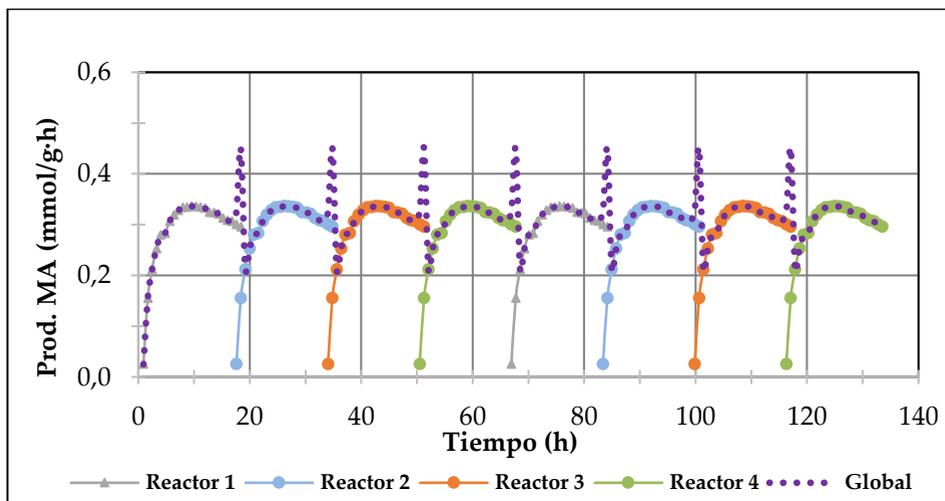


Figura 4.59. Productividad de MA con 4 reactores de lecho fijo en paralelo

Finalmente, cabe destacar que se ha confirmado experimentalmente que no se produce agua en ninguna de las dos etapas del proceso (ni en carbonilación ni en hidrogenación), lo que le confiere a esta ruta de obtención de EtOH un gran atractivo. En cuanto a la formación de CO_2 en la carbonilación de DME que otros autores han reportado [6] y que se incluyó en el diseño de proceso previo, ésta no ha sido detectada en los ensayos de carbonilación realizados en este trabajo, donde hubo total ausencia de este compuesto. Además, la cantidad de CO_2 detectada durante la hidrogenación de MA (del orden de un 4% del total de productos, ver **Figura 4.41**) está dentro de lo asumible en el diseño previo.

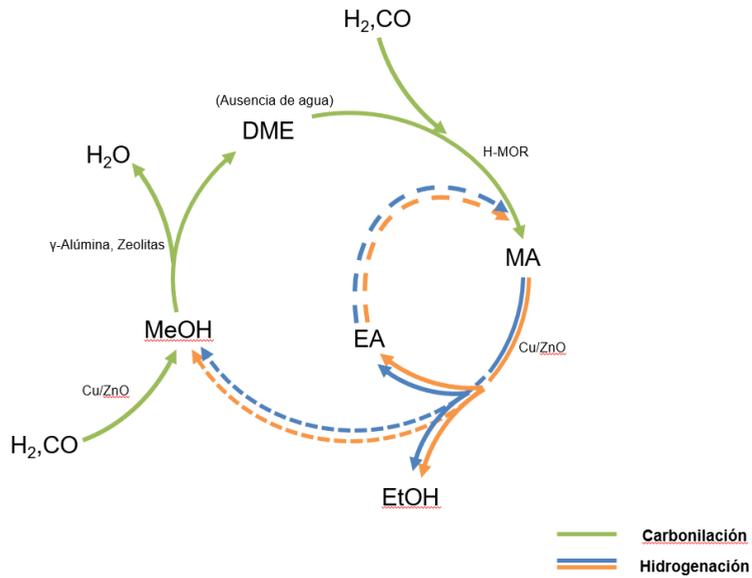


Figura 4.60. Nuevo esquema de diseño del proceso
(adaptado a partir de [2])

5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Tras presentarse los resultados obtenidos en carbonilación de DME (sección 4.1), en hidrogenación de MA (sección 4.2) y en hidrocarbonilación de DME (sección 4.3) y habiéndose analizado sus implicaciones más significativas de cara al rediseño del proceso (sección 4.4), este capítulo recoge las conclusiones más relevantes de este trabajo en relación con el desarrollo de una biorrefinería termoquímica basada en hidrocarbonilación de DME.

Adicionalmente, se exponen las líneas de trabajo futuro hacia donde deberían encaminarse los esfuerzos de investigación en este campo, que serán, mayoritariamente, en carbonilación de DME, debido al mayor reto que supone esta etapa del proceso.

5.1. Conclusiones

En esta sección se recogen, tanto las conclusiones inferidas del análisis del estado del arte como de los ensayos experimentales que contribuyen a consolidar un *Technology Readiness Level* (TRL) del proceso de 3. Igualmente, se recogen las conclusiones acerca de las implicaciones que los resultados experimentales tienen sobre el diseño del proceso.

El estudio del estado del arte permite concluir lo siguiente:

- La zeolita que ha demostrado ser más activa para la reacción de carbonilación de DME es la H-MOR debido a su particular estructura interna. Sin embargo, sufre una rápida desactivación con el tiempo de operación debido a reacciones secundarias de formación de coque. Aunque, a día de hoy, aún no está claro el mecanismo a través del cual se

desactiva la H-MOR, está ampliamente aceptada la idea de que el DME tiene un papel importante como precursor del coque. Igualmente, se sospecha que el CO podría tener implicación en la coquización de la zeolita.

- Se sabe que la velocidad de reacción en carbonilación es proporcional a la P_{CO} e independiente de la P_{DME} . Además, se ha demostrado que el producto de la reacción (MA) causa un efecto inhibitor sobre la misma, lo que puede llegar a ser problemático en condiciones de alta conversión de DME (y, por tanto, alta relación CO/DME y P_{CO}).
- La carbonilación de DME está afectada por fenómenos de régimen transitorio (periodo de inducción y desactivación) que dificultan su modelado, de tal manera que solamente se ha conseguido, hasta ahora, desarrollar expresiones analíticas para determinar la velocidad de formación de MA tras el periodo de inducción (es decir, en régimen permanente), pero no su evolución a lo largo del tiempo de reacción.
- Aunque se ha demostrado que es posible, son escasos los trabajos que han estudiado la regeneración de la H-MOR, particularmente en condiciones abordables a escala industrial.
- Los catalizadores más empleados en hidrogenación de MA son los basados en cobre, particularmente con soporte de óxido de cinc (Cu/ZnO), los cuales exhiben una alta actividad y estabilidad.
- La reacción de hidrogenación viene acompañada por otras reacciones secundarias que se producen secuencial y competitivamente con la principal, a saber: la transesterificación de MA a EA y la hidrogenación de EA a EtOH, estando todas ellas (incluida la principal) limitadas por el equilibrio. Por lo tanto, la extensión de una u otra dependerá de las condiciones de operación. Así, se sabe que la temperatura favorece estas dos reacciones secundarias; mientras que la P_{H_2} promueve la reacción de hidrogenación de EA. Además, es posible, que también se forme acetaldehído, bien como consecuencia de la deshidrogenación de EtOH, bien por la descomposición de EA.
- La P_{MA} influye en la conversión de MA lograda dependiendo de la relación H_2/MA con que se opere. De esta manera, para relaciones menores de 20, su aumento inhibe la conversión; mientras que, para relaciones a partir de

20, la conversión de reactivo se ve favorecida, como consecuencia del desplazamiento del equilibrio.

- Se ha observado un efecto inhibitor del CO y el DME en la hidrogenación de MA, de tal manera que, en presencia de estos compuestos, tanto la conversión de MA como la selectividad a EtOH disminuyen.

De los resultados experimentales obtenidos en esta tesis se puede inferir lo siguiente:

- En carbonilación de DME, la temperatura que se ha visto que permite mantener un mayor *yield* de MA a lo largo del tiempo de operación ha sido 170 °C, debido a la inhibición de reacciones secundarias de formación de coque. Además, de acuerdo con otros autores, la menor temperatura facilita la regeneración del catalizador puesto que el coque que se forma en estas condiciones (coque blando) tiene una relación H/C mayor y, por tanto, es más fácil que se oxide en un proceso regenerativo.
- Se ha visto que, para una relación CO/DME fija, la velocidad de reacción no aumenta proporcionalmente al aumentar la presión de operación, como indican varios estudios de la bibliografía, sino que este ritmo de aumento es menor, lo que se puede explicar por la inhibición que ejerce el MA en las condiciones de operación ensayadas, donde no es posible asumir que el reactor sea diferencial por la conversión de DME alcanzada debido a la masa de catalizador puesta en juego.
- Se ha observado que, para una misma P_{CO} , la disminución de la relación CO/DME conlleva una mayor tasa de desactivación, acompañada de una mayor caída en la selectividad de MA (en favor del MeOH) con el tiempo de operación, lo que es debido a la mayor concentración de DME presente en el medio de reacción, en línea con lo que otros autores refieren. Por otro lado, al aumentar la relación CO/DME a partir de cierto valor, disminuye la velocidad de formación máxima de MA como consecuencia de la inhibición que produce el propio producto de la reacción.
- Al contrario de lo que afirman algunos autores, no se ha observado un efecto significativo del H₂ en la carbonilación de DME.
- No se ha detectado agua en ninguno de los ensayos realizados.
- Se ha tratado, en base al mecanismo de reacción generalmente aceptado,

de modelar la fase de iniciación de la carbonilación de DME (esto es, cuando la H-MOR está saturándose) con el objetivo de contribuir al desarrollo de un modelo cinético para esta reacción. A pesar de que se ha logrado reproducir razonablemente bien el comportamiento del DME durante este periodo, no ha sido el caso de la evolución del MeOH, lo que sugiere que el mecanismo generalmente aceptado necesita ser revisado para poder explicar el comportamiento experimental observado de este subproducto de la reacción.

- Se ha comprobado que, mediante preadsorción de DME en la H-MOR, es posible eliminar el periodo de inducción que típicamente presenta la carbonilación de DME y que puede llegar a durar varias horas, lo que podría ser, en principio, ventajoso para el proceso industrial. Sin embargo, se ha detectado en los ensayos realizados que, tras este pretratamiento, la producción de MA es menor con respecto a una H-MOR no pretratada.
- Se han analizado otras zeolitas que pudieran presentar una mayor actividad y estabilidad en la carbonilación de DME. Sin embargo, los ensayos catalíticos con zeolitas alternativas a la H-MOR inicialmente empleada (H-MOR con diferentes ratios Si/Al, H-FER y H-ZSM35) han confirmado que la H-MOR de referencia es la más activa y selectiva para la carbonilación de DME, por lo que es la que se ha seguido empleando para el resto de ensayos.
- Se ha logrado regenerar completamente la H-MOR hasta en tres ciclos de reacción-regeneración con aire diluido (5% v/v O₂), observándose, incluso, una mayor estabilidad del catalizador. Este comportamiento se ha repetido tras regenerarse con aire atmosférico.
- Se ha observado que, para la etapa de hidrogenación, y a relación H₂/MA constante, el aumento de la presión de operación favorece la selectividad a EtOH en detrimento de la de MeOH y EA, como consecuencia de la promoción de la reacción de hidrogenación de EA, con un aumento en la conversión de MA.
- A P_{MA} constante se observa que, al aumentar la relación H₂/MA, aumenta la selectividad a EtOH, mientras que las de MeOH y EA disminuyen.

Por su parte, las conclusiones acerca de las implicaciones que tienen sobre el diseño de proceso los resultados obtenidos en este trabajo son las siguientes:

- Eliminar el periodo de inducción en la carbonilación mediante pretratamiento con DME no parece recomendable debido a que disminuye la productividad de MA obtenida.
- El hecho de que sea posible regenerar completamente la H-MOR empleando aire atmosférico como agente regenerativo permite la aplicación de este tratamiento a escala industrial, lo que redundará en una mayor rentabilidad de la planta.
- En esta tesis se realiza una propuesta de diseño del sistema de reacción para esta etapa del proceso basado en el empleo de cuatro reactores dispuestos en paralelo operando alternativamente para permitir la regeneración de cada uno de ellos cuando sea preciso, de tal manera que es posible mantener una productividad de MA minimizando los efectos transitorios de la carbonilación de DME (periodo de inducción y desactivación).
- La mayor selectividad global de MeOH obtenida, bajo condiciones típicas de operación, con respecto al diseño de proceso original, permite un ahorro en los costes de los equipos de la sección de síntesis de DME.
- La total ausencia de agua en las dos etapas del proceso supone una ventaja de cara a la separación (*upgrading*) del EtOH.
- Se ha confirmado el papel inhibitor que ejerce el CO en la hidrogenación de MA, provocando una disminución en la conversión de reactivo y en la selectividad a EtOH, aunque no se ha observado un efecto significativo del DME, tal como apunta un estudio previo. No obstante, la inhibición por CO no supone un mayor problema para el proceso, más allá de tener que recircular mayores cantidades de MA al reactor de hidrogenación, lo que se compensa con no tener que separar el CO del H₂ del gas de síntesis antes del reactor de hidrogenación, con el correspondiente coste de separación que llevaría aparejado.
- La presencia de EA como subproducto de la reacción de hidrogenación de MA bajo todas las condiciones ensayadas, supone una dificultad añadida a la purificación de EtOH, puesto que ambos compuestos forman azeótropo, a diferencia de la separación EtOH-MeOH.
- La simulación de una corriente de recirculación al reactor de

hidrogenación con todos los productos procedentes de la hidrocarbonilación en concentraciones de diseño, da como resultado una distribución de productos enriquecida en MeOH (alrededor de un 60% molar), siendo el segundo producto mayoritario el EtOH (aproximadamente 25% molar) y formándose cantidades significativas de EA (algo más de un 10% molar), con una limitada formación de CO₂ (aproximadamente 5% molar), que entra dentro de lo aceptable por el diseño previo. De esta manera, el EA podría separarse del EtOH (aunque no sin dificultad) y ser vendido directamente, dado que se trata de un producto de alto valor añadido o, alternativamente, ser recirculado al reactor de hidrogenación para su conversión a EtOH adicional. Esta opción no estaba contemplada en el diseño original de proceso y supone abrir aún más el abanico de posibilidades de la multiproducción.

- En el escenario de máxima formación de EA, éste viene acompañado de una significativa producción de acetaldehído (producto de bajo valor añadido), cuya separación es difícil y su recirculación afectaría negativamente a la vida útil de los catalizadores por su tendencia a coquear, por lo que no se recomienda operar en las condiciones que maximizan la producción de EA.

5.2. Trabajo futuro

En el estado actual del proceso, se puede concluir que el TRL es de 3, es decir, el concepto de proceso ha sido comprobado en laboratorio. Sin embargo y, pesar de lo prometedor de esta ruta de hidrocarbonilación de DME, es evidente que aún quedan importantes esfuerzos que realizar para poderse llevar a cabo industrialmente e integrarla en el seno de una biorrefinería termoquímica orientada a la producción múltiple. De esta manera, se consideran las siguientes líneas futuras de investigación en este campo para poder avanzar hacia un TRL de 4 (validación completa del proceso en laboratorio, típicamente a escala bench). La mayoría de estas líneas propuestas están enfocadas a la carbonilación de DME dado que se trata de la etapa que plantea un mayor reto:

- Comprender completamente el mecanismo de reacción involucrado en la carbonilación de DME catalizada con zeolitas (en particular, con H-MOR).

- Investigar posibles opciones de cara a mejorar la actividad y/o estabilidad de las zeolitas (en particular, de la H-MOR) sin que repercuta de forma excesiva en su precio.
- Desarrollar un modelo cinético para la carbonilación de DME que permita predecir la evolución de la velocidad de formación de MA con el tiempo de operación. De esta manera, sería posible abordar de forma precisa el problema del diseño de los reactores de esta sección.
- Desarrollar un modelo cinético para la hidrogenación de MA que permita el diseño del correspondiente reactor.
- Evaluar las repercusiones económicas que tendría sobre el proceso la purificación de EtOH en presencia de EA.

REFERENCIAS

- [1] P. Haro, Á. L. Villanueva Perales, R. Arjona, P. Ollero, *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2014**, *8*, 155–170.
- [2] P. Haro, Thermochemical Biorefineries Based on DME as Platform Chemical. Conceptual Design and Technoeconomic Assessment, Universidad de Sevilla, **2013**.
- [3] X. San, Y. Zhang, W. Shen, N. Tsubaki, *Energy and Fuels* **2009**, *23*, 2843–2844.
- [4] Y. Zhang, X. San, N. Tsubaki, Y. Tan, J. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 5485–5488.
- [5] P. Cheung, A. Bhan, G. J. Sunley, E. Iglesia, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 1617–1620.
- [6] X. Li, X. San, Y. Zhang, T. Ichii, M. Meng, Y. Tan, N. Tsubaki, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1192–1199.
- [7] P. Claus, M. Lucas, B. Lücke, T. Berndt, P. Birke, *Appl. Catal. A, Gen.* **1991**, *79*, 1–18.
- [8] M. A. N. Santiago, M. A. Sánchez-Castillo, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **2000**, *193*, 16–28.
- [9] P. Pérez-Uriarte, A. Ateka, A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, J. Bilbao, *Chem. Eng. J.* **2016**, *302*, 801–810.
- [10] P. Haro, P. Ollero, A. L. Villanueva Perales, A. Gómez-Barea, *Appl. Energy* **2013**, *102*, 950–961.
- [11] P. Haro, P. Ollero, A. L. Villanueva Perales, C. Reyes Valle, *Energy* **2012**, *44*, 891–901.
- [12] P. Haro, P. Ollero, A. L. Villanueva Perales, Vidal, *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2013**, *7*, 551–572.
- [13] P. Haro, F. Trippe, R. Stahl, E. Henrich, *Appl. Energy* **2013**, *108*, 54–65.

- [14] P. Haro, C. Aracil, F. Vidal-Barrero, P. Ollero, *Appl. Energy* **2015**, *147*, 444–455.
- [15] C. López Aracil, Time-Integrated GHG Emissions in Advanced Waste-to-Energy Plants Producing Fuels, Chemicals and Electricity from MSW Refuse, Universidad de Sevilla, **2017**.
- [16] R. W. R. Zwart, H. Boerrigter, *Energy and Fuels* **2005**, *19*, 591–597.
- [17] K. S. Ng, N. Zhang, J. Sadhukhan, *Chem. Eng. J.* **2013**, *219*, 96–108.
- [18] R. Fornell, T. Berntsson, A. Åsblad, *Energy* **2013**, *50*, 83–92.
- [19] J. Hoffmann, S. Rudra, S. S. Toor, J. B. Holm-Nielsen, L. A. Rosendahl, *Bioresour. Technol.* **2013**, *129*, 402–410.
- [20] R. C. Baliban, J. A. Elia, C. A. Floudas, *Comput. Chem. Eng.* **2011**, *35*, 1647–1690.
- [21] C. A. Floudas, J. A. Elia, R. C. Baliban, *Comput. Chem. Eng.* **2012**, *41*, 24–51.
- [22] R. C. Baliban, J. A. Elia, R. Misener, C. A. Floudas, *Comput. Chem. Eng.* **2012**, *42*, 64–86.
- [23] R. C. Baliban, J. A. Elia, V. Weekman, C. A. Floudas, *Comput. Chem. Eng.* **2012**, *47*, 29–56.
- [24] R. C. Baliban, J. A. Elia, C. A. Floudas, *Comput. Chem. Eng.* **2012**, *37*, 297–327.
- [25] and C. A. F. Richard C. Baliban, Josephine A. Elia, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 267–287.
- [26] J. C. Meerman, A. Ramírez, W. C. Turkenburg, A. P. C. Faaij, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 2563–2587.
- [27] J. C. Meerman, A. Ramírez, W. C. Turkenburg, A. P. C. Faaij, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 6083–6102.
- [28] X. Gao, S. Tu, X. Li, H. Li, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* **2019**, *139*, 34–43.
- [29] G. J. Sunley, D. J. Watson, *Catal. Today* **2000**, *58*, 293–307.
- [30] K. Fujimoto, T. Shikada, K. Omata, H.-O. Tominaga, *Chem. Lett.* **1984**, 2047–2050.

- [31] A. G. Stepanov, M. V. Luzgin, V. N. Romannikov, K. I. Zamaraev, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3615–3616.
- [32] G. G. Volkova, L. M. Plyasova, A. N. Salanov, G. N. Kustova, T. M. Yurieva, V. A. Likholobov, *Catal. Letters* **2002**, *80*, 175–179.
- [33] M. S. Kazantsev, M. V. Luzgin, A. G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 11168–11175.
- [34] A. Sardesai, S. Lee, T. Tartamella, *Energy Sources* **2002**, *24*, 301–317.
- [35] M. V. Luzgin, M. S. Kazantsev, G. G. Volkova, W. Wang, A. G. Stepanov, *J. Catal.* **2011**, *277*, 72–79.
- [36] M. S. Kazantsev, M. V. Luzgin, G. G. Volkova, A. G. Stepanov, *J. Catal.* **2012**, *291*, 9–16.
- [37] O. The, **2004**, *89*, 421–431.
- [38] P. Cheung, A. Bhan, G. J. Sunley, D. J. Law, E. Iglesia, *J. Catal.* **2007**, *245*, 110–123.
- [39] H. Zhou, W. Zhu, L. Shi, H. Liu, S. Liu, Y. Ni, Y. Liu, Y. He, S. Xu, L. Li, et al., *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *417*, 1–9.
- [40] T. He, P. Ren, X. Liu, S. Xu, X. Han, X. Bao, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16868–16870.
- [41] A. Bhan, A. D. Allian, G. J. Sunley, D. J. Law, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4919–4924.
- [42] K. Cai, S. Huang, Y. Li, Z. Cheng, J. Lv, X. Ma, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *7*, 2027–2034.
- [43] T. Blasco, M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, D. Law, J. A. Vidal-Moya, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 3938–3941.
- [44] M. V. Luzgin, V. N. Romannikov, A. G. Stepanov, K. I. Zamaraev, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10890–10891.
- [45] T. H. Clingenpeel, T. E. Wessel, A. I. Biaglow, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5469–5470.
- [46] A. G. Stepanov, M. V. Luzgin, V. N. Romannikov, V. N. Sidelnikov, K. I. Zamaraev, *J. Catal.* **1996**, *164*, 411–421.

- [47] M. Boronat, C. Martínez-Sánchez, D. Law, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16316–16323.
- [48] M. Boronat, C. Martínez, A. Corma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2603–2612.
- [49] B. Li, J. Xu, B. Han, X. Wang, G. Qi, Z. Zhang, C. Wang, F. Deng, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 5840–5847.
- [50] D. B. Rasmussen, J. M. Christensen, B. Temel, F. Studt, P. G. Moses, J. Rossmeisl, A. Riisager, A. D. Jensen, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 7261–7264.
- [51] D. B. Rasmussen, J. M. Christensen, B. Temel, F. Studt, P. G. Moses, J. Rossmeisl, A. Riisager, A. D. Jensen, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 1141–1152.
- [52] Z. Cheng, S. Huang, Y. Li, J. Lv, K. Cai, X. Ma, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 13618–13627.
- [53] Z. Cheng, S. Huang, Y. Li, K. Cai, D. Yao, J. Lv, S. Wang, X. Ma, *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *576*, 1–10.
- [54] X. San, G. Yang, Y. Zhang, X. Li, N. Tsubaki, *J. Japan Pet. Inst.* **2009**, *52*, 357–358.
- [55] S. Wang, S. Yin, W. Guo, Y. Liu, L. Zhu, X. Wang, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 6460–6466.
- [56] H. Xue, X. Huang, E. Ditzel, E. Zhan, M. Ma, W. Shen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 11510–11515.
- [57] G. Yang, X. San, N. Jiang, Y. Tanaka, X. Li, Q. Jin, K. Tao, F. Meng, N. Tsubaki, *Catal. Today* **2011**, *164*, 425–428.
- [58] X. Zhang, Y. P. Li, S. B. Qiu, T. J. Wang, L. L. Ma, Q. Zhang, M. Y. Ding, *Chinese J. Chem. Phys.* **2013**, *26*, 220–224.
- [59] H. Zhan, S. Huang, Y. Li, J. Lv, S. Wang, X. Ma, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 4378–4389.
- [60] X. Zhang, Y.-P. Li, S.-B. Qiu, T.-J. Wang, M.-Y. Ding, Q. Zhang, L.-L. Ma, Y.-X. Yu, *Chinese J. Chem. Phys.* **2013**, *26*, 77–82.
- [61] S. Wang, W. Guo, L. Zhu, H. Wang, K. Qiu, K. Cen, *J. Phys. Chem. C* **2015**,

- 119, 524–533.
- [62] N. Zhao, J. Niu, Y. Liu, Y. Tan, X. Li, *CIESC J.* **2015**, *66*, 3504–3510.
- [63] Y. Li, S. Huang, Z. Cheng, S. Wang, Q. Ge, X. Ma, *J. Catal.* **2018**, *365*, 440–449.
- [64] Z. Zhang, N. Zhao, K. Ma, Q. Cheng, J. Zhang, L. Zheng, Y. Tian, X. Li, *Chinese Chem. Lett.* **2019**, *30*, 513–516.
- [65] A. A. C. Reule, N. Semagina, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4972–4975.
- [66] A. A. C. Reule, V. Prasad, N. Semagina, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *263*, 220–230.
- [67] A. A. C. Reule, J. Shen, N. Semagina, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 1500–1506.
- [68] M. Ma, E. Zhan, X. Huang, N. Ta, Z. Xiong, L. Bai, W. Shen, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 2124–2130.
- [69] H. Zhou, W. Zhu, L. Shi, H. Liu, S. Liu, S. Xu, Y. Ni, Y. Liu, L. Li, Z. Liu, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1961–1968.
- [70] J. Liu, H. Xue, X. Huang, P. H. Wu, S. J. Huang, S. Bin Liu, W. Shen, *Chinese J. Catal.* **2010**, *31*, 729–738.
- [71] Y. Li, Q. Sun, S. Huang, Z. Cheng, K. Cai, J. Lv, X. Ma, *Catal. Today* **2018**, *311*, 81–88.
- [72] T. He, X. Liu, S. Xu, X. Han, X. Pan, G. Hou, X. Bao, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 22526–22531.
- [73] N. Zhao, Y. Tian, L. Zhang, Q. Cheng, S. Lyu, T. Ding, Z. Hu, X. Ma, X. Li, *Chinese J. Catal.* **2019**, *40*, 895–904.
- [74] Z. Liu, X. Yi, G. Wang, X. Tang, G. Li, L. Huang, A. Zheng, *J. Catal.* **2019**, *369*, 335–344.
- [75] H. Xue, X. Huang, E. Zhan, M. Ma, W. Shen, *Catal. Commun.* **2013**, *37*, 75–79.
- [76] A. A. C. Reule, J. A. Sawada, N. Semagina, *J. Catal.* **2017**, *349*, 98–109.
- [77] H. Hai-Bo, W. You-He, L. Kang, L. Jie, L. Dan-He, Y. Zi-Feng, *J. Inorg. Mater.* **2019**, *34*, 179.
- [78] M. Wang, S. Huang, J. Lü, Z. Cheng, Y. Li, S. Wang, X. Ma, *Chinese J. Catal.*

- 2016, 37, 1530–1538.
- [79] X. Wang, R. Li, C. Yu, Y. Liu, L. Zhang, C. Xu, H. Zhou, *Fuel* **2019**, 239, 794–803.
- [80] N. Zhao, Q. Cheng, S. Lyu, L. Guo, Y. Tian, T. Ding, J. Xu, X. Ma, X. Li, *Catal. Today* **2019**, 0–1.
- [81] Y. Li, S. Huang, Z. Cheng, K. Cai, L. Li, E. Milan, J. Lv, Y. Wang, Q. Sun, X. Ma, *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, 256, 117777.
- [82] L. Li, Q. Wang, H. Liu, T. Sun, D. Fan, M. Yang, P. Tian, Z. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 32239–32246.
- [83] H. Xue, X. Huang, E. Ditzel, E. Zhan, M. Ma, W. Shen, *Chinese J. Catal.* **2013**, 34, 1496–1503.
- [84] Y. Liu, N. Zhao, H. Xian, Q. Cheng, Y. Tan, N. Tsubaki, X. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 8398–8403.
- [85] M. Ma, X. Huang, E. Zhan, Y. Zhou, H. Xue, W. Shen, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 8887–8891.
- [86] Y. Yuan, L. Wang, H. Liu, P. Tian, M. Yang, S. Xu, *Chinese J. Catal.* **2015**, 36, 1910–1919.
- [87] X. Wang, R. Li, C. Yu, L. Zhang, C. Xu, H. Zhou, *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, 274, 227–235.
- [88] E. J. Ditzel, D. J. et al. Law, *Carbonylation Process with in Situ Regeneration of Mordenite Catalyst*, **2012**, US 8,158,815 B2.
- [89] E. J. Becker, E. J. Ditzel, H. Kaiser, *Regeneration of Zeolite Carbonylation Catalysts*, **2012**, US 8,329,606 B2.
- [90] Y. Liu, Y. Li, K. Wang, Q. YE, P. Liu, *CIESC J.* **2017**, 68, 3816–3822.
- [91] S. Y. Park, C. H. Shin, J. W. Bae, *Catal. Commun.* **2016**, 75, 28–31.
- [92] J. Liu, H. Xue, X. Huang, Y. Li, W. Shen, *Catal. Letters* **2010**, 139, 33–37.
- [93] Q. Wei, G. Yang, X. Gao, L. Tan, P. Ai, P. Zhang, P. Lu, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *Chem. Eng. J.* **2017**, 316, 832–841.
- [94] X. Gao, B. Xu, G. Yang, X. Feng, Y. Yoneyama, U. Taka, N. Tsubaki, *Catal.*

- Sci. Technol.* **2018**, *8*, 2087–2097.
- [95] P. Feng, G. Zhang, X. Chen, K. Zang, X. Li, L. Xu, *Appl. Catal. A, Gen.* **2018**, *557*, 119–124.
- [96] X. Li, X. Liu, S. Liu, S. Xie, X. Zhu, F. Chen, L. Xu, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16549–16557.
- [97] X. Liu, S. Liu, X. Li, S. Xie, L. Xu, Z. Peng, Z. Mingjun, *Acta Pet. Sin. (Petroleum Process. Sect.)* **2014**, *30*, 967–975.
- [98] K. Jihyeon, H. Hyungwon, J. Hyun Seung, W. Yang, H. Yingluo, T. Noritatsu, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 3060–3072.
- [99] H. S. Jung, H. Ham, J. W. Bae, *Catal. Today* **2019**, 0–1.
- [100] Y. Román-Leshkov, M. Moliner, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 1096–1102.
- [101] X. Li, X. Chen, Z. Yang, X. Zhu, S. Xu, S. Xie, S. Liu, X. Liu, L. Xu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *257*, 79–84.
- [102] M. Dong, J. Li, J. Wang, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 3193–3204.
- [103] H. Adkins, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1095–1097.
- [104] H. Adkins, R. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1091–1095.
- [105] J. W. Evans, N. W. Cant, D. L. Trimm, M. S. Wainwright, *Appl. Catal.* **1983**, *6*, 355–362.
- [106] J. W. Evans, P. S. Casey, M. S. Wainwright, D. L. Trimm, N. W. Cant, *Appl. Catal.* **1983**, *7*, 31–41.
- [107] J. W. Evans, M. S. Wainwright, N. W. Cant, D. L. Trimm, *J. Catal.* **1984**, *88*, 203–213.
- [108] D. M. Monti, M. S. Wainwright, D. L. Trimm, N. W. Cant, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1985**, *24*, 397–401.
- [109] A. K. Agarwal, N. W. Cant, M. S. Wainwright, D. L. Trimm, *J. Mol. Catal.* **1987**, *43*, 79–92.
- [110] F. T. van de Scheur, D. S. Brands, B. van der Linden, C. O. Luttikhuis, E. K. Poels, L. H. Staal, *Appl. Catal. A, Gen.* **1994**, *116*, 237–257.

- [111] F. T. van de Scheur, L. H. Staal, *Appl. Catal. A, Gen.* **1994**, *108*, 63–83.
- [112] Y. M. Zhu, X. W. L. Shi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 141–146.
- [113] D. Wang, G. Yang, Q. Ma, Y. Yoneyama, Y. Tan, Y. Han, N. Tsubaki, in *Fuel*, **2013**, pp. 54–60.
- [114] D. Wang, G. Yang, Q. Ma, M. Wu, Y. Tan, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1958–1966.
- [115] Y. Wang, Y. Shen, Y. Zhao, J. Lv, S. Wang, X. Ma, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6200–6208.
- [116] C.-L. Ye, C.-L. Guo, J.-L. Zhang, *Fuel Process. Technol.* **2016**, *143*, 219–224.
- [117] X. Huang, M. Ma, S. Miao, Y. Zheng, M. Chen, W. Shen, *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *531*, 79–88.
- [118] P. Lu, G. Yang, Y. Tanaka, N. Tsubaki, *Catal. Today* **2014**, *232*, 22–26.
- [119] W. Zhou, J. Kang, K. Cheng, S. He, J. Shi, C. Zhou, Q. Zhang, J. Chen, L. Peng, M. Chen, et al., *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 12012–12016.
- [120] M. Crocker, R. H. M. Herold, M. H. W. Sonnemans, C. A. Emeis, A. E. Wilson, J. N. Van der Moolen, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 432–439.
- [121] M. Mohammadi, M. A. Zanjanchi, *J. Sci. Islam. Repub. Iran* **2001**, *12*, 133.
- [122] A. Vogel, *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, Fifth Edition. Harlow, Essex, England: Longman Scientific & Technical; Wiley, New York., **1989**.
- [123] M. Boronat, A. Corma, *Catal. Letters* **2015**, *145*, 162–172.
- [124] C. Gan, Y. Wang, C. Ye, C. Guo, *Aust. J. Chem.* **2019**, *72*, 417–424.
- [125] E. Navarro, Technoeconomic Assessment of Thermochemical Biorefinery Based on DME as a Platform Chemical, University of Seville, **2016**.
- [126] D. B. Rasmussen, Selective and Efficient Synthesis of Ethanol from Dimethyl Ether and Syngas, Technical University of Denmark, **2015**.
- [127] M. Guisnet, F. R. Ribeiro, *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts*, Imperial College Press, London, **2011**.