



ZTF-FCT



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DESACTIVACIÓN POR COQUE DE  
CATALIZADORES DE ZEOLITA HZSM-5 EN  
PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE OLEFINAS**

**TESIS DOCTORAL**

**María Ibáñez Borde**  
Leioa, Febrero 2016





ZTF-FCT



eman ta zabal zazu  
Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DESACTIVACIÓN POR COQUE DE  
CATALIZADORES DE ZEOLITA HZSM-5 EN  
PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE OLEFINAS**

**MEMORIA**

**Que para optar al grado de Doctora en Ingeniería Química  
presenta**

**Doña María Ibáñez Borde**

Leioa, Febrero 2016

*Cada vez que te sientas extraviado, confuso, piensa en los árboles, recuerda su manera de crecer. Recuerda que un árbol de gran copa y pocas raíces es derribado por la primera ráfaga de viento, en tanto que un árbol con muchas raíces y poca copa a duras penas deja circular su sabia. Raíces y copa han de tener la misma medida, has de estar en las cosas y sobre ellas; sólo así podrás ofrecer sombra y reparo, sólo así al llegar la estación apropiada podrás cubrirte de flores y frutos.*

*Y luego, cuando ante ti se abran muchos caminos y no sepas cuál recorrer, no te metas en uno cualquiera al azar; siéntate y aguarda. Respira con la confianza con que respiraste el día en que viniste al mundo, sin permitir que nada te distraiga, aguarda y aguarda más aún. Quédate quieto, en silencio y escucha a tu corazón. Y cuando te hable, levántate y ve donde él te lleve.*

*S. Tamaro*





*Cuando llega el momento de escribir estas líneas, por el cuerpo te recorren diferentes emociones y sentimientos, como si de una montaña rusa se tratara, lleno de buenos y no tan buenos momentos. Aunque cuando echas la mirada atrás, el balance global siempre es positivo. Los que me conocéis ya sabéis que no se me dan muy bien estas cosas, pero espero que sea un granito de arena de los momentos que hemos vivido.*

*En primer lugar me gustaría dar las gracias a mis directores por darme la posibilidad de trabajar con ellos y conseguir que ésta Tesis llegue a buen puerto. Javi, muchísimas gracias por tu experiencia y por esa visión general que también sabes dar. Cuando crees que algo no tiene salida, siempre encuentras una explicación o un razonamiento que soluciona todo. Y a ti Pedro, por siempre estar ahí, dispuesto a ayudarme, aunque estés a mil cosas, siempre sacas un momento, ya sea en leer esta epístola o en escucharme, dando consejos y ánimos. Se que sin tu ayuda y motivación no hubiera podido recorrer este largo camino. Además de la posibilidad de abrirme los ojos, descubrirme otro mundo y brindarme la ocasión de trabajar en otros grupos de investigación. Por esa curiosidad y entusiasmo con la que trabajas y en cierta medida me has transmitido a mí. Creo que no podría haber tenido más suerte. Y a Andrés, ¡¡que haríamos sin ti!!, nuestro “manitas del laboratorio” gracias por echar una mano siempre.*

*A Bárbara Pawelec y Jose Luis García Fierro desde el primer día que llegué al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica me trataron con cariño, me acogieron en su grupo y me ayudaron tantísimo. A mis compañeros de “bunker”: Rosa, Cris y Juanmi y a Cova. ¡¡Por esos viernes locos!! y hacerme sentir como una más. Y al resto de compañeros con los que tuve la posibilidad de trabajar y pasar esos tan buenos momentos en el laboratorio y en las comidas: killy y Fernando, por esos ratitos delante del infrarrojos; Gema, muchísimas gracias por tu cariño; la Guapi, por su locura y alegría; Noelia’s, Patricia, Inma, Carmen... espero que podamos coincidir en algún otro momento y lugar.*

*Me gustaría dar las gracias también a Javier Ruiz Martínez, por acogerme durante un periodo corto de tiempo pero intenso en la universidad de Utrecht, por su experiencia y dedicación en esos días, fue todo un placer trabajar a tu lado.*

*A mis compañeros de laboratorio con los que he colaborado más de cerca en la realización de esta tesis, Moni, Eva, Bea, Paula, Maite y Gorka, muchas gracias por la implicación, ayuda, y dedicación, al resto de mis compañeros: Borja, Aitziber, Koke, Caro, Elena, Marta, Aingeru, José,... Ainara, por tanta paciencia y disposición; Álvaro, por los buenos ratos pasados. Sin olvidarme de los proyectistas que he tenido durante estos años, Iñigo, Aitor, Luminitzie, he tenido mucha suerte con vosotros,*

*sois unos grandes trabajadores. Lumi, ha sido un encanto trabajar contigo, eres una persona con muchas ganas de aprender y responsable.*

*A mis dos moscas en el terrón de azúcar, Rober y Mikel, que os voy a decir, ha sido todo un placer coincidir con vosotros en el laboratorio. Por escucharme, y en muchas ocasiones sin decir una sola palabra entenderme, por darme consejos y ayudarme tanto, en los malos momentos y por esos buenos ratitos fuera y dentro del labo, de todo corazón muchísimas gracias. Qué voy a decir de mi Pitxu!! Jesuuuuuuuuuuuss!! Qué de cosas hemos pasado juntas durante estos largos cuatro años, en congresos, viajes, cine,... nos ha dado tiempo hasta de avistar pavos reales, cosas a las que a nadie más juntas les pueden pasar. Por esa energía y locura que transmites. Gracias por catalizarme y sacar ese lado más loco de mí. Has sido un gran apoyo en todo momento en Pitxutxiland!! Has volado ya del nido, pero no tengo ninguna duda de que todo te va a ir genial, te lo mereces!! Y a Evita, eres una persona muy generosa y de las mejores personas que me he encontrado, sabes que me tienes para lo que requieras!! Me encanta tu forma de ser sin filtros pero súper graciosa. A Helen, por ser tan “chanchi guanchi”, por compartir conmigo ese humor que en algunas ocasiones no lo entienden o hacen no entender y por el cariño que me has transmitido siempre. A las nuevas incorporaciones, Tomás y Pablo ¡¡sureños!! sois un torbellino que transmitís alegría y frescura al labo, además de unos magníficos compañeros. PitxufLOW!! Que te voy a decir... que suba suba la temperatura!! jajaja, eres unas risas.*

*Mis compañeras de la carrera, Laura L; Laura F; Bea; Esti por todos los momentazos vividos estos años y los que nos quedan aún!! A Moni, por ser siempre una persona muy importante desde primero, por tu gran vocación y dedicación. Aina, por ser la persona más dulce, alegre y cabra loca que conozco!! Eres genial y sabes que me tienes para siempre y para lo que necesites!! y Cris, por esos cafecitos y tertulias que hemos tenido durante la carrera, en especial estos últimos años, muchas gracias por tu ayuda y Unai esta nueva incorporación, dirás de mí pero también se te va la pinza!!*

*A mis amig@s que aunque muchos de ellos no entienda cuando les hablo de mi trabajo siempre se preocupan en como van las cosas y te sacan una sonrisa en los malos momentos, especialmente a Lorea & Gorka que habéis padecido muchos momentos en esta larga etapa y al resto de amigos, Laurilla, Eva, María, Raquel, Esti, Iñi, Josemari, Iñigo, Victor e Iban. Sois todos geniales!!*

*Y en último lugar, pero para mí los más importantes, a mi familia, con gran emoción y sentimiento, me gustaría agradecerse a mis padres, por la educación que me han dado desde enana, tanto educativamente*

*hablando como en lo personal, he llegado hasta aquí gracias a vosotros. Gracias por estar siempre ahí y por la fuerza que me habéis dado. Os quiero.*

*Bilbao, Marzo del 2016*

*María Ibáñez Borde*

*Este trabajo ha sido financiado con una beca predoctoral del Gobierno Vasco: BFI: 203-2013. Además agradezco el apoyo técnico de SGiker y LASPEA.*



## ÍNDICE

<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1. PROCESOS SOSTENIBLES DE OBTENCIÓN DE OLEFINAS....</b>	<b>7</b>
<b>1.1.1. Procesos desde derivados del petróleo .....</b>	<b>9</b>
1.1.1.1. Craqueo con vapor .....	9
1.1.1.2. Craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC).....	10
1.1.1.3. Craqueo catalítico de parafinas .....	10
1.1.1.4. Craqueo catalítico de olefinas superiores (OCP).....	11
1.1.1.5. Otros procesos catalíticos.....	12
<b>1.1.2. Olefinas desde metano vía clorometano (CTO).....</b>	<b>13</b>
<b>1.1.3. Olefinas desde oxigenados .....</b>	<b>15</b>
1.1.3.1. Olefinas desde metanol (MTO).....	15
1.1.3.2. Olefinas desde dimetil éter (DTO).....	18
1.1.3.3. Olefinas desde bio-etanol (BTO).....	20
1.1.3.4. Olefinas desde bio-oil (BITO).....	21
<b>1.1.4. Olefinas desde residuos plásticos (poliolefinas) .....</b>	<b>23</b>
1.1.4.1. Pirólisis y pirólisis-craqueo térmico.....	23
1.1.4.2. Craqueo catalítico (PCO).....	24
1.1.4.3. Pirólisis-craqueo catalítico de poliolefinas (PCO).....	26
<b>1.1.5. Intensificación de propileno (IP) .....</b>	<b>27</b>
<b>1.2. CATALIZADORES ÁCIDOS PARA LA PRODUCCIÓN DE OLEFINAS .....</b>	<b>29</b>
1.2.1. Características generales de las zeolitas y otros sólidos ácidos microporosos .....	29
1.2.2. Estructura porosa .....	31
1.2.3. Acidez .....	35
<b>1.3. DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES ÁCIDOS.....</b>	<b>37</b>
1.3.1. Características del coque.....	38

---

1.3.1.1.	Naturaleza y tipos de coque .....	38
1.3.1.2.	El papel de las propiedades del catalizador .....	42
1.3.1.3.	El papel de las condiciones de reacción .....	44
<b>1.3.2.</b>	<b>Cinética de desactivación por coque .....</b>	<b>46</b>
1.3.2.1.	Actividad.....	46
1.3.2.2.	Ecuaciones cinéticas.....	47
1.3.2.3.	Desactivación selectiva .....	51
<b>1.4.</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL COQUE Y DE CATALIZADORES DESACTIVADOS .....</b>	<b>56</b>
<b>1.4.1.</b>	<b>Caracterización del coque.....</b>	<b>56</b>
1.4.1.1.	Técnicas termogravimétricas.....	57
1.4.1.2.	Técnicas espectroscópicas.....	60
1.4.1.3.	Extracción y análisis del coque soluble .....	68
1.4.1.4.	Técnicas combinadas .....	70
1.4.1.5.	Comparación de técnicas .....	71
<b>1.4.2.</b>	<b>Caracterización de los catalizadores desactivados .....</b>	<b>71</b>
1.4.2.1.	Estructura porosa (adsorción-desorción de gas inerte).....	71
1.4.2.2.	Acidez total y fuerza ácida.....	74
1.4.2.3.	Técnicas espectroscópicas.....	78
1.4.2.4.	Técnicas combinadas .....	81
<b>2.</b>	<b>EXPERIMENTAL.....</b>	<b>85</b>
<b>2.1.</b>	<b>CATALIZADORES UTILIZADOS .....</b>	<b>85</b>
2.1.1.	Descripción.....	85
2.1.2.	Síntesis .....	86
<b>2.2.</b>	<b>EQUIPOS DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS.....</b>	<b>88</b>
2.2.1.	Reactores y condiciones de operación.....	88
2.2.2.	Equipo y metodología de análisis de los productos .....	90
<b>2.3.</b>	<b>ÍNDICES DE REACCIÓN .....</b>	<b>91</b>
2.3.1.	Proceso BITO .....	91
2.3.2.	Proceso PCO .....	91

---

2.3.3. Proceso CTO .....	92
2.3.4. Proceso IP .....	92
2.3.5. Proceso DTO.....	93
2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES FRESCOS Y DESACTIVADOS .....	94
2.4.1. Propiedades superficiales.....	94
2.4.2. Propiedades ácidas .....	94
2.4.3. Propiedades estructurales .....	96
2.4.4. Contenido de coque .....	96
2.4.5. Composición del coque.....	97
2.4.5.1. Espectroscopía FTIR .....	97
2.4.5.2. Espectroscopía Raman .....	97
2.4.5.3. Espectroscopía UV-vis.....	97
2.4.5.4. Espectroscopía RMN .....	98
2.4.5.5. FTIR-TPO .....	98
2.4.5.6. GCxGC/MS.....	98
2.5. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES FRESCOS .....	99
2.5.1. Proceso BITO .....	99
2.5.2. Proceso PCO .....	100
2.5.3. Proceso CTO .....	101
2.5.4. Proceso IP .....	101
2.5.5. Proceso DTO.....	102
3. ESTRUCTURA POROSA Y DESACTIVACIÓN .....	107
3.1. PROCESOS ESTUDIADOS Y CONDICIONES DE REACCIÓN	107
3.2. DISMINUCIÓN DE LA CONVERSIÓN Y RENDIMIENTOS...	108
3.2.1. Pirólisis/craqueo de poliolefinas (PCO) .....	108
3.2.2. Intensificación de propileno (IP) .....	110
3.3. DETERIORO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES .....	114
3.3.1. Propiedades superficiales.....	114



---

3.3.2. Acidez .....	116
3.4. CONTENIDO Y COMPOSICIÓN DEL COQUE .....	119
3.4.1. Características del coque completo .....	119
3.4.1.1. Análisis TPO.....	119
3.4.1.2. Espectroscopía FTIR.....	122
3.4.1.3. Espectroscopía Raman.....	124
3.4.1.4. Espectroscopía UV-vis .....	127
3.4.1.5. Espectroscopía RMN.....	129
3.4.1.6. Espectroscopía FTIR-TPO.....	133
3.4.2. Características del coque soluble.....	136
3.5. DISCUSIÓN SOBRE LA EVOLUCIÓN DEL COQUE EN LA ESTRUCTURA POROSA .....	140
4. ACIDEZ Y DESACTIVACIÓN.....	145
4.1. PROCESOS ESTUDIADOS Y CONDICIONES DE REACCIÓN.....	145
4.2. DISMINUCIÓN DE LA CONVERSIÓN Y RENDIMIENTOS... ..	146
4.2.1. Transformación del bio-oil (BITO) .....	146
4.2.2. Pirólisis/craqueo de poliolefinas (PCO) .....	150
4.2.3. Intensificación de propileno (IP).....	152
4.3. DETERIORO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES .....	156
4.3.1. Propiedades superficiales .....	156
4.3.2. Acidez .....	158
4.4. CONTENIDO Y COMPOSICIÓN DEL COQUE .....	164
4.4.1. Análisis TPO.....	164
4.4.2. Espectroscopía FTIR.....	168
4.4.3. Espectroscopía Raman.....	170
4.4.4. Espectroscopía RMN.....	172
4.4.5. Espectroscopía FTIR-TPO.....	174
4.5. DISCUSIÓN SOBRE EL EFECTO DE LA ACIDEZ EN LA FORMACIÓN DE COQUE.....	178

---

<b>5. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE PROCESO .....</b>	<b>183</b>
5.1. <b>TEMPERATURA.....</b>	<b>183</b>
5.1.1. <b>Procesos estudiados y condiciones de reacción .....</b>	<b>183</b>
5.1.2. <b>Disminución de la conversión y selectividades .....</b>	<b>183</b>
5.1.2.1. Transformación de clorometano (CTO) .....	184
5.1.2.2. Transformación de DME (DTO).....	186
5.1.3. <b>Deterioro de las propiedades de los catalizadores .....</b>	<b>188</b>
5.1.3.1. Propiedades superficiales .....	188
5.1.3.2. Acidez.....	190
5.1.4. <b>Contenido y composición del coque.....</b>	<b>192</b>
5.1.4.1. Contenido y ubicación del coque en la estructura porosa.....	193
5.1.4.2. Caracterización del coque .....	198
5.2. <b>COMPOSICIÓN DE LA ALIMENTACIÓN .....</b>	<b>211</b>
5.2.1. <b>Alimentación de olefinas (proceso IP).....</b>	<b>211</b>
5.2.1.1. Disminución de la conversión y rendimientos .....	211
5.2.1.2. Deterioro de las propiedades de los catalizadores.....	214
5.2.1.3. Contenido y composición de coque .....	214
5.2.2. <b>Alimentación de oxigenados (proceso BITO) .....</b>	<b>222</b>
5.2.2.1. Disminución de conversión y rendimientos .....	223
5.2.2.2. Contenido y composición de coque .....	226
5.3. <b>DISCUSIÓN SOBRE EL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN.....</b>	<b>228</b>
5.3.1. <b>Efecto de la temperatura .....</b>	<b>228</b>
5.3.2. <b>Efecto de la composición de la alimentación .....</b>	<b>231</b>
5.3.2.1. Alimentación de hidrocarburos (proceso IP) .....	231
5.3.2.2. Alimentación de oxigenados (proceso BITO).....	233
<b>6. MECANISMOS Y CINÉTICAS DE DESACTIVACIÓN.....</b>	<b>239</b>
6.1. <b>PROCESOS ESTUDIADOS .....</b>	<b>240</b>
6.2. <b>DESACTIVACIÓN ÚNICAMENTE POR COQUE (PROCESO PCO) .....</b>	<b>240</b>

---

6.2.1. Seguimiento de la desactivación en el reactor .....	240
6.2.1.1. Rendimientos de productos .....	240
6.2.1.2. Deterioro de las propiedades del catalizador .....	243
6.2.1.3. Deposición de coque .....	247
6.2.2. Mecanismo de formación y precursores del coque .....	258
6.2.3. Cinética de desactivación.....	259
6.3. DESACTIVACIÓN POR COQUE Y DESALUMINIZACIÓN (PROCESO CTO).....	265
6.3.1. Identificación de la desactivación irreversible .....	266
6.3.1.1. Ciclos de reacción regeneración .....	266
6.3.2. Orígenes de la desactivación irreversible.....	268
6.3.3. Evolución del coque con el tiempo.....	271
6.3.3.1. Contenido.....	271
6.3.3.2. Composición .....	274
6.3.4. Mecanismo de formación y precursores del coque .....	276
6.3.5. Cinética de desactivación.....	278
6.4. DISCUSIÓN .....	282
7. RESUMEN .....	289
8. CONCLUSIONES.....	293
9. NOMENCLATURA .....	301
10. BIBLIOGRAFÍA.....	307
11. DIFUSIÓN DE RESULTADOS .....	333
11.1. PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS .....	333
11.2. CONTRIBUCIONES A CONGRESOS.....	335
<b>ANEXOS</b>	
A. SÍNTESIS DE LAS FUNCIONES ÁCIDAS DE LOS CATALIZADORES.....	341
A.1. ZEOLITAS .....	341

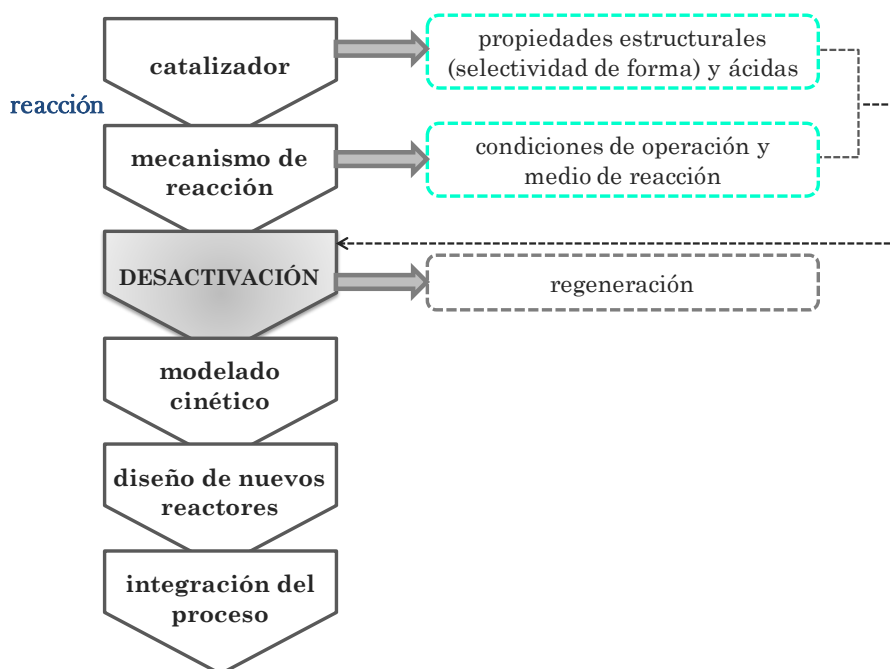
---

<b>A.2. SAPOS.....</b>	<b>341</b>
<b>B. EQUIPOS DE REACCION .....</b>	<b>344</b>
<b>B.1. PROCESO BITO (BIO-OIL A OLEFINAS) .....</b>	<b>344</b>
<b>B.2. PROCESO PCO (POLIOLEFINAS A OLEFINAS) .....</b>	<b>344</b>
<b>B.3. PROCESO CTO (CLOROMETANO A OLEFINAS) .....</b>	<b>346</b>
<b>B.4. PROCESO IP (INTENSIFICACIÓN DE PROPILENO) .....</b>	<b>350</b>
<b>B.5. PROCESO DTO (DIMETIL ÉTER A OLEFINAS) .....</b>	<b>350</b>
<b>C. IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN .....</b>	<b>353</b>
<b>C.1. EQUIPOS .....</b>	<b>353</b>
<b>C.2. CROMATOGRAMAS .....</b>	<b>357</b>



## OBJETIVOS

El desarrollo de nuevos procesos catalíticos para la producción de combustibles y materias primas desde fuentes sostenibles y para intensificar la valorización de fuentes fósiles, tiene a la desactivación de los catalizadores como una de las etapas de estudio (ver Figura) más importantes, porque la desactivación de los catalizadores condiciona su selección, así como el diseño del reactor, la estrategia de operación y regeneración, y la viabilidad de los procesos catalíticos a gran escala, que requieren de catalizadores estables y regenerables.



Si bien hay otras posibles causas de la desactivación (envenenamiento, sinterización, pérdida de material activo,...), en las reacciones orgánicas (de mayor volumen entre los procesos catalíticos), la principal causa es la deposición de coque, tanto sobre catalizadores ácidos, como metálicos y bifuncionales. Por consiguiente, la desactivación por coque es un problema de gran interés, pero cuya comprensión es difícil porque la formación de coque transcurre mediante complejos mecanismos de reacción, cuya evolución, así como su efecto desactivante, son dependientes de las propiedades del catalizador, composición del medio y condiciones de reacción.

El objetivo general de esta tesis ha sido el de *Adquirir una visión integral sobre la desactivación por coque de catalizadores de zeolita HZSM-5 en procesos de producción de olefinas.*

Se considera que sería inabarcable un estudio generalizado de la desactivación por coque, por lo que el estudio se ha ceñido a un tipo de catalizadores (catalizadores ácidos preparados con zeolita HZSM-5), utilizados en un grupo de reacciones amplio pero con muchas características comunes (en cuanto a la composición del medio de reacción), como son los nuevos procesos catalíticos de producción sostenible de olefinas, desde oxigenados (dimetil éter y bio-oil), metano (vía clorometano), poliolefinas, y de intensificación de la producción de propileno desde otras olefinas de menor interés (etileno y buteno).

También sería inviable abordar la experimentación de estos procesos originales sin un conocimiento previo, y en este sentido se ha contado con la experiencia de tesis doctorales previas del grupo de investigación en las que se han estudiado estos procesos de forma original, determinándose los intervalos adecuados de las condiciones de operación, el mecanismo de reacción (con esquemas cinéticos complejos) y los correspondientes modelos cinéticos, de *lumps*. Así, en el periodo de realización de esta tesis se ha colaborado con otras tesis doctorales, para obtener información encaminada a profundizar en el conocimiento de la desactivación en cada proceso. También es destacable la amplia bibliografía sobre la desactivación de la zeolita HZSM-5 en otros procesos de producción de olefinas, en particular a partir de metanol y de etanol, cuyas características, estudiadas en la bibliografía de forma parcial, han sido también utilizadas para establecer las hipótesis generales de esta tesis.

Con estas premisas, los objetivos concretos y originales establecidos han sido:

- El conocimiento del efecto de las propiedades del catalizador, en particular de la estructura porosa y de la severidad de la selectividad de forma, por un lado sobre la deposición, naturaleza, ubicación y evolución del coque, y por otro, sobre el deterioro de estas propiedades y del comportamiento cinético de la reacción.
- Igualmente, determinar el papel de la estructura de centros ácidos y de las propiedades ácidas características (acidez total, distribución de fuerza ácida) sobre los aspectos relacionados con el coque y con su efecto en la desactivación.
- De igual modo, determinar el efecto de condiciones de reacción que se consideran determinantes, tanto sobre la causa de la desactivación (deposición de coque) como sobre el efecto (la pérdida de actividad),

como la temperatura de reacción, la composición de la alimentación y la presencia de agua en el medio de reacción.

- Progresar en la propuesta de ecuaciones cinéticas de desactivación desde el conocimiento del mecanismo de formación y evolución de coque, y de la relación de estos factores con la pérdida de actividad.
- Validar la capacidad de adecuación a los diferentes procesos de la zeolita HZSM-5, comparando su estabilidad a la de otras funciones ácidas, como las zeolitas H $\beta$  y HY y los silicoaluminofosfatos SAPO-34 y SAPO-18.

Para alcanzar los objetivos indicados que conforman el objetivo general, se ha realizado un trabajo de integración de los conocimientos de la desactivación de los procesos individuales, que han sido interpretados con unas hipótesis comunes, siempre mejor apreciadas en un proceso específico, pero que parecen también cumplirse en los otros.

Por otro lado, cabe señalar que esta tesis comenzó con la convicción de la existencia de una importante laguna que condiciona el progreso del conocimiento de la desactivación por coque, por lo que un objetivo ha sido:

- El desarrollo, puesta a punto y evaluación en función del objetivo, de técnicas de análisis de catalizadores desactivados y en particular de análisis del coque.

La complejidad del fenómeno de deposición del coque y su naturaleza heterogénea y cambiante han ratificado la necesidad de profundizar en este objetivo. En consecuencia, como herramientas fundamentales para el estudio de la desactivación de los diferentes procesos estudiados se han adecuado a esta finalidad y se han aplicado un amplio abanico de técnicas: TPO, espectroscopías FTIR, Raman, UV-vis, RMN, combinación FTIR-TPO/MS, análisis de la fracción soluble del coque por GC $\times$ GC/MS, así como otras para estudiar la desactivación irreversible de la zeolita HZSM-5 por desaluminización.





*En este capítulo se hace una revisión general de procesos de obtención de olefinas ligeras a partir de diferentes materias primas, como petróleo, carbón y gas natural (materias primas convencionales), u otras más novedosas o en desarrollo, como es el caso de la biomasa y residuos urbanos, como plásticos. Así mismo, se da una visión de las condiciones de operación y de los catalizadores ácidos utilizados en cada proceso.*

*En segundo lugar se describen las propiedades de los catalizadores ácidos en base a la morfología (tamaño de cristal y de poro) y a la acidez, propiedades determinantes en la desactivación.*

*En tercer lugar, se enumeran las diferentes causas de desactivación y se da una visión más detallada de la desactivación por coque que sufren los catalizadores de zeolita HZSM-5 y se muestran modelos cinéticos de desactivación característicos.*

*Finalmente, se hace una revisión bibliográfica de las diferentes técnicas de caracterización empleadas para determinar las causas de desactivación por coque de catalizadores ácidos, en cuanto a localización, naturaleza, estructura y contenido de coque.*



## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. PROCESOS SOSTENIBLES DE OBTENCIÓN DE OLEFINAS

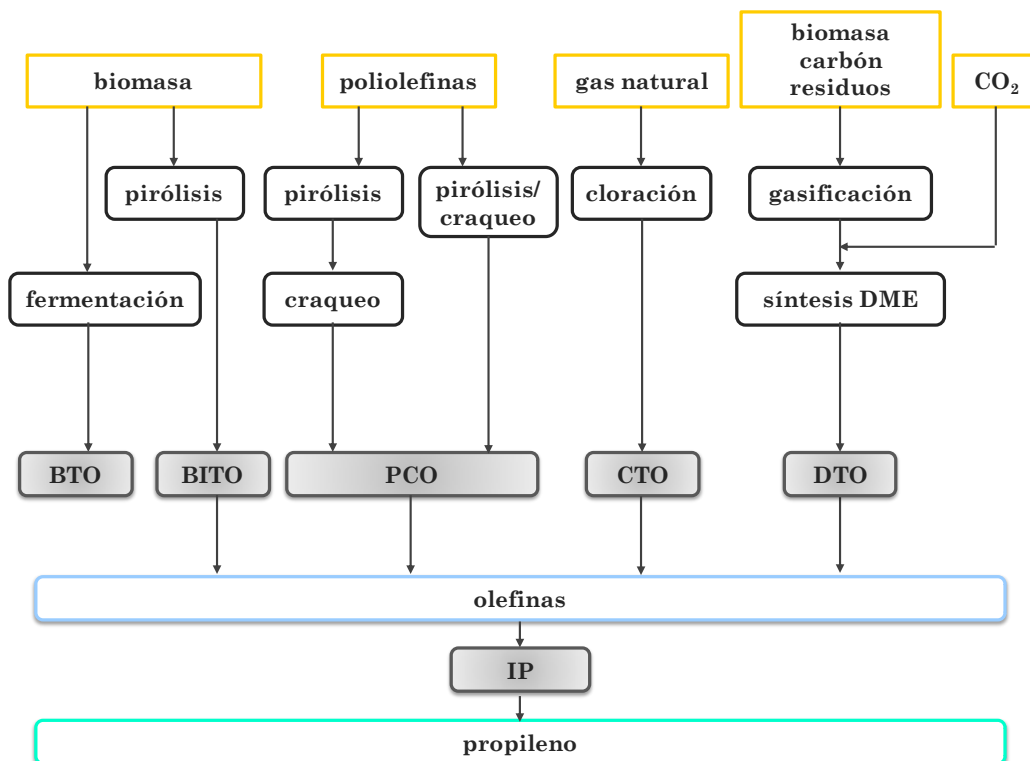
La industria petroquímica evoluciona con dos estímulos principales que acompañan al crecimiento de la demanda, asociado al desarrollo de los países y al mayor bienestar de los ciudadanos: (i) los cada vez más exigentes requerimientos medioambientales, y la mitigación de la emisión de contaminantes, con especial atención a los gases de efecto invernadero; (ii) el progresivo agotamiento del petróleo y la disminución de la calidad del disponible.

Reinventar una industria sostenible de producción de combustibles y compuestos químicos, para dar respuesta a estos estímulos, implica la incorporación de nuevas alimentaciones, el diseño de nuevos procesos, la adecuación de los existentes y la incorporación de nuevos productos finales al mercado. Con este propósito surge el concepto de la *Refinería Sostenible*,<sup>[1]</sup> el cual engloba varias plataformas de I+D+i, entre las que destacan: (i) la *Bio-refinería*, basada en la utilización de biomasa, como materia prima renovable y contribuyendo a atenuar la emisión neta de CO<sub>2</sub>;<sup>[2-6]</sup> (ii) la *Refinería de Residuos*, basada en la valorización de corrientes de refinería de interés secundario y de residuos de la sociedad de consumo, como plásticos y neumáticos<sup>[7-10]</sup> y; (iii) la adecuación (*Revamping*) de la refinería convencional, para intensificar la valorización de las fracciones del petróleo.<sup>[11]</sup>

Dadas las mejoras en las técnicas de detección, extracción y utilización del petróleo pesado y del carbón, así como la creciente disponibilidad de gas natural, debemos considerar que a corto y medio plazo será mayoritaria la utilización de estas fuentes fósiles para la producción de combustibles y productos químicos. Sin embargo, la sostenibilidad (especialmente para preservar el medio ambiente) requiere ir paulatinamente disminuyendo la dependencia de fuentes fósiles y aumentar la contribución de la biomasa, así como una eficaz valorización de los residuos y la incorporación en los procesos de otras fuentes renovables de energía (solar, eólica, mareomotriz).

En este escenario, el incremento de la demanda de olefinas ligeras (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) (un índice del desarrollo económico de los países) lleva a plantear nuevas rutas para su producción (Figura 1.1). Los métodos convencionales de obtención de olefinas ligeras, a partir de derivados del petróleo, son el craqueo con vapor de naftas y el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC).<sup>[12]</sup> Les sigue en importancia el proceso MTO (metanol a olefinas),<sup>[13,14]</sup> donde el metanol es sintetizado a partir de otros recursos fósiles, como el gas natural (metano) y el carbón, vía gas de síntesis. Además, están en fase de desarrollo otros procesos catalíticos desde fuentes fósiles y otros a partir de otras fuentes, como biomasa (vía etanol obtenido por fermentación o vía

bio-oil obtenido por pirólisis rápida) y residuos sólidos urbanos. El desarrollo de estos procesos es clave para la implantación de la Biorefinería, y de la Refinería de Residuos. En el esquema de la Figura 1.1 también se ha considerado la transformación de dimetil éter (DME) en olefinas (proceso DTO),<sup>[15]</sup> que presenta la ventaja respecto al proceso MTO de que en la síntesis de DME puede co-alimentarse CO<sub>2</sub> con el gas de síntesis.<sup>[16]</sup>



**Figura 1.1.** Rutas no convencionales y en desarrollo para la obtención de olefinas desde diferentes materias primas.

Por otro lado, en el mercado de olefinas ligeras cada olefina tiene una demanda diferenciada y actualmente es mayor la del propileno (con un crecimiento anual del 5.7%), para la producción de polipropileno, óxido de propileno, cumeno, acrilonitrilo, ácido acrílico, alcohol isopropílico, oligómeros, etc. El incremento de la demanda de propileno no puede satisfacerse mediante el aumento de su producción en los procesos convencionales, cuyo producto mayoritario es el etileno,<sup>[17]</sup> lo que ha dado lugar a medidas de intensificación de la producción de propileno. Como los logros mediante cambios en el catalizador y condiciones de proceso son limitados, están siendo instaladas o en fase de desarrollo nuevas unidades,

específicas de intensificación de propileno (IP),<sup>[18]</sup> por transformación catalítica selectiva de las corrientes productos de diferentes procesos de producción de olefinas (Figura 1.1).

A continuación se describen los procesos de la Figura 1.1, ordenados por la materia prima.

### 1.1.1. Procesos desde derivados del petróleo

Los dos procesos convencionales de mayor producción de olefinas son el craqueo con vapor de naftas (70%), el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), con gasóleo de vacío (VGO) como alimentación habitual (18%), y el proceso MTO (metanol a olefinas) (10%). Además, están en fase de desarrollo, otros procesos como el craqueo catalítico de parafinas, el craqueo de olefinas superiores, la deshidrogenación de parafinas y la metátesis (2%).

La demanda de olefinas ligeras es un índice de la evolución del desarrollo de la economía mundial, dada su importancia como materias primas para la producción de bienes de consumo. La demanda anual de etileno es superior a los 155 millones de toneladas y la de propileno (mayor en Europa que la de etileno) es aproximadamente la mitad, aunque con una previsión de mayor crecimiento.<sup>[19]</sup>

#### 1.1.1.1. Craqueo con vapor

Es un craqueo térmico de hidrocarburos, en el intervalo 800-900 °C, temperatura que favorece la deshidrogenación de las parafinas ligeras, producto del craqueo junto con las olefinas ligeras. Además, el reducido tiempo de residencia y la baja presión parcial de los hidrocarburos, como consecuencia de la dilución con vapor de agua, desfavorecen las reacciones secundarias de condensación de las olefinas. Las alimentaciones utilizadas son: (i) etano (presente en el gas natural); (ii) propano y butano (subproductos de unidades de refinería); (iii) naftas; (iv) en menor medida fracciones superiores, como el gasoil.<sup>[17]</sup>

La distribución de productos depende de las condiciones de operación y del tipo de alimentación. Así, utilizando etano se obtiene fundamentalmente etileno y a medida que aumenta el peso molecular de la alimentación, aumenta el rendimiento de olefinas C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> y de gasolina de pirólisis (con un elevado contenido de aromáticos). Alimentando etano y recirculando etano y propano se obtiene un rendimiento de etileno del 80%. En el caso de utilizar butano como alimentación, el rendimiento máximo de etileno esta en torno al 46%, con una importante producción de olefinas superiores y nafta.

Utilizando nafta es notable la distribución de productos, con rendimientos de 27% de etileno, 15% de propileno, 4.2% de butadieno y 23% de gasoil. La incorporación de un catalizador ácido de zeolita HZSM-5 es útil para disminuir la temperatura de craqueo y aumentar la relación de propileno/etileno.<sup>[20-22]</sup>

#### 1.1.1.2. Craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC)

Las unidades de craqueo catalítico (FCC) tienen un papel fundamental en las refinerías, por su gran capacidad y versatilidad para tratar diferentes alimentaciones. Si bien su objetivo básico es la producción de gasolina para automoción, ha sido creciente la evolución hacia la obtención de mayores rendimientos de olefinas ligeras, gracias a modificaciones tecnológicas, en particular en el catalizador, con la incorporación de zeolita HZSM-5 como aditivo de la zeolita USY, lo que permite obtener un rendimiento de propileno en el intervalo 3-6%.<sup>[23,24]</sup>

Una estrategia utilizada para aumentar el rendimiento de olefinas es la recirculación de corrientes, que en el caso de la nafta permite alcanzar una selectividad de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> de hasta el 70%, con una selectividad de propileno del 35%.<sup>[25]</sup> El inconveniente de la pequeña conversión de la nafta puede evitarse aumentando el tiempo espacial en el *riser* (alimentándola al reactor en una posición inferior a la de alimentación del VGO), aunque en estas condiciones se favorece el craqueo térmico, con un elevado rendimiento de gases y coque.<sup>[26]</sup> Con una modificación del diseño de la sección de reacción, incorporando un reactor en paralelo, específico para el reciclado de la nafta, se consigue una conversión de la nafta del 47%, con una selectividad de propileno del 39% y una corriente de productos en la fracción de la nafta, con bajo contenido en olefinas y alto en isoparafinas, naftenos y aromáticos.<sup>[27]</sup>

Además, la flexibilidad de la unidad FCC permite la producción de olefinas por valorización de corrientes derivadas de otras unidades de la refinería, como las ceras de la síntesis FT (Fischer-Tropsch),<sup>[28]</sup> las naftas pesadas de unidades de *coker* y de *visbreaker*,<sup>[29,30]</sup> y el residuo de destilación atmosférica.<sup>[31]</sup>

#### 1.1.1.3. Craqueo catalítico de parafinas

La velocidad del craqueo catalítico de parafinas es notablemente dependiente del peso molecular y aumenta con la utilización de catalizadores de zeolita HZSM-5, siendo notable la velocidad en el intervalo 500-600 °C (temperatura inferior a la requerida en el craqueo con vapor).<sup>[32]</sup> En el craqueo de butano con catalizadores de zeolita HZSM-5 modificada

con metales de transición y P, la conversión es baja, con rendimientos de olefinas ligeras C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> del 12 wt%.<sup>[33]</sup> El esquema de reacción consiste en reacciones de oligomerización-craqueo, alquilación-desalquilación, ciclación y aromatización, con olefinas ligeras como productos mayoritarios y también con la formación de parafinas y aromáticos (BTX).

Está muy extendida la utilización de catalizadores de zeolita HZSM-5 en el craqueo de n-hexano, donde se alcanzan una conversión del 94%, con una selectividad de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> de 54%.<sup>[34]</sup> Para el n-heptano se obtienen una conversión del 70% y una selectividad de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> del 60%.<sup>[35]</sup> Para el n-octano, una conversión del 80% y una selectividad de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> del 37%.<sup>[36]</sup>

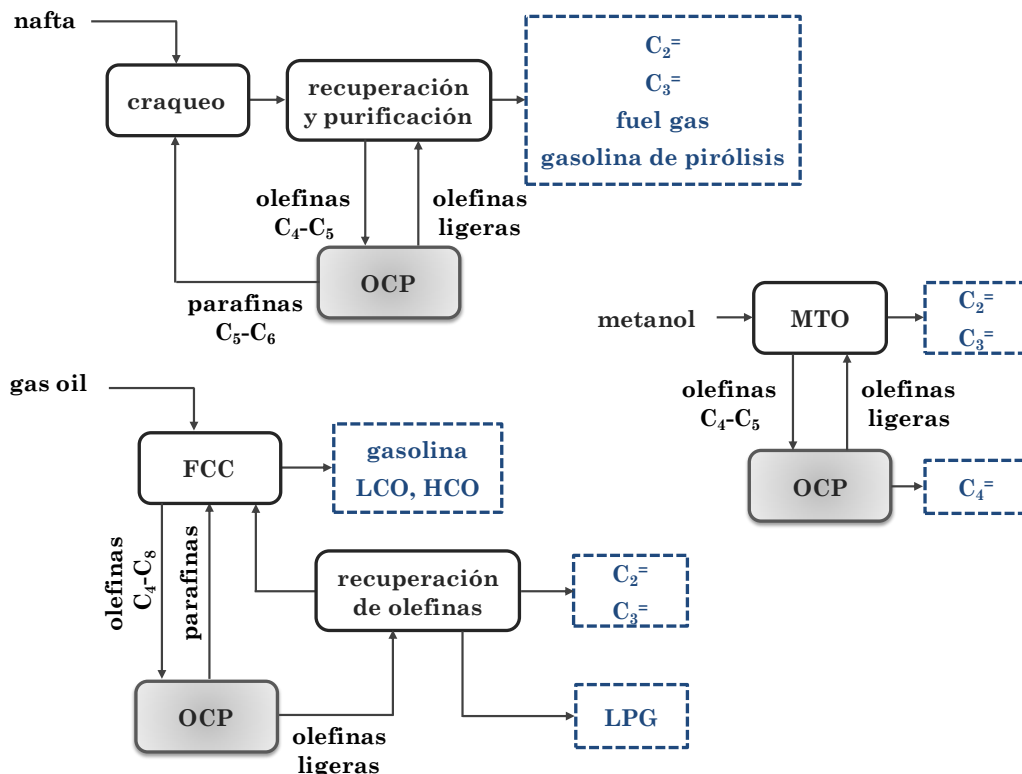
El proceso CMHC (*craqueo combinado de hidrocarburos y metanol*) es una estrategia interesante para obtener olefinas ligeras a partir de parafinas.<sup>[33,37-39]</sup> El proceso integra en el mismo lecho de catalizador de zeolita HZSM-5 las reacciones de craqueo de parafinas y de transformación de metanol (proceso MTO), con unas sinergias favorables: (i) compensación energética entre una reacción endotérmica (el craqueo) y otra exotérmica (MTO); (ii) la activación del lento mecanismo del proceso MTO por la presencia en el medio de las olefinas derivadas del craqueo de las parafinas; (iii) la inhibición de la aromatización de olefinas por el agua en el medio de reacción, y; (iv) la atenuación de la formación coque (térmico y catalítico) por la presencia de agua.<sup>[40]</sup>

#### 1.1.1.4. Craqueo catalítico de olefinas superiores (OCP)

También se utilizan catalizadores de zeolita HZSM-5 en el craqueo de olefinas (Figura 1.2), para valorizar corrientes de olefinas superiores de diferentes procesos, con propileno y etileno como productos mayoritarios y con una alta relación propileno/etileno. El proceso se realiza en el intervalo 500-600 °C con diferentes sistemas de reacción (lecho fluidizado, *riser*, o reactores de lecho fijo dispuestos en paralelo y operando en ciclos de reacción-regeneración).<sup>[41,42]</sup>

En el caso de la integración del proceso con la unidad de craqueo de nafta, se recircula la corriente de olefinas, mientras que la corriente con alto contenido de parafinas C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> se recircula al craqueo de nafta. Con esta estrategia el aumento del rendimiento de propileno es del 30%. También se puede integrar con la unidad de FCC y con la unidad de coque de refinería, tratando en ambos casos corrientes de olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>.<sup>[43]</sup>





**Figura 1.2.** Integración del proceso OCP con diferentes procesos de refinería.

### 1.1.1.5. Otros procesos catalíticos

Entre los procesos catalíticos de obtención de olefinas en fase de desarrollo o poco implantados industrialmente, se encuentran la deshidrogenación de parafinas y la interconversión o metátesis.

La deshidrogenación de parafinas, en particular de propano y butano, tiene un interés creciente por la presencia de estas parafinas en el gas natural, así como por ser subproductos de unidades de refinería (unidades de craqueo térmico y de FCC), siendo el propileno el producto de mayor interés.<sup>[44]</sup> La deshidrogenación es un proceso endotérmico, precedido de una etapa de isomerización, que se realiza a baja presión y a alta temperatura, lo que favorece las reacciones secundarias, entre ellas las de formación de coque, y además tiene un alto coste de operación.<sup>[44,45]</sup>

La integración de las dos etapas de reacción exige el uso de catalizadores bifuncionales, de forma que los centros Brönsted de la función ácida catalizan la isomerización y los centros metálicos la deshidrogenación.

Como componentes de la función metálica se utilizan: Na, Zn, Ca, Cu, Mo, Ru, K, La, Mg, etc. y como funciones ácidas: zeolita HZSM-5, ferrierita, mordenita,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SAPO-34. La incorporación de Sn en la función metálica de Pt resulta eficaz para estabilizar la superficie del catalizador y disminuir la deposición de coque.<sup>[44]</sup>

En la deshidrogenación de propano utilizando como función metálica Pt-Sn (soportada en zeolita HZSM-5 y SAPO-34) se obtienen selectividades de propileno de 38.7 y 88.1% respectivamente, en reactor de lecho fijo a 585 °C, velocidad espacial de 5 h<sup>-1</sup> y para un tiempo de reacción de 1 h, siendo las correspondientes conversiones de propano de 36.9 y 25.0%.<sup>[46]</sup> La menor severidad de la selectividad de forma de la zeolita H $\beta$  se ha determinado eficaz para atenuar la desactivación por coque, manteniéndose a 550 °C una conversión del 29% para un tiempo de reacción de 63 h y con una selectividad de propileno del 90%.<sup>[47]</sup>

La metátesis catalítica de olefinas es una ruta atractiva de conversión de alquenos en otros de mayor demanda, y la producción de propileno a partir de metátesis de etileno y 2-buteno presenta un gran interés industrial.<sup>[48-50]</sup> El catalizador de WO<sub>3</sub>/SiO es muy estable en el intervalo 250-400 °C y presión de 15-20 kg m<sup>-2</sup>, aunque el rendimiento de propileno es inferior al 60%.<sup>[51]</sup> En la transformación de 1-buteno, este se isomeriza a 2-buteno y la metátesis cruzada de ambos da lugar a la formación de propileno y 2-penteno. En reactor de lecho fijo y con un catalizador de WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> mezclado con MgO (responsable de la isomerización) a 260 °C y 30-35 bar se obtiene una selectividad de propileno del 90%.<sup>[48]</sup> Utilizando catalizadores de Ru se puede operar a menor temperatura y con mayor selectividad de propileno.<sup>[49]</sup>

### 1.1.2. Olefinas desde metano vía clorometano (CTO)

El interés de la valorización del metano está potenciado por la disponibilidad de gas natural y además el metano es un subproducto generado en diferentes unidades de refinería, con una producción creciente debido a la intensificación de los procesos.

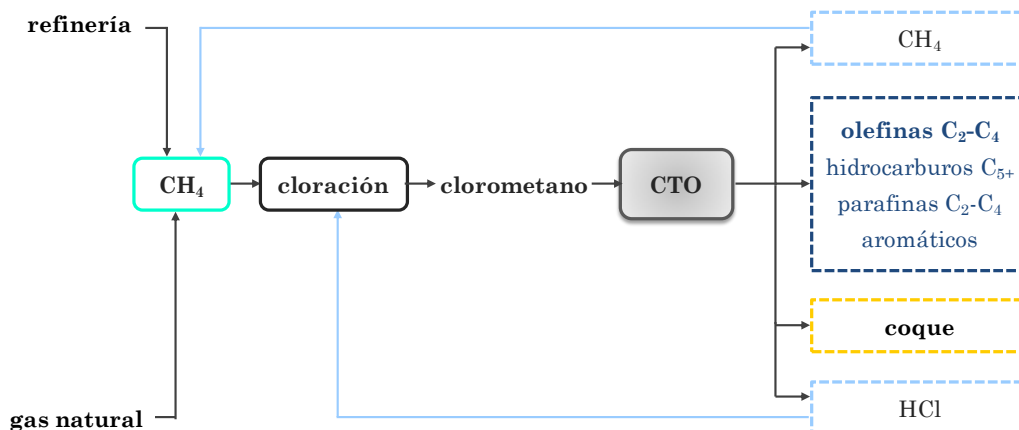
Dada la baja reactividad del metano, su valorización para la obtención de hidrocarburos requiere transformarlo en un intermedio activo, como los haluros de metilo, lo que ha dado lugar a la propuesta del proceso CTO (clorometano a olefinas), que está basado en el conocimiento de la Mobil de la capacidad de la zeolita HZSM-5 para transformar estos haluros (cloruro de metilo o clorometano (MeCl), bromuro de metilo (MeBr) e ioduro de metilo (MeI)) en hidrocarburos.<sup>[52]</sup> El proceso CTO (Figura 1.3) requiere una etapa previa de producción de CH<sub>3</sub>Cl, mediante dos rutas alternativas: (i) la oxihidrocloración (OHC) del metano, proceso exotérmico sobre un

catalizador de  $\text{CuCl}_2$  y que transcurre mediante un mecanismo de radicales libres; (ii) la halogenación del metano sobre catalizadores de Pt y Pd soportados ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pd}/\text{BaSO}_4$ ).<sup>[53]</sup>

Por otro lado, este proceso requiere de una etapa de separación del HCl de la corriente de productos, el cual se puede recircular al reactor de halogenación. Además se produce metano, que será recirculado.

La etapa de transformación de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  fue estudiada originalmente con catalizadores de zeolita HZSM-5, en base a la similitud de la distribución de productos hidrocarbonados respecto a la transformación de metanol,<sup>[52]</sup> si bien estudios posteriores pusieron de manifiesto que la reactividad del clorometano es inferior a la del metanol.<sup>[54,55]</sup> Como reactor se ha utilizado en la experimentación generalmente el lecho fijo.<sup>[56-62]</sup>

Al igual que en la transformación de metanol, la conversión se ve afectada por el tratamiento alcalino de la zeolita HZSM-5, y por la incorporación de metales.<sup>[56,63]</sup> Además, la selectividad de olefinas  $\text{C}_2\text{-C}_4$  aumenta al aumentar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y con la incorporación de metales (como el Zn) en la zeolita HZSM-5, como consecuencia de la disminución de la acidez y menor capacidad de transferencia de hidrógeno.<sup>[62,64,65]</sup>



**Figura 1.3.** Etapas del proceso CTO, para la obtención de olefinas ligeras a partir de metano, vía clorometano.

La utilización del silicoaluminofosfato SAPO-34 como catalizador aumenta la selectividad de etileno y propileno, gracias a la mayor severidad de la selectividad de forma. Esta selectividad de las olefinas aumenta al

aumentar la temperatura en el intervalo 350-500 °C<sup>[66,67]</sup> y con modificaciones del SAPO-34, como la incorporación de Mn.<sup>[68]</sup> Sin embargo, el SAPO-34, sufre una desactivación por coque más rápida que la zeolita HZSM-5.<sup>[67,68]</sup> Esta desactivación es ligeramente menor en el SAPO-18, lo que se justifica por pequeñas diferencias en la morfología de las cavidades en las intersecciones de los canales cristalinos.<sup>[62]</sup>

Gamero<sup>[62]</sup> ha obtenido una alta selectividad de olefinas ligeras (55%) con un catalizador de zeolita HZSM-5 de baja acidez ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$ ). Además, es también alta la selectividad de la fracción no aromática C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> de los productos (41%), que pueden recircularse para aumentar el rendimiento de olefinas. La selectividad de parafinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y de aromáticos es baja, 2.3% y 1.2%, respectivamente.<sup>[62]</sup> Por otro lado, la selectividad de olefinas ligeras aumenta al aumentar la temperatura de reacción en el intervalo 350-500 °C, tanto con catalizadores de zeolita HZSM-5 como con SAPO-18 y SAPO-34, llegando al 70-80% para una conversión del 70% a 500 °C utilizando SAPO-34, si bien con una rápida desactivación por coque.<sup>[62]</sup>

Se ha prestado atención en la bibliografía al mecanismo de transformación de clorometano en hidrocarburos, que por su similitud con el de transformación de metanol se considera que transcurre mediante el denominado “*pool* de hidrocarburos”, con iones metoxi como especies originalmente reactantes, y con dos rutas, con polimetilbencenos y olefinas como productos intermedios. Los polimetilbencenos también condensan dando lugar a estructuras poliaromáticas, constituyentes del coque.<sup>[60]</sup> Por otro lado, las olefinas ligeras reaccionan mediante un mecanismo de metilación-craqueo, con olefinas y parafinas ligeras como productos. Además, las olefinas ligeras son muy reactivas y se transforman en subproductos (parafinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, hidrocarburos C<sub>5</sub>+ y aromáticos), mediante reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno y aromatización.<sup>[69]</sup>

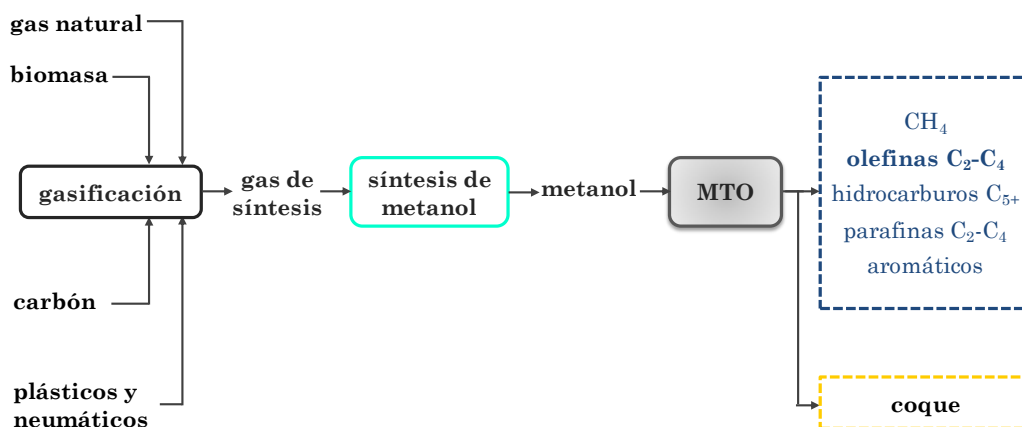
Por otro lado, dependiendo de la temperatura, puede contribuir a la desactivación la desaluminización de la zeolita por formación de AlCl<sub>3</sub>.<sup>[70,71]</sup>

### 1.1.3. Olefinas desde oxigenados

#### 1.1.3.1. Olefinas desde metanol (MTO)

El metanol se obtiene mayoritariamente vía gas de síntesis a partir de carbón y gas natural, y puede también obtenerse desde otras fuentes, como biomasa y residuos sólidos urbanos. Este origen diverso y sus numerosas aplicaciones en la denominada *Economía del Metanol* justifican que las rutas de valorización del metanol sean claves para la implantación de los conceptos de Biorefinería y de Refinería de Residuos.

La conversión de metanol en olefinas mediante el proceso MTO (Figura 1.4) fue propuesta originalmente por la empresa Mobil, con catalizadores de zeolita HZSM-5 y como una alternativa al proceso MTG, con objeto de resolver la limitación de este proceso para obtener hidrocarburos que configuren el *pool* de gasóleo de automoción.<sup>[72]</sup> Atendiendo a que las olefinas son los productos primarios de la transformación de metanol en hidrocarburos, el desarrollo del proceso ha perseguido aumentar la selectividad de olefinas, minimizando las reacciones secundarias de transformación de estas en otros hidrocarburos.



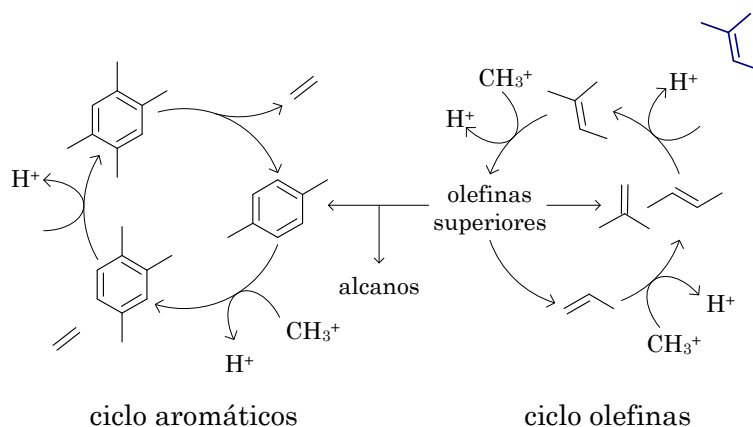
**Figura 1.4.** Etapas del proceso MTO, para la producción de olefinas desde metanol.

La propuesta de la Union Carbide del SAPO-34 como catalizador del proceso MTO supuso un impulso para la implantación industrial del proceso.<sup>[73]</sup> Actualmente el proceso MTO opera con este catalizador, más selectivo a olefinas ligeras que la zeolita HZSM-5, y se resuelve el grave inconveniente de la rápida desactivación utilizando un reactor de lecho fluidizado con circulación del catalizador, que es regenerado en un regenerador también de lecho fluidizado, con flujo de catalizador entre ambos.<sup>[74]</sup>

Por otro lado, el proceso tiene una creciente implantación industrial y sigue siendo un sujeto de investigación de primer orden, para mejorar la selectividad, atendiendo a la creciente demanda de propileno, y para atenuar la desactivación. Los catalizadores más estudiados son el SAPO-34 (y el SAPO-18 y como una alternativa que presenta notables ventajas). Ahora bien, se mantiene el interés por las zeolitas HZSM-5, que si bien son

menos selectivas a olefinas, si permiten alcanzar mayores selectividades de propileno. Para esto objetivo, la zeolita HZSM-5 permite un buen número de modificaciones, como la posibilidad de un amplio intervalo de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , la desilicación por tratamiento alcalino, disminuir el tamaño de cristal y la incorporación de P, K y diferentes metales.<sup>[75-83]</sup>

Está bien establecido que el proceso MTO transcurre mediante el mecanismo de “*pool de hidrocarburos*” (Figura 1.5)<sup>[84-90]</sup> sobre catalizadores ácidos, que consiste en dos rutas o ciclos, combinados entre sí, una de metilación-desalquilación de aromáticos (fundamentalmente polimetilbencenos) y otra de metilación-craqueo de olefinas, dependiendo la importancia relativa de las dos rutas de las propiedades del catalizador (en particular de la severidad de la selectividad de forma) y de las condiciones de operación (en particular de la temperatura).<sup>[91-93]</sup> Este mecanismo, de carácter autocatalítico, tiene una etapa de iniciación, para la formación de las especies metiloxonio inicialmente activas y para el desarrollo de las primeras fases de su evolución. La duración de este periodo es mayor cuanto mayor es la severidad de la selectividad de forma del catalizador y cuando las condiciones (como un elevado contenido de agua en el medio de reacción) desfavorecen estas etapas iniciales.<sup>[94,95]</sup>



**Figura 1.5.** Esquema del doble ciclo del mecanismo de “*pool de hidrocarburos*” en el proceso MTO.

También es generalizada la opinión del papel de los polimetilbencenos como precursores del coque, mediante su progresiva condensación hacia poliaromáticos (PAH) que bloquean los microporos del catalizador.<sup>[96]</sup> Este bloqueo es más fácil en el SAPO-18 y SAPO-34 que en la zeolita HZSM-5, porque los SAPOs tienen una elevada severidad en la selectividad de forma

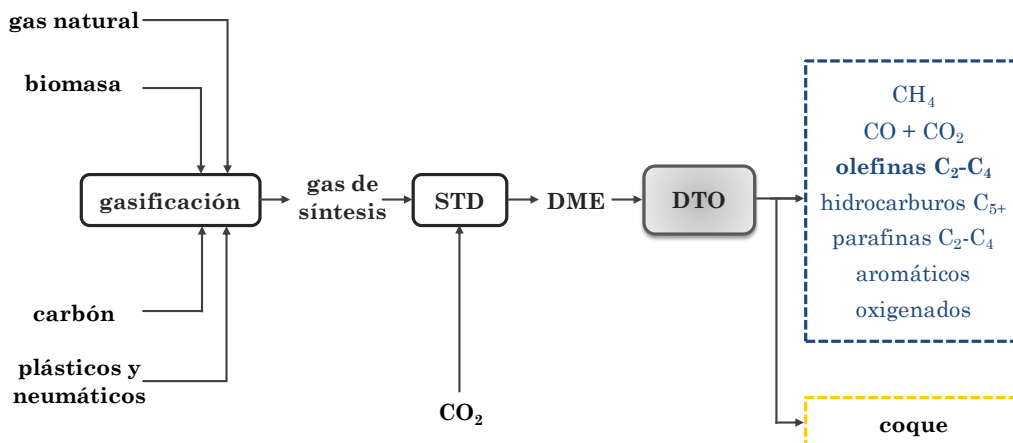
y cajas en las intersecciones de los microporos, que facilitan el desarrollo de los precursores del coque, desde monoaromáticos alquilados hasta estructuras poliaromáticas.<sup>[97,98]</sup> La rápida formación de coque es atenuada en el proceso MTO industrial mediante la coalimentación de un 50% en masa de agua.<sup>[74]</sup>

### 1.1.3.2. Olefinas desde dimetil éter (DTO)

El interés de la incipiente implantación del proceso DTO (Figura 1.6) como alternativa al MTO,<sup>[99,100]</sup> está asociado a la previsible mayor disponibilidad de dimetil éter (DME), ante las ventajas de su producción en una etapa respecto de la producción del metanol. Además es creciente el mercado del DME para su uso como combustible y como vector de H<sub>2</sub>. La ventaja de la producción del DME en una etapa y sobre un catalizador bifuncional (proceso STD), respecto a la producción convencional en dos etapas (síntesis de metanol y deshidratación de éste) es termodinámica, lo que permite realizar la reacción a elevada temperatura y con una moderada presión. Además, en el proceso STD es factible la coalimentación de CO<sub>2</sub> junto con el gas de síntesis con una notable conversión, lo que aporta al proceso un interés añadido para contribuir a la valorización de este gas, responsable del efecto invernadero.<sup>[101,102]</sup>

La función metálica más utilizada en el catalizador del proceso STD es CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>[103]</sup> activa para la síntesis de metanol y reacción de WGS (*Water Gas Shift*). El comportamiento cinético de esta función es mejorado incorporando un tercer metal, como Mn o Zr.<sup>[104,105]</sup> La función ácida ha de ser débilmente ácida, con una acidez suficiente para la deshidratación del metanol, pero no para la transformación de metanol o DME en olefinas e hidrocarburos superiores, que evolucionan hacia la formación de coque. La función ácida más utilizada es  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y también se han estudiado sílice-alúminas, zeolitas HZSM-5, NaHZSM-5, mordenitas, HY, ferrierita, SAPOs y ZrO<sub>2</sub>.<sup>[106]</sup>

El mecanismo de transformación de DME en olefinas ha sido considerado similar al de transformación de metanol, atendiendo a que la diferencia en el esquema de reacción reside únicamente en la etapa de deshidratación del metanol a DME, que en el proceso MTO transcurre rápidamente, de forma que la reacción controlante es la transformación de una mezcla metanol/DME en equilibrio. Esta etapa de deshidratación es inexistente en el proceso DTO, donde el bajo contenido de agua en el medio de reacción minimiza la formación de metanol a partir del DME.



**Figura 1.6.** Etapas del proceso DTO, para la producción de olefinas a partir de DME sobre catalizadores ácidos.

Pérez<sup>[15]</sup> ha estudiado el proceso DTO sobre diferentes familias de catalizadores de zeolita HZSM-5 y SAPOs (SAPO-18 y SAPO-34). Sus resultados por un lado contribuyen a ratificar las analogías del mecanismo de reacción respecto al del proceso MTO, y por otro lado, ponen de manifiesto notables diferencias, atribuidas a la diferente reactividad de DME y metanol y a la diferente composición del medio de reacción. Los resultados experimentales en un amplio intervalo de condiciones de operación y el modelado cinético, permiten sostener la hipótesis de que la formación de olefinas desde el DME tiene lugar al igual que con el metanol, mediante las rutas de metilación-desalquilación de aromáticos y de metilación-craqueo de olefinas. Por otro lado, las diferencias entre los rendimientos y selectividad de productos entre los dos procesos son explicadas especialmente por el diferente contenido de agua, mayor en la transformación de metanol y que disminuye la concentración de especies metoxi activas y también la formación de coque.

Comparando la reactividad de DME y metanol en condiciones para las que es similar la concentración del medio de reacción y por tanto los resultados no están enmascarados por el contenido de agua, las diferencias son:<sup>[15]</sup> (i) un periodo de inducción más corto para el DME; (ii) una mayor reactividad del DME que da lugar a un mayor avance de la reacción (mayor selectividad de productos secundarios y menor de olefinas). La alta reactividad fue también ratificada al comprobar que la constante cinética de la etapa de transformación de DME en olefinas es 20 veces mayor que la del metanol. Esta mayor reactividad del DME es atribuible a: (i) la mayor afinidad protónica del DME; (ii) la existencia de una ruta adicional y directa



de formación de propileno por reacción del DME con una especie metoxi. Esta ruta es adicional a las dos rutas aceptadas del mecanismo de “*pool* de hidrocarburos”.

Aunque la bibliografía sobre implantación industrial del proceso DTO aporta poca información,<sup>[107,108]</sup> atendiendo a la mayor reactividad del DME, su transformación en olefinas exige un catalizador de zeolita HZSM-5 con una menor acidez que la requerida para la transformación de metanol. Ahora bien, el bajo contenido de agua en el medio de reacción da lugar a una rápida desactivación por coque, por lo que para su implantación industrial el proceso DTO requerirá la coalimentación de agua (se coalimenta al 50% en masa en el MTO). En consecuencia se requiere un catalizador con una acidez y por tanto con una actividad suficientes para la formación de olefinas en un medio con una concentración notable de agua.<sup>[15]</sup>

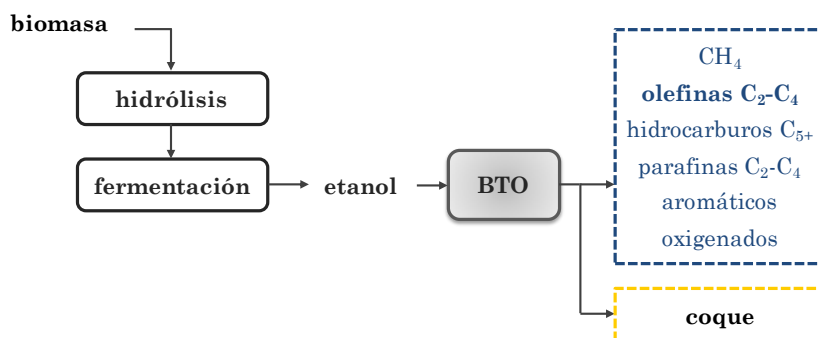
### 1.1.3.3. Olefinas desde bio-etanol (BTO)

La transformación catalítica del bioetanol, bien sobre catalizadores ácidos (para obtener hidrocarburos) o mediante reformado (para producción de H<sub>2</sub>), presenta una gran interés, en el contexto de las rutas de la Bio-refinería, debido a que se evitan los costes de eliminación del agua del producto de la fermentación, y a que se espera la pronta eliminación de las limitaciones tecnológicas de la fermentación de biomasa lignocelulósica, lo que aumentará la disponibilidad de bio-etanol, sin interferir en el coste de la biomasa relacionada con la cadena alimentaria.

En la Figura 1.7 se muestra un esquema de las etapas del proceso BTO (bio-etanol a olefinas), que con catalizador ácido y condiciones adecuadas, puede diseñarse para la producción selectiva de dietiléter (DEE), etileno (proceso BETE), olefinas ligeras (proceso BTO) o selectivamente propileno (proceso BTP).<sup>[3]</sup> Un aumento de la acidez del catalizador y de la severidad de las condiciones (temperatura y/o tiempo espacial) implica el avance en el esquema de reacción de la Figura 1.7 hacia la formación de aromáticos BTX y parafinas como productos secundarios.<sup>[107,109]</sup>

La mayor parte de estudios se han realizado con catalizadores de zeolita HZSM-5 y el objetivo prioritario es en la actualidad la obtención selectiva de propileno.<sup>[108,110]</sup> La reacción requiere temperaturas superiores a 400 °C y el elevado contenido de agua en el medio exige adoptar medidas de estabilización de la zeolita HZSM-5, para paliar su desactivación irreversible por desaluminización. Entre estas medidas, la incorporación en la zeolita de Ni u otros metales, la disminución del tamaño de cristal y la desilicalización mediante tratamiento con NaOH.<sup>[111-116]</sup> Este tratamiento de desilicalización resulta también eficaz para atenuar la actividad del catalizador para las

reacciones de transferencia de hidrógeno (minimizando así la formación de hidrocarburos secundarios) y también para atenuar el efecto de la formación de coque en la desactivación, al generar mesoporos en la estructura de la zeolita, que facilitan la deposición del coque en el exterior de los microporos, sin bloquear las bocas de canales cristalinos de la zeolita.<sup>[111,114]</sup>



**Figura 1.7.** Etapas del proceso BTO para la producción de olefinas a partir de etanol sobre catalizadores ácidos

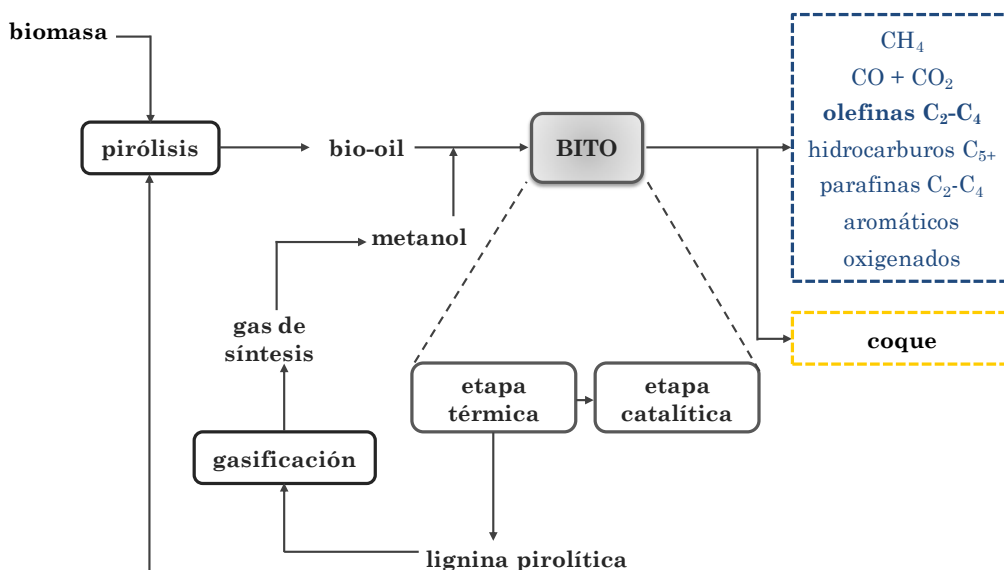
#### 1.1.3.4. Olefinas desde bio-oil (BITO)

El proceso de pirólisis rápida (a baja temperatura y rápido calentamiento) de biomasa lignocelulósica tiene ventajas sobre otras alternativas de valorización de la biomasa, como la gasificación, debido a la menor emisión de contaminantes y la posibilidad de deslocalización de las unidades de producción, que puede realizarse con un rendimiento del 70% de bio-oil.<sup>[5,117]</sup> Las rutas de valorización del bio-oil (compuesto por diferentes familias de oxigenados y agua),<sup>[118]</sup> son entre otras:<sup>[119]</sup> (i) la utilización como combustible, condicionada por su elevada acidez y bajo poder calorífico debido a su elevado contenido de agua; (ii) la separación de componentes de interés como materias primas, como los fenoles para la producción de resinas fenólicas;<sup>[120]</sup> (iii) la transformación catalítica mediante craqueo-desoxigenación o hidrodeshoxigenación para producir hidrocarburos (olefinas, BTX o combustibles), bien en unidades específicamente diseñadas o en unidades de refinería (FCC e hidroprocesado);<sup>[6]</sup> (iv) el reformado con vapor (con el agua del bio-oil).<sup>[121]</sup>

Las rutas de transformación catalítica del bio-oil completo (sin tratamiento de acondicionamiento ni separación de oxigenados pesados) presentan la dificultad de la repolimerización de los derivados de la pirólisis de la lignina, conformando un nuevo material carbonoso (lignina pirolítica),

que desactiva el catalizador y bloquea el lecho catalítico. Este problema puede evitarse mediante un sistema de reacción con dos etapas (Figura 1.8), una primera de condensación y separación de la lignina pirólítica y una segunda con el reactor catalítico, donde tiene lugar la transformación de los volátiles emanados de la primera, para producir olefinas, aromáticos o H<sub>2</sub>, según las condiciones y catalizador utilizados en el reactor.<sup>[122]</sup> Es preferible un reactor de lecho fluidizado para la etapa catalítica, para evitar el bloqueo del lecho y facilitar el “rejuvenecimiento” del catalizador, merced al arrastre de los componentes del coque por el vapor del medio de reacción.

Los catalizadores de zeolita HZSM-5 son eficaces para la producción selectiva de olefinas (con acidez moderada y en condiciones de moderada extensión del esquema de reacción)<sup>[112]</sup> o de aromáticos<sup>[123]</sup> y el problema de la desactivación es atenuado mediante modificaciones en la estructura porosa y acidez de la zeolita<sup>[124]</sup> y co-alimentando el bio-oil con metanol<sup>[125]</sup> Por otro lado, el metanol es un aditivo requerido para el almacenamiento estable del bio-oil y puede obtenerse a partir de la lignina separada en la primera etapa (Figura 1.8).



**Figura 1.8.** Etapas del proceso BITO para la producción de olefinas a partir de bio-oil completo sobre catalizadores ácidos.

#### 1.1.4. Olefinas desde residuos plásticos (poliolefinas)

La creciente producción de plásticos motiva que su reciclado tenga un interés prioritario, para resolver el grave problema ambiental asociado a su depósito en vertederos y los inconvenientes de su valorización energética junto con los residuos sólidos urbanos. Además, si bien su producción supone el 7% del consumo total de petróleo, su valorización para producir combustibles o materias primas de refinería (como olefinas y BTX) aporta al reciclado un notable interés para la intensificación de la valorización del petróleo, además del interés medioambiental.<sup>[126]</sup> Los plásticos mayoritarios son: polietileno de baja densidad (LDPE); polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); polietileno de alta densidad (HDPE); polipropileno (PP); policloruro de vinilo (PVC); poliestireno (PS) y polietilentereftalato (PET).<sup>[127]</sup> De estos, las poliolefinas son aproximadamente el 67% del total, por lo que las rutas de su valorización para la producción de los monómeros (olefinas), en particular las rutas termoquímicas, tienen un gran atractivo en el contexto del concepto de la *Refinería de Residuos* y son brevemente descritas a continuación.

##### 1.1.4.1. Pirólisis y pirólisis-craqueo térmico

La pirólisis o craqueo térmico de poliolefinas es una ruta flexible para el reciclado terciario de poliolefinas, con objeto de obtener combustibles o selectivamente olefinas o aromáticos. Además, la pirólisis ofrece resultados similares para las diferentes poliolefinas y ya dispone de una tecnología desarrollada.<sup>[128-131]</sup>

El proceso de degradación de las poliolefinas es endotérmico, con un mecanismo radical ario. A baja temperatura (<500 °C) se producen mayoritariamente ceras (C<sub>21+</sub>), y al aumentar la temperatura aumenta el rendimiento de monómeros (etileno, propileno, butenos...). La operación en condiciones de pirólisis rápida (reducido tiempo de residencia de los volátiles en el reactor) minimiza las reacciones secundarias, maximizando la selectividad de olefinas.

Además de la endotermicidad del proceso y la baja conductividad térmica, otro problema de la pirólisis de las poliolefinas es que son muy adherentes al fundir a la entrada del reactor, lo que origina problemas operativos incluso en los reactores fluidizados, donde se aglomeran las partículas de arena (utilizada como sólido inerte) recubiertas de plástico fundido, originando la defluidización del lecho. Entre las tecnologías propuestas para mitigar este problema, el *spouted bed* cónico presenta ventajas respecto a otras, que como el horno rotatorio o el reactor de lecho móvil (de extrusión o tornillo son fin) requieren el accionamiento mecánico y presentan problemas de isothermicidad (clave para la selectividad de

olefinas).<sup>[132]</sup> El movimiento cíclico de las partículas característico del *spouted bed* es idóneo para facilitar el recubrimiento rápido y uniforme de las partículas de arena con plástico fundido, y este vigoroso movimiento junto la función del *spout* evitan la adhesión de las partículas. Además, el elevado caudal de gas inerte contribuye a una elevada velocidad de transporte de materia y de calor entre las fases, favoreciendo la rápida desvolatilización.<sup>[133]</sup>

Se ha conseguido aumentar notablemente el rendimiento de olefinas, mediante un equipo con dos etapas de tratamiento térmico, la primera un *spouted bed* cónico que a 500 °C da un rendimiento de ceras (C<sub>21+</sub>) del 67% en masa y en línea un reactor multitubular, con recubrimiento cerámico, en el que tiene lugar el craqueo térmico de los volátiles, a 900 °C y con un reducido tiempo de residencia, lo que da lugar a un rendimiento de olefinas del 76% (39.6% de etileno, 19.2% de propileno y 17.2% de butenos).<sup>[134]</sup>

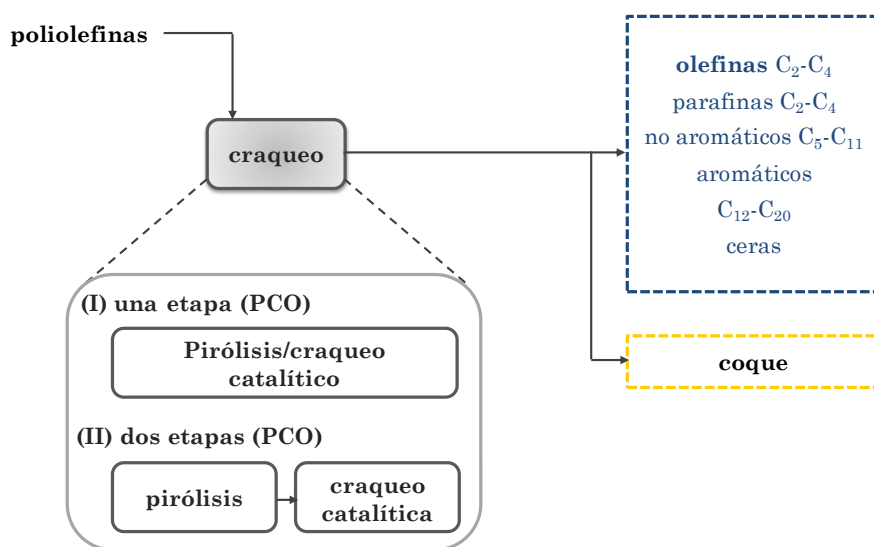
#### 1.1.4.2. Craqueo catalítico (PCO)

El craqueo de poliolefinas transcurre mediante un mecanismo de carbocationes típico de los catalizadores ácidos, por lo que la incorporación de catalizadores *in situ* en el reactor de pirólisis (Figura 1.9) aumenta la velocidad respecto al craqueo térmico, disminuye la energía de activación (lo que permite el craqueo a menor temperatura) y permite alcanzar una mayor selectividad de olefinas. Los catalizadores más utilizados son:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,<sup>[135-137]</sup> zeolitas (HZSM-5, H $\beta$ , HY, etc.),<sup>[138-141]</sup> catalizadores de FCC,<sup>[142-144]</sup> y catalizadores mesoestructurados (MCM-41, FSM-16, Al-SBA-15) utilizados para evitar limitaciones difusionales.<sup>[145,146]</sup>

El reactor más utilizado en la pirólisis de plásticos con catalizador *in situ* es el fluidizado, aunque para evitar la defluidización del lecho se utilizan reactores que como el horno rotatorio y el móvil (tornillo sin fin) garantizan el flujo del catalizador.<sup>[147-149]</sup> Al igual que para la pirólisis, el reactor de *spouted bed* cónico tiene un buen comportamiento,<sup>[150]</sup> porque a las ventajas antes indicadas para la pirólisis hay que añadir la reducida segregación, característica de los *spouted beds* y que se ve mejorada por la geometría cónica, que aumenta la versatilidad del flujo de gas y con ella la vigorosidad del flujo de sólido. El catalizador de zeolita HZSM-5 permite dirigir la selectividad hacia olefinas o aromáticos seleccionando la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>[150,151]</sup>

Para la pirólisis catalítica es adecuada la conformación estructurada de las partículas de catalizador, mediante aglomeración de los cristales microporos de zeolita HZSM-5 en una matriz de mesoporos y macroporos, con objeto de favorecer las reacciones en cascada de craqueo de la poliolefinas. De esta forma tiene lugar la ruptura de las largas cadenas del

plástico en la superficie externa de las partículas, para formar macromoléculas que son craqueadas en la matriz y finalmente las olefinas son los productos finales formados en los microporos de la zeolita. A su vez la limitación estérica de los microporos de los canales cristalinos de la zeolita es determinante para minimizar las reacciones secundarias de las olefinas (transferencia de hidrógeno, condensación a aromáticos), que son también favorecidas por la acidez del catalizador. Además, la matriz tiene un papel relevante como depósito del coque, contribuyendo a disminuir el bloqueo de las bocas de los microporos de la zeolita. Estas ventajas de la aglomeración justifican el buen comportamiento de catalizadores de FCC, selectivos para la formación de hidrocarburos de punto de ebullición en el intervalo de la gasolina.<sup>[152]</sup>



**Figura 1.9.** Estrategias con una y dos etapas para la producción de olefinas ligeras a partir de poliolefinas mediante pirólisis/craqueo catalítico (proceso PCO)

La zeolita HZSM-5, además de una elevada actividad para el craqueo de las poliolefinas, tiene una estructura microporosa muy adecuada para producir selectivamente olefinas ligeras, debido a que los canales cristalinos tienen una estructura tridimensional con numerosas intersecciones por unidad de volumen. Este elevado grado de entrecruzamiento de los microporos, carentes de cavidades en las intersecciones, facilita la difusión interna de reactantes y productos, minimizando las reacciones secundarias de las olefinas, lo que es potenciado además disminuyendo la acidez (con

una elevada relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y disminuyendo el tamaño de cristal de la zeolita. Elordi y cols.<sup>[153]</sup> y Castaño y cols.<sup>[154]</sup> hacen hincapié en las ventajas de la estructura porosa de la zeolita HZSM-5 respecto a la de la zeolita H $\beta$  y HY para la producción selectiva de olefinas. Estos autores, justifican el excelente comportamiento de la zeolita HZSM-5 cuando es utilizada en la pirólisis catalítica de poliolefinas en reactor de *spouted bed* cónico, porque las condiciones de operación en este reactor, con un elevado caudal de  $\text{N}_2$ , potencian las cualidades de la zeolita de favorecer la difusión interna. Con una zeolita HZSM-5 con relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ , el rendimiento de olefinas  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  es del 59.8% en masa, siendo el rendimiento de propileno del 29.6%.<sup>[151]</sup>

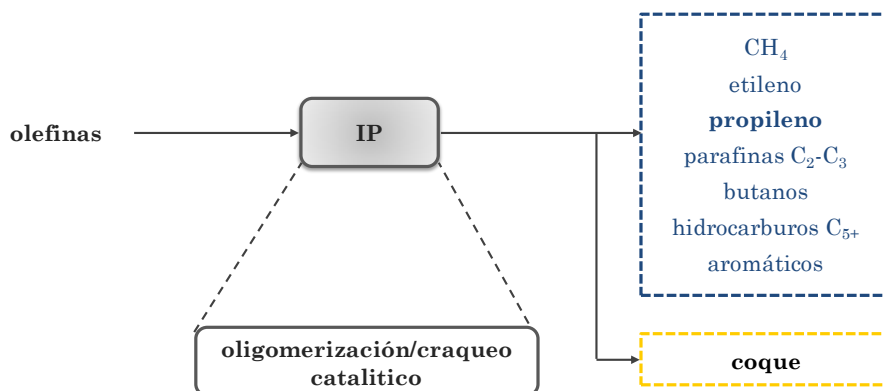
#### 1.1.4.3. Pirólisis-craqueo catalítico de poliolefinas (PCO)

La disposición del catalizador en un segundo reactor, en línea con el de pirólisis, (Figura 1.9) tiene como principales ventajas respecto a la utilización del catalizador *in situ* en el reactor de pirólisis:<sup>[155,156]</sup> (i) se evita que tengan lugar sobre la superficie del catalizador las etapas de fusión y recubrimiento de plástico fundido, las cuales contribuyen a disminuir la capacidad de craqueo. Estas etapas físicas tienen lugar en la arena del reactor de pirólisis y el reactor catalítico se ocupa de la transformación de una corriente de volátiles, sin problemas de operación adicionales a los propios de un reactor catalítico de contacto G-S; (ii) puede optimizarse la temperatura de forma independiente en los reactores de pirólisis y de craqueo.

Por otro lado, la disposición puede realizarse con diferentes reactores en cada etapa. El dispositivo con un reactor de *spouted bed* cónico y a continuación un reactor de lecho fijo, permite poner en valor las ventajas del *spouted bed* cónico para realizar la pirólisis a una baja temperatura ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ ), con una corriente de volátiles ricas en ceras ( $\text{C}_{21+}$ ) (rendimiento del 67%, siendo el resto la fracción  $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$  casi exclusivamente) que es transformada en el segundo reactor, un lecho fijo de zeolita HZSM-5, para obtener a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  en este reactor un rendimiento de olefinas ligeras del 62.9%.<sup>[157]</sup> La separación de la etapa de craqueo catalítico de la de pirólisis resalta las capacidades peculiares (actividad y selectividad) del catalizador, y en el caso de la zeolita HZSM-5 el papel de su acidez, que puede establecerse seleccionando la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>[158]</sup>

### 1.1.5. Intensificación de propileno (IP)

La intensificación de propileno (IP) se ha convertido en una condición de los procesos catalíticos de producción de olefinas, para maximizar la selectividad de propileno, y con objeto de evitar el desequilibrio entre oferta y demanda de las diferentes olefinas. El proceso (Figura 1.10), ya establecido como una unidad complementaria a las del proceso MTO, dispone de un reactor de lecho fijo de zeolita HZSM-5, que opera en condiciones en las que el mecanismo de oligomerización-craqueo de las olefinas alimentadas (mayoritariamente butenos) da lugar selectivamente a la producción de propileno.



**Figura 1.10.** Esquema del proceso IP, de producción selectiva de propileno a partir de otras olefinas ligeras.

La viabilidad de este proceso tiene importantes dificultades: (i) la complejidad del mecanismo carbocatiónico de oligomerización-craqueo,<sup>[159]</sup> que hace que la selectividad sea fuertemente dependiente de las propiedades del catalizador (acidez, selectividad de forma) y condiciones de operación; (ii) la diferente reactividad de las olefinas en la alimentación, que aumenta al aumentar el peso molecular, pero que es muy pequeña para el etileno; (iii) la rápida desactivación del catalizador por coque en las condiciones requeridas. En consecuencia, son numerosos los estudios realizados, en los que se ha abordado parcialmente los problemas en la interconversión de olefinas, utilizando catalizadores microporosos (zeolitas HZSM-5, HY, H $\beta$ , MCM-22, silicoaluminofosfatos SAPO-34, SAPO-44, SAPO-18) y mesoporosos (Al-SBA-15, Al-MCM-41).<sup>[160-164]</sup>

Epelde<sup>[18]</sup> ha abordado el estudio de aspectos fundamentales (catalizador, modelado cinético y desactivación) en la interconversión de olefinas, y entre sus conclusiones destaca el buen comportamiento de la zeolita HZSM-5, con una acidez moderada y una capacidad de adecuación



mediante modificaciones de su distribución de fuerza ácida por incorporación de K o P y con la generación de mesoporos por *steaming in situ*. Así, en la transformación de 1-buteno en un reactor de lecho fijo con zeolita HZSM-5 de relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$  con 1% de K y operando a 500 °C, se obtiene un rendimiento de propileno del 30% y una selectividad del 40%, para una conversión del 70%.<sup>[165]</sup> En la transformación de etileno (poco reactivo), con una relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$  se obtiene un rendimiento y selectividad de propileno del 23.8% y del 27.3%, respectivamente, para una conversión del 87.3%.<sup>[160]</sup>

## 1.2. CATALIZADORES ÁCIDOS PARA LA PRODUCCIÓN DE OLEFINAS

Tal como se ha descrito en el Apartado 1.1, en los procesos para producción de olefinas ligeras se utilizan fundamentalmente catalizadores ácidos, generalmente las zeolitas. A continuación se explican resumidamente las características generales y las propiedades (en particular estructura porosa y acidez) de los catalizadores más utilizados en los procesos de producción de olefinas.

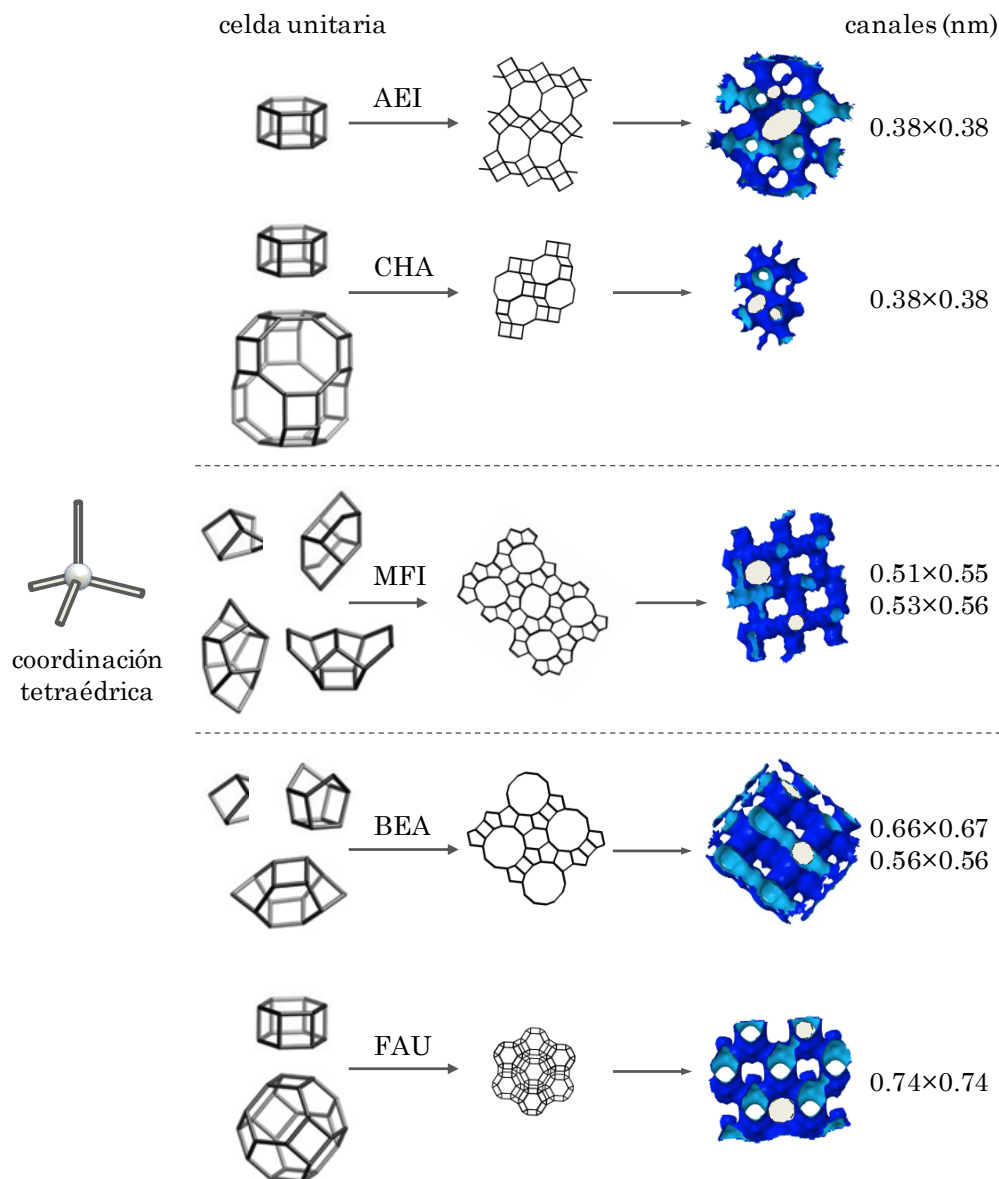
### 1.2.1. Características generales de las zeolitas y otros sólidos ácidos microporosos

El conocimiento de las zeolitas naturales se remonta a 1756 con la observación de Axel Cronstedt de un tipo de roca que por sus características mineralógicas recibió el nombre de *zeolite*, combinando las expresiones griegas: “zein” = para calcinar) y “lithos” = roca.<sup>[166]</sup> Las zeolitas son silicoaluminatos naturales y sintéticos, con una estructura cristalina microporosa que está constituida por átomos de Si, los cuales pueden sustituirse parcialmente por Al y otros elementos (Ga, B, Fe,...) y que están enlazados a 4 átomos de O formando un tetraedro  $\text{SiO}_4$  o  $\text{AlO}_4$  como unidad estructural. A su vez los átomos de O están enlazados a otros tetraedros, formando anillos. Los anillos pueden estar formados por un número diferente de tetraedros enlazados ( $n= 4, 5, 6, 8, 10$  y  $12$ ), dando lugar a una clasificación de las zeolitas en virtud de este número ( $n\text{-MR}$ ). A su vez la combinación de anillos da lugar a una estructura espacial de canales regulares (rectos, sinusoidales,...), cavidades y cajas en las intersecciones de los canales. Las dimensiones nanométricas de los canales, en el intervalo de los diámetros cinéticos de las moléculas orgánicas, dan a estos materiales una capacidad para el “tamizado molecular” y justifican su conocida utilización en la separación de compuestos. Esta capacidad es denominada de “selectividad de forma” en el contexto de su aplicación como catalizadores.

La International Zeolite Association (IZA) reconoce la existencia de 218 tipos de zeolita, con una estructura definida y su correspondiente código.<sup>[167]</sup> Las zeolitas sintéticas se agrupan en diferentes familias con similitud en su estructura, que corresponde generalmente al mismo número de tetraedros del anillo y con una denominación común, generalmente derivada de la zeolita natural con similar estructura. En la Figura 1.11 se muestran las estructuras características de algunas familias de zeolitas.

Si bien las zeolitas naturales siguen siendo utilizadas como adsorbentes (purificación de agua, separación de metales pesados,

hidrocarburos, aniones inorgánicos,...) y para la purificación y separación de gases, la impureza (con presencia de metales (Na, Ca, K, Mg) y la dependencia de sus propiedades del origen geográfico, motivan que su utilización como catalizadores se haya sustituido casi completamente por la de las zeolitas sintéticas, con innumerables posibilidades en cuanto a sus propiedades, relación Si/Al e incorporación de metales, entre otras.



**Figura 1.11.** Características estructurales de algunas familias de materiales zeolíticos.

El método convencional de preparación de las zeolitas es el de cristalización de geles de aluminosilicatos de metales alcalinos, a elevado pH, en torno a 100 °C y presión atmosférica. De esta forma, se obtienen materiales en forma catiónica con un relación Si/Al en el intervalo 1-5. Las etapas posteriores son el intercambio a la forma amónica y la posterior conversión a la forma protónica mediante calcinación. La utilización de *templates* orgánicos abrió el camino a la preparación de un gran número de zeolitas protónicas con elevada reacción Si/Al y con gran capacidad de intercambio para formar zeolitas catiónicas. Otro notable avance es la preparación de zeolitas nanocristalinas (cristales de menos de 100 nm), con la cualidad de una mayor superficie específica externa y una menor limitación a la difusión interna.<sup>[168]</sup>

Estructuras similares a las de las zeolitas son las de otros materiales, como los aluminofosfatos (AIPOs), compuestos por Al y P como elementos básicos y los silicoaluminofosfatos (SAPOs), formados por Al, Si y P. Por otro lado, la sustitución de iones  $\text{Al}^{3+}$  de los aluminofosfatos por un metal, da lugar a la formación de aluminofosfatos metálicos (MAPOs), en los que la incorporación de metales divalentes ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ...) crea centros ácidos Brønsted o Lewis, y la de iones trivalentes ( $\text{CO}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,...) crea centros con propiedades redox.

Por la importancia en el comportamiento cinético se hará a continuación hincapié fundamentalmente en la estructura porosa y acidez de estos catalizadores.

### 1.2.2. Estructura porosa

El criterio más común de clasificación de las zeolitas es el del tamaño de sus microporos: (i) grandes, constituidos por canales 12-MR (12 unidades o miembros en el anillo) y con diámetros en el intervalo 0.6-0.8 nm; (ii) de tamaño medio, formados por canales 10-MR, con diámetros de 0.4-0.6 nm y; (iii) de pequeño tamaño, formados por canales 8-MR y diámetro de 0.3-0.14 nm.<sup>[169-171]</sup> Otro criterio de clasificación es la dimensionalidad de los canales: (i) uni-dimensionales, cuando se extienden en una dirección; (ii) bi-dimensionales, y; (iii) tridimensionales.

En la Tabla 1.1 se muestran las propiedades de los microporos de diferentes materiales zeolíticos muy utilizados como catalizadores por su específica selectividad de forma.<sup>[166]</sup> Además, podríamos considerar otras zeolitas con microporos extragrandes, con canales delimitados por anillos de 12 MR o mayores, como aluminofosfatos con estructura VFI, galoaluminosilicatos (ETR) o germanosilicatos (con denominaciones IM e IQ).<sup>[172]</sup>

**Tabla 1.1.** Estructura porosa de distintos materiales zeolíticos.

Nombre	Estructura	Cajas (nm)	MR	Microporo	Canales (nm)	Dimensión
SAPO-18	AEI	1.27×1.16	8	pequeño	0.38×0.38	3D
SAPO-34	CHA	1.27×0.94	8	pequeño	0.38×0.38	3D
Ferrierita	FER	0.83	10-8	medio	0.42×0.54 0.35×0.48	2D
MCM-22	MWW	0.7×0.7×1.87	10	medio	0.40×0.55 0.41×0.51	2D
HZSM-5	FMI	0.86	10-10	medio	0.51×0.55 0.53×0.56	3D
Mordenita	MOR	0.26×0.57	12-8	grande	0.65×0.70 0.26×0.57	1D
H $\beta$	BEA	1.39	12-12	grande	0.66×0.67 0.56×0.56	3D
HY	FAU	1.24	12	grande	0.74×0.74	3D

La topología del SAPO-34 (CHA), está conformada por cavidades de 1.27×0.94 nm interconectadas por pequeños canales de tamaño de poro de 0.38×0.38 nm formados por 8 MR y en el caso del SAPO-18 (AEI) las cavidades son ligeramente mayores, de 1.27×1.16 nm, siendo el tamaño de poro igual que el del SAPO-34.<sup>[173,174]</sup>

La zeolita HZSM-5 tiene la estructura cristalina tridimensional de la mordenita invertida (FMI) y sus microporos corresponden a dos tipos de canales 10 MR elípticos: rectos (0.53×0.56 nm) y sinusoidales (0.51×0.55 nm), que se entrecruzan perpendicularmente, con gran frecuencia espacial.<sup>[175,176]</sup> La intersección de estos canales no crea una cavidad adicional. La ferrierita (de estructura cristalina bi-dimensional) tiene unos canales y una caja en las intersecciones, de tamaños intermedios a los de los SAPOs y la zeolita HZSM-5. La MCM-22 (MWW), también 10 MR, tiene una estructura porosa con una gran contribución de las voluminosas cajas entre canales, de 0.7×0.7×1.87 nm y estructura bi-dimensional.

La mordenita (MOR) tiene una estructura bimodal, con uno de los microporos característicos muy estrecho (0.26×0.57 nm) y con otra característica (que limita sus aplicaciones como catalizador) que es el carácter unidimensional de los microporos. La zeolita H $\beta$  (BEA) está

formada por canales de  $0.56 \times 0.56$  nm y  $0.76 \times 0.65$  nm, cuyas intersecciones tienen un tamaño de  $0.56 \times 0.65$  nm, con una caja en sus intersecciones de 1.39 nm, constituida por una estructura tridimensional. La zeolita HY (FAU) tiene canales tridimensionales de mayor diámetro que las anteriores, 0.74 nm, cuyas intersecciones son cajas con un notable diámetro de 1.24 nm.<sup>[177-179]</sup>

Además de estas clasificaciones, puede hacerse otras atendiendo que tiene un papel relevante en algunas aplicaciones el carácter hidrofóbico o hidrofílico de la zeolita o el nivel de su contenido de Si, debido a que una zeolita baja en Si (Si/Al  $\sim$  1) es hidrofílica (al estar cargada negativamente y tener una alta concentración de cationes o protones) y una alta en Si (Si/Al  $>$  10) es hidrofóbica (por la frecuencia de enlaces covalentes Si-O-Si).

El comportamiento cinético de los catalizadores microporosos de la Tabla 1.1 está muy condicionado por la propiedad denominada *selectividad de forma*, que es característica de su estructura porosa particular.<sup>[180]</sup> La selectividad de forma se puede manifestar como: (i) selectividad de forma al reactante, evitando la transformación no deseada de una fracción de componentes en la alimentación, por el impedimento estérico para el acceso a los centros activos de los reactantes con diámetro cinético mayor que el de la boca de los poros; (ii) al producto, o impedimento estérico para la difusión de productos voluminosos, lo que se utiliza para limitar la formación de subproductos no deseados; (iii) al intermedio, no permitiendo en este caso la formación de intermedios voluminosos, propios de mecanismos que conduzcan a productos no deseados, y; (iv) control del tráfico molecular, mediante una distribución de tamaño de poros bimodal, favoreciendo la circulación separada de reactantes y de productos, con objeto de minimizar la difusión en contracorriente y la interferencia cinética entre ambas corrientes.<sup>[170,179]</sup> En los procesos catalíticos de la industria del petróleo, con reacciones con complejos esquemas cinéticos, estas facetas de la selectividad de forma se dan a la vez, lo que dificulta la interpretación de los resultados con diferentes zeolitas, así como la preparación del catalizador óptimo.

Además, las diferentes facetas de la selectividad de forma tienen una gran incidencia en los mecanismos de formación coque y en el efecto de estos depósitos en la desactivación del catalizador.<sup>[181]</sup> En consecuencia, modelar adecuadamente la selectividad de forma es uno de los principales objetivos en la preparación de los catalizadores ácidos, en aras de mejorar su selectividad y atenuar la desactivación.<sup>[182]</sup> En este sentido, también cabe señalar la tendencia a preparar catalizadores constituidos por dos materiales zeolíticos, buscando sinergias por la combinación de dos estructuras microporosas y ácidas diferentes.<sup>[183]</sup>

Tras la selección de la zeolita con la estructura porosa idónea en base a la selectividad de forma, caben otras medidas en la preparación de los

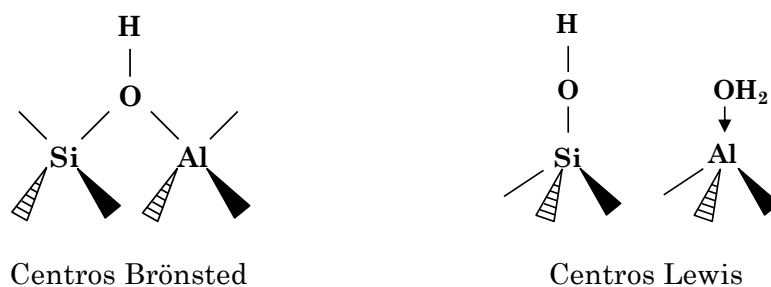
catalizadores para mejorar su comportamiento cinético. Así, la disminución del tamaño de cristal es eficaz para favorecer la difusión interna y minimizar el desarrollo de reacciones secundarias.<sup>[184]</sup> Tiene grandes posibilidades la preparación de catalizadores estructurados, con una estructura porosa jerarquizada, que se puede conseguir con diferentes estrategias alternativas: (i) la generación de mesoporos en la zeolita, por ampliación de los microporos,<sup>[171,185]</sup> lo que favorece la difusión interna y facilita el acceso de los reactantes a los centros ácidos localizados en los microporos;<sup>[186-190]</sup> (ii) la aglomeración de los cristales de zeolita en una matriz de mesoporos y macroporos mediante un *binder* (estrategia tradicional en los catalizadores de FCC).<sup>[191]</sup> Además, de favorecer la difusión de los reactantes voluminosos, la estructura multiporosa facilita la evolución “en cascada” de las etapas de reacción del esquema cinético con reactantes de diferente peso molecular, favoreciendo el papel determinante de los microporos de la zeolita en la selectividad de los productos finales. Una de las funciones de la aglomeración es separar los cristales de zeolita, evitando las agrupaciones características de los lechos de zeolita.<sup>[191]</sup> Por otro lado, la aglomeración confiere a la partícula de catalizador la resistencia mecánica (a la atrición) y tamaño de partícula adecuados para su utilización en reactores de lecho fluidizado o de transporte neumático.<sup>[192,193]</sup> También se mejora la estabilidad hidrotérmica requerida para que la zeolita mantenga su actividad cuando es regenerada por combustión del coque;<sup>[194]</sup> (iii) la deposición de zeolita sobre un sólido meso y macroporoso o en monolitos, en este caso de interés por un lado para el aumento de escala, al disminuir drásticamente la pérdida de carga, y por otro, en las reacciones que requieren minimizar el tiempo de residencia en el reactor.<sup>[195]</sup>

La generación de partículas con una estructura porosa jerarquizada es eficaz para reducir el bloqueo de los microporos de la zeolita.<sup>[152,185]</sup> Las técnicas más utilizadas para la generación de mesoporos en las zeolitas son la desaluminización y la desilicación.<sup>[196]</sup> Algunos de los tratamientos de desaluminización son: (i) térmico; (ii) extracción del Al de la zeolita por tratamiento con ácido; (iii) reemplazar el Al por Si; y (iv) *steaming*. La desilicación de la zeolita se lleva a cabo mediante tratamiento con bases (la más utilizada es NaOH), con diferentes concentraciones o diferentes tiempos de contacto.<sup>[190,196-199]</sup> Otra técnica para la generación de mesoporos es el tratamiento controlado con HF.<sup>[200]</sup> Las matrices en los catalizadores ácidos se forman mediante extrusión húmeda de los cristales (zeolita HY, HZSM-5 o SAPO) con materiales inertes (bentonita, caolín) o con débil fuerza ácida (alúmina,  $\text{AlPO}_4$ ), en este caso prestando atención al papel de la matriz como co-catalizador.<sup>[201-203]</sup>

### 1.2.3. Acidez

Las peculiares propiedades ácidas de los materiales zeolíticos son consecuencia de la existencia de centros activos con capacidad de centros Brönsted y Lewis,<sup>[204]</sup> donantes y aceptores de protones, respectivamente. Los centros Brönsted (asociados a la presencia de grupos hidroxilo superficiales) son generalmente generados por una etapa térmica de descomposición de iones  $\text{NH}_4^+$ , formando grupos hidroxilo donantes de protones. La naturaleza de los centros Lewis es algo diferente y se relaciona con la acidez de las especies de Al en el exterior de la red cristalina (EFAl),<sup>[179]</sup> generadas por un tratamiento térmico o hidrotérmico de la zeolita.<sup>[192]</sup>

Los grupos hidroxilo de los centros Brönsted se encuentran como puentes, coordinando átomos de Si y Al (Figura 1.12) y su fuerza ácida y accesibilidad son esenciales en el comportamiento cinético de las zeolitas.<sup>[27]</sup> El tratamiento térmico por encima de 500 °C da lugar a la deshidroxilación de los centros Brönsted con formación de centros Lewis.<sup>[170,179]</sup>



**Figura 1.12.** Coordinaciones de los centros ácidos Brönsted y Lewis.<sup>[204]</sup>

La acidez de un catalizador tiene unas propiedades características: (i) naturaleza de los centros (Brönsted y Lewis); (ii) acidez total, o número de centros ácidos por unidad de masa; (iii) densidad de centros, relacionada con la anterior y referida a la superficie específica, y; (iv) distribución de fuerza ácida y fuerza ácida media. Estas propiedades son necesarias para explicar el comportamiento cinético de los catalizadores y se determinan con diferentes técnicas: desorción a temperatura programada (TPD) de moléculas pruebas básicas (como  $\text{NH}_3$  y *t*-BA), resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y de  $^{27}\text{Al}$ , adsorción de piridina seguida por espectrofotometría FTIR, adsorción de CO (molécula más pequeña que la piridina y más accesible) seguida por FTIR, microscopía confocal de



fluorescencia (MCF) y combinación de espectroscopía UV-vis y MCF, entre otras.<sup>[193,205,206]</sup>

El importante efecto de las propiedades ácidas de las zeolitas en su comportamiento cinético (actividad, estabilidad, selectividad) exige la adecuación de estas propiedades. Como principales herramientas: (i) la selección de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>[207]</sup> cuyo aumento disminuye la acidez total, fuerza ácida y relación Brönsted/Lewis. En este sentido, entre las cualidades de la zeolita HZSM-5 está la posibilidad de prepararla con un amplio intervalo de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;<sup>[185,208]</sup> (ii) la desaluminización mediante tratamiento con vapor de agua (*steaming*), que tiene el efecto adicional de generación de mesoporos al destruir parcialmente la estructura cristalina, y; (iii) la incorporación en la estructura de diferentes metales (Na, P, K, Zr, Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V,...). Otras acciones antes comentadas para adecuar la estructura porosa tienen también efecto sobre la estructura ácida. Así, la desilicación y aglomeración disminuyen las propiedades ácidas, mientras que con otras como el tratamiento con HF o la preparación de catalizadores mixtos pueden aumentarse estas propiedades. Por la dependencia de las propiedades físicas y acidez, el progreso hacia una mejor combinación de la estructura porosa y ácida es un reto complejo.

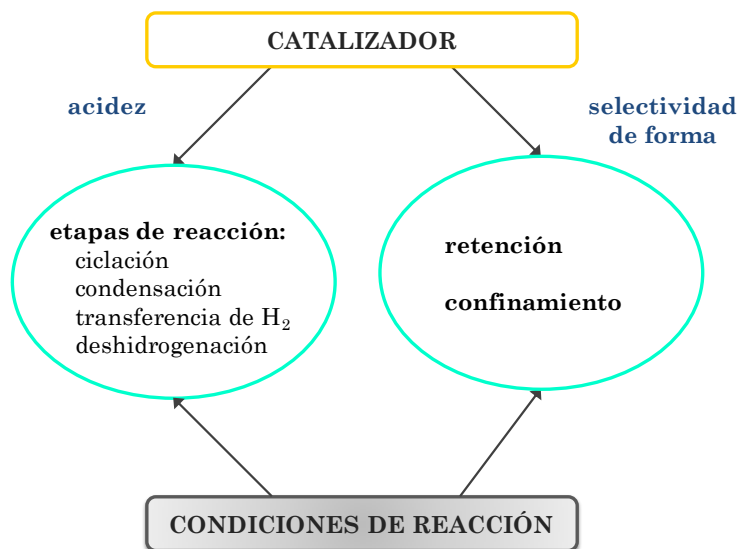
### 1.3. DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES ÁCIDOS

Se entiende por desactivación del catalizador, la pérdida de capacidad y el deterioro de sus funciones en la reacción con el transcurso del tiempo de reacción. Este problema alcanza diferente magnitud en los procesos catalíticos, pero es en general determinante de la selección del catalizador, de las condiciones de operación, del diseño del reactor y de la estrategia de operación, condicionando la viabilidad industrial de los procesos catalíticos.

Las causas de la desactivación de los catalizadores sólidos pueden ser de naturaleza física o química y pueden agruparse en: (i) envenenamiento, por la quimiadsorción de reactantes, productos o de alguna impureza presente en la alimentación; (ii) ensuciamiento, por deposición de coque (material carbonoso formado por la degradación de reactantes y/o productos orgánicos); (iii) envejecimiento, o disminución de la superficie activa por sinterización de los centros, en condiciones de elevada temperatura y favorecida por atmósferas reactivas, y; (iv) pérdida de material activo, por cambio en la naturaleza de los componentes del catalizador, vaporización o arrastre de componentes activos (asociado a fenómenos como la lixiviación en reacciones en fase líquida o la atrición en fase gas).<sup>[209-212]</sup>

Desde la perspectiva de su incidencia en el diseño del reactor y en la economía del proceso, es muy importante el carácter reversible o irreversible de la desactivación, porque mientras la irreversible hace prácticamente inviable el proceso al no poder reutilizarse el catalizador, la desactivación reversible (como es la deposición de coque) puede ser tolerada, operando con un sistema de reacción-regeneración con la estrategia adecuada.

Dado que la deposición de coque es la causa fundamental de la desactivación en los procesos sobre catalizadores ácidos y en particular en los de producción de olefinas, a continuación se prestará atención a esta forma de desactivación. Como se muestra en el esquema de la Figura 1.13 los factores que condicionan la formación de coque son las propiedades del catalizador y las condiciones de reacción. Las propiedades clave de la desactivación de los catalizadores ácidos son:<sup>[171]</sup> (i) la estructura porosa, determinante de la retención de moléculas voluminosas de hidrocarburos y del confinamiento de intermedios precursores del coque, y; (ii) la acidez, por el papel de los centros ácidos en los mecanismos tanto de la reacción principal como de formación y evolución del coque, mediante la activación de reacciones secundarias de transformación de reactantes y/o productos (ciclación, condensación, transferencia de hidrógeno,...).<sup>[213]</sup>



**Figura 1.13.** Factores en la desactivación por coque.

### 1.3.1. Características del coque

Se denomina genéricamente coque al material carbonoso que se deposita en el catalizador, causando el bloqueo de los centros ácidos y progresivamente el bloqueo de los poros. Es un material heterogéneo en cuanto a su composición, origen y ubicación en el catalizador.

#### 1.3.1.1. Naturaleza y tipos de coque

El coque está constituido por una extensa variedad de compuestos orgánicos derivados de los reactantes y productos del medio de reacción. Son generalmente especies condensadas, de composición intermedia entre la de los componentes del medio de reacción y la de estructuras casi grafiticas, dependiendo esta composición de las propiedades del catalizador y de la severidad de las condiciones de reacción (Figura 1.13). En reacciones en las que además de hidrocarburos intervienen moléculas heteroatómicas, en el coque están presentes compuestos de O, N o S.<sup>[213]</sup>

Atendiendo a su origen, pueden distinguirse tres tipos de coque en el interior de la partícula de catalizador:<sup>[171,213-216]</sup> (i) *catalítico*, en cuya formación y evolución tienen un papel determinante las reacciones secundarias (ciclación, condensación, transferencia de hidrógeno) activadas por los centros ácidos; (ii) *térmico*, formado con un papel secundario de los

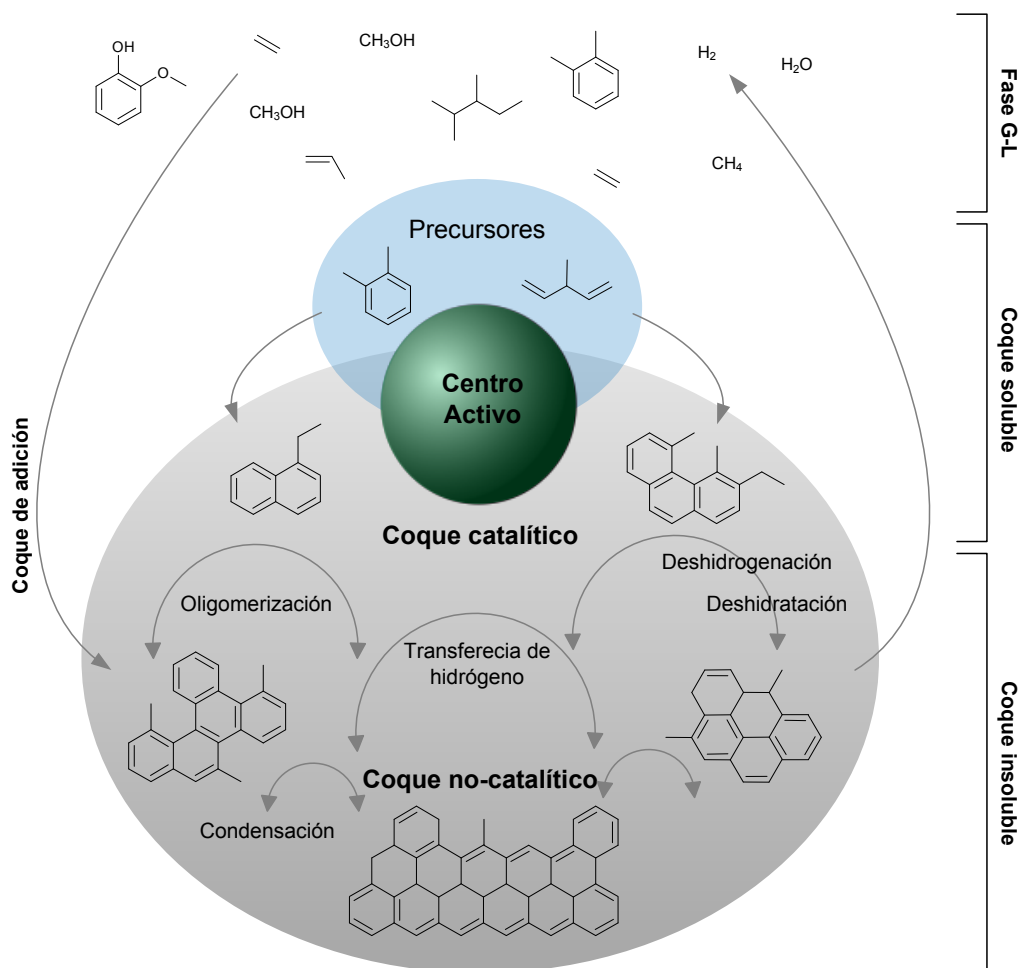
centros ácidos y favorecido por el aumento de la temperatura; (iii) *de adición*, correspondiente a moléculas de hidrocarburos pesados presentes en la alimentación y que son retenidos en la zeolita.<sup>[144]</sup>

Por otro lado, debe considerarse que los coques de origen catalítico y térmico, y en particular el primero, se forman mediante mecanismos de reacción que transcurren simultáneamente con los mecanismos de las etapas de la reacción principal, interviniendo los mismos centros ácidos y parte de los componentes del medio de reacción (en este caso como reactantes) también en el mecanismo de formación del coque. Esta relación entre los mecanismos de la reacción principal y de la formación de coque es compleja y su conocimiento es fundamental para establecer modelos cinéticos desde bases mecanísticas, que tengan en cuenta la desactivación por formación de coque.

El origen catalítico o no del coque puede relacionarse en primera instancia con su ubicación en el catalizador (coque interno y externo), correspondiendo el coque interno (depositado en el interior de los cristales de la zeolita) a coque catalítico. El coque externo a los cristales (depositado en la superficie externa de estos o en los mesoporos y macroporos de una matriz en la que están aglomerados los cristales), puede tener bien un origen térmico, lo que es habitual en las primeras etapas de la deposición, o bien un origen catalítico, debido a que el coque que es formado sobre los centros ácidos puede ser desplazado hacia el exterior de los canales cristalinos.<sup>[145]</sup> Desde el punto de vista de la ubicación, debe también indicarse la posible existencia de un coque externo a las partículas de catalizador y por tanto sin una incidencia directa en la desactivación. Este coque es generalmente de origen térmico y se forma por descomposición de reactantes y productos, lo que es frecuente en reacciones con catalizadores metálicos y relevante en el reformado de metano, hidrocarburos y alcoholes sobre catalizadores de Ni o Co.<sup>[217,218]</sup> La formación de este coque en el exterior de las partículas de catalizador no es habitual en las reacciones de producción de olefinas sobre catalizadores de zeolita HZSM-5, si bien se forma en la transformación de alcoholes a elevada temperatura y en la transformación de bio-oil, en este caso, por oligomerización de los derivados de la pirólisis de la lignina de la biomasa.<sup>[219,220]</sup>

El esquema de la Figura 1.14, basado en otro de la bibliografía,<sup>[221]</sup> muestra las etapas genéricas de formación de los diferentes coques y de su evolución hacia estructuras condensadas de poliaromáticos. Se considera en el esquema otra clasificación del coque, como es la de soluble o insoluble. La disolución (es habitual utilizar el diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) como disolvente) se realiza tras disgregar la zeolita y su matriz por tratamiento con HF, de forma que es soluble el coque con componentes de moderado peso molecular y con estructuras aromáticas menos condensadas, mientras que es

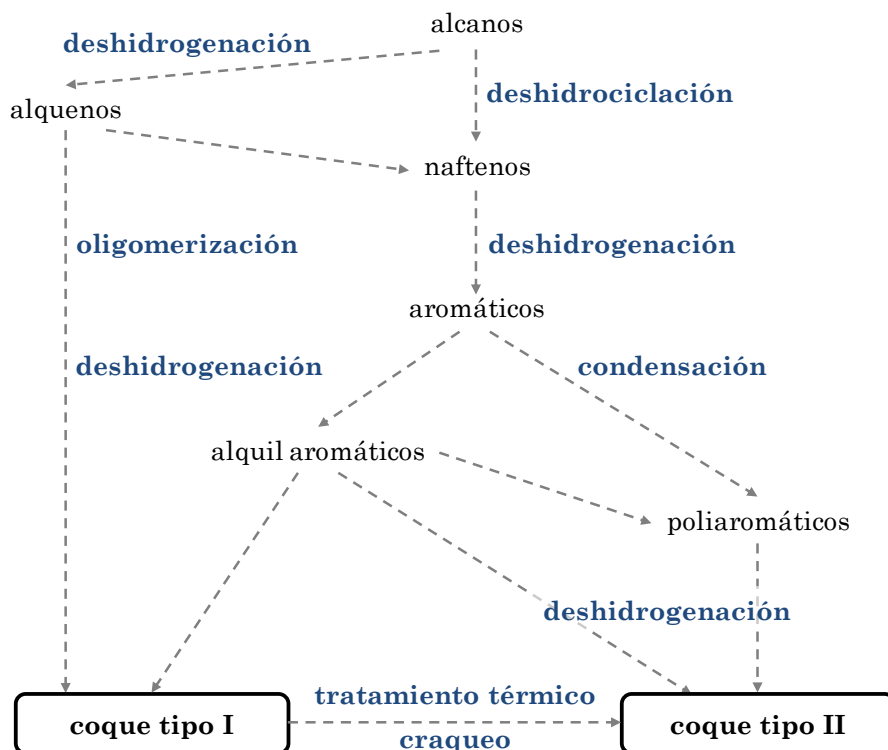
insoluble el coque constituido mayoritariamente por poliaromáticos condensados.<sup>[222-224]</sup>



**Figura 1.14.** Esquema general de formación y evolución de los diferentes tipos de coque.

Además, atendiendo al nivel de condensación de la estructura del coque, también se establece una clasificación cualitativa, con denominaciones que van desde la de coque poco desarrollado a la de muy desarrollado. Esta clasificación se hace más precisa (coque I, II, III o (IV) cuando el nivel de desarrollo se caracteriza con un índice, como es la temperatura correspondiente al máximo del pico de su combustión.<sup>[225]</sup>

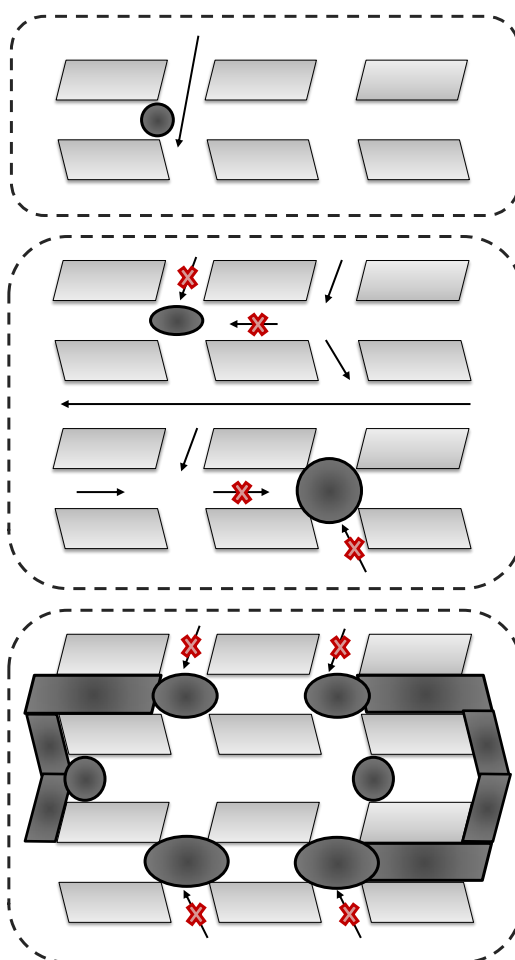
La comprensión del fenómeno de la desactivación por coque está dificultada, además de por la heterogeneidad de éste, por el hecho de que su composición evoluciona con el tiempo hacia estructuras progresivamente más condensadas, teniendo un papel relevante en esta evolución las propiedades del catalizador y las condiciones de operación, como se comenta a continuación. En la Figura 1.15 se da una visión esquemática de las reacciones implicadas en la formación sobre zeolitas de los primeros coques (I y II) desde alcanos, con la formación de alquenos y naftenos como intermedios, los primeros precursores de la formación de coque I por oligomerización y los segundos mediante la formación de aromáticos y posterior condensación de estos para formar coque II. El esquema pone de manifiesto la relación entre los diferentes intermedios precursores del coque. Esta relación se muestra también en la Figura 1.16, describiendo las reacciones implicadas en la formación de coque desde alcanos, aromáticos y naftenos, de forma que progresivamente se forman los coques con un nivel de desarrollo creciente.



**Figura 1.15.** Formación de coque I y II en zeolitas a partir de alcanos.<sup>[225]</sup>



estéricamente la formación de moléculas de mayor diámetro cinético que los diaromáticos. Además, la estructura porosa peculiar facilita la difusión hacia el exterior de los canales cristalinos de los intermedios precursores del coque, retrasando el escenario del bloqueo interno de los poros hasta situaciones de elevada deposición. En consecuencia, está bien establecida la menor deposición de coque sobre zeolitas HZSM-5 que sobre zeolitas H $\beta$  o HY de similar acidez, y que además la deposición tiene menor efecto desactivante.<sup>[154]</sup> Nakasaka y cols.<sup>[228]</sup> han comprobado que la difusividad efectiva de la zeolita HZSM-5 en el craqueo de n-hexano se ve solo ligeramente afectada por la deposición de coque y que la única causa de la desactivación es el bloqueo de los centros ácidos de la zeolita por el coque.



**Figura 1.17.** Esquema de la secuencia de bloqueo de los centros y de los poros de la zeolita HZSM-5 por formación de coque.<sup>[197]</sup>



Desempeñan un papel complementario para retrasar el bloqueo externo de las bocas de los microporos, las medidas de: (i) preparación de cristales de zeolita HZSM-5 de menor tamaño (minimizando el tiempo de residencia de reactantes y productos de la reacción principal y de intermedios del coque);<sup>[98,184,229-232]</sup> (ii) la generación controlada de mesoporos en la periferia de los cristales de zeolita (por medidas como la desilicación con una base);<sup>[114,233,234]</sup> (iii) la pasivación de centros ácidos en el exterior de los cristales, y; (iv) la existencia de una matriz externa a los cristales, con mesoporos y macroporos en los que pueda alojarse el coque desplazado desde los cristales.<sup>[15]</sup> En consecuencia, la preparación de catalizadores estructurados abre muchas posibilidades para atenuar la desactivación por coque.<sup>[235]</sup>

Por otro lado, si bien puede considerarse que todos los centros ácidos de la zeolita HZSM-5 son activos en las etapas del proceso principal, su actividad en el mecanismo de formación de coque es mayor cuanto mayor es la fuerza ácida, lo que es requerido para activar las reacciones de oligomerización, transferencia de hidrógeno y condensación de aromáticos implicadas en la formación y evolución del coque.<sup>[197,213]</sup> En consecuencia, la formación de coque es atenuada moderando la acidez y en particular la fuerza ácida de la zeolita. Esto se realiza con diferentes medidas en la preparación: elevada relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;<sup>[113,151,236]</sup> incorporación de agentes dopantes en la estructura, como Na, Ca, K, P, Ga, o diferentes metales como Cu y Ni;<sup>[237-239]</sup> o tratamientos con vapor de agua (*steaming*).<sup>[240]</sup>

### 1.3.1.3. El papel de las condiciones de reacción

El comportamiento del catalizador para atenuar la desactivación por coque es potenciado por las adecuadas condiciones de reacción y la selección de reactor. La temperatura desempeña un papel complejo, porque potencialmente su aumento favorece dos etapas de efecto contrario sobre la formación de coque, como son, por un lado las reacciones de oligomerización y en general de condensación de aromáticos y, por otro, el craqueo de los intermedios precursores del coque, lo que lleva a situaciones en las que la formación de coque es atenuada sencillamente trabajando por encima del umbral de temperatura que favorece selectivamente el craqueo de los intermedios del coque. Cabe señalar que el aumento de la temperatura no sólo condiciona la formación del coque, sino que además favorece su “envejecimiento” mediante reacciones de condensación, pero que también pueden ser de pirólisis. De hecho está bien establecida la inestabilidad térmica del coque, y que se modifica su estructura mediante un tratamiento de barrido a temperatura en torno a 500 °C,<sup>[241,242]</sup> de forma que se reduce su relación H/C. hasta una relación de pseudoequilibrio de 0.5-1.0.<sup>[243]</sup> Cabe señalar que para la reproducibilidad de la combustión del coque (clave para

el diseño del regenerador) es necesario someter el catalizador de zeolita HZSM-5 (donde el coque es especialmente heterogéneo) a este tratamiento térmico de equilibrado.

Otra condición que incide en la deposición de coque es el caudal de gas en el reactor y su naturaleza. El aumento del flujo favorece la circulación de los precursores del coque en el interior de los cristales de zeolita, lo que aconseja la dilución de los reactantes con  $N_2$  y aún mejor con vapor, siempre que no se vean muy afectadas las reacciones del proceso principal. El  $N_2$  tiene el papel de agente de arrastre de los precursores del coque y también de disminución de la concentración de estos precursores, contribuyendo con las dos actuaciones a atenuar la formación y crecimiento del coque, aunque atenuando también la velocidad del proceso principal.<sup>[244,245]</sup>

El papel del  $H_2O$  es aún más complejo, con varios efectos favorables: (i) la capacidad de arrastre (*stripping*) por desorción de los precursores del coque, compitiendo con ellos en su adsorción sobre los centros ácidos de catalizador, (ii) la atenuación de la fuerza ácida de los centros activos, bloqueados parcialmente por el  $H_2O$ , eliminando así la presencia de los centros con mayor actividad en las reacciones de evolución del coque. Ahora bien, con otros efectos desfavorables, porque además de atenuar la velocidad del proceso principal, a elevada temperatura (en particular por encima de  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) una situación con elevada concentración de vapor provoca la desactivación irreversible de la zeolita por desaluminización.<sup>[246,247]</sup>

También es evidente la importancia de la relación H/C de los componentes del medio de reacción en la formación y naturaleza del coque. En este sentido la incorporación de  $H_2$  en el medio de reacción, cuando es posible, y en general la co-alimentación de compuestos que como el metanol tienen una elevada relación H/C, tiene un notable efecto de atenuar las reacciones de formación y evolución del coque.<sup>[125]</sup> Tiene un interesante efecto sinérgico favorable en la desactivación por coque sobre la zeolita HZSM-5, el craqueo combinado de oxigenados e hidrocarburos, tal como se ha comprobado<sup>[40]</sup> en la producción de olefinas coalimentando metanol y n-butano a  $500\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ , destacando en los resultados: (i) la atenuación de la deposición de coque en el craqueo del n-butano de la mezcla por el efecto atenuante del agua producto de la deshidratación del metanol; (ii) el carácter menos aromático y menos condesado del coque respecto al habitual en la transformación de metanol, como consecuencia de la transferencia de hidrogeno desde los intermedios de craqueo de la parafina.

La mejora del efecto del flujo antes comentado puede alcanzarse mediante la selección de un sistema catalizador-reactor que favorezca la difusión de los precursores del coque en la partícula de catalizador. Esta situación se da utilizando un reactor de lecho fluidizado en lugar de un reactor de lecho fijo en el proceso MTO, porque la mezcla de las partículas

de catalizador y la consiguiente uniformidad de la actividad, favorece el arrastre de los precursores del coque por el vapor en el medio de reacción.<sup>[248]</sup> En el mismo sentido, el elevado caudal de N<sub>2</sub> requerido para la pirólisis catalítica de poliolefinas en un *spouted bed* cónico, resulta ser muy efectivo para arrastrar los intermedios del coque, potenciando las cualidades de la estructura porosa de la zeolita HZSM-5 para favorecer este arrastre.<sup>[153,154]</sup>

### 1.3.2. Cinética de desactivación por coque

El diseño de los reactores de los procesos catalíticos exige el conocimiento de un modelo cinético de desactivación del catalizador, con una ecuación cinética que cuantifique la evolución de la actividad con el tiempo y con las condiciones de reacción que incidan en la desactivación (temperatura y concentración de los componentes).

#### 1.3.2.1. Actividad

Para la utilización en el diseño del reactor es conveniente utilizar una ecuación que considere la actividad como el cociente entre la velocidad de la reacción a tiempo  $t$  y la velocidad a tiempo cero (catalizador fresco). Para una reacción sencilla, con la velocidad de reacción referida al reactante A:

$$a = \frac{(-r_A)}{(-r_A)_{t=0}} \quad (1.1)$$

De esta forma, conocida la ecuación cinética de desactivación se cuantifica la evolución con el tiempo de la velocidad de reacción,  $(-r_A)$ , multiplicando por la actividad la cinética a tiempo cero (correspondiente al catalizador fresco),  $(-r_A)_{t=0}$ .

Cabe indicar que para que la ecuación cinética de desactivación sea aplicable en el diseño del reactor operando con cualquier estrategia (temperatura constante, secuencia de temperatura con el tiempo, reactor de lecho fijo o fluidizado) el cálculo de la actividad con la ec. (1.1) (habitualmente a partir de resultados de evolución con el tiempo de las concentraciones de los componentes en reactor de lecho fijo isoterma, para diferentes valores del tiempo espacial) debe realizarse considerando fielmente la “historia pasada” del catalizador. Para ello el numerador y denominador de la ec. (1.1) deben corresponder a las mismas condiciones de operación. En otros términos, debe calcularse el cociente entre la velocidad de reacción a tiempo  $t$  y la que correspondería a tiempo cero a las mismas condiciones de composición del medio de reacción.<sup>[249-251]</sup> Esta metodología permite utilizar la ecuación cinética de desactivación para simular una

situación tan compleja como la evolución con el tiempo de la distribución de productos en los tres periodos sucesivos de la transformación de metanol en olefinas (de iniciación, máxima producción de olefinas y desactivación por coque).<sup>[252]</sup>

### 1.3.2.2. Ecuaciones cinéticas

Las ecuaciones cinéticas de desactivación empíricas presentan limitaciones para el diseño del reactor operando en condiciones de operación diferentes a las utilizadas para obtenerlas, por lo que el esfuerzo está centrado en la obtención de ecuaciones que consideren rigurosamente el efecto de las variables de operación en un amplio intervalo de condiciones. En base a su nivel de simplicidad pueden clasificarse las ecuaciones cinéticas de desactivación en separables y no separables. Khang y Levenspiel<sup>[253]</sup> plantearon diferentes expresiones tipo de ecuaciones cinéticas de desactivación separables, descritas como el producto de: (i) un término dependiente de la temperatura ( $k_d$ , constante de desactivación); (ii) un término con las concentraciones (presiones parciales,  $p_i$ ) de los componentes del medio de reacción responsables de la desactivación, y; (iii) un término dependiente de la actividad, con un exponente ( $d$ ,  $u$  orden de desactivación). De esta forma la expresión general de estas ecuaciones separables es:

$$-\frac{da}{dt} = k_d p_i^m a^d \quad (1.2)$$

Para el término de concentración de la ec. (1.2),  $p_i$ , Szepe y Levenspiel<sup>[254]</sup> consideran la posibilidad de que el precursor del coque,  $i$ , sea un reactante, un producto o ambos, en cuyo caso, la desactivación transcurre en paralelo con la reacción principal (a partir del reactante), en serie (a partir del producto), o en serie-paralelo (cuando el coque se forma desde ambos). De la misma forma, cuando la desactivación es por envenenamiento del catalizador por un componente adsorbido,  $p_i$  representa la concentración de ese componente y, por otro lado, en una desactivación independiente de la concentración (solo dependiente de la temperatura, como puede ser cuando tiene lugar por envejecimiento), entonces la ec. (1.2) no tendría el término de  $p_i$ .

Cabe señalar que este intuitivo modelo de funciones separables dependientes de la temperatura y de la concentración, es el más utilizado en los libros docentes<sup>[255]</sup> y con fines de investigación y de diseño industrial, por la relativa sencillez de la metodología de obtención de los datos cinéticos, pero sobre todo por la facilidad de su utilización en el diseño y simulación del reactor y en la optimización del proceso.

Las ecuaciones de funciones no separables corresponden a expresiones deducidas a partir de un mecanismo de desactivación. Estas ecuaciones se deducen siguiendo los criterios de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) o de Eley-Rideal (ER), considerando la intervención de los centros activos ácidos en el mecanismo de formación de coque, el cual transcurre integrado al de la reacción principal, de forma que para calcular la actividad los centros bloqueados por coque son cuantificados como no disponibles para la reacción principal. La deducción de la ecuación cinética, puede dar lugar a dos tipos de expresiones, con la actividad dependiendo del contenido de coque en el catalizador o del tiempo. Los modelos del primer tipo<sup>[256,257]</sup> son muy intuitivos, al cuantificar directamente la desactivación en función de su origen (el coque), si bien su aplicación se enfrenta a la dificultad de cuantificar el coque que desactiva el catalizador. Téngase en cuenta que entre otras causas: (i) no todo el coque que puede cuantificarse termogravimétricamente por combustión contribuye a la desactivación; (ii) la medida del contenido de coque está condicionada por la metodología utilizada y etapas del análisis termogravimétrico, como el barrido previo a la combustión, modifican el contenido de coque.

Los modelos de desactivación no separables que relacionan directamente la actividad con el tiempo, tienen la expresión general:<sup>[258,259]</sup>

$$-\frac{da}{dt} = \psi(T, p_i) a^d \quad (1.3)$$

donde  $\Psi(T, p_i)$  es una función de desactivación, deducida con el mecanismo de formación del coque, que considera el efecto de las concentraciones de los componentes del medio de reacción, así como las constantes de equilibrio termodinámico y de adsorción de los componentes en los centros activos.

Sobre los modelos cinéticos descritos se han realizado ampliaciones en aras de su acercamiento a la realidad. Así, el modelo de Nam y Kittrell<sup>[260]</sup> distingue entre la fracción de coque que bloquea los centros activos y el depositado en multicapas sobre el anterior, con un efecto secundario sobre la actividad.

A diferencia de los modelos anteriores, que consideran que la desactivación tiene lugar exclusivamente por bloqueo de los centros activos por el coque, Mann y cols<sup>[261]</sup> consideran la posterior fase de bloqueo de las bocas de los poros, mediante un modelo geométrico con dos parámetros ajustables para cuantificar la evolución con el tiempo de la fracción del poro bloqueada, el espesor de la capa de coque en la boca del poro y la profundidad de esta capa en el poro. Este modelo tiene interés principalmente para una desactivación en paralelo y permite establecer una relación entre la actividad y la difusividad de los reactantes con el contenido de coque, cuando son los reactantes los precursores del coque.

Corella y Monzón<sup>[262]</sup> consideraron una ampliación de la ec. (1.3) para su aplicación en los casos en los que contribuya a la desactivación otra causa además de la deposición de coque, que para las zeolitas podría ser la desaluminización o el envenenamiento. En estos casos se establece la función de desactivación de la ec. (1.3) como la suma de las funciones correspondientes a cada causa.

Otra circunstancia habitual en la desactivación de las zeolitas HZSM-5 es la tendencia de la actividad hacia un estado de pseudoequilibrio, por causas antes comentadas, como: (i) la evolución de la naturaleza del coque hacia estructuras progresivamente inertes, con un papel secundario en el bloqueo de los centros ácidos; (ii) el arrastre del coque poco desarrollado hacia el exterior de los canales cristalinos de la zeolita, y; (iii) el craqueo de estos precursores con una velocidad similar a su formación. En consecuencia, la actividad no evoluciona hacia una actividad cero en un tiempo razonable, sino a una actividad de pseudoequilibrio. Corella y cols.<sup>[262]</sup> consideran esta circunstancia y proponen adaptar la ec. (1.3) con expresiones como:

$$-\frac{da}{dt} = \psi(T, p_i)(a - a_e)^d \quad (1.4)$$

$$-\frac{da}{dt} = \psi(T, p_i)(a^d - a_e^d) \quad (1.5)$$

$$-\frac{da}{dt} = \psi(T, p_i) \frac{a - a_e}{1 - a_e} \quad (1.6)$$

La dependencia de la actividad de pseudoequilibrio,  $a_e$ , con las condiciones de operación, hace difícil establecer una ecuación de desactivación con esta consideración tan realista.

Por la dificultad de cálculo de los parámetros cinéticos y por la propia evolución con el tiempo también de los mecanismos de desactivación, los modelos cinéticos mecanísticos se aplican con ecuaciones simplificadas, dando prioridad en la expresión de la cinética de desactivación a la consideración de magnitudes con un peso relevante. Téngase en cuenta que la ec. (1.3) es por otro lado una expresión general que engloba ecuaciones cinéticas separables como las comentadas, ec. (1.2), y otras ecuaciones correspondientes a otros modelos, como el semiempírico de Wojciechowski<sup>[263]</sup> para craqueo catalítico y numerosas ecuaciones empíricas particulares, que cuantifican la evolución de la actividad con el tiempo mediante ecuaciones lineales, potenciales o exponenciales.<sup>[258]</sup>

En los modelos cinéticos de desactivación propuestos para procesos sobre catalizadores de zeolita HZSM-5, se ha considerado también que la formación de coque tiene lugar a diferente velocidad desde diferentes

precursores. Así, en la transformación de metanol en gasolina (proceso MTG) se han establecido ecuaciones con la desactivación dependiendo de la concentración (como fracción en masa referida a los orgánicos en el medio de reacción) de diferentes *lumps* del medio de reacción:<sup>[264]</sup>

$$-\frac{da}{dt} = (k_{d_A} X_A + k_{d_G} X_G + k_{d_C} X_C) a \quad (1.7)$$

donde, los subíndices A, G y C corresponden a los oxigenados (metanol y dimetil éter), fracción gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>, con un notable contenido de aromáticos BTX) y olefinas ligeras, respectivamente.

Atendiendo a que los valores de las constantes cinéticas de desactivación de la ec. (1.7) siguen el orden:  $k_{d_A} > k_{d_G} > k_{d_C}$ , la capacidad de formación de coque tendrá el mismo orden (oxigenados > gasolina (aromáticos) > olefinas), con una mayor capacidad de los oxigenados (mediante degradación de las especies metoxi), aunque no podrá dejar de considerarse el papel de todos los *lumps* en la desactivación y que la importancia de cada precursor será también dependiente del valor de su presión parcial en las condiciones de reacción.

La consideración de que en la formación de olefinas a partir de una mezcla de metanol y n-butano, transcurre por dos mecanismos, con los oxigenados e hidrocarburos como precursores del coque en cada mecanismo, se ha cuantificado con la ecuación cinética:<sup>[39,265]</sup>

$$-\frac{da}{dt} = [k_{d_1} (y_M + y_D) + k_{d_2} (y_O + y_G)_c] a \quad (1.8)$$

donde  $y_i$  es la fracción molar en el medio de reacción de cada componente (M = metanol, D = dimetil éter, O = olefinas; G = gasolina).

Un término determinante en la calidad del ajuste de la ecuación cinética de desactivación de catalizadores de zeolita HZSM-5 en procesos de producción de olefinas, es la concentración de agua en el medio de reacción, cuyo papel se ha explicado antes. Este efecto se ha considerado mediante un término,  $\theta_d$ , que cuantifica la atenuación de la desactivación por coque:

$$-\frac{da}{dt} = \Psi(T, p_i) \theta_d a^d \quad (1.9)$$

Como expresiones para  $\theta_d$  se han utilizado:

En el proceso MTO:<sup>[244]</sup>

$$\theta_d = \frac{1}{1 + K_W X_W} \quad (1.10)$$

En el proceso BTO:<sup>[266,267]</sup>

$$\theta_d = \exp(-K_W X_W) \quad (1.11)$$

donde  $X_W$  es la fracción en masa del agua en el medio de reacción y  $K_W$ , una constante que cuantifica la atenuación de la desactivación.

Sin embargo, la presencia de vapor de agua en el medio de reacción por encima de 500 °C provoca la desaluminización de la zeolita HZSM-5. En estas condiciones, la cinética de desactivación debe considerar la desactivación reversible (por coque) e irreversible (desaluminización). En el proceso MTO se han utilizado dos actividades diferentes para cada tipo de desactivación (recuperable,  $a_r$  y no recuperable,  $a_{nr}$ ), de forma que la actividad es el producto de ambas:<sup>[268]</sup>

$$a = a_r a_{nr} \quad (1.12)$$

donde, cada actividad es:

$$a_r = \frac{\text{velocidad recuperada}}{\text{velocidad recuperable}} = \frac{r_i}{r_{io}} \quad (1.13)$$

$$a_{nr} = \frac{\text{velocidad recuperable}}{\text{velocidad inicial}} = \frac{r'_{io}}{r_{io}} \quad (1.14)$$

De esta forma, se consideran las cinéticas de desactivación reversible e irreversible, en este caso con las expresiones:<sup>[246]</sup>

$$-\frac{da_r}{dt} = \frac{k_{dA} X_A + k_{dC} X_C + k_{dG} X_G}{1 + K_{dW} X_W} a \quad (1.15)$$

$$-\frac{da_{nr}}{dt} = k_{dnr} X_W^n a_{nr}^m \quad (1.16)$$

donde  $X_i$  son las fracciones en masa de los componentes (A = oxigenados, C = olefinas, G = gasolina) referida a los componentes orgánicos,  $X_W$  es la relación másica agua/compuestos orgánicos en el medio de reacción,  $k_{di}$  son las constantes cinéticas de desactivación por coque formado a partir de cada uno de los precursores (A, C y G) y  $k_{dnr}$  es la constante de desactivación irreversible.

### 1.3.2.3. Desactivación selectiva

Los procesos catalíticos sobre zeolitas y en particular los de producción de olefinas sobre catalizadores de zeolita HZSM-5 transcurren mediante mecanismos complejos, que se describen mediante esquemas cinéticos de *lumps* con varias etapas de reacción. Por consiguiente, el modelo cinético es



un conjunto de ecuaciones cinéticas de formación de los diferentes componentes y *lumps* del esquema cinético. La consideración de la desactivación puede realizarse con un modelo no selectivo o selectivo, según se considere la misma actividad,  $\alpha$ , o una actividad diferente,  $\alpha_j$ , para cuantificar la atenuación por la desactivación de las velocidades individuales de formación de cada componente o *lump*  $i$  en cada etapa  $j$ :

Desactivación no selectiva:

$$\alpha = \frac{(r_i)_j}{(r_{i_0})_j} \quad (1.17)$$

Desactivación selectiva:

$$\alpha_j = \frac{(r_i)_j}{(r_{i_0})_j} \quad (1.18)$$

donde  $(r_{i_0})_j$  y  $(r_i)_j$  son las velocidades de formación de  $i$  en la etapa  $j$ , a tiempo de reacción cero y a tiempo  $t$ .

La consideración de un modelo de desactivación selectiva se ha propuesto como un concepto de difícil aplicación y de interés en procesos catalíticos con esquemas cinéticos complejos, en los que la evolución con el tiempo de la distribución de productos no puede cuantificarse con una sola actividad y por consiguiente con una ecuación de desactivación para todas las etapas. Otra circunstancia de los catalizadores de zeolita HZSM-5 y en general de los catalizadores ácidos es la heterogeneidad de su estructura ácida, con centros Brönsted y Lewis de diferente composición, ubicados de forma desordenada en la estructura cristalina y con notables sinergias entre ellos, que dan lugar a una notable distribución de fuerza ácida. Como se ha considerado para el craqueo en FCC con zeolitas HY<sup>[269,270]</sup> la distribución de fuerza ácida en una reacción con un esquema cinético complejo, exigiría la definición de la actividad de los centros de fuerza ácida  $q$  en la etapa de reacción  $j$ :

$$\alpha_{j,q} = \frac{(r_i)_{j,q}}{(r_{i_0})_{j,q}} \quad (1.19)$$

En consecuencia, se establecería una ecuación cinética de desactivación para cada grupo de centros de fuerza ácida  $q$  en cada etapa de reacción:

$$-\frac{d\alpha_{j,q}}{dt} = \psi_{j,q}(T, p_i) \alpha_{j,q}^{d_{j,q}} \quad (1.20)$$

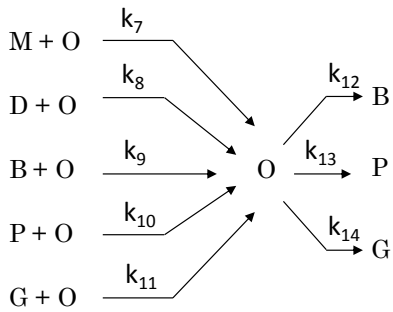
Esta interpretación de la realidad se enfrenta a las dificultades experimentales y de análisis de datos cinéticos, inherentes al modelado cinético de la desactivación.

Un trabajo pionero en la consideración de la desactivación selectiva se realizó con la isomerización de butenos lineales sobre catalizador de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>[268]</sup> donde se cuantificó la desactivación de la etapa de transformación de cis-buteno en trans-buteno con una actividad diferente que la de transformación de cis en n-buteno y de este en trans-buteno. Esta diferenciación fue justificada por la mayor velocidad de desactivación por coque de los centros fuertemente ácidos, responsables de la transformación de cis-buteno en trans-buteno.

Otros modelos de desactivación selectiva han resultado adecuados en la desactivación de catalizadores de zeolita HZSM-5 en la transformación de metanol en gasolina (proceso MTG)<sup>[244]</sup> y en olefinas (proceso MTO)<sup>[246,271]</sup> reacciones en las que la desactivación es insignificante en la etapa de deshidratación de metanol a DME ( $a = 1$ ), mientras que en el resto de etapas es cuantificada con la misma cinética de desactivación. En las etapas de la reacción de producción de olefinas por craqueo combinado de metanol y n-butano (Tabla 1.2), se ha considerado:<sup>[39,265]</sup> la insignificante desactivación en la etapa 1 ( $a = 1$ ), la moderada desactivación en las etapas 5 y 6 de formación de metano (cuantificadas con una actividad  $a_c = a^m$ ) y la rápida desactivación del resto de etapas, utilizando para ellas una actividad  $a$ , y una cinética de desactivación (ec. 1.8).

También se ha considerado la desactivación selectiva en la producción de olefinas desde etanol (proceso BTO), al considerar más lenta la desactivación en la etapa de deshidratación a etileno.<sup>[266,267]</sup> Igualmente, se ha utilizado un modelo de desactivación selectiva en la transformación de clorometano en olefinas, para distinguir el lento efecto de la desactivación en la etapa de formación de metano.<sup>[272]</sup> En la Tabla 1.3 se muestran el esquema cinético de esta reacción y las ecuaciones cinéticas de las diferentes etapas, en las que la velocidad de reacción está condicionada por la actividad  $a$ , excepto la formación de metano (C en el esquema), para la que la desactivación es cuantificada con la actividad  $a_c = a^m$ .

**Tabla 1.2.** Etapas del esquema de reacción del proceso MTO sobre catalizador de zeolita HZSM-5.<sup>[39,265]</sup>

Esquema cinético	Ecuaciones cinéticas
$2M \xrightleftharpoons[k_1']{k_1} D + W$	$r_M = -k_1 y_M^2 + \left( \frac{k_1}{K} y_D y_W \right)$
$M \xrightarrow{k_2} O$	$-(k_2 y_M + k_7 y_M y_O) a - (k_5 y_M) a^m$
$D \xrightarrow{k_3} O$	$r_D = k_1 y_M^2 - \left( \frac{k_1}{K} y_D y_W \right)$
$B \xrightarrow{k_4} O$	$(-k_3 y_D + k_8 y_D y_O) a - (k_5 y_D) a^m$
$M/D \xrightarrow{k_5} C$	$r_B = (-k_4 y_B - k_9 y_B y_O + k_{12} y_O^2) a - (k_6 y_B) a^m$
$B \xrightarrow{k_6} C$	$r_O = [k_2 y_M + k_3 y_D + k_4 y_B + k_7 y_M y_O + k_8 y_D y_O + k_9 y_B y_O + k_{10} y_P y_O + k_{11} y_G y_O - (k_{12} + k_{13} + k_{14}) y_O^2] a$
	$r_P = (-k_{10} y_P y_O + k_{13} y_O^2) a$
	$r_G = (-k_{11} y_G y_O + k_{14} y_O^2) a$
	$r_C = (k_5 y_M + k_5 y_D + k_6 y_B) a^m$

**Tabla 1.3.** Esquema y ecuaciones cinéticas para la transformación de clorometano en olefinas ligeras sobre un catalizador de zeolita HZSM-5.<sup>[272]</sup>

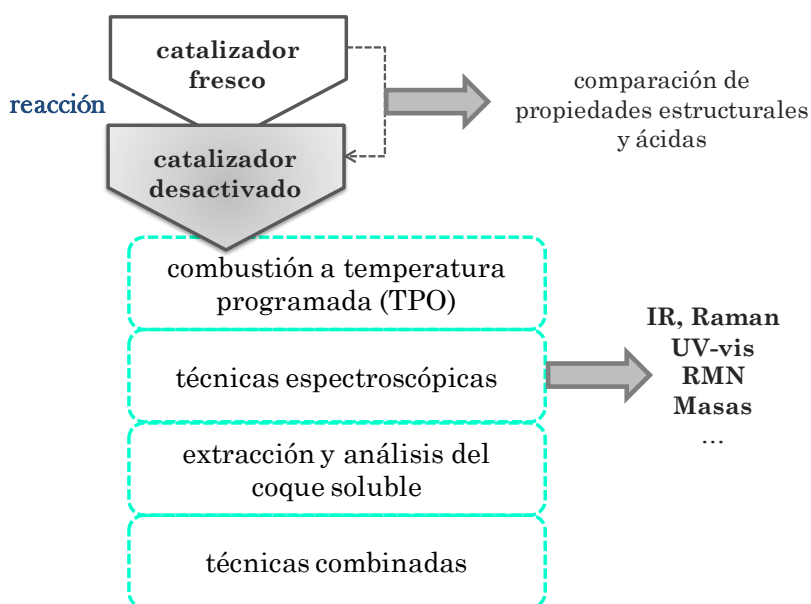
Esquema cinético	Ecuaciones cinéticas
$\text{MCl} \xrightarrow[\theta]{k_1} \text{O} + \text{HCl}$	$r_{\text{MCl}} = (-k_1 p_{\text{MCl}} \theta - k_{\text{HC-Cl}} p_{\text{MCl}} - k_2 p_{\text{MCl}} p_{\text{O}} \theta) \alpha - k_{\text{C}} p_{\text{MCl}} \alpha_{\text{C}}$
<p>The diagram shows a reaction network. At the top, MCl + O reacts to form O (rate k2) and HCl (rate k2). From O, three paths emerge: to P (rate k3), to C5+ (rate k4), and to BTX (rate k6). From C5+, two paths emerge: to P (rate k7) and to BTX (rate k8). HCl also has a path to P (rate k3). The reverse reaction from C5+ to O is labeled K5.</p>	$r_{\text{O}} = [k_1 p_{\text{MCl}} \theta + k_2 p_{\text{MCl}} p_{\text{O}} \theta + k_5 p_{\text{C}_{5+}} - (k_3 + k_4 + k_6) p_{\text{O}}] \alpha$
$\text{MCl} \xrightarrow{k_{\text{C}}} \text{C} + \text{HCl}$	$r_{\text{C}_{5+}} = [k_4 p_{\text{O}} - (k_5 + k_7 + k_8) p_{\text{C}_{5+}}] \alpha$
$\text{MCl} \xrightarrow{k_{\text{HC-Cl}}} \text{HC-Cl}$	$r_{\text{P}} = (k_3 p_{\text{O}} + k_7 p_{\text{C}_{5+}}) \alpha$
	$r_{\text{BTX}} = (k_6 p_{\text{O}} + k_8 p_{\text{C}_{5+}}) \alpha$
	$r_{\text{C}} = k_{\text{C}} p_{\text{MCl}} \alpha^m$
	$r_{\text{HC-Cl}} = k_{\text{HC-Cl}} p_{\text{MCl}} \alpha$
	$\theta = \frac{1}{1 + K_{\text{ads}} p_{\text{HCl}}}$

## 1.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL COQUE Y DE CATALIZADORES DESACTIVADOS

La caracterización de los catalizadores en diferentes estados de desactivación y el análisis del coque correspondiente, permite determinar la naturaleza y evolución de la composición y características de coque, así como la evolución de su ubicación en la estructura porosa del catalizador. Esta información es clave para: (i) la propuesta de mecanismos de formación de coque y a partir de ellos de una ecuación cinética de desactivación fundamentada en el mecanismo, que resulte adecuada para el diseño del reactor y la optimización de las condiciones de operación; (ii) el progreso hacia la optimización de las propiedades de los catalizadores y en último término de las condiciones de preparación, encaminadas a minimizar tanto la deposición de coque como su efecto en la actividad. A continuación se explican las principales características de las técnicas utilizadas en esta tesis, para caracterizar el coque y los catalizadores desactivados, centrándonos en las de mayor interés para catalizadores de zeolita HZSM-5.

### 1.4.1. Caracterización del coque

Se han clasificado estas técnicas de análisis del coque en: combustión a temperatura programada (TPO); espectroscópicas; técnicas de análisis del coque soluble tras extracción; técnicas combinadas y otras (Figura 1.18).



**Figura 1.18.** Etapas y técnicas de análisis de los catalizadores desactivados por coque.

Un objetivo prioritario es evaluar la desactivación mediante análisis *in situ* de la superficie del catalizador durante la reacción (análisis operando), lo que presenta serias limitaciones para integrar las técnicas espectroscópicas en el reactor. Los análisis *ex-situ* del catalizador usado solventan estas dificultades, si bien con una muestra en las condiciones del sistema de análisis.

#### 1.4.1.1. Técnicas termogravimétricas

##### Combustión a temperatura programada

La combustión a temperatura programada (TPO) del coque depositado en el catalizador, realizada en un equipo termogravimétrico, con aire o con una corriente de O<sub>2</sub> diluido en He, es una técnica bien establecida para determinar el contenido total del coque y para obtener información sobre la naturaleza y ubicación del coque mediante el análisis de los perfiles DTG.

La información sobre la naturaleza del coque puede ser cualitativa o cuantitativa. El perfil de TPO ofrece unos picos característicos de la combustión de diferentes fracciones del coque, que por su naturaleza o ubicación en la estructura porosa queman a diferente temperatura. Según las condiciones de formación del coque, pueden observarse sobre catalizadores ácidos hasta 4 tipos diferenciados de coque (I-IV), atendiendo a la temperatura correspondiente al máximo de un pico característico.<sup>[225]</sup> Los coques I y II son los habitualmente mayoritarios en los catalizadores de zeolita HZSM-5 utilizados en los procesos de producción de olefinas y corresponden a picos por encima de 350 y 500 °C, respectivamente. El coque I recibe la consideración de: (i) poco desarrollado, formado en condiciones de desactivación poco severa (baja temperatura, baja concentración de precursores del coque en el medio, elevada concentración de vapor de agua); (ii) de origen térmico y depositado en los mesoporos y macroporos de una matriz externa a los cristales de zeolita. El coque II es un coque desarrollado, conformado por estructuras aromáticas, que es formado en el interior de los canales cristalinos de la zeolita, donde la condensación es catalizada por los centros ácidos. El grado de condensación de este coque está relacionado con la capacidad de confinamiento de la zeolita y es limitado estéricamente por el espacio de los canales y cajas de los microporos, así como por la capacidad de flujo hacia el exterior de los cristales de los precursores del coque. Esta circulación es favorecida por una estructura tridimensional y con intersecciones rectas y con elevada frecuencia espacial. También tiene un papel relevante en la condensación del coque la densidad y fuerza ácida de los centros.

Por otro lado, las temperaturas del máximo de combustión de cada coque, antes indicadas, son orientativas, porque en un experimento

dinámico como el del TPO estas temperaturas son desplazadas hacia valores superiores por factores que retrasan la combustión, como el bloqueo de los poros por el coque (que limitan el acceso del agente oxidante) para elevados niveles de deposición, por un elevado nivel de condensación del coque (y por consiguiente baja relación H/C) y por la interacción de los centros ácidos.<sup>[243,273]</sup> Además, estas temperaturas de los máximos de los picos se desplazan hacia valores inferiores en la combustión del coque depositado sobre zeolitas dopadas con metales, en cuyo caso el metal cataliza la combustión, hasta el punto de que el pico de combustión se confunde con el característico del coque I aunque corresponda a un coque desarrollado.

Cabe señalar que el seguimiento en línea de la corriente de gases producto (CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>O) permite: (i) la aplicación de la técnica en aquellas condiciones en las que como con las zeolitas dopadas con un metal, la variación de masa atribuible a la combustión del coque está enmascarada por la oxidación del metal; (ii) la medida (mediante la aplicación de un balance de materia) de la evolución con el tiempo de la relación H/C del coque remanente.

Pero el análisis TPO permite también realizar una valoración cuantitativa de las características del coque, mediante la determinación de los parámetros cinéticos de la combustión. En el caso de cuantificar los coques I y II, la ecuación cinética de combustión se escribe para cada coque con un contenido en el catalizador C<sub>Ci</sub>:

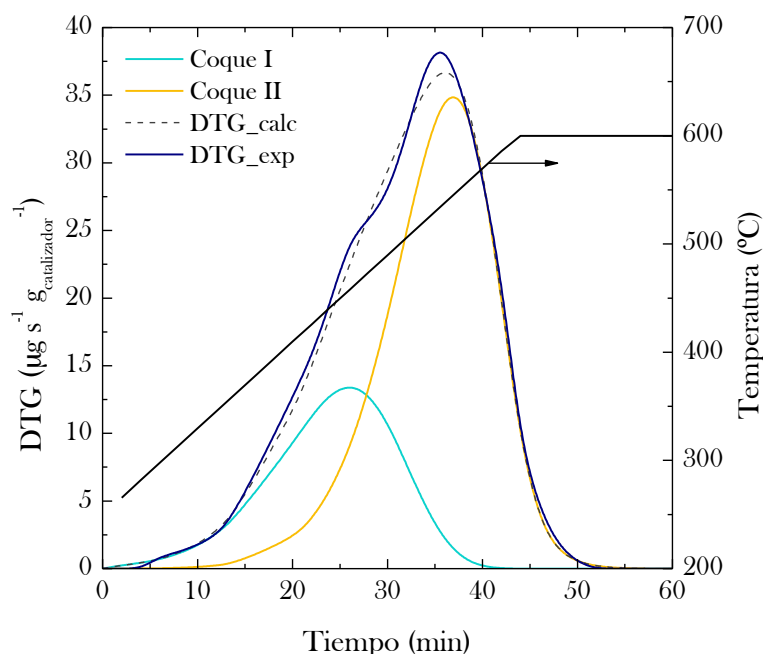
$$\frac{dC_{Ci}}{dt} = k_i p_{O_2} C_{Ci} = k_i^* \exp\left[-\frac{E_i}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right] p_{O_2} C_{Ci} \quad (1.21)$$

que se resuelve con la condición inicial (a t = 0):

$$(C_{Ci})_0 = f_{Ci} C_{Cr} \quad (1.22)$$

Donde f<sub>c</sub> es la fracción en masa del coque i y C<sub>T</sub> el contenido de coque total.

El ajuste de los resultados experimentales (obtenidos por deconvolución de los picos del perfil TPO) a las ecs. (1.21) y (1.22) permite calcular la constante cinética a una temperatura de referencia, k<sub>i</sub><sup>\*</sup> y la energía de combustión para cada coque, E<sub>i</sub>. Esta energía de combustión se relaciona con la capacidad de combustión y por consiguiente con el nivel de condensación del coque. En la Figura 1.19 se muestra la deconvolución del perfil TPO en dos picos, característicos de los coques I y II depositados en un catalizador de zeolita HZSM-5 en la transformación de n-buteno en propileno.<sup>[18,274]</sup>



**Figura 1.19.** Ejemplo de deconvolución de un perfil de TPO, identificando los coques I y II.

### TEOM

La termobalanza TEOM (*Tapered Element Oscillating Microbalance*) es un equipo de reacción sólido-gas, que dispone de una microbalanza de alta resolución que mide cambios de masa a tiempo real.

El componente fundamental de la microbalanza es un elemento troncocónico oscilante que contiene el lecho de catalizador a través del cual circula el gas. El cambio de masa del lecho  $\Delta m$  se mide a partir de las frecuencias inicial,  $f_0$  y final,  $f_F$ :

$$\Delta m = k_0 \left( \frac{1}{f_F^2} - \frac{1}{f_0^2} \right) \quad (1.23)$$

siendo  $k_0$  la constante de oscilación (función de la temperatura).



### 1.4.1.2. Técnicas espectroscópicas

Las técnicas espectroscópicas utilizadas para caracterizar el coque se pueden clasificar en: (i) vibracionales (IR y Raman); (ii) UV-vis; (iii) Rayos-X; (iv) Resonancia Magnética Nuclear (RMN); (v) espectroscopía y microscopía electrónica; (vi) espectrometría de masas, y; (vii) combinadas.

#### Vibracionales

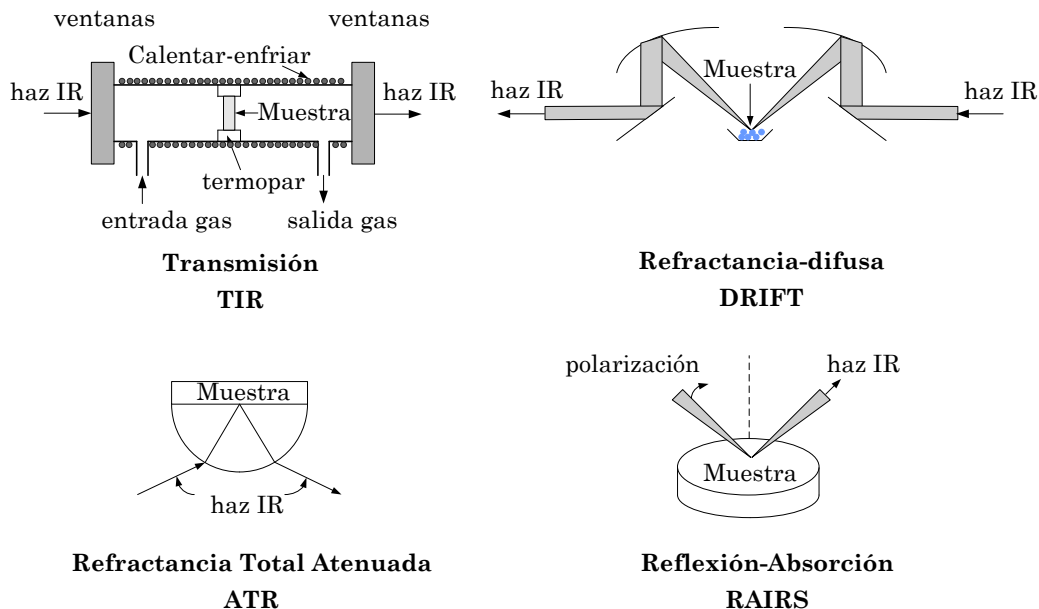
Entre las técnicas vibracionales distinguimos las espectroscopías de adsorción infrarroja (IR) y Raman, que permiten caracterizar cualitativamente la naturaleza del coque y su estructura.

*Espectroscopía IR.* Se estudia el espectro resultante de la interacción de la materia con la radiación electromagnética en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . En esta región se producen las transiciones energéticas debidas a las vibraciones de los enlaces que constituyen una molécula y el espectro IR es la representación de la intensidad de las vibraciones en función de la longitud de onda y permite la identificación de grupos funcionales.

La Figura 1.20 muestra las distintas formas de incidir y captar el haz IR, y según su incidencia se pueden distinguir cuatro modos de operación: (i) TIR, método de transmisión; (ii) DRIFT, reflectancia difusa; (iii) ATR, reflectancia total atenuada; y (iv) RAIRS, reflexión-adsorción.<sup>[275,276]</sup>

De forma general, un espectrómetro IR consta de una fuente de radiación IR, con un sistema de selección de longitudes de onda y un detector. Inicialmente se empleaban monocromadores como elementos dispersivos, pero hoy en día los equipos comerciales hacen uso del fenómeno de la interferencia.

En la espectroscopía IR de transmisión (TIR), la muestra, en forma de polvo, se compacta formando una pastilla transparente y consistente, que se coloca perpendicularmente al haz de luz IR, y se registra el espectro de la radiación transmitida. Se hace uso del fenómeno de la interferencia, denominándose a la técnica espectrometría por transformada de Fourier (FTIR). La intensidad de banda de la espectroscopía de reflectancia difusa (DRIFT) es varias veces más intensa, y se emplea en materiales de difícil compactación y/o materiales opacos, con la limitación de la reproducibilidad de la intensidad.



**Figura 1.20.** Técnicas de espectroscopia de absorción infrarroja.

Ha supuesto un gran avance en la caracterización de los catalizadores sólidos ácidos y en el estudio de los intermedios en los mecanismos de reacción, la posibilidad de realizar espectroscopia FTIR *in situ* en celdas catalíticas en las que puede realizarse un tratamiento del catalizador (adsorción de una base o desorción) o una reacción (reducción, combustión o más compleja).

En la Tabla 1.4 se han relacionado las regiones de las bandas del espectro FTIR en las que son más intensas las bandas de vibración de los enlaces de los componentes más frecuentes del coque.<sup>[141,241,277-282]</sup> Estas regiones se distribuyen en distintos dominios del espectro: (i) 970-1300  $\text{cm}^{-1}$ , enlaces C-O y C-O-C; (ii) 1300-1700  $\text{cm}^{-1}$ , enlaces insaturados C-C (olefinas, aromáticos, poliaromáticos) y C-H (grupos parafínicos); (iii) 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ , vibraciones de enlaces C-H de parafinas; (iv) 3000-3200  $\text{cm}^{-1}$ , vibraciones de enlaces C-H de aromáticos y olefinas; (v) 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ , región de vibración de grupos hidroxilo.<sup>[171]</sup>

**Tabla 1.4.** Asignación orientativa de las bandas del espectro FTIR a los distintos enlaces presentes en el coque.

Tipo de enlace	Banda (cm <sup>-1</sup> )
C-O	970–1260
C-O-C	1000–1300
C-H de alifático	1360–1390
C-H de alifático	1420–1490
C=C y aromáticos poco condensados	1490–1515
C-C de alquilnaftalenos,	1510–1540
C=C de aromáticos policondensados	1570–1590
C=C de dienos policondensados	1610–1640
C=O en aldehídos y cetonas	1650–1710
C=O en lactonas, aldehídos y esteres	1730–1780
C-H de grupo -CH <sub>2</sub>	2855
C-H de grupo -CH <sub>3</sub>	2870
C-H de grupo -CH y -CH <sub>2</sub>	2900-2930
C-H de grupo -CH <sub>3</sub>	2960
C-H de olefinas	2975-3000
C-H de aromáticos	3030-3035
C-H de olefinas	3060-3085

*Espectroscopía Raman.* Es uno de los métodos más utilizados para determinar las propiedades (geometría, defectos estructurales, estructura gráfica, etc.) de materiales carbonosos.<sup>[283]</sup> En la Tabla 1.5 se describen las bandas del espectro Raman de especies carbonosas del coque junto con su asignación.<sup>[283-287]</sup> Para caracterizar el coque en catalizadores de zeolita HZSM-5 es habitual deconvolucionar el espectro en cinco picos Lorentzianos:<sup>[40,288-291]</sup> un hombro a 1250 cm<sup>-1</sup>, atribuible a vibraciones de naturaleza C-H ( $\nu_{C-H}$ ); la banda D a 1350 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a estructuras aromáticas poco desarrolladas; la banda D<sub>3</sub> a 1450 cm<sup>-1</sup>, de defectos estructurales; la banda D<sub>2</sub> a 1610 cm<sup>-1</sup>, de estructuras aromáticas ligeras; y la banda G a 1580 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a estructuras aromáticas condensadas más ordenadas o estructuras gráficas. La relación I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> es un índice del nivel de condensación del coque y se relaciona con el tamaño de partícula en el plano, La (nm). Para calcular el valor de La pueden utilizarse las correlaciones:

Tuinstra-Koenig:<sup>[292]</sup>

$$La = 4.4/I_D / I_G \quad (1.24)$$

Ferrari-Robertson:<sup>[284]</sup>

$$(I_D / I_G) = 0.55La^2 \quad (1.25)$$

También se puede determinar el valor de  $La$  a partir de la anchura del pico  $G$  ( $G_W$ ):<sup>[287,293]</sup>

$$\log(G_W) = -2.696 \log(La) + 1.954 \quad (1.26)$$

**Tabla 1.5.** Asignación de las bandas del espectro Raman a los distintos enlaces presentes en el coque.

Tipo de enlace	Banda (cm <sup>-1</sup> )
C-H (vc-H)	1250
PAC* amorfos (D)	1350-1380
PAC* defectos estructurales (D <sub>3</sub> )	1450-1510
PAC* ordenado, cristalino (G)	1580-1600
PAC* amorfo (D <sub>2</sub> )	1610

PAC\*: poli-aromáticos condensados.

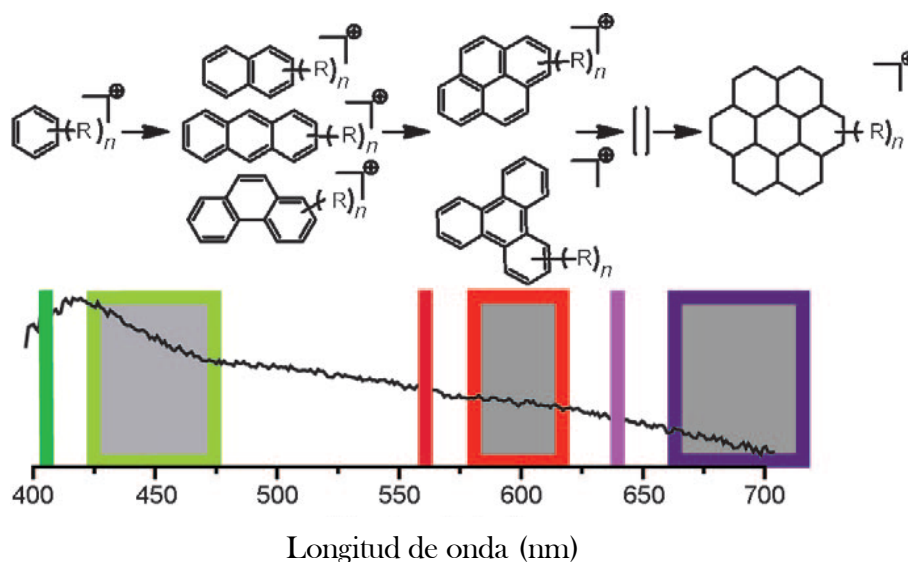
### Ultravioleta-visible (UV-vis)

La espectroscopía UV-vis de adsorción, aplicada al catalizador en diferentes estados de desactivación, permite identificar los intermedios (precursores) del mecanismo de formación de coque y los compuestos que se van formando por condensación con el transcurso de la reacción.<sup>[294]</sup> En la Tabla 1.6 se muestra las longitudes de onda de compuestos aromáticos en el coque, en orden creciente de longitud de onda y por tanto de condensación.<sup>[295,296]</sup> Esta técnica es muy útil para hacer un seguimiento de los mecanismos de formación de coque, mediante análisis *ex situ* de muestras desactivadas durante diferente tiempo y es más interesante su utilización para el análisis *in situ* durante la reacción.

En la Figura 1.21 se muestra a modo de ejemplo un espectro de UV-vis con las asignaciones de las distintas especies aromáticas retenidas en la muestra, en la transformación de metanol a olefinas sobre zeolita HZSM-5, a 350 °C.<sup>[296]</sup>

**Tabla 1.6.** Asignación de las bandas UV-vis a distintos tipos de componentes del coque.

Compuesto	Banda (nm)
Benceno	330-340
Polimetil benceno	370-400
Nafteno	470-480
Polimetil nafteno	480-560
Antraceno y fenantreno alquilados	540-610
Pireno alquilado	630-660
Aromáticos de + 5 anillos	>680



**Figura 1.21.** Asignación de especies aromáticas en el espectro UV-vis del coque depositado en una zeolita HZSM-5 en el proceso MTO.<sup>[296]</sup>

### Rayos-X

De entre las técnicas de rayos-X se pueden destacar por su potencial para la caracterización de coque: NEXAFS (Near Edge X-Ray Adsorption Fine Structure), XPS (Espectroscopía Fotoeléctrica de Rayos-X) y XRD (Difracción de Rayos X).

*Espectroscopía XPS.* Se emplea para determinar la composición superficial de un material, el estado de oxidación de los átomos y su entorno químico.<sup>[225,297]</sup> Esta técnica está basada en el efecto fotoeléctrico y consiste

en la emisión de los electrones de los niveles internos de los átomos de la muestra al ser irradiados con fotones de Rayos X. La radiación excitante puede penetrar en la materia 1-10  $\mu\text{m}$ , pero los electrones arrancados a esa profundidad disipan su energía mediante colisiones inelásticas. Solamente los electrones que poseen recorridos libres entre 0.5-4 nm llegan al detector, por lo que la espectroscopia fotoelectrónica tiene un carácter eminentemente superficial, proporcionando información de las últimas capas atómicas de la muestra.<sup>[297]</sup>

A partir de la espectroscopía XPS se puede caracterizar el coque depositado en la superficie de los catalizadores.<sup>[298]</sup> La región del espectro para el carbono (C1s) corresponde a energías de ligadura en el intervalo 275-290 eV, donde se pueden identificar las bandas de vibración de los enlaces de C con átomos de O, C e H (Tabla 1.7).<sup>[297,299-301]</sup> Esta técnica tiene la limitación de no identificar separadamente los enlaces de -CH y C-C, que tienen la misma energía de ligadura.

**Tabla 1.7.** Bandas de vibración de los enlaces del carbono (C1s) del coque en el espectro XPS.

Bandas de vibración C1s	Energía de ligadura (eV)
Carbón grafitico -C-C-	284.60
-CH	284.60
CO <sub>3</sub>	289.50
CH <sub>3</sub> O	287.55
HCOO	290.10
C-O	285.90
C=O; O-C-O	287.10
O-C=O	288.70

Entre los estudios pioneros de análisis del coque con esta técnica, Agarwal,<sup>[299]</sup> identificó los enlaces C-C y -CO<sub>3</sub> a 284.9 eV y 289.5 eV, en el coque que bloquea las cristalitas de Cu de un catalizador de reformado de metanol de Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como referente de los estudios de catalizadores ácidos, Roncolato<sup>[298]</sup> ubicó al coque depositado en el catalizador de FCC en la estructura porosa de la matriz.

*Difracción de rayos X (XRD).* La técnica identifica la estructura cristalina característica de la zeolita del catalizador y se detecta el coque depositado en el interior de la red cristalina, atendiendo a los cambios en las

posiciones relativas e intensidades de los picos.<sup>[302]</sup> Por otro lado, la deformación de los canales o intersecciones de la estructura de la zeolita dependen no sólo del contenido sino también de la naturaleza del coque, por lo que las deformaciones del difractograma en las posiciones de  $2\theta$  en el intervalo  $23-24^\circ$ , aportan información sobre estas características de la deposición de coque, tal como se ha estudiado en la transformación de metanol sobre una zeolita HY, cuyo tamaño de celda unidad aumenta con la temperatura de reacción como consecuencia de la mayor deposición de coque.<sup>[225]</sup>

### Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La técnica, además de caracterizar los enlaces químicos en la estructura de los catalizadores y con ello los centros activos, permite determinar compuestos orgánicos (coque) adsorbidos.

El fenómeno de RMN sólo se puede observar en compuestos que contienen elementos con núcleos magnéticamente activos (con *spin* (I)). La sensibilidad depende de varios parámetros, como la abundancia del isótopo y la magnitud de su momento magnético nuclear. Dependiendo del *spin* nuclear I responsable del momento dipolar magnético, se requiere de diferentes técnicas de estrechamiento de banda para llegar a obtener unos espectros de RMN con alta resolución en zeolitas.<sup>[171,303]</sup> La aplicación de la técnica convencional de giro del ángulo mágico (MAS) y la polarización cruzada (CP) conducen a la obtención de espectros de una resolución adecuada, comparable a la obtenida en estado líquido, incluso con núcleos de poca abundancia, como  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$ .

Los núcleos más utilizados son  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , para determinar la acidez,<sup>[304]</sup> grupos OH superficiales y naturaleza del coque en la estructura externa del catalizador. Para analizar el coque en el interior de los microporos de las zeolitas se utiliza  $^{129}\text{Xe}$ .<sup>[225]</sup>

También se utilizan otros núcleos, como  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , para determinar las estructuras cristalinas de las zeolitas a partir de la coordinación de los enlaces. De esta forma se analizan cambios estructurales, como la desaluminización y desilicación en zeolitas.<sup>[71]</sup> Para los aluminofosfatos se utiliza también  $^{31}\text{P}$  para los mismos fines.

En la Tabla 1.8 se han relacionado las posiciones (ppm) identificativas de los grupos funcionales presentes en el coque, utilizando núcleos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Para el  $^1\text{H}$  la región del coque está en el intervalo 0.8-8.5 ppm, mientras que para el  $^{13}\text{C}$  se encuentra a mayores longitudes del espectro, en el intervalo 10-185 ppm. La región de compuestos alifáticos se encuentra a 0.8-2.2 ppm para el  $^1\text{H}$  y 12-50 ppm para el  $^{13}\text{C}$ . Por otro lado, los compuestos aromáticos se encuentran a 2.2-8.5 ppm y 90-160 ppm,

respectivamente. Para los dos núcleos, los picos a mayores longitudes de onda corresponden a compuestos aromáticos con mayor grado de policondesación.

**Tabla 1.8.** Asignación de los grupos funcionales del coque en los espectros RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$ .<sup>[280]</sup>

Tipo	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
R-CH <sub>3</sub>	0.8-2.2	12-15
R <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (cadena corta)	0.8-2.2	25-30
R <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (cadena larga)	0.8-2.2	30-40
R <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> y R <sub>4</sub> -C	-	35-50
Carbocationes	-	45-50
Éter, alcohol o alcoxi	4.6*	55-90
Aromático	6.5-8.5	90-135
Aromático alquilado y heteroátomo	2.2-2.8	135-160
Cetona, ácido, y éster: CO	3.3-5.2	160-185

\*Alcoholes

### Espectroscopía y Microscopía Electrónicas

Las técnicas de caracterización fundamentadas en la excitación por electrones que se utilizan en la caracterización del coque, son: ESR (*Electron Spin Resonance*), o EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*), TEM (*Transmission Electron Microscopy*) y SEM (*Scanning Electron Microscopy*).

La aplicación del ESR para la caracterización del coque es posible por la presencia de radicales, pudiendo distinguir los contenidos de compuestos poliaromáticos y de dienos, al tener estas bandas características: (i) el coque aromático policondensado, una banda estrecha ( $\Delta H \leq 0.5$  mT) y única; (ii) dienos y coque poco estructurado, múltiples bandas y anchas ( $\Delta H \geq 0.8$  mT).<sup>[225]</sup> La utilización de la técnica *in situ* (operando) ha permitido caracterizar la evolución de la composición del coque durante la transformación de etileno sobre mordenita,<sup>[305]</sup> y en la transformación de metanol sobre zeolitas y sobre Al-MCM-41.<sup>[306]</sup>

Las microscopías de electrones TEM y SEM son profusamente utilizadas para la localización, identificación estructural y caracterización morfológica de especies carbonosas en la superficie de catalizadores heterogéneos y entre ellos en zeolitas.<sup>[153]</sup>



La microscopia confocal de fluorescencia (MCF) permite detectar la fluorescencia de especies de coque y su crecimiento hacia especies más condensadas que adsorben la luz progresivamente a mayor longitud de onda.<sup>[307]</sup>

### Espectrometría de Masas

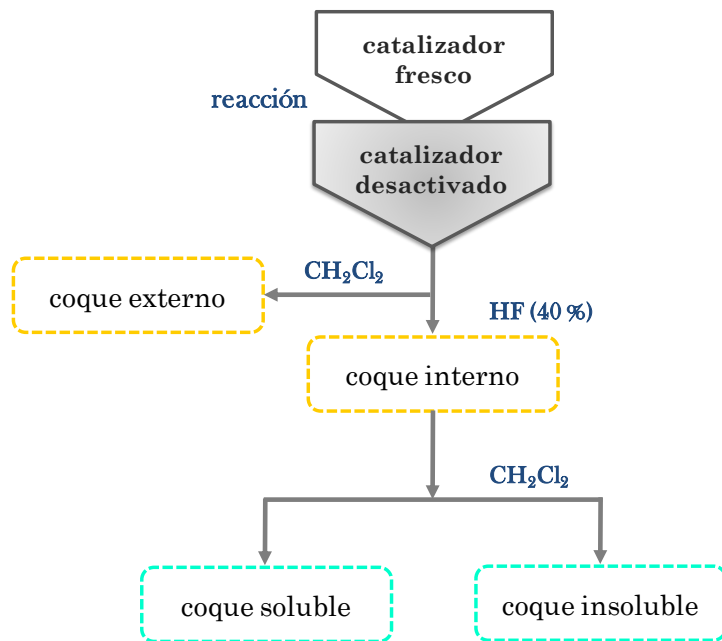
Como se ha dicho en el Apartado 1.4.1.1, al explicar la técnica de oxidación a temperatura programada (TPO), la utilización de la espectroscopia de masas (MS), dispuesta en línea con el equipo de termogravimetría, es necesaria en los catalizadores metálicos que sufren variación de masa por oxidación del metal durante el experimento. También es utilizada combinada con otras técnicas de caracterización del coque. Así, para el análisis en línea de los gases de los experimentos de desorción a temperatura programada de los componentes del coque ligero (TPD), y en la configuración FTIR-TPO/MS,<sup>[282,291]</sup> con la que se estudia la evolución de las bandas FTIR del coque durante la combustión y con ello, tanto la combustión selectiva como la evolución de la composición del coque remanente.

Otras técnicas con los fundamentos de la espectroscopía de masas son: (i) MALDI-TOF (*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight*); (ii) LDI-TOF (*Laser Desorption/Ionization Time of Flight*). Estas técnicas aportan información de la composición de coques con alta policondensación, dando información del peso molecular de las moléculas generadas por descomposición térmica del coque.<sup>[215,308]</sup> Esta técnica también se utiliza para analizar el coque insoluble remanente tras someter el catalizador a una extracción con diclorometano.<sup>[171,309]</sup>

#### 1.4.1.3. Extracción y análisis del coque soluble

Uno de los métodos de caracterización del coque externo e interno es mediante extracción con diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) y destrucción de la estructura de la zeolita con ácido fluorhídrico (40%) (Figura 1.22).

La determinación del coque externo a los canales cristalinos se realiza mediante extracción soxhlet con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>[171,197]</sup> Para extraer el coque interno retenido en el catalizador es necesaria la previa destrucción de la estructura de la zeolita con HF al 40% a temperatura ambiente. La solución se neutraliza con una base y el coque contenido se vuelve a disolver en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , obteniendo de este modo dos fracciones, de coque soluble e insoluble.



**Figura 1.22.** Método de extracción soxhlet del coque.

El coque soluble puede ser analizado a partir de cromatografía de GC-MS, GCxGC,  $^1\text{H}$  RMN, etc. El coque insoluble se puede caracterizar mediante técnicas termogravimétricas como la TPO para determinar su composición elemental y a la vez su contenido de coque. La distribución de masa se analiza a partir de MALDI-TOF-MS, su localización a partir de técnicas basadas en electrones como es el caso de TEM. Mientras que su composición se determina a partir de la utilización de técnicas espectroscopias como:  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$ , de adsorción IR, etc.<sup>[171,197,225]</sup>

La extracción y posterior análisis de las fracciones del coque, ha resultado útil para proponer mecanismos de desactivación de procesos de conversión de metanol, etanol y bio-oil en hidrocarburos y combustibles.<sup>[89,220]</sup> Así como en la pirólisis/craqueo de plásticos y en el hidroprocesado de residuos.<sup>[154,310]</sup> Además, ha puesto de manifiesto la heterogeneidad de las especies carbonosas, con residuos alifáticos y grupos aromáticos poco desarrollados (metil-bencenos), que son solubles y que se consideran precursores del coque. Los poliaromáticos son insolubles y su condensación aumenta al aumentar la temperatura y el tiempo de reacción.<sup>[225]</sup>

#### 1.4.1.4. Técnicas combinadas

Algunas de las técnicas de caracterización del coque anteriormente comentadas se pueden acoplar, en particular las aplicadas *ex situ*: (i) TEM-EDX; (ii) FTIR-TPO-MS; (iii) TG-MS, entre otras, para mejorar la información sobre el coque.

La aplicación de TEM-EDX se utiliza para obtener una imagen de la muestra y mediante el análisis EDX se realizan microanálisis, tanto cualitativos de los elementos químicos en la muestra como cuantitativos (formula química) de muestras multifásicas. Además, el acoplamiento permite realizar mapas de distribución de elementos en una región de la muestra. También pueden obtenerse perfiles de intensidad de cada elemento a lo largo de una línea determinada, para determinar la ubicación del coque en el catalizador.

Con la combinación TG-MS se determina el contenido de coque total en la muestra, se identifica el tipo de coque (por la posición de los picos en el perfil TPO) y la evolución de la relación H/C del coque remanente, siguiendo la evolución de los gases (CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O). Además, la información es valiosa para determinar la cinética de combustión del coque, determinante de la cinética de regeneración del catalizador.

El acoplamiento FTIR-TG-MS mejora la información de la combinación anterior, al relacionar la evolución de la masa y gases de combustión con la naturaleza de los enlaces del coque, identificando así la combustión de fracciones del coque de naturaleza más alifática o más condensada.<sup>[154,282]</sup>

#### 1.4.1.5. Comparación de técnicas

En la Tabla 1.9 se relacionan las técnicas anteriormente comentadas, indicando sus principales aplicaciones.

**Tabla 1.9.** Técnicas de caracterización del coque en zeolitas.

Técnica	Información aportada	Referencias
TPO	naturaleza, localización y cinética de regeneración	[33,246,264,311-313]
IR	naturaleza, centros ácidos	[171,196,198,275,276,282,314-319]
Raman	estructura	[40,283-291,320]
UV-vis	naturaleza, especies del coque	[294,295,321,322]
MCF	localización, acidez	[193,296,307,323,324]
XAFS	estados de oxidación en metales	[325]
XPS	localización en superficie, naturaleza	[225,297,300,301]
XRD	localización intracrystalino	[225,302]
$^1\text{H}$ RMN	naturaleza, acidez	[280,303]
$^{13}\text{C}$ RMN	naturaleza	[280,282,303]
$^{29}\text{Si}$ RMN	localización, desilicación	[198,303]
$^{27}\text{Al}$ RMN	localización, desaluminización	[303,319,326]
ESR, EPR	naturaleza, formación de radicales	[225,306]
TEM, SEM	localización, naturaleza	[153]
MS	descomposición,	
Extracción	localización, tipo de coque, composición	[197,309]
GCxMS	composición	[225]
MALDI-TOF	composición	[215,308,309]
MS		
TEOM	cinética de regeneración	[225]

### 1.4.2. Caracterización de los catalizadores desactivados

#### 1.4.2.1. Estructura porosa (adsorción-desorción de gas inerte)

La adsorción-desorción física de moléculas inertes ( $\text{N}_2$ , Ar) es el método habitual para determinar las propiedades características de la estructura micro-mesoporosa ( $S_{\text{BET}}$ ,  $V_{\text{MICRO}}$ ,  $V_{\text{MESO}}$ ,  $d_p$ ) de los catalizadores desactivados. Previamente a la determinación de la isoterma, la muestra debe de ser desgasificada, eliminando todas las especies fisorbidas en la superficie de la misma.

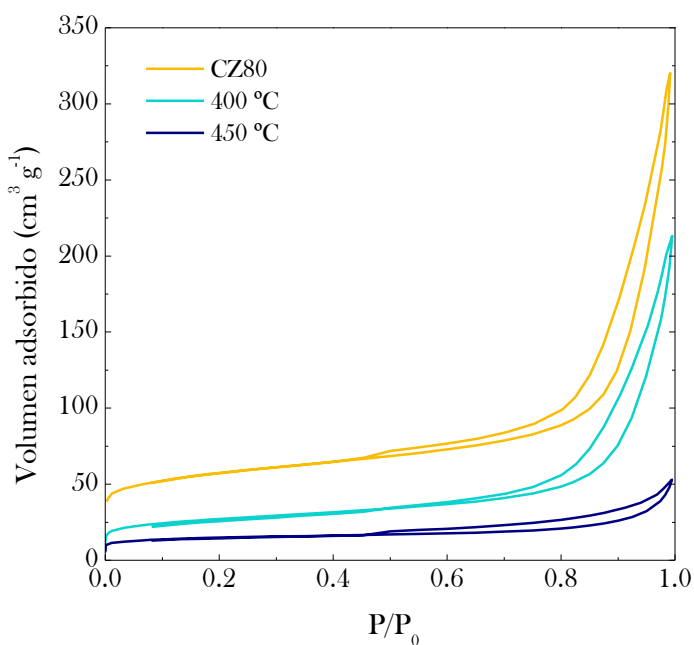
El análisis de la morfología de la isoterma (ramas de adsorción-desorción) da información acerca de las características de los poros, y la superficie específica se determina por el método conocido como BET, de Brunauer, Emmett y Teller.<sup>[327]</sup> a partir de la medida del volumen de la monocapa de adsorbato:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{M g} N_A \sigma \quad (1.27)$$

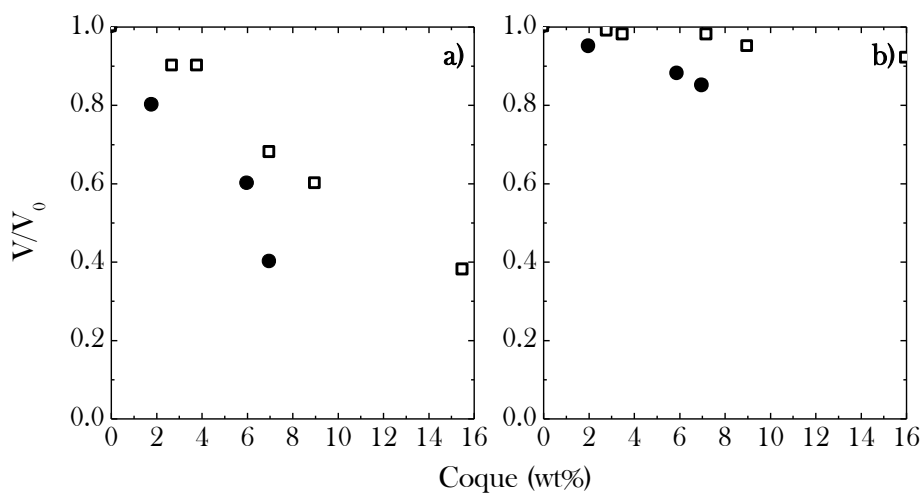
donde  $V_m$  es el volumen de la monocapa,  $M$  es el volumen molar,  $g$  es el peso de la muestra de adsorbente empleado,  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.022 \cdot 10^{23}$  átomos  $\text{mol}^{-1}$ ) y  $\sigma$  es el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa. Para el caso del nitrógeno líquido, el valor de  $\sigma$  es de  $0.162 \text{ nm}^2$  según la IUPAC.<sup>[328]</sup>

Como ejemplo del efecto de la deposición de coque en las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , en la Figura 1.23 se muestran las isotermas para un catalizador de zeolita HZSM-5 fresco y después de ser utilizado a dos temperaturas de reacción en la transformación de clorometano en olefinas (proceso CTO).<sup>[272]</sup> Para determinar las propiedades estructurales de muestras meso-macroporosas se suele utilizar la porosimetría de intrusión de mercurio, lo que resulta especialmente interesante para catalizadores con una matriz de estas características.

El bloqueo de los poros es un fenómeno que afecta selectivamente a poros de diferente tamaño. En la Figura 1.24 se muestra a modo de ejemplo la disminución con el contenido de coque en el catalizador de la relación entre el volumen de  $\text{N}_2$  adsorbido ( $V$ ) en poros de diferente tamaño y los valores correspondientes al catalizador fresco ( $V_0$ ). Los resultados corresponden a un catalizador de zeolita HZSM-5 utilizado en la transformación de m-xileno a  $250$  y  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ,<sup>[329]</sup> y pone de manifiesto un bloqueo parcial más rápido para los microporos de diámetro menor de  $0.8 \text{ nm}$  (Figura 1.24a), que para los microporos mayores de este tamaño y mesoporos (Figura 1.24b). El menor bloqueo al aumentar la temperatura de reacción pone de manifiesto el efecto de esta variable en la naturaleza del coque y en su capacidad para desactivar el catalizador.



**Figura 1.23.** Comparación de las isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  del catalizador de HZSM-5 CZ80, fresco y utilizado a 400 y 450 °C. Tiempo espacial,  $1.3 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h mol}_{\text{CH}_2}^{-1}$ .<sup>[272]</sup>



**Figura 1.24.** Evolución con el contenido de coque de la capacidad de adsorción de  $N_2$  de los microporos (a) y mesoporos (b) del catalizador utilizado en la transformación de m-xileno a 250 (•) y 450 °C (□).<sup>[329]</sup>

### 1.4.2.2. Acidez total y fuerza ácida

Las dos técnicas más utilizadas para determinar las propiedades ácidas de zeolitas son la desorción a temperatura programada (TPD) y la calorimetría de adsorción. Estos análisis utilizan moléculas básicas gaseosas, como el  $\text{NH}_3$  o la terc-butilamina (t-BA). Estas dos técnicas nos dan información de la fuerza ácida y de la distribución de centros ácidos.<sup>[330]</sup>

En los experimentos de TPD, la temperatura aumenta linealmente y la concentración de especies desorbidas es función de la temperatura. Mientras que en el caso de la calorimetría se realiza la adsorción de la molécula a una temperatura constante.

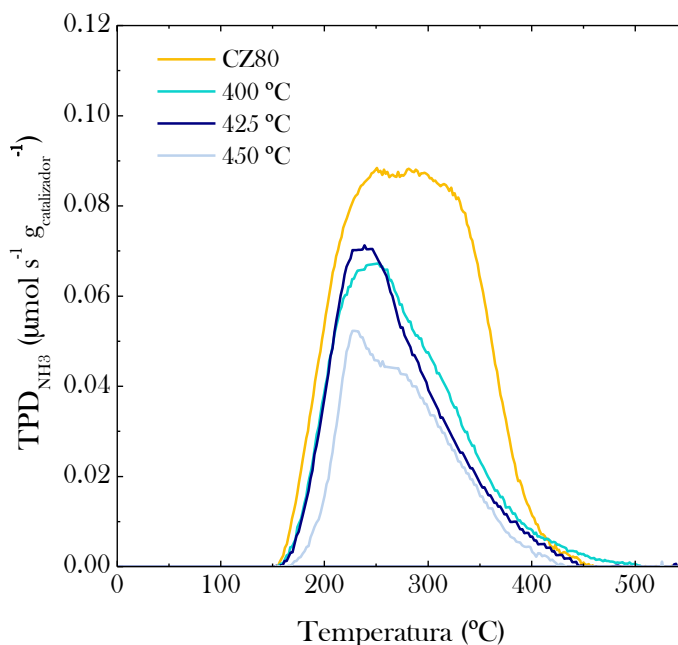
#### TPD de $\text{NH}_3$

La TPD consta de las siguientes etapas: (i) tratamiento con evacuación de la muestra; (ii) adsorción de la base; (iii) desorción de la base físisorbida; (iv) desorción de la base quimiadsorbida a temperatura programada.

En la etapa de desorción de la base, se registra en un espectrómetro de masas conectado en línea la señal de  $m/e = 15$  (8% de la señal predominante) debido a que la señal predominante del  $\text{NH}_3$  ( $m/e = 17$  y  $m/e = 16$ ) presenta problemas de enmascaramiento con el agua en la desorción. Este problema tiene lugar a elevada temperatura, debido a la deshidroxilación de la zeolita, con transformación de centros Brønsted en Lewis.

El área bajo la curva TPD cuantifica la cantidad total de base adsorbida, que es proporcional a la acidez total del catalizador, mientras que la temperatura de desorción indica la fuerza ácida de los centros ácidos, siendo los centros de menor acidez los que muestran una menor temperatura de desorción. En consecuencia, pueden cuantificarse fracciones de la acidez correspondientes a centros de diferente fuerza ácida: acidez fuerte, entre 420-550 °C; acidez media, 280-420 °C; acidez débil, 150-280 °C. Esta cuantificación es más precisa cuando puede realizarse una deconvolución del perfil TPD en varios picos.

La Figura 1.25 muestra como ejemplo las curvas de TPD de  $\text{NH}_3$ , de un catalizador de zeolita HZSM-5 fresco y desactivado a diferentes temperaturas de reacción. En este caso se observa que al aumentar la temperatura de reacción la intensidad del pico a temperaturas altas va disminuyendo, con lo que los centros de mayor acidez van desapareciendo.



**Figura 1.25.** Perfiles TPD de NH<sub>3</sub> para un catalizador de zeolita HZSM-5 fresco y desactivado a diferentes temperaturas de reacción en la transformación de clorometano a olefinas.<sup>[272]</sup>

### TPD de t-BA

La utilización de terc-butilamina (t-BA) para las medidas de acidez presenta ventajas en el caso de catalizadores con baja acidez, frente a las bases comúnmente utilizadas, tales como el NH<sub>3</sub> y la piridina.<sup>[331]</sup> En comparación con la piridina, presenta una mayor presión de vapor, lo que proporciona un mayor gradiente de concentración y en segundo lugar, presenta menores impedimentos estéricos de penetración en la estructura porosa.<sup>[332]</sup> Respecto al NH<sub>3</sub>, la mayor masa molecular de la t-BA permite una mayor sensibilidad en la medida, especialmente en sólidos muy poco ácidos, para los que la señal registrada en la TPD de NH<sub>3</sub> es sumamente pequeña.<sup>[333]</sup> Además, la t-BA es también capaz de caracterizar centros fuertemente ácidos, con calores de adsorción superiores a 200 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>[75]</sup>

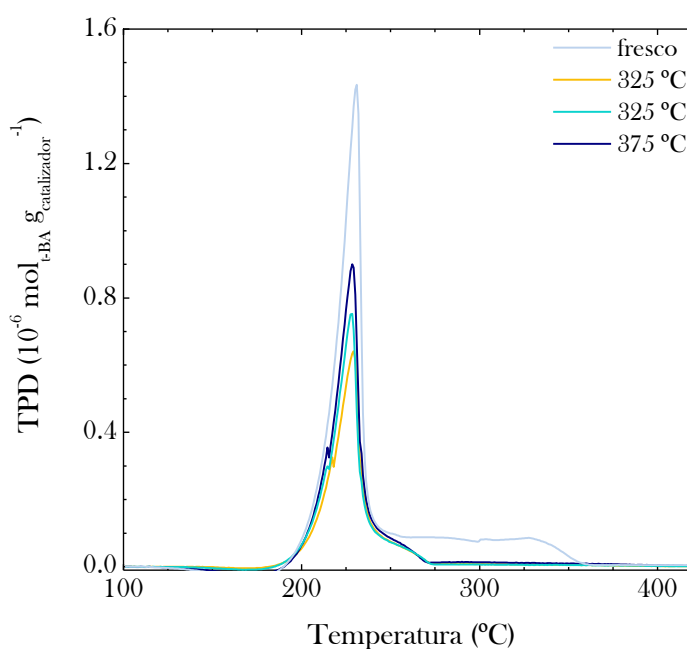
Una característica del análisis con t-BA como base es que permite la identificación de los productos de desorción-craqueo. Se puede considerar una reacción de relación 1:1 en la que un protón superficial adsorbe una molécula de amina, dando lugar a dos posibles rutas para su descomposición:<sup>[331]</sup>





Así, se registran las señales de dos líneas espectroscópicas ( $m/e = 56$ , identificativa del buteno y  $m/e = 58$  identificativa de t-BA), debido a que durante el ensayo TPD se produce el craqueo de la t-BA adsorbida, siendo el buteno el producto predominante en estas condiciones de análisis.

La Figura 1.26 muestra un ejemplo de los perfiles TPD de t-BA para un catalizador de zeolita HZSM-5 con  $SiO_2/Al_2O_3=280$ , fresco y desactivado a diferentes temperaturas de reacción.

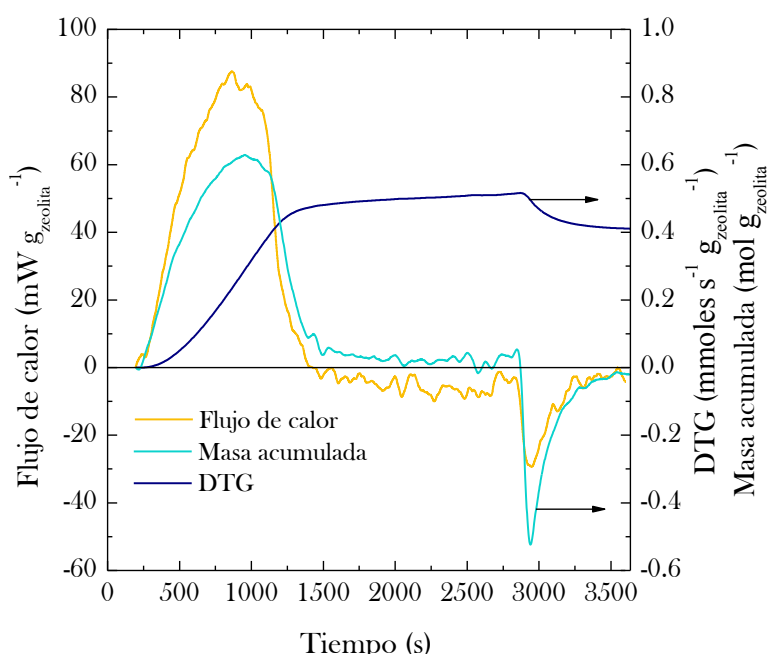


**Figura 1.26.** Perfiles TPD de t-BA para un catalizador de zeolita HZSM-5 fresco y desactivado a diferentes temperaturas de reacción en la transformación de DME a olefinas.

### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La acidez total y distribución de fuerza ácida de los catalizadores se determina mediante medidas de calorimetría de adsorción diferencial de moléculas básicas.<sup>[219,334-336]</sup> La medida simultánea del flujo de calor y de la variación de masa proporciona la medida de la distribución de fuerza ácida de los centros en función del grado de base adsorbida.<sup>[337,338]</sup>

En la Figura 1.27 se muestra a modo de ejemplo el resultado del análisis termogravimétrico y calorimétrico simultáneos de la adsorción-desorción de t-BA de la zeolita HZ-80. El análisis proporciona la evolución con el tiempo de: (i) la masa adsorbida; (ii) la señal derivada de la masa, DTG, y; (iii) el flujo de calor, obtenido a partir de la señal DTA, en la que se aprecia el pico exotérmico correspondiente a la etapa de adsorción, así como el pico endotérmico correspondiente a la desorción de la t-BA que había quedado físisorbida en la muestra. La cantidad total de base retenida químicamente (la que permanece adsorbida tras la etapa de desorción física a 100 °C) corresponde a la acidez total o cantidad de centros ácidos de la muestra, en este caso  $0.41 \text{ mmol}_{\text{t-BA}}(\text{g}_{\text{zeolita}})^{-1}$ .



**Figura 1.27.** Combinación del análisis termogravimétrico y calorimétrico de la adsorción de t-BA a 100 °C sobre un catalizador de zeolita HZSM5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$ ).

Por otro lado, los resultados del calor de adsorción por unidad de base adsorbida, para el  $\text{NH}_3$  presentan mucho “ruido” en la señal, debido a la poca masa de esta base, lo cual dificulta la interpretación de los resultados de distribución de fuerza ácida, especialmente en el caso de catalizadores de baja acidez, y en los catalizadores desactivados.

### 1.4.2.3. Técnicas espectroscópicas

Para conocer la evolución de la naturaleza de los centros ácidos de las zeolitas durante su desactivación por coque o por desaluminización, son utilizadas las espectroscopías FTIR y RMN.

#### Espectroscopía FTIR

Los grupos hidroxilos son identificados en la región  $3800\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  del espectro FTIR,<sup>[171]</sup> con las siguientes asignaciones de las bandas de infrarrojos (Tabla 1.10):  $3604\text{ cm}^{-1}$ , grupos hidroxilo Si-OH-Al, considerados como centros Brønsted;  $3736\text{ cm}^{-1}$ , grupos silanol situados en la estructura externa del cristal de zeolita;  $3620\text{ cm}^{-1}$ , grupos silanol en la estructura cristalina interna;  $3780\text{ cm}^{-1}$ , grupos Al-OH externos, y;  $3650\text{ cm}^{-1}$ , grupos hidroxilo de especies parcialmente desaluminizadas.<sup>[196,314,315,317-319]</sup>

**Tabla 1.10.** Asignación de las bandas de vibración en el espectro de FTIR, a diferentes enlaces responsables de la acidez de zeolitas.

Tipo de enlace	Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Si-OH-Al	3604
Si-O-H	3736
Si-O-H	3620
Al-O-H	3780
O-H	3650

Además, la espectroscopía FTIR es utilizada para identificar los centros ácidos Brønsted (BAS) y Lewis (LAS), cuantificando la relación entre ambos, mediante la adsorción por pulsos de una base (molécula sonda). Son utilizadas la piridina en el caso de zeolitas y el  $\text{NH}_3$  con los SAPOs. El análisis se realiza mediante contacto gas-sólido en celdas catalíticas de transmisión o celdas DRIFT. Los centros ácidos Brønsted (BAS) y Lewis (LAS) con piridina absorbida se identifican a las frecuencias de  $1545\text{ cm}^{-1}$  (BAS) y  $1450\text{ cm}^{-1}$  (LAS), la interacción entre ambos tipos de centros a  $1489\text{ cm}^{-1}$ ; a  $1447\text{ cm}^{-1}$  la piridina fisisorbida de los centros LAS y a frecuencias superiores a  $1580\text{ cm}^{-1}$  otras interacciones de la piridina.<sup>[171,198,282]</sup> En consecuencia, la relación BAS/LAS se cuantifica como el cociente de las intensidades de las bandas a  $1545\text{ cm}^{-1}$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$ , considerando los coeficientes de extinción molar, que para Emeis son:  $\epsilon_{\text{BAS}} = 1.67\text{ cm}^2\text{ }\mu\text{mol}^{-1}$  y  $\epsilon_{\text{LAS}} = 2.22\text{ cm}^2\text{ }\mu\text{mol}^{-1}$ .<sup>[316]</sup>

Para la adsorción de  $\text{NH}_3$  las frecuencias correspondientes a los centros BAS y LAS son  $1375\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  y  $1620\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.<sup>[316]</sup> Por otro lado, en los SAPOs la acidez LAS es muy baja y no se puede determinar, y para los centros BAS el coeficiente de extinción molar es:  $\epsilon_{\text{BAS}} = 0.102\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ .<sup>[316]</sup>

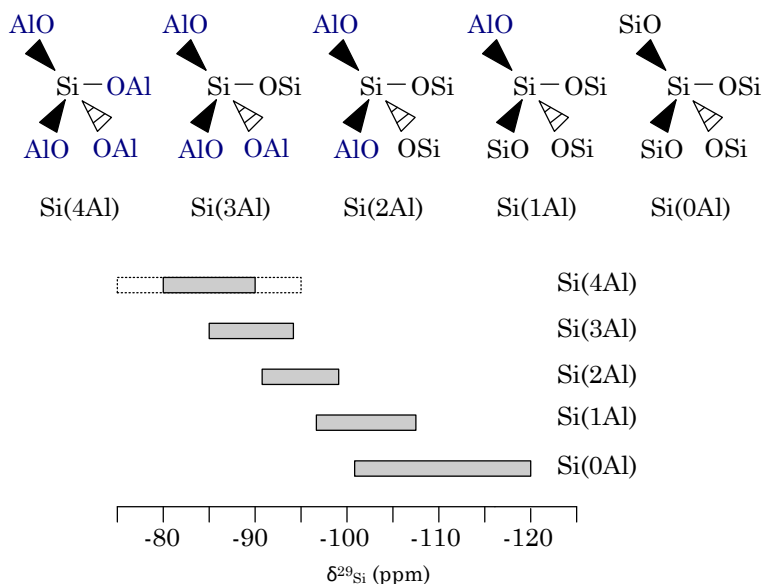
### Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Además de determinar la naturaleza de los grupos funcionales del coque, a partir de RMN de  $^1\text{H}$  se puede evaluar el deterioro de la estructura ácida de la zeolita, mediante el seguimiento de los grupos OH, cuyas asignaciones se muestran en la Tabla 1.11. Las regiones son: (i)  $-0.5\text{-}0.5\text{ ppm}$ , enlace entre un metal o catión con los OH (AlOH, MgOH, etc.); (ii)  $1.3\text{-}2.2\text{ ppm}$ , grupos silanoles en la superficie externa de los cristales o en posiciones con defectos estructurales; (iii)  $2.4\text{-}3.6\text{ ppm}$ , grupos metal-OH con enlaces de hidrógeno (como los existentes en el exterior de la estructura con especies de Al); (iv)  $2.8\text{-}6.2\text{ ppm}$ , grupos OH unidos a cationes mediante enlaces de hidrógeno en el interior de la estructura cristalina; (v)  $3.6\text{-}4.3\text{ ppm}$ , puentes de OH en el interior de las grandes estructuras cristalinas; (vi)  $4.6\text{-}5.2\text{ ppm}$ , puentes de OH en pequeñas unidades estructurales; (vii)  $5.2\text{-}8.0\text{ ppm}$ , puentes de grupos OH enlazados a H cercanos a átomos de O; (viii)  $10\text{-}16\text{ ppm}$ , grupos internos de silanol SiOH responsables de fuertes enlaces de hidrógeno.<sup>[280,303]</sup>

**Tabla 1.11.** Posición de la resonancia  $^1\text{H}$  (referida a tetrametilxilano) de los grupos hidroxilo en zeolitas.<sup>[303]</sup>

Grupo OH	$\delta^1\text{H}$ (ppm)
Metal-OH	$-0.5\text{-}0.5$
Si-OH	$1.3\text{-}2.2$
Metal-OH' (Al-OH')	$2.4\text{-}3.6$
Cation OH' (Ca-OH', La-OH')	$2.8\text{-}6.2$
Si-OH-Al (SiO1HAL)	$3.6\text{-}4.3$
Si-OH-Al (SiO3HAL)	$4.6\text{-}5.2$
Si-OH-Al'	$5.2\text{-}8.0$
Si-OH'	$10\text{-}16$

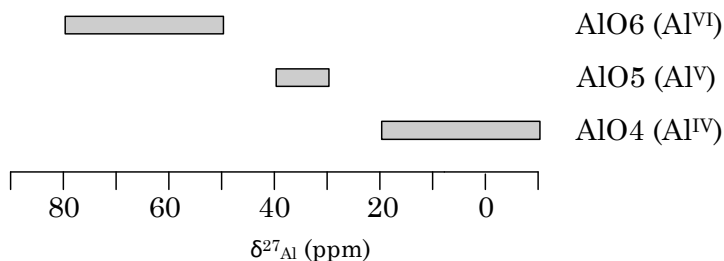
Por otro lado, cada tipo de coordinación de especies Si(nAl) en la zeolita produce una señal característica en el espectro  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR, entre -70 y -120 ppm (Figura 1.28), lo que permite determinar el nivel de desilicación de la zeolita a partir del cambio del grado de condensación ( $Q^n$ , donde Q es un tetraedro  $\text{SiO}_4$  y n el grado de condensación de estos tetraedros). Las terminaciones de grupos OH unidos a átomos de Si causan defectos, con la presencia de especies tipo  $Q^3$  ( $\text{Si}(3\text{Si}1\text{OH})$ ) y  $Q^2$  ( $\text{Si}(2\text{Si}2\text{OH})$ ), con señales entre -100 y -103 ppm y entre -95 y -105 ppm, respectivamente.



**Figura 1.28.** Desplazamiento químico del  $^{29}\text{Si}$  en el espectro  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR en función del número de coordinación, en estructuras de zeolita  $\text{Si}(n\text{Al})$ .<sup>[170,319]</sup>

Igualmente, el desplazamiento químico del  $^{27}\text{Al}$ , habitualmente en el intervalo 55-70 ppm en el espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS RMN, determina una variación de la coordinación del Al en los poliedros  $\text{AlO}_n$  (Figura 1.29), aportando información de la desaluminización de los cristales de la zeolita, al desaparecer los enlaces Al-O-Al exclusivos de la unidades de  $\text{Al}(4\text{Si})$ . Las especies de Al externo a la estructura cristalina y coordinadas octaédricamente ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) da una señal en torno a 0 ppm y las especies de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  polimérico producen un aumento en la anchura de la línea cuadripolar.<sup>[198]</sup>

Además, señales anchas a 30-50 ppm pueden atribuirse a especies de Al en coordinación tetraédrica ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) o a especies pentacoordinadas ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ).<sup>[198,319,326]</sup>



**Figura 1.29.** Desplazamiento químico del  $^{27}\text{Al}$  en el espectro  $^{27}\text{Al}$  NMR en función del número de coordinación ( $\text{AlO}_n$ ).

### Espectroscopía y microscopía electrónicas

Además de las técnicas SEM y TEM, antes comentadas, la microscopia confocal de fluorescencia (MCF) permite obtener imágenes de la partícula de catalizador tridimensionalmente, debido a la posibilidad de realizar mapeos de la partícula de forma transversal y longitudinal, a distintas profundidades y longitudes de la partícula. Así, se puede apreciar cómo se van formando y disponiendo las agrupaciones de coque en el catalizador, incluso en los canales microporosos.<sup>[296,321]</sup> La MCF también se utiliza para determinar la acidez de los centros Brönsted, la fuerza ácida de los centros y su dispersión en una partícula de catalizador.<sup>[193,323,324]</sup> La técnica, aplicada con diferentes planos y tras someter las partículas de catalizador a un tratamiento con 4 fluoroestireno, ha constatado la existencia en la partícula de aglomerados o dominios con diferente concentración ácida.<sup>[191]</sup>

#### 1.4.2.4. Técnicas combinadas

Las técnicas de análisis *in-situ* de la superficie del catalizador *operando* en la reacción son adecuadas para obtener información combinada del deterioro de los centros activos del catalizador y de la formación y crecimiento del coque. Entre estas técnicas combinadas: RMN-MAS/UV-vis; UV-vis/Raman/XAFS y UV-vis/Raman/MS, entre otros.

La combinación RMN-MAS/UV-vis aporta información sobre la adsorción de moléculas en la superficie del catalizador (RMN-MAS)

identificando las especies adsorbidas (aromáticos, iones carbenio...) mediante UV-vis. [322]

Mediante la combinación UV-vis/Raman/XAFS se han seguido los fenómenos simultáneos de: formación y crecimiento del coque a partir del aumento de la absorbancia en el espectro de UV-vis (300-800 nm); crecimiento de las bandas del coque en el espectro Raman (1350 y 1580  $\text{cm}^{-1}$ ), y; cambios en el estado de oxidación de la fase metálica, en el espectro XAFS. [325] También se ha utilizado la combinación de UV-vis/Raman/MS con una finalidad similar y relacionando la información de los espectros UV-vis y Raman con la distribución de productos. [320]

Por otro lado, la combinación de RMN ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) y el seguimiento de imágenes, denominada MRI (*Magnetic Resonance Imaging*) ha sido utilizada para determinar la distribución del coque a lo largo de reactores de lecho fijo, diferenciando entre las partículas de catalizador en diferentes estados de desactivación. [339,340] También se ha utilizado para obtener un mapa de distribución radial del coque en cada partícula de catalizador. [341] Además, se ha combinado con el seguimiento de imágenes la espectroscopía Raman, para determinar la naturaleza del coque en regiones determinadas de la partícula de catalizador [342,343] Igualmente, la espectroscopía IR junto con el seguimiento de imágenes es útil para la misma finalidad. [342,343]

*Este capítulo describe resumidamente los equipos y metodologías utilizados para la obtención de los resultados experimentales recogidos en la tesis. Corresponden a la síntesis de los catalizadores ácidos, equipos de reacción, análisis de productos y caracterización de catalizadores frescos y desactivados, y del coque depositado.*

*En el marco de esta tesis se han realizado parte de las reacciones experimentales, encaminadas a la obtención de resultados de desactivación y muestras de catalizador desactivado, manejando para ello equipos ya puestos a punto en otras tesis doctorales en las que se ha estudiado en profundidad cada uno de los procesos, con una experimentación más amplia y con objetivos finalistas como la obtención de modelos cinéticos y optimización de condiciones de proceso. En consecuencia, en estas otras tesis y en los artículos emanados de las mismas puede encontrarse una información más detallada de las condiciones experimentales de cada proceso.*





## 2. EXPERIMENTAL

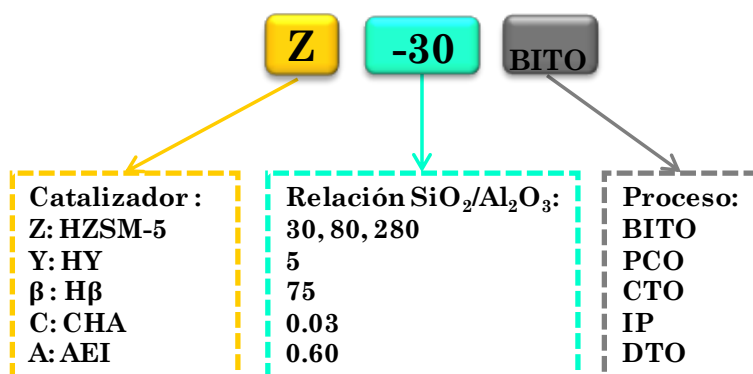
En este apartado únicamente se denominan los catalizadores utilizados y se explica la etapa de aglomeración en su preparación. En el Anexo A se detalla la preparación de las funciones ácidas y en el Apartado 2.5 sus propiedades.

### 2.1. CATALIZADORES UTILIZADOS

#### 2.1.1. Descripción

Los catalizadores estudiados han sido preparados con funciones ácidas con diferente acidez y selectividad de forma: (i) zeolitas HZSM-5 con diferente relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (30, 80 y 280); (ii) zeolitas HY y H $\beta$ ; (iii) silicoaluminofosfatos (SAPO-18, SAPO-34).

La denominación de los catalizadores utilizados (Figura 2.1) identifica con una letra la fase activa, con un número la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la fase activa y con las siglas correspondientes la reacción en el que ha sido utilizado (BITO = bio-oil a olefinas; PCO = polietileno a olefinas; CTO = clorometano a olefinas; IP = intensificación de propileno desde etileno o n-buteno; DTO = dimetil éter a olefinas).



**Figura 2.1.** Denominación de los catalizadores utilizados.

En la Tabla 2.1 se han relacionado las denominaciones de los catalizadores utilizados en cada proceso. La indicación del proceso en el catalizador es necesaria no solo porque las propiedades del mismo catalizador son diferentes cuando han sido utilizados en diferentes procesos, sino porque además, en el caso de los catalizadores de zeolita HZSM-5 se

prepararon tandas específicas para cada proceso, lo que explica pequeñas diferencias en las propiedades en su estado fresco.

**Tabla 2.1.** Catalizadores estudiados en esta tesis en diferentes procesos para la obtención de olefinas ligeras.

BITO	PCO	PCOs	CTO	IP	DTO
Z-30 <sub>BITO</sub>	Z-30 <sub>PCO</sub>	Z-30 <sub>PCO</sub>	Z-80 <sub>CTO</sub>	Z-30 <sub>IP</sub>	Z-280 <sub>DTO</sub>
Z-80 <sub>BITO</sub>	Z-80 <sub>PCO</sub>	-	-	Z-80 <sub>IP</sub>	-
-	Y-5 <sub>PCO</sub>	-	-	Z-280 <sub>IP</sub>	-
-	β-75 <sub>PCO</sub>	-	-	A-0.60 <sub>IP</sub>	-
-	-	-	-	C-0.03 <sub>IP</sub>	-

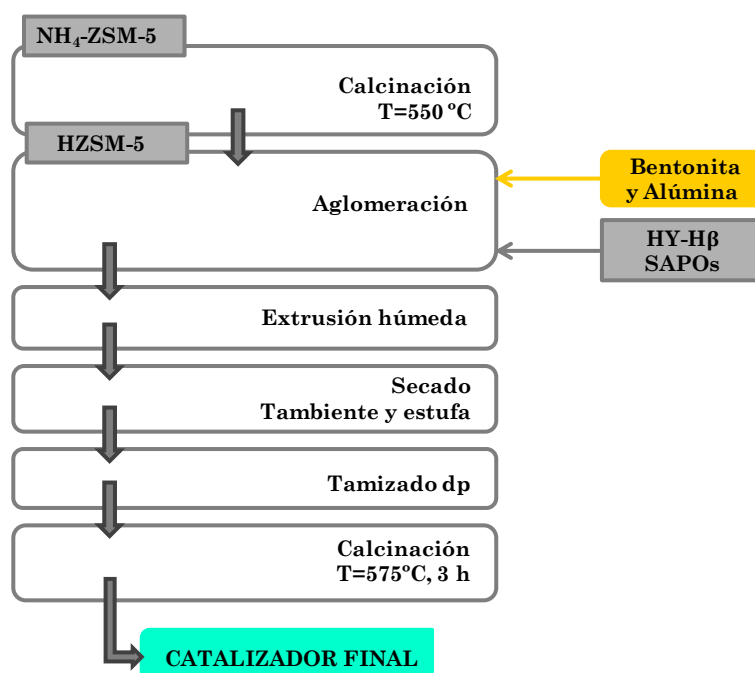
### 2.1.2. Síntesis

El método de preparación de todos los catalizadores consta de dos etapas: (i) síntesis de la fase activa (Anexo A) y (ii) síntesis del catalizador final, para dar estabilidad mecánica y resistencia térmica a los cristales de la fase activa, propiedades necesarias para operar en los reactores de los diferentes procesos. Esta etapa se realiza (Figura 2.2) mezclando, mediante extrusión húmeda, cada fase activa con un aglomerante (bentonita Exaloid intercambiada con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1 M, al 98%, Panreac) y una carga inerte (alúmina, 99.95%, Alfa Aesar).

Tanto el aglomerante como la carga inerte son materiales mesoporosos que conforman una matriz en la que están embebidos los cristales de la zeolita. Por lo tanto, con la aglomeración se favorece la accesibilidad de los reactantes a la fase activa, se atenúa el bloqueo por coque de la boca de los microporos de la fase activa (los mesoporos de la bentonita y alúmina actúan de “depósitos” del coque) y se consiguen partículas de tamaño apropiado al tipo de reactor, con elevada resistencia mecánica (y poca atrición cuando se utilizan en lecho fluidizado).

La matriz también favorece la disipación del calor en la regeneración por combustión del coque, aumentando la estabilidad hidrotérmica del catalizador.<sup>[76]</sup> Una buena distribución de la fase activa en el catalizador aglomerado favorece la selectividad de olefinas (productos primarios) minimizando las reacciones secundarias. Por el contrario, grandes dominios de fase activa presentan dificultad de expulsión de los precursores del coque hacia el exterior favoreciendo la formación de coque.<sup>[76,191]</sup>

Los extruidos de catalizador se han tamizado para seleccionar el intervalo de diámetro de partícula adecuado en cada proceso. Posteriormente, el sólido es secado a 110 °C durante 24 h y calcinado a 575 °C durante 3 h, condiciones que le aportan una elevada estabilidad hidrotérmica (requerida para su utilización en ciclos de reacción-regeneración).



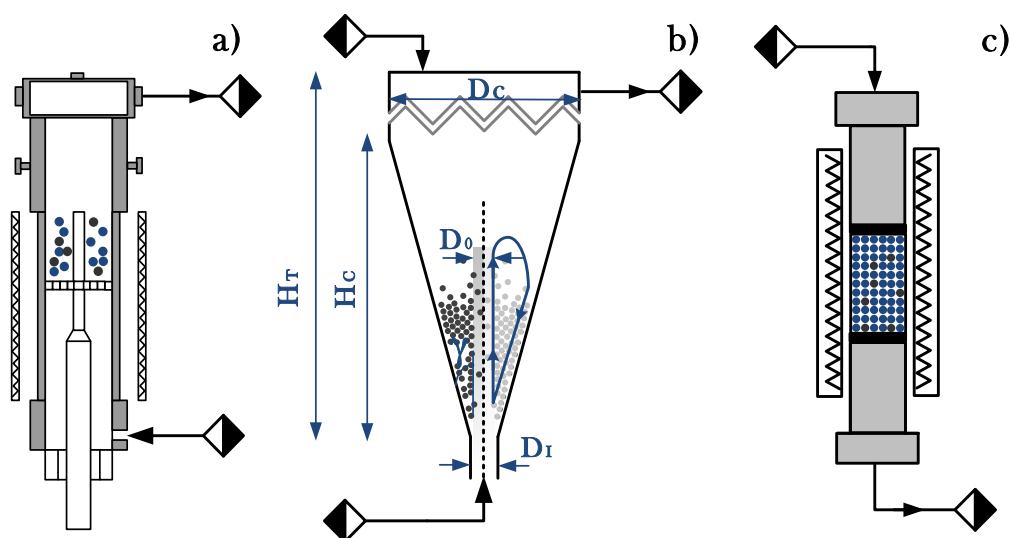
**Figura 2.2.** Etapas de síntesis de los catalizadores.

## 2.2. EQUIPOS DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE PRODUCTOS

En el Anexo B se describen de forma resumida los distintos equipos de reacción empleados en los procesos de obtención de olefinas estudiados.

### 2.2.1. Reactores y condiciones de operación

En los diferentes equipos de reacción descritos en el Anexo B, se han utilizado tres reactores diferentes (Figura 2.3): (i) de lecho fluidizado (proceso BITO), (ii) de *spouted bed* cónico (proceso PCO), y (iii) de lecho fijo (procesos PCOs, CTO, IP y DTO).



**Figura 2.3.** Esquemas de de los tres tipos de reactores utilizados: lecho fluidizado (a), *spouted bed* cónico (b), y lecho fijo (c).

En la Tabla 2.2 se han relacionado las alimentaciones, condiciones de operación, catalizadores y reactor de cada proceso estudiado. Para estudiar el efecto de la estructura porosa de la función ácida en la desactivación por coque se han utilizado en el proceso PCO tres catalizadores preparados con zeolitas con diferente severidad de la selectividad de forma ( $Z-30_{PCO}$ ,  $Y-5_{PCO}$  y  $\beta-75_{PCO}$ ), y en el proceso IP se ha comparado el comportamiento de un catalizador de zeolita HZSM-5 ( $Z-80_{IP}$ ), con el de otros preparados con funciones ácidas de mayor severidad de la selectividad de forma, como el SAPO-18 ( $A-0.60_{IP}$ ) y el SAPO-34 ( $C-0.30_{IP}$ ).

**Tabla. 2.2.** Resumen de las condiciones de cada proceso estudiado.

	<b>BTO</b>	<b>PCO</b>	<b>PCOs</b>	<b>CTO</b>	<b>IP</b>	<b>DTO</b>
<b>Alimentación</b>	bio-oil/metanol	HDPE	HDPE	CH <sub>3</sub> Cl	etileno/1-buteno	DME
Relación	0.67	puro	puro	puro	puro	puro
Q (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	0.15	1 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup>	38	0.35	18
<b>Inerte</b>	He	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	He	He	He
Q (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	20	12000	5000	20	5	20
<b>Condiciones de operación</b>						
Temperatura (°C)	450	500	500	400/425/450	500	325/350/375
Presión (atm)	1	1	1	1.5	1.35	1.5
Tiempo espacial (g <sub>cat</sub> h (mol <sub>CH<sub>2</sub></sub> ) <sup>-1</sup> )	0.371 <sup>b</sup>	30 <sup>c</sup>	8 <sup>c</sup>	5.4	3.2/1.6	3/4
TOS (h)	3	10	5	4	5	18 <sup>d</sup>
<b>Tipo de reactor</b>	fluidizado	<i>spouted-bed</i>	lecho fijo	lecho fijo	lecho fijo	lecho fijo
<b>Catalizador</b>	Z-30 <sub>FTO</sub> /Z-80 <sub>FTO</sub>	Z-30 <sub>PCO</sub> /Z-80 <sub>PCO</sub>	Z-30 <sub>PCO</sub>	Z-80 <sub>CTO</sub>	Z-30 <sub>IP</sub> /Z-80 <sub>IP</sub> /Z-280 <sub>IP</sub>	Z-280 <sub>DTO</sub>
Fase activa (wt%)	25	Y-5 <sub>PCO</sub> /β-75 <sub>PCO</sub>	25	25	A-0.60/C-0.03	50
Filler	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Binder	bentonita	bentonita	bentonita	bentonita	bentonita	boehmita
Filler (wt%)	45	45	45	45	45	20
Binder (wt%)	30	30	30	30	30	30
Tamaño de partículas (mm)	0.15-0.25	0.6-1.2	1.0-2.0	0.125-0.3	0.125-0.3	0.125-0.3

<sup>a</sup> g min<sup>-1</sup>

<sup>b</sup> g<sub>catalizador</sub> h (g<sub>oxigenados</sub>)<sup>-1</sup>

<sup>c</sup> g<sub>catalizador</sub> h (g<sub>HDPE</sub>)<sup>-1</sup>

<sup>d</sup> por cada ciclo, total dos ciclos

El efecto de la acidez se ha estudiado en los procesos BITO y PCO con dos etapas, con dos catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferente relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Z-30<sub>BITO</sub> y Z-80<sub>BITO</sub> en el proceso BITO y Z30<sub>PCO</sub> y Z80<sub>PCO</sub>, en el PCO) y en el proceso IP con tres catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferente relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Z-30<sub>IP</sub>, Z-80<sub>IP</sub>, Z-280<sub>IP</sub>). Para estudiar el efecto de la temperatura de reacción, el catalizador utilizado en los procesos CTO y DTO ha sido uno de zeolita HZSM-5 (Z-80<sub>CTO</sub>, y Z-280<sub>DTO</sub>, respectivamente), con los que se ha trabajado a 400, 425 y 450 °C (CTO) y 325, 350 y 375 °C (DTO). El efecto de la composición de la alimentación (bien etileno o n-butenos) se ha estudiado en el proceso IP con dos catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferente relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Z-30<sub>IP</sub> y Z-80<sub>IP</sub>). Para desarrollar el mecanismo de formación de coque y su relación con la cinética de desactivación, los catalizadores utilizados han sido de zeolita HZSM-5: Z-30<sub>PCO</sub> y Z-80<sub>PCO</sub> en el proceso PCO en dos etapas y Z-80<sub>CTO</sub> en el proceso CTO.

### 2.2.2. Equipo y metodología de análisis de los productos

En la Tabla 2.3 se recogen de forma resumida los equipos de análisis utilizados en cada proceso para identificar y cuantificar los productos de reacción. En el Anexo C, se describe de forma resumida cada cromatógrafo utilizado y se muestran cromatogramas típicos.

**Tabla 2.3.** Cromatógrafos de gases utilizados para la identificación y cuantificación de productos en los diferentes procesos.

	BITO	PCO	PCOs	CTO	IP	DTO
En línea						
micro-GC Agilent 3000A	×	-	-	-	×	-
micro-GC-MS Agilent 3000 Agilent 5975B	-	×	-	-	-	-
GC Varian 6890	-	×	-	-	-	-
micro-GC Varian CP-4900	-	-	×	×	-	-
GC Varian 3900	-	-	×	-	-	-
micro-GC Agilent CP-490	-	-	-	-	-	×
No en línea						
micro-GC Agilent 5975B	-	-	×	×	×	-
GCxGC Agilent 7890A, Agilent 5975C	-	×	-	×	×	×
GC-MS QP2010S Shimadzu	×	×	×	×	×	-

## 2.3. ÍNDICES DE REACCIÓN

Los índices de reacción utilizados en cada proceso junto con los *lupms* de productos se definen por separado a continuación.

### 2.3.1. Proceso BITO

Para el proceso BITO<sup>[4]</sup> la conversión del bio-oil y el rendimiento de cada producto *i* se definen como:

$$X_{\text{bio-oil}} = \frac{(m_{\text{oxigenados}})_{\text{entrada}} - (m_{\text{oxigenados}})_{\text{salida}}}{(m_{\text{oxigenados}})_{\text{entrada}}} 100 \quad (2.1)$$

$$R_i = \frac{(m_i)_{\text{salida}}}{(m_{\text{oxigenados}})_{\text{entrada}}} 100 \quad (2.2)$$

donde  $m_i$  y  $m_{\text{oxigenados}}$  son los caudales másicos del producto o fracción *i* y de los oxigenados, respectivamente.

La conversión de los oxigenados del bio-oil se calcula como la suma de los rendimientos:

$$X = \sum R_i \quad (2.3)$$

Las agrupaciones de productos consideradas son: (i) CH<sub>4</sub>; (ii) CO+CO<sub>2</sub>; (iii) olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; (iv) parafinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; (v) C<sub>5+</sub> no aromáticos; (vi) aromáticos; (vii) oxigenados (bio-oil, metanol y DME).

### 2.3.2. Proceso PCO

Para el proceso PCO<sup>[8,9]</sup>, en una o dos etapas, el rendimiento  $R_i$  se ha definido como:

$$R_i = \frac{m_i}{m_0} 100 \quad (2.4)$$

donde  $m_i$  y  $m_0$  son los caudales másicos de la fracción de productos *i* y de polímero alimentado (HDPE), respectivamente.



La agrupación de productos es la siguiente<sup>[8]</sup>: (i) olefinas ligeras, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; (ii) alcanos ligeros, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; (iii) aromáticos de un anillo; (iv) compuestos no aromáticos C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>; (v) fracción diesel, C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> y (vi) ceras, C<sub>21+</sub>.

### 2.3.3. Proceso CTO

La conversión  $x$  ha definido como: <sup>[272]</sup>

$$X = \frac{F_0 - F_S}{F_0} 100 \quad (2.5)$$

donde los caudales molares de clorometano a la entrada,  $F_0$ , y a la salida del reactor,  $F_S$ , se han calculado en unidades de CH<sub>2</sub> contenidas.

El rendimiento de la fracción de productos  $i$ :

$$R_i = \frac{F_i}{F_0} 100 \quad (2.6)$$

donde  $F_i$  es el caudal del producto  $i$  a la salida del reactor en unidades de CH<sub>2</sub>.

La selectividad de la agrupación de productos  $i$ :

$$S_i = \frac{F_i}{\sum F_i} 100 \quad (2.7)$$

La agrupación de productos ha sido:<sup>[272]</sup> (i) olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (etileno, propileno y butenos); (ii) parafinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (etano, propano, i-butano y n-butano); (iii) metano; (iv) HC fracción C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> alifática; (v) aromáticos (BTX); (vi) clorometano no reaccionado.

### 2.3.4. Proceso IP

La conversión de etileno o 1-buteno se ha definido como:<sup>[18]</sup>

$$X = \frac{F_0 - F}{F_0} 100 \quad (2.8)$$

donde  $F_0$  es el caudal molar de 1-buteno alimentado y  $F$  es el caudal de butenos en la corriente de salida. Éstos caudales se han calculado referidos a las unidades de CH<sub>2</sub> contenidas. Además se trata de una conversión “aparente”, dado que el 1-buteno es reactante y al igual que el resto de butenos formados es también producto.

El rendimiento de cada agrupación  $i$  de productos se define como:

$$R_i = \frac{F_i}{F_0} 100 \quad (2.9)$$

y la selectividad es:

$$S_i = \frac{F_i}{F_0 - F} 100 \quad (2.10)$$

donde  $F_i$  es el caudal del producto o agrupación  $i$  a la salida del reactor, en unidades de  $\text{CH}_2$ .

Las agrupaciones de productos han sido<sup>[18]</sup>: (i) metano; (ii) etileno; (iii) propileno; (iv) parafinas  $\text{C}_2\text{-C}_3$  (etano y propano); (v) butanos (isobutano y n-butano); (vi) compuestos  $\text{C}_{5+}$ , (vii) aromáticos (BTX).

### 2.3.5. Proceso DTO

La conversión de oxigenados (metanol y DME) se ha definido como la relación entre el caudal molar (en unidades de C contenidos) de los productos y el caudal molar de DME alimentado.

$$X = \frac{\sum F_i}{F_{\text{DME}}} 100 \quad (2.11)$$

El rendimiento en fracción de productos  $i$  (los términos en tanto por uno) es:

$$R_i = X S_i \quad (2.12)$$

La selectividad se define como la relación del correspondiente caudal de la fracción  $i$  respecto al caudal total de productos.

$$S_i = \frac{F_i}{\sum F_i} 100 \quad (2.13)$$

La agrupación realizada ha sido: (i) etileno,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; (ii) metano; (iii) propileno,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ; (iv) butenos,  $\text{C}_4\text{H}_8$ ; (v) parafinas  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , (etano, propano y butanos); (vi) monóxido de carbono y dióxido de carbono, ( $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ); (vii) aromáticos (BTX); (viii) alifáticos  $\text{C}_5\text{-C}_{11}$  ( $\text{C}_{5+}$ ); (ix) oxigenados, (metanol y DME).

## 2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES FRESCOS Y DESACTIVADOS

Se describen a continuación las técnicas de análisis utilizadas para la caracterización de los catalizadores frescos y desactivados por coque.

### 2.4.1. Propiedades superficiales

Las propiedades micro y mesoporosas del catalizador se han determinado mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2010. Las propiedades medidas han sido: superficie específica BET, volumen de poros y distribución de tamaño de poros. El procedimiento experimental consiste en una desgasificación de la muestra durante 8 h a 150 °C para eliminar todas las posibles impurezas, seguido de una adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (AlphaGaz, 99.9995%) en múltiples etapas de equilibrio hasta saturación de la muestra a -176 °C. El gas se alimenta a temperatura ambiente y a presión precisada con un actuador de volumen y temperatura.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se han obtenido en el Servicio General de Microscopía Electrónica y Microanálisis de Materiales de la Universidad del País Vasco (SGIker), con un microscopio JEOL JSM-7000 F con filamento de Wolframio, (resolución 3.5 nm) equipado con un analizador EDX (análisis de rayos X por dispersión de energía) de la marca Pentafet de Oxford (resolución de 133 eV). Las muestras han sido previamente soportadas sobre cinta de grafito y tras realizar los análisis de EDX, metalizadas con una capa de Cr (~ 5 nm de espesor) para obtener mejor imagen. Los análisis se han realizado con un vacío de  $9.65 \cdot 10^{-5}$  bar y  $1.85 \cdot 10^{-10}$  A de intensidad.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se han realizado en un microscopio electrónico de transmisión Philips CM200 con una lente *supertwin* (resolución puntual 0.235 nm), dotado de un sistema de microanálisis EDX, con una resolución de 137.4 eV. Las muestras son colocadas en un porta-muestras de doble inclinación (Philips PW6595/05), se hace vacío y se procede a la obtención de las imágenes.

### 2.4.2. Propiedades ácidas

La acidez total y distribución de fuerza ácida de los catalizadores se ha determinado mediante calorimetría de adsorción diferencial de NH<sub>3</sub> y terc-butyl amina (t-BA). Para las medidas con NH<sub>3</sub> se ha utilizado un calorímetro SDT 2960 de TA, con una bomba de inyección Harvard acoplado en línea con un espectrómetro de masas Thermostar de Balzers

Instruments. En primer lugar se barre la muestra con un caudal de He (pureza, 99.99%) de  $160 \text{ mL min}^{-1}$  a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 1 h para la eliminación de impurezas y posteriormente se estabiliza la temperatura a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  con un caudal de He de  $20 \text{ mL min}^{-1}$ . A continuación se lleva a cabo la saturación de la muestra a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  mediante la inyección continua de  $\text{NH}_3$  con una jeringa ( $50 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$ ); la muestra se barre con el gas inerte ( $20 \text{ mL min}^{-1}$  de He) a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  para eliminar el adsorbato fisisorbido. Una vez saturada la muestra con  $\text{NH}_3$  a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , se procede a la desorción de la base mediante calentamiento con una secuencia de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera de He ( $20 \text{ mL min}^{-1}$ ), registrándose en el espectrómetro de masas la intensidad de la señal correspondiente al  $\text{NH}_3$  ( $m/e = 15$ ). El calorímetro permite la medida del flujo de calor y de la masa adsorbida, de forma que la relación entre ambas señales es la medida de la fuerza ácida, que se va obteniendo a medida que se neutralizan todos los centros ácidos del catalizador. La cantidad total de base retenida químicamente es el resultado de acidez total (cantidad de centros ácidos por unidad de masa de catalizador).

El procedimiento experimental con t-BA es similar al del  $\text{NH}_3$ , con las diferencias de que la temperatura de barrido inicial es  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , la adsorción se realiza a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  y la desorción a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Durante la TPD la t-BA adsorbida craquea para dar buteno cuya señal es registrada en el espectrómetro de masas ( $m/e = 56$  y  $58$ ). Aunque la línea espectroscópica predominante para el buteno es la correspondiente a  $m/e = 41$ , se ha tomado la señal a  $m/e = 56$ , porque no está enmascarada con la de la t-BA. Debe notarse que la señal correspondiente al buteno ( $m/e = 56$ ) es la que identifica la presencia de centros con la acidez suficiente para ser catalíticamente activos (dado que son capaces de craquear la base para dar buteno). Puesto que los centros activos más fuertemente ácidos serán capaces de craquear la base a menor temperatura, en los ensayos TPD de t-BA los picos de buteno a baja temperatura indican la presencia de los centros más fuertemente ácidos, contrariamente a lo que ocurre en los ensayos TPD de  $\text{NH}_3$ .

La naturaleza de los centros ácidos se ha determinado mediante espectrofotometría FTIR, en un Nicolet 6700 (Thermo). El procedimiento experimental consiste en empastillar una muestra de catalizador desactivado previamente molido, de aproximadamente 10 mg. Se calienta la cámara catalítica hasta  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  con una rampa de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  a vacío durante aproximadamente 90 min para limpiar la superficie y eliminar las impurezas. Posteriormente, la temperatura se estabiliza a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ; se realizan pulsos sucesivos de piridina y se somete a vacío a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min para eliminar la piridina fisisorbida, registrándose el espectro correspondiente con una frecuencia de  $0.2 \text{ min}^{-1}$ . Estas etapas se repiten hasta la saturación de la muestra.

### 2.4.3. Propiedades estructurales

Los cambios en las coordinaciones del Si de la zeolita (para caracterizar la desactivación irreversible de la zeolita HZSM-5 en el proceso CTO) se han determinado a partir de los espectros de  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR, en el Servicio de Resonancia Magnética Nuclear (SGIker) de la Universidad del País Vasco del Campus de Gipuzkoa, en un equipo Bruker 400 WB Plus spectrometer, utilizando rotores de 4 mm y con giro de las muestras a 10 Khz. Se utilizó la secuencia de pulsos durante 12 h a la frecuencia de 79.5 MHz, una anchura espectral de 55 Khz, un tiempo de contacto de 2 ms y un tiempo de espera de 5 s.

Las medidas de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS), para ratificar la desaluminización de la zeolita en el proceso CTO, se han realizado en el Servicio General de Rayos X en la Unidad de XPS de la Universidad del País Vasco (SGIker), en un sistema SPECS (Berlín, Alemania) equipado con analizador Phoibos 150 1D-DLD y fuente radiación monocromática Al  $K\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV). Se ha llevado a cabo un análisis inicial de los elementos presentes y posteriormente un análisis detallado, con un ángulo de salida de electrones de  $90^\circ$ . El pico 1s del carbono se ha establecido en 284.6 eV para corregir el efecto de carga y el espectrómetro ha sido previamente calibrado con el pico Ag 3d $_{5/2}$  (368.28 eV). Los espectros se ajustaron mediante el software CasaXPS 2.3.16, que modeliza las contribuciones Gaussiana-Lorenziana, después de una substracción del fondo (Shirley).

### 2.4.4. Contenido de coque

La cantidad de coque depositada en el catalizador se ha medido mediante oxidación a temperatura programada (TPO) de una muestra de catalizador desactivado. El equipo utilizado es una termobalanza TGA Q 5000 TA. El procedimiento experimental consiste en: (i) barrido de la muestra con una corriente de  $\text{N}_2$  para eliminar las impurezas; (ii) combustión con aire mediante un calentamiento hasta  $575^\circ\text{C}$ , una secuencia de temperatura de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  seguida por una isoterma de 60 min a  $575^\circ\text{C}$ ; (iii) enfriado de la muestra con una secuencia de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta  $200^\circ\text{C}$ .

### 2.4.5. Composición del coque

Se ha seguido el mismo orden del Apartado 1.4, atendiendo a la naturaleza de las técnicas: vibracionales, UV-vis, Rayos-X, Nucleares, etc.

#### 2.4.5.1. Espectroscopía FTIR

Los análisis con esta técnica se han realizado en un espectrofotómetro FTIR Thermo-Nicolet 6700. El procedimiento experimental consiste en moler y empastillar una muestra (aproximadamente 10 mg) con unos 150 mg de KBr (Aldrich, pureza > 99%), para lo cual se usa una prensa y una presión equivalente a  $10 \text{ t cm}^{-2}$  durante 20 min. La pastilla se introduce en la cámara catalítica y se aplica vacío a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h para desorber las impurezas. Se gravan los espectros con una frecuencia de  $0.2 \text{ min}^{-1}$ .

#### 2.4.5.2. Espectroscopía Raman

La determinación de la estructura gráfica o amorfa del coque mediante espectroscopía Raman se ha realizado con un microscopio confocal de Renishaw, utilizando dos longitudes de onda de excitación: 514 nm y 785 nm, y sustrayendo la fluorescencia causada por el coque. El catalizador (3-5 g) se coloca en la trayectoria del laser, direccionando esta hacia puntos representativos de la muestra. Es necesario realizar varios análisis y reducir la exposición al aire para evitar la combustión del coque. Estos análisis se han realizado en el Laboratorio Singular de Multiespectroscopías Acopladas (LASPEA) de la Universidad del País Vasco (SGIker).

#### 2.4.5.3. Espectroscopía UV-vis

La evolución del coque se ha estudiado con esta técnica, utilizando un microscopio Olympus BX41M, provisto de un objetivo de  $\times 10$ , una lámpara de 75 W y dos detectores acoplados: (i) un CCD (espectrómetro UV-vis, AvaSpec-2048TEC, Avantes), y; (ii) una video cámara (ColorView IIIu, Soft Imaging System GMBH). Las muestras se colocan sobre un soporte de Linkam Scientific Instrument y se recogen los espectros en diferentes posiciones del catalizador, con el objetivo de obtener un valor medio utilizando un tiempo de integración de 10 ms y un tiempo medio de 50 ms. Estos ensayos se han realizado en el Departamento de Química Inorgánica y Catálisis de la Universidad de Utrecht (Holanda).

#### 2.4.5.4. Espectroscopía RMN

El estudio de la naturaleza del coque mediante  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR de sólidos se ha llevado a cabo con una sonda de resonancia CP-MAS (Cross Polarization Magic Angle Spinnig), con rotores de 7 mm, en los que las muestras giran a 10 KHz. Se utilizó la secuencia de pulsos  $^{13}\text{C}$  CP-MAS standard de Bruker DXR 400 WB PLUS (9,40T), a la frecuencia de 79.5 MHz, una anchura espectral de 30 KHz, un tiempo de contacto de 2 ms y un tiempo de espera de 5 s. Se analiza muestras de unos 300 mg durante 12-24 h. Al igual que los espectros de  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR se han obtenido por el Servicio de Resonancia Magnética Nuclear (SGiker) del Campus de Gipuzkoa de la Universidad del País Vasco.

#### 2.4.5.5. FTIR-TPO

El estudio de la evolución de la composición del coque durante su combustión se ha realizado en una cámara catalítica Specac conectada en serie a un espectrofotómetro Nicolet 6700 (Thermo), y acoplada a un espectrómetro de masas GSD 320 O2 de Pfeiffer Vacuum. El procedimiento experimental es el mismo que el descrito anteriormente para la espectrofotometría FTIR (Apartado 2.4.5.1). Cuando la temperatura está estable a 100 °C, se elimina el vacío y se hace circular un flujo de aire de 60 mL min<sup>-1</sup>. Una vez obtenido el blanco de la muestra, se gravan los espectros con una frecuencia de 0.2 min<sup>-1</sup>, con una secuencia de 5 °C min<sup>-1</sup> hasta 550 °C y manteniendo la temperatura 60 min para asegurar la combustión completa de la muestra. Simultáneamente se registra en el espectrómetro de masas acoplado en línea la señal de CO<sub>2</sub> (m/e = 44).

#### 2.4.5.6. GC×GC/MS

La fracción de coque soluble se ha extraído mediante disgregación del catalizador, extracción sólido-líquido con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y posterior análisis en un GC-MS. El procedimiento experimental consiste en moler 100-400 mg de muestra y disolver la estructura del catalizador con HF (Merck, 40% en masa en H<sub>2</sub>O). Posteriormente se seca en una placa calefactora a 60 °C durante 12 h, se añade CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en tres etapas de 10 mL cada una, se evapora parte del disolvente hasta obtener una cantidad de muestra adecuada (~2.5 mL) para su análisis en el GC-MS (Shimadzu GCMS-QP2010, acoplado a un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010), con una columna BPX5 de 50 m×0.22 mm×0.25 μm.

## 2.5. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES FRESCOS

A continuación se recogen las propiedades superficiales y ácidas de los catalizadores frescos que han sido utilizados en cada uno de los procesos y que se han preparado en tandas diferentes en cada caso, lo que justifica pequeñas diferencias para la misma composición nominal. Por otro lado, se han considerado como microporos los correspondientes a  $d_p < 20 \text{ \AA}$  y mesoporos para  $20 \text{ \AA} < d_p < 500 \text{ \AA}$ .

### 2.5.1. Proceso BITO

En la Tabla 2.4 se muestran las propiedades superficiales y ácidas de los catalizadores de zeolita HZSM-5 utilizados en el proceso BITO, preparados con zeolitas con relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 30 y 80.

La superficie específica BET del catalizador Z-30<sub>BITO</sub> es de  $210 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , con una superficie de microporos de  $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volumen de mesoporos de  $0.65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y diámetro medio de poro de  $196 \text{ \AA}$ . En cuanto a la acidez total, es de  $153 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$  y la fuerza ácida de  $140 \text{ kJ} (\text{mol}_{\text{NH}_3})^{-1}$ . Para el caso del catalizador Z-80<sub>BITO</sub> las superficies específicas BET y de microporos son de  $215$  y  $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  respectivamente. El volumen de mesoporos es de  $0.58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y el diámetro medio de poro de  $185 \text{ \AA}$ . El catalizador tiene una acidez total de  $103 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$  y una fuerza ácida media de  $130 \text{ kJ} (\text{mol}_{\text{NH}_3})^{-1}$ , valores inferiores a los del Z-30<sub>BITO</sub>, lo que es acorde con la mayor relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Tabla 2.4.** Propiedades de los catalizadores de zeolita HZSM-5 utilizados en el proceso BITO.

Propiedades	Z-30 <sub>BITO</sub>	Z-80 <sub>BITO</sub>
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	210	215
$S_{\text{MICRO}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	90	80
$V_{\text{MESO}} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	0.65	0.58
Diámetro medio de poro ( $\text{\AA}$ )	196	185
Acidez total ( $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$ )	153	103
Fuerza ácida media ( $\text{kJ} (\text{mol}_{\text{NH}_3})^{-1}$ )	140	130



### 2.5.2. Proceso PCO

En la Tabla 2.5 se muestra las propiedades físicas y ácidas de los catalizadores HZSM-5 con relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 30 y 80 (Z30<sub>PCO</sub> y Z-80<sub>PC</sub>, respectivamente y en la Tabla 2.6 las propiedades de los catalizadores preparados con zeolitas de menor severidad de la selectividad de forma ( $\beta$ -75<sub>PCO</sub> e Y-5<sub>PCO</sub>).

**Tabla 2.5.** Propiedades de los catalizadores de zeolita HZSM-5 utilizados en el proceso PCO.

Propiedades	Z-30 <sub>PCO</sub>	Z-80 <sub>PCO</sub>
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	208	204
$S_{\text{MICRO}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	98	90
$V_{\text{MESO}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0.26	0.11
Diámetro medio de poro (Å)	189	189
Acidez total ( $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$ )	142	101
Fuerza ácida media ( $\text{kJ} (\text{mol}_{\text{NH}_3})^{-1}$ )	150	115

**Tabla 2.6.** Propiedades de los catalizadores de zeolita H $\beta$  y HY utilizados en el proceso PCO.

Propiedades	$\beta$ -75 <sub>PCO</sub>	Y-5 <sub>PCO</sub>
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	231	221
$S_{\text{MICRO}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	105	127
$V_{\text{MESO}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0.33	0.14
Diámetro medio de poro (Å)	71.3	45.4
Acidez total ( $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$ )	111	167
Fuerza ácida media ( $\text{kJ} (\text{mol}_{\text{NH}_3})^{-1}$ )	115	125

La superficie específica BET del catalizador Z-30<sub>PCO</sub> es de  $208 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ , con una superficie de microporos de  $98 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ . El volumen de mesoporos es de  $0.26 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  y el diámetro medio de poro de  $189 \text{ \AA}$ . La acidez es de  $142 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$  y la fuerza ácida de  $150 \text{ kJ} (\text{mol}_{\text{NH}_3})^{-1}$ . En el catalizador Z-80<sub>PCO</sub> la superficie específica BET y la de microporos son de 204 y  $90 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  respectivamente. El volumen de mesoporos es de  $0.11 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  y el diámetro medio de poro de  $189 \text{ \AA}$ . La acidez del catalizador es  $101 \mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$  y la fuerza ácida media  $115 \text{ kJ} (\text{mol}_{\text{NH}_3})^{-1}$ .

La superficie específica BET de los catalizadores  $\beta$ -75<sub>PCO</sub> e Y-5<sub>PCO</sub> es de 231 y 221 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente, la superficie de microporos de 105 y 127 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y el volumen de mesoporos de 0.33, y 0.14 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. La acidez total es de 111  $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}$  g<sup>-1</sup> y la fuerza ácida media es de 115 kJ (mol<sub>NH<sub>3</sub></sub>)<sup>-1</sup> para el  $\beta$ -75<sub>PCO</sub>, mientras que los valores de estas propiedades para el catalizador Y-5<sub>PCO</sub> son de 167  $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}$  g<sup>-1</sup> y 125 kJ (mol<sub>NH<sub>3</sub></sub>)<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 2.5.3. Proceso CTO

En la Tabla 2.7 se observa que los valores de superficie específica BET y superficie de microporos del catalizador utilizado son de 203 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y 106 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> respectivamente. Por otro lado, la acidez del catalizador es de 0.172  $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}$  g<sup>-1</sup> con una fuerza ácida media de 125 kJ (mol<sub>NH<sub>3</sub></sub>)<sup>-1</sup>.

**Tabla 2.7.** Propiedades del catalizador de zeolita HZSM-5 utilizado en el proceso CTO.

Propiedades	Z-80 <sub>CTO</sub>
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	203
S <sub>MICRO</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	106
V <sub>MICRO</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.046
V <sub>MESO</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.468
Diámetro medio de poro (Å)	150
Acidez total ( $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}$ g <sup>-1</sup> )	0.172
Fuerza ácida media (kJ (mol <sub>NH<sub>3</sub></sub> ) <sup>-1</sup> )	125

### 2.5.4. Proceso IP

En el proceso IP se han utilizado tres catalizadores con diferentes relaciones SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 30, 80 y 280 (Tabla 2.8), además de dos SAPOs, 18 y 34 (Tabla 2.9). Para la medida de la acidez de los catalizadores de zeolita HZSM-5 se ha utilizado t-BA como base.

En orden de menor a mayor relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los catalizadores de zeolita HZSM-5 tienen una superficie específica BET de 202, 209 y 231 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, superficie de microporos de 96, 68 y 108 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y volumen de mesoporos de 0.61, 0.44 y 0.33 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. En el mismo orden, la acidez total de los catalizadores es de 168, 105 y 38  $\mu\text{mol}_{\text{t-BA}}$  g<sup>-1</sup> y la fuerza ácida media de 150, 145 y 120 kJ (mol<sub>t-BA</sub>)<sup>-1</sup>, respectivamente.

**Tabla 2.8.** Propiedades de los catalizadores de zeolita HZSM-5 utilizados en el proceso IP.

Propiedades	Z-30 <sub>IP</sub>	Z-80 <sub>IP</sub>	Z-280 <sub>IP</sub>
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	202	209	231
$S_{\text{MICRO}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	96	68	108
$V_{\text{MESO}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0.61	0.44	0.33
Diámetro medio de poro ( $\text{Å}$ )	193	183	106
Acidez total* ( $\mu\text{mol}_{\text{t-BA}} \text{g}^{-1}$ )	168	105	38
Fuerza ácida media* ( $\text{kJ} (\text{mol}_{\text{t-BA}})^{-1}$ )	150	145	120

\*Por adsorción-desorción de t-BA.

En el caso de los dos catalizadores preparados con SAPOs (A-0.60<sub>IP</sub> y C-0.03<sub>IP</sub>), la superficie específica BET es de 236 y 215  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , la superficie de microporos de 150 y 103  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  y el volumen de mesoporos de 0.23 y 0.20  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ , respectivamente. La acidez total es de 101 y 145  $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$  y la fuerza ácida media de 123 y 127  $\text{kJ} (\text{mol}_{\text{NH}_3})^{-1}$ , respectivamente.

**Tabla 2.9.** Propiedades de los catalizadores de SAPOs utilizados en el proceso IP.

Propiedades	A-0.60 <sub>IP</sub>	C-0.03 <sub>IP</sub>
$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	236	215
$S_{\text{MICRO}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	150	103
$V_{\text{MESO}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0.23	0.20
Diámetro medio de poro ( $\text{Å}$ )	38	37
Acidez total ( $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$ )	101	145
Fuerza ácida media ( $\text{kJ} (\text{mol}_{\text{NH}_3})^{-1}$ )	123	127

### 2.5.5. Proceso DTO

La Tabla 2.10 muestra las propiedades físicas y ácidas del catalizador utilizado, que tiene un valor de la superficie específica BET, superficie de microporos y volumen de mesoporos, de 301  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , 95  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  y 0.450  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ , respectivamente. La acidez total es de 0.33  $\text{mmol}_{\text{t-BA}} \text{g}^{-1}$  y la fuerza ácida media de 100  $\text{kJ mol}_{\text{t-BA}}^{-1}$ . Se han incluido en la tabla las propiedades de la zeolita con la que se ha preparado el catalizador y de la matriz (preparada

siguiendo el mismo protocolo que el de preparación del catalizador, pero sin incorporar en la preparación los reactivos necesarios para configurar la zeolita, de forma que las partículas finales son extruídos de boehmita y  $\alpha$ -alúmina). Tanto la zeolita como la matriz se han activado a la misma temperatura del catalizador, 575 °C previamente a los ensayos para determinar las propiedades.

Comparando las propiedades de la zeolita y del catalizador, se observa el importante papel de la aglomeración, que genera una partícula con un elevado volumen de mesoporos, propios de la matriz, así como una atenuación de la acidez total, propia de la dilución y que pone de manifiesto que se mantienen los centros ácidos de la zeolita.

**Tabla 2.10.** Propiedades del catalizador de zeolita HZSM-5 utilizado en el proceso DTO, así como de la zeolita y matriz que lo constituyen.

Propiedades	Catalizador Z-280 <sub>DTO</sub>	Zeolita Z-280	Matriz (boehmita + alúmina)
$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	301	425	193
$S_{\text{MICRO}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	95	233	18
$V_{\text{MICRO}}$	0.051	0.101	0.011
$V_{\text{MESO}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.450	0.172	0.475
Diámetro medio de poro (Å)	52	5.5	85
Acidez total (mmol <sub>t-BA</sub> g <sup>-1</sup> )*	0.33	0.41	0.14
Fuerza ácida media (kJ (mol <sub>t-BA</sub> ) <sup>-1</sup> )*	100	112	50

\* Por adsorción-desorción con t-BA.



**ESTRUCTURA  
POROSA Y  
DESACTIVACIÓN****3**

*Se estudia el efecto de la estructura porosa del catalizador sobre la desactivación, comparando el comportamiento de la zeolita HZSM-5 con respecto al de otros catalizadores con diferente estructura microporosa y comparando la composición del coque. Los procesos de producción de olefinas ligeras estudiados son: (i) la pirólisis/craqueo de poliolefinas (PCO), usando in situ en el reactor de pirólisis catalizadores preparados con 3 zeolitas (HZSM-5, H $\beta$  y HY); (ii) la intensificación de propileno por transformación de 1-buteno (IP), utilizando catalizadores de zeolita HZSM-5 y SAPOs (SAPO-18 y SAPO-34).*

*Los resultados permiten evaluar el efecto de la estructura de poros (en especial de la severidad de la selectividad de forma) sobre la disminución de los índices de reacción, deterioro de las propiedades del catalizador, y sobre el contenido y composición del coque.*

*Estos resultados han sido parcialmente publicados (Catal. Today 195 (2012) 106-113 y Catal. Sci. Technol. 2 (2012) 504-508) y aquí se da una visión más general, enfocada a establecer la importancia de la estructura porosa y de su papel como herramienta para atenuar la desactivación, en estos procesos estudiados y en otros también sujetos a la desactivación por coque en circunstancias similares.*



### 3. ESTRUCTURA POROSA Y DESACTIVACIÓN

Como se ha comentado en el Apartado 1.3.2 la estructura de los microporos de la zeolita desempeña un papel relevante en la formación y evolución del coque y en su efecto desactivante. En este Capítulo se pretende dar un visión de este efecto, en base a resultados para dos procesos de producción de olefinas, que comprenden la disminución de los índices de reacción y deterioro de las propiedades de los catalizadores (consecuencia de la formación de coque), así como la naturaleza y composición del coque depositado (causa de la desactivación), relacionando así las consecuencias con el origen de la formación de coque.

#### 3.1. PROCESOS ESTUDIADOS Y CONDICIONES DE REACCIÓN

Los procesos estudiados han sido: (i) la pirólisis/craqueo de poliolefinas (PCO), descrita en el Apartado 1.1.4.3 y donde se ha utilizado HDPE como materia prima; (ii) la intensificación de la producción de propileno (IP) desde olefinas de menor interés, en este caso 1-buteno, proceso descrito en el Apartado 1.1.5.

La experimentación se ha realizado con los equipos descritos en el Anexo B.2 (PCO) y Anexo B.4 (IP) Las condiciones de proceso y los catalizadores utilizados han sido las siguientes:

*Proceso PCO:* Catalizadores preparados (Anexo A) con zeolitas: HZSM-5 (Z-30<sub>PCO</sub>) H $\beta$  ( $\beta$ -75<sub>PCO</sub>) y HY (Y-5<sub>PCO</sub>) y composición y propiedades se han descrito en el Apartado 2.5.2. Alimentación, polietileno de alta densidad (HDPE), 1 g min<sup>-1</sup>; presión, atmosférica; 500 °C; tiempo espacial, 30 g<sub>catalizador</sub> min (g<sub>HDPE</sub>)<sup>-1</sup>; tiempo de reacción (TOS), 0-15 h.

*Proceso IP:* Catalizadores preparados (Anexo A) con zeolita HZSM-5 (Z-80<sub>IP</sub>), SAPO-18 (A-0.60<sub>IP</sub>) y SAPO-34 (C-0.30<sub>IP</sub>), composición y propiedades se han descrito en el Apartado 2.5.4. Alimentación, 1-buteno, 0.35 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; presión, atmosférica; 500 °C; tiempo espacial, 1.6 g<sub>catalizador</sub> h (mol<sub>CH<sub>2</sub></sub>)<sup>-1</sup>; tiempo de reacción (TOS), 0-5 h.



## 3.2. DISMINUCIÓN DE LA CONVERSIÓN Y RENDIMIENTOS

### 3.2.1. Pirólisis/craqueo de poliolefinas (PCO)

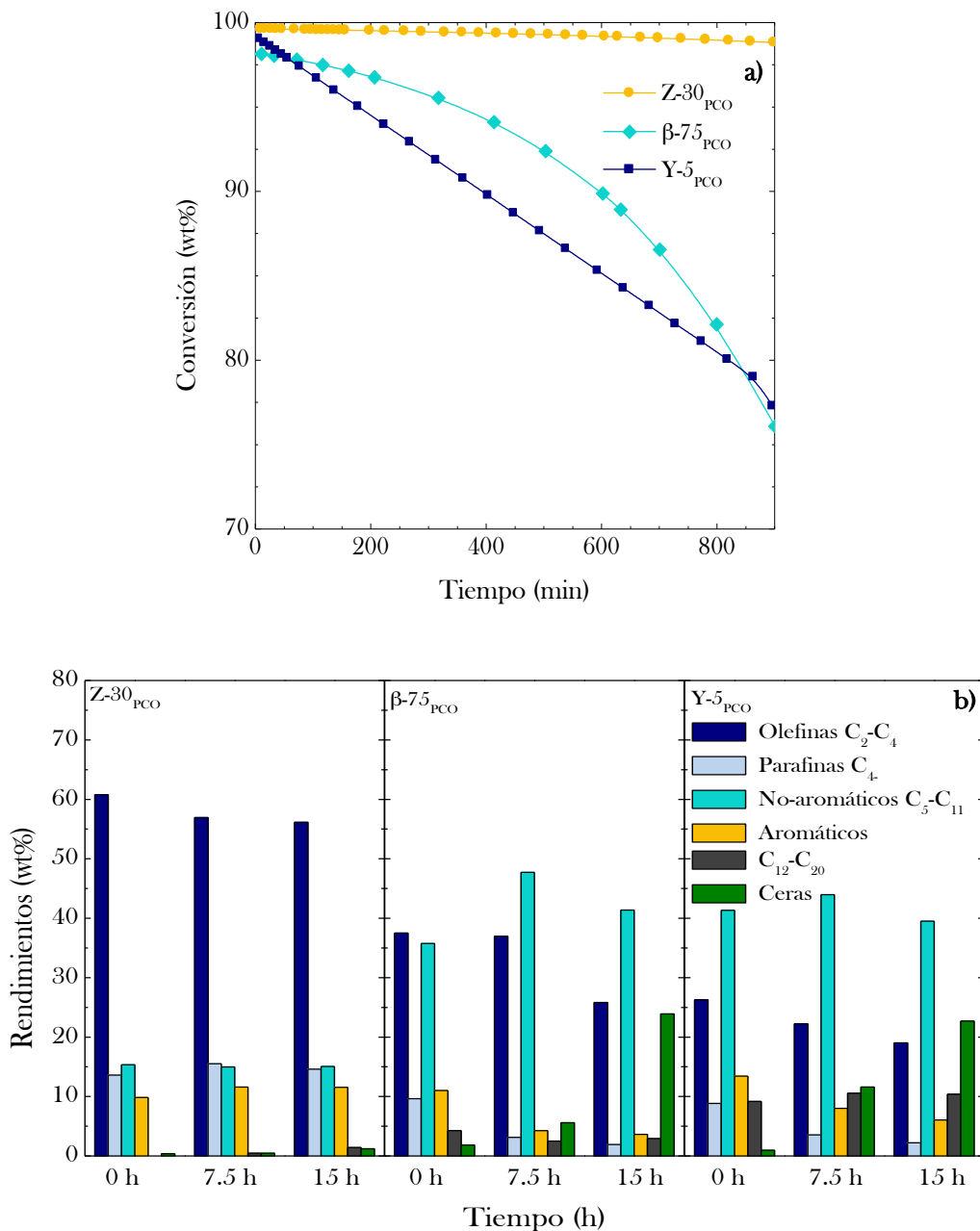
Se ha estudiado la evolución con el tiempo de la conversión de HDPE (Figura 3.1a) y de los rendimientos de las fracciones de productos (Figura 3.1b). La agrupación de productos (*lumps*) es: [8,153,154] (i) olefinas ligeras C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; (ii) alcanos ligeros C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; (iii) aromáticos de un anillo; (iv) compuestos no aromáticos C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>; (v) fracción diesel (C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>) y; (vi) ceras C<sub>21+</sub>.

En la Figura 3.1a se observa una notable diferencia en el comportamiento de desactivación de los tres catalizadores utilizados *in situ* en el reactor de pirólisis, con los que la conversión es prácticamente completa a tiempo cero en las condiciones de reacción utilizadas (antes indicadas). Mientras el catalizador Z-30<sub>PCO</sub> (de zeolita HZSM-5) mantiene prácticamente constante la actividad, la correspondiente al catalizador Y-5<sub>PCO</sub> (HY) disminuye casi linealmente, y la del catalizador β-75<sub>PCO</sub> (Hβ) tiene una tendencia intermedia.

La evolución con el tiempo de la distribución de productos es también muy diferente para los tres catalizadores, tal como se observa en la Figura 3.1b, en la que se comparan los rendimientos de las fracciones de productos para tres valores del tiempo de reacción (0, 7.5 y 15 h). Con el catalizador Z-30<sub>PCO</sub> a tiempo cero el rendimiento de olefinas ligeras C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> es de 60% en masa (10% de etileno, 29% es de propileno y 21% de butenos), correspondiendo el resto de productos: alcanos C<sub>4</sub> (14%); C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> no aromáticos (15%) y aromáticos de un anillo (BTX) (10%), siendo insignificante el rendimiento de las fracciones de diesel (C<sub>12</sub>-20) y ceras (cuya conversión es completa en estas condiciones). Es relevante que la desactivación de este catalizador en 15 h es muy pequeña, de forma que el rendimiento de olefinas ligeras disminuye un 3% (hasta el 57%) en 7.5 h y se mantiene prácticamente constante hasta 15 h. Como consecuencia de la ligera desactivación, para 15 h el rendimiento de C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> es el 1.4% y el de ceras el 1%.

El catalizador β-75<sub>PCO</sub> es menos selectivo para la formación de olefinas. A tiempo cero el rendimiento de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> es en torno al 38%, similar al de la fracción de C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> no aromáticos (36%) y mayor a los rendimientos de aromáticos de un anillo y de alcanos ligeros, que son similares entre sí, en torno al 10%. La desactivación apenas incide en la disminución del rendimiento de olefinas en las primeras 7.5 h, pero es notable entre este tiempo y las 15 h, disminuyendo desde el 37.5% hasta el 25%. Es destacable el aumento del rendimiento de ceras, desde el 2% inicial hasta el 24% para 15 h. Por otro lado, por encima de 7.5 h el rendimiento mayoritario es el de los compuestos C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> no aromáticos, que para este tiempo es del 48% y que

disminuye hasta el 41% para 15 h, mientras que los rendimientos de alcanos ligeros y de aromáticos de un anillo disminuyen en 15 h desde el 9% hasta el 2% y desde el 11% al 3.5%, respectivamente.



**Figura 3.1.** Evolución con el tiempo de la conversión (a) y rendimiento de las fracciones de productos (b), para catalizadores de zeolitas con diferente estructura de microporos. Proceso PCO.

Con el catalizador Y-5<sub>PCO</sub>, a tiempo cero los productos mayoritarios son los C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> no aromáticos, con un rendimiento de 41%. Los rendimientos del resto de los productos son: olefinas ligeras, 27%; aromáticos de un anillo, 23%; alcanos C<sub>4</sub>, 9%; fracción C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, 10%; ceras, 1%. La desactivación de este catalizador es más acusada y da lugar a una notable disminución del rendimiento de olefinas, que es del 27% para 7.5 h y 19% para 15 h. También disminuye el rendimiento de alcanos C<sub>4</sub> y aromáticos de un anillo, mientras que los rendimientos de C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> y ceras aumentan.

Los resultados comentados ponen de manifiesto que la distribución de productos a tiempo cero y su evolución con el tiempo son muy diferentes para los tres catalizadores utilizados. La diferencia de los resultados puede explicarse directamente por la diferente severidad de la selectividad de forma de las tres zeolitas. Así la distribución de productos a tiempo cero se relaciona con el diferente avance de la reacción. En el catalizador de zeolita HZSM-5, con mayor severidad de la selectividad de forma, están limitadas estéricamente las reacciones secundarias de las olefinas ligeras (productos primarios del craqueo), que transcurren mediante mecanismos de oligomerización-craqueo y aromatización. Estas reacciones secundarias, que requieren intermedios voluminosos, son favorecidas por una estructura con mayores microporos (zeolita H $\beta$ ) y aún más cuando la zeolita tiene cajas en las intersecciones de los canales microporosos (zeolita HY). Esta elevada selectividad de olefinas ligeras de la zeolita HZSM-5 está bien establecida en la bibliografía para reacciones de craqueo.<sup>[23,24,36]</sup> La interpretación de los diferentes resultados de la desactivación requiere sin embargo el conocimiento de la evolución de las propiedades del catalizador y del mecanismo de formación del coque, aspectos a estudiar en los apartados siguientes.

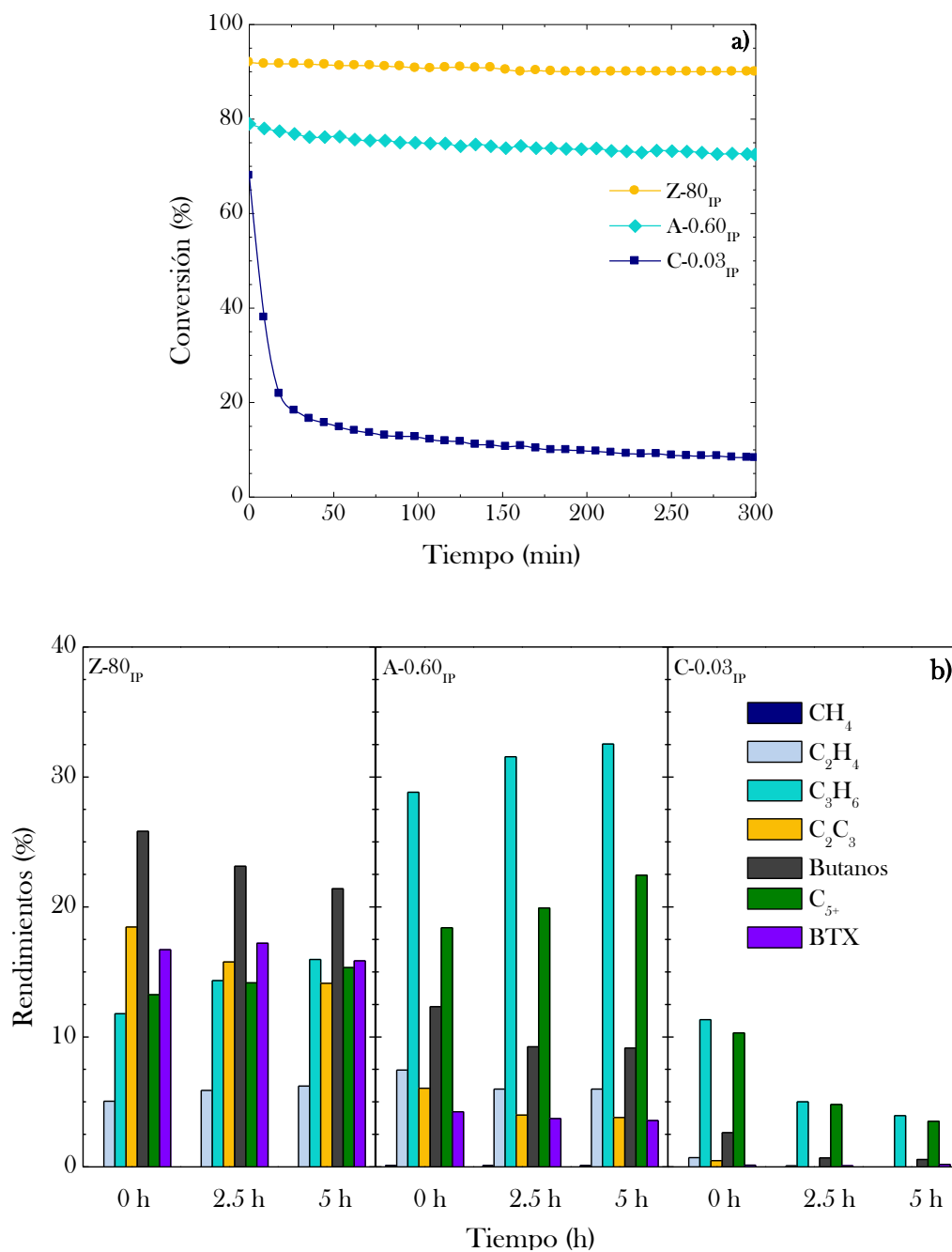
### 3.2.2. Intensificación de propileno (IP)

La evolución con el tiempo de la distribución de productos se ha cuantificado para las siguientes agrupaciones:<sup>[83,274]</sup> (i) metano; (ii) etileno; (iii) propileno; (iv) parafinas C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> (etano y propano); (v) butanos (isobutano y n-butano); (vi) hidrocarburos C<sub>5+</sub>; (vii) monoaromáticos (BTX).

En la Figura 3.2 se muestra la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de 1-buteno (Figura 3.2a) y de los rendimientos de las fracciones de productos (Figura 3.2b), para los tres catalizadores antes descritos, preparados con una zeolita HZSM-5 (Z-80<sub>IP</sub>), y silicoaluminofosfatos SAPO-18 (A-0.60<sub>IP</sub>) y SAPO-34 (C-0.03<sub>IP</sub>). La actividad de los catalizadores a tiempo cero es diferente, con un orden de la conversión de 1-buteno (Figura 3.2a): Z-80<sub>IP</sub> (92%) > A-0.60<sub>IP</sub> (79%) > C-0.03<sub>IP</sub> (68%).

El orden de la conversión a tiempo de reacción cero se explica<sup>[18]</sup> porque la limitación del mecanismo de oligomerización-craqueo y de condensación de las olefinas a aromáticos de la zeolita HZSM-5 (canales cristalinos de  $0.53 \times 0.56$  nm y  $0.51 \times 0.55$  nm) se agudiza para las estructuras de microporos del SAPO-18 (estructura AEI) y del SAPO-34 (estructura CHA); si bien los canales cristalinos de estos materiales conforman cajas en sus intersecciones de  $1.27 \times 1.16$  nm en el SAPO-18 y de  $1.27 \times 0.94$  nm en el SAPO-34. Este efecto de la estructura porosa es más importante que el de la acidez para explicar también la diferente distribución de productos a tiempo cero (Figura 3.2b) para el catalizador Z-80<sub>IP</sub> respecto a la correspondiente a los catalizadores A-0.60<sub>IP</sub> y C-0.03<sub>IP</sub>. A su vez se atribuye un notable papel a la diferente estructura de los microporos de la AEI y de la chabacita en la diferente distribución de productos para los catalizadores A-0.60<sub>IP</sub> y C-0.03<sub>IP</sub>, porque si bien la diferencia del tamaño de los canales cristalinos es pequeña (en ambos casos de  $0.38 \times 0.38$  nm) es diferente la orientación de los dobles anillos que conforman estos canales.<sup>[173,344]</sup> Por otro lado, cabe señalar la importancia de la severidad de la selectividad de forma de los tres catalizadores para evitar reacciones secundarias muy indeseables, como la formación de poliaromáticos y metano y para limitar la formación de hidrocarburos lineales C<sub>5+</sub> casi exclusivamente a los C<sub>8</sub>.

Debido a la diferente estructura de microporos, a tiempo cero el mayor rendimiento de propileno (29%) corresponde al catalizador A-0.60<sub>IP</sub>, siendo del 12% para el Z-80<sub>IP</sub> y del 11% para el C-0.03<sub>IP</sub> (Figura 3.2b). También es mayor con el catalizador A-0.60<sub>IP</sub> el rendimiento de BTX (16%). La selectividad de propileno a tiempo cero es mayor (45%) con el catalizador C-0.03<sub>IP</sub>, a lo que contribuye su mayor severidad de la selectividad de forma y su menor actividad, factores que atenúan el avance de la transformación por oligomerización-craqueo de las olefinas ligeras y en particular de la mayoritaria y más reactiva (el propileno).



**Figura 3.2.** Evolución con el tiempo de la conversión (a) y rendimiento de las fracciones de productos (b), para catalizadores con diferente estructura de microporos. Proceso IP.

La conversión del 1-buteno disminuye solo ligeramente con el tiempo para el catalizador Z-80<sub>IP</sub> (Figura 3.2a) mientras que el descenso es más acusado para el A-0.60<sub>IP</sub> y muy acusado para el C-0.03<sub>IP</sub>. Igualmente, es diferente la evolución con el tiempo de los rendimientos de las fracciones de productos (Figura 3.2b), con analogías para los catalizadores Z-80<sub>IP</sub> y A-0.60<sub>IP</sub> para los que al aumentar el tiempo aumenta el rendimiento de propileno y etileno, como consecuencia de que la desactivación implica un retroceso del avance de las reacciones secundarias de transformación de estas olefinas. Así, la disminución de las parafinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, formadas a partir de las olefinas por reacciones de transferencia de hidrógeno, da a entender que la desactivación afecta a estas reacciones, y el aumento de los hidrocarburos C<sub>5+</sub> indica la atenuación de las reacciones de craqueo, al igual que la disminución de la concentración de BTX indica la atenuación de las reacciones de condensación de olefinas. En consecuencia, en las condiciones estudiadas, para los catalizadores Z-80<sub>IP</sub> y A-0.60<sub>IP</sub> es favorecida selectivamente la formación de olefinas ligeras. Para el catalizador C-0.03<sub>IP</sub>, notablemente menos activo que los anteriores, la desactivación afecta también a la formación de propileno como producto primario, a la vez que a la oligomerización del 1-buteno alimentado y de las olefinas ligeras formadas, para formar hidrocarburos C<sub>5+</sub>.

Estas tendencias comentadas de la disminución con el tiempo de la conversión y de los rendimientos de productos guardan una estrecha relación con la diferente selectividad de forma de los materiales ácidos de los catalizadores. La estructura porosa de la zeolita HZSM-5 (con canales cristalinos de 0.53×0.56 nm y 0.51×0.55 nm) confirma su buen comportamiento para atenuar la desactivación, al igual que se ha comprobado en el Apartado 3.2.1 para el craqueo de poliolefinas, dado que el tamaño de poros no permite la formación de coque por condensación de aromáticos, lo que es factible sin embargo en las cajas que conforman las intersecciones de los otros dos catalizadores, de SAPO-18 y SAPO-34 (con canales de 0.30×0.38 nm). Estos resultados serán mejor explicados con la información de los siguientes Apartados.

### 3.3. DETERIORO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

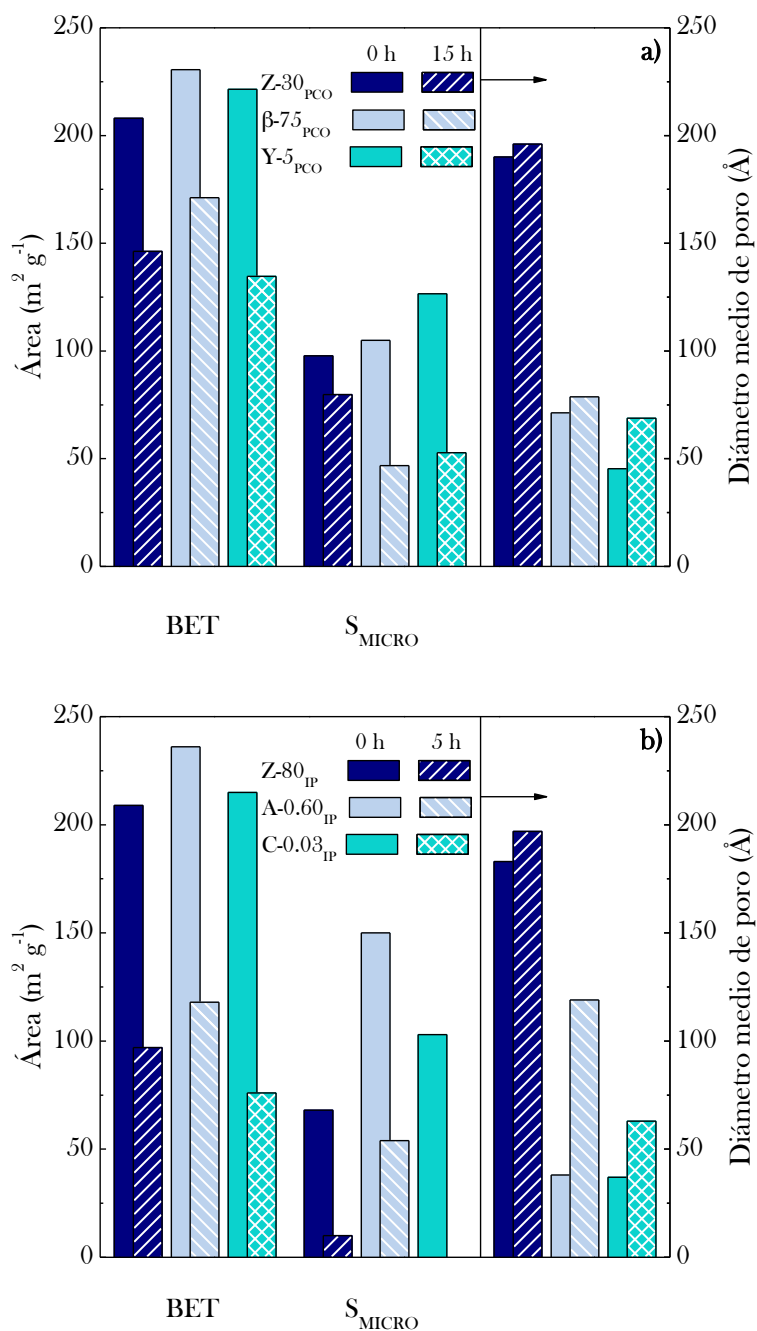
#### 3.3.1. Propiedades superficiales

Los resultados de las Figuras 3.3a (para el proceso PCO con el catalizador *in situ*) y 3.3b (IP) permiten comparar el deterioro de las propiedades (superficie específica BET, superficie de microporos y diámetro medio de poro) de los catalizadores frescos y utilizados en cada proceso durante 15 h (proceso PCO) y 5 h (IP).

En la Figura 3.3a se observa que los catalizadores Z-30<sub>PCO</sub> y  $\beta$ -75<sub>PCO</sub> utilizados (preparados con zeolita HZSM-5 y zeolita H $\beta$ , respectivamente) tienen un superficie específica BET que corresponde a una disminución relativa similar, del 29 y 27%, respecto a la de los catalizadores frescos. Sin embargo la disminución de la superficie de microporos es notablemente mayor (del 55%) en el catalizador  $\beta$ -75<sub>PCO</sub> respecto a la del catalizador Z-30<sub>PCO</sub> (18%). El bloqueo parcial de los microporos por coque tiene incidencia en el aumento del diámetro medio de poros, que aumenta.

El catalizador Y-5<sub>PCO</sub> (preparado con zeolita HY) es el que presenta una pérdida más acusada de las propiedades físicas en 15 h. La superficie específica disminuye el 39% (desde 221.5 hasta 135 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) y la disminución de la superficie de microporos es mayor (el 60%, desde 105 hasta 47 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), mientras que el diámetro medio de poro aumenta desde 45.4 hasta 68.8 Å.

Estos resultados del deterioro de las propiedades superficiales de los catalizadores y por tanto de la capacidad de acceso de los reactantes a los centros ácidos son acordes cualitativamente con el orden de disminución de la conversión y consiguiente disminución del avance de reacción, observados en el Apartado 3.2. La valoración de la relación entre los resultados cinéticos y de las propiedades del catalizador como cualitativa, es consecuencia de que la dificultad de acceso a los microporos del N<sub>2</sub> utilizado en el equipo de medida de las propiedades físicas a -175 °C será obviamente mayor que la del acceso de los reactantes a la temperatura de reacción, en la que el coque tendrá una capacidad de flujo, dependiente de su peso molecular y de la estructura porosa del catalizador. Esta capacidad de flujo estará facilitada por factores como: una estructura porosa tridimensional, por un elevado grado de entrecruzamiento de los canales cristalinos (lo que es característico de la zeolita HZSM-5) y por el caudal de N<sub>2</sub> (muy elevado en el proceso PCO).



**Figura 3.3.** Comparación del deterioro de las propiedades físicas de los catalizadores frescos y desactivados utilizados en los procesos PCO (a) e IP (b).



Los resultados para el proceso IP (Figura 3.b) también evidencian el deterioro de las propiedades físicas de los catalizadores, que es diferente para los tres catalizadores utilizados. La superficie específica del catalizador Z-80<sub>IP</sub> disminuye un 54% (desde 209 hasta 97 cm<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), disminuye algo menos (50%) la del A-0.60<sub>IP</sub>, y más (65%) la del C-0.03<sub>IP</sub>. La pérdida de la superficie de microporos sigue el mismo orden y es del 85%, 65% y 100% para los catalizadores Z-80<sub>IP</sub>, A-0.60<sub>IP</sub> y C-0.03<sub>IP</sub>, respectivamente. Además, el diámetro medio de poro en los tres catalizadores aumenta al bloquearse parcial o totalmente los microporos, desde 173 a 185 Å (aumento del 7%) para el catalizador Z-80<sub>IP</sub> y en mayor cuantía, desde 38 a 119 Å el A-0.60<sub>IP</sub> y desde 37 hasta 63 Å para el C-0.03<sub>IP</sub>. Destacan en estos resultados el aparente bloqueo total de los microporos de los dos SAPOs, mientras que en el catalizador de zeolita HZSM-5 (Z-80<sub>IP</sub>) además del bloqueo parcial de los microporos hay un bloqueo parcial de los mesoporos, correspondiente a una disminución del volumen de mesoporos desde 0.40 hasta 0.36 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>.

Estos resultados de deterioro de las propiedades superficiales de los catalizadores son también cualitativamente acordes con el orden de pérdida de actividad observado en el Apartado 3.2.

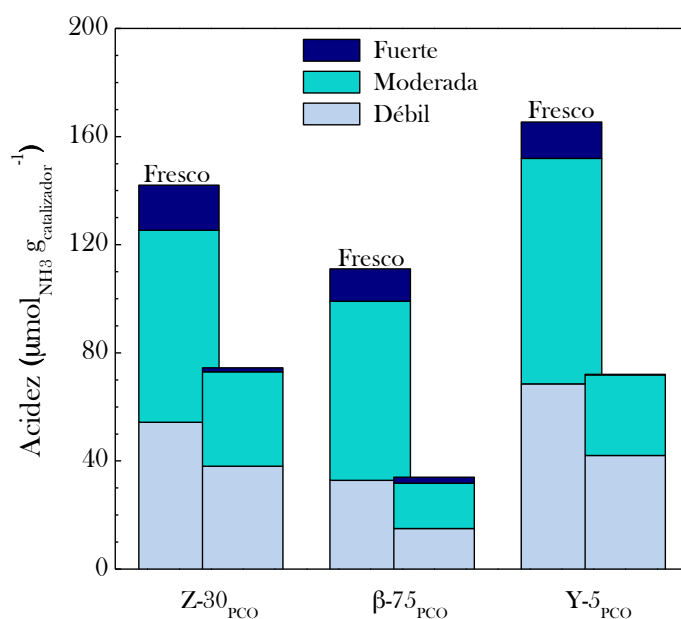
### 3.3.2. Acidez

En la Tabla 3.1 se han relacionado las propiedades que cuantifican la acidez (acidez total y fuerza ácida media) de los catalizadores frescos que se han utilizado en los procesos PCO e IP. Entre los catalizadores utilizados en el proceso PCO el Y-5<sub>PCO</sub> es el que tiene mayor acidez total (167 μmol<sub>NH3</sub> g<sub>catalizador</sub><sup>-1</sup>) y el β-75<sub>PCO</sub> es el de menor acidez (111 μmol<sub>NH3</sub> g<sub>catalizador</sub><sup>-1</sup>). La mayor fuerza ácida media (determinada por combinación de las medidas calorimétrica y termogravimétrica de la adsorción diferencial de NH<sub>3</sub>) corresponde al catalizador Z-30<sub>PCO</sub> (150 kJ mol<sub>NH3</sub><sup>-1</sup>). Para los catalizadores utilizados en el proceso IP, el catalizador más ácido es el Z-80<sub>IP</sub> (102 μmol<sub>NH3</sub> g<sub>catalizador</sub><sup>-1</sup>) y el de menor acidez el A-0.60<sub>IP</sub> (101 μmol<sub>NH3</sub> g<sub>catalizador</sub><sup>-1</sup>). En cuanto a fuerza ácida los tres catalizadores frescos tienen valores parecidos, en torno a 125 kJ mol<sub>NH3</sub><sup>-1</sup>.

Como consecuencia de la deposición de coque, disminuye la cantidad de centros ácidos accesibles de diferente fuerza ácida. Los resultados de la Figura 3.4 muestran este deterioro (por bloqueo de los centros o de los microporos que dan acceso a ellos) en el proceso PCO, de centros de tres niveles de fuerza ácida, determinados por deconvolución en tres picos de los perfiles TPD de NH<sub>3</sub>. Estos picos corresponden a áreas en los intervalos: 150-280 °C (acidez débil), 280-420 °C (moderada) y 420-550 °C (fuerte).

**Tabla 3.1.** Acidez total y fuerza ácida media de los catalizadores frescos con diferentes funciones ácidas utilizados en los procesos PCO e IP.

Catalizador	Acidez total ( $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ )	Fuerza ácida media ( $\text{kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$ )
Z-30 <sub>PCO</sub>	142	150
$\beta$ -75 <sub>PCO</sub>	111	115
Y-5 <sub>PCO</sub>	167	125
Z-80 <sub>IP</sub>	102	124
A-0.60 <sub>IP</sub>	101	123
C-0.03 <sub>IP</sub>	145	127



**Figura 3.4.** Comparación de tres niveles de fuerza ácida (fuerte, moderada y débil) para los catalizadores frescos y desactivados en el proceso PCO.

En los resultados destaca que el catalizador Z-30<sub>PCO</sub> tiene un menor deterioro de la acidez total (desde 142 hasta 73  $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ ), siendo el  $\beta$ -75<sub>PCO</sub> el que tiene un mayor deterioro (desde 111 hasta 32  $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ ) y el Y-5<sub>PCO</sub> tiene un comportamiento intermedio (desde 167 a 72  $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ ),

Además, se observa que en los tres catalizadores el bloqueo de los centros ácidos los afecta selectivamente en orden de mayor a menor acidez, lo que está relacionado con su actividad en las reacciones (oligomerización, ciclación, aromatización, condensación) de formación y evolución del coque.<sup>[197,213,309,345]</sup> Tampoco puede descartarse en la explicación de los resultados la atenuación de la acidez de los centros parcialmente bloqueados que se comportarán en la valoración como centros de menor fuerza ácida que la que tienen en el catalizador fresco. En cualquier caso, los centros fuertemente ácidos presentes en los catalizadores frescos son casi inexistentes en los catalizadores ya utilizados y la deposición de coque supone una homologación de la distribución de fuerza ácida de los tres catalizadores.

Al comparar estos resultados de deterioro de la acidez y también los de deterioro de las propiedades físicas superficiales (Apartado 3.3.1) con los de pérdida de actividad (Apartado 3.2), si bien el orden de desactivación (Y-5<sub>PCO</sub> >  $\beta$ -75<sub>PCO</sub> > Z-30<sub>PCO</sub>) es acorde con el deterioro de la propiedades, sin embargo la desactivación del catalizador Z-30<sub>PCO</sub> es muy inferior a la que cabría esperar. Esta diferencia debe atribuirse a la diferente naturaleza del coque sobre la zeolita HZSM-5 (como se analizará posteriormente) y a su menor capacidad de bloqueo de los poros en las condiciones de reacción, debido a las características de estos poros, como se ha hecho hincapié en el Apartado 3.3.1.

### 3.4. CONTENIDO Y COMPOSICIÓN DEL COQUE

La comprensión de la desactivación no puede realizarse exclusivamente en base al deterioro de las propiedades físicas y acidez superficial de los catalizadores, sino que requiere además el conocimiento de la naturaleza del coque. En este apartado se ha ahondado en este conocimiento, mediante la combinación de los resultados de un amplio abanico de técnicas analíticas descritas en el Apartado 1.4 y que se han aplicado a los catalizadores desactivados en los procesos PCO e IP (coque completo) y a la fracción del coque separado merced a su solubilidad en diclorometano.

#### 3.4.1. Características del coque completo

##### 3.4.1.1. Análisis TPO

En la Figura 3.5 se comparan las curvas de oxidación a temperatura programada (TPO) de combustión del coque en los catalizadores utilizados en el proceso PCO (Figura 3.5a, con secuencia de  $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) y en el proceso IP (Figura 3.5b, con secuencia de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ). En la Tabla 3.2 se muestran los correspondientes contenidos de coque (referidos al catalizador sin coque), así como la fracción másica del coque II (que quema a mayor temperatura) y las temperaturas de los picos de combustión de los dos coques. La fracción de cada coque se ha determinado mediante deconvolución de las curvas TPO en dos picos Gaussianos.

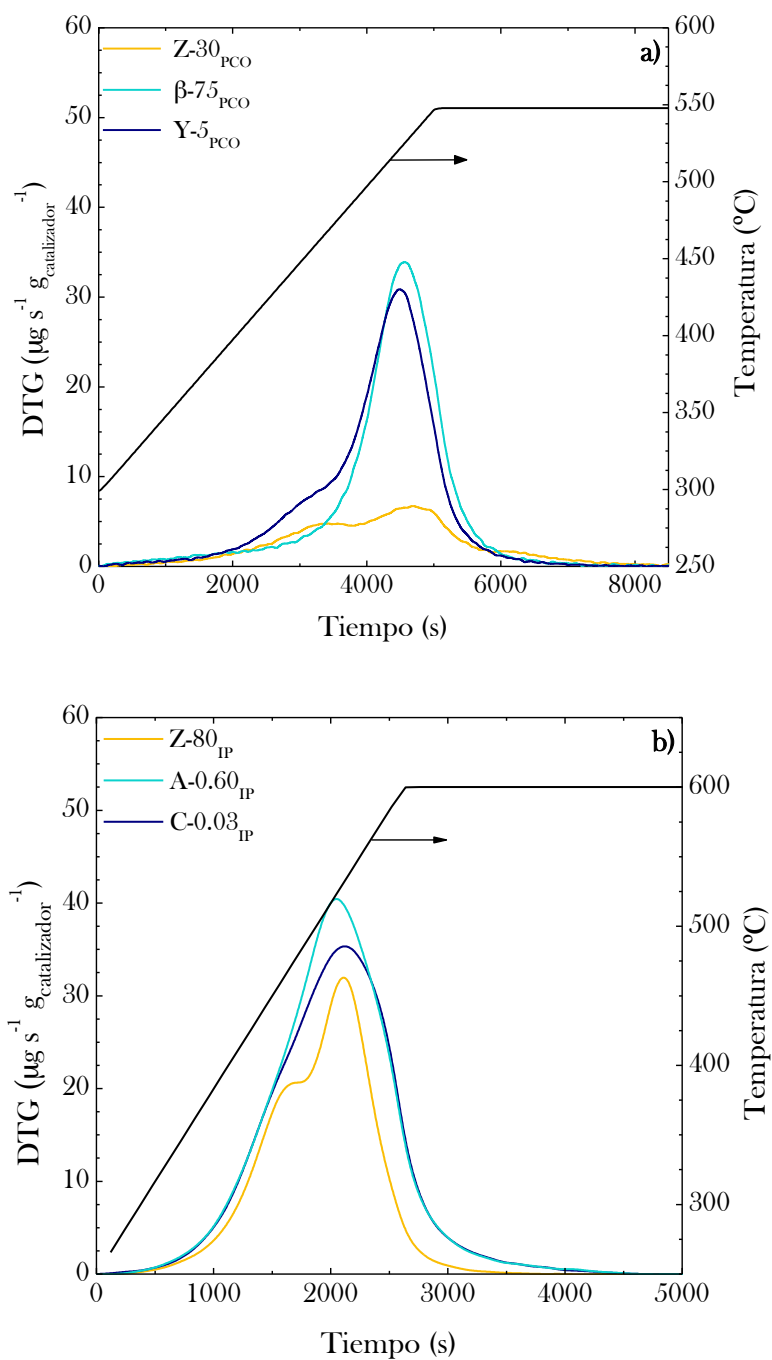
El catalizador Z-30<sub>PCO</sub> utilizado en el proceso PCO tiene un contenido de coque de  $0.019\text{ g}_{\text{coque}}\text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ , notablemente menor al de los otros catalizadores (Figura 3.5a) y en su perfil TPO se observan dos picos, con máximos en torno a  $470$  y  $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El perfil TPO del catalizador Y-5<sub>PCO</sub> presenta un hombro y un pico a menor temperatura,  $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que la del segundo pico para el catalizador Z-30<sub>PCO</sub>. Para el catalizador  $\beta$ -75<sub>PCO</sub> se aprecia solo este segundo pico a  $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En los perfiles TPO de los catalizadores utilizados en el proceso IP (Figura 3.5b), también se observan dos picos bien definidos para el catalizador preparado con zeolita HZSM-5 (Z-80<sub>IP</sub>), a temperaturas de  $485$  y  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . También el contenido de coque en este catalizador ( $0.027\text{ g}_{\text{coque}}\text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ ) es menor que los otros dos catalizadores ( $0.044$  y  $0.041\text{ g}_{\text{coque}}\text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$  para A-0.60<sub>IP</sub> y C-0.03<sub>IP</sub>, respectivamente), para los que sólo se identifica un pico amplio, con máximo en el intervalo  $520$ - $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La presencia de dos picos bien definidos en los catalizadores preparados con zeolita HZSM-5 (Z-30<sub>PCO</sub> y Z-80<sub>IP</sub>) permite cuantificar dos coques:<sup>[225]</sup> coque I, depositado en el exterior de los canales cristalinos de la zeolita (en los meso y macroporos de la matriz), que al quemarse fácilmente

da lugar al pico situado a menor temperatura; coque II, ubicado mayoritariamente en los canales cristalinos de zeolita y que quema a mayor temperatura. Esta ubicación del coque II permite atribuir su origen a reacciones secundarias de degradación de reactantes y/o productos de la reacción principal, catalizadas por los centros ácidos, y por tanto es un coque de origen catalítico. Cabe entender que este coque interno no es muy desarrollado, por las limitaciones estéricas de las reacciones de condensación de los precursores del coque en los canales cristalinos de la zeolita HZSM-5 y por la facilidad de flujo de estos precursores, que se desplazan parcialmente hacia el exterior de los cristales de zeolita, alojándose en la matriz externa donde se conforma el coque I.<sup>[153]</sup>

Por otro lado, el coque II retenido en los canales cristalinos tendrá una mayor capacidad potencial (dada su composición) de condensación hacia estructuras poliaromáticas, por la actividad de los centros ácidos, si bien esta condensación debe estar limitada estéricamente, mientras que en el coque I sucede lo contrario, al contar con espacio en los mesoporos para la formación de poliaromáticos, pero solo con la intervención de los centros ácidos externos de los cristales de zeolita. La mayor fracción de coque I (0.42 en el proceso PCO y 0.38 en el IP) en los catalizadores de zeolita HZSM-5 respecto a los otros catalizadores (Tabla 3.2) evidencia la capacidad de la zeolita HZSM-5 para evitar el bloqueo de los microporos merced a la facilidad de circulación de los componentes del coque catalítico hacia el exterior de los canales cristalinos.



**Figura 3.5.** Curvas TPO de combustión del coque depositado en los catalizadores con diferente estructura porosa utilizados en los procesos PCO (a) e IP (b).

**Tabla 3.2.** Contenido de coque, fracciones de los dos coques y temperaturas correspondientes a sus picos en las curvas TPO, de los catalizadores con diferente estructura porosa utilizados en los procesos PCO e IP.

Catalizador	$C_C$ ( $\text{g}_{\text{coque}} \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ )	$C_{C-I}/C_C$	$T_{C-I}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{C-II}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
PCO				
Z-30 <sub>PCO</sub>	0.019	0.42	473	530
$\beta$ -75 <sub>PCO</sub>	0.047	-	-	528
Y-5 <sub>PCO</sub>	0.048	0.24	474	525
IP				
Z-80 <sub>IP</sub>	0.027	0.38	485	550
A-0.60 <sub>IP</sub>	0.044	0.18	485	522
C-0.03 <sub>IP</sub>	0.041	0.12	485	550

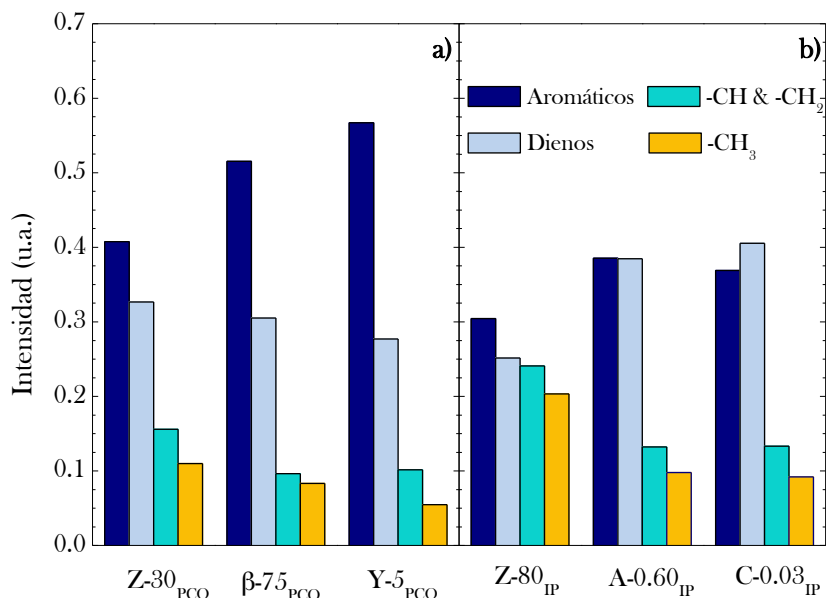
### 3.4.1.2. Espectroscopía FTIR

En la Figura 3.6 se muestran las fracciones de las intensidades de las bandas de vibración del espectro FTIR, para los catalizadores utilizados en los procesos PCO (Figura 3.6a) e IP (Figura 3.6b). Estas fracciones se han determinado mediante deconvolución de las bandas del espectro FTIR y las asignaciones de las bandas han sido:<sup>[141,213,241,277,281,346]</sup> aromáticos (tanto mono como poliaromáticos),  $1580 \text{ cm}^{-1}$  “banda del coque”; dienos,  $1610 \text{ cm}^{-1}$ ; cadenas de grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}$ ,  $2930 \text{ cm}^{-1}$ ; grupos terminales  $-\text{CH}_3$ ,  $2960 \text{ cm}^{-1}$ .

En el coque depositado en el proceso PCO (Figura 3.6a) es notable la presencia de aromáticos, cuya importancia en los catalizadores sigue el siguiente orden:  $\text{Y-5}_{\text{PCO}} > \beta\text{-75}_{\text{PCO}} > \text{Z-30}_{\text{PCO}}$ , que corresponde al mismo orden de contenido total de coque ( $0.048$ ,  $0.047$  y  $0.019 \text{ g}_{\text{coque}} \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ , respectivamente, Tabla 3.2). Por el contrario, el orden de la presencia de dienos es el opuesto. Por otro lado, el contenido de grupos alifáticos es similar en los catalizadores  $\text{Y-5}_{\text{PCO}}$  y  $\beta\text{-75}_{\text{PCO}}$  y notablemente mayor en el  $\text{Z-30}_{\text{PCO}}$ , poniendo de manifiesto que la estructura del coque en este catalizador de zeolita HZSM-5 es menos aromática, menos condensada y con mayor presencia de grupos terminales  $\text{CH}_3$ .

Esta comparación del desarrollo del coque depositado en el catalizador de zeolita HZSM-5 con los coques depositados en catalizadores de zeolita H $\beta$  y HY (con menor severidad de la selectividad de forma), se completa con la comparación de la Figura 3.6b, correspondiente al proceso IP, del coque

depositado en otro catalizador de zeolita HZSM-5 (Z-80<sub>IP</sub>) con coques depositados en catalizadores con funciones ácidas con mayor severidad de la selectividad de forma, como el SAPO-34 (C-0.03<sub>IP</sub>) y el SAPO-18 (A-0.60<sub>IP</sub>). Se observa que para este proceso también en el catalizador de zeolita HZSM-5 (Z-80<sub>IP</sub>) tienen mayor peso las especies no aromáticas (olefinas y alifáticos con grupos -CH, -CH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub>), mientras que en los otros catalizadores (con mayor contenido de coque total, Tabla 3.2) el coque tiene especies aromáticas y olefinicas en similar proporción (ligeramente mayor la presencia de dienos en el C-0.03<sub>IP</sub>) y con cadenas más cortas de grupos alifáticos (CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>). La presencia de estructuras aromáticas en los catalizadores C-0.03<sub>IP</sub> y A-0.60<sub>IP</sub> es justificada por la facilidad para la condensación de los precursores del coque en las cajas de las intersecciones del SAPO-34 y del SAPO-18, respectivamente. Por otro lado, atendiendo a que el coque del catalizador Z-80<sub>IP</sub> tiene dos fracciones identificadas con los perfiles TPO, puede establecerse la hipótesis de que el coque aromático, cuya formación en el interior de los canales cristalinos estará limitada estéricamente, esté parcialmente ubicado en el exterior de los canales cristalinos y que, por otro lado, tenga un limitado nivel de condensación.



**Figura 3.6.** Fracción de intensidades del espectro FTIR del coque depositado en los catalizadores utilizados en los procesos PCO (a) e IP (b).



### 3.4.1.3. Espectroscopía Raman

Para el análisis del coque resulta interesante la región del espectro Raman en el intervalo 1800-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Los resultados de las Figuras 3.7 y 3.8 corresponden a los catalizadores utilizados en los procesos PCO e IP, respectivamente, y se han obtenido por deconvolución del espectro en cinco picos Lorentzianos, con las siguientes asignaciones<sup>[40,288-291]</sup>: banda a 1250  $\text{cm}^{-1}$ , vibraciones de naturaleza alifática C-H ( $\nu_{C-H}$ ); 1350  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a estructuras aromáticas poco desarrolladas o banda D, que tiene dos bandas asociadas, denominadas  $D_2$  y  $D_3$ , a 1610 y 1450  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente; 1580  $\text{cm}^{-1}$ , denominada banda G, correspondiente a estructuras aromáticas condensadas ordenadas (o grafiticas). En la Tabla 3.3 se han relacionado la posición de la banda G ( $\text{cm}^{-1}$ ) con la anchura de dicha banda ( $W_G$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ), la relación de intensidades  $I_D/I_G$  y el valor del tamaño de las partículas de coque,  $L_a$  (nm).

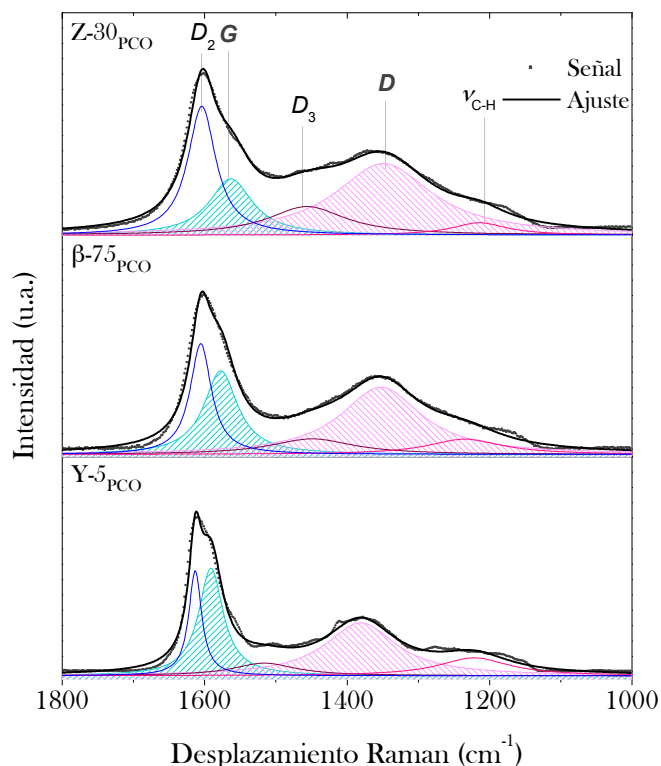
#### Proceso PCO

En la Figura 3.7 se observa una relación directa de la intensidad del espectro Raman con el tamaño de microporo de la zeolita ( $Z-30_{\text{PCO}} < \beta-75_{\text{PCO}} < Y-5_{\text{PCO}}$ ), de forma que aumentar este tamaño disminuye la intensidad del espectro Raman. Por otra parte, usando el diagrama de Ferrari y cols.<sup>[347]</sup>, con los valores de  $P_G$  y  $I_D/I_G$  (Tabla 3.3) pueden considerarse las partículas de coque con una estructura asimilable a estructuras grafiticas nanocristalinas.<sup>[287]</sup> Para materiales carbonosos de esta naturaleza, puede aplicarse la correlación de Ferrari-Robertson<sup>[284]</sup> que relaciona el tamaño del entorno del coque,  $L_a$  (equivalente a un tamaño de partícula) con la relación de las intensidades de las bandas D y G, ec. (1.25).

Los valores de  $I_D/I_G$  y de  $L_a$  (Tabla 3.3) ponen de manifiesto que el tamaño de partícula del coque aumenta al aumentar el tamaño de los microporos de la zeolita. Además, el hecho de que la relación  $I_D/I_G$  disminuya al aumentar el tamaño de partícula ( $L_a$ ) evidencia la naturaleza más condensada del coque y a lo que también contribuirá el mayor contenido de coque (Tabla 3.2). Asimismo, la presencia de cavidades en las intersecciones de los canales de la zeolita  $H\beta$  (de diámetro 1.39 nm) y de cajas en la zeolita  $HY$  (1.24 nm) contribuirá a una mayor cantidad y condensación del coque. Por otro lado, el hecho de que  $P_G$  se desplace hacia desplazamientos Raman más elevados cuando aumenta el tamaño de poro de la zeolita (en el orden:  $Y-5_{\text{PCO}} > \beta-75_{\text{PCO}} > Z-30_{\text{PCO}}$ ) indica que, la relación de hibridaciones  $sp^3/sp^2$  disminuye, lo que es acorde con una mayor condensación del coque.

También se ha estimado el tamaño de partícula del coque a partir de la anchura de la banda G ( $W_G$ ), mediante la ec. (1.26).<sup>[287,293]</sup> Los resultados

de La calculados, mostrados en la Tabla 3.3, ratifican el aumento del tamaño de partícula al aumentar el diámetro de los microporos de la zeolita.



**Figura 3.7.** Espectro Raman ( $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) de los catalizadores utilizados en el proceso PCO.

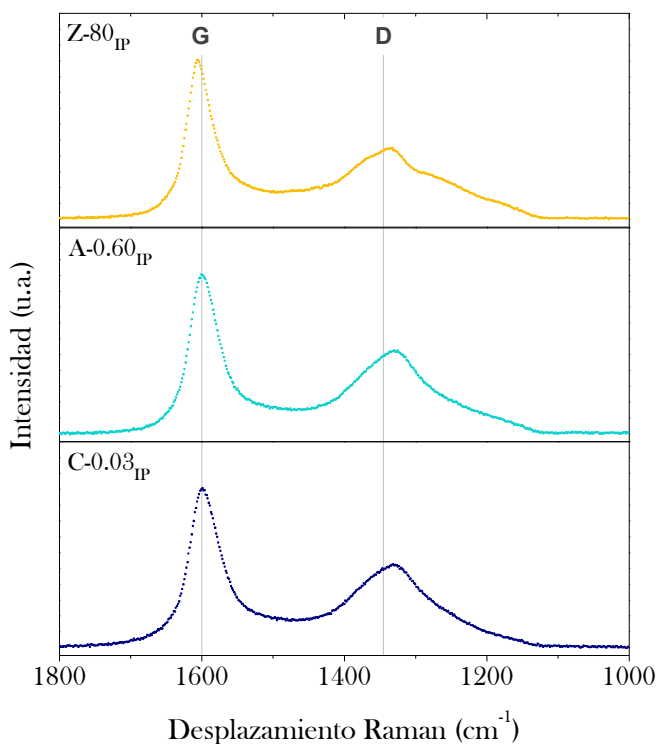
**Tabla 3.3.** Parámetros de espectroscopía Raman (posición y anchura de la banda G, relación de las intensidades de las bandas D y G y tamaño de partícula de coque) para los catalizadores desactivados en el proceso PCO.

Catalizador	$P_G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$W_G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$La^*$ (nm)	$I_D/I_G$	$La^{**}$ (nm)
Z-30 <sub>PCO</sub>	1588	73.3	2.28	2.85	1.03
B-75 <sub>PCO</sub>	1590	57.3	1.87	1.93	1.07
Y-5 <sub>PCO</sub>	1599	41.7	1.61	1.43	1.13

\*Calculada con la ec. (1.25). \*\* Calculada con la ec. (1.26).

*Proceso IP*

La Figura 3.8 muestra los espectros Raman del coque depositado sobre catalizadores utilizados en el proceso IP, y los parámetros característicos de estos espectros se han relacionado en la Tabla 3.4.



**Figura 3.8.** Espectro Raman ( $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) de los catalizadores utilizados en el proceso IP.

Se observa que a medida que disminuye el tamaño de poro ( $Z\text{-}80_{IP} > A\text{-}0.60_{IP} = C\text{-}0.03_{IP}$ ) la posición de la banda G se desplaza a un valor menor, aumenta su anchura y disminuye la relación  $I_D/I_G$ . Todos estos resultados indican que el tamaño de partícula del coque disminuye al disminuir el tamaño de poro y por tanto, en este proceso el mayor tamaño de las partículas de coque se obtiene en el catalizador de zeolita HZSM-5 ( $Z\text{-}80_{IP}$ ). Por otro lado, estos resultados indican que existe una mayor ordenación cristalina en el coque depositado en el catalizador  $Z\text{-}80_{IP}$ , que se puede considerar constituido por nano-cristales carbonosos, con tamaño de partícula superiores a los de coque depositado en los catalizadores  $A\text{-}0.60_{IP}$  y  $C\text{-}0.03_{IP}$ , que es más amorfo y menos condensado. En este sentido, el coque

depositado en el catalizador de SAPO-18 (A-0.60<sub>IP</sub>) tiene una composición intermedia, aunque próxima al depositado en el de SAPO-34 (C-0.03<sub>IP</sub>), lo que es atribuible a las ligeras diferencias estructurales entre ambos materiales, como se explica en el Apartado 1.2.

**Tabla 3.4.** Parámetros de espectroscopía Raman (posición y anchura de la banda G, relación de las intensidades de las bandas D y G y tamaño de partícula de coque) para los catalizadores desactivados en el proceso IP.

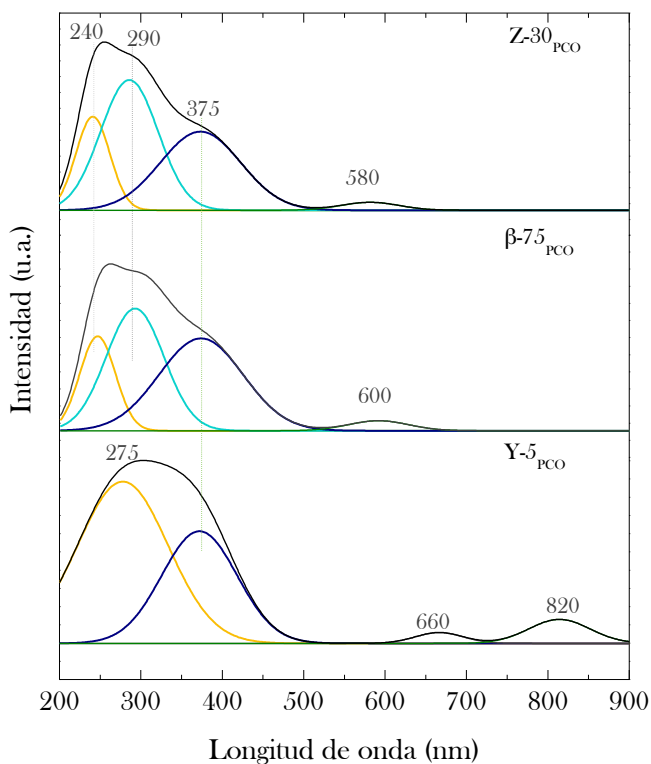
Catalizador	P <sub>G</sub> (cm <sup>-1</sup> )	W <sub>G</sub> (cm <sup>-1</sup> )	La* (nm)	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	La** (nm)
Z-80 <sub>IP</sub>	1601.3	44.9	1.89	1.97	1.12
A-0.60 <sub>IP</sub>	1595.2	48.4	1.65	1.57	1.10
C-0.03 <sub>IP</sub>	1594.3	53.4	1.65	1.50	1.09

\*Calculada con la ec. (1.25). \*\* Calculada con la ec. (1.26).

#### 3.4.1.4. Espectroscopía UV-vis

En la Figura 3.9 se muestra el espectro UV-vis de los catalizadores utilizados en el proceso PCO. Si bien las bandas del catalizador se superponen con las del coque en la región 240-290 nm, para los tres catalizadores se observan amplias bandas, correspondientes a un coque heterogéneo y que se han deconvolucionado con los resultados de la Tabla 3.5.<sup>[287,293,348]</sup> La banda a 375 nm se atribuye a dobles enlaces conjugados y aromáticos policondensados con más de cuatro anillos aromáticos<sup>[279]</sup> y se observa que aumenta en intensidad al aumentar el tamaño de poro de la zeolita (Y-5<sub>PCO</sub> > β-75<sub>PCO</sub> > Z-30<sub>PCO</sub>) a la vez que se desplaza a mayor longitud de onda, lo que indica una mayor condensación de los aromáticos. Además, se identifican las bandas características de estructuras poliaromáticas a 580, 600 y 820 nm<sup>[295,349-351]</sup> para los catalizadores Z-30<sub>PCO</sub>, β-75<sub>PCO</sub> e Y-5<sub>PCO</sub>, respectivamente, lo que indica una mayor nivel de condensación de los aromáticos al aumentar el tamaño de microporo.<sup>[351,352]</sup>

Estos resultados están de acuerdo con las tendencias observadas con los resultados de espectroscopía FTIR (Figura 3.6) y espectroscopía Raman (Figura 3.7), ratificando la consideración de que el aumento del tamaño de poro y en particular, la existencia de cavidades en las intersecciones, favorece el desarrollo del coque hacia estructuras poliaromáticas condensadas.



**Figura 3.9.** Espectro UV-vis de los catalizadores utilizados en el proceso PCO.

**Tabla 3.5.** Fracciones de las intensidades de las bandas del espectro de UV-vis para los catalizadores utilizados en el proceso PCO.

Banda	Z-30 <sub>PCO</sub>	$\beta$ -75 <sub>PCO</sub>	Y-5 <sub>PCO</sub>
240-290 nm	0.55	0.55	0.48
375	0.38	0.38	0.44
580	0.03	-	-
600	-	0.03	-
660	-	-	0.02
820	-	-	0.06

### 3.4.1.5. Espectroscopía RMN

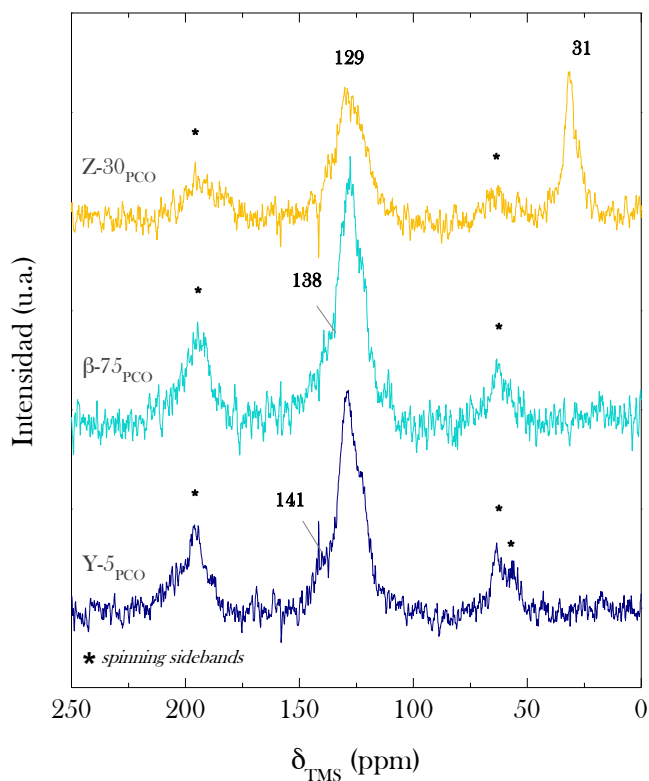
Atendiendo a la bibliografía, pueden hacerse las siguientes asignaciones de las bandas del espectro RMN de  $^{13}\text{C}$ :<sup>[274,280,291]</sup> 10-14 ppm, grupos terminales  $-\text{CH}_3$ ; 18-22 ppm, cadenas de  $-\text{CH}_2$ ; 28-32 ppm, grupos  $-\text{CH}$ ; 129 ppm, estructuras aromáticas; 138 y 142 ppm, estructuras poliaromáticas condensadas.

#### *Proceso PCO*

En la Figura 3.10 se muestra el espectro para los catalizadores utilizados en el proceso PCO y en la Tabla 3.6 se han relacionado las contribuciones de las bandas correspondientes a cada grupo funcional, obtenidas mediante deconvolución del espectro. Para el catalizador Z-30<sub>PCO</sub> se observan dos bandas, a 31 y 129 ppm, asociadas a grupos alifáticos y aromáticos, respectivamente,<sup>[40,141,225,280,291,353-355]</sup> mientras que para los otros dos catalizadores ( $\beta$ -75<sub>PCO</sub> e Y-5<sub>PCO</sub>) la única banda nítida es la correspondiente a 129 ppm. Las bandas marcadas con un asterisco en la Figura 3.10 corresponden a *spinning sidebands* (no asociadas a ningún grupo funcional) y se encuentran simétricamente posicionadas.

Estos resultados permiten atribuir al coque en el catalizador Z-30<sub>PCO</sub> una naturaleza mixta, alifática y aromática, con una contribución del 34% de compuestos alifáticos. El hombro a 20 ppm puede atribuirse a grupos  $-\text{CH}_3$ , y la banda a 31 ppm a grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}$ . Por el contrario, el coque en los catalizadores  $\beta$ -75<sub>PCO</sub> y Y-5<sub>PCO</sub> es mayoritariamente aromático, y para ambos se observa un hombro (a 138 ppm para el  $\beta$ -75<sub>PCO</sub> y 141 ppm para el Y-5<sub>PCO</sub>) que indica un mayor nivel de condensación de los aromáticos, atribuible a la presencia de poliaromáticos. Cabe apuntar que este nivel de condensación es por tanto mayor al aumentar el tamaño de los microporos de la zeolita.

Comparando estos resultados con los obtenidos mediante TPO (Figura 3.5), con ambas técnicas se han identificado dos coques en el catalizador Z-30<sub>PCO</sub>, con dos picos en el TPO correspondientes presumiblemente a las bandas en el RMN de  $^{13}\text{C}$  a 31 y 129 ppm, que indican la presencia de dos niveles de desarrollo del coque en el TPO y a componentes alifáticos y aromáticos, respectivamente, en el RMN. Por otro lado, para los catalizadores  $\beta$ -75<sub>PCO</sub> e Y-5<sub>PCO</sub> se ha observado un único pico en la TPO y una sola banda en espectro RMN de  $^{13}\text{C}$ , en posiciones en ambos casos que evidencian el carácter mayoritariamente aromático del coque.



**Figura 3.10.** Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  de los catalizadores utilizados en el proceso PCO.

**Tabla 3.6.** Fracciones de las intensidades de las bandas del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para los catalizadores utilizados en el proceso PCO.

Banda	Asignación	Z-30 <sub>PCO</sub>	$\beta$ -75 <sub>PCO</sub>	Y-5 <sub>PCO</sub>
28-32 ppm	-CH	0.342	0.000	0.000
129 ppm	-C $\Omega$ H	0.658	0.903	0.915
138 ppm	-CP $\Omega$ H	0.000	0.097	0.000
141 ppm	-CP $\Omega$ H	0.000	0.000	0.085

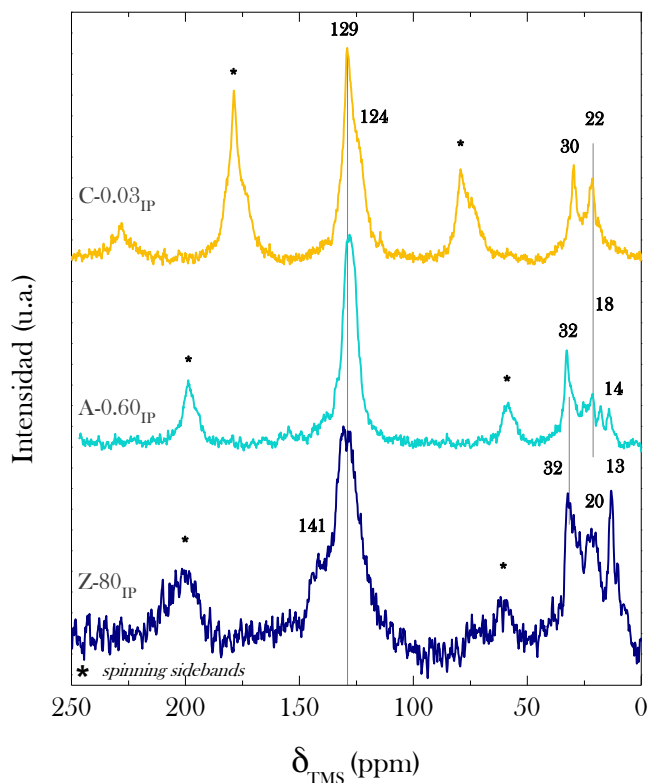
\* $\Omega$  aromáticos

### *Proceso IP*

En la Figura 3.11 y en la Tabla 3.7 se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  y los valores de intensidades relativas de las bandas determinados por deconvolución, respectivamente, para los catalizadores utilizados en el proceso IP. La diferencia de los resultados al comparar el coque sobre dos catalizadores de zeolita HZSM-5 (Z-80<sub>IP</sub> utilizado en el proceso IP y Z-30<sub>PCO</sub> utilizado en el PCO) pone de manifiesto el efecto de la naturaleza de los precursores del coque (reactantes y/o productos de la reacción principal) y de las condiciones de reacción en la composición del coque y el interés de la técnica de análisis para comprobar estas diferencias. Además, ahora se compara el coque depositado en un catalizador de zeolita HZSM-5 con los depositados en otros catalizadores ácidos (de SAPO-34 y SAPO-18) con mayor severidad de la selectividad de forma.

En el espectro de la Figura 3.11 se observa para el catalizador Z-80<sub>IP</sub> una extensa región correspondiente a la presencia de cadenas alifáticas, con bandas a 13, 20 y 32 ppm, que representan el 40% del coque. El resto del coque es aromático y da lugar a una banda a 129 ppm, que tiene una notable amplitud (aproximadamente de 40 ppm), lo que indica que tiene una composición muy heterogénea. En los catalizadores A-0.60<sub>IP</sub> y C-0.03<sub>IP</sub> las bandas en la región 10-35 pm correspondientes a las cadenas alifáticas son menores y la banda de los compuestos aromáticos (129 ppm) es más estrecha (amplitud de 20 ppm) que la del catalizador Z-80<sub>IP</sub>. En consecuencia, el contenido de estructuras aromáticas en estos dos catalizadores es mayor (el 70% en el A-0.60<sub>IP</sub> y el 72% en el C-0.03<sub>IP</sub>), y las estructuras aromáticas son menos condensadas que la del catalizador Z-80<sub>IP</sub>, lo que es atribuible bien a las limitaciones estéricas en los microporos del SAPO-18 y SAPO-34 o lo que es más factible, a la dificultad de flujo de los precursores del coque hacia el exterior de los cristales, que es donde realmente tiene el coque una gran capacidad de condensación hacia estructuras poliaromáticas, sin limitaciones estéricas.





**Figura 3.11.** Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  de los catalizadores utilizados en el proceso IP.

**Tabla 3.7.** Fracciones de las intensidades de las bandas del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para los catalizadores utilizados en el proceso IP.

Banda	Asignación	Z-80 <sub>IP</sub>	A-0.60 <sub>IP</sub>	C-0.03 <sub>IP</sub>
10-14 ppm	-CH <sub>3</sub>	0.079	0.016	0.015
18-22 ppm	-CH <sub>2</sub>	0.176	0.155	0.146
28-32 ppm	-CH	0.145	0.128	0.119
129 ppm	-CΩH	0.545	0.701	0.719
141 ppm	-CPΩH	0.054	0.000	0.000

\*Ω aromáticos

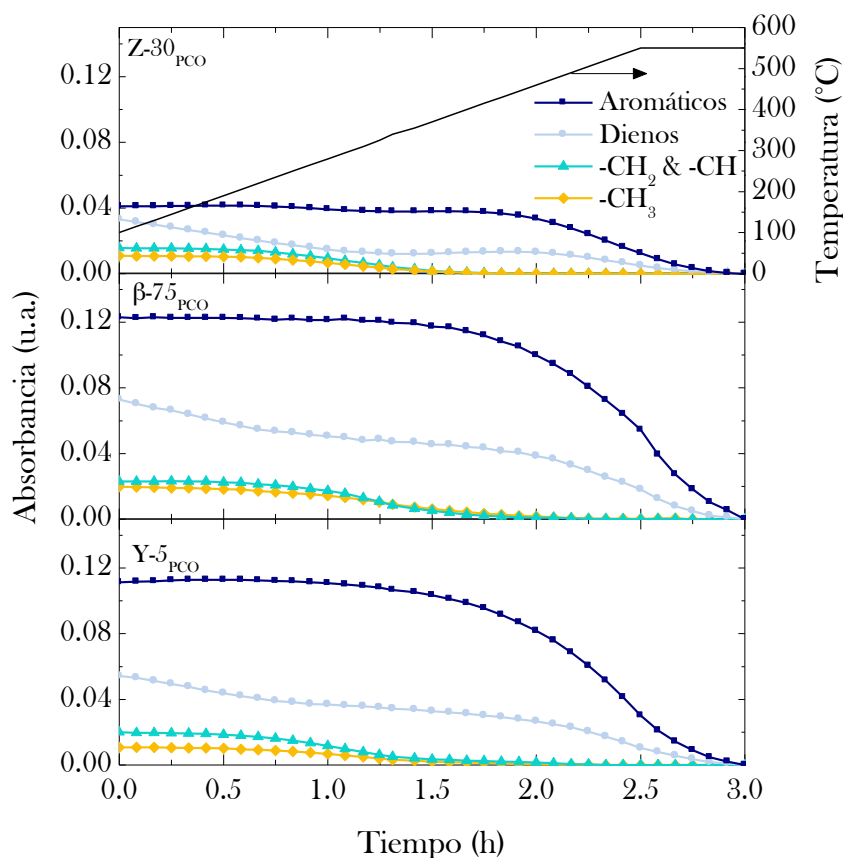
De acuerdo con estos resultados, el coque depositado en los procesos PCO e IP en los catalizadores preparados con zeolitas HZSM-5 tiene una naturaleza heterogénea, con estructuras alifáticas y aromáticas y con capacidad de formación de poliaromáticos en el proceso IP. Sin embargo en los catalizadores de zeolita HY y H $\beta$  utilizados en el proceso PCO el coque está constituido principalmente por especies aromáticas. La naturaleza heterogénea del coque también se observa en el depositado en el proceso IP en los catalizadores de SAPOs, aunque es menor la presencia de alifáticos al ser mayoritaria la de aromáticos, y no se observa la presencia de poliaromáticos.

#### 3.4.1.6. Espectroscopía FTIR-TPO

Como se ha explicado en el Apartado 1.4, la integración de estas dos técnicas permite determinar la naturaleza del coque<sup>[356]</sup> y la evolución *in situ* durante su combustión de las bandas de FTIR características de la composición.<sup>[154,282]</sup>

#### *Proceso PCO*

Los resultados de la Figura 3.12 corresponden a la evolución con el tiempo de las bandas de FTIR durante el análisis TPO (con la secuencia T-t que se muestra en la Figura) de los catalizadores utilizados en el proceso PCO. El destacable que la composición del coque remanente va evolucionando, como consecuencia de la combustión selectiva de sus componentes. Así, desaparecen a baja temperatura las bandas del espectro correspondientes a las cadenas alifáticas (con grupos -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub> y -CH) que se encuentran en la región del espectro del intervalo 2955-2855 cm<sup>-1</sup>, mientras que las bandas características de dienos (1610 cm<sup>-1</sup>) y poliaromáticos (1580 cm<sup>-1</sup>) desaparecen a mayor temperatura, la segunda a 460-520 °C. Es destacable que para el catalizador Z-30<sub>PCO</sub> (con un coque más heterogéneo y con mayor fracción de alifáticos), en paralelo a la desaparición de la banda de alifáticos, se mantiene constante o incluso crecen ligeramente las bandas de dienos y de poliaromáticos, lo que indica que el coque remanente sufre un proceso de deshidrogenación y condensación. Esta capacidad de envejecimiento del coque depositado en la zeolita HZSM-5 se ha estudiado en la bibliografía por su interés para la regeneración, poniéndose de manifiesto la necesidad de una etapa de envejecimiento para conseguir la reproducibilidad en la siguiente etapa de combustión del coque.<sup>[241,242,291]</sup>



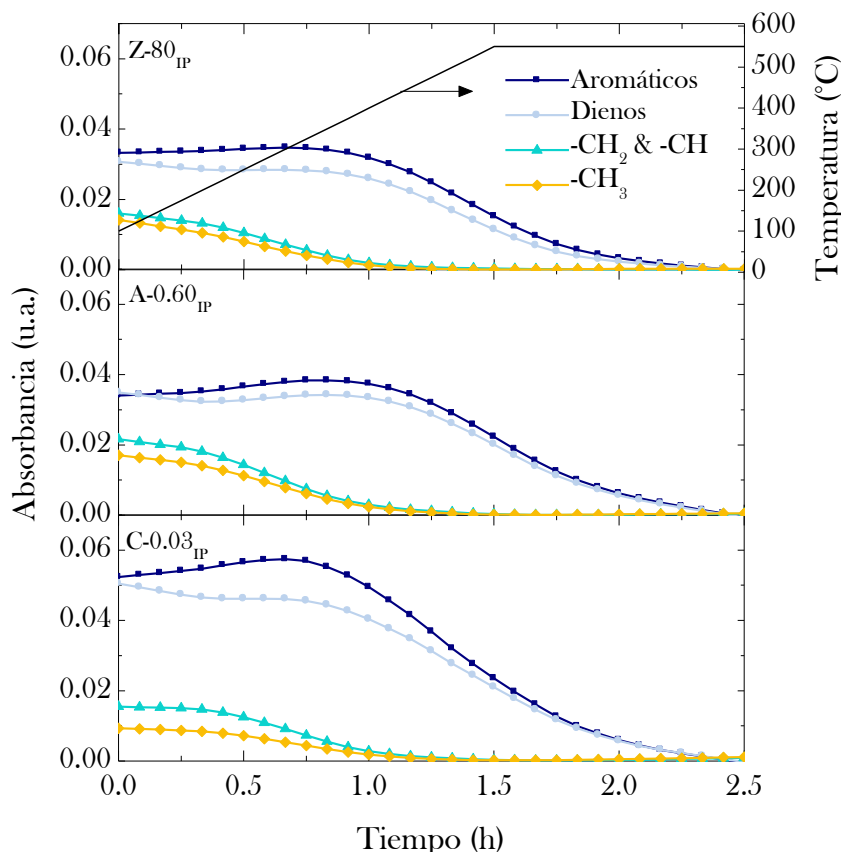
**Figura 3.12.** Evolución con el tiempo de combustión de la intensidad de las bandas del espectro FTIR del coque depositado en los catalizadores utilizados en el proceso PCO.

### Proceso IP

Los resultados FTIR-TPO para los catalizadores utilizados en el proceso IP se muestran en la Figura 3.13. Los resultados son cualitativamente similares a los del proceso PCO (Figura 3.12), si bien con dos diferencias: (i) las intensidades de las bandas de absorbancia son ahora menores y; (ii) para los catalizadores de SAPOs son más próximas las intensidades de las bandas de los dienos y de los poliaromáticos.

Se observa que la combustión de los grupos alifáticos terminales  $-CH_3$  se produce a  $260\text{ }^\circ\text{C}$ , la de cadenas compuestas por grupos  $-CH_2$  y  $-CH$  a

280 °C, y la combustión de alifáticos es completa en el intervalo 300-400 °C. Para los compuestos con menor relación H/C, dienos y poliaromáticos, la región de combustión es 460-520 °C, siendo más significativa a 480 y 505 °C, respectivamente. La regeneración completa del catalizador se produce en torno a 550 °C, siendo los catalizadores de SAPOs (A-0.60<sub>IP</sub> y C-0.03<sub>IP</sub>) los que necesitan más tiempo o mayor temperatura para su completa combustión.



**Figura 3.13.** Evolución con el tiempo de combustión de la intensidad de las bandas del espectro FTIR del coque depositado en los catalizadores utilizados en el proceso IP.

Por otro lado, debe observarse que la temperatura correspondiente a la combustión de las diferentes fracciones es ligeramente inferior a la observada en el análisis TPO (Figura 3.5), lo que puede explicarse porque el

catalizador no ha sido sometido aquí al barrido previo del análisis TPO, en el cual tiene lugar un notable envejecimiento del coque, que aumenta la temperatura de combustión, de forma que para la combustión completa de la fracción de coque desarrollado y previamente envejecido, se requiere una temperatura en torno a 550 °C, que es la habitual para la regeneración completa de los catalizadores de zeolita HZSM-5 en los procesos de producción de olefinas desde metanol y etanol.<sup>[194,243,357]</sup>

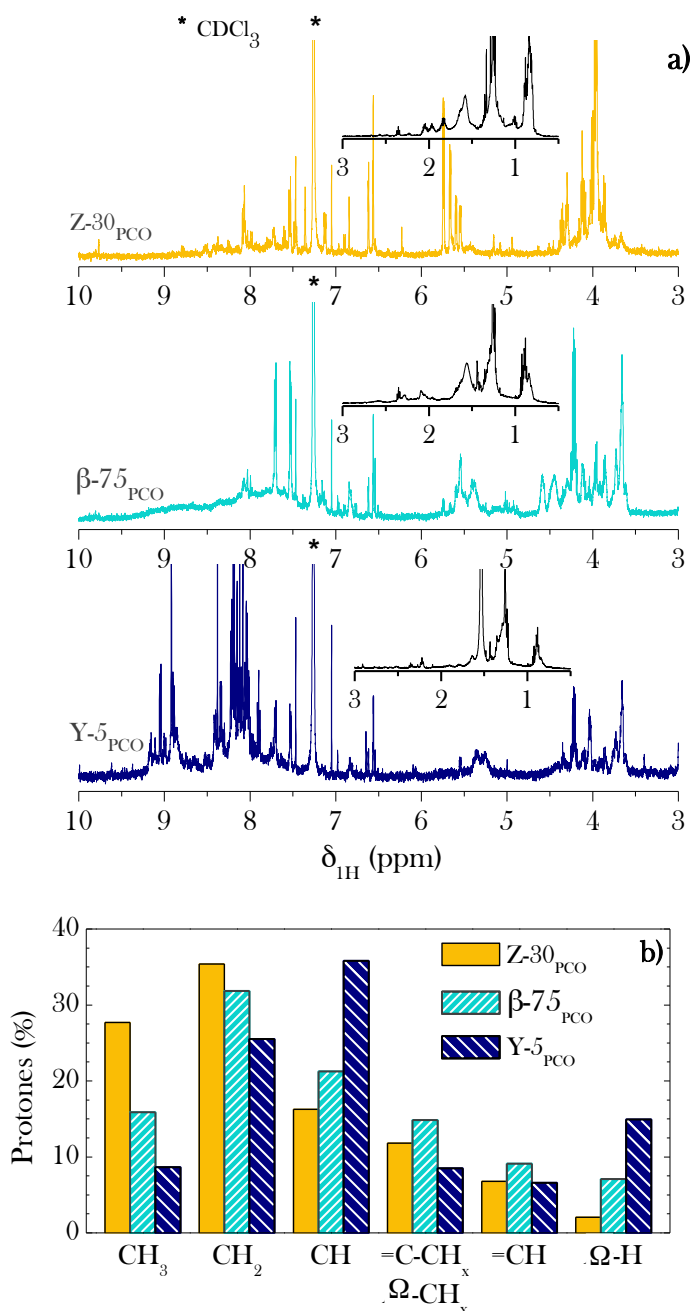
### 3.4.2. Características del coque soluble

Se ha estudiado la composición del coque depositado en los catalizadores desactivados en el proceso PCO, analizando la fracción del coque que es disuelta en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, siguiendo dos estrategias<sup>[197,224]</sup>: (i) la extracción directa, utilizando un extractor Soxhlet, y; (ii) la disgregación de la matriz del catalizador seguida por la extracción (Apartado 1.4). El producto se ha concentrado primero y después se ha analizado mediante GC×MS y RMN de <sup>1</sup>H. Con la extracción directa, la cantidad de coque extraído resultó ser menor del 1% en peso del coque total depositado sobre el catalizador, como consecuencia de que incluso el coque externo a los canales cristalinos de las zeolitas está fuertemente retenido en los meso y macroporos de la matriz de bentonita y alúmina. La disgregación de la estructura del catalizador utilizando una solución de HF, permitió disolver una notable contenido de coque (presumiblemente tanto externo a los cristales de zeolita como interno), permaneciendo insoluble el 20-30% del coque total.

En la Figura 3.14a se muestran los espectros de RMN de <sup>1</sup>H del coque extraído correspondiente a los diferentes catalizadores y en la Tabla 3.8 las asignaciones de las bandas a los grupos funcionales.<sup>[154,215,280,358]</sup> Al comparar los espectros para los tres catalizadores, se observa que al aumentar el tamaño de poro de la zeolita, el desplazamiento químico de los protones aromáticos se desplaza hacia valores más altos. Este resultado indica un mayor contenido y condensación de especies aromáticas en el coque extraído del catalizador Y-5<sub>PCO</sub> desactivado, lo que es acorde con los resultados de otras técnicas antes explicados.

La comparación del rendimiento normalizado de la población de protones en el coque soluble (Figura 3.14b), obtenido por integración de los picos, ilustra sobre la diferente composición del coque soluble de los tres catalizadores, poniendo de manifiesto que el extraído del catalizador Z-30<sub>PCO</sub> tiene más grupos de protones -CH<sub>3</sub> y -CH<sub>2</sub>. El extraído del β-75<sub>PCO</sub> tiene mayor abundancia de protones de grupos olefínicos conjugados y no conjugados (dienos), mientras que el extraído del Y-5<sub>PCO</sub> registra la mayor

concentración de protones en la región de aromáticos y grupos -CH (nafténicos o compuestos alifáticos ramificados).



**Figura 3.14.** Espectro RMN de  $^1\text{H}$  del coque soluble extraído (a) y fracción de protones en los diferentes grupos funcionales del coque (b) de los catalizadores utilizados en el proceso PCO.

**Tabla 3.8.** Asignación de las bandas del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a los grupos funcionales del coque.<sup>[215]</sup>

Banda	Asignación
0-1.1 ppm	-CH <sub>3</sub>
1.1-1.4 ppm	-CH <sub>2</sub>
1.4-1.7 ppm	-CH
1.7-3.5 ppm	=C-CH <sub>x</sub> ; Ω-CH
4-6.6 ppm	=CH
6.6-10 ppm	Ω-H

\*Ω aromáticos

Una información definitiva sobre la composición del coque soluble se ha obtenido mediante análisis GC×MS, que ha permitido identificar los componentes aromáticos individuales, que corresponden a las familias mostradas en la Tabla 3.9. El coque extraído del catalizador Z-30<sub>PCO</sub> está compuesto mayoritariamente por aromáticos de un anillo y con ramificaciones de dos o más cadenas alifáticas (familia I). Además se han encontrado trazas de nafténicos sustituidos (familia II) y de antracenos y fenantrenos (familia III). En el coque del catalizador β-75<sub>PCO</sub> se han identificado compuestos de las familias I y II (en particular, acenafteno), si bien son mayoritarios los de las familias III y IV con sustitución alifática (fenantreno, benzoantraceno y pireno). Además, se han detectado pequeñas cantidades de benzopireno y perileno (familia V). El coque extraído del catalizador Y-5<sub>PCO</sub> está constituido mayoritariamente por moléculas de las familias IV y V (binaftaleno y benzopirenos), aunque también se ha detectado la presencia de moléculas más ligeras y más pesadas (familia VI), principalmente fluoreno, perilenos y coroneno.

Estos resultados del coque soluble, con una fracción de aromáticos de mayor peso molecular al aumentar el tamaño de poro de la zeolita, son acordes con los resultados de espectroscopía FTIR (Figura 3.6a) y de UV-vis (Figura 3.9).

**Tabla 3.9.** Familias de aromáticos con mayor presencia en el coque extraído de los catalizadores utilizados en el proceso PCO.

Familia	Moléculas		
I			
II			
III			
IV			
V			
VI			



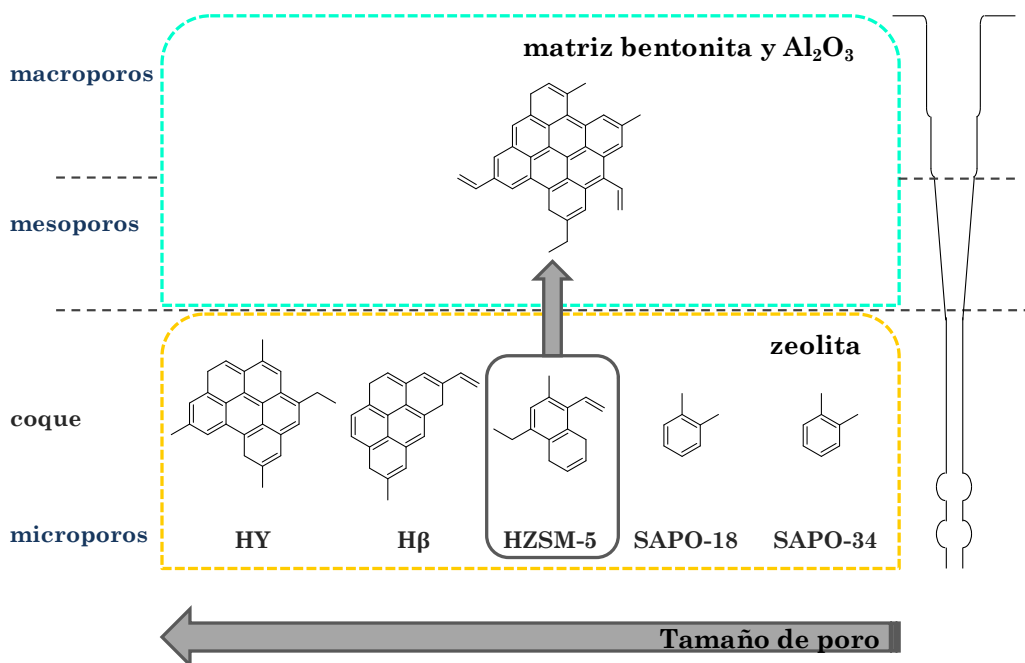
### 3.5. DISCUSIÓN SOBRE LA EVOLUCIÓN DEL COQUE EN LA ESTRUCTURA POROSA

Los resultados de los apartados anteriores ponen de manifiesto que la composición del coque sobre catalizadores preparados con materiales ácidos cristalinos depende de la severidad de la selectividad de forma de los microporos, que albergan los centros ácidos del catalizador y que activan los mecanismos de formación del coque. Esta estructura de los microporos (tamaño de poro, frecuencia del entrecruzamiento de los canales) es responsable de la capacidad de retención de los precursores e intermedios del coque y de la facilidad de desarrollo del coque hacia estructuras con mayor peso molecular, mayor grado de condensación y formación de poliaromáticos. Las reacciones de condensación hacia estructuras evolucionadas del coque, en las que tienen un papel relevante las reacciones de transferencia de hidrógeno, están controladas por las limitaciones estéricas de su desarrollo en los microporos. En consecuencia, entre los componentes del coque en los catalizadores de creciente tamaño de microporo se identifican aromáticos en orden creciente de mayor peso molecular, y también poliaromáticos cuando su formación es permitida por la estructura porosa (Figura 3.15).

La consecuencia de la diferente limitación estérica se observa de forma nítida al comparar los coques de los catalizadores preparados con zeolitas HZSM-5, H $\beta$  y HY, en orden creciente del tamaño de microporos: 0.53×0.56 nm y 0.51×0.55 nm en la zeolita HZSM-5, 0.56×0.56 nm y 0.76×0.65 nm en la H $\beta$  y 0.74×0.74 nm en la HY. En los correspondientes coques se identifican (partiendo desde una alimentación olefínica, como corresponde a los dos procesos estudiados) estructuras de 2 anillos en el catalizador de zeolita HZSM-5 y de hasta 6 anillos en el de zeolita HY. Contribuyen a la formación de estructuras condensadas en la zeolita HY las cavidades de 1.24 nm de diámetro conformadas en las intersecciones de los microporos, que son aún mayores en la H $\beta$  (1.39 nm) e inexistentes en la HZSM-5.

Sin embargo, el efecto de la limitación estérica es menos claro al comparar los resultados de análisis del coque depositado en el catalizador de zeolita HZSM-5 y en los de SAPOs, porque si bien estos materiales tienen microporos de menor tamaño (de 0.38×0.38 nm para SAPO-18 y SAPO-34), sin embargo estos microporos tienen cavidades en las intersecciones (de 1.27×1.16 nm en el SAPO-18 y de 1.27×0.94 nm en el SAPO-34) que facilitan la formación de poliaromáticos. Estos dos factores contrapuestos, con menor diámetro de microporos que la zeolita HZSM-5, pero con cavidades, acercan la composición del coque en los diferentes materiales. Ahora bien, comparando el coque del catalizador de SAPO-18 y el de SAPO-34 se ha observado un mayor grado de condensación de las estructuras aromáticas presentes en el segundo, diferencia atribuible a la mayor capacidad de

confinamiento del SAPO-34, cuyas cavidades aceptan un cierto grado de expansión,<sup>[173]</sup> a diferencia de la estructura rígida del SAPO-18.



**Figura 3.15.** El papel de la estructura de poros en la formación de aromáticos del coque.

Cabe señalar que la dificultad de retención de los componentes del coque en el catalizador de zeolita HZSM-5 es consecuencia directa de la estructura de los microporos e indirecta de la composición del coque. Al ser un coque poco desarrollado está compuesto mayoritariamente por componentes que son gases o líquidos en las condiciones de reacción y por tanto fluyen hacia el exterior de los canales cristalinos. Entonces estos componentes ligeros del coque acceden a los mesoporos y macroporos de la matriz (Figura 3.15), donde sí pueden desarrollarse sin limitaciones estéricas, pero donde esta condensación es únicamente activada por los centros ácidos externos a los cristales de la zeolita. En consecuencia, en el catalizador de zeolita HZSM-5 el coque tiene dos fracciones diferenciadas (coque I y II) de coque menos desarrollado y con un nivel de desarrollo (condensación hacia poliaromáticos) que aumentará en condiciones

favorables (elevados valores de temperatura, concentración de precursores en el medio y tiempo de reacción).

Esta dificultad de bloqueo de los microporos de la zeolita HZSM-5, explica que su desactivación sea menor que la que correspondería al contenido de coque determinado por termogravimetría. En catalizadores de zeolitas de mayor tamaño de poro, como la H $\beta$  y en mayor medida en la HY, es mayor el bloqueo de los microporos, por dos circunstancias: (i) la capacidad de difusión de los intermedios del coque es menor, dado su mayor peso molecular, y; (ii) las cavidades en las intersecciones de los microporos favorecen el confinamiento de grandes moléculas. En consecuencia, en estos catalizadores no se genera coque externo y no se obtiene el beneficio esperado al aglomerar la zeolita en una matriz, de forma que el catalizador sufre una mayor desactivación al confluir el bloqueo de los centros ácidos con el bloqueo de los poros. Las dos circunstancias indicadas, que favorecen el bloqueo de los poros por coque, se dan también en catalizadores que como los SAPOs tienen microporos de menor tamaño que los de la zeolita HZSM-5, adecuados por su selectividad de forma para generar olefinas ligeras, pero en los que las moléculas superiores (precursores del coque) tienen limitada su difusión hacia el exterior y además pueden formar estructuras más grandes en las cavidades, que contribuyen al bloqueo de los microporos.

Esta interpretación de los resultados antes explicados es acorde con el bien establecido comportamiento de la estructura microporosa de la zeolita HZSM-5 para atenuar la desactivación,<sup>[197,213,345]</sup> y cuyo comportamiento es mejorado con medidas para favorecer la circulación de los precursores del coque hacia el exterior de los cristales y para minimizar el bloqueo de las bocas de los canales, como: (i) la disminución del tamaño de cristal, que disminuye el tiempo de residencia de los precursores del coque; (ii) la generación controlada de mesoporos en los propios cristales de zeolita, mediante técnicas de desaluminización y desilicación, y; (iii) la inertización o atenuación de la fuerza ácida de los centros del exterior de los cristales.<sup>[171,184,185,196]</sup> Por otro lado, la información obtenida es también acorde con los resultados de la bibliografía de regeneración por combustión del coque de catalizadores de estos materiales ácidos microporosos,<sup>[243,359]</sup> que ponen de manifiesto la mayor dificultad de eliminación del coque depositado en estructuras microporosas con cavidades y por ende en microporos bloqueados por estructuras de coque condensadas, cuya combustión es más lenta o requiere condiciones más severas.

**ACIDEZ Y  
DESACTIVACIÓN****4**

---

*En éste capítulo se estudia el efecto sobre la desactivación por coque de catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferente relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizándolos en tres procesos diferentes de producción de olefinas ligeras: por transformación de bio-oil (BITO), pirólisis/craqueo de poliolefinas (PCO) e intensificación de propileno desde 1-buteno (IP). La desactivación es estudiada a partir de: (i) la evolución con el tiempo de los índices de reacción y de las propiedades de los catalizadores (con especial atención a la acidez), y (ii) el análisis del coque mediante las mismas técnicas utilizadas en el capítulo anterior.*

*La información aportada ha sido parcialmente publicada en: Catal. Today 195 (2012) 106-113 y Microp. Mesop. Mater., 195 (2014) 284-293.*



## 4. ACIDEZ Y DESACTIVACIÓN

La acidez de los catalizadores de zeolita HZSM-5 es una propiedad a modular para adecuar el comportamiento cinético, en aras de aumentar la actividad o adecuar la distribución de productos. Entre las estrategias para modificar la acidez, la más sencilla es la selección de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  puesto que no se modifica la estructura porosa de la zeolita.<sup>[151,207,360]</sup> En consecuencia, se ha prestado especial atención a esta relación, determinando su efecto en los índices de reacción y deterioro de las propiedades de los catalizadores, así como sobre la naturaleza y composición del coque depositado.

### 4.1. PROCESOS ESTUDIADOS Y CONDICIONES DE REACCIÓN

Los procesos de producción de olefinas estudiados en este Capítulo han sido: (i) la transformación de bio-oil (BITO) descrita en el Apartado 1.1.3.4, con una mezcla bio-oil/metanol como materia prima; (ii) la pirólisis/craqueo de poliolefinas (PCO en una etapa), descrita en el Apartado 1.1.4.3, con HDPE como materia prima; (iii) la intensificación de la producción de propileno (IP) desde 1-buteno, proceso descrito en el Apartado 1.1.5.

La experimentación se ha realizado con los equipos descritos en los Anexo B.1 (BITO); Anexo B.2 (PCO) y Anexo B.4 (IP) Las condiciones de proceso y los catalizadores utilizados han sido las siguientes:

*Proceso BITO:* Catalizadores preparados (Anexo A) con zeolitas: HZSM-5: Z-30<sub>BITO</sub> y Z-80<sub>BITO</sub>, y cuya composición y propiedades se han descrito en el Apartado 2.5.1; alimentación, mezcla bio-oil/metanol (relación másica de 0.67),  $0.15 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; presión, atmosférica;  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ; tiempo espacial,  $0.371 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{g}_{\text{oxigenados}})^{-1}$ ; tiempo de reacción (TOS), 3 h. Cabe señalar que la temperatura se ha establecido teniendo en cuenta que la conversión de los componentes del bio-oil es muy baja por debajo de  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  y que el catalizador sufre desactivación irreversible por desaluminización por encima de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  debido al alto contenido de agua en el medio de reacción.<sup>[124,244,246]</sup>

*Proceso PCO:* Los mismos catalizadores del proceso BITO, que utilizados son denominados Z-30<sub>PCO</sub> y Z-80<sub>PCO</sub>; alimentación, polietileno de alta densidad (HDPE),  $1 \text{ g min}^{-1}$ ; presión, atmosférica;  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ; tiempo espacial,  $30 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ min} (\text{g}_{\text{HDPE}})^{-1}$ ; tiempo de reacción (TOS), 0-15 h.

*Proceso IP:* Catalizadores preparados con zeolita HZSM-5 de diferente relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Z-30<sub>IP</sub>, Z-80<sub>IP</sub>, Z-280<sub>IP</sub>), composición y propiedades se han descrito en el Apartado 2.5.4; alimentación, 1-buteno,  $0.35 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; presión, atmosférica;  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ; tiempo espacial,  $1.6 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h} (\text{mol}_{\text{CH}_2})^{-1}$ ; tiempo de reacción (TOS), 0-5 h.

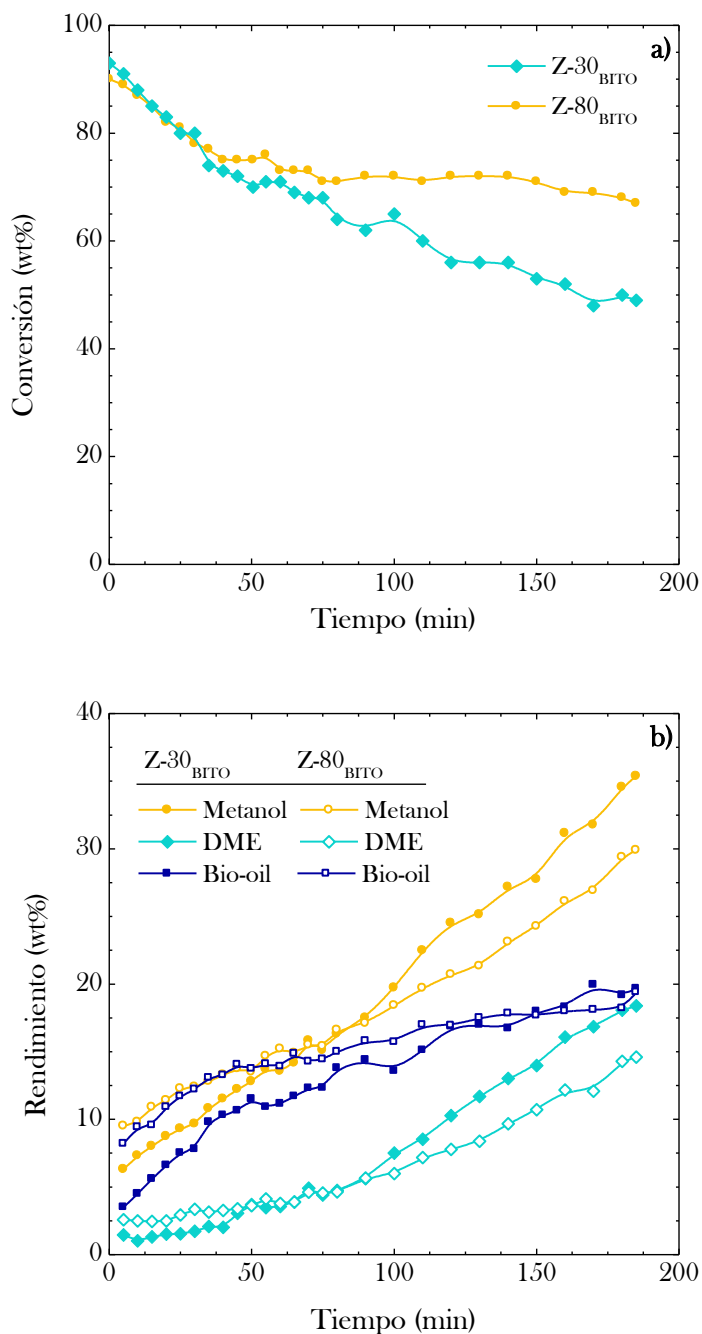
## 4.2. DISMINUCIÓN DE LA CONVERSIÓN Y RENDIMIENTOS

### 4.2.1. Transformación del bio-oil (BITO)

El bio-oil utilizado es el producto de la pirólisis flash de serrín de pino en un reactor de *spouted bed* cónico, a 450 °C.<sup>[117,361]</sup> En virtud de su composición, descrita en el Anexo B1, su fórmula empírica es  $C_{4.3}H_{7.8}O_{2.5}$ .<sup>[291]</sup> Por otro lado, los índices de reacción (conversión y rendimientos) se han definido en el Apartado 2.3.1. Los rendimientos estudiados aquí corresponden a los siguientes productos o fracciones:  $CH_4$ ,  $CO+CO_2$ , olefinas  $C_2-C_4$ , parafinas  $C_2-C_4$ ,  $C_{5+}$  no aromáticos y aromáticos.

En la Figura 4.1a en la que se muestra la evolución con el tiempo de la conversión del bio-oil, se observa que la conversión a tiempo cero con los dos catalizadores es casi completa, 93% y 90% para los catalizadores Z-30<sub>BITO</sub> y Z-80<sub>BITO</sub>, respectivamente. Además se observa que la disminución de la conversión es menor para el catalizador Z-80<sub>BITO</sub>, con el que la conversión se mantiene prácticamente constante en un valor en torno al 70% partir de 70 min. Estos resultados poden relacionarse con las propiedades ácidas de los dos catalizadores, dado que su estructura porosa es muy similar. La menor conversión inicial al aumentar la relación  $SiO_2/Al_2O_3$  de la zeolita es acorde con la menor acidez total ( $103 \mu mol_{NH_3} g_{catalizador}^{-1}$  para el catalizador Z-80<sub>BITO</sub> y  $153 \mu mol_{NH_3} g_{catalizador}^{-1}$  para el Z-30<sub>BITO</sub>, Tabla 4.1) igualmente la menor velocidad de desactivación se justifica por el papel de los centros ácidos en la formación de coque (aspecto en el que se abunda en este capítulo) y en particular de los centros fuertemente ácidos. Téngase en cuenta que la fuerza ácida media del catalizador Z-80<sub>BITO</sub> es de  $130 kJ (mol_{NH_3})^{-1}$  y la del Z-30<sub>BITO</sub>  $140 kJ (mol_{NH_3})^{-1}$ .

La desactivación del catalizador afecta tanto a la conversión del bio-oil como del metanol de la mezcla alimentada, tal como se muestra en la Figura 4.1b en la que se observa el aumento con el tiempo de los rendimientos de metanol y bio-oil (no convertidos), así como de dimetil éter (DME) en equilibrio con el metanol. Igualmente los resultados evidencian la mayor desactivación del catalizador Z-30<sub>BITO</sub>, más ácido y más activo inicialmente.

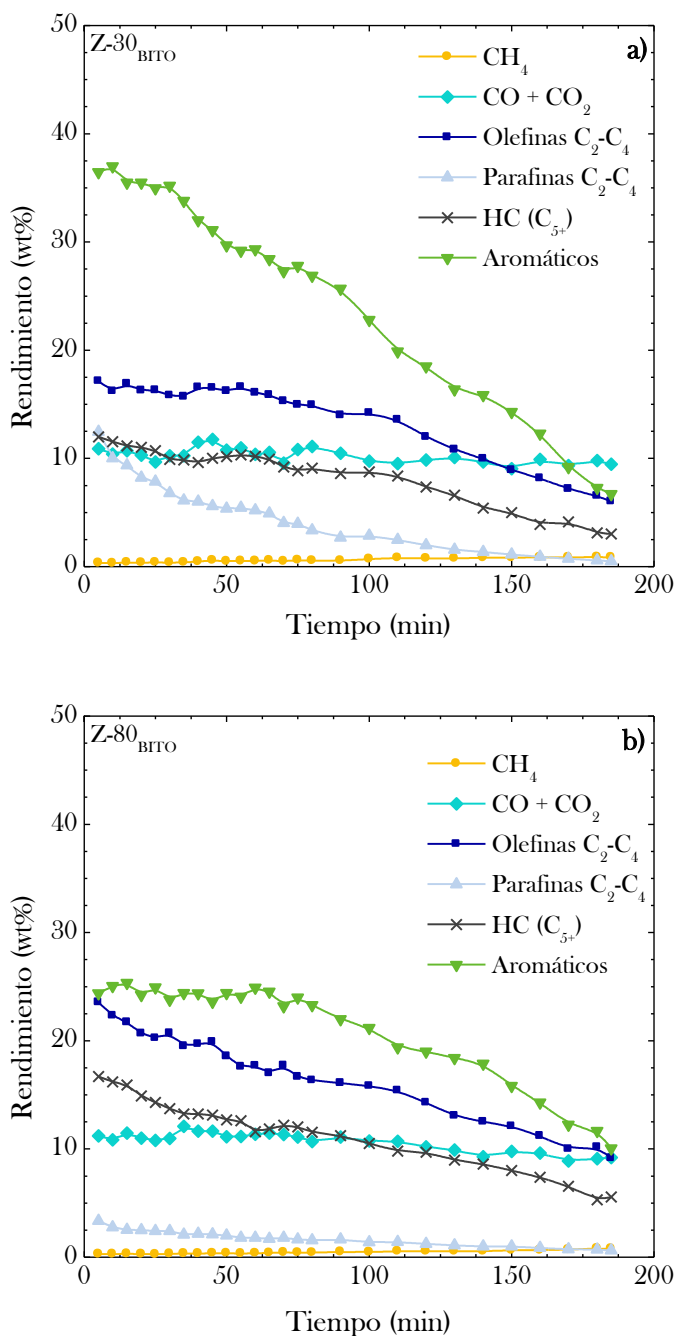


**Figura 4.1.** Evolución con el tiempo de la conversión de la mezcla bio-oil/metanol (a) y de los rendimientos de oxigenados alimentados (b) para catalizadores de zeolitas HZSM-5 con diferente acidez. Proceso BITO



En la Figura 4.2 se muestra la evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos de los productos para los catalizadores Z-30<sub>BITO</sub> (Figura 4.2a) y Z-80<sub>BITO</sub> (Figura 4.2b). A tiempo cero, con el catalizador Z-30<sub>BITO</sub> es mayor el rendimiento de aromáticos (36.5%), productos finales en el esquema cinético y cuya formación es favorecida por la acidez del catalizador y que requiere centros de notable fuerza ácida. Igualmente es mayor el rendimiento de parafinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, productos del craqueo de parafinas superiores y de la transformación de olefinas ligeras por transferencia de hidrógeno, reacciones que igualmente requieren centros fuertemente ácidos. En consecuencia el catalizador Z-80<sub>BITO</sub> es más adecuado para la producción de los intermedios, como son las olefinas ligeras e hidrocarburos C<sub>5+</sub> no aromáticos. Es destacable este efecto de la acidez de la zeolita HZSM-5 sobre la distribución de productos, que permite dirigir el proceso bien hacia la formación de olefinas<sup>[112]</sup> o de aromáticos<sup>[123]</sup> como alternativas de interés comercial.

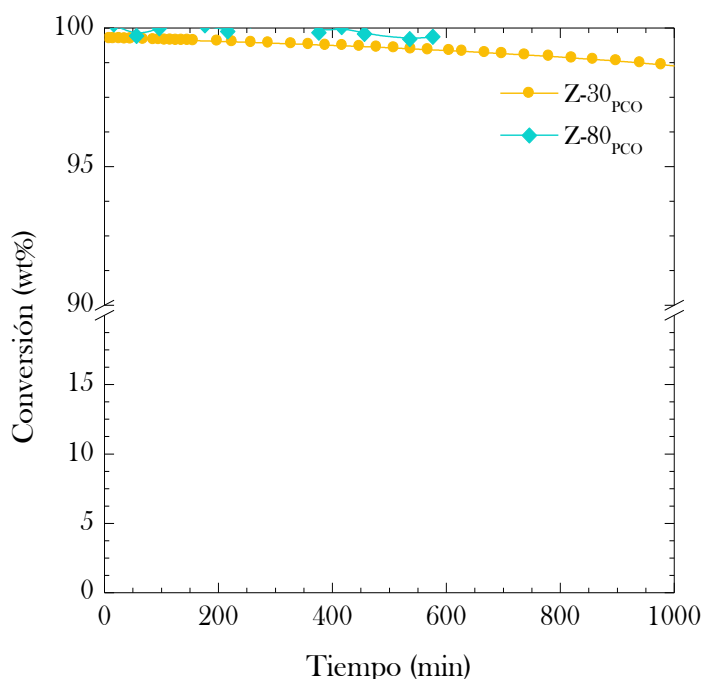
Atendiendo a la desactivación, se observa que los rendimientos de los productos finales del esquema de reacción (aromáticos y parafinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) disminuyen más rápidamente con el catalizador Z-30<sub>BITO</sub>, poniendo de manifiesto que la desactivación es más rápida al ser la mayor acidez total y la fuerza ácida. Una explicación más detallada del efecto de las propiedades de los catalizadores en la distribución de productos y en la evolución con el tiempo de esta distribución puede encontrarse en trabajos anteriores.<sup>[112,123,301]</sup>



**Figura 4.2.** Evolución con el tiempo de los rendimientos de productos en para los catalizadores Z-30<sub>BITO</sub> (a) y Z-80<sub>BITO</sub> (b) de zeolitas HZSM-5 con diferente acidez. Proceso BITO.

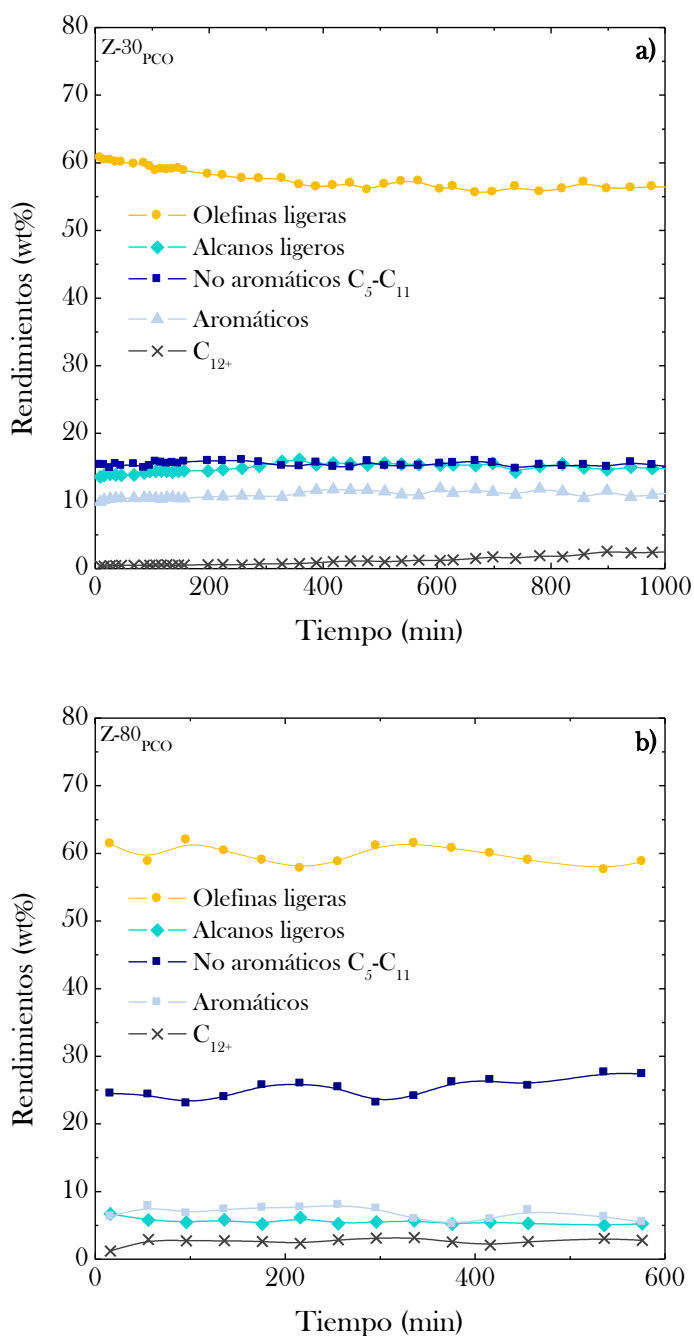
### 4.2.2. Pirólisis/craqueo de poliolefinas (PCO)

En las condiciones de reacción de la Figura 4.3 la conversión es casi completa a tiempo cero para los dos catalizadores, si bien se observa que el catalizador Z-30<sub>PCO</sub> (con mayor acidez y fuerza ácida, Tabla 4.1) presenta una ligera desactivación, con una disminución de la conversión hasta el 98.5% en 1000 min. Debe destacarse el interés de trabajar con una elevada conversión en este proceso, porque un elevado contenido de ceras en el medio de reacción origina problemas de bloqueo parcial del lecho catalítico.



**Figura 4.3.** Evolución con el tiempo de la conversión del HDPE para catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferente acidez. Proceso PCO en una etapa.

El trabajar a conversión casi completa no permite apreciar notables diferencias en la distribución de productos a tiempo cero para los dos catalizadores (Figura 4.4), si bien si se observa en la Figura 4.4a, correspondiente al catalizador con mayor acidez (Z-30<sub>PCO</sub>), que el rendimiento de la fracción C<sub>12+</sub>, que agrupa a los componentes de la alimentación (C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> y ceras (C<sub>21+</sub>)), aumenta ligeramente con el tiempo.



**Figura 4.4.** Evolución con el tiempo de los rendimientos de las fracciones de productos para los catalizadores Z-30<sub>PCO</sub> (a) y Z-80<sub>PCO</sub> (b) con zeolita HZSM-5 de diferente acidez. Proceso PCO con una etapa.

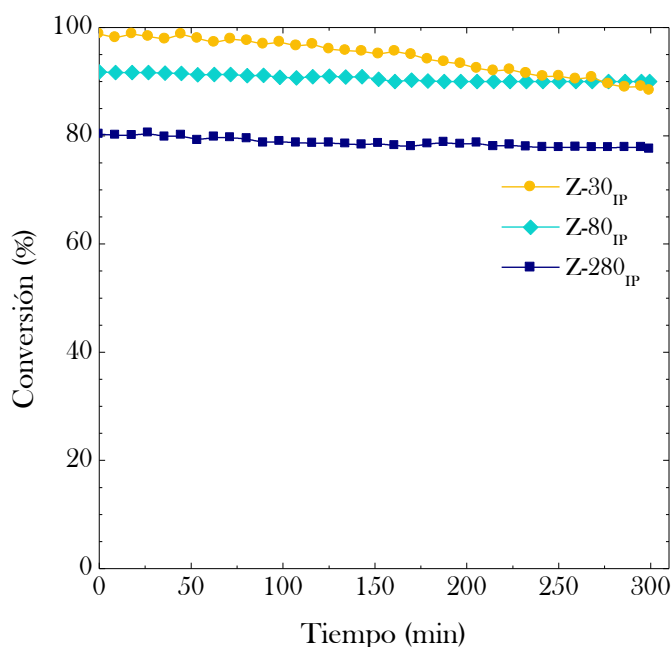
Para los dos catalizadores la fracción mayoritaria en la corriente de productos es la de olefinas ligeras, con rendimientos en torno al 60% en masa. La segunda fracción mayoritaria es la de C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> no aromáticos, con un rendimiento superior al 25% para el catalizador Z-80<sub>PCO</sub>. Por otro lado, con el catalizador Z-30<sub>PCO</sub>, más ácido y por tanto más activo para las reacciones de condensación, el rendimiento de aromáticos es del 12%. Igualmente la mayor acidez del catalizador Z-30<sub>PCO</sub> y consiguiente mayor capacidad tanto de craqueo de olefinas como de activación de las reacciones de transferencia de hidrógeno, explica que el rendimiento de alcanos ligeros sea mayor con este catalizador (14%).

Estos resultados evidencian una lenta desactivación de los catalizadores de zeolita HZSM-5 en este proceso, lo que ha permitido ratificar que el coque depositado en esta zeolita, en general en los procesos de producción de olefinas, no bloquea significativamente los microporos. En el proceso PCO, el elevado caudal de N<sub>2</sub> en el medio de reacción (requerido en la pirólisis de poliolefinas) desempeña un papel clave para favorecer el arrastre del coque, a lo que contribuye la estructura microporosa favorable a este arrastre de la zeolita HZSM-5 y su aglomeración en una matriz con meso y macroporos, que permiten el alojamiento del coque externo.<sup>[153,154]</sup>

### 4.2.3. Intensificación de propileno (IP)

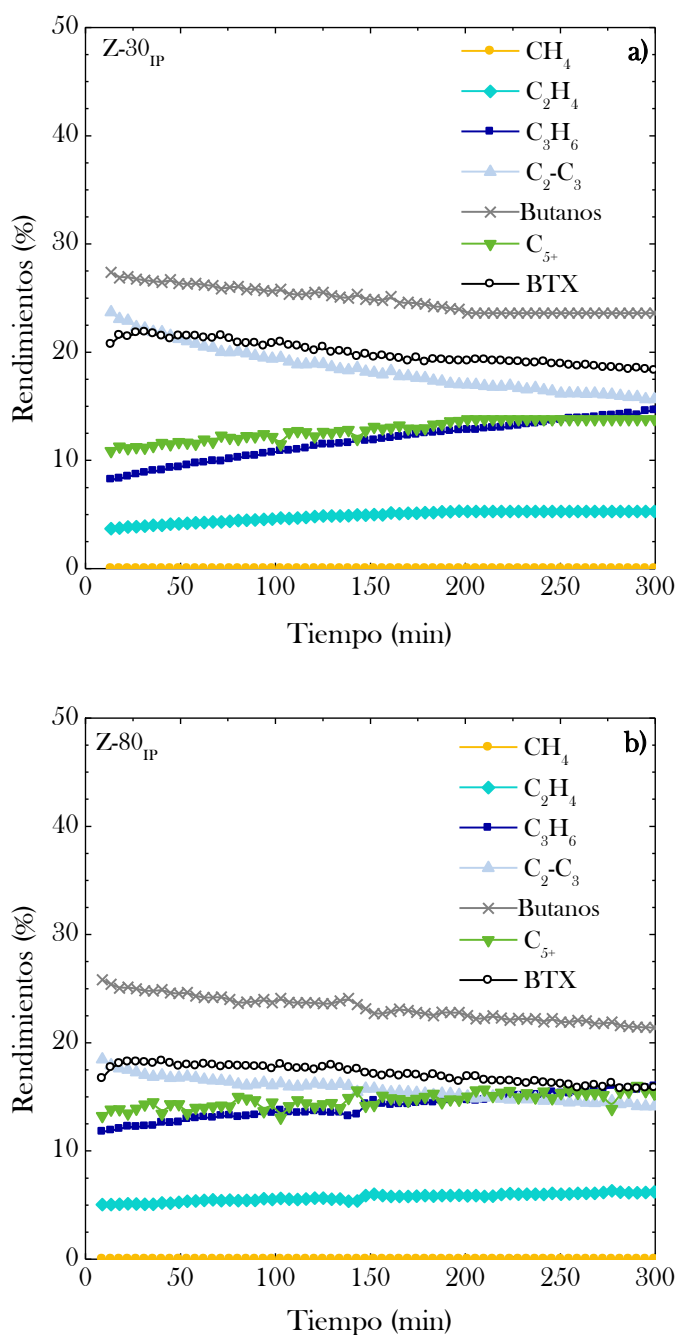
Los resultados de evolución con el tiempo de la conversión de 1-buteno con tres catalizadores, Z-30<sub>IP</sub>, Z-80<sub>IP</sub> y Z-280<sub>IP</sub> (Figura 4.5) permite apreciar el efecto de la acidez de estos catalizadores (Tabla 4.1) sobre la actividad inicial y desactivación. En primer lugar, el orden de actividad inicial es acorde con la acidez total, que disminuye al aumentar la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de forma que la conversión inicial es 98%, 92% y 80%, para los catalizadores Z-30<sub>IP</sub>, Z-80<sub>IP</sub> y Z-280<sub>IP</sub>, respectivamente.

Por otro lado, la actividad del catalizador Z-30<sub>IP</sub> disminuye notablemente con el tiempo, lo que en principio es atribuible a su mayor acidez (dada la participación de los centros ácidos en la formación de coque) y en particular a la desactivación de centros fuertemente ácidos, dado que la actividad del catalizador Z-80<sub>IP</sub> se mantiene prácticamente constante. Sin embargo, en el catalizador Z-280<sub>IP</sub>, que es el de menor acidez total y con centros con poca fuerza ácida, se aprecia una lenta desactivación, que puede explicarse porque esta acidez inicial no es suficiente para mantener en presencia de coque una actividad de pseudoequilibrio elevada.

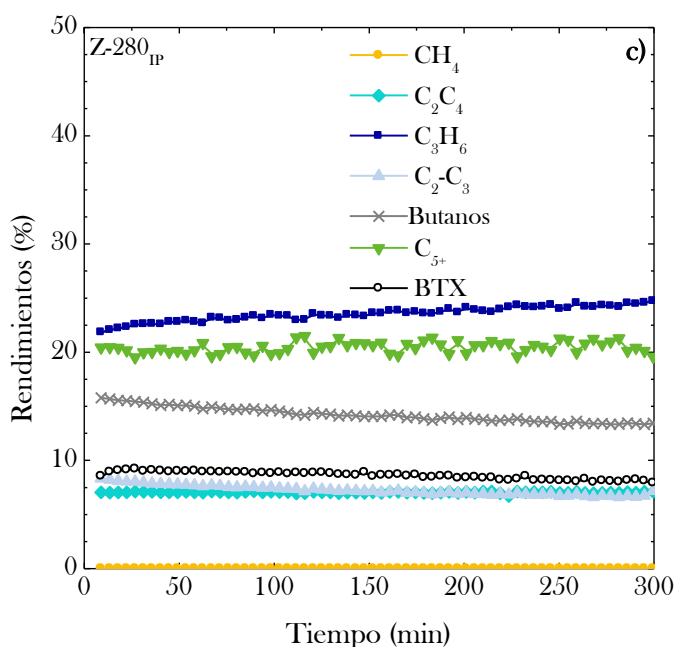


**Figura 4.5.** Evolución con el tiempo de la conversión de 1-buteno para catalizadores con zeolitas HZSM-5 de diferente acidez. Proceso IP.

En la Figura 4.6 en la que cada gráfica corresponde a un catalizador, se aprecia el importante efecto de la acidez de los catalizadores sobre la distribución de productos. La diferencia de resultados a tiempo de reacción cero (catalizador fresco) pone de manifiesto que el catalizador con mayor acidez (Z-30<sub>IP</sub>, Figura 4.6a) es el más adecuado para la producción selectiva de aromáticos, al favorecerse el avance en el esquema de reacción, mientras que el catalizador Z-280<sub>IP</sub> (Figura 4.6c) es adecuado para obtener una elevada selectividad de propileno (con una relación propileno/etileno de 3.1), al minimizarse las reacciones secundarias de transformación de este producto primario. Con el catalizador Z-80<sub>IP</sub> (Figura 4.6b), con un comportamiento intermedio al de los anteriores, pero más próximo al del Z-30<sub>IP</sub>, el avance de la reacción es el acorde con su acidez intermedia. Por otro lado, el menor avance en el esquema de reacción al aumentar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita también conlleva una modificación de la distribución de los otros productos, cuya explicación requeriría una consideración cuantitativa del esquema de reacción con el modelo cinético.<sup>[313]</sup>



**Figura 4.6.** Evolución con el tiempo de los rendimientos de las fracciones de productos para los catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferente acidez, Z-30<sub>IP</sub> (a) Z-80<sub>IP</sub> (b) y Z-280<sub>IP</sub> (c). Proceso IP.



**Figura 4.6.** Continuación.

Estos resultados de la desactivación de catalizadores de zeolita HZSM-5 para el proceso IP y los antes mostrados para los procesos BITO y PCO, ponen de manifiesto la necesidad de un determinado nivel de acidez total y de fuerza ácida para alcanzar un compromiso entre un elevado rendimiento de olefinas y la atenuación de la disminución de este rendimiento como consecuencia de la desactivación. Ahora bien, para una mejor comprensión del papel de la acidez del catalizador en esta desactivación es necesario progresar en el conocimiento del efecto de la deposición de coque en las propiedades del catalizador, así como de la naturaleza de este coque y el papel de la acidez del catalizador en su formación, aspectos que se estudian a continuación.



### 4.3. DETERIORO DE LAS PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

#### 4.3.1. Propiedades superficiales

En la Figura 4.7 se comparan las propiedades superficiales significativas (superficie específica BET, volumen de microporos, diámetro medio de poro) de los catalizadores frescos y utilizados en los procesos BITO (Figura 4.7a), PCO (Figura 4.7b) e IP (Figura 4.7c), preparados con zeolitas HZSM-5 con diferente relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (30, 80 y 280).

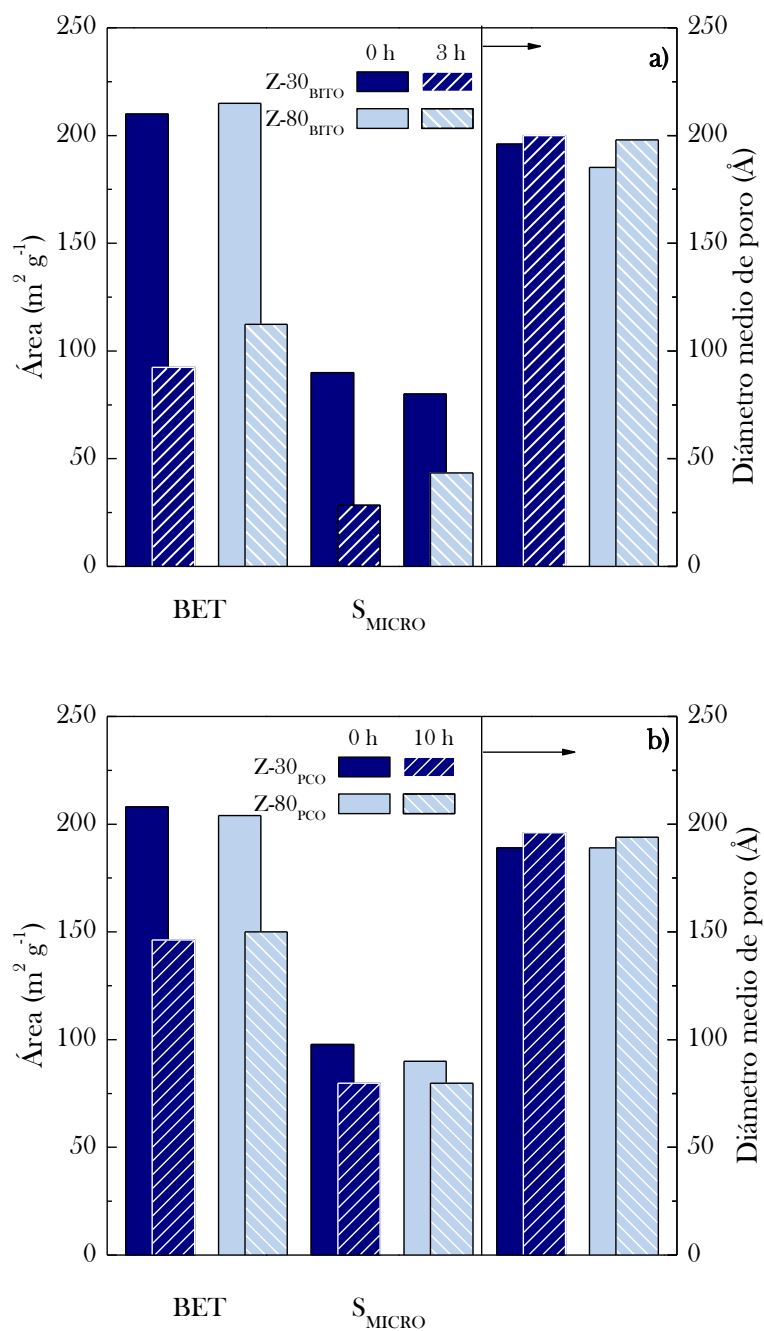
En la Figura 4.7a se observa que la  $S_{\text{BET}}$  se reduce un 56% (desde un valor inicial de  $210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para el catalizador fresco hasta  $92.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) en el caso del catalizador Z-30<sub>BITO</sub>. Para el catalizador Z-80<sub>BITO</sub>, la disminución de  $S_{\text{BET}}$  es del 48%. La  $S_{\text{MICRO}}$  de los catalizadores desactivados disminuye un 68 y 46% respectivamente y el diámetro medio de poro es mayor en los catalizadores desactivados.

La Figura 4.7b corresponde a las muestras de catalizadores utilizados en el proceso PCO (Z-30<sub>PCO</sub>, y Z-80<sub>PCO</sub>). Para el catalizador Z-30<sub>PCO</sub> la  $S_{\text{BET}}$  se ha reducido un 30%, mientras que la  $S_{\text{MICRO}}$  un 18%. El catalizador Z-80<sub>PCO</sub> inicialmente tiene una  $S_{\text{BET}}$  de  $204 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y al cabo de 10 h de  $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (26%), mientras que la  $S_{\text{MICRO}}$  disminuye un 11%. El diámetro medio de poro en ambos catalizadores aumenta, en torno a un 4%, por motivo del bloqueo parcial de microporosos.

En el proceso IP (Figura 4.7c) el catalizador Z-30<sub>IP</sub> inicialmente posee una  $S_{\text{BET}}$  de  $202 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y tras 5 h de  $114.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Atendiendo a la  $S_{\text{MICRO}}$  de los tres catalizadores, se reduce un 97% para el Z-30<sub>IP</sub>, un 85% para el Z-80<sub>IP</sub> y un 53% para el Z-280<sub>IP</sub>. Además, mientras que el diámetro de poro del catalizador Z-280<sub>IP</sub> aumenta un 29%, (de  $105.8$  a  $130.6 \text{ \AA}$ ), el aumento para los otros catalizadores es menor, 2.5% y 7.9%, para el Z-30<sub>IP</sub> y el Z-80<sub>IP</sub>, respectivamente.

En líneas generales e independientemente del proceso, a mayor acidez inicial del catalizador, este sufre un mayor deterioro de la superficie específica BET y de la superficie de microporos. Adicionalmente, el tamaño de poro medio en todos los casos aumenta, debido al bloqueo parcial de los microporosos.

Estos resultados del deterioro de las propiedades superficiales de los catalizadores son cualitativamente acordes con la pérdida de actividad observada en el Apartado 4.2.



**Figura 4.7.** Comparación del deterioro de las propiedades físicas de los catalizadores frescos y desactivados utilizados en los procesos BITO (a), PCO con una etapa (b) e IP (c).

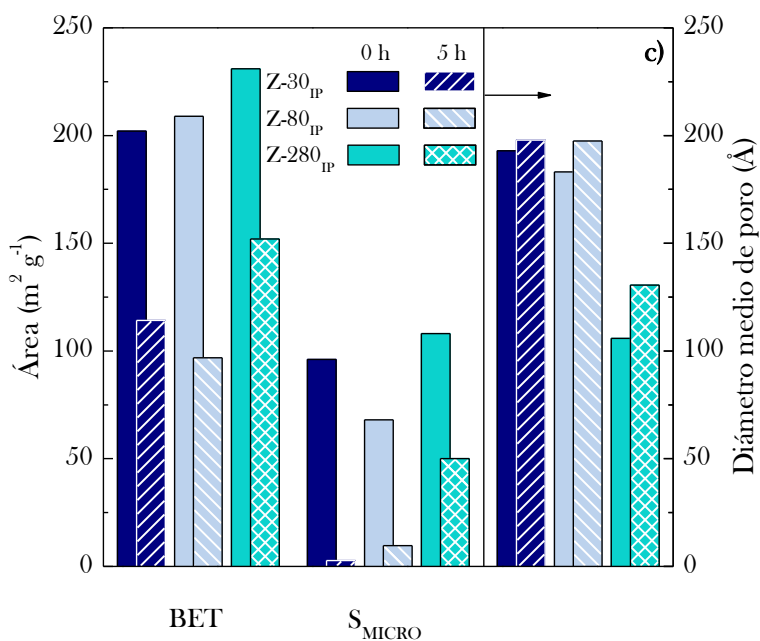


Figura 4.7. Continuación.

### 4.3.2. Acidez

En la Tabla 4.1 se han relacionado los valores de acidez total y fuerza ácida media de los catalizadores frescos que se han utilizado en los tres procesos. Debe observarse que aunque es la misma la composición nominal de los catalizadores con el mismo número (30, 80 y 280) (indicativo de la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la zeolita HZSM-5 empleada), sin embargo en la Tabla 4.1 hay diferencias en los valores de acidez. Esto debe atribuirse a que los catalizadores de cada proceso se han preparado en diferentes tandas, y que hay condiciones de preparación, como la temperatura de calcinación final, para las que la acidez es muy sensible. Así, los catalizadores Z-30<sub>BITO</sub> y Z-80<sub>BITO</sub> tienen una acidez total de 153 y 103 μmol<sub>NH<sub>3</sub></sub> g<sub>catalizador</sub><sup>-1</sup> respectivamente, y su fuerza ácida media es de 140 y 130 kJ mol<sup>-1</sup>. Los catalizadores homólogos utilizados en el proceso PCO, Z-30<sub>PCO</sub> y Z-80<sub>PCO</sub>, tienen una acidez total de 142 y 101 μmol<sub>NH<sub>3</sub></sub> g<sub>catalizador</sub><sup>-1</sup> y fuerza ácida media de 150 y 115 kJ mol<sup>-1</sup>. Los catalizadores Z-30<sub>IP</sub>, Z-80<sub>IP</sub> y Z-280<sub>IP</sub> tienen una acidez total de 168, 105 y 38 μmol<sub>t-BA</sub> g<sub>catalizador</sub><sup>-1</sup>, respectivamente y una fuerza ácida media de 150, 145 y 120 kJ mol<sup>-1</sup> y en este caso debe señalarse que estos valores están medidos con t-BA como base, lo que da resultados diferentes a los obtenidos con NH<sub>3</sub> (142 μmol<sub>NH<sub>3</sub></sub> g<sub>catalizador</sub><sup>-1</sup> y 150 kJ mol<sub>NH<sub>3</sub></sub><sup>-1</sup> para el Z-30<sub>IP</sub>;

102  $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$  y 124  $\text{kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$  para el Z-80<sub>IP</sub>), si bien las tendencias del efecto de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  son las mismas. Estos resultados, con los inconvenientes de reproducibilidad indicados, ponen de manifiesto en cualquier caso que la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita HZSM-5 es una herramienta adecuada para preparar catalizadores con un amplio intervalo de valores de acidez y fuerza ácida.

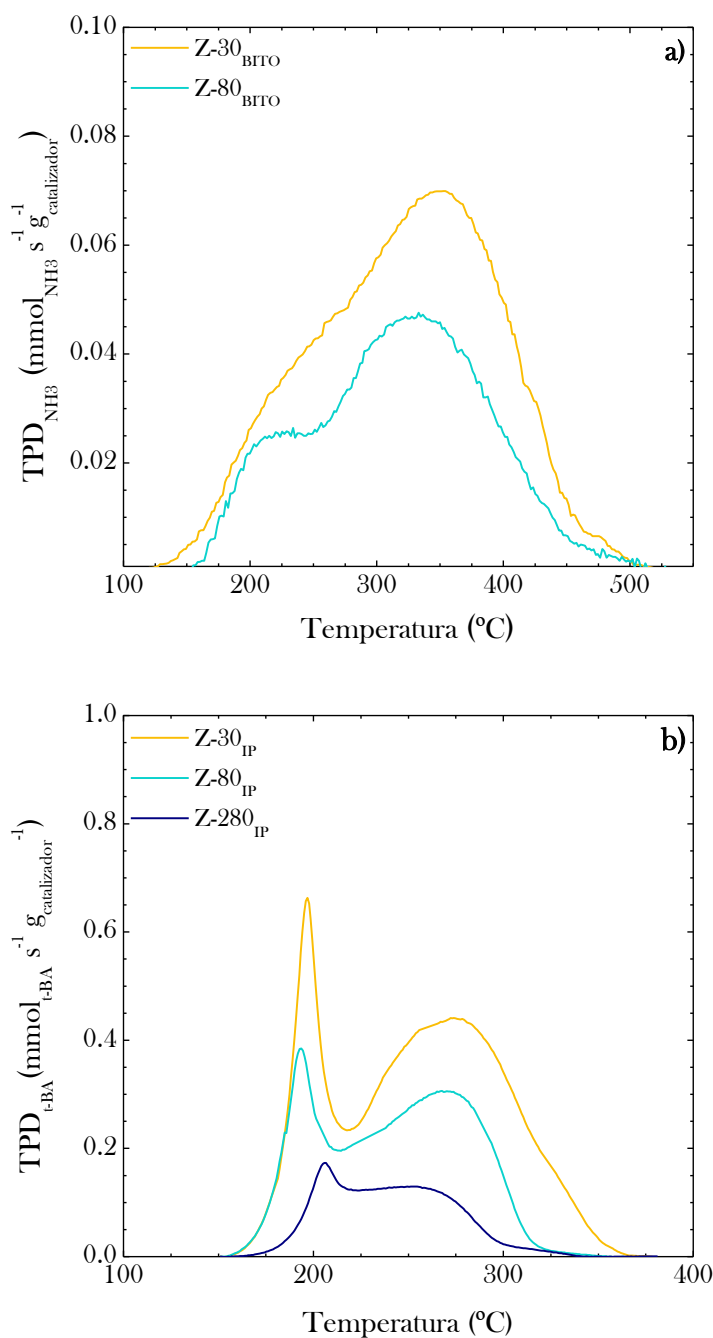
Los valores de acidez de la Tabla 4.1 explican en gran medida la diferente actividad de los catalizadores desde tiempo cero, observada en el Apartado 4.2 para los diferentes procesos. Además, la acidez tiene un efecto notable en el avance en el esquema de reacción, de forma que al aumentar la acidez se favorecen las reacciones secundarias de transformación de las olefinas, que son productos primarios e intermedios en los esquemas reacción. Así, la formación de parafinas ligeras y de aromáticos tiene lugar mediante reacciones de oligomerización-craqueo, transferencia de hidrógeno y condensación de olefinas. Además, también se produce la variación de la distribución de olefinas ligeras, aumentando la selectividad de etileno al aumentar la acidez. La explicación es que el etileno es el producto final de las reacciones de oligomerización-craqueo de las olefinas.<sup>[33]</sup>

**Tabla 4.1.** Acidez total y fuerza ácida de los catalizadores frescos preparados con zeolitas HZSM-5 con diferente relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y utilizados en los procesos BITO, PCO con una etapa e IP.

Catalizador	Acidez total ( $\mu\text{mol g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ )	Fuerza ácida ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Z-30 <sub>BITO</sub>	153	140
Z-80 <sub>BITO</sub>	103	130
Z-30 <sub>PCO</sub>	142	150
Z-80 <sub>PCO</sub>	101	115
Z-30 <sub>IP</sub> *	168	150
Z-80 <sub>IP</sub> *	105	145
Z-280 <sub>IP</sub> *	38	120

\*En base a t-BA adsorbida

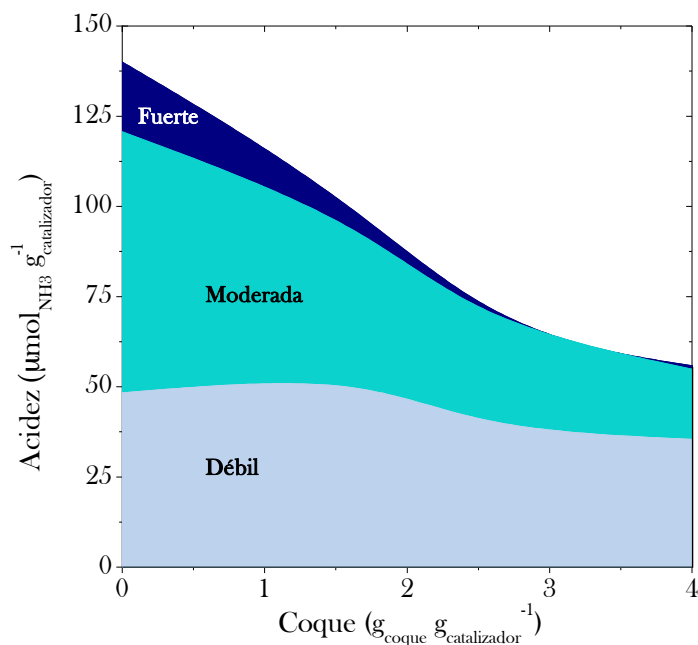
Para ilustrar la medida de la acidez de los catalizadores, en la Figura 4.8 se muestran las curvas TPD de  $\text{NH}_3$  para los catalizadores utilizados en el proceso BITO (Figura 4.8a) y las curvas de TPD-craqueo de t-BA para los catalizadores del proceso IP (Figura 4.8b).



**Figura 4.8.** Curva TPD de  $\text{NH}_3$  (a) y de TPD-craqueo de t-BA (b) de los catalizadores frescos que se han utilizado en los procesos BITO e IP, respectivamente.

En la Figura 4.8a se observa que al aumentar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  disminuye tanto la acidez total (área bajo la curva), como la fuerza ácida media (relacionable con la posición de los picos, que se desplazan a menor temperatura de desorción). La curva TPD para el catalizador Z-30<sub>BITO</sub> tiene un pico bien definido con máximo a 350 °C y otro menos definido a 225 °C, mientras que la curva del catalizador Z-80<sub>BITO</sub> tiene dos picos bien definidos a menores temperaturas de desorción de  $\text{NH}_3$ ; 225 y 325 °C.

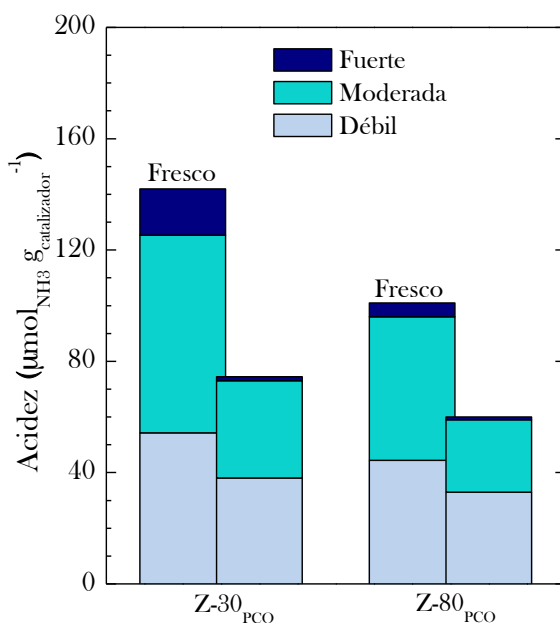
Los picos característicos de la desorción de la base, poco definidos en el TPD de  $\text{NH}_3$ , quedan mejor definidos en las curvas TPD-craqueo de t-BA (Figura 4.8b) donde ahora una mayor fuerza ácida corresponde a una menor temperatura del pico (o temperatura de craqueo de la t-BA sobre la fracción de centros ácidos correspondientes). Se observa que los picos de los centros ácidos más fuertes, en el intervalo 180-200 °C para el catalizador Z-30<sub>IP</sub> y los de acidez moderada, en el intervalo 250-300 °C para el mismo catalizador, se desplazan a mayor temperatura al aumentar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita. A partir de las curvas TPD de  $\text{NH}_3$  para el catalizador Z-30<sub>PCO</sub> en diferentes estados de desactivación se han obtenido los resultados de la Figura 4.9, de evolución con el contenido de coque de la distribución de fuerza ácida del catalizador. Por otro lado en la Figura 4.10 se compara el deterioro de la acidez de dos catalizadores de diferente acidez inicial.



**Figura 4.9.** Evolución con el contenido de coque de la distribución de fuerza ácida del catalizador Z-30<sub>PCO</sub>. (PCO con una etapa).

La distribución de la Figura 4.9 se ha determinado cuantificando el  $\text{NH}_3$  desorbido en los intervalos: acidez fuerte, 420-550 °C; acidez media, 280-420 °C; acidez débil, 150-280 °C. El contenido de coque se ha determinado mediante análisis termogravimétrico.

Se observa que la desactivación afecta selectivamente a los centros ácidos fuertes, por su papel en las reacciones de formación de coque, quedando bloqueados por éste, lo que está bien establecido en la bibliografía para diferentes reacciones sobre zeolita HZSM-5.<sup>[151,197,213,239,309,345,362,363]</sup> En consecuencia, estos centros desaparecen casi completamente en el proceso PCO para un contenido de coque en el catalizador del 2.5 wt%, mientras que los centros de fuerza ácida moderada disminuyen progresivamente hasta 1/3 de los iniciales para un contenido de coque del 4 wt%, y el porcentaje de centros débiles apenas se ve afectado por la desactivación e incluso aumenta ligeramente para bajos niveles de deposición de coque, previsiblemente porque corresponden a centros de mayor fuerza ácida inicial que son parcialmente bloqueados por coque.



**Figura 4.10.** Comparación de la acidez total y distribución de fuerza ácida de dos catalizadores, frescos y utilizados en el proceso PCO con una etapa.

Cabe destacar que la acidez total tiende a un valor constante y esta tendencia explica que se mantenga una actividad remanente, que como se ve en la Figura 4.9 corresponde a que se mantienen activos centros de fuerza ácida moderada y débil. Esta acidez remanente se ha cuantificado para los catalizadores Z-30<sub>PCO</sub> y Z-80<sub>PCO</sub> tras un tiempo de reacción de 10 h, con los resultados de la Figura 4.10 en la que se observa que la acidez total del catalizador Z-30<sub>PCO</sub> disminuye desde 142 hasta 73  $\mu\text{molNH}_3 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ , y la del Z-80<sub>PCO</sub> desde 101 hasta 60  $\mu\text{molNH}_3 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ .

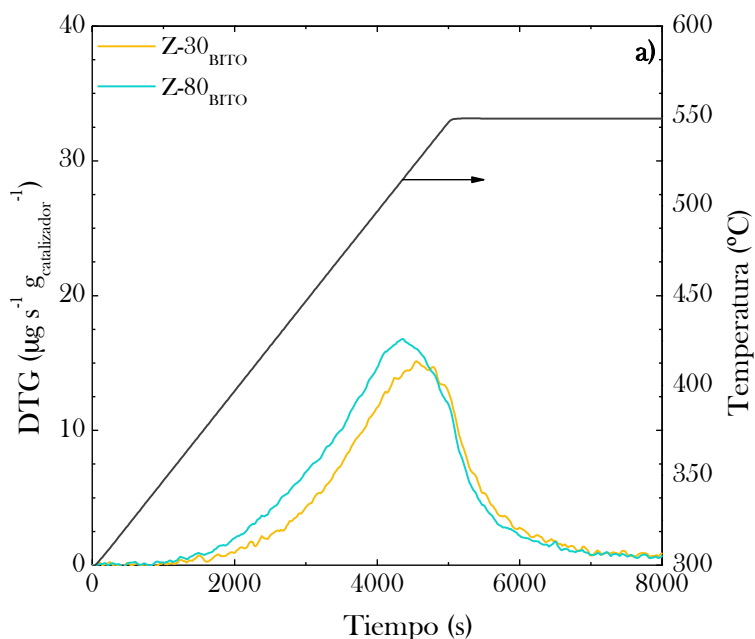


#### 4.4. CONTENIDO Y COMPOSICIÓN DEL COQUE

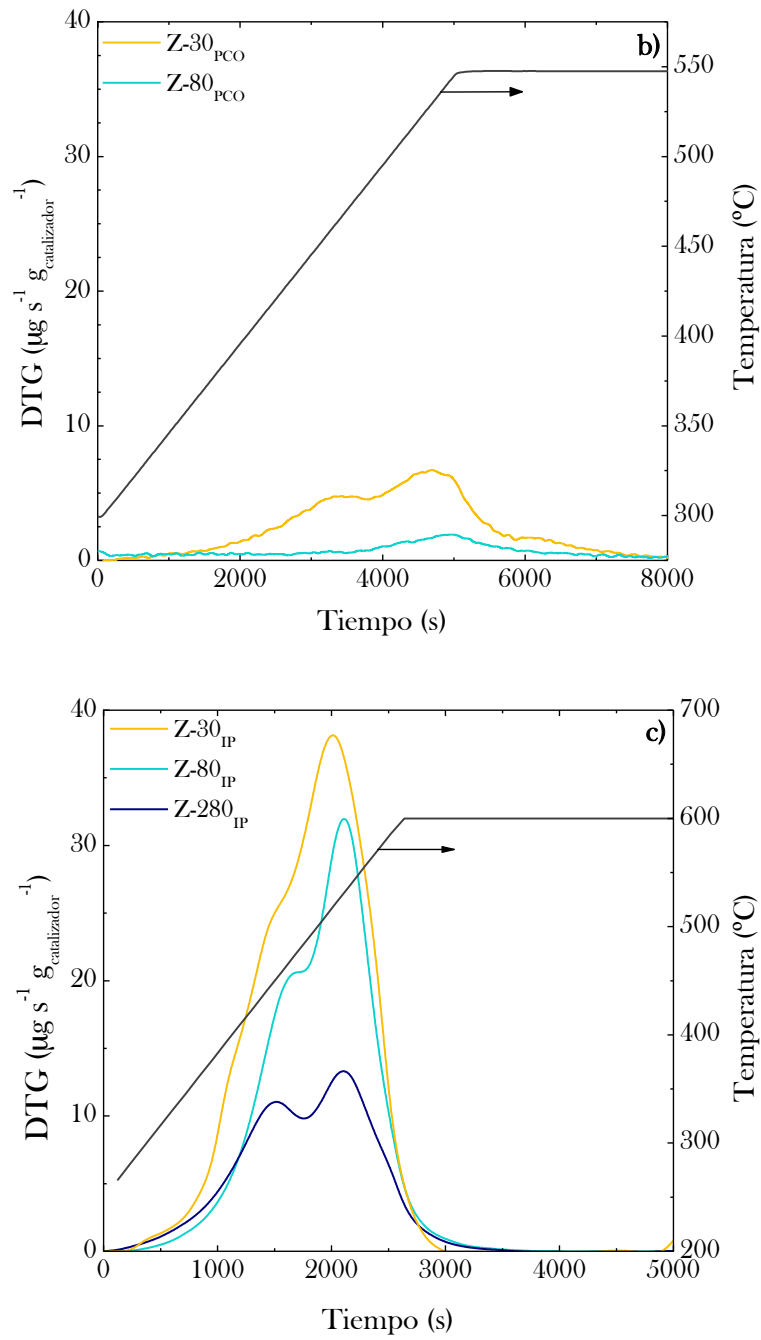
La composición y naturaleza del coque depositado en los catalizadores estudiados en estos tres procesos (BITO, PCO en una etapa e IP) se ha determinado a partir de diferentes técnicas: TPO, FTIR, Raman, RMN de  $^{13}\text{C}$  y mediante la combinación FTIR-TPO/MS.

##### 4.4.1. Análisis TPO

En la Figura 4.11 se muestran las curvas de combustión del coque a temperatura programada (TPO) para los catalizadores utilizados en los procesos BITO (Figura 4.11a), PCO (b) e IP (c). A partir de estos resultados se han determinado los contenidos de coque, las fracciones de los dos coques y los valores de temperatura correspondientes, valores relacionados en la Tabla 4.2. Las fracciones de cada coque se han determinado mediante deconvolución de la curva TPO, ajustándola a una cinética de combustión de primer orden respecto a la presión parcial de  $\text{O}_2$  y a cada contenido de la fracción de coque (ecs. (1.21) y (1.22); y Figura 1.19).<sup>[18]</sup>



**Figura 4.11.** Curvas TPO de combustión del coque depositado en catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferente acidez, utilizados en el proceso BITO (a), PCO con una etapa (b) e IP (c).



**Figura 4.11.** Continuación.

**Tabla 4.2.** Contenido de coque total, de los dos coques y temperaturas correspondientes a sus picos en las curvas TPO, para los catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferente acidez utilizados en los procesos BITO, PCO con una etapa e IP.

Catalizador	$C_C$ ( $\text{g}_{\text{coque}} \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ )	$C_{C-I}$ ( $\text{g}_{\text{coque}} \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ )	$T_{C-I}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{C-II}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
Z-30 <sub>BITO</sub>	0.030	0.003	449	524
Z-80 <sub>BITO</sub>	0.041	0.005	446	514
Z-30 <sub>PCO</sub>	0.018	0.008	480	530
Z-80 <sub>PCO</sub>	0.010	0.002	480	530
Z-30 <sub>IP</sub>	0.037	0.005	441	522
Z-80 <sub>IP</sub>	0.027	0.003	485	550
Z-280 <sub>IP</sub>	0.013	0.003	456	537

Todas las curvas TPO se han deconvolucionado en dos bandas, correspondientes a dos fracciones de coque que queman en diferentes intervalos de temperatura. En los catalizadores utilizados en el proceso BITO (Figura 4.11a), la fracción que quema a baja temperatura (coque I, identificado solo por un hombro en el intervalo 400-480 °C) es considerado un coque de origen térmico, formado por condensación-degradación de componentes del bio-oil (probablemente los compuestos fenólicos derivados de la pirólisis de lignina, debido a su capacidad de polimerización), que no son completamente separados en la etapa de tratamiento térmico previa al reactor catalítico.<sup>[220]</sup> Esta fracción del coque (en torno solo al 10% del coque total, Tabla 4.2, y por ello poco visible en la curva TPO) se deposita preferentemente sobre la estructura meso y macroporosa de la matriz del catalizador y, en consecuencia, su combustión está menos limitada difusionalmente que la del coque catalítico (coque II), a la que corresponde el segundo pico en la curva de TPO (510-540 °C).<sup>[220]</sup> Esta segunda fracción (coque II) se deposita en el interior de los microporos de la zeolita y se forma por la evolución de los componentes oxigenados del medio de reacción hacia estructuras más condensadas y progresivamente menos hidrogenadas, por reacciones de ciclación, aromatización y condensación, activadas por los centros ácidos del catalizador, en particular por los centros de elevada fuerza ácida.<sup>[197,213]</sup>

Al comparar los contenidos de coque sobre los dos catalizadores, el mayor contenido en el catalizador Z-80<sub>BITO</sub> ( $0.041 \text{ g}_{\text{coque}} \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ ) (con menor acidez total y menor fuerza ácida) puede atribuirse a dos posibles causas: (i) la capacidad de craqueo parcial del catalizador Z-30<sub>BITO</sub> de

componentes del bio-oil que son precursores del coque, atenuando así la deposición. Este fenómeno de atenuación de la formación de coque ha sido observado<sup>[364]</sup> en el craqueo de bio-oil completo sobre catalizador de zeolita HY, donde es atribuido al craqueo parcial de los compuestos fenólicos derivados de la pirólisis de la lignina de la biomasa y es más significativo al aumentar la temperatura de craqueo (en el intervalo 400-550 °C); (ii) el efecto predominante de la concentración en el medio de reacción de los oxigenados responsables de la formación de coque, de forma que al ser menor la actividad inicial del catalizador Z-80<sub>BITO</sub> es mayor esta concentración de precursores del coque. Mediante un estudio de la capacidad de formación de coque de diferentes componentes del bio-oil sobre catalizadores de zeolita HZSM-5 se ha determinado la gran capacidad de formación de coque del fenol y el acetaldehído, componentes poco reactivos y cuya conversión (mediante reacciones de craqueo y desoxigenación) requieren a la temperatura estudiada (400 °C) una elevada acidez del catalizador o un elevado tiempo espacial y que sin embargo tienen una elevada capacidad de condensación hacia estructuras que bloquean los centros ácidos del catalizador.<sup>[365]</sup>

Las circunstancias de la reacción en el proceso BITO, elevada temperatura (450 °C) y una reducida diferencia en la composición del medio de reacción para los dos catalizadores estudiados, soportan la hipótesis del craqueo parcial de los precursores del coque para explicar el menor contenido de coque en el catalizador Z-30<sub>BITO</sub>.

En el proceso PCO (Figura 4.11b) la cantidad total de coque depositado disminuye significativamente al aumentar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , desde 0.018  $\text{g}_{\text{coque}} \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$  para el Z-30<sub>PCO</sub> hasta 0.010  $\text{g}_{\text{coque}} \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$  para el Z-80<sub>PCO</sub>, como cabe esperar por el bien establecido papel de la acidez en la formación de coque, que tendrá más incidencia que la diferente composición del medio de reacción al ser menor la conversión. El coque I (correspondiente al pico a 420 °C para el catalizador Z-30<sub>PCO</sub>) se considera que está también depositado principalmente en el exterior de los cristales de zeolita, y su origen será presumiblemente:<sup>[225]</sup> (i) la condensación de intermedios de la reacción, que dada su naturaleza mayoritaria (olefinas de alto peso molecular) tendrán dificultad para difundirse en los canales cristalinos de la zeolita y sin embargo sí tendrán una notable capacidad de condensación en los mesoporos de la matriz. Estas reacciones serán activadas por los centros ácidos del exterior de los cristales de la zeolita;<sup>[366]</sup> (ii) la circulación del coque de origen catalítico hacia el exterior de los canales cristalinos. Este coque, formado inicialmente en el interior de los canales y que estará parcialmente desarrollado por las limitaciones estéricas,<sup>[363]</sup> fluye hacia los meso y macroporos externos donde condensará sin limitaciones. El hecho de que en el catalizador Z-30<sub>PCO</sub>, con mayor acidez, la presencia de este coque I

sea relativamente más importante y sea casi el 50% del total, apoya la hipótesis de que esta causa será la de mayor peso en el origen de este coque.

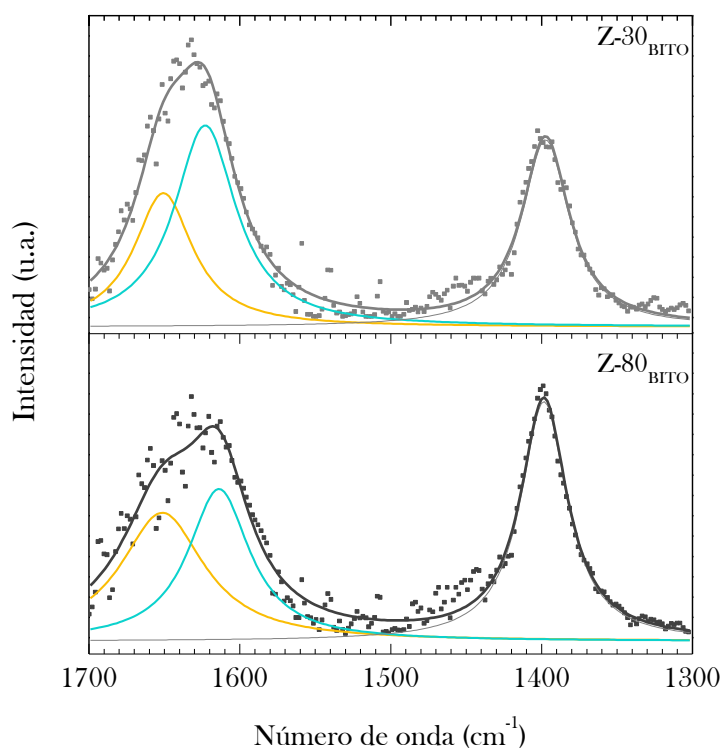
El coque II<sup>[225]</sup> (identificado por el pico a 530 °C en los dos catalizadores) corresponde mayoritariamente al coque de origen catalítico retenido en el interior de los canales cristalinos de la zeolita y cuya condensación es activada por los centros ácidos presentes en los canales (la mayoría), en particular por los de mayor fuerza ácida.<sup>[296,367]</sup>

En la combustión del coque depositado en los catalizadores utilizados en el proceso IP (Figura 4.11c), resulta evidente que al aumentar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita el pico correspondiente al coque depositado en los canales cristalinos (coque II) se desplaza ligeramente hacia una menor temperatura de combustión, lo que indica que es menor su evolución hacia estructuras condensadas, al ser menor la acidez y por ende las velocidades de las etapas de su formación y condensación. Por otro lado, el coque I (depositado en el exterior de los cristales) es minoritario y comprendido entre el 10 y el 25% del total, Tabla 4.2).

Atendiendo a estos resultados de los coques depositados en los diferentes procesos y al margen de características particulares de la combustión, comprensible para procesos que tienen reactantes y productos diferentes, cabe señalar que los resultados comentados del análisis TPO ponen de manifiesto la existencia de grandes analogías en la combustión del coque depositado en catalizadores de zeolita HZSM-5, como la identificación de dos picos correspondientes a dos fracciones características del coque, cuya combustión tiene lugar en similares intervalos de temperatura para cada fracción.

#### 4.4.2. Espectroscopía FTIR

Los espectros FTIR de la Figura 4.12 corresponden a los catalizadores utilizados en el proceso BITO. Las bandas del coque en esta región ( $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ) se asignan a dobles enlaces conjugados ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ), a estructuras aromáticas ( $1598\text{ cm}^{-1}$ ) y a grupos alifáticos ramificados o grupos carboxílicos ( $1400\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ , sin una asignación unívoca)<sup>[277]</sup>. Además, la intensidad de la banda que corresponde a estructuras aromáticas (banda del coque) está relacionada con su grado de condensación y carácter menos hidrogenado.<sup>[40]</sup> En consecuencia, la mayor intensidad de esta banda es mayor para el catalizador Z-80<sub>BITO</sub> (con mayor relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y menor acidez, Tabla 3.2) lo que es acorde con el mayor contenido de coque determinado en el TPO (Apartado 4.4.1) y la explicación será igualmente el craqueo parcial de los precursores del coque en el catalizador Z-30<sub>BITO</sub>, tal como se ha indicado.

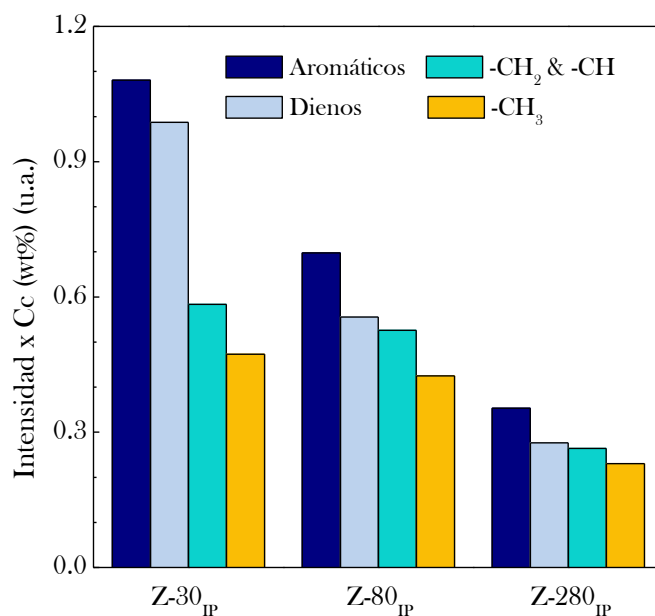


**Figura 4.12.** Espectros FTIR de los catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferente acidez utilizados en el proceso BITO.

Los resultados de la Figura 4.13 corresponden al análisis de un parámetro que se propone en esta tesis para comparar cuantitativamente la composición del coque sobre diferentes catalizadores. El parámetro es el producto de la fracción de la intensidad de cada banda del coque por el contenido de coque y los resultados corresponden a los catalizadores desactivados en el proceso IP. Cabe señalar que las intensidades de cada banda se han obtenido mediante deconvolución de las intensidades de bandas obtenidas en el espectro FTIR (similares a los mostrados en la Figura 4.12).<sup>[141,213,241,277,281,346]</sup>

Se observa que para los tres catalizadores el orden de importancia de los grupos funcionales es el de: estructuras aromáticas > dobles enlaces (dienos) > cadenas alifáticas (-CH<sub>2</sub>- y -CH) > grupos terminales -CH<sub>3</sub>. Además, el orden del parámetro estudiado para cada uno de los grupos disminuye al aumentar la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del catalizador (o lo que es lo

mismo la acidez). Por otro lado, centrándonos en la estructura del coque de cada catalizador, el coque del Z-30<sub>IP</sub> (más ácido y con mayor contenido de coque) es el que tiene mayor contenido de aromáticos y dienos, mientras que el catalizador Z-280<sub>IP</sub>, con un contenido del coque del 1.3 wt% (la mitad del Z-30<sub>IP</sub>) tiene mayor contenido de cadenas alifáticas (-CH<sub>2</sub>- y -CH) y grupos terminales -CH<sub>3</sub>. El catalizador Z-80<sub>IP</sub>, tiene una composición intermedia.



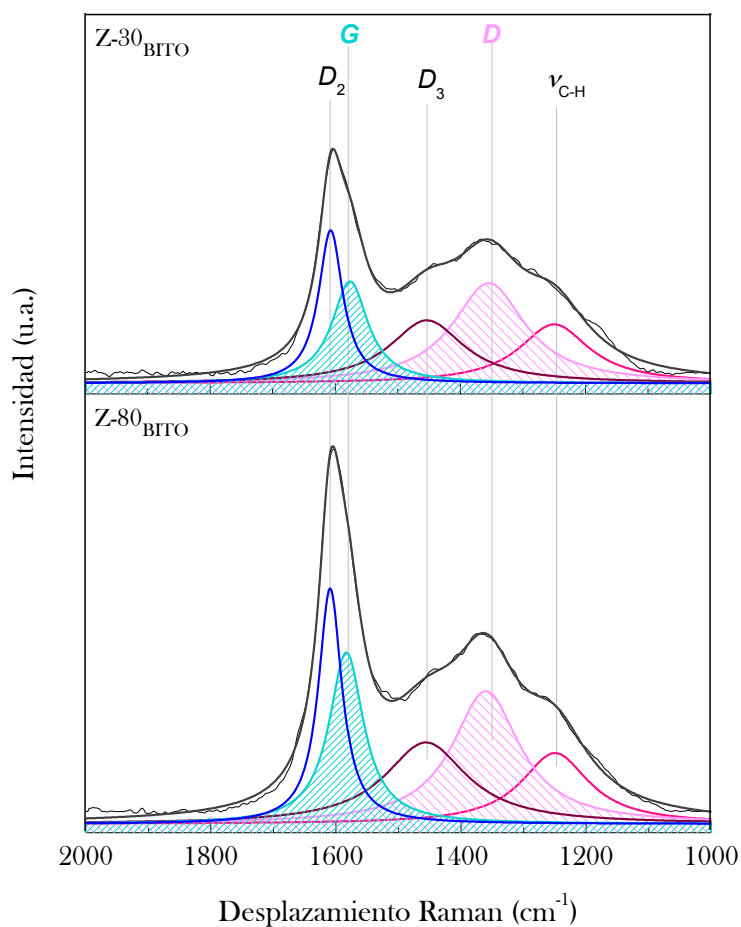
**Figura 4.13.** Comparación del parámetro (fracción de intensidad por contenido de coque) obtenido del análisis FTIR para los catalizadores de diferente acidez utilizados en el proceso IP.

Estos resultados del análisis FTIR ponen de manifiesto un notable efecto de la acidez de la zeolita HZSM-5 sobre la composición del coque, de forma que al aumentar la acidez aumenta el contenido de aromáticos y dienos, y disminuye la presencia de cadenas alifáticas, debido a la capacidad de los centros ácidos para condensar las estructuras del coque.

#### 4.4.3. Espectroscopía Raman

En la Figura 4.14 se muestran los espectros Raman (intervalo 2000-1000 cm<sup>-1</sup>) de los catalizadores utilizados en el proceso BITO y en la Tabla 4.3 se han relacionado los valores de las fracciones de las intensidades de las principales bandas para el objetivo de caracterizar el

coque.<sup>[246,287]</sup> La asignación de estas bandas se ha explicado en el Apartado 3.4.1.3 y sus intensidades se han determinado mediante deconvolución en cinco picos Lorentzianos. En la Tabla 4.3 también se muestra la relación de las intensidades de las bandas D y G y el tamaño de partícula de coque,  $L_a$ , determinado con la correlación de Ferrari-Robertson,<sup>[284]</sup> ec. (1.25).



**Figura 4.14.** Espectro Raman de los catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferente acidez utilizados en el proceso BITO.



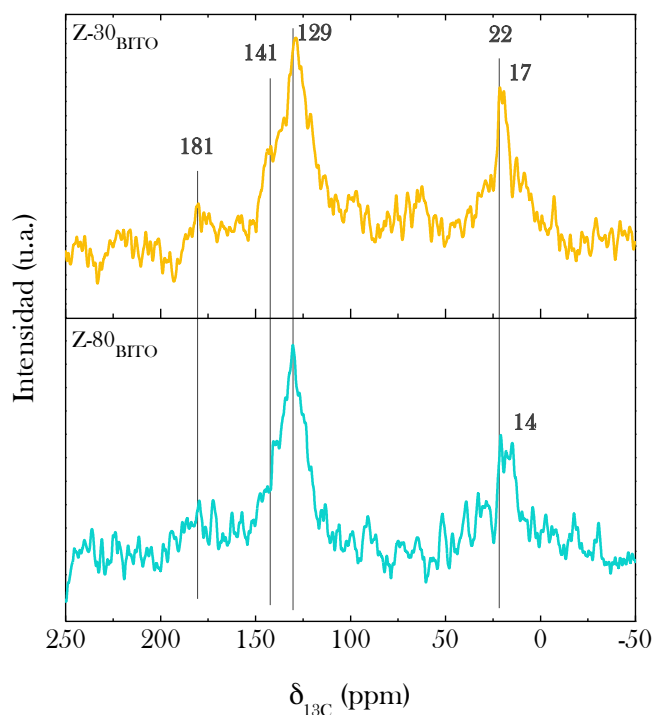
**Tabla 4.3.** Parámetros de espectroscopía Raman y tamaño de partícula del coque para los catalizadores con zeolita HZSM-5 de diferente acidez utilizados en el proceso BITO.

Catalizador	I <sub>C-H</sub>	I <sub>D</sub>	I <sub>D3</sub>	I <sub>G</sub>	I <sub>D2</sub>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	La (nm)
Z-30 <sub>BITO</sub>	0.15	0.28	0.21	0.18	0.17	1.56	1.68
Z-80 <sub>BITO</sub>	0.18	0.31	0.20	0.16	0.16	1.94	1.88

La intensidad de la vibración de enlaces C-H y de la banda D, correspondiente a estructuras aromáticas poco condensadas, es mayor para el catalizador Z-80<sub>BITO</sub>, lo que se explica por el mayor contenido de coque en este catalizador. Sin embargo, para el coque depositado en el catalizador Z-30<sub>BITO</sub> (con mayor acidez) es mayor la intensidad de la banda G, característica de la presencia de estructuras aromáticas condensadas, y en consecuencia es notablemente menor la relación de intensidades I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, lo que indica que debido a la mayor acidez del catalizador se conforma un coque más condensado y estructurado. Este coque tiene un menor tamaño de partícula, lo que es acorde con su estructura menos amorfa. Podrá tener incidencia en ambos resultados (mayor grafitización y menor tamaño de partícula) que presumiblemente la formación de este coque esté compitiendo con el craqueo de parte de los precursores de su formación, de forma que solo sean efectivos en esta formación los compuestos aromáticos que como los fenoles, son refractarios para el craqueo.

#### 4.4.4. Espectroscopía RMN

En la Figura 4.15 se comparan los espectros de RMN de <sup>13</sup>C de los catalizadores utilizados en el proceso BITO y en la Tabla 4.4 se han relacionado las intensidades relativas de las bandas, atribuidas a los grupos funcionales indicados. Estas asignaciones y la determinación de las intensidades de cada banda (mediante deconvolución) se han explicado en el Apartado 3.4.1.5. Se observan dos regiones del coque, con bandas en los intervalos 10-40 ppm y 110-150 ppm, que son asignadas a compuestos alifáticos y aromáticos, respectivamente.<sup>[40,141,225,291,353,354]</sup> Además, destaca la presencia en el coque de grupos carboxílicos, con un intensidad mayor de la banda correspondiente para el catalizador Z-80<sub>BITO</sub>, atribuible a que estos grupos están en este catalizador (al ser menos ácido) menos afectados por el craqueo y las reacciones de desoxigenación (decarbonilación y decarboxilación).



**Figura 4.15.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para los catalizados de zeolita HZSM-5 con diferente acidez utilizados en el proceso BITO.

**Tabla 4.4.** Intensidades relativas de los grupos funcionales del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de catalizadores de zeolita HZSM-5 con diferente acidez utilizados en el proceso BITO.

Banda	Asignación	Z-30 <sub>BITO</sub>	Z-80 <sub>BITO</sub>
10-14 ppm	-CH <sub>3</sub>	0.086	0.123
18-22 ppm	-CH <sub>2</sub>	0.112	0.095
129 ppm	-CΩH	0.591	0.579
141 ppm	-CPOH	0.187	0.160
181 ppm	-COOH	0.024	0.043

\*Ω aromáticos

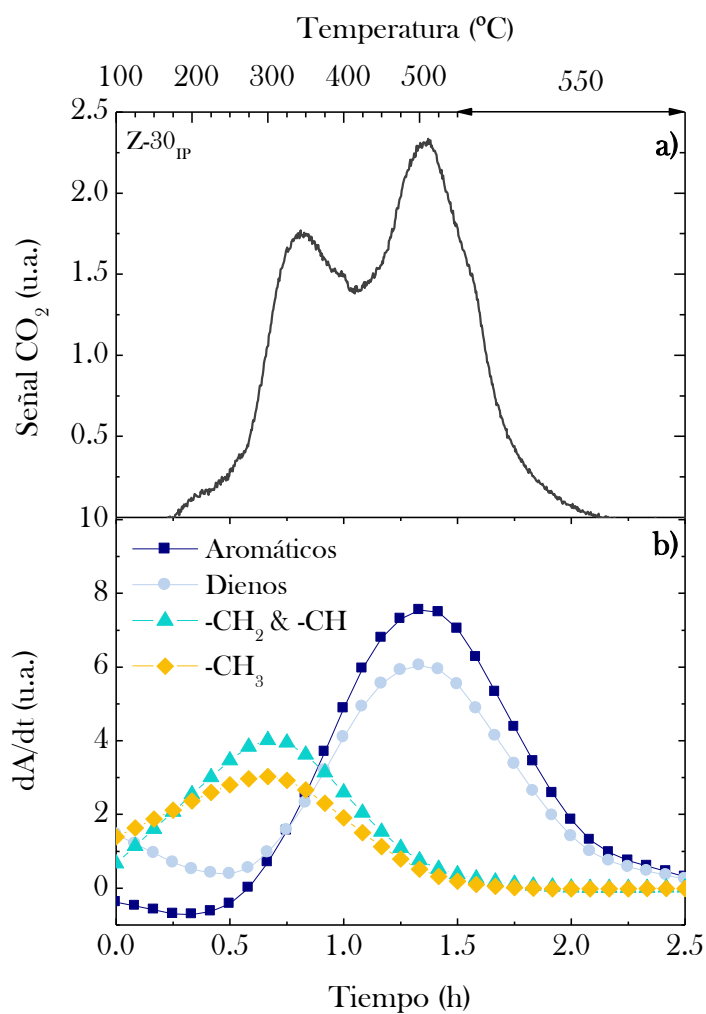
Más en detalle, en la fracción de coque alifático es patente para los dos catalizadores a 22 ppm la presencia de grupos funcionales -CH<sub>2</sub>, con un hombro a 17 ppm para el catalizador Z-80<sub>BITO</sub> y a 14 ppm para el catalizador Z-30<sub>BITO</sub>, que corresponde a terminaciones -CH<sub>3</sub>. En la fracción aromática, la

banda a 129 ppm y el hombro a 181 ppm se asignan a carbonos aromáticos y grupos carboxílicos, respectivamente, y la banda a 141 ppm a la presencia de poli-aromáticos condensados.<sup>[353]</sup> Comparando los espectros para los dos catalizadores es evidente que los coques son de naturaleza y composición similar, con más de un 70% de componentes aromáticos en ambos, aunque el coque depositado en catalizador Z-80<sub>BITO</sub> tiene una mayor relación entre bandas  $\delta_{22 \text{ ppm}}/\delta_{17-14 \text{ ppm}}$ , que indica es un coque con cadenas de compuestos alifáticos más largas que en el catalizador Z-30<sub>BITO</sub>. Comparando las bandas correspondientes a los aromáticos, se pone de manifiesto que en el catalizador Z-30<sub>BITO</sub> estos aromáticos están más condensados, y mediante deconvolución se determina que el porcentaje de compuestos poliaromáticos es del 18.7% en el coque depositado sobre el catalizador Z-30<sub>BITO</sub> y del 16.0% en el Z-80<sub>BITO</sub>.

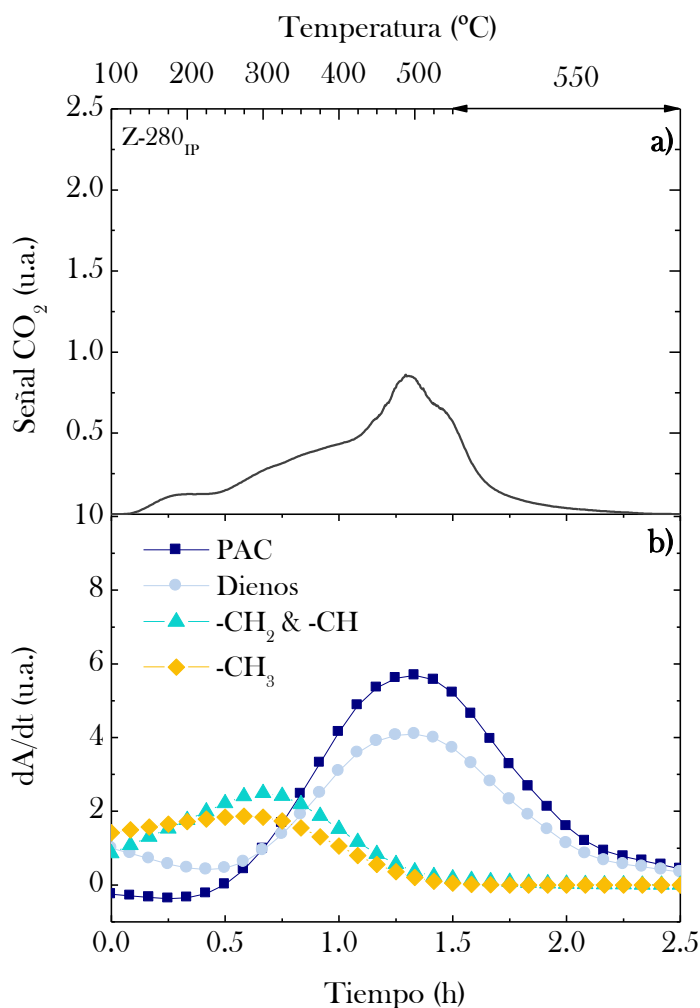
#### 4.4.5. Espectroscopía FTIR-TPO

Cabe señalar que las curvas TPO de las Figuras 4.16 y 4.17 no son iguales a las mostradas en el Apartado 4.4.1.1 (Figura 4.11c) porque en la aplicación de la técnica FTIR-TPO no se realiza el barrido previo con N<sub>2</sub> establecido en el protocolo de la técnica TPO. A pesar de esta diferencia se observan también en la Figura 4.16a (para el catalizador Z-30<sub>IP</sub>) dos amplios picos correspondientes a la combustión de dos coques, I (a baja temperatura) y II (a alta temperatura). Las señales de las bandas FTIR (Figura 4.16b, con la evolución con el tiempo de la derivada de la intensidad de cada banda característica del FTIR, dA/dt) muestran un gran paralelismo con las curvas TPO, indicando igualmente dos eventos diferenciados: (i) la combustión selectiva de grupos alifáticos (-CH, -CH<sub>2</sub>- y -CH<sub>3</sub>) con un máximo de la función dA/dt correspondiente a estos grupos a 300 °C; (ii) la posterior combustión de componentes poliolefínicos y aromáticos, con un máximo a 500 °C.

Además, en la evolución de los valores de dA/dt de los grupos de olefinas y aromáticos se observa que en el intervalo (100-200 °C ó 0-0.3 h) estos valores son negativos, lo que indica que no se produce la combustión de estos grupos sino su formación, por deshidrogenación y condensación de especies con cadenas alifáticas. En la siguiente región (200-300 °C ó 0.3-0.8 h) se produce la combustión selectiva de compuestos alifáticos del coque que corresponde al primer pico en la curva TPO. En el intervalo (400-550 °C ó 0.8-2.5 h y posterior etapa isoterma a 550 °C) queman los compuestos del coque menos hidrogenados, dando lugar a otro pico intenso en la curva TPO a 510 °C y un hombro a una temperatura aproximada de 550 °C.



**Figura 4.16.** Evolución con el tiempo de la señal de  $\text{CO}_2$  (curva TPO, a) y de la derivada de intensidad de las bandas del espectro FTIR (b) en la combustión del coque depositado en el catalizador Z-30<sub>IP</sub> utilizado en el proceso IP.



**Figura 4.17.** Evolución con el tiempo de la señal de CO<sub>2</sub> (curva TPO, a) y de la derivada de intensidad de las bandas del espectro FTIR (b) en la combustión del coque depositado en el catalizador Z-280<sub>IP</sub> utilizado en el proceso IP.

La combustión del coque del catalizador Z-280<sub>IP</sub> (Figura 4.17), que tiene un menor contenido inicial que en el catalizador Z-30<sub>IP</sub>, tiene también diferentes regiones de combustión. En la curva TPO (Figura 4.17a) se observa que el primer pico (coque I) es ahora una amplia banda, que indica la presencia de una fracción del coque muy heterogénea y poco desarrollada, lo que es atribuible a la poca acidez del catalizador. El segundo pico

(coque II) correspondiente a la combustión el coque desarrollado (olefínico y aromático) sí está bien definido, con un máximo a 500 °C y con un hombro a 525 °C.

#### 4.5. DISCUSIÓN SOBRE EL EFECTO DE LA ACIDEZ EN LA FORMACIÓN DE COQUE

La deposición de coque en los catalizadores ácidos, al igual que la conversión y distribución de productos de la reacción principal, depende de numerosos factores, entre ellos destacamos las propiedades (estructura porosa y acidez) de los catalizadores, y las condiciones de operación, las cuales a su vez condicionan la concentración de los precursores de coque en el medio (reactantes y/o productos de la reacción principal). En consecuencia no puede pretenderse que un estudio como el realizado aquí, con catalizadores preparados con diferente acidez, sea definitivo para establecer una relación directa entre esta variable y la formación de coque, más aún si consideramos la complejidad de la estructura del coque.

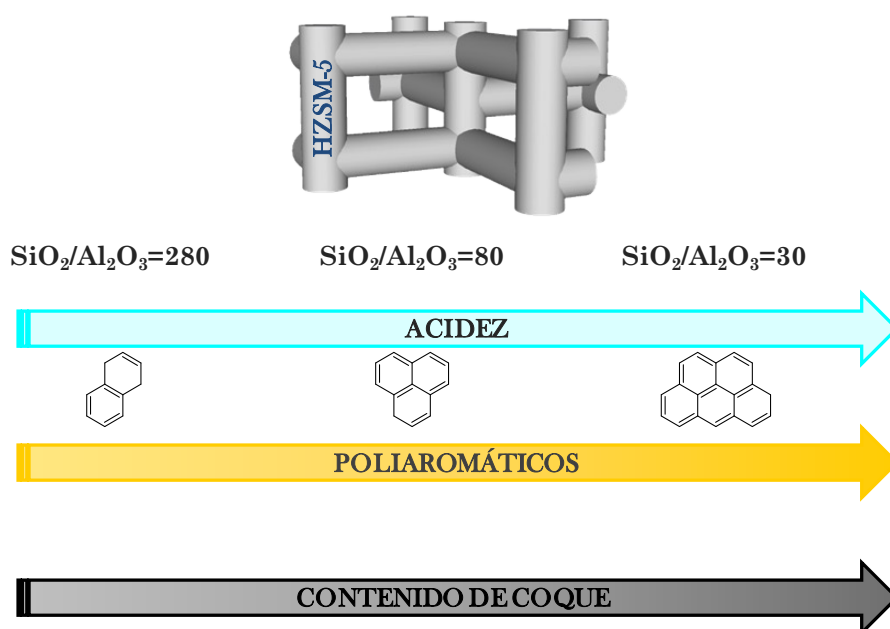
Sin embargo, la aproximación realizada ha acotado el problema, centrándolo en catalizadores de zeolita HZSM-5 y en reacciones de producción de olefinas. Además, no se ha utilizado ningún método para modificar la acidez que simultáneamente modifique la estructura porosa de la zeolita, sino sencillamente se ha utilizado la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  como herramienta.

Por otro lado, todos los catalizadores se han preparado en condiciones que no resultan artificiales para modificar las propiedades, sino que la preparación se ha realizado con etapas necesarias para la viabilidad de los procesos estudiados y entre ellas: (i) la calcinación final del catalizador a  $575\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura aconsejada para que los catalizadores tengan una elevada estabilidad hidrotérmica, evitando la desactivación irreversible (por desaluminización en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio y por deshidroxilación en la regeneración por combustión del coque); (ii) la aglomeración de la zeolita en una matriz de bentonita y alúmina. Estos tratamientos son necesarios para la utilización ininterrumpida de los catalizadores tras sucesivas regeneraciones y para aumentar su estabilidad en cada proceso, de forma que el catalizador alcanza un estado de pseudoequilibrio en su desactivación, con un comportamiento cinético remanente casi constante con el tiempo.

Para todos los catalizadores y procesos se han determinado, como característica general de catalizadores de zeolita HZSM-5, dos coques diferenciados, correspondientes a componentes alifáticos (coque I, poco desarrollado), y a componentes olefínicos y aromáticos (coque II, desarrollado), cuya estructura y ubicación evoluciona con el tiempo de reacción hacia estructuras policondensadas, que son mayoritarias para un elevado tiempo de reacción y que se entiende (por las limitaciones estéricas de la zeolita HZSM-5) están mayoritariamente ubicadas en el exterior de los canales cristalinos de la zeolita.

Por otro lado, si bien la mera utilización de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita HZSM-5 como herramienta para preparar catalizadores limita el

intervalo de valores de la acidez resultante, se han obtenido resultados generales muy significativos sobre el efecto de esta propiedad en la formación de coque. Se ha ratificado que al aumentar la acidez aumenta el contenido total de coque, de acuerdo con el conocido papel de los centros ácidos para activar las reacciones de oligomerización, ciclación y aromatización, comunes a la formación de coque. Además, se ha comprobado, como se muestra en el esquema de la Figura 4.18, que al aumentar la acidez aumenta la velocidad de condensación de los componentes del coque, poniendo de manifiesto el papel de los centros ácidos para activar la condensación de aromáticos hacia estructuras grafiticas.



**Figura 4.18.** Esquema del efecto de la acidez en la formación de poliaromáticos en el coque en el exterior de la zeolita HZSM-5.

Sin embargo, cuando la acidez del catalizador es suficientemente elevada para craquear parcialmente los precursores del coque, el aumento de la acidez tiene un efecto positivo, como sucede en el proceso de producción de olefinas desde bio-oil (BITO), en el que la capacidad de craqueo del catalizador Z-30<sub>BITO</sub> (de elevada acidez) a 450 °C explica que la deposición de coque sea menor que la correspondiente a otro catalizador de menor acidez.



Es importante resaltar que la desactivación por coque de los catalizadores de zeolita HZSM-5 tiene una característica muy favorable, respecto a otros catalizadores, como es que la actividad tiende con el tiempo a un valor pseudoestable a partir del cual se mantiene prácticamente constante. Como se ha explicado con mayor detalle al destacar en el Capítulo 3 el papel de la peculiar estructura porosa de la zeolita HZSM-5, esta estructura limita la formación de moléculas de coque sólidas en el interior de los canales cristalinos y los componentes del coque que bloquean los centros ácidos en el interior de los canales cristalinos tendrán una notable capacidad de fluir hacia el exterior, donde condensan hacia poliaromáticos en aquellas posiciones en las que esta condensación está activada por centros ácidos de la zeolita. En consecuencia, los centros ácidos del catalizador sufren un continuo bloqueo parcial, por adsorción de moléculas ligeras de coque, pero también una desorción continua, lo que da lugar a que se alcance el estado de pseudoequilibrio antes comentado, en el que los centros ácidos mantendrán una actividad remanente.

También ha quedado comprobado que durante la formación de coque desaparecen selectivamente los centros fuertemente ácidos, por su mayor actividad en las reacciones de formación de las moléculas de coque y porque al ser parcialmente bloqueados por las moléculas de coque su fuerza ácida es menor. En consecuencia, la presencia de centros ácidos fuertes en la zeolita HZSM-5 no tiene ningún interés práctico en la generalidad de procesos, porque activan la formación de coque y no se mantienen como tales cuando el catalizador alcanza un estado de pseudoequilibrio.

En este equilibrio de adsorción-desorción de moléculas de coque resultará favorable para alcanzar una mayor actividad remanente la operación en condiciones que favorezcan la desorción, aspecto que se estudia separadamente en el Capítulo siguiente pero que ya se ha puesto de manifiesto en este Capítulo en el proceso PCO, en el que el elevado flujo de  $N_2$  en el medio de reacción (con todos los precursores del coque muy diluidos) favorece el arrastre del coque hacia el exterior de los cristales, potenciando las ya por sí idóneas propiedades de la zeolita HZSM-5.

Atendiendo a esta explicación sobre la tendencia hacia una actividad de pseudoequilibrio de la zeolita HZSM-5, tampoco interesa utilizar un catalizador con un acidez excesivamente baja con el único argumento de atenuar la deposición de coque, porque se requiere una acidez inicial suficiente para que la acidez remanente tras el bloqueo parcial del coque permita mantener un elevado nivel de conversión. En consecuencia, la utilización de catalizadores de zeolita HZSM-5 aconseja una acidez intermedia para alcanzar un buen compromiso entre la atenuación de la formación de coque y un estado de pseudoequilibrio con actividad remanente aceptable.

---

**EFECTO DE  
LAS CONDICIONES DE  
REACCIÓN**

---

**5**

*Se ha centrado la atención en este capítulo en el efecto de la temperatura y de la composición de la alimentación sobre la desactivación, como consecuencia de su incidencia en el mecanismo y cinética de formación de coque. Los resultados del efecto de la temperatura corresponden a los procesos de producción de olefinas desde clorometano (CTO) y dimetil éter (DTO), mientras que el estudio del efecto de la composición de la alimentación corresponde: (i) al proceso de intensificación de propileno (IP), con etileno y 1-buteno como alternativas de alimentación (como ejemplo de la alimentación de hidrocarburos), y; (ii) al proceso de transformación de mezclas de bio-oil y metanol (proceso BITO, representativo de la temática de alimentación de oxigenados) utilizando alimentaciones con diferentes relaciones bio-oil/metanol.*

*Los resultados aquí explicados han sido parcialmente publicados en: Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 296-306; Microp. Mesop. Mater. 195 (2014) 284-293 y Catal. Today 195 (2012) 106-113.*



## 5. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE PROCESO

Para interpretar el efecto de las propiedades de los catalizadores en la desactivación, en los capítulos anteriores ya se ha hecho hincapié en la importancia de las condiciones de reacción sobre la formación y evolución de coque y sobre su efecto en la desactivación del catalizador. Esta interpretación es en ocasiones compleja y requiere considerar la dependencia de los fenómenos del binomio reacción-desactivación, porque las condiciones de operación afectan tanto a la cinética de la reacción principal como a la de formación de coque.

El estudio se ha centrado en dos condiciones de gran incidencia como la temperatura y la composición de la alimentación, en este caso considerando en primer lugar una composición diferente de hidrocarburos (olefinas, en el proceso IP de intensificación de propileno) y una diferente composición de oxigenados (en el proceso BITO, co-alimentando metanol con el bio-oil).

### 5.1. TEMPERATURA

#### 5.1.1. Procesos estudiados y condiciones de reacción

Los procesos estudiados en este Capítulo han sido: (i) la transformación de clorometano (CTO) descrita en el Apartado 1.1.2; (ii) la transformación de DME (DTO), proceso descrito en el Apartado 1.1.3. La experimentación se ha realizado con los equipos descritos en los Anexos B.3 (CTO) y B.5 (DTO). Las condiciones de proceso y los catalizadores utilizados han sido las siguientes:

*Proceso CTO:* catalizador, Z-80<sub>CTO</sub>, (Apartado 2.5.3); alimentación, clorometano puro ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ),  $38 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; presión, atmosférica; temperatura, 400, 425 y 450 °C; tiempo espacial,  $5.4 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h mol}_{\text{CH}_2}^{-1}$ ; tiempo de reacción (TOS), 0-4 h.

*Proceso DTO:* catalizador, Z-280<sub>DTO</sub> (Apartado 2.5.5); alimentación, DME puro,  $18 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; temperatura, 325, 350 y 375 °C; tiempo espacial,  $4 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h mol}_{\text{C}}^{-1}$ ; tiempo de reacción (TOS), 0-18 h.

#### 5.1.2. Disminución de la conversión y selectividades

Cabe señalar que las transformaciones de clorometano y de DME en olefinas tienen una gran similitud en su mecanismo de reacción, en ambos casos acordes con el mecanismo bien establecido para la transformación de metanol y denominado inicialmente de “*pool* de hidrocarburos”<sup>[368,369]</sup> y

posteriormente de doble ciclo,<sup>[89,370]</sup> tal como se ha explicado en los Apartados 1.1.2 (para el CTO) y 1.1.3.2 (para el DTO).

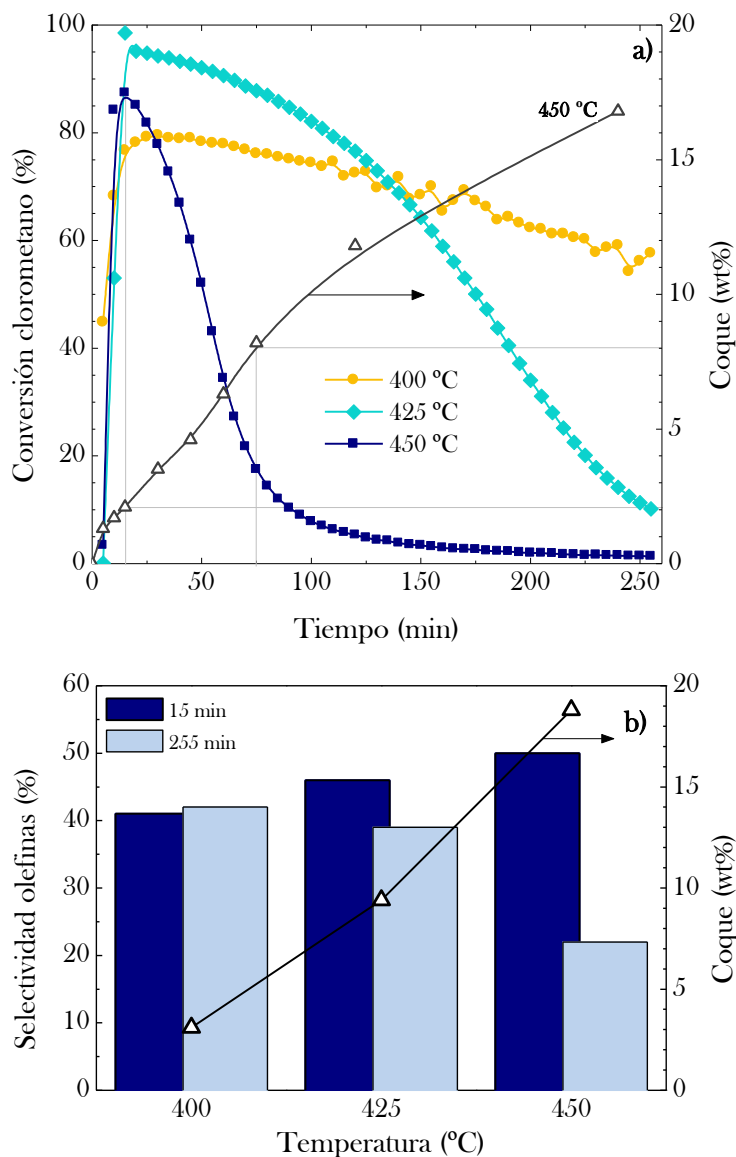
#### 5.1.2.1. Transformación de clorometano (CTO)

En la Figura 5.1a se muestra el efecto de la temperatura de reacción en la evolución con el tiempo de la conversión de clorometano. También se muestra la evolución del contenido de coque en el catalizador para una temperatura (450 °C). En la Figura 5.1b se muestra el efecto de la temperatura sobre la selectividad de olefinas ligeras, para dos valores del tiempo de reacción (15 y 255 min), así como sobre la cantidad de coque depositado en el catalizador tras 255 min de reacción.

Los resultados de la Figura 5.1a permiten distinguir tres periodos bien diferenciados, característicos de la evolución con el tiempo del mecanismo de “*pool* de hidrocarburos:<sup>[252]</sup> (i) iniciación, con incremento paulatino de la conversión, a medida que se forman los polimetilbencenos y primeras olefinas, intermedios del mecanismo,<sup>[89,370]</sup> y donde tiene un mayor efecto esta formación que la incipiente deposición de coque; (ii) formación pseudoestacionaria de olefinas, mediante un mecanismo ya desarrollado, en un estado de pseudoequilibrio entre el aumento de la velocidades de formación de olefinas y de coque; (iii) desactivación, manifestada en una disminución progresiva de la conversión, como consecuencia de que los polimetilbencenos intermedios condensan y dejan de ser activos.<sup>[96]</sup> La secuencia comentada es acorde con la evolución con el tiempo del contenido de coque retenido en el catalizador, donde la velocidad de formación de coque (polimetilbencenos retenidos en los canales cristalinos de la zeolita) es máxima en el periodo de iniciación, es posteriormente constante, cuando el mecanismo de *pool* de hidrocarburos está desarrollado y la formación de polimetilbencenos y liberación de olefinas alcanza un equilibrio, para posteriormente disminuir paulatinamente, con un lento crecimiento del contenido que es consecuencia de la condensación de los bencenos penta y hexasustituídos de coque, que son inactivos en el mecanismo de formación de olefinas, por lo que progresa el aumento del contenido de coque en el catalizador hasta un 16.8 wt% siendo casi nula la conversión del clorometano (con únicamente coque como producto)

También se observa que la temperatura tiene un extraordinario efecto en la duración de cada uno de tres periodos de reacción. Así, el periodo de iniciación disminuye al aumentar la temperatura y es de 25, 20 y 10 min, a 400, 425 y 450 °C, respectivamente. Una vez alcanzado el estado correspondiente a la máxima conversión, ésta es superior al 80% para las tres temperaturas. Además, el efecto de la temperatura en la etapa de desactivación es muy importante y al aumentar la temperatura se acelera

notablemente la disminución de la conversión. Este efecto es acorde con el aumento del contenido de coque en el catalizador a 255 min al aumentar la temperatura (Figura 5.1b).



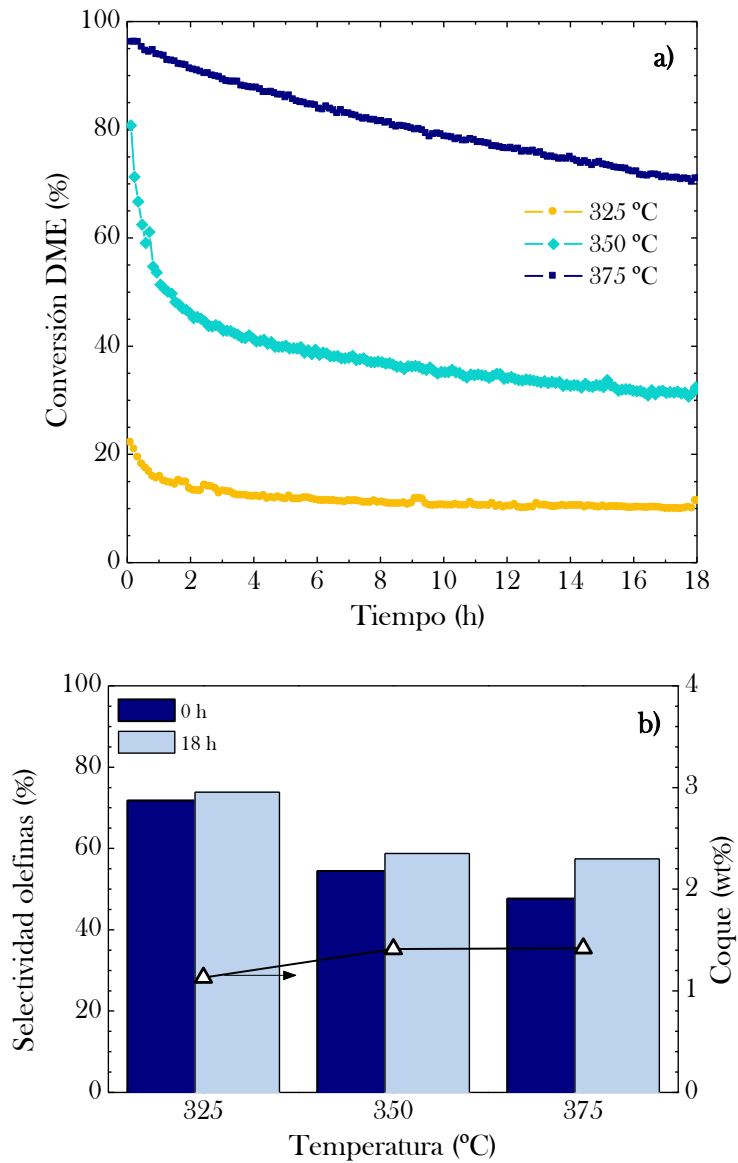
**Figura 5.1.** Efecto de la temperatura en la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de clorometano (a) y de la selectividad de olefinas ligeras y contenido de coque a 255 min (b), en el proceso CTO.

### 5.1.2.2. Transformación de DME (DTO)

En la Figura 5.2a, aunque la temperatura de reacción es menor, no se observa el periodo de iniciación antes descrito para el proceso CTO, lo que se explica porque la transformación de DME en olefinas es mucho más rápida que la de clorometano<sup>[15,107,108]</sup> y el periodo de iniciación (para formar los intermedios reactivos en el mecanismo de *pool* de hidrocarburos) transcurre en un pocos minutos. Sí se observa que al aumentar la temperatura de reacción es mayor la conversión a tiempo cero y menor la velocidad de disminución de la conversión con el tiempo. Esta conversión tiende a un estado pseudoestacionario, con un valor mayor al aumentar la temperatura, que se alcanza en 10 h a 325 °C y que aún no se ha alcanzado en 18 h para las temperaturas superiores.

El contenido de coque del catalizador tras 18 h aumenta al aumentar la temperatura (Figura 5.2b), lo que es acorde con la esperada mayor velocidad de formación de coque y con la mayor velocidad de la reacción principal (mayor conversión) al aumentar la temperatura. Sin embargo, esta tendencia no es acorde con la velocidad de desactivación aparente observada en la Figura 5.2a, lo que pone de manifiesto que el aumento de la temperatura favorece selectivamente la velocidad de la reacción principal respecto a la de formación de coque.

Resulta especialmente interesante el diferente efecto del tiempo de reacción sobre la selectividad de olefinas a las tres temperatura (Figura 5.2b), que sirve para ilustrar la conocida situación de que un estado de desactivación parcial (con un contenido de coque moderado) es adecuado para alcanzar una elevada selectividad de productos intermedios en el esquema de reacción, tal como ha sido observado en diferentes procesos con esquema de reacción complejo, como la transformación de etanol en hidrocarburos<sup>[267]</sup> y en el craqueo catalítico en condiciones del FCC.<sup>[371]</sup> A las tres temperaturas es mayor la selectividad de olefinas a 18 h que para el catalizador fresco, lo que debe atribuirse a que el contenido de coque en el catalizador (aunque moderado, entre el 1 y el 1.4% en masa) resulta eficaz para atenuar la actividad del catalizador para catalizar a esta temperatura las reacciones secundarias (de transferencia de hidrógeno, ciclación y aromatización) de las olefinas para formar parafinas y aromáticos. Este efecto favorable de la deposición moderada de coque sobre la selectividad es más acusado al aumentar la temperatura de reacción.



**Figura 5.2.** Efecto de la temperatura en la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de DME (a) y de la selectividad de olefinas ligeras y contenido de coque (b), en el proceso DTO.

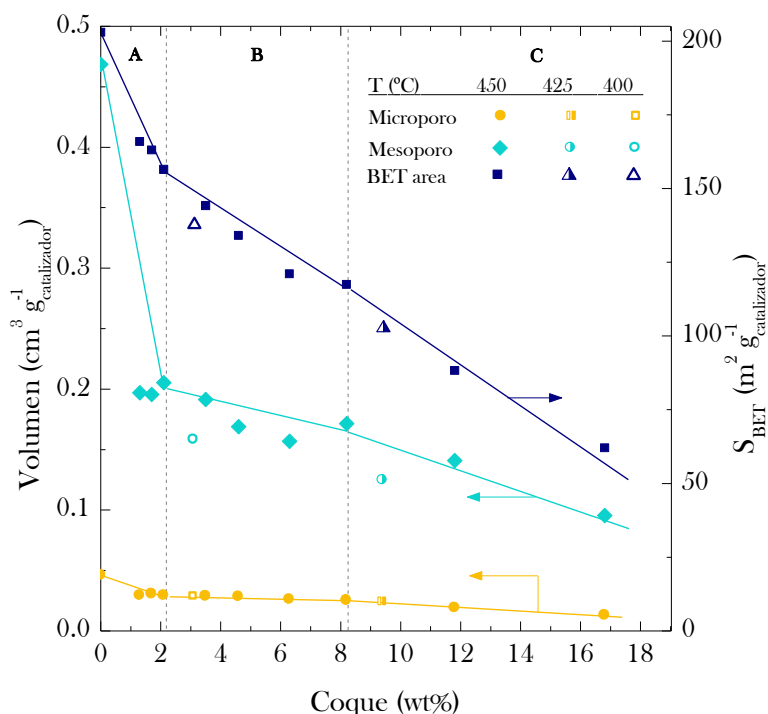


### 5.1.3. Deterioro de las propiedades de los catalizadores

#### 5.1.3.1. Propiedades superficiales

##### Proceso CTO

En la Figura 5.3 se muestra la evolución con el contenido de coque de las propiedades de la estructura porosa (volumen de meso y microporos y superficie específica BET) del catalizador utilizado en el proceso CTO. Los resultados permiten identificar los tres periodos antes observados en la evolución de la conversión con el tiempo (Figura 5.1a) y que dan lugar a una relación entre las propiedades del catalizador y la deposición de coque. Obsérvese que los resultados para diferentes temperaturas se integran en las mismas relaciones.



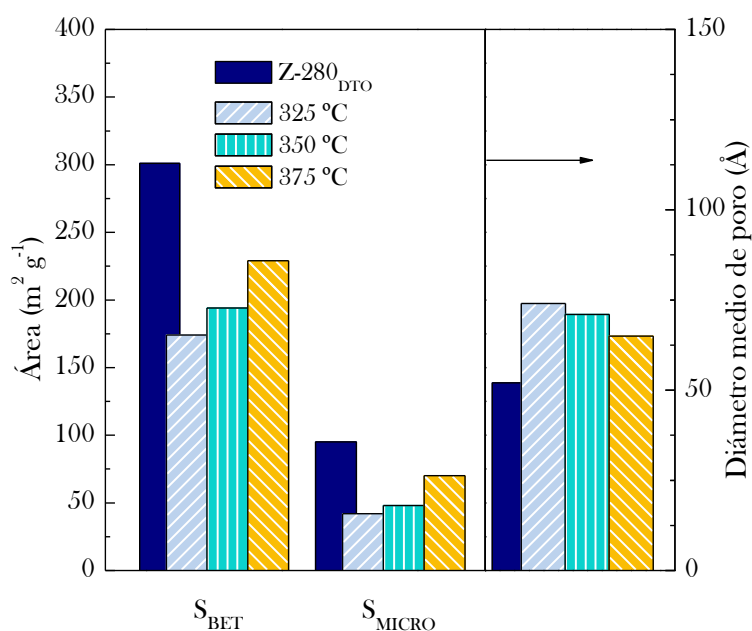
**Figura 5.3.** Evolución con el contenido de coque en el catalizador del volumen de micro y mesoporos y de la superficie específica BET, para tres temperaturas de reacción, en el proceso CTO.

En el periodo de iniciación (A en la Figura 5.3) el contenido de coque aumenta hasta el 2% en masa y como consecuencia tiene lugar una fuerte disminución de las tres propiedades físicas, que sigue otras relaciones (prácticamente rectas) de menor pendiente en los periodos B y C,

correspondientes a un rápido desarrollo de la reacción y al predominio de la desactivación, respectivamente.

### Proceso DTO

El deterioro de la estructura porosa del catalizador en el proceso DTO se pone de manifiesto al comparar las propiedades emanadas de las isotermas de adsorción de  $N_2$  del catalizador fresco y utilizado a diferentes temperaturas (Figura 5.4). La disminución de la superficie específica BET y de la atribuible a los microporos es atenuada al aumentar la temperatura de reacción. Además, como consecuencia del bloqueo parcial de los microporos, en el catalizador desactivado aumenta el diámetro medio de los poros, pero este aumento es también menor al aumentar la temperatura.



**Figura 5.4.** Efecto de la temperatura de reacción en las propiedades superficiales del catalizador utilizado en el proceso DTO.

Este efecto de la temperatura, de atenuación del deterioro de las propiedades del catalizador no es acorde con el esperado atendiendo al contenido de coque en el catalizador, que aumenta (aunque ligeramente) al aumentar la temperatura (Figura 5.2.b). Esta aparente discrepancia es importante y debe explicarse atendiendo al efecto de la temperatura de

reacción (a la baja temperatura del proceso DTO) sobre la naturaleza y ubicación de coque, que es poco desarrollado y susceptible de ser parcialmente arrastrado en las condiciones de reacción, tal como se determinará más adelante al analizar el coque depositado a diferentes temperaturas.

### 5.1.3.2. Acidez

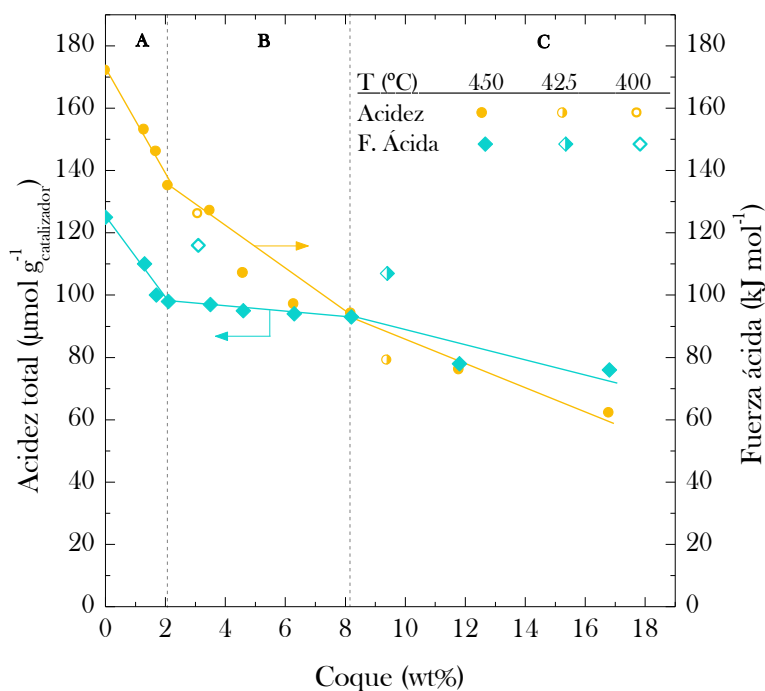
#### *Proceso CTO*

La evolución con el contenido de coque de la acidez total y de la fuerza ácida media (determinadas por adsorción de  $\text{NH}_3$ ) (Figura 5.5) es acorde con la evolución de las propiedades superficiales (Figura 5.3), identificándose también relaciones correspondientes a los periodos de iniciación (A), reacción desarrollada (B) y desactivación predominante (C), que son característicos del mecanismo de *pool* de hidrocarburos,<sup>[252]</sup> y que también se aprecian al estudiar la evolución con el tiempo de la conversión del clorometano (Figura 5.1a).

También, al igual que sucedía con la relación entre las propiedades superficiales y el contenido de coque (Figura 5.3), los resultados correspondientes a diferentes temperaturas de reacción se ajustan a las mismas líneas, lo que indica que el coque formado a las tres temperaturas tiene el mismo papel de atenuación de acidez y fuerza ácida. Además se identifican con claridad los tres tramos, siendo mayor el deterioro de la acidez en el primero, etapa A, de formación de los polimetilbencenos, cuyo papel es el de intermedios en la formación de olefinas ligeras, pero cuya presencia bloquea parcialmente los centros ácidos. En la etapa B, en la que es máxima la conversión de clorometano y formación de olefinas, prosigue el deterioro de la acidez, pero este es menos acusado. Aún es menos acusado el deterioro de la acidez en la etapa C, en la que el catalizador está muy desactivado para la formación de olefinas, aunque sigue progresando la formación de coque. La mayor pendiente de la disminución de la fuerza ácida en este último periodo parece indicar una contribución selectiva de los centros ácidos en las reacciones de condensación de los polimetilbencenos, en función de su fuerza ácida.

Por otro lado, al comparar los resultados de disminución de la conversión a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 5.1a) con los correspondientes al deterioro de la acidez (Figura 5.5), se observa que aunque el catalizador es casi totalmente desactivado en 4 h, sin embargo tiene una apreciable cantidad de centros ácidos débiles. Teniendo en cuenta que la fuerza ácida de estos centros ácidos es menor a  $80\text{ kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$ , se concluye que este es un valor de fuerza ácida mínimo para la formación de olefinas, aunque estos centros pueden

tener una pequeña actividad para la lenta condensación de las moléculas de coque hacia estructuras más desarrolladas.

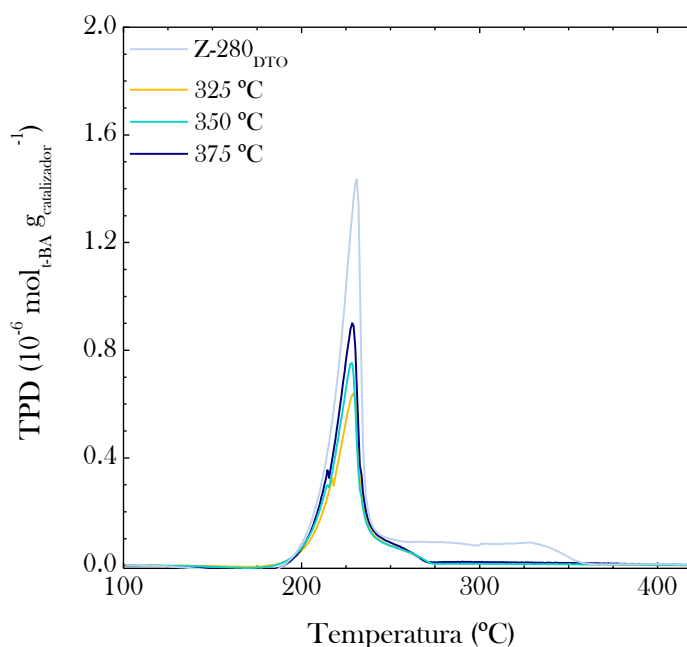


**Figura 5.5.** Evolución con el contenido de coque en el catalizador de la acidez total y fuerza ácida media para tres temperaturas de reacción, en el proceso CTO.

### Proceso DTO

Comparando los resultados de medida de la acidez por desorción-craqueo de t-BA para el catalizador utilizado a diferentes temperaturas (Figura 5.6) se observa un efecto de la temperatura de reacción con la misma tendencia antes comentada respecto a las propiedades físicas (Figura 5.4), de forma que al aumentar la temperatura es menor el deterioro tanto de la acidez total (área bajo la curva) como de la fuerza ácida. Así, se observa que la acidez total (área bajo la curva) es menor para los catalizadores utilizados que la del catalizador fresco, pero siendo la disminución menor al aumentar la temperatura de reacción. Por otro lado, el catalizador fresco tiene un pico característico con máximo a

225 °C, correspondiente a los centros ácidos activos en la formación de olefinas y una región a elevada temperatura correspondiente a centros débilmente ácidos. Esta región casi desaparece en los catalizadores utilizados y el pico mayoritario se desplaza ligeramente hacia mayores temperaturas, lo que indica que disminuye la acidez media,<sup>[165,372]</sup> siendo esta disminución menos notable al aumentar la temperatura de reacción. Este resultado, no acorde con lo que cabría esperar atendiendo al mayor contenido de coque al aumentar la temperatura (Figura 5.2b) será posteriormente explicado y atribuido a la diferente ubicación en la estructura porosa del catalizador de un coque que en esta reacción es poco desarrollado.



**Figura 5.6.** Efecto de la temperatura de reacción del proceso DTO sobre las curvas de TPD-craqueo de t-BA del catalizador.

#### 5.1.4. Contenido y composición del coque

Para explicar los resultados del efecto de la temperatura sobre la desactivación y deterioro de las propiedades superficiales y acidez, que ha resultado sorprendente para el catalizador desactivado en el proceso DTO al no corresponder la magnitud del efecto con la cantidad de coque depositado,

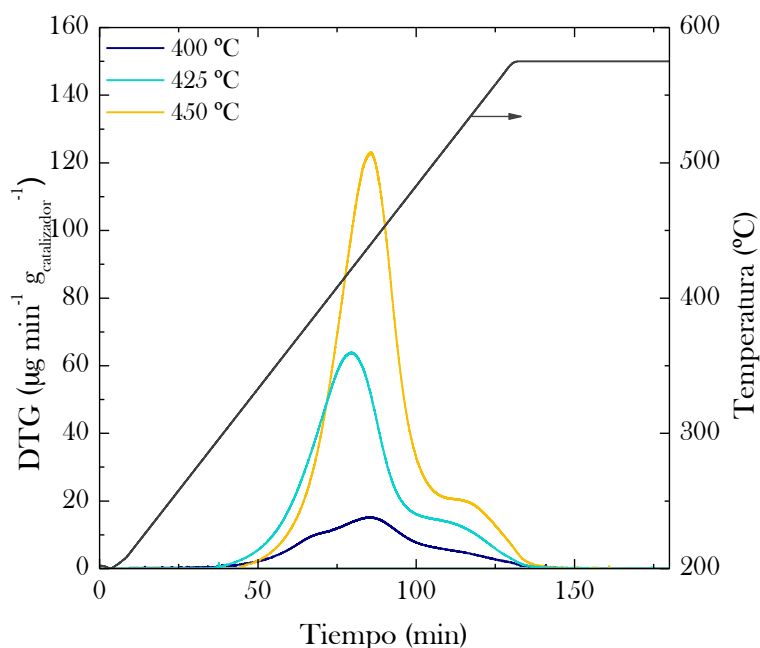
y buscando una explicación de estos resultados, se ha prestado atención a las posibles diferencias en la ubicación y naturaleza de coque.

#### 5.1.4.1. Contenido y ubicación del coque en la estructura porosa

En este apartado se interpretan los resultados de la combustión de coque a temperatura programada, para determinar el efecto de la temperatura de reacción sobre el contenido y ubicación de coque en la estructura porosa del catalizador en los procesos CTO y DTO, en este último enmascarado por el efecto de la composición del medio de reacción.

##### *Proceso CTO*

En la Tabla 5.1 se han relacionado los resultados correspondientes al proceso CTO (obtenidos a partir de los perfiles de TPO de la Figura 5.7) del contenido de coque total, contenido de coque I (depositado en la matriz de la partícula de catalizador y por tanto que quema a menor temperatura) y las temperaturas correspondientes a los máximos de los picos característicos de la combustión de cada uno de los dos coques identificados en el TPO, el coque I con un pico a 420-440 °C y el coque II a 515-530 °C.



**Figura 5.7.** Efecto de la temperatura de reacción en los perfiles de TPO del catalizador utilizado en el proceso CTO.

Al aumentar la temperatura de reacción desde 400 a 450 °C aumenta notablemente el contenido de coque total, desde el 3.8 hasta el 16.8 wt%. Ahora bien, este aumento de la deposición de coque corresponde en mayor medida al coque I depositado en la matriz del catalizador, cuyo contenido corresponde al 59, 67 y 74% de coque total, para 400, 425 y 450 °C respectivamente. Este resultado se explica por la limitación de los canales cristalinos de la zeolita HZSM-5 para albergar un contenido de coque mayor a 5-6%.<sup>[194,243]</sup> Por otro lado, la capacidad de flujo de los componentes de coque en los canales favorece su circulación hacia el exterior, albergándose en la matriz,<sup>[153]</sup> y terminando por desactivar completamente el catalizador únicamente cuando el contenido es tal que bloquea las bocas de los canales cristalinos. También se observa un ligero desplazamiento del pico de coque II a mayores temperaturas de combustión (desde 515 hasta 530 °C) al aumentar la temperatura de reacción, lo que indica que se favorecen las reacciones implicadas en la condensación de este coque de origen catalítico.

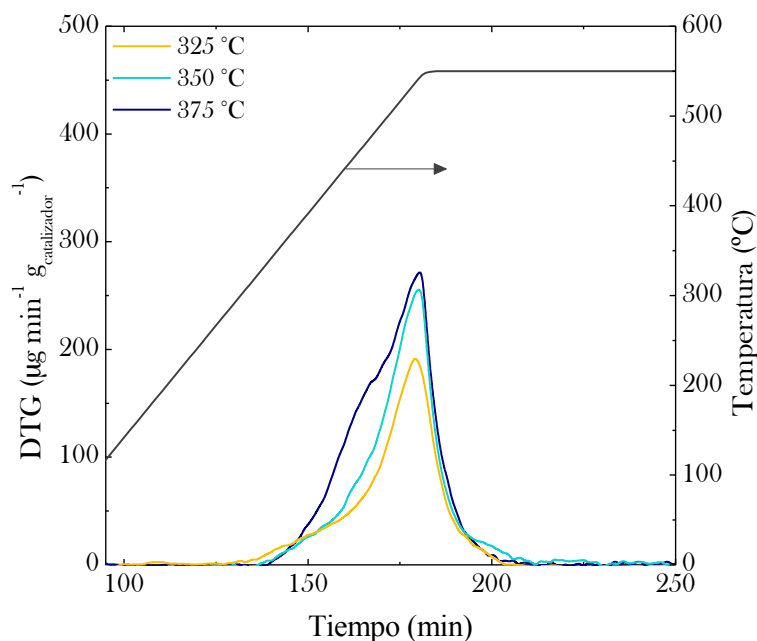
**Tabla 5.1.** Efecto de la temperatura de reacción en los contenidos de coque total y coque I, y temperaturas de combustión de los dos coques en el catalizador utilizado en el proceso CTO.

Temperatura (°C)	C <sub>c</sub> (wt%)	C <sub>CI</sub> (wt%)	T <sub>CI</sub> (°C)	T <sub>CII</sub> (°C)
400	3.8	2.2	440	515
425	11.2	7.5	440	520
450	16.8	12.4	440	530

### Proceso DTO

De los perfiles de TPO para el catalizador desactivado a diferentes temperaturas (Figura 5.8) se observa que al aumentar la temperatura de reacción aumenta el contenido de coque, pero también que el coque correspondiente tiene diferente naturaleza y/o ubicación. Para las tres temperaturas hay un pico bien definido, con máximo en torno a 550 °C y también un hombro a menor temperatura, en el intervalo 380-480 °C, cuya intensidad aumenta notablemente al aumentar la temperatura. Mediante deconvolución de estos perfiles se han cuantificado dos fracciones de coque (Tabla 5.2). El coque I quema a menor temperatura, con un máximo que se desplaza desde 400 °C hasta 480 °C al aumentar la temperatura y se identifica con el coque externo a los cristales de zeolita y depositado en la matriz. El coque II, más estructurado y con menor relación H/C, estará depositado en el interior de los canales cristalinos. Cabe señalar que la temperatura correspondiente a los dos picos se desplaza a mayor

temperatura (muy ligeramente en el coque II) al aumentar la temperatura de reacción, al favorecerse la condensación de las correspondientes especies de coque.



**Figura 5.8.** Efecto de la temperatura de reacción en los perfiles de TPO del catalizador utilizado en el proceso DTO.

**Tabla 5.2.** Efecto de la temperatura de reacción en el contenido de coque, de coque I y temperaturas de combustión de los dos coques en el proceso DTO.

Temperatura (°C)	C <sub>c</sub> (wt%)	C <sub>CI</sub> (wt%)	T <sub>CI</sub> (°C)	T <sub>CH</sub> (°C)
325	1.33	0.22	400	520
350	1.41	0.40	440	530
375	1.42	0.51	480	550

Estos resultados pueden explicar la aparente incoherencia en el menor deterioro de las propiedades (superficiales y de acidez) del catalizador al aumentar la temperatura de reacción y con ella el contenido total de coque.

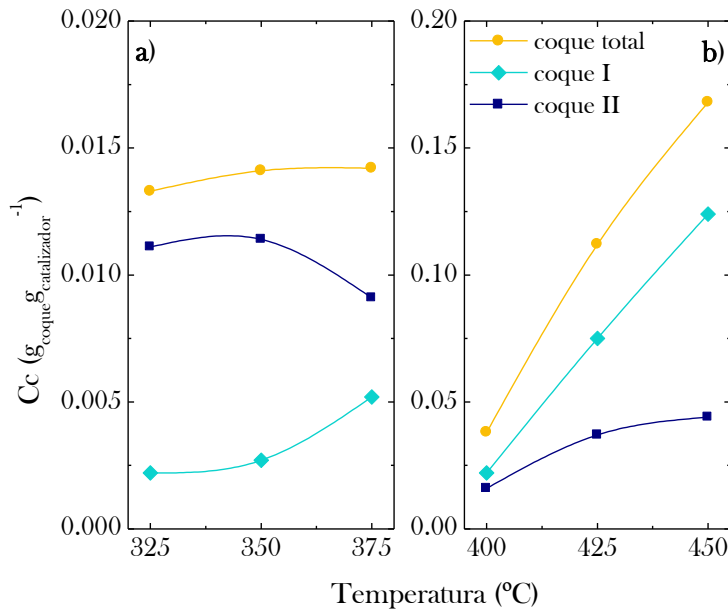


La explicación reside en la previsible diferente naturaleza y sobre todo diferente ubicación de coque. Al aumentar la temperatura de reacción es mayor la fracción de coque depositado en la matriz externa y cuya incidencia en la desactivación será insignificante dado el bajo contenido de coque en el intervalo de temperatura estudiado. En consecuencia, el contenido de coque interno (coque II) es de 1.11; 1.14 y 0.90 wt% a 325, 350 y 375 °C, respectivamente, lo que sí es acorde con el menor deterioro de las propiedades superficiales al aumentar la temperatura, propiedades a las que fundamentalmente contribuyen los canales cristalinos microporosos de la zeolita y en menor medida la matriz de bentonita y alúmina.

Para explicar la diferente distribución de coque en la estructura porosa jerarquizada del catalizador, es clave la diferente conversión y composición del medio de reacción para las diferentes temperaturas de reacción, descritas en la Figura 5.2. En particular debe centrarse la atención en la mayor concentración de agua en el medio de reacción (producto de la transformación del DME en olefinas). Está bien establecido el efecto del vapor de agua para atenuar la deposición de coque en el proceso MTO y en general en la transformación de oxigenados en hidrocarburos,<sup>[39,244,266]</sup> lo que es atribuido a diferentes causas posibles: (i) la adsorción competitiva en los centros ácidos con los precursores de coque; (ii) la atenuación de la fuerza ácida de los centros; (iii) la atenuación de la formación de iones metiloxonio (reactivos iniciales adsorbidos) en equilibrio tanto con el metanol como el DME en el medio de reacción, equilibrio que es desplazado por el agua; (iv) la formación de fenoles a partir de aromáticos (intermedios de coque) activada por los centros ácidos;<sup>[373]</sup> (v) el arrastre por las moléculas de agua de especies de coque de origen catalítico y que están retenidas en los canales cristalinos. Los resultados de la Figura 5.8 y Tabla 5.2 soportan la hipótesis de la importancia del arrastre, al comprobarse que la fracción de coque en el exterior de los canales cristalinos aumenta al aumentar la temperatura. Además, las otras causas del efecto atenuante del agua pueden contribuir a que el contenido total de coque aumente solo ligeramente al aumentar la temperatura.

Debe aclararse que esta dificultad para interpretar los resultados de desactivación es consecuencia de la naturaleza de coque, que es muy poco desarrollado, al igual que en el proceso MTO,<sup>[220,374]</sup> tanto porque la temperatura de reacción es relativamente baja, como por el efecto comentado del agua en el medio de reacción, factores que limitan tanto el contenido de coque como la condensación de las especies de coque hacia estructuras condensadas. Estas circunstancias son diferentes a las del proceso CTO (a mayor temperatura y sin agua en el medio de reacción), cuyos resultados del efecto de la temperatura, comentados en el Apartado 5.1.3 han tenido una interpretación más sencilla.

En la Figura 5.9 se observa que en los dos procesos el contenido de coque total depositado en el catalizador es mayor al aumentar la temperatura de reacción, con un efecto atenuado en el proceso DTO, lo que como se ha comentado puede atribuirse a la mayor concentración de agua en el medio de reacción. Por otro lado, en el proceso CTO, que se realiza a temperatura superior (400-450 °C), al aumentar la temperatura aumentan las dos fracciones de coque. El contenido de coque total es superior al del proceso DTO, hasta alcanzar un 16.8 wt% en masa a 450 °C. Ahora bien, el coque II tiende a un valor límite, próximo al 4.4 wt% para 450 °C, situación en la que estarían casi bloqueados los canales cristalinos de la zeolita, y en esta situación el contenido de coque externo es del 12.4 wt%. La limitación estérica de la velocidad de crecimiento de coque II justifica que el efecto de la temperatura sea mayor para el coque I.



**Figura 5.9.** Efecto de la temperatura de reacción en el contenido de coque total y en las dos fracciones de coque, para los procesos DTO (a) y CTO (b).

En el proceso DTO es resaltante la presencia de agua en el medio de reacción, en concentración creciente al aumentar la temperatura de reacción, debido a que aumenta la velocidad de transformación de DME en

olefinas, con liberación de agua. La mayor concentración de agua desfavorece la retención de las especies de coque en el interior de los cristales de la zeolita, propiciando su desplazamiento hacia el exterior, lo que justifica la disminución del contenido de coque II y el aumento de coque I al aumentar la temperatura. Tanto el hecho de que la temperatura sea menor que en el proceso CTO, como la presencia de agua en el medio, limitan el contenido de las dos fracciones de coque y también el grado de condensación de sus especies.

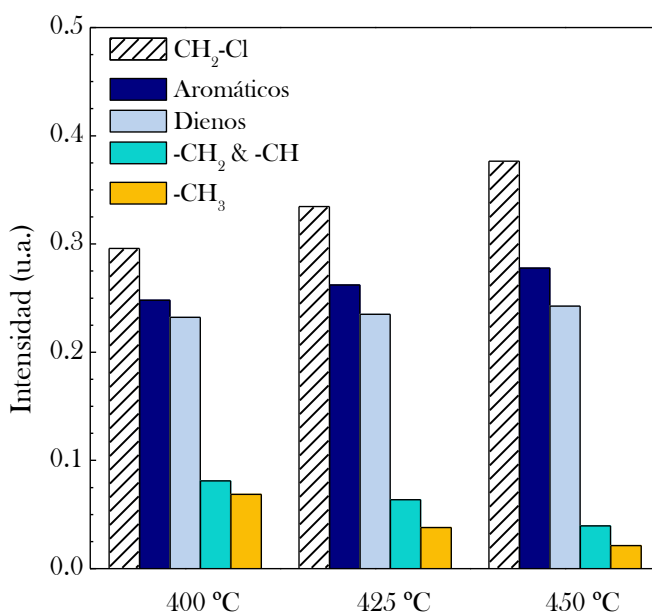
#### 5.1.4.2. Caracterización del coque

##### Espectrofotometría FTIR

###### *Proceso CTO*

En la Figura 5.10 se muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre las fracciones de intensidad del espectro FTIR correspondientes a las bandas de vibración de los grupos de coque del catalizador utilizado. Estos resultados se han determinado mediante deconvolución de los picos del espectro FTIR en las regiones  $1300-1700\text{ cm}^{-1}$  (estructura policondensadas y dienos) y  $2900-3100\text{ cm}^{-1}$  (estructuras alifáticas), con las siguientes asignaciones de las bandas:<sup>[154,277,278,375]</sup> aromáticos,  $1580\text{ cm}^{-1}$ ; dienos,  $1610\text{ cm}^{-1}$ ; grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}$ ,  $2930\text{ cm}^{-1}$  y; grupos terminales  $-\text{CH}_3$ ,  $2960\text{ cm}^{-1}$ . Además se ha deconvolucionado una banda a  $1425\text{ cm}^{-1}$  asignada a especies cloradas,<sup>[280]</sup> (grupos  $-\text{CH}_2\text{-Cl}$  y aromáticos clorados). Si bien esta banda, que revela la presencia de Cl en el coque, no tiene una asignación unívoca puesto que a esta frecuencia coinciden diversas vibraciones, sin embargo su presencia es evidente, dado que intensidad es muy superior a la correspondiente al coque depositado en la transformación de metanol sobre el mismo catalizador y en condiciones de operación similares.<sup>[71]</sup>

Es reseñable que las intensidades de las bandas de aromáticos y de especies cloradas aumentan casi linealmente al aumentar la temperatura de reacción, mientras que la intensidad de la banda de dienos se mantiene prácticamente constante. Además, las intensidades de las bandas de los compuestos alifáticos en el coque (grupos  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_3$ ) disminuyen al aumentar la temperatura. Por otro lado, y a pesar de la menor presencia de grupos alifáticos al aumentar la temperatura de reacción, la relación de las intensidades correspondientes a los grupos  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2$ , asociada a la longitud de las cadenas alifáticas, permanece prácticamente constante.

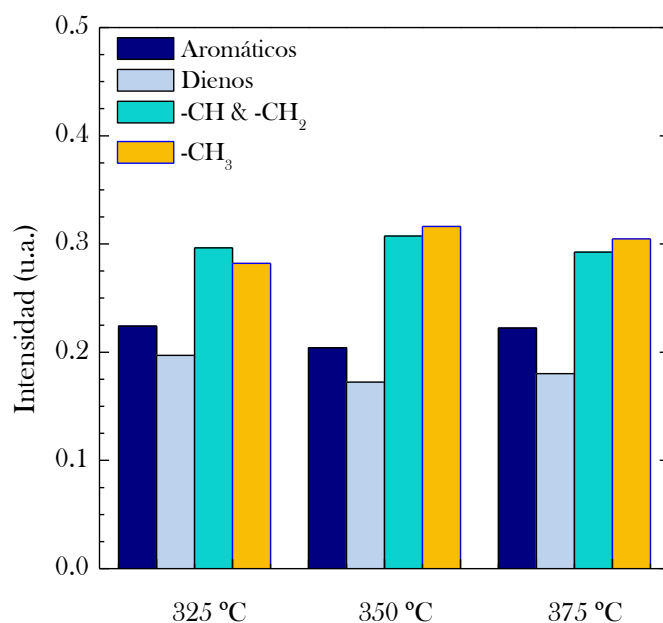


**Figura 5.10.** Efecto de la temperatura de reacción en la fracción de intensidades FTIR de los grupos de coque en el catalizador utilizado en el proceso PCO.

### Proceso DTO

Los resultados del análisis FTIR del coque en el proceso DTO (Figura 5.11) ponen de manifiesto que el efecto de la temperatura sobre la composición de coque es menos relevante que en el proceso CTO.

Se observa en la Figura 5.11 que las bandas de mayor intensidad son las correspondientes a los grupos alifáticos (cadenas de -CH y -CH<sub>2</sub> y grupos terminales de -CH<sub>3</sub>). Es un coque más alifático que el correspondiente al proceso CTO, con menor presencia de dienos y aromáticos. El menor efecto de la temperatura de reacción es acorde con el anteriormente comentario del análisis TPO y está en línea con la explicación de que el coque es poco desarrollado, como consecuencia de dos factores: (i) la reducida temperatura de reacción; (ii) la formación de agua como producto, cuya presencia en el medio de reacción aumenta al aumentar la temperatura, atenuando la condensación de coque hacia especies aromáticas.

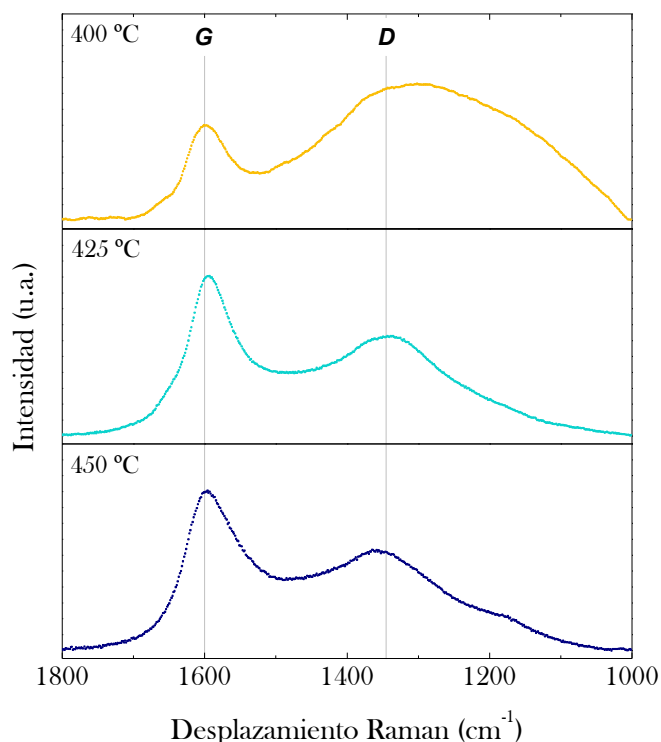


**Figura 5.11.** Efecto de la temperatura de reacción en la fracción de intensidades FTIR de los grupos de coque en el catalizador utilizado en el proceso DTO.

### Espectroscopía Raman

En los espectros Raman de la Figura 5.12, se observa el notable efecto de la temperatura de reacción en el proceso CTO sobre las intensidad de las bandas G ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) y D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) atribuibles a estructuras aromáticas desarrolladas y a estructuras desordenadas, respectivamente. El ligero hombro a  $1250\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a vibraciones C-H ( $\nu_{\text{C-H}}$ ).<sup>[284,285,287]</sup>

Resulta evidente que la relación de intensidades  $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$  disminuye notablemente al aumentar la temperatura de reacción, con valores de 1.99, 1.71 y 1.40 a 400, 425 y 450 °C, respectivamente. Este efecto evidencia la evolución de coque hacia especies más aromáticas y estructuras ordenadas, con un notable nivel de policondensación al aumentar la temperatura. Así, estos valores  $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$  corresponden de acuerdo a las regiones establecidas por Ferrari y Robertson<sup>[287]</sup> a distancias entre planos de coque ( $L_{\text{a}}$ ), equiparables a tamaños de partícula de coque, superiores a 2 nm. Estos resultados, acordes con los comentados anteriormente de la espectrofotometría FTIR, ratifican la aromatización y condensación de estructuras de coque al aumentar la temperatura de reacción.



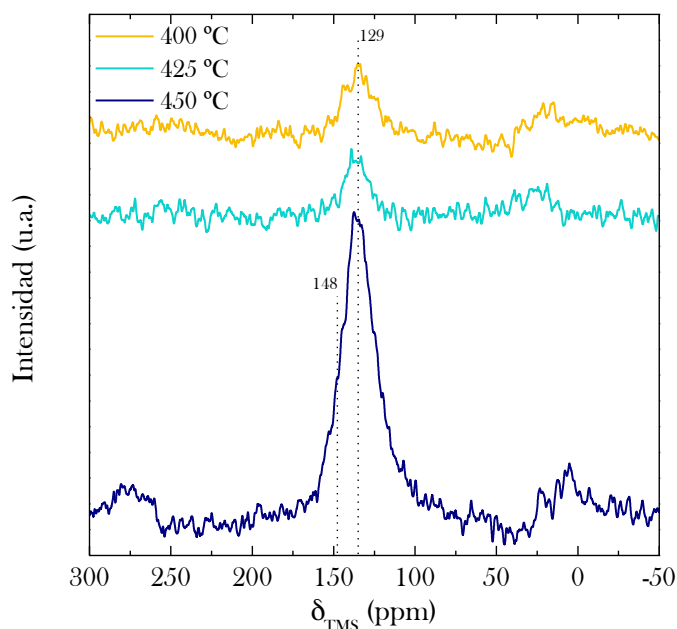
**Figura 5.12.** Efecto de la temperatura de reacción en las bandas G y D del espectro Raman de coque en el catalizador utilizado en el proceso CTO.

### Espectroscopía RMN de $^{13}\text{C}$

En los espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  del catalizador utilizado en el proceso CTO a diferentes temperaturas (Figura 5.13), se hace patente el aumento al aumentar la temperatura de la intensidad de la banda a 120-150 ppm correspondiente a los aromáticos de coque,<sup>[225,353]</sup> la cual tiene un pico bien definido a 129 ppm.

Es notablemente menor la variación de la intensidad de la banda de los grupos alifáticos, a 10-40 ppm, en la que debido a la mala resolución y anchura de la banda, no se pueden separar por deconvolución las diferentes especies alifáticas. Mediante deconvolución de las dos grandes bandas indicadas se ha determinado que la intensidad relativa de la banda de núcleos aromáticos aumenta desde el 65% a 400 °C hasta el 93% a 450 °C,

poniendo de manifiesto la aromatización y condensación de coque al aumentar la temperatura de reacción. Esta mayor aromatización da lugar a la aparición de un hombro a 148 ppm para el catalizador desactivado a 450 °C, atribuible a una fracción de coque aromático más condensada y poliaromática.



**Figura 5.13.** Efecto de la temperatura de reacción en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del catalizador utilizado en el proceso CTO.

### Análisis FTIR-TPO

#### *Proceso CTO*

En la Figura 5.14 (donde cada gráfica corresponde a una temperatura de reacción, 400 y 450 °C) se muestran los resultados de la técnica conjunta de análisis FTIR y TPO de coque depositado en el catalizador utilizado en el proceso CTO. En la parte superior de cada gráfica se muestran los perfiles TPO, que corresponden a las señales de espectrometría de masas de los productos gaseosos,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CCl}_n$  ( $m/e = 117$ ) seguidas en línea por MS, mientras que en la parte inferior se muestra el perfil de la derivada respecto al tiempo de la absorbancia de las bandas de vibración del FTIR características de los diferentes grupos de coque remanente.

Debe destacarse la presencia de Cl en el coque, liberado parcialmente en la combustión como  $\text{CCl}_n$  y detectado en grupos  $-\text{CH}_2\text{-Cl}$  incluso a la menor temperatura de reacción, 400 °C (Figura 5.14a), para la que el contenido de coque es del 3.8% y las señales son de menor intensidad.

A 400 °C las bandas con mayor intensidad en el espectro FTIR son las correspondientes a los grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}$  y a los grupos terminales  $-\text{CH}_3$ , y cuya combustión se produce mayoritariamente en torno a 280 °C, con picos bien definidos a esta temperatura, tanto en el perfil TPO como en el perfil de  $dA/dt$ . Las variaciones de absorbancia de las otras bandas características de las especies de coque (aromáticos y dienos) tienen el máximo a mayor temperatura, quemándose en el intervalo 460-480 °C. Con ellas también desaparece otra banda, a  $1425\text{ cm}^{-1}$ , de igual intensidad, que se ha asignado a cadenas cloradas,  $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ , del coque.

Al aumentar la temperatura de reacción y como consecuencia del mayor contenido de coque, aumentan las señales de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CCl}_n$  obtenidas en el espectrómetro de masas. Para el catalizador utilizado a 450 °C (mayor contenido de coque, 16.8 wt%) (Figura 5.14b), disminuye el tamaño del pico a baja temperatura en el perfil TPO así como el de la derivada  $dA/dt$ , correspondientes a los grupos alifáticos, mientras que aumentan los dos picos para los grupos aromáticos y dienos. Este resultado evidencia la mayor aromatización y condensación de coque al aumentar la temperatura de reacción. Por otro lado, los picos relacionados con la combustión de los aromáticos del coque adquieren su máxima intensidad a mayor temperatura (480-520 °C), junto con un hombro a una temperatura de combustión de 525-550 °C, característico de un coque más condensado, probablemente poliaromático.

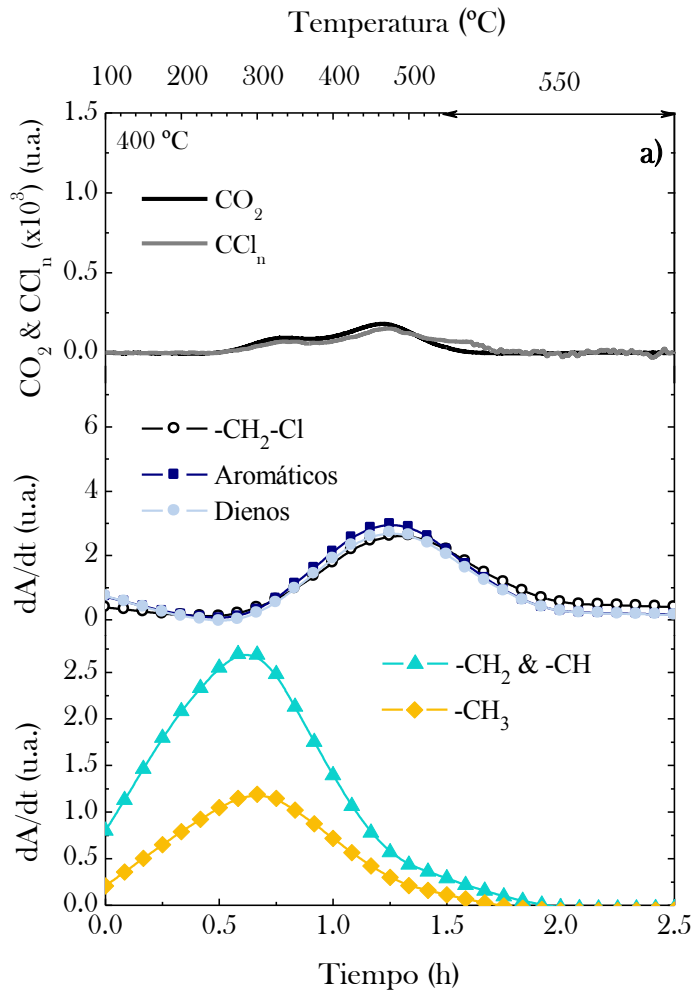
Es destacable que las señales que indican la presencia de Cl en el coque (señal de  $\text{CCl}_n$  en el TPO y de  $dA/dt$  del  $-\text{CH}_2\text{-Cl}$  en el coque) aumentan al aumentar la temperatura de reacción y evolucionan de forma paralela a las de los grupos aromáticos de coque, lo que parece indicar la asociación del Cl a estos aromáticos de coque.

Estos resultados además de evidenciar el carácter más aromático del coque y su mayor contenido de Cl al aumentar la temperatura de reacción, también ponen de manifiesto la combustión selectiva de componentes de coque en orden de menor a mayor grado de condensación (de mayor a menor relación H/C), y presumiblemente la transformación hacia estructuras más condensadas que sufre el coque remanente por el evento de tratamiento térmico que supone la combustión. La existencia de esta evolución de la composición de coque está justificada por los perfiles de los valores de  $dA/dt$  correspondiente a las bandas de aromáticos, dienos y  $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ , que empiezan en la Figura 5.14 en valores negativos, debido a que mientras los grupos alifáticos se van quemando se van generando estos otros grupos de coque

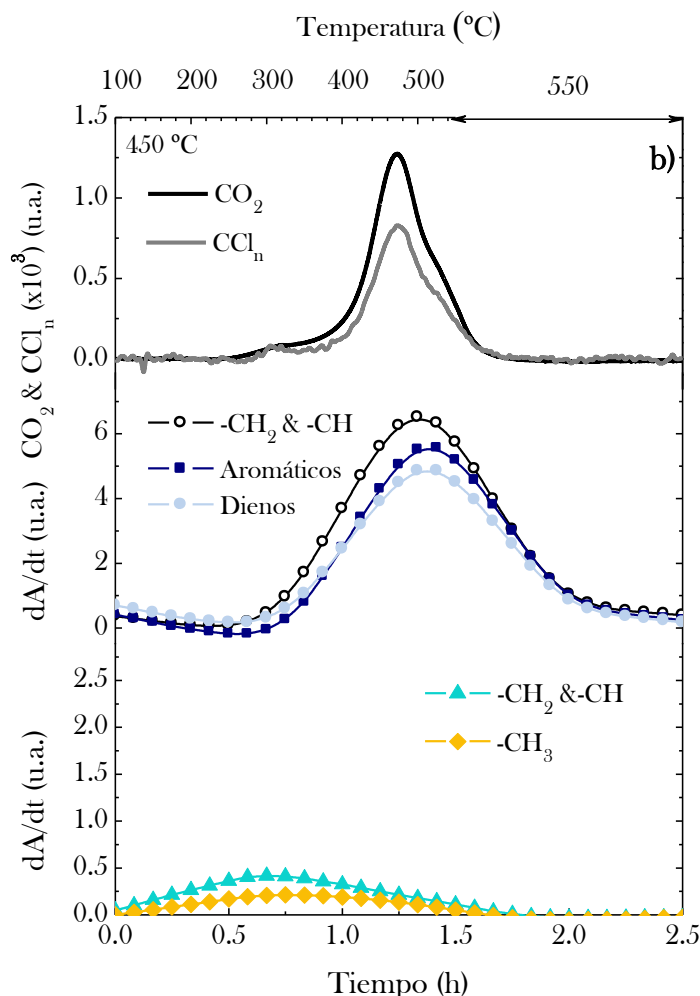


más condensado por mecanismos de deshidrogenación y ciclación. Esta evolución de coque ante eventos de tratamiento térmico explica también, que tal como se ha comentado anteriormente, los valores de la temperatura correspondientes a los diferentes eventos de combustión no coinciden con los determinados en el análisis TPO convencional (Figura 5.7), lo que es debido a que en el análisis FTIR-TPO no se realiza el barrido previo de coque con corriente de  $N_2$  a 550 °C establecido en el protocolo del análisis TPO.

Por otro lado, esta interpretación de la naturaleza de coque en base al análisis FTIR-TPO es acorde con la realizada a partir del análisis TPO convencional y comentada anteriormente (Apartado 5.3.1). La información es por tanto complementaria a la que se obtenía allí sobre la ubicación de una fracción de coque (coque I) en la matriz exterior a los canales cristalinos de la zeolita y de otra fracción (coque II) en el interior.



**Figura 5.14.** Evolución con el tiempo de combustión de coque de las señales de espectrometría de masas ( $\text{CO}_2$  y  $\text{CCl}_n$ ) y de la derivada de la absorbancia con el tiempo de las bandas del espectro FTIR, para el catalizador utilizado en el proceso CTO a 400 °C (a) y 450 °C (b).

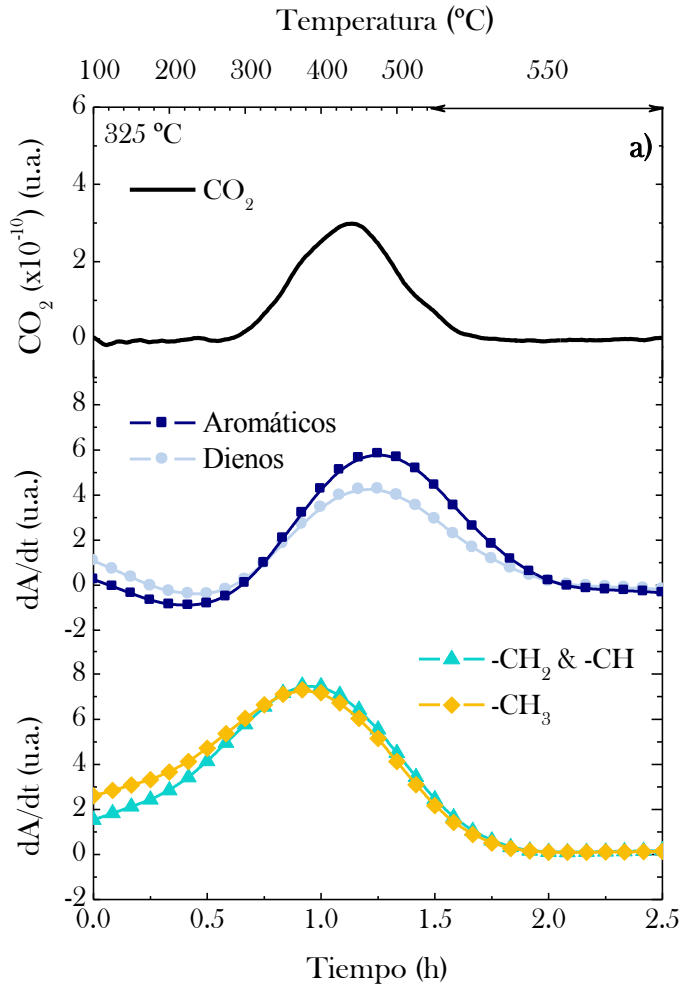


**Figura 5.14.** Continuación.

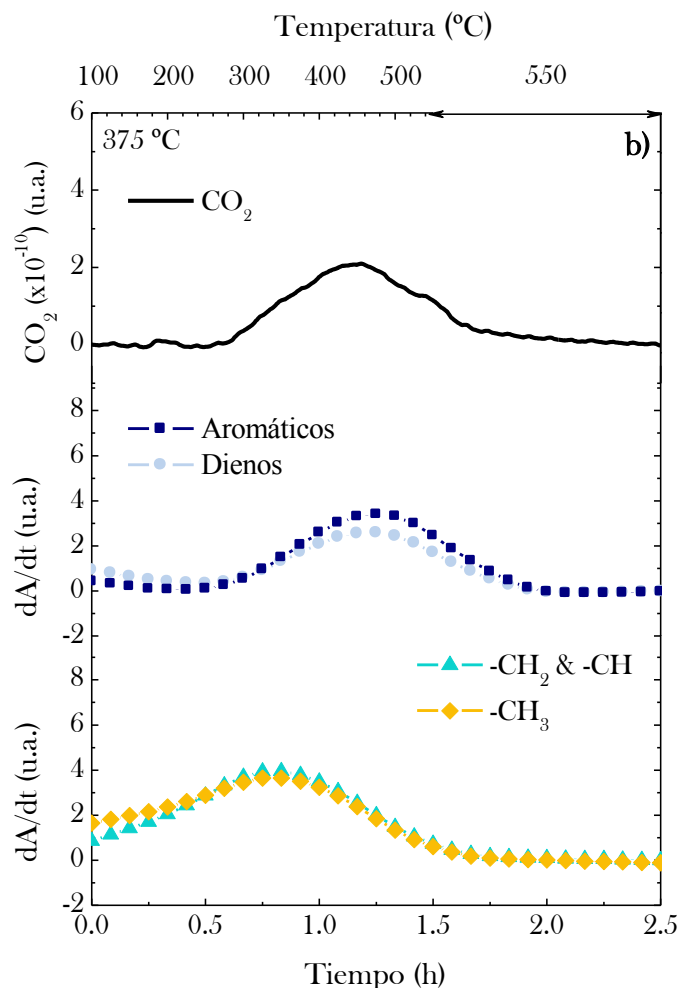
*Proceso DTO*

Los resultados de la Figura 5.15 corresponden a los perfiles determinados con la misma secuencia de temperatura de la evolución con el tiempo de la señal de CO<sub>2</sub> y de la derivada respecto al tiempo de la absorbancia de las bandas de vibración del espectro FTIR de coque, para el catalizador utilizado en el proceso DTO a dos temperaturas de reacción, 325 °C (Figura 5.15a) y 375 °C (Figura 5.15b). Se observa que los perfiles de TPO son muy amplios, lo que como se ha explicado anteriormente es consecuencia tanto de la baja temperatura de reacción como de la formación

de agua como producto, que motivan la formación de un coque en general poco desarrollado y heterogéneo.



**Figura 5.15.** Evolución con el tiempo de combustión de coque de las señales de espectrometría de masas ( $\text{CO}_2$  y de la derivada de la absorbancia con el tiempo de las bandas del espectro FTIR, para el catalizador utilizado en el proceso DTO a  $325\text{ °C}$  (a) y  $375\text{ °C}$  (b).



**Figura 5.15.** Continuación.

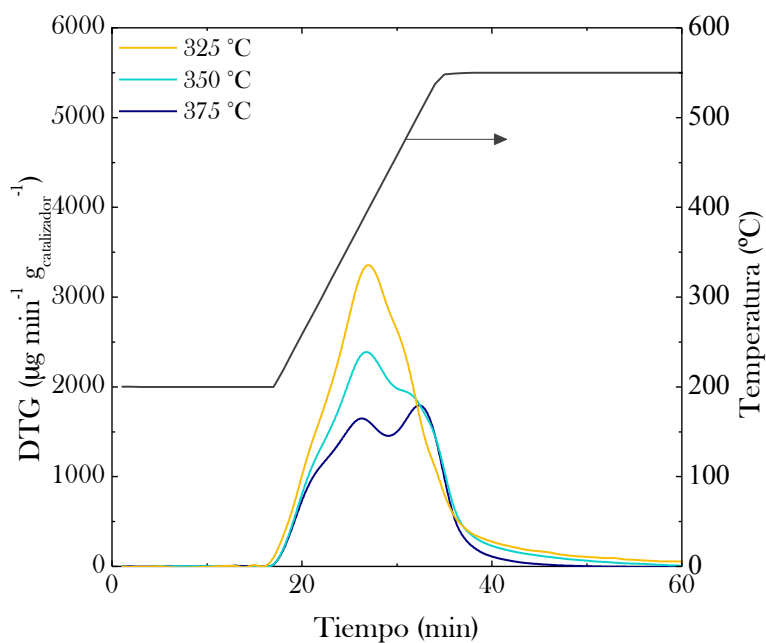
Al igual que sucede en el proceso CTO, en la evolución de la derivadas  $dA/dt$  de las diferentes bandas de coque, se distingue la combustión selectiva de componentes alifáticos del coque (asociados al coque I), en el intervalo 380-420 °C, mientras que se produce la evolución de este coque, hasta identificarse la combustión de los componentes de coque con dienos y aromáticos (asociados al coque II), en torno a 480-520 °C.

Centrándonos en el efecto de la temperatura de reacción, no se observa un efecto claro de esta variable sobre la relación entre las bandas de aromáticos y de alifáticos de coque. Además, no resulta coherente con el

análisis TPO convencional (Figura 5.8) que ahora la señal de CO<sub>2</sub> registrada durante la combustión de coque sea superior a la temperatura de operación a 325 °C que a la de a 375 °C. En este punto se ha considerado interesante comprobar si para estas condiciones de reacción en las que el coque es muy poco desarrollado los resultados están enmascarados por la diferente cantidad y naturaleza de coque, al no barrer el catalizador y estar analizando componentes del medio de reacción adsorbidos y que en parte no bloquean los centros ácidos. Téngase en cuenta que al aumentar la temperatura de reacción quedará retenida una menor cantidad de compuestos.

Para cuantificar el contenido de compuestos retenidos en el catalizador durante la reacción, el análisis de desorción a temperatura programada de coque (TPD) se ha realizado con corriente de N<sub>2</sub>, en el mismo equipo de termogravimetría utilizado para el análisis TPO y sin realizar el tratamiento previo de limpieza de la muestra por barrido con N<sub>2</sub> requerido en el protocolo del análisis TPO. Los resultados (Figura 5.16) han permitido determinar que el contenido de compuestos retenidos en el catalizador es del 3.65, 3.34 y 2.58 wt%, a 325, 350 y 375 °C, respectivamente. Estos valores son muy superiores a los determinados en el análisis TPO realizado tras barrido de las muestras a 550 °C, que son 1.33, 1.41 y 1.42 wt% respectivamente. Se observa que la cantidad retenida es menor al aumentar la temperatura, debido a que se favorece la desorción. También se observa que al igual que en el análisis TPO, se identifican en el TPD dos fracciones de compuestos, que son desorbidos en diferentes intervalos de temperatura, constituyendo dos picos diferenciados para el catalizador utilizado a 375 °C, con máximos a 375 y 500 °C y que pueden asociarse a especies adsorbidas en el interior y exterior de los canales cristalinos de la zeolita.

Estos resultados ponen de manifiesto que para reacciones en las que se forma un coque poco desarrollado es necesario seguir un tratamiento bien definido de acondicionamiento de la muestra de catalizador desactivado para analizar como componentes de coque los que realmente bloqueen los centros ácidos, con el consiguiente deterioro de las propiedades superficiales y acidez y por tanto provocando la atenuación de la actividad del catalizador. Un tratamiento de barrido con N<sub>2</sub> a 550 °C parece adecuado, porque se observa en la Figura 5.16 que es necesaria esta temperatura para eliminar los compuestos adsorbidos físicamente.



**Figura 5.16.** Perfiles de desorción a temperatura programada (TPD) con  $\text{N}_2$  de los compuestos adsorbidos en el catalizador utilizado en el proceso DTO a diferentes temperaturas de reacción.

## 5.2. COMPOSICIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

Se recogen aquí resultados sobre el efecto de la composición de la alimentación en la desactivación de catalizadores de zeolita HZSM-5 en dos procesos representativos de los de producción de olefinas: (i) transformación de etileno y 1-buteno a propileno (proceso IP), y; (ii) transformación de bio-oil (proceso BITO), analizando el papel de la co-alimentación de metanol.

### 5.2.1. Alimentación de olefinas (proceso IP)

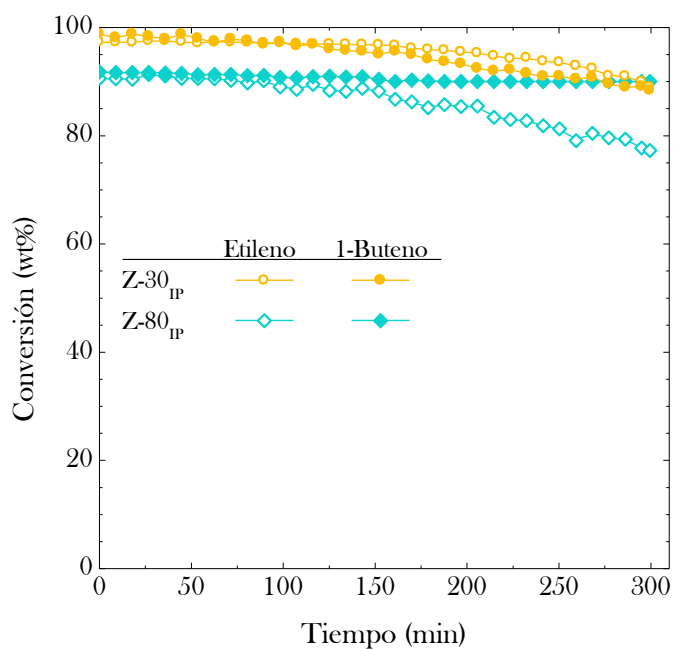
Los experimentos se han realizado en las siguientes condiciones: catalizadores, Z-30<sub>IP</sub> y Z-80<sub>IP</sub>, (Apartado 2.5.4); alimentación, etileno y 1-buteno, 0.35 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; presión, atmosférica; 500 °C; tiempo espacial para la alimentación de etileno 3.2 g<sub>catalizador</sub> h (mol<sub>CH<sub>2</sub></sub>)<sup>-1</sup> y para el 1-buteno 1.6 g<sub>catalizador</sub> h (mol<sub>CH<sub>2</sub></sub>)<sup>-1</sup>; tiempo de reacción (TOS), 5 h.

#### 5.2.1.1. Disminución de la conversión y rendimientos

En la Figura 5.17 se muestra la evolución con el tiempo de la conversión de etileno y 1-buteno para los dos catalizadores. Con ambos catalizadores se obtiene para las dos alimentaciones una conversión superior al 90% a tiempo de reacción cero (Figura 5.17). En cuanto a la desactivación, para el catalizador Z-30<sub>IP</sub> (de mayor acidez y fuerza ácida) parece similar para las dos alimentaciones, mientras que con el catalizador Z-80<sub>IP</sub> la disminución de la conversión es más acusada alimentando etileno.

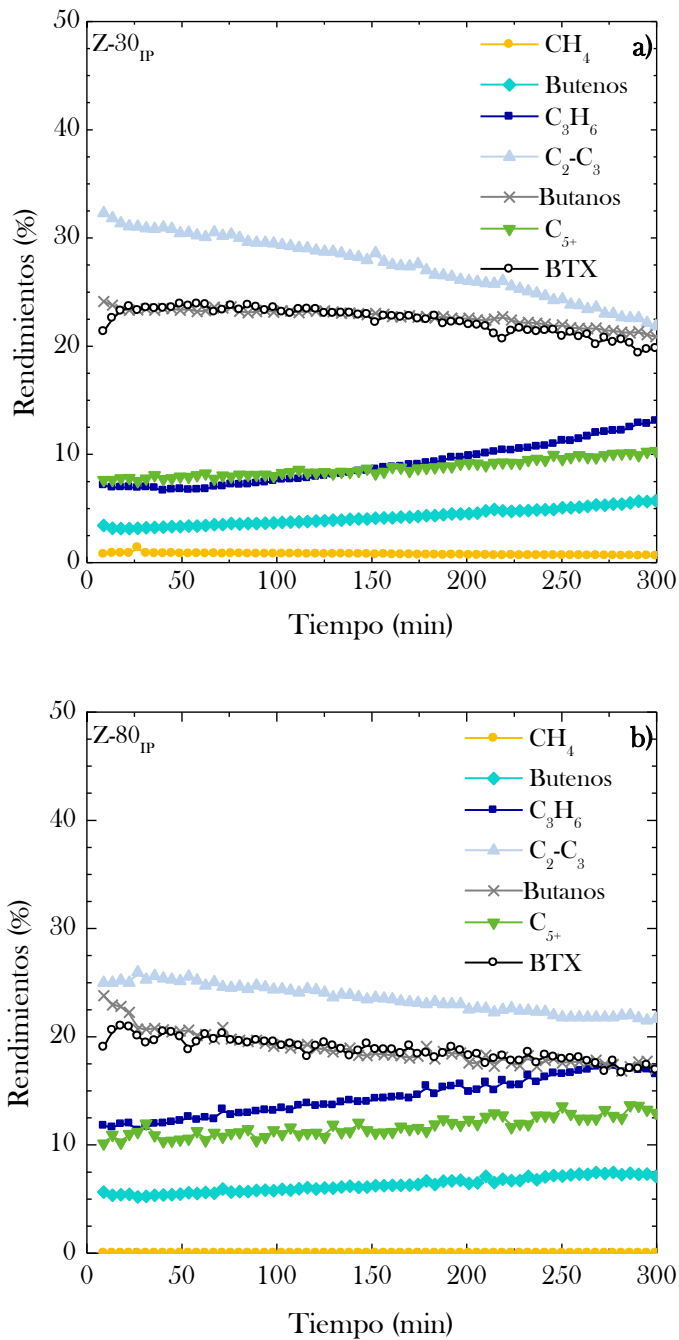
La evolución con el tiempo de la distribución de productos en la transformación de etileno (Figura 5.18) sigue una tendencia parecida para los dos catalizadores, si bien con una desactivación más acusada para el catalizador Z-30<sub>IP</sub>, más ácido. Los productos mayoritarios son las parafinas C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, butanos y BTX. Con los dos catalizadores aumenta con el tiempo el rendimiento de etileno, propileno y fracción C<sub>5+</sub>, mientras que disminuyen los correspondientes a las parafinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y aromáticos BTX. Esta evolución de la distribución es característica de la atenuación del avance en el esquema de reacción de la transformación de olefinas,<sup>[313]</sup> de forma que la menor actividad del catalizador favorece selectivamente la formación de los productos de las etapas primarias de oligomerización-craqueo, al atenuar en mayor medida la velocidad de las reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno y condensación a aromáticos.





**Figura 5.17.** Comparación de la disminución con el tiempo de reacción de la conversión de 1-buteno y etileno en el proceso IP, utilizando dos catalizadores.

Comparando los resultados de la Figura 5.18 con los de la Figura 4.6, correspondientes a la transformación de 1-buteno sobre los mismos catalizadores, se observa que la evolución de la distribución de las fracciones de productos es más rápida para la transformación de etileno, lo que implica una mayor desactivación del catalizador.



**Figura 5.18.** Evolución con el tiempo de los rendimientos de las fracciones de productos en el proceso IP alimentando etileno, para los catalizadores Z-30<sub>IP</sub> (a) Z-80<sub>IP</sub> (b).

### 5.2.1.2. Deterioro de las propiedades de los catalizadores

En la Tabla 5.3 se han relacionado las propiedades superficiales ( $S_{\text{BET}}$ ,  $V_{\text{MESO}}$  y  $V_{\text{MICRO}}$ ) del catalizador fresco (Z-80<sub>IP</sub>) y después de haber sido utilizado con las dos alimentaciones.

Las propiedades físicas del catalizador Z-80<sub>IP</sub> fresco son:  $209 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ ,  $0.44 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$  y  $0.040 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ , respectivamente. Se observa que sufre un ligero mayor deterioro de sus propiedades al alimentar etileno y la  $S_{\text{BET}}$  disminuye hasta un valor de  $91 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ . El volumen de mesoporos sufre una disminución de un 8.2%, mientras que el volumen de microporos sufre una disminución más acusada, en torno a un 87%. Cuando se alimenta 1-buteno, las propiedades del catalizador utilizado son:  $97 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ ,  $0.37 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$  y  $0.006 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$  respectivamente, que corresponden a un deterioro ligeramente menor de la estructura porosa.

**Tabla 5.3.** Propiedades físicas del catalizador fresco y utilizado en el proceso IP alimentando etileno y 1-buteno.

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ )	$V_{\text{MESO}}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ )	$V_{\text{MICRO}}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ )
Z-80 <sub>IP</sub>	209	0.44	0.040
Z-80 <sub>IP</sub> (etileno)	91	0.35	0.005
Z-80 <sub>IP</sub> (1-buteno)	97	0.37	0.006

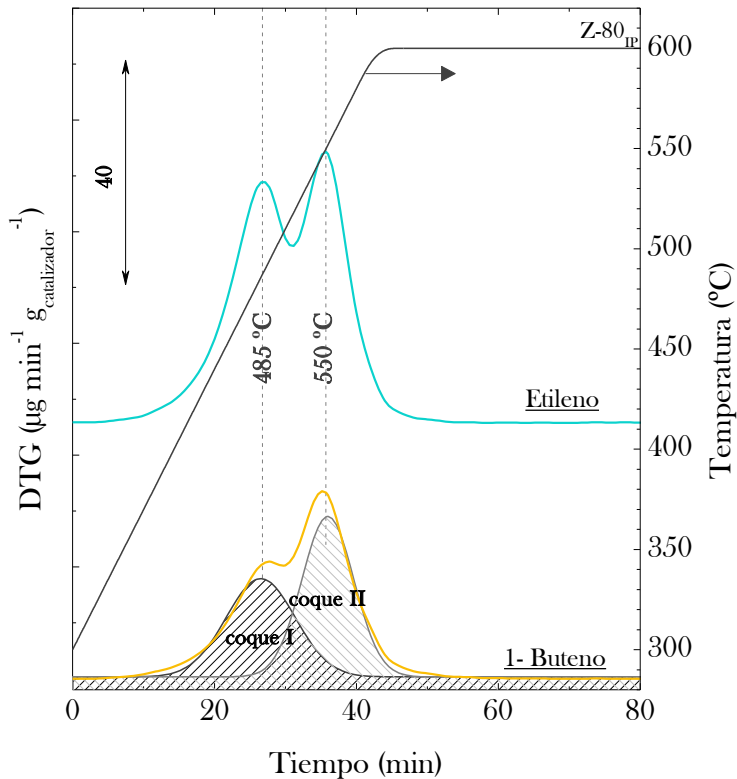
### 5.2.1.3. Contenido y composición de coque

Se han comparado las características de coque depositado en el catalizador Z-80<sub>IP</sub> utilizado alimentando etileno y 1-buteno, mediante diferentes técnicas: TPO, FTIR, FTIR-TPO, Raman y RMN de  $^{13}\text{C}$ .

#### Análisis TPO

En la Figura 5.19 se muestran los perfiles TPO para las dos alimentaciones y los dos catalizadores. Se identifican nuevamente dos coques, un coque I, menos desarrollado y más hidrogenado, depositado mayoritariamente en el exterior de los canales cristalinos, que quema en torno a  $485 \text{ }^\circ\text{C}$  y otra fracción de coque II, en el interior de los canales cristalinos y/o más desarrollado, cuya combustión tiene lugar a mayor temperatura, en torno a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . En la Tabla 5.4 se han relacionado los

contenidos de coque total, la fracción de coque I (primer pico a baja temperatura) y el contenido de esta fracción de coque. La cuantificación de las dos fracciones de coque se ha realizado mediante la deconvolución en dos picos Gaussianos, como se esquematiza en la Figura 5.19.



**Figura 5.19.** Comparación de los perfiles TPO para el catalizador utilizado en el proceso IP, alimentando etileno y 1-buteno.

**Tabla 5.4.** Contenido de coque total, fracción de coque I y contenido de coque I en el proceso IP para las dos alimentaciones.

Catalizador	$C_{CT}$ (wt%)	$f_{cI}$ (%)	$C_{cI}$ (wt%)
Z-80 <sub>IP</sub> (etileno)	4.7	47.1	2.21
Z-80 <sub>IP</sub> (1-buteno)	2.7	37.8	1.03

El contenido de coque total es mayor en la transformación de etileno y son mayores los contenidos de los dos coques. Por otro lado, ahondando en los resultados del Apartado 4.4.1.1 para la alimentación de 1-buteno, al

comparar los resultados para los dos catalizadores en la transformación de etileno también es mayor la deposición de coque en el catalizador más ácido. Además, el hecho de que la fracción de coque I aumente al aumentar el contenido de coque total es acorde con la hipótesis de que corresponde a coque externo a los canales cristalinos de zeolita, formado por evolución en los mesoporos de la matriz del coque interno, evolución limitada por el tamaño de los microporos, y que sin embargo tienen capacidad para permitir el flujo de los componentes ligeros de coque.

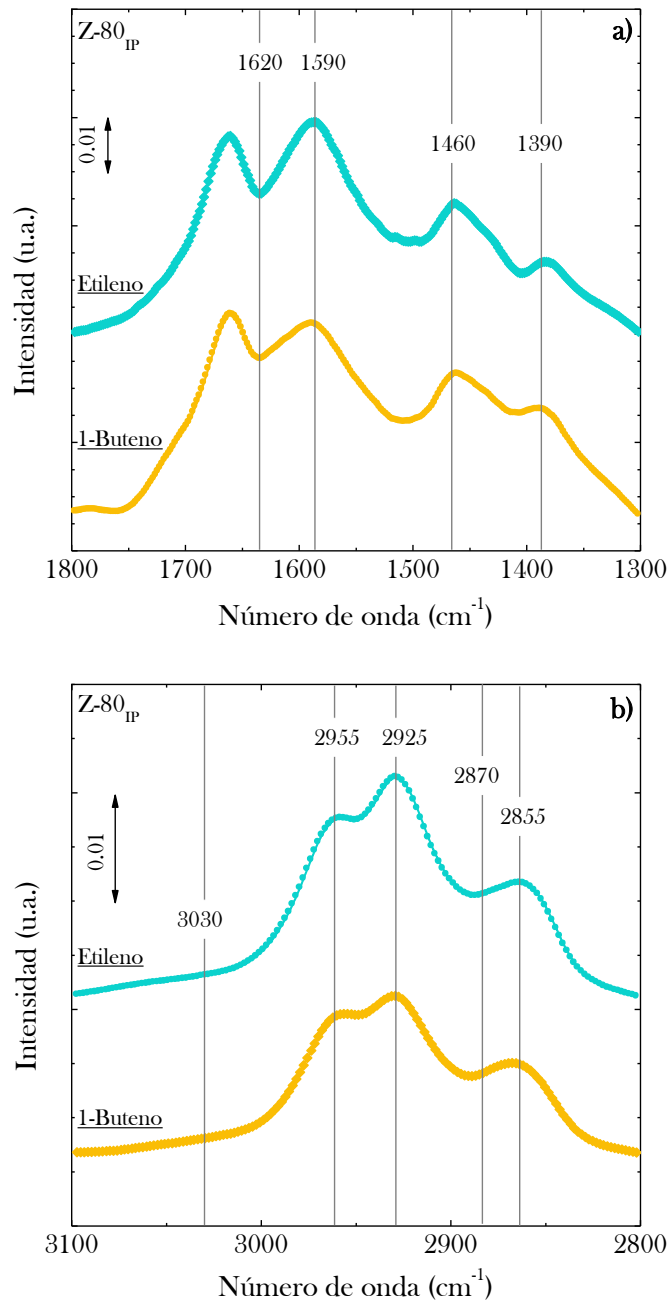
En el caso del catalizador utilizado en la transformación de etileno, la temperatura de combustión del primer pico es de 485 °C y la del segundo 550 °C (Figura 5.19). El catalizador presenta un contenido de coque total de un 4.7 wt%, con una ligera mayor proporción de coque II. Para la transformación de 1-buteno se observa un pico bien definido a altas temperaturas (550 °C) y un hombro a bajas temperaturas, en torno a 485 °C. El contenido de coque total es inferior (2.7 wt%) al obtenido en el caso del etileno, siendo mayoritario el coque II.

### Espectroscopía FTIR

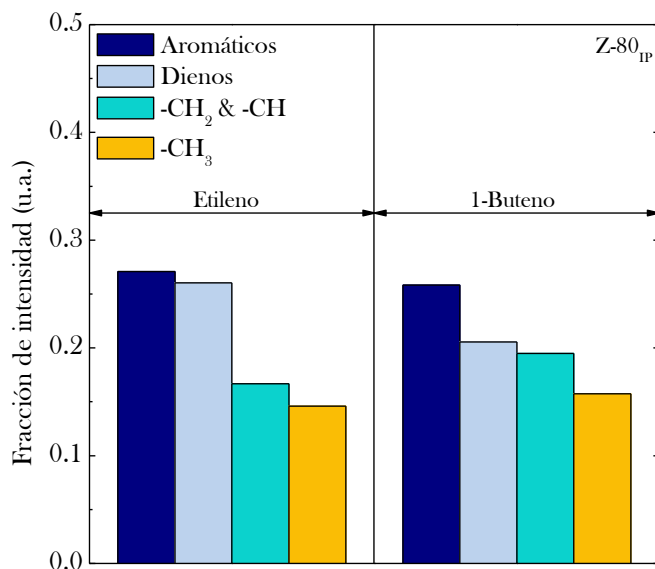
La Figura 5.20 muestra las dos regiones más importantes de vibración molecular en el espectro de FTIR del coque depositado sobre el catalizador en la transformación de etileno y 1-buteno. Las bandas observadas son asignadas a:<sup>[277,287]</sup> 1390 cm<sup>-1</sup>, alifáticos ramificados y otras bandas unívocamente identificadas; 1460 cm<sup>-1</sup>, alifáticos y compuestos alifáticos ligados a compuestos aromáticos; 1590 cm<sup>-1</sup>, aromáticos y coque condensado; 1620 cm<sup>-1</sup>, dienos y dobles enlaces conjugados de cadenas de carbono; 2855 cm<sup>-1</sup>, -CH<sub>2</sub> grupos; 2870 cm<sup>-1</sup>, grupos CH<sub>3</sub>; 2925 cm<sup>-1</sup>, grupos -CH<sub>2</sub> y -CH; 2955 cm<sup>-1</sup>, -CH<sub>3</sub> grupos; 3030 cm<sup>-1</sup>, mono-aromáticos simples y alquilados.

Cabe mencionar que la naturaleza y la composición de coque depositado en la transformación de etileno es relativamente similar a la obtenida al alimentar 1-buteno, siendo la región comprendida entre 1800-1300 cm<sup>-1</sup> la de mayor intensidad en ambos casos.

En la Figura 5.21 se compara la intensidad relativa de las bandas más representativas del coque obtenidas mediante deconvolución. La intensidad de las bandas correspondientes a los compuestos de naturaleza aromática (1590 cm<sup>-1</sup>) y olefínicos (1620 cm<sup>-1</sup>) son las más altas. Además, la intensidad relativa de las bandas de los grupos alifáticos (-CH, -CH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub>) es menor en la transformación de etileno, lo que significa que el coque es más aromático y que las cadenas alifáticas son más cortas y proporcionalmente con menor presencia que en el coque depositado sobre el catalizador alimentando 1-buteno.



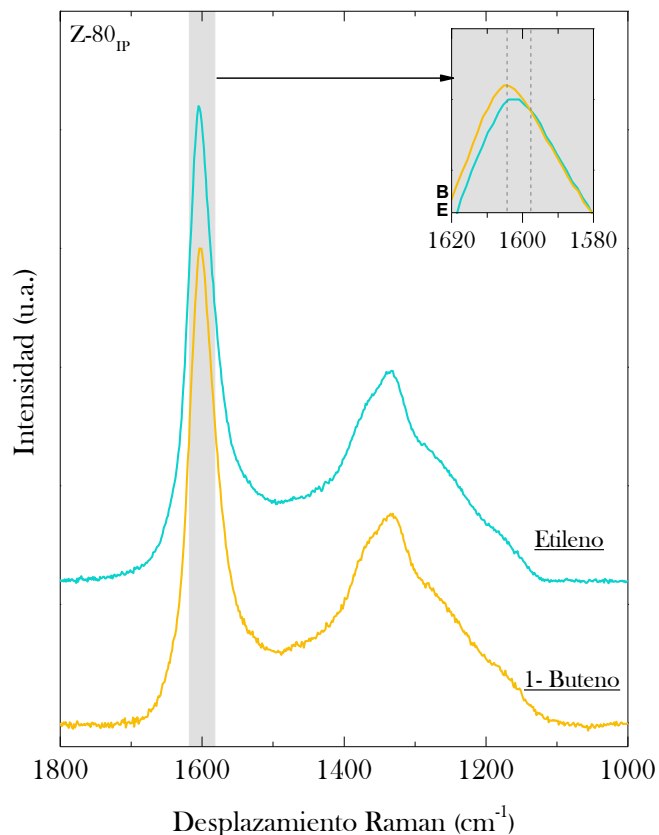
**Figura 5.20.** Espectro FTIR (1800-1300 cm<sup>-1</sup> (a) y 3100-2800 cm<sup>-1</sup> (b)) del catalizador utilizado en el proceso IP, alimentando etileno y 1-buteno.



**Figura 5.21.** Intensidad relativa de las bandas FTIR correspondientes a los catalizadores utilizados en el proceso IP, alimentando etileno y 1-buteno.

### Espectroscopía Raman

La Figura 5.22 muestra los espectros Raman del catalizador desactivado en el proceso IP utilizando etileno y 1-buteno como alimentaciones. Se observan dos picos principales correspondientes a:<sup>[291]</sup> 1350 cm<sup>-1</sup>, banda D, asignada a las estructuras desordenadas de aromáticos; 1580 cm<sup>-1</sup>, banda G, relacionado con aromáticos estructurados. El sub-gráfico de la Figura 5.22 es un detalle de la forma y la posición de la banda G mientras que en la Tabla 5.5 se relacionan los valores de anchura de la banda G ( $W_G$ ), la posición ( $P_G$ ), relación de las intensidades de las bandas D y G y tamaño de partícula de coque ( $L_a$ ), calculado con las ecs. (1.25 y 1.26). Para ambas reacciones se observa que la banda G del coque es estrecha y cambia hacia un mayor número de onda para el etileno. Teniendo en cuenta los valores de  $P_G$  y la relación de bandas  $I_D/I_G$ , el coque es más estructurado para el catalizador utilizado en la transformación de etileno. A pesar de esto, las diferencias en los espectros Raman para las dos reacciones son muy pequeñas.



**Figura 5.22.** Espectro Raman correspondientes al catalizador utilizado en el proceso IP, alimentando etileno y 1-buteno.

**Tabla 5.5.** Parámetros de espectroscopía Raman (posición y anchura de la banda G, relación de las intensidades de la bandas D y G y tamaño de partícula de coque) para el catalizador desactivado en el proceso IP, alimentando etileno y 1-buteno.

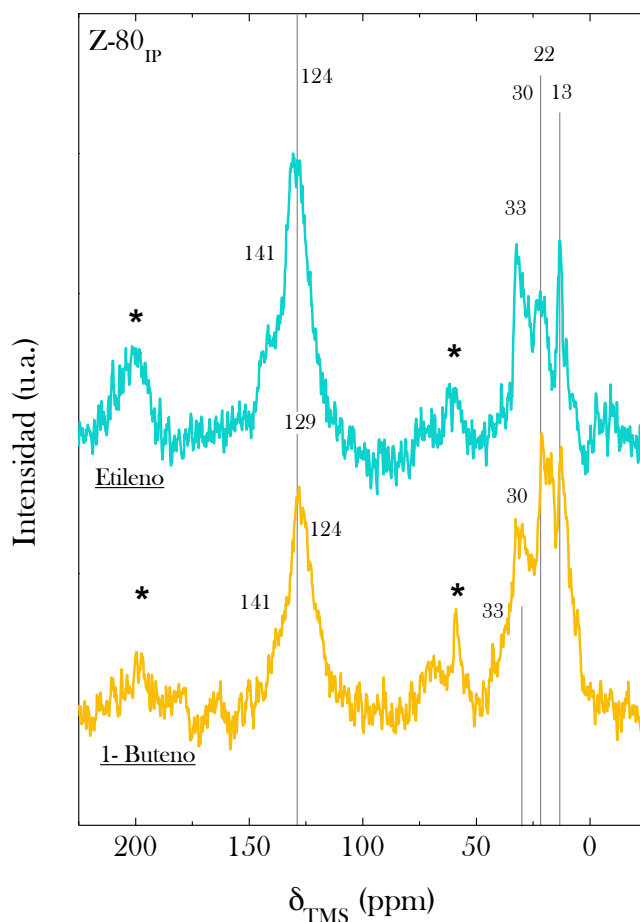
Catalizador	$P_G$ (cm <sup>-1</sup> )	$W_G$ (cm <sup>-1</sup> )	$La^*$ (nm)	$I_D/I_G$	$La^{**}$ (nm)
Z-80 <sub>IP</sub> (etileno)	1599.3	43.9	1.92	2.03	1.12
Z-80 <sub>IP</sub> (1-buteno)	1601.3	44.9	1.89	1.97	1.12

\* Calculada con la ec. (1.25). \*\* Calculada con la ec. (1.26)



### Espectroscopía RMN de $^{13}\text{C}$

Las bandas correspondientes al espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  para el catalizador desactivado en la transformación de etileno y 1-buteno se muestran en la Figura 5.23. Se observan las dos regiones principales:<sup>[225,353]</sup> entre 10 y 40 ppm, núcleos alifáticos de C; y entre 120 y 150 ppm, núcleos aromáticos de C. Estas regiones se desglosan en: 10 a 14 ppm, grupos  $-\text{CH}_3$ ; 18-22 ppm, grupos  $-\text{CH}_2$ ; 28-32 ppm, grupos  $-\text{CH}$ ; 129 ppm, aromáticos y; 141 ppm, aromáticos policondensados.<sup>[291]</sup> Los espectros han sido deconvolucionados y las intensidades de las bandas descritas se relacionan en la Tabla 5.6.



**Figura 5.23.** Espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  correspondientes al catalizador utilizado en el proceso IP, alimentando etileno y 1-buteno.

Los espectros evidencian una notable heterogeneidad de especies de coque, tanto aromáticas como olefinicas, con una alta proporción de cadenas alifáticas (10-40 ppm). Por otro lado, se observa una banda a 141 ppm, que indica la deposición de un coque más desarrollado, con estructuras que de acuerdo con los resultados de la espectroscopía Raman son lo suficientemente grandes como para ubicarlas fuera de los microporos del catalizador.

Los resultados de la Tabla 5.6 cuantifican el mayor contenido de carbono aromático en el coque depositado en la transformación de etileno (60%), en comparación con el depositado en la transformación de 1-buteno (36%), así como la importancia del coque poliaromático depositado en los mesoporos de la matriz. También es evidente que el coque formado en la transformación de 1-buteno presenta mayor proporción de grupos alifáticos.

**Tabla 5.6.** Fracciones de las intensidades de las bandas del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el catalizador utilizado en el proceso IP, catalizador Z-80<sub>IP</sub>.

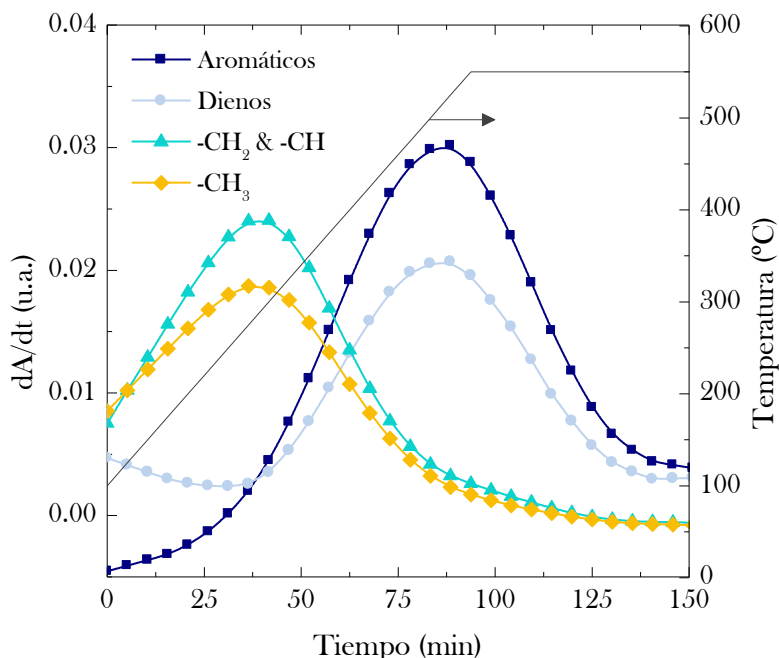
Banda	Asignación	Etileno	1-Buteno
10-14 ppm	-CH <sub>3</sub>	0.079	0.180
18-22 ppm	-CH <sub>2</sub>	0.176	0.219
28-32 ppm	-CH	0.145	0.240
129 ppm	-CΩH	0.545	0.351
141 ppm	-CPΩH	0.054	0.011

\*Ω aromáticos

### Análisis FTIR-TPO

Los resultados de la Figura 5.24, corresponden a la combustión del coque depositado en la transformación de etileno y ponen de manifiesto la combustión selectiva de los componentes del coque. El máximo de las velocidades de desaparición de grupos alifáticos (-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub> y -CH) se encuentra a 260-280 °C, para los dienos a 480 °C y para los aromáticos en torno a 505 °C. Estos resultados se pueden relacionar con los del TPO (Figura 5.19) para concluir que: el coque I es de naturaleza alifática, mientras que el coque II es más aromático y condensado. Además, la composición también puede estar relacionado con la ubicación de coque, ya que la proximidad a los centros ácidos dará lugar a una mayor aromatización. Por lo tanto, los resultados refuerzan la hipótesis de que el coque I está ubicado mayoritariamente en el exterior, mientras que el

coque II se encuentra mayoritariamente en el interior de los canales cristalinos de la zeolita.



**Figura 5.24.** Evolución con el tiempo de la derivada de la absorbancia de las bandas del espectro FTIR, durante la combustión (TPO) del coque del catalizador utilizado en el proceso IP en la transformación de etileno.

### 5.2.2. Alimentación de oxigenados (proceso BITO)

La desactivación de catalizadores de zeolita HZSM-5 en las reacciones de transformación de oxigenados en hidrocarburos ha recibido una gran atención, principalmente por el interés de la transformación en olefinas de metanol (proceso MTO) y de bio-etanol (BTO). Este interés se ha renovado para la transformación de bio-oil, y los estudios se han realizado mayoritariamente con oxigenados modelo del bio-oil, destacando entre los resultados la comprobación que la deposición de coque es dependiente de la naturaleza del oxigenado alimentado. Comparando la formación de coque desde las diferentes familias de oxigenados en el bio-oil, se ha comprobado<sup>[365]</sup> que los fenoles y aldehídos, poco reactivos en las etapas de deshidratación y craqueo, dan lugar a elevadas deposiciones, con un papel

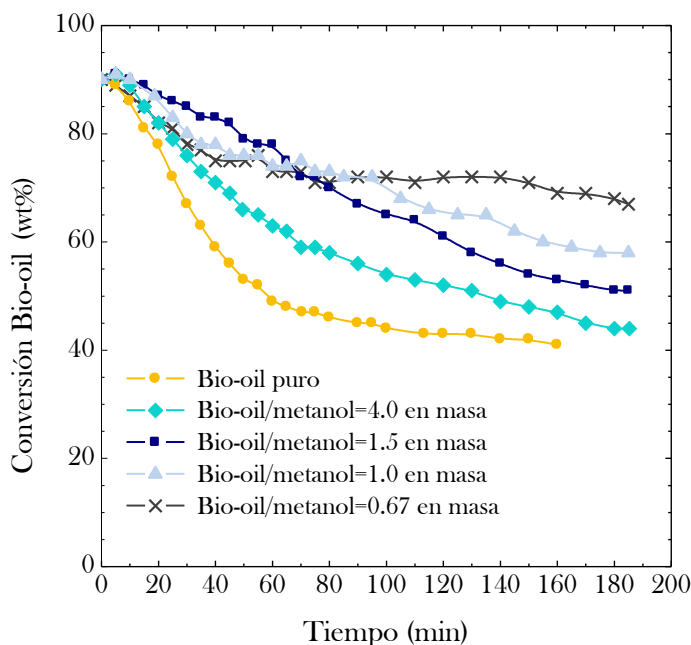
relevante de los fenoles, con elevada capacidad de polimerización en las condiciones de reacción (400 °C) para formar coque I, depositado en la matriz del catalizador. Para compuestos modelo se ha obtenido el siguiente orden de mayor a menor capacidad de formación de coque a 360 °C: acetaldehído > ácido acético > acetato de etilo > etanol.<sup>[376]</sup>

Aquí se ha estudiado el efecto de la co-alimentación de metanol junto con el bio-oil completo (proceso BITO) evaluando el efecto sobre la desactivación, y deposición y naturaleza de coque, de la relación de ambos componentes en la alimentación. Ya fue determinado el efecto del metanol de atenuación de la desactivación por coque de una zeolita HZSM-5 dopada con Ni (para potenciar la producción selectiva de aromáticos). Este efecto fue atribuido al aumento de la relación H/C de la alimentación y a la activación del mecanismo de la reacción principal (de *pool* de hidrocarburos) por la sinergia de las etapas de reacción desde metanol y desde los oxigenados del bio-oil, en particular por la más rápida formación de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> desde metanol, cuya presencia en el medio de reacción activa los mecanismos desde los oxigenados del bio-oil, en general menos reactivos que el metanol.<sup>[220]</sup>

Los experimentos se han realizado en las siguientes condiciones: catalizadores, Z-30<sub>BITO</sub> y Z-80<sub>BITO</sub> (Apartado 2.5.1); alimentación, bio-oil puro y mezclas de bio-oil/metanol (con relaciones 4, 1.5, 1 y 0.67 en masa); presión, atmosférica; 450 y 500 °C; tiempo espacial, 0.371 g<sub>catalizador</sub> h (g<sub>oxigenados</sub>)<sup>-1</sup>; tiempo de reacción (TOS), 0-5 h.

#### 5.2.2.1. Disminución de conversión y rendimientos

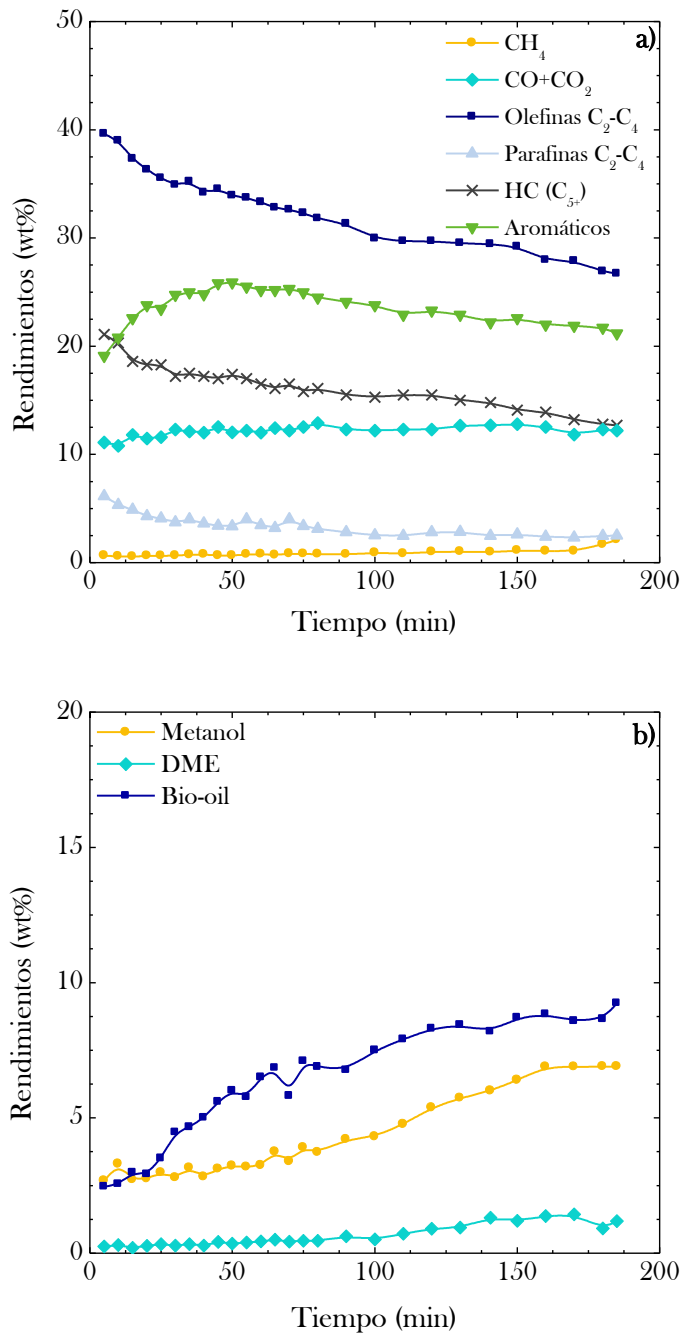
En la Figura 5.25 se muestra el efecto de la co-alimentación de metanol con el bio-oil sobre la evolución con el tiempo de reacción de la conversión del bio-oil en la mezcla alimentada, para el catalizador Z-30<sub>BITO</sub>. Se observa que al disminuir la relación bio-oil/metanol (mayor contenido de metanol en la alimentación) se atenúa la desactivación del catalizador, aunque una elevada cantidad de metanol en la alimentación parece acelerar la desactivación para cortos tiempos de reacción, lo que puede guardar relación con el menor contenido de agua en el medio, dado que el bio-oil completo tiene un contenido del 48 wt%.



**Figura 5.25.** Efecto de la composición de la alimentación (bio-oil/metanol) en el proceso BITO sobre la disminución con el tiempo de reacción de la conversión de bio-oil.

Como consecuencia de la desactivación del catalizador tiene lugar la evolución con el tiempo de los rendimientos de las fracciones de componentes en la corriente de productos, tal como se muestra como ejemplo en la Figura 5.26a, correspondiente a una relación bio-oil/metanol de 0.67% en masa. Se observa que disminuye con el tiempo el rendimiento de la fracción deseada, olefinas  $C_2-C_4$ , que es mayoritaria. También disminuyen los rendimientos de parafinas  $C_2-C_4$  y de hidrocarburos no aromáticos  $C_{5+}$ , mientras que el rendimiento de la fracción aromática presenta un máximo a 50 min. Además, el rendimiento de  $CO+CO_2$  aumenta ligeramente debido a que la desactivación favorece las reacciones térmicas de decarbonilación y decarboxilación (más lentas que las reacciones catalíticas para el catalizador fresco).

Además, se observa en la Figura 5.26b que la desactivación da lugar a un aumento paulatino de la concentración en la corriente de productos de los oxigenados alimentados (no reaccionados) y de DME (en equilibrio con el metanol), lo que potenciará la desactivación ante el presumible papel de estos oxigenados como precursores en los mecanismos de formación de coque.<sup>[113,114,220,377]</sup>



**Figura 5.26.** Evolución con el tiempo de los rendimientos de productos (a) y de los oxigenados en la corriente de productos (b) en el proceso BITO.

### 5.2.2.2. Contenido y composición de coque

Se han estudiado las características del coque depositado en el catalizador, mediante diferentes técnicas: TPO, FTIR, FTIR-TPO, Raman y RMN de  $^{13}\text{C}$ . A continuación se muestran únicamente los resultados de FTIR-TPO, porque los correspondientes a las otras técnicas se han comentado anteriormente en el Apartado 4.4.1.

#### Análisis FTIR-TPO

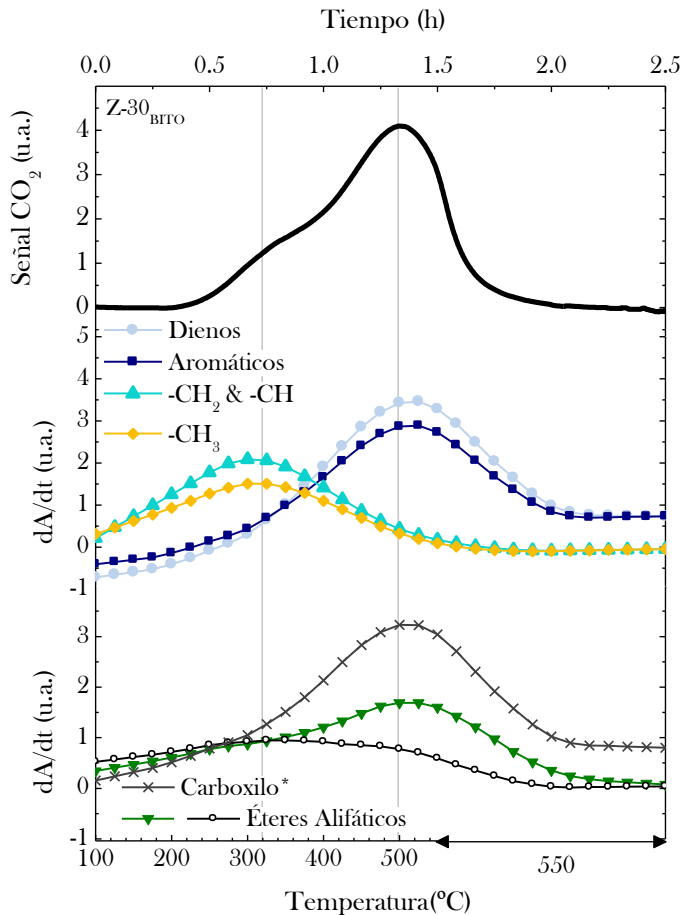
Los resultados de la Figura 5.27 corresponden al catalizador Z-30<sub>BITO</sub> utilizado en la transformación de una mezcla con relación bio-oil/metanol de 0.67 en masa. El perfil de TPO evidencia la presencia de dos eventos de combustión asociados a dos coques: (i) un coque I, mayoritariamente externo a los cristales de zeolita, de origen presumiblemente térmico, con un papel relevante en su formación de la polimerización de los fenoles en el bio-oil, que quema a 320 °C; y; (ii) un coque más desarrollado, coque II, mayoritariamente en el interior de los canales cristalinos, y de origen catalítico, formado por reacciones secundarias (de transferencia de hidrógeno y condensación a aromáticos) de reactantes y productos en el medio de reacción, que quema a 500 °C.<sup>[220]</sup>

Por otro lado, en la evolución con el tiempo de la derivada de la absorbancia respecto al tiempo de las bandas en el FTIR de los grupos de coque, también se identifican dos eventos de combustión para los mismos intervalos de la temperatura que en el perfil TPO. En la primera región, entre 100 °C y 220 °C, y mientras que la señal de  $\text{CO}_2$  permanece constante (lo que indica que no hay combustión), la derivada de la absorbancia con el tiempo ( $dA/dt$ ) de los grupos de olefinas y aromáticos de coque tiene un valor negativo, atribuible a la formación de estos compuestos. Al mismo tiempo, los valores de  $dA/dt$  correspondientes a las cadenas alifáticas (-CH y - $\text{CH}_2$  ( $2930\text{ cm}^{-1}$ ) y grupos terminales - $\text{CH}_3$  ( $2960\text{ cm}^{-1}$ )) aumentan, indicando que disminuye su presencia en el coque. Este resultado evidencia que es un coque poco desarrollado e poco reactivo, cuya composición evoluciona desde 100 °C, por reacciones de deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, ciclación, oligomerización y aromatización de grupos alifáticos para formar olefinas y aromáticos.

En la siguiente región, entre 220 y 400 °C, la señal de  $\text{CO}_2$  corresponde a la combustión de coque I, que coincide con la combustión de todos los grupos alifáticos -CH, - $\text{CH}_2$  y - $\text{CH}_3$ , lo que indica que este coque tiene una relación H/C alta. En la última región, entre 400 °C y 550 °C, la señal de  $\text{CO}_2$  es mucho más intensa, debido a la combustión de coque II, mayoritario, de origen catalítico y con menor relación H/C. La combustión de este coque

coincide con la desaparición de las bandas de FTIR de los grupos olefínicos ( $1610\text{ cm}^{-1}$ ) y aromáticos ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ).

Debe resaltarse la identificación en el FTIR de coque de bandas atribuibles a compuestos oxigenados, grupos carboxílicos (a  $1450\text{ cm}^{-1}$ ) y éteres alifáticos (a  $1050$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$ ). El perfil de desaparición de estas bandas es coincidente con todo el perfil de TPO, lo que indica que estos grupos oxigenados están presentes tanto en el coque térmico como en el coque catalítico y que también están asociados tanto a los grupos alifáticos como a los aromáticos.



**Figura 5.27.** Evolución con la temperatura de combustión de coque de las señales de espectrometría de masas ( $\text{CO}_2$ ) y de la derivada de la absorbancia con el tiempo de las bandas del espectro FTIR, para el catalizador utilizado en el proceso BITO.



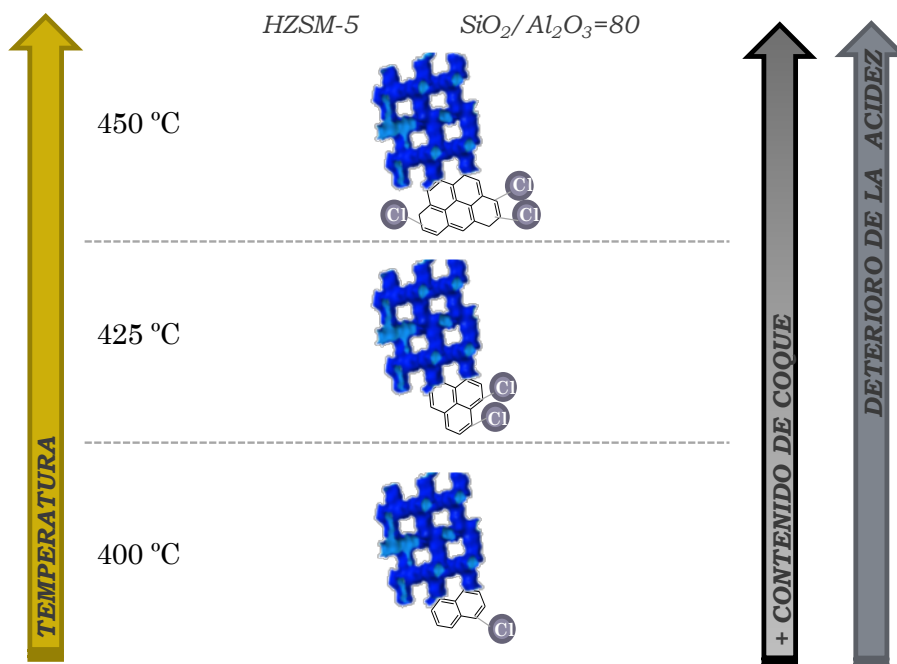
### 5.3. DISCUSIÓN SOBRE EL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

Los resultados de los apartados anteriores ponen de manifiesto la complejidad de la interpretación de los resultados de desactivación, y la necesidad para ello de identificar la incidencia de la temperatura y composición de la alimentación sobre la magnitud de la deposición de coque y sobre la naturaleza de éste.

#### 5.3.1. Efecto de la temperatura

El análisis del coque depositado en los catalizadores de zeolita HZSM-5 utilizados en los procesos CTO y DTO ha permitido establecer notables diferencias, que son atribuidas a dos causas: (i) el diferente intervalo de temperatura en que se realizan ambos procesos, 400-450 °C y 325-375 °C respectivamente, y; (ii) la presencia de agua en el medio de reacción en el proceso DTO, cuya concentración a su vez aumenta al aumentar la temperatura de reacción. El esquema cinético de las dos reacciones es muy similar, y en ambas es clave el mecanismo de doble ciclo (*pool* de hidrocarburos) en la formación de olefinas ligeras, las cuales son posteriormente transformadas en otros hidrocarburos (parafinas, y olefinas superiores, aromáticos y metano), lo que justifica que el aumento de la temperatura tenga un efecto importante, al favorecer las etapas de formación de coque, desde los polimetilbencenos intermedios del mecanismo de doble ciclo o desde las olefinas superiores y aromáticos subproductos de la reacción. Al aumentar la temperatura se favorecerá la condensación de estos precursores hacia moléculas que quedan retenidas como coque.

En general puede considerarse que el efecto de la temperatura de reacción sobre la deposición de coque en el proceso CTO, es representativo de la tendencia general para las reacciones de producción de olefinas desde hidrocarburos que se realizan en este intervalo de temperatura, en las que se produce un mayor contenido de coque que en el proceso DTO, que a su vez es más desarrollado, con mayor contenido de grupos aromáticos y cuyo nivel de condensación aumenta al aumentar la temperatura, hasta hacerse patente la presencia de poliaromáticos a 450 °C (Figura 5.28). En consecuencia, el deterioro de las propiedades físicas y de la acidez al aumentar la temperatura es muy importante en el proceso CTO.



**Figura 5.28.** Esquema del efecto de la temperatura en la desactivación del catalizador en el proceso CTO.

Por lo demás, es patente la presencia en ambos procesos de dos coques, que presumiblemente tendrán diferente nivel de responsabilidad en la desactivación del catalizador, según su ubicación en la partícula y que denominamos coque I (mayoritariamente externo) y II (mayoritariamente interno a los canales cristalinos de la zeolita) y cuya composición evoluciona con el tiempo hacia estructuras gráficas en el exterior, lo que es favorecido por el aumento de la temperatura de reacción. Así al aumentar la temperatura es menor la presencia relativa en el coque de grupos alifáticos y aumenta la de grupos olefínicos y aromáticos, tendiendo hacia estructuras poliaromáticas condensadas de tamaño orientativo de hasta 2 nm.

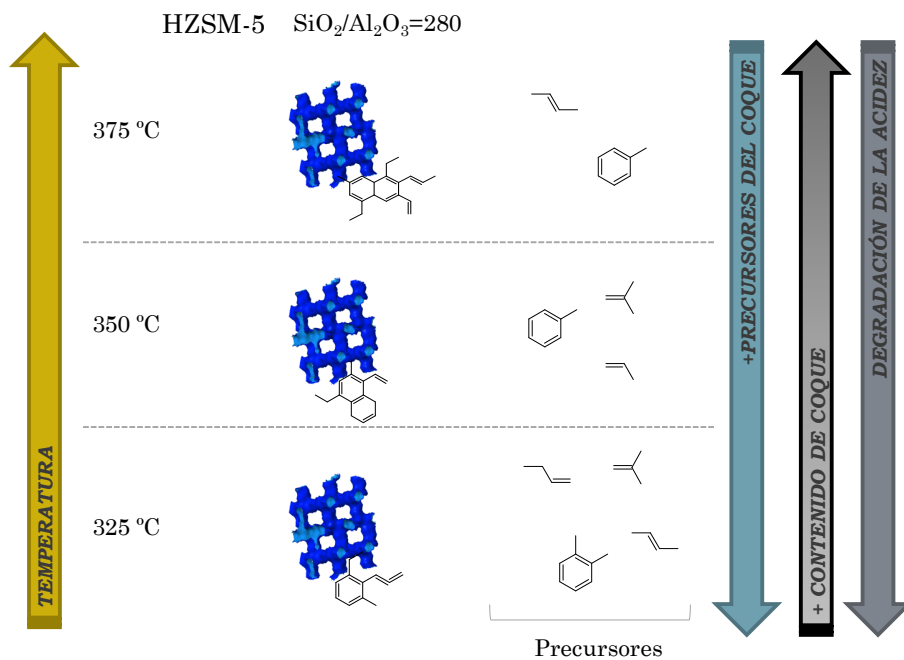
Una particularidad del proceso CTO es la presencia en el coque, de grupos funcionales  $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ , cuyo contenido aumenta al aumentar la temperatura de reacción. Igualmente aumentan las señales de  $\text{CCl}_n$  en los gases de combustión de coque, lo que pone de manifiesto una mayor incorporación del Cl en el coque.

Atendiendo a la capacidad de los microporos de la zeolita HZSM-5 para el flujo de los precursores de coque hacia el exterior de los canales cristalinos, cabe entender que el catalizador mantendrá una actividad

residual hasta que se produzca el bloqueo total de las bocas de los microporos. Esta situación se produce en el proceso CTO a 450 °C en 4 h, cuando el contenido total alcanza el 16.8 wt%, y cuya mayor parte estará ubicada en la matriz meso-macroporosa del catalizador. Sin embargo, en el proceso DTO, donde el contenido de coque es inferior al 5 wt% en las condiciones estudiadas, se mantiene una notable actividad para 18 h, lo que es favorecido por una naturaleza menos desarrollada de coque y una mayor fracción de coque externo, que favorece la tendencia general de los catalizadores de zeolita HZSM-5, en procesos a temperatura moderada, de mantener una notable actividad residual de pseudoequilibrio. Este carácter y ubicación de coque, explican el menor deterioro de las propiedades superficiales y acidez del catalizador.

Este efecto favorable de la temperatura de reacción del proceso DTO es inusual en las reacciones de producción de olefinas desde hidrocarburos, pero explicable en las reacciones en las que se forma agua como producto, como en los procesos MTO<sup>[74,244]</sup> y BTO,<sup>[378,379]</sup> debido a que el agua atenúa la velocidad de la reacción principal y de las etapas de formación de coque. Además, el agua atenúa la evolución del coque hacia estructuras grafíticas. De forma que las moléculas identificadas tienen un limitado grado de condensación, el cual aumenta al aumentar la temperatura (Figura 5.29). En consecuencia, al aumentar la temperatura, si bien el contenido total de coque es ligeramente mayor, el mayor contenido de agua en el medio facilita el flujo de las moléculas ligeras de coque hacia el exterior de los canales cristalinos, minimizando el bloqueo de los centros ácidos del catalizador y retrasando la desactivación. El efecto es menor en el proceso MTO porque se alimenta el metanol diluido en agua, pero en los experimentos realizados aquí del proceso DTO se ha alimentado el DME puro.

Al comentar este efecto favorable del agua en el medio de reacción, conocido en los procesos de transformación de oxigenados, debe indicarse que por encima de 450 °C un elevado contenido de agua en el medio provoca la desaluminización de la zeolita, con la consiguiente desactivación irreversible del catalizador,<sup>[246,247]</sup> a pesar de que todos los catalizadores utilizados en esta tesis están calcinados a 575 °C para minimizar este problema. También podría ser considerado en otras condiciones de mayor temperatura de reacción el efecto del aumento de la temperatura de favorecer el craqueo de los precursores de coque, pero esta situación no puede esperarse a las temperaturas de estos procesos y menos en el proceso DTO, con un elevado contenido de agua en el medio.



**Figura 5.29.** Esquema del efecto de la temperatura en la desactivación del catalizador en el proceso DTO.

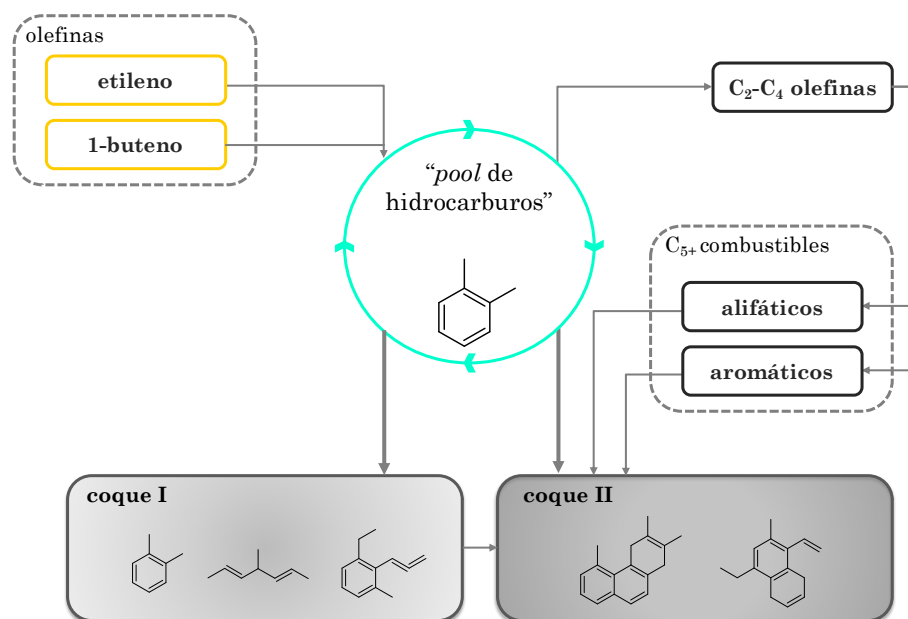
### 5.3.2. Efecto de la composición de la alimentación

En los dos procesos estudiados (IP y BITO), al igual que gran parte de los procesos de producción de olefinas, tiene un importante papel en el esquema de la reacción principal y en la formación de coque, el mecanismo de doble ciclo (*pool* de hidrocarburos) para la producción de olefinas, y las reacciones secundarias de estas. Sin embargo, se dan circunstancias diferentes que aconsejan una explicación separada de la desactivación de ambos procesos.

#### 5.3.2.1. Alimentación de hidrocarburos (proceso IP)

Los resultados han puesto de manifiesto que la alimentación de etileno da lugar a una mayor deposición de coque y a una mayor desactivación que la alimentación de 1-buteno. Resulta difícil explicar esta diferencia, considerando que el esquema cinético del proceso de interconversión de olefinas tiene las mismas etapas generales, de forma que la formación de coque debe asociarse a las mismas etapas del mecanismo de doble ciclo (*pool* de hidrocarburos) para la producción de olefinas ligeras<sup>[89,97]</sup> y a las

reacciones secundarias de transformación de estas olefinas en olefinas pesadas, parafinas y aromáticos, mediante un mecanismo de oligomerización-craqueo.<sup>[380]</sup> El esquema de la Figura 5.30 contempla el origen de coque en el esquema de reacción. La diferencia de la desactivación debe justificarse por la diferencia de la concentración de esos componentes (posibles precursores de coque) para la reacción con las dos alimentaciones.



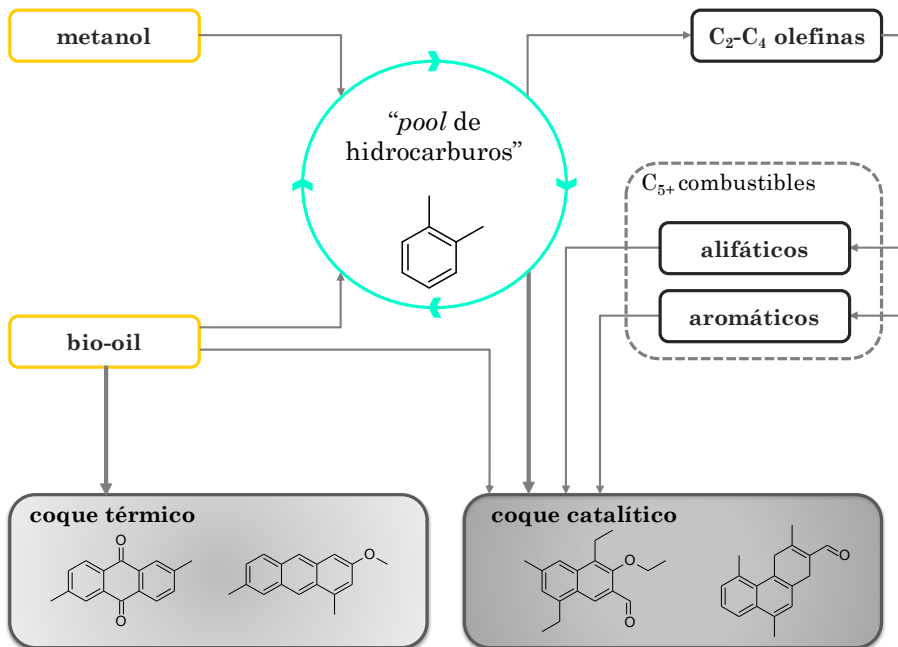
**Figura 5.30.** Origen y características de coque en el proceso IP con etileno y 1-buteno como alimentación.

En este sentido, el etileno es notablemente menos reactivo que el 1-buteno, como también se ha puesto de manifiesto aquí, y en consecuencia, la concentración de olefinas ligeras en el medio y de productos secundarios de transformación de estas es menor a partir de etileno, por lo que puede atribuirse la mayor formación de coque a las diferencias en el mecanismo de doble ciclo. Éste transcurre mediante dos rutas, de metilación-desalquilación de aromáticos (alquilbencenos) y de metilación-craqueo de olefinas. Dada la baja actividad del etileno en ambas rutas, cabe considerar que la formación de los polimetilbencenos (y de otros compuestos cíclicos intermedios) terminará con la condensación parcial de estos compuestos, generando estructuras inactivas en el mecanismo de doble ciclo y que constituyen el coque.

Además, no sólo se forma más coque desde el etileno, sino que por ser este menos reactivo, la desactivación originada es mayor que alimentando 1-buteno, porque la transformación de etileno requiere mayor acidez. Por otro lado, el hecho de que el origen de coque sea desde los mismos precursores para las dos alimentaciones, justificaría que sean pequeñas las diferencias en la composición de los coques para las dos alimentaciones.

### 5.3.2.2. Alimentación de oxigenados (proceso BITO)

Atendiendo a los resultados, puede establecerse el esquema de la Figura 5.31, en el que se ha integrado la formación de coque en el mecanismo de transformación de bio-oil/metanol en hidrocarburos sobre catalizadores de zeolita HZSM-5.



**Figura 5.31.** Mecanismo de formación de coque en el proceso BITO con co-alimentación de metanol.

El bio-oil completo está constituido por una mezcla compleja de oxigenados con diferente reactividad. Entre estos los fenoles son poco reactivos y a la temperatura de reacción polimerizan rápidamente en el exterior de los cristales de zeolita, dando lugar al coque inicialmente de

coque I (lignina pirolítica térmica), cuyo origen será presumiblemente térmico, si bien contribuirán a activar la polimerización de los centros ácidos en el exterior de los cristales de la zeolita.<sup>[122]</sup> Dada la no existencia de limitaciones estéricas para la evolución de este coque y la elevada temperatura de reacción puede esperarse que evolucione hacia coque II con estructuras poliaromáticas.

En paralelo el resto de oxigenados se transformarán mediante diferentes reacciones de deshidratación-craqueo<sup>[247,381]</sup> activadas por los centros ácidos presentes en los canales cristalinos de la zeolita, dando lugar a hidrocarburos, de los cuales son productos primarios las olefinas ligeras, especialmente activas en las etapas del mecanismo de doble ciclo (*pool* de hidrocarburos), que transcurre mediante dos ciclos o rutas, una de metilación-desalquilación de aromáticos (fundamentalmente polimetilbencenos) y otra de metilación-craqueo de olefinas.

El metanol y el DME (formado rápidamente por deshidratación y en equilibrio con el metanol) serán transformados en olefinas ligeras, igualmente mediante el mismo mecanismo “*pool* de hidrocarburos”, con previsible sinergias por reacción con los intermedios derivados de los oxigenados del bio-oil.

Las olefinas ligeras formadas desde el bio-oil y el metanol como productos primarios son muy reactivas, generando reacciones secundarias de oligomerización-craqueo, de transferencia de hidrógeno y de condensación, con formación de más olefinas y productos secundarios (parafinas y aromáticos y pequeñas cantidades de metano). Por consiguiente, además de coque de origen térmico, cuya formación desde los fenoles del bio-oil se ha comentado, se formará un coque de origen catalítico, merced a reacciones en el interior de los canales cristalinos, activadas por los centros ácidos de la zeolita. Las posibles vías de formación de este coque catalítico las podemos asociar tanto al mecanismo de doble ciclo (como una secuela por tanto de la producción de olefinas), como a las reacciones secundarias de las olefinas.

En la ruta del doble ciclo de formación de olefinas con polimetilbencenos como intermedios, éstos alcanzan la condición de inertes (sin capacidad de liberar olefinas) al ser hexaalquilados<sup>[96]</sup> y pueden tener dos destinos: (i) ser desorbidos y arrastrados hacia el exterior de los canales cristalinos donde pueden condensar hasta grandes estructuras de poliaromáticos, merced al espacio de los mesoporos de la matriz; (ii) quedar retenidos en la estructura cristalina de la zeolita, donde por las limitaciones estéricas no es posible que la condensación de poliaromáticos de lugar a estructuras de más de dos o tres anillos, a lo sumo.

Por otro lado, una vez formadas las olefinas, está bien establecida su capacidad para formar coque, mediante reacciones de ciclación, aromatización y condensación catalizadas por los centros ácidos.<sup>[213,345]</sup>

Es importante destacar tres características del coque depositado en la transformación de los oxigenados del bio-oil, como son la presencia de grupos oxigenados y el carácter de coque poco desarrollado. La primera característica, no determinada en la transformación de metanol, debe atribuirse principalmente a la lignina pirolítica, depositada mayoritariamente como coque externo, aunque también tienen una notable capacidad de condensación otros oxigenados del bio-oil con acceso a los canales cristalinos de la zeolita. Entre estos los ácidos (como el ácido acético) y aldehídos (como el acetaldehído), dando por condensación estructuras cíclicas con grupos oxigenados.<sup>[365]</sup>

El carácter poco desarrollado de coque y la elevada fracción de coque externo a los cristales de la zeolita son dos aspectos relacionados entre sí y de los que es responsable el elevado contenido de agua en el medio, debido principalmente a que forma parte del bio-oil y que además es formada como producto de las reacciones de transformación en hidrocarburos de los oxigenados del bio-oil y del metanol. La presencia de agua, además de disminuir la concentración de precursores del coque, limitará la actividad de los centros ácidos al competir en su adsorción con los intermedios del esquema de reacción y también con los precursores de coque, atenuando su desarrollo hacia estructuras condensadas. Además, el agua en el medio facilitará el arrastre de los componentes ligeros de coque hacia el exterior de los canales cristalinos.

Por otro lado, el papel del metanol como agente atenuador de la deposición de coque y del desarrollo de éste hacia estructuras evolucionadas puede relacionarse con varias circunstancias: (i) el aumento de la relación H/C de los componentes del medio de reacción; (ii) la sinergia en el mecanismo de reacción, en el que los intermedios de las etapas del mecanismo desde metanol compiten con los centros ácidos activos para la formación de coque; (iii) el aumento del contenido de agua en el medio (cada dos moléculas de metanol reaccionado liberan una molécula de agua) y que es posible que el agua liberada en los centros ácidos en las reacciones de deshidratación tenga un efecto de atenuación de la actividad de los centros ácidos en las reacciones de formación de coque, y que este efecto resulte más eficaz que el del agua contenida en el bio-oil alimentado.





**MECANISMOS Y  
CINÉTICAS DE  
DESACTIVACIÓN****6**

*En este capítulo se muestra la utilidad del estudio de la deposición de coque y su naturaleza para establecer un mecanismo de formación de coque y conocer su relación con el mecanismo y etapas de la reacción principal. La identificación de los componentes del medio de reacción y precursores del coque, permite establecer una ecuación cinética de la desactivación, que además del efecto de la naturaleza y del tiempo considera el efecto sobre la actividad de la composición del medio de reacción. La cinética de desactivación es el complemento de la cinética del proceso para el catalizador fresco, que resulta necesario para interpretar cuantitativamente la evolución con el tiempo de la distribución de productos en las reacciones de producción de olefinas.*

*El estudio se ha centrado en dos procesos: (i) craqueo catalítico en línea de los volátiles de pirólisis de poliolefinas (PCO), y; (ii) transformación de clorometano, que son dos ejemplos de procesos en los que la desactivación de la zeolita HZSM-5 es reversible e irreversible, respectivamente.*

*Parte de la información ha sido previamente publicada: Catal. Sci. Technol. 2 (2012) 504-508; Appl. Catal. B: Environ. 148 (2014) 436-445, y Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 296-306.*



## 6. MECANISMOS Y CINÉTICAS DE DESACTIVACIÓN

La ecuación cinética de la desactivación por coque es una herramienta imprescindible en el modelado cinético de los procesos catalíticos y por tanto es fundamental para el diseño del reactor, en aras de optimizar las condiciones de operación y establecer la estrategia de operación y regeneración adecuada. Es deseable además que esta cinética de desactivación esté sustentada en el mecanismo que genera este fenómeno. En este capítulo se abordan dos ejemplos, correspondientes a dos situaciones, en las que el catalizador de zeolita HZSM-5 se desactiva bien exclusivamente por coque (desactivación reversible), como es la producción de olefinas por craqueo de poliolefinas (proceso PCOs), y cuando se desactiva por el efecto combinado de la deposición de coque y de la desactivación irreversible (desaluminización), como sucede en el proceso de producción de olefinas desde clorometano (CTO) a temperatura elevada.

Cabe señalar que el objetivo fundamental de la ecuación cinética de desactivación es cuantificar la evolución de la actividad con el tiempo, temperatura y concentración de componentes en el medio de reacción. En consecuencia, en el estudio del proceso PCO se hace hincapié en la necesidad de obtener información sobre el efecto de estas variables en la deposición y naturaleza del coque. El efecto de la temperatura sobre la deposición de coque ya ha merecido una atención relevante en el Apartado 4.2 (tomando como ejemplo el proceso DTO) y es la variable preferentemente estudiada en la bibliografía al ser una variable fundamental en el diseño del reactor.

En este Capítulo se pone de manifiesto la necesidad de conocer la evolución de la deposición del coque y de su naturaleza con el tiempo de reacción (aspecto menos estudiado) y que es necesario para conocer la génesis del problema. Para ello es conveniente disponer de resultados de desactivación incipiente, correspondientes al catalizador fresco, con su máxima capacidad, tanto para activar las reacciones generadoras de coque como para desactivarse, y con el catalizador en diferentes estados de desactivación. Igualmente, para formular la cinética de desactivación es necesario identificar los componentes del medio de reacción cuya concentración incida en la desactivación, bien favoreciendo la deposición de coque (como precursores de la formación del coque) o bien atenuando esta formación, como sucede con el agua en el medio de reacción, aspecto en el que se ha incidido en el Apartado 4.2. La concentración de estos compuestos influyentes tendrá por tanto que ser considerada en la cinética de desactivación.

## 6.1. PROCESOS ESTUDIADOS

En este Capítulo se presentan resultados correspondientes a los siguientes procesos:

*Proceso PCO.* Se ha estudiado: (i) con un sistema de dos reactores en línea (proceso PCOs, o secuencial), realizando en el segundo (lecho fijo catalítico) el craqueo de los volátiles (mayoritariamente ceras,  $C_{21+}$  y casi exclusivamente oligómeros  $C_{12+}$ ) emanados del reactor de pirólisis térmica de la poliolefina. Las condiciones de reacción han sido las siguientes: catalizador, Z-30<sub>PCO</sub>, cuya preparación, composición y propiedades se han descrito en el Anexo A y en el Apartado 2.5.2; alimentación, polietileno de alta densidad (HDPE),  $1 \text{ g min}^{-1}$ ; presión, atmosférica;  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ; tiempo espacial,  $8 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ min (g}_{\text{HDPE}})^{-1}$ ; tiempo de reacción (TOS), 10 h en el PCO y 0-5 h en el PCOs. El equipo de reacción ha sido descrito en el Anexo B.2.

*Proceso CTO.* Catalizador, Z-80<sub>CTO</sub> (Apartado 2.5.3); alimentación, clorometano puro; presión, atmosférica; temperatura, 400, 425 y  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ; tiempo espacial,  $5.4 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ h mol}_{\text{CH}_2}^{-1}$ ; tiempo de reacción (TOS), 0-4 h. El equipo de reacción ha sido descrito en el Anexo B.3.

## 6.2. DESACTIVACIÓN ÚNICAMENTE POR COQUE (PROCESO PCO)

### 6.2.1. Seguimiento de la desactivación en el reactor

El análisis del coque en los Capítulos anteriores de esta tesis y en general en la bibliografía, se realiza para una muestra de catalizador desactivado, y para que ésta sea representativa se obtiene homogeneizando la masa de catalizador en el reactor. En consecuencia, la información aportada no es útil para la comprensión del efecto de la composición del medio de reacción (variante con la posición longitudinal en el reactor) en la deposición del coque. La utilización de un reactor catalítico de lecho fijo en línea con el reactor de pirólisis en un proceso con desactivación relativamente lenta como el PCO, y con contenidos de coque I y II bien definidos, ha permitido el seguimiento de la deposición y naturaleza del coque en diferentes posiciones longitudinales del reactor operando con un elevado tiempo espacial.

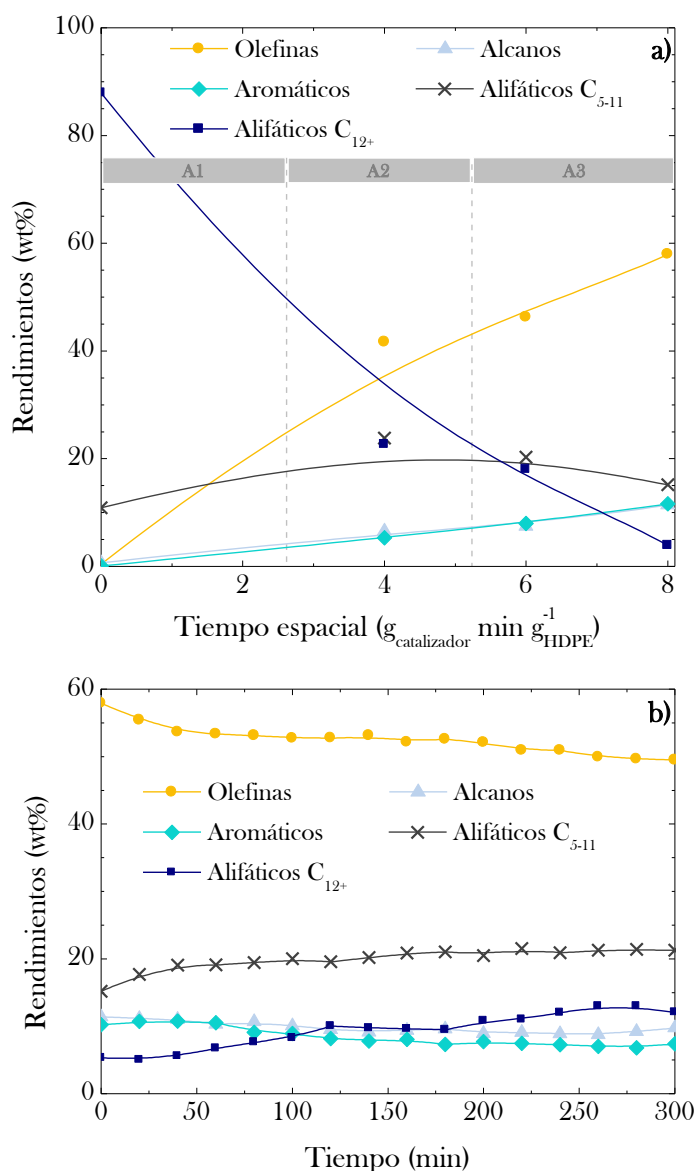
#### 6.2.1.1. Rendimientos de productos

En el proceso secuencial de pirólisis-craqueo de poliolefinas (PCOs) la conversión del HDPE alimentado al reactor de pirólisis (*spouted bed* cónico) es completa, obteniéndose a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , la siguiente distribución de productos: olefinas ligeras, 0.42% en masa; alcanos ligeros, 0.68%; aromáticos, 0.11%;

alifáticos  $C_{5-11}$ , 10.9%; alifáticos  $C_{12+}$ , 87.0%, donde el 10.9% corresponde a olefinas  $C_{12-20}$  y el 67.0% a ceras ( $C_{21+}$ ).<sup>[282]</sup> No se ha tenido en cuenta en el balance el contenido de coque depositado en el catalizador, ya que es inferior al 0.1%. En consecuencia, la composición de los volátiles es homogénea, al estar la corriente constituida mayoritariamente por componentes  $C_{12-20}$  y ceras ( $C_{21+}$ ), por lo que es adecuada para la estrategia de su transformación selectiva en un reactor en línea, utilizando un catalizador y condiciones adecuadas.

En la Figura 6.1a se muestra la evolución con el tiempo espacial de los rendimientos a tiempo cero (catalizador fresco) de las distintas fracciones de productos. Estos resultados ponen de manifiesto que según el tiempo espacial es diferente el perfil de composición en el reactor. Para el mayor tiempo espacial utilizado, de  $8 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ min}_{\text{gHDPE}}^{-1}$ , las situaciones correspondientes a diferentes posiciones longitudinales en el reactor son iguales a las de la salida del reactor para menores tiempos espaciales. Para interpretar los resultados se ha considerado que para el mayor tiempo espacial en el reactor hay tres secciones de la misma longitud, que corresponden: A1, a la entrada al reactor; A2, a la región central, y; A3 a la salida del reactor. De esta forma, con experimentos con diferentes cantidades de catalizador (diferente tiempo espacial) se obtienen resultados cinéticos que pueden relacionarse con el contenido, composición y naturaleza del coque en diferentes posiciones axiales de lecho catalítico (A1, A2 y A3) y diferentes tiempos de reacción (entre 0-5 h).

A la salida del reactor con este tiempo espacial de  $8 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ min}_{\text{gHDPE}}^{-1}$  los rendimientos de las fracciones de productos evolucionan con el tiempo de reacción como se muestra en la Figura 6.1b. Aquí las fracciones de olefinas  $C_{12-20}$  y ceras ( $C_{21+}$ ) se han agrupado en una ( $C_{12+}$ ), debido a que su rendimiento total es inferior al 1%, como consecuencia de que para este tiempo espacial la conversión de estas fracciones, mayoritarias en la alimentación, es casi completa. Se observa que, como consecuencia de la desactivación, el rendimiento de olefinas ligeras disminuye desde el 57.9% a tiempo cero hasta el 49.5% para 5 h. Igualmente disminuyen los rendimientos de aromáticos (desde el 10.2% hasta el 7.3%) y alcanos (desde el 11.4% hasta el 9.77%), mientras que aumentan los rendimientos de las fracciones  $C_{5-11}$  no aromática y  $C_{12+}$ .



**Figura 6.1.** Evolución de la distribución de productos con el tiempo espacial (a) y con el tiempo (b), en el proceso PCO con dos etapas. 500 °C; 8 g<sub>catalizador</sub> min g<sub>HDPE</sub><sup>-1</sup>.

A partir de estos resultados de evolución con el tiempo de los rendimientos se podría estimar a modo orientativo que el efecto de la desactivación después de 5 h es equivalente a una disminución en el tiempo

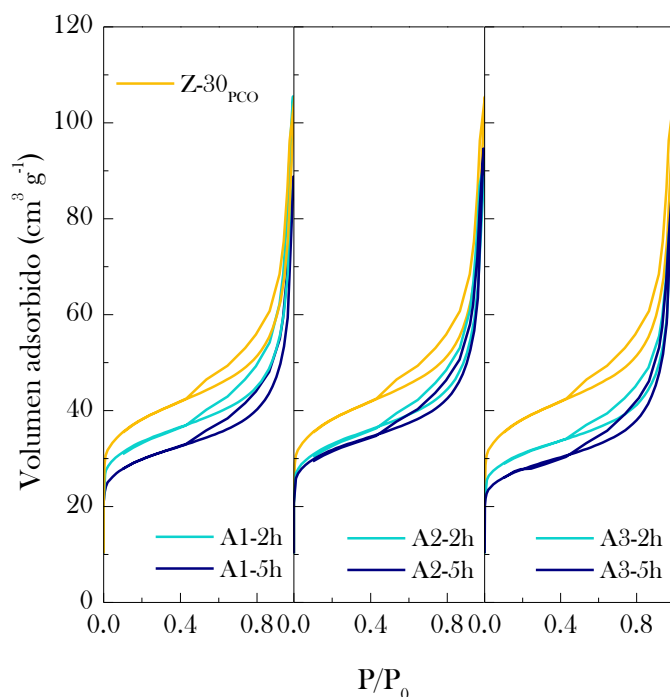
espacial de 8 a  $6.7 \text{ g}_{\text{catalizador}} \text{ min g}_{\text{HDPE}}^{-1}$ , en tanto que hay una relación directa de la desactivación con un retroceso en el avance en el esquema de reacción. Sin embargo, el efecto de la desactivación del catalizador es más complejo y afecta a la selectividad de los productos, de forma que es diferente la disminución del rendimiento individual de las tres olefinas ligeras. Así, en 40 min los rendimientos de propileno y etileno disminuyen desde el 32% y 9.4% hasta el 28.6% y 6.8%, respectivamente, mientras que el rendimiento de buteno aumenta desde el 16.5% hasta el 18.2%. Posteriormente, entre 40 min y 5 h, los rendimientos de propileno y etileno disminuyen ligeramente (desde el 28.6% hasta el 25.5% y desde el 6.8% hasta el 4.9%, respectivamente), y el rendimiento de butenos permanece casi constante. Desde el punto de vista del efecto de la deposición de coque sobre la acidez, este efecto puede relacionarse con una desactivación selectiva de los centros ácidos, de forma que inicialmente son afectados por el bloqueo por coque los centros de mayor fuerza ácida, responsables de las reacciones de craqueo monomolecular del buteno. Ahora bien, puede darse una explicación más interesante de los resultados desde el punto de vista del efecto sobre la selectividad de forma, al considerar que la deposición de coque afecta selectivamente a las dos rutas de formación de olefinas. La ruta de desalquilación de poliaromáticos es selectiva para la formación de etileno y se verá más afectada por las limitaciones estéricas que provoca el coque que la ruta de desalquilación de olefinas superiores (oligomerización-craqueo), que da lugar a la formación de butenos (mayoritariamente isobuteno) como productos mayoritarios.<sup>[382]</sup>

#### 6.2.1.2. Deterioro de las propiedades del catalizador

##### Propiedades superficiales

Las propiedades superficiales de los catalizadores en diferentes posiciones axiales en el reactor y dos tiempos (2 y 5 h) se han determinado a partir de las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (Figura 6.2). Se observa que el bloqueo del coque afecta de forma diferente a los poros de diferente diámetro y que los macroporos no son bloqueados, dado que el volumen adsorbido a presiones parciales elevadas es similar en todas las muestras. Ahora bien, la estructura de mesoporos es bloqueada parcialmente, de forma que la histéresis se estrecha al aumentar el tiempo de reacción en las tres posiciones e igualmente disminuye el volumen correspondiente a los microporos, y que en las isotermas guarda relación con el volumen adsorbido a presiones parciales bajas ( $P/P_0 < 0.2$ ). Además, si bien con una ligera tendencia, para estos tiempos de reacción, el volumen de mesoporos es ligeramente mayor a posiciones más avanzadas en el reactor.





**Figura 6.2.** Evolución con el tiempo de reacción de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para el catalizador en distintas posiciones axiales del reactor del proceso PCO con dos etapas.

La superficie específica BET disminuye el 53% en la posición axial A1 después de 5 h, mientras que en las posiciones axiales A2 y A3 la disminución es ligeramente menor (del 47%). Por otro lado, la superficie específica de los microporos disminuye por igual en las tres posiciones axiales, desde 98 hasta  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  en 5 h. Cabe señalar que este valor de la superficie de microporos es constante entre 2 y 5 h, mientras que la superficie BET disminuye ligeramente en este intervalo. En consecuencia, se deduce que mientras que el bloqueo parcial de los mesoporos continúa, el bloqueo parcial de los microporos tiene lugar en un tiempo de reacción muy corto, en el que se alcanza un estado pseudo-estacionario en el que se iguala la formación de coque sobre los centros ácidos de los microporos y su eliminación por arrastre hacia la estructura mesoporosa de la matriz, como consecuencia del elevado flujo de  $N_2$ .<sup>[282]</sup> En cualquier caso, si bien es evidente el deterioro de la estructura porosa por la deposición de coque, en la bibliografía<sup>[383]</sup> se hace hincapié en la dificultad para medir la estructura

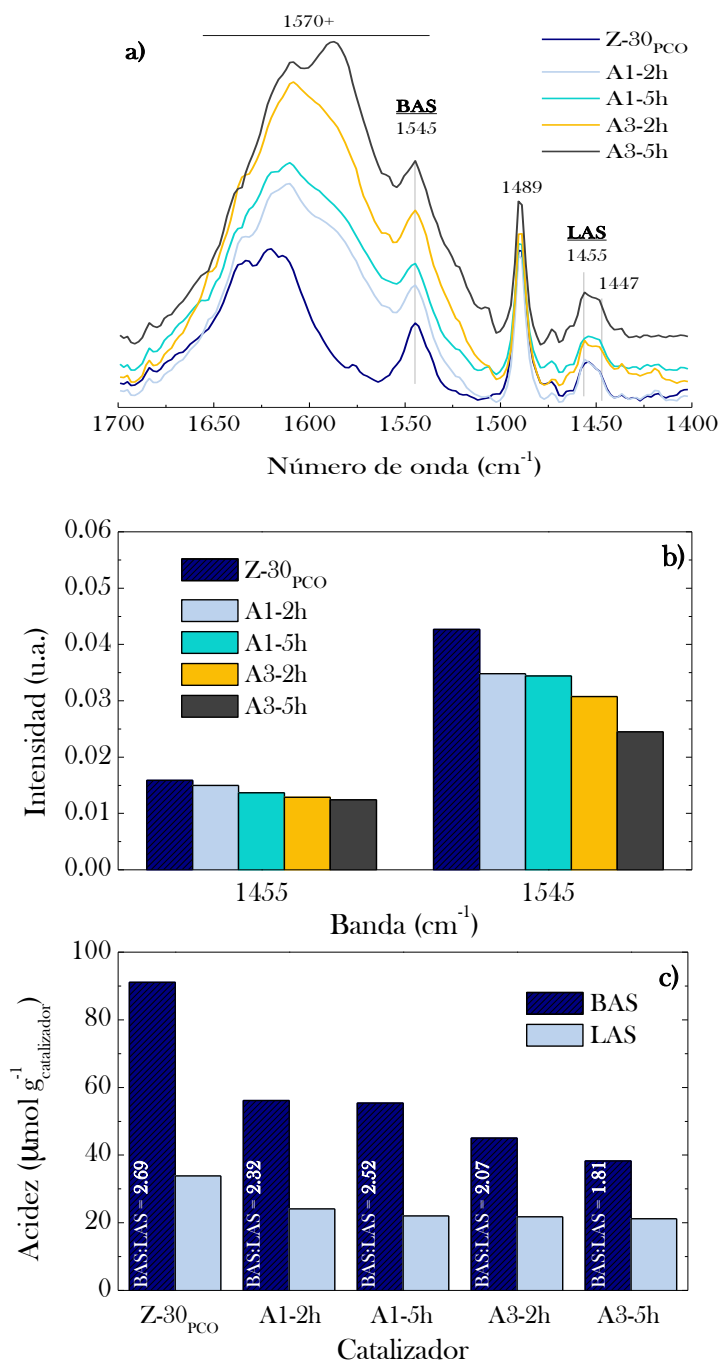
de los catalizadores microporosos desactivados con técnicas de adsorción de gases que consideran que la adsorción en los poros es termodinámicamente independiente.

### Acidez

En la Figura 6.3 se muestran los espectros FTIR de los catalizadores (tras adsorción de piridina a 150 °C) ubicados en las secciones A1 y A3 del reactor y en diferentes estados de desactivación (tras 2 y 5 h de utilización). En la región estudiada del espectro, correspondiente al intervalo 1700-1400  $\text{cm}^{-1}$ , se distinguen (Figura 6.3a) dos bandas características de los centros ácidos; a 1545  $\text{cm}^{-1}$ , la de centros ácidos Brönsted (BAS) y a 1455  $\text{cm}^{-1}$ , la de centros ácidos Lewis (LAS). Además, la banda a 1489  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la interacción entre los dos tipos de centros. A 1447  $\text{cm}^{-1}$ , longitud de onda próxima a la de los centros Lewis aparece la banda de vibración representativa de la piridina fisisorbida.<sup>[198]</sup>

Mediante deconvolución de los espectros de la Figura 6.3a se han determinado las intensidades de las bandas representativas, que se muestran en la Figura 6.3b. Se puede apreciar como disminuyen las intensidades de las bandas de centros Brönsted y Lewis, y la correspondiente a la interacción entre centros respecto al catalizador fresco. Ahora bien, es más importante la disminución de la intensidad de centros Brönsted (1545  $\text{cm}^{-1}$ ), lo que es acorde con el efecto del tiempo en la distribución de olefinas ligeras antes comentado. Es notorio también que la disminución de intensidad de ambos tipos de centros es mayor en la sección A3, lo que es más notable para los centros Brönsted. La Figura 6.3c muestra la acidez (en  $\mu\text{molNH}_3 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ ) atribuible a centros Brönsted y Lewis (determinada a partir de las curvas TPD de  $\text{NH}_3$  y asignando a estos centros el papel de centros fuertes y débiles respectivamente), así como la relación Brönsted/Lewis (calculada por deconvolución de los picos asignados a las bandas 1545  $\text{cm}^{-1}$  y 1455  $\text{cm}^{-1}$  y utilizando como coeficientes de extinción molar los descritos por Emeis,  $\epsilon_B = 1.67 \text{ cm} \mu\text{mol}^{-1}$  y  $\epsilon_L = 2.22 \text{ cm} \mu\text{mol}^{-1}$ ).<sup>[384]</sup>

El catalizador fresco tiene una acidez total de 125  $\mu\text{molNH}_3 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ , donde 91.1  $\mu\text{molNH}_3 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$  corresponden a centros Brönsted y 33.9  $\mu\text{molNH}_3 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$  a los centros Lewis, con una relación Brönsted/Lewis por tanto de 2.69. En la posición A1 (entrada al reactor) en 2 h se aprecia una notable disminución de la acidez, tanto Brönsted como Lewis hasta valores de 56.1 y 22  $\mu\text{molNH}_3 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ , respectivamente, valores que se mantienen prácticamente constantes en 5 h.



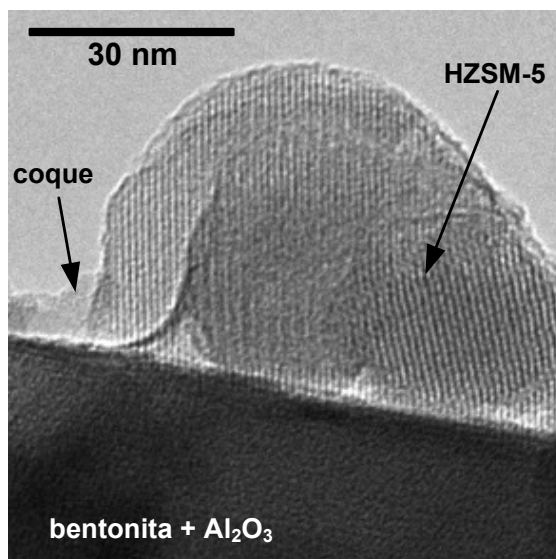
**Figura 6.3.** Espectro FTIR de adsorción de piridina para el catalizador fresco y desactivado en dos posiciones del reactor del proceso PCO y para dos tiempos (a); intensidad de las bandas correspondientes a centros ácidos Brönsted y Lewis (b); acidez atribuible a centros ácidos Brönsted y Lewis (c).

Es destacable que la disminución de la acidez Brönsted en 2 h es mayor en la posición A3 y que además esta acidez disminuye notablemente entre 2 y 5 h, mientras que la acidez Lewis se mantiene constante. Como consecuencia de esta evolución, la relación Brönsted/Lewis disminuye en las 2 primeras horas de reacción y además esta disminución es más notable en la posición A3 que en la A1. El mayor deterioro de los centros Brönsted (cuya densidad es relacionada directamente con la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita) es atribuible a su mayor contribución a la formación de coque, lo que también ha sido observado en la utilización de la zeolita HZSM-5 en la producción de olefinas desde metanol,<sup>[362,363,385]</sup> bio-oil<sup>[124]</sup> y poliolefinas.<sup>[151]</sup> Igualmente, el papel de la densidad de los centros Brönsted en la formación de coque en la producción de olefinas desde metanol ha sido determinado en SAPOs.<sup>[386]</sup> Por otro lado, el mayor deterioro de estos centros en la posición de salida del reactor guarda relación con la dependencia del coque que desactiva estos centros con la composición del medio de reacción, como se explicará más adelante.

### 6.2.1.3. Deposición de coque

#### Ubicación del coque (microscopía TEM)

En la Figura 6.4 se muestra una imagen TEM del catalizador en la posición axial A3 tras 5 h. Se puede distinguir el cristal de la zeolita HZSM-5 y su estructura porosa, así como la matriz, constituida por bentonita y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Es destacable la presencia del coque ubicado en el exterior y cubriendo los cristales de la zeolita. Desafortunadamente, el coque interno no es localizable en las imágenes TEM. Esta presencia de coque externo en la interfase entre el cristal de zeolita y matriz, es una de las evidencias experimentales del mecanismo propuesto de formación de coque I y II. Esta presencia de un coque condensado que bloquea parcialmente las bocas de los microporos en la zeolita HZSM-5 ha sido observada en la transformación de metanol<sup>[363]</sup> y explica la rápida desactivación por bloqueo externo de los poros de otras zeolitas de canales de 10 MR, como la HZSM-22, que por tener una estructura microporosa unidimensional sufre un rápido bloqueo externo.<sup>[70]</sup>

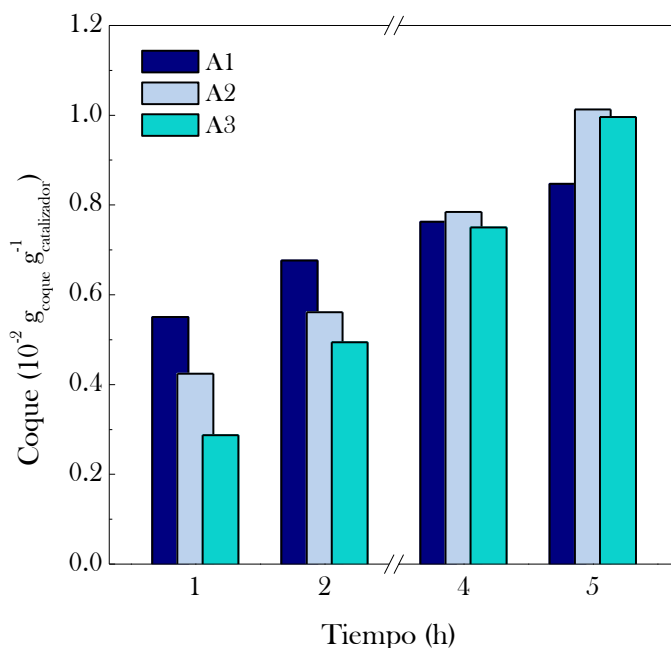


**Figura 6.4.** Imagen TEM del catalizador utilizado en el proceso PCO con dos etapas.

La formación de coque externo en la zeolita HZSM-5 es por otro lado relacionada en la bibliografía con la actividad de los centros ácidos en el exterior de los cristales de zeolita para activar las reacciones de transferencia de hidrógeno y condensación que dan lugar a la formación de coque, en un buen número de trabajos, se eliminan éstos centros ácidos externos, por desaluminización.<sup>[366]</sup> Otros autores, para la transformación de metanol en olefinas, interpretan que una de las ventajas de disminuir el tamaño de partícula de cristal de la zeolita HZSM-5 es atenuar el bloqueo externo por coque<sup>[98,387,388]</sup> lo que también se ha comprobado utilizando esta zeolita en la producción de aromáticos,<sup>[231]</sup> en la producción de olefinas desde etanol<sup>[184]</sup> y en reacciones de craqueo.<sup>[229,230,233]</sup> Asimismo, se ha observado este efecto en catalizadores con mayor severidad de la selectividad de forma, en la producción de olefinas desde metanol con SAPO-34<sup>[389,390]</sup> y con zeolitas ZSM-22,<sup>[391]</sup> y con otras zeolitas con mayor tamaño de microporos, como la zeolita H $\beta$  en el craqueo de aceites.<sup>[392]</sup> Por otro lado, la desactivación externa es una razón para aglomerar los cristales en una matriz con mesoporos y macroporos, que facilite la ubicación y crecimiento de ese coque externo.<sup>[201]</sup>

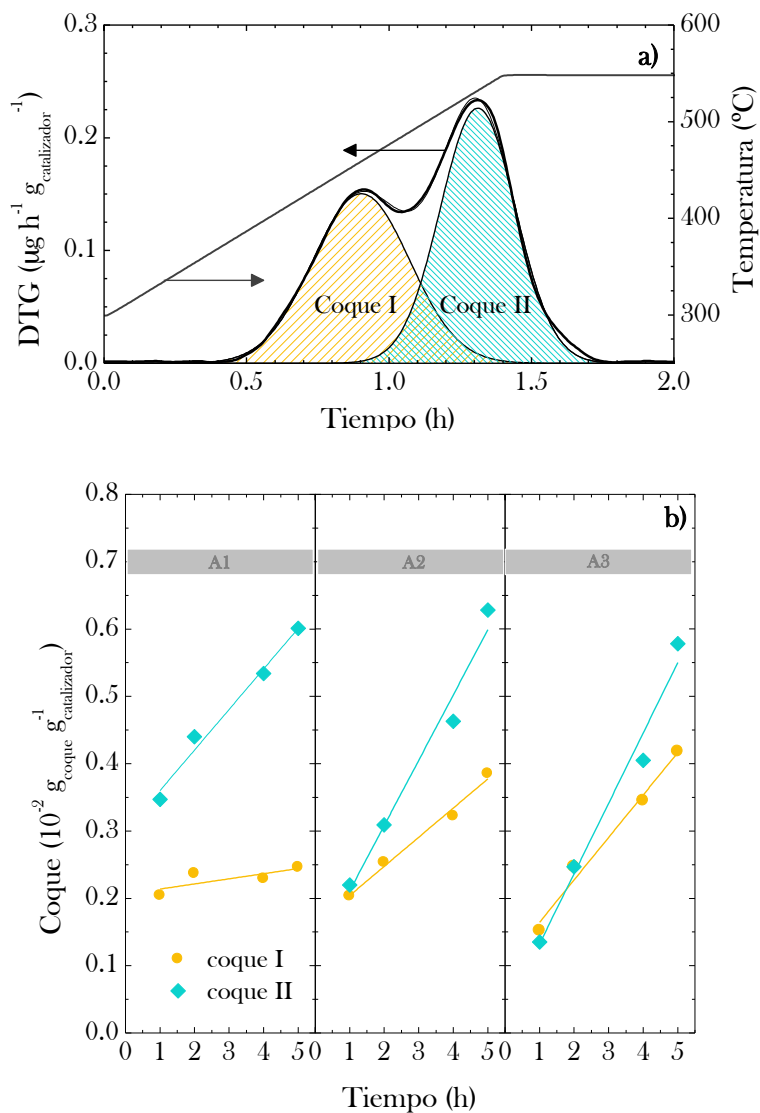
### Evolución del contenido y tipos de coque con el tiempo y la posición (análisis TPO)

En la Figura 6.5 se muestra la evolución del contenido de coque total con el tiempo en cada posición axial del reactor. Estos resultados se han determinado mediante combustión a temperatura programada (TPO). En estas condiciones el contenido de coque total es algo superior al 1 wt%, insuficiente para bloquear los microporos de la zeolita.<sup>[393]</sup> Se observa que para un bajo tiempo de reacción (1 h) el contenido de coque alcanza su valor máximo a la entrada del reactor (sección A1) y disminuye con la posición en el reactor. Sin embargo, al aumentar el tiempo de reacción y aumentar con ello el nivel de contenido de coque esta diferencia se va progresivamente atenuando y para 4 h el contenido de coque es similar en las diferentes posiciones del reactor, invirtiéndose la tendencia para 5 h. Esta evolución de la posición con mayor contenido de coque parece indicar que la responsabilidad de coque puede asociarse inicialmente a la degradación de los reactantes, mientras que progresivamente se implican en esta formación los productos (con mayor concentración a la salida del reactor).



**Figura 6.5.** Evolución con el tiempo del contenido de coque en el catalizador en tres posiciones longitudinales del reactor del proceso PCO en dos etapas.

El coque tiene un perfil TPO que se ha deconvolucionado (Figura 6.6a) en dos picos bien definidos: el correspondiente a un coque I, con un máximo a 440-460 °C; y un coque II con máximo en torno a 520-540 °C.



**Figura 6.6.** Perfil TPO y deconvolución para cuantificar las fracciones de coque I y II (a), y evolución con el tiempo del contenido de cada coque en el catalizador en tres posiciones longitudinales del reactor (b), para el proceso PCO en dos etapas.

Cada fracción del coque tendrá diferente composición o localización,<sup>[213]</sup> aunque el coque I se considera menos desarrollado e inicialmente en el exterior de los canales cristalinos de la zeolita y el coque II, más desarrollado (con una relación H/C menor), se considera ubicado en el interior de los canales cristalinos de la zeolita y también parcialmente en el exterior, en este caso, como un coque estructurado, lo que justifica que su combustión requiera un intervalo de temperatura similar al coque interno.

La evolución con el tiempo del contenido de cada coque es diferente y también depende de la posición del catalizador en el reactor (Figura 6.6b). Se observa que al aumentar el tiempo aumenta el contenido de los dos coques, pero es más rápido el aumento del contenido de coque II. Observando las evoluciones a la entrada del reactor (sección A1) se observa una gran diferencia en las pendientes, muy pequeña para el coque I, que indica que su deposición ha tenido lugar rápidamente y puede asociarse al primer contacto del catalizador con la corriente alimentada. Por otro lado, parece (atendiendo a la proyección hacia el origen de coordenadas) que este coque I se deposita inicialmente en menor medida en las siguientes posiciones longitudinales del reactor. Además, la mayor pendiente en el crecimiento del coque II indica que la composición del coque total va evolucionando progresivamente hacia estructuras más desarrolladas.

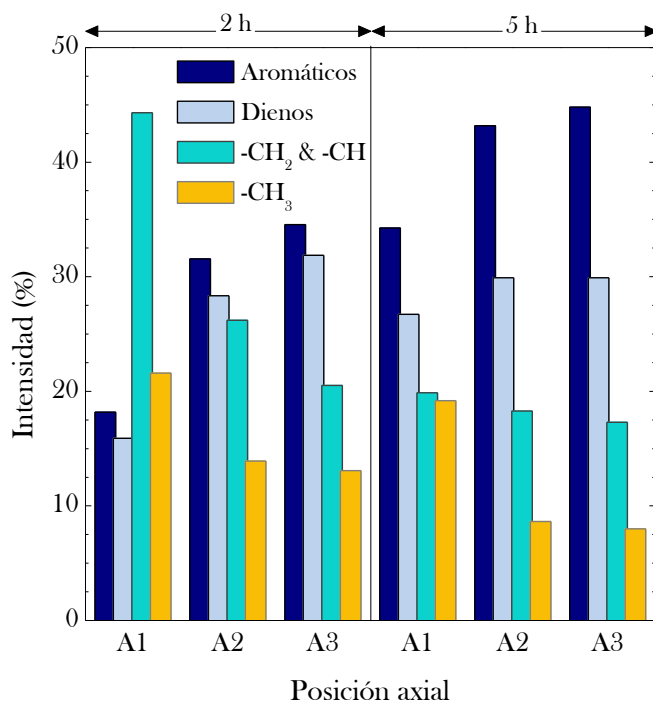
#### Evolución de la naturaleza del coque con el tiempo y la posición (espectrofotometría FTIR)

En la Figura 6.7 se muestran las intensidades relativas de las bandas en el espectro FTIR correspondientes a las vibraciones de los enlaces moleculares característicos de los grupos del coque. Los resultados corresponden al catalizador ubicado en las tres secciones del reactor y a dos tiempos de utilización del catalizador (2 y 5 h). Las bandas se asignan a: dobles enlaces conjugados, de grupos olefínicos, a  $1610\text{ cm}^{-1}$ ; aromáticos y estructuras condensadas, a  $1580\text{ cm}^{-1}$ ; grupos alifáticos, cadenas  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}$ , a  $2930\text{ cm}^{-1}$ ; grupos alifáticos terminales,  $-\text{CH}_3$ , a  $2960\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[141,213,241,281]</sup>

Se observa que para cada tiempo la naturaleza del coque es diferente en las diferentes posiciones longitudinales y además que el coque evoluciona con el tiempo. Así, para un tiempo de 2 h, a la entrada del reactor (posición A1) las mayores intensidades corresponden a la bandas de grupos parafínicos, mientras que al aumentar la posición longitudinal en el reactor el orden de intensidad es: aromáticos > dienos > grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}$  > grupos  $-\text{CH}_3$ . Al aumentar el tiempo de reacción, la tendencia a la entrada del reactor cambia y pasa a ser mayor la intensidad de la banda de aromáticos, disminuyendo notablemente las intensidades relativas de las bandas de alifáticos. Esta tendencia de aromatización y condensación del



coque con el transcurso de tiempo se agudiza en las posiciones avanzadas del reactor.

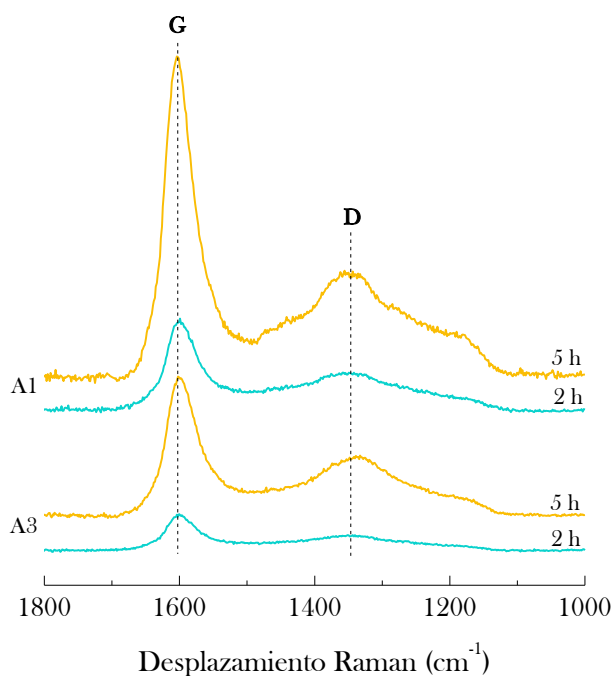


**Figura 6.7.** Evolución con la posición longitudinal en el reactor y con el tiempo de las intensidades relativas de las bandas FTIR del coque, para el proceso PCO con dos etapas.

### Espectroscopía Raman

A partir de los espectros Raman (Figura 6.8), en la región 1000-2000 cm<sup>-1</sup> (región de estructuras carbonosas) se pueden observar para el catalizador en diferentes posiciones axiales (A1 y A3) y utilizado diferentes tiempos (2 y 5 h), dos picos característicos del coque: (i) a 1350 cm<sup>-1</sup>, atribuido a estructuras aromáticas desordenadas, propias de un coque amorfo (banda D), y; (ii) a 1600 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a estructuras aromáticas ordenadas y gráficas del coque (banda G).<sup>[284,286,287]</sup> Mediante la deconvolución de estas bandas del coque en dos picos Lorentzianos se ha obtenido la relación I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> (Tabla 6.1), la cual es mayor en la posición A1 y aumenta en las dos posiciones al aumentar el tiempo. Consecuentemente, el

coque depositado en la posición axial A3 es más ordenado y grafitico que el depositado en la posición A1.



**Figura 6.8.** Espectros Raman del catalizador en dos posiciones longitudinales en el reactor (A1 y A3) y para dos tiempos (2 y 5 h), para el proceso PCO con dos etapas.

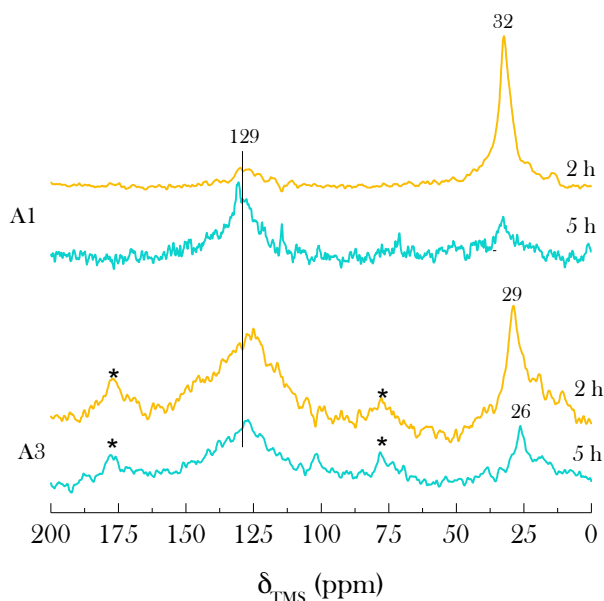
**Tabla 6.1.** Parámetros del espectro Raman del coque en dos posiciones del reactor y para dos tiempos para el proceso PCO en dos etapas.

Catalizador	$P_G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$La^*$ (nm)	$I_D/I_G$
A1-2h	1596.8	1.51	1.26
A1-5h	1600.0	1.62	1.45
A3-2h	1597.3	1.56	1.34
A3-5h	1596.5	1.54	1.31

\* Calculada con la ec. (1.25)

### Espectroscopía RMN de $^{13}\text{C}$

A partir de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 6.9) se observa que el coque depositado en 2 h en el catalizador a la entrada del reactor (posición axial A1) es mayoritariamente de naturaleza alifática (85%) y este coque evoluciona con el tiempo hacia estructuras aromáticas (82%). Sin embargo, el coque en la posición axial A3 para un tiempo de 2 h es de naturaleza aromática, naturaleza que se mantiene constante con el tiempo.<sup>[282]</sup>



**Figura 6.9.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  del catalizador en dos posiciones longitudinales en el reactor y para dos tiempos, para el proceso PCO en dos etapas.

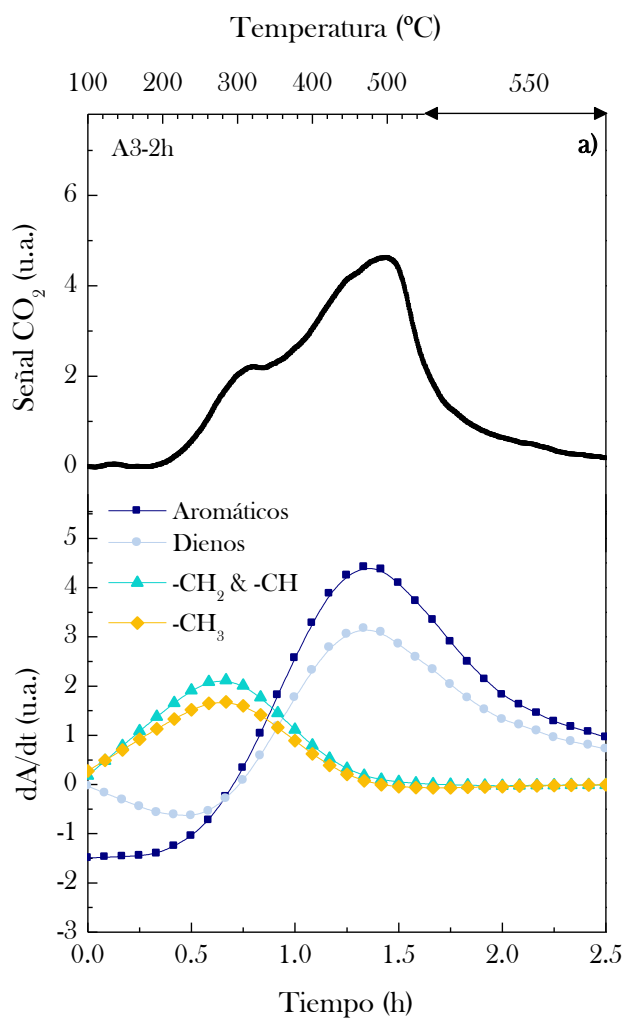
### Análisis FTIR-TPO

En la Figura 6.10 se muestra la señal de CO<sub>2</sub> obtenida mediante combustión (análisis TPO) de las muestras en la posición axial A3, tras 2 h (Figura 6.10a) y 5 h (Figura 6.10b). Las bandas del espectro de FTIR determinadas simultáneamente son similares a las que se han descrito anteriormente (Figura 6.7) al aplicar el análisis FTIR aislado en el estudio de la evolución de la naturaleza del coque con el tiempo y la posición.

Esta técnica, que combina TPO y FTIR, también distingue la combustión de dos coques: (i) con un máximo en el TPO a 320 °C, para el coque I, coincidiendo con la desaparición de las bandas de FTIR correspondientes a los grupos alifáticos, y; (ii) con un máximo a 500 °C por la combustión de estructuras condensadas (coque II).

Relacionando los resultados de TPO y FTIR, la diferencia de la combustión de los dos coques puede relacionarse con su diferente composición, siendo el coque I mayoritariamente alifático y el coque II más aromático. Ahora bien, el coque II tiene a su vez dos eventos térmicos diferenciados, que pueden atribuirse a la combustión de: (i) un coque aromático depositado en el interior de los microporos, que quema a 450 °C, y (ii) un coque también aromático, pero más desarrollado depositado en el exterior de la zeolita, que quema a 500 °C. Además cabe señalar que en el intervalo 100-220 °C no se observa la señal de CO<sub>2</sub>, pero aunque no hay combustión, es notable la transformación de los grupos alifáticos en aromáticos y dienos. En consecuencia, resulta evidente que durante el calentamiento previo y también durante la combustión existirán estas reacciones de craqueo térmico y de deshidrogenación, con las que el coque remanente será progresivamente más grafítico.

Al comparar los resultados de las Figuras 6.10a y 6.10b, se observa en la segunda (correspondiente a mayor tiempo de reacción) que es mayoritario el pico de combustión a 500 °C, lo que soporta la hipótesis indicada anteriormente de que este pico corresponde al coque depositado en el exterior de los canales cristalinos de la zeolita, cuyo contenido (no limitado estéricamente) aumenta con el tiempo, a la par que su composición evoluciona hacia estructuras más condensadas.



**Figura 6.10.** Análisis TPO-FTIR del catalizador a la salida del reactor, para un tiempo de reacción de 2 h (a) y 5 h (b), para el proceso PCO en dos etapas.

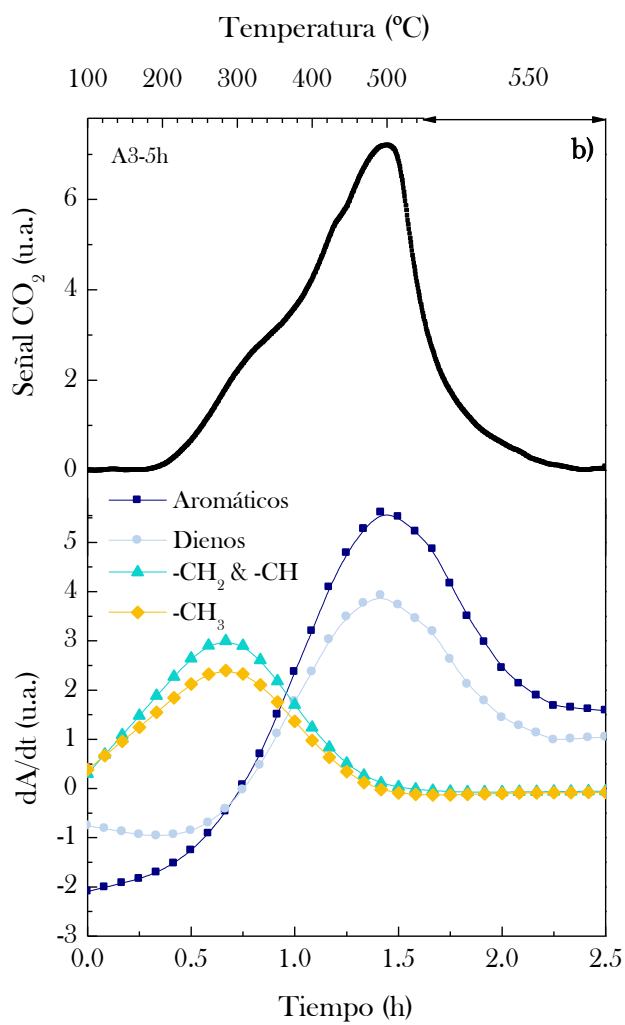


Figura 6.10. Continuación.

### 6.2.2. Mecanismo de formación y precursores del coque

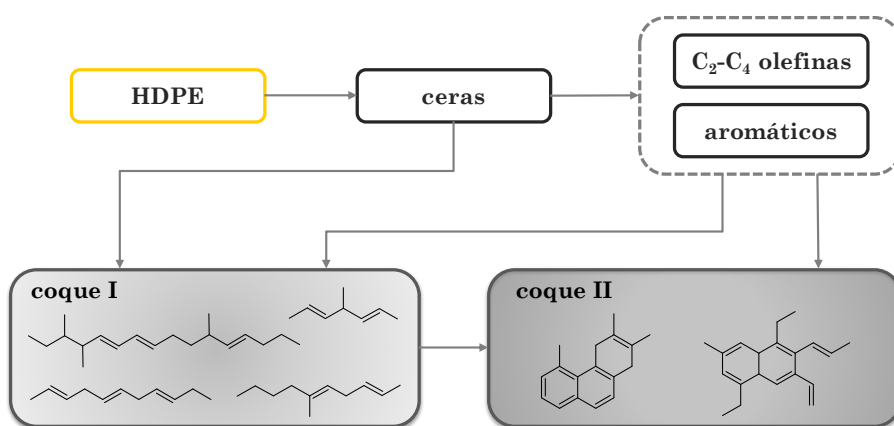
Atendiendo a los resultados anteriores, son relevantes tres eventos sucesivos en la formación y naturaleza de coque: (i) la formación preferente de coque I a tiempo de reacción cero y a la entrada del reactor; (ii) el aumento progresivo a medida que transcurre el tiempo de la formación de coque I en posiciones longitudinales más avanzadas del reactor; (iii) la evolución de la estructura del coque hacia coque II en todas las posiciones y siendo progresivamente más importante esta evolución en posiciones longitudinales más avanzadas. Para establecer un mecanismo de desactivación pueden relacionarse estos eventos con la disminución con el tiempo de la conversión y distribución de productos (Figura 6.1b) y con el perfil de concentraciones de los componentes a lo largo del reactor (Figura 6.1a para tiempo de reacción cero).

Olefinas y ceras  $C_{12+}$  son los componentes mayoritarios y potencialmente principales precursores del coque, por lo que centraremos la atención en la evolución de concentración con la posición en el reactor y con el tiempo de estos componentes. En la Figura 6.1b se observa que la desactivación del catalizador tiene su máxima velocidad a tiempo de reacción cero, la cual se pone de manifiesto con la disminución con el tiempo del rendimiento de olefinas ligeras y el aumento del rendimiento de los reactantes (los oligómeros  $C_{12+}$ ). Esta relación entre el primer evento antes indicado y la desactivación a cortos tiempos de reacción permite establecer la hipótesis del importante papel en la formación de coque de los oligómeros  $C_{12+}$ , cuya concentración es máxima a la entrada del reactor (Figura 6.1a) y que se depositarán como coque I, principalmente en la matriz externa a los canales cristalinos de la zeolita, aunque parcialmente también tendrán acceso a estos canales, dada la capacidad de difusión en la zeolita HZSM-5 de hidrocarburos de cadena larga. Además, a medida que transcurre el tiempo y que progresa la disminución de la actividad, aumenta la concentración de oligómeros  $C_{12+}$  en todas las posiciones del reactor, a partir de los cuales se forma coque I, cuya formación es creciente (segundo evento) como se ve en la Figura 6.6b sucesivamente en las secciones A1, A2 y A3.

El tercer evento, de evolución de la naturaleza del coque con el tiempo, puede corresponder a dos fenómenos: (i) la formación directa de coque exclusivamente catalítico, coque II, esto es originado en el interior de los canales cristalinos de la zeolita, donde es conocida la capacidad de las olefinas ligeras de re-oligomerización, ciclación, aromatización y condensación a poliaromáticos.<sup>[274,349,394,395]</sup> La concentración de los precursores de este coque II, previsiblemente depositado en el interior de los canales cristalinos de la zeolita, las olefinas, aumenta con la posición axial en el reactor (Figura 6.1a), lo que es acorde con la mayor velocidad de formación de este coque en el orden de las secciones  $A3 > A2 > A1$

(Figura 6.6); (ii) la transformación con el tiempo del coque I, principalmente el depositado en el interior de los canales cristalinos, en estructuras condensadas, mediante reacciones, catalizadas por los centros ácidos de la zeolita.

Atendiendo a esta interpretación del posible mecanismo de desactivación, para el que se ha establecido el esquema de la Figura 6.11, la concentración de ceras  $C_{12+}$  en la alimentación es un término que debe considerarse en la ecuación cinética de desactivación, cuando ésta quiera ser utilizada en las primeras horas de reacción, por la previsible incidencia de estos compuestos en la fase inicial de desactivación. Además, parece interesante incorporar un término de concentración de las olefinas ligeras, en una ecuación cinética que tenga como objetivo cuantificar resultados para mayor tiempo de reacción que el estudiado.



**Figura 6.11.** Mecanismo de formación del coque en el proceso PCO.

### 6.2.3. Cinética de desactivación

Dado que el origen de la desactivación es el coque depositado en el catalizador, diferentes autores consideran que la ecuación cinética de desactivación queda bien representada con una relación entre la actividad y el contenido de coque, ajustando los resultados experimentales generalmente a una relación exponencial.<sup>[396,397]</sup> Para determinar esta relación es adecuada la experimentación en un reactor con análisis termogravimétrico simultáneo (reactor TEOM),<sup>[398]</sup> utilizado para cuantificar la rápida desactivación del SAPO-34 en la transformación de metanol en olefinas.<sup>[399]</sup> Sin embargo, atendiendo a lo observado en los diferentes procesos estudiados en esta tesis, el contenido de coque no se



corresponde con un estado de desactivación, debido a la naturaleza poco definida del coque y a su heterogeneidad, con diferentes fracciones que inciden de forma diferente en el deterioro de la actividad. En el estado actual de conocimiento, es conveniente utilizar en el diseño del reactor una ecuación que relacione la actividad con las condiciones de operación, considerando además del tiempo y de la temperatura, la concentración de los compuestos del medio de reacción que sean precursores del coque.

A partir de los resultados de los apartados experimentales anteriores y del mecanismo establecido en el Apartado 6.2.3, para el proceso PCO se ha propuesto<sup>[400]</sup> una ecuación cinética de desactivación que considera a los compuestos  $C_{12+}$ , mayoritarios a la entrada del reactor, como principales precursores del coque y por tanto causantes de la desactivación, mediante la expresión:

$$-\frac{da}{dt} = k_d x_{C_{12+}} a \quad (6.1)$$

donde  $x_{C_{12+}}$  es la fracción en masa de ceras  $C_{12+}$  en el medio de reacción,  $k_d$  la constante de desactivación y  $a$  la actividad, definida como el cociente entre la velocidad de reacción a tiempo  $t$  y a tiempo cero:

$$a = -\frac{(dx_i/d\tau)_t}{(dx_i/d\tau)_{t=0}} \quad (6.2)$$

De acuerdo con el esquema cinético de la reacción (Figura 6.12), las ecuaciones cinéticas que cuantifican la evolución de la concentración de cada *lump* ( $x_i$ ) con el tiempo espacial ( $\tau$ ) y el tiempo son (modelo no selectivo):

$$\frac{dx_{C_{12+}}}{d\tau} = (-k_1 x_{C_{12+}} - k_2 x_{C_{12+}} - k_3 x_{C_{12+}} - k_4 x_{C_{12+}}) a \quad (6.3)$$

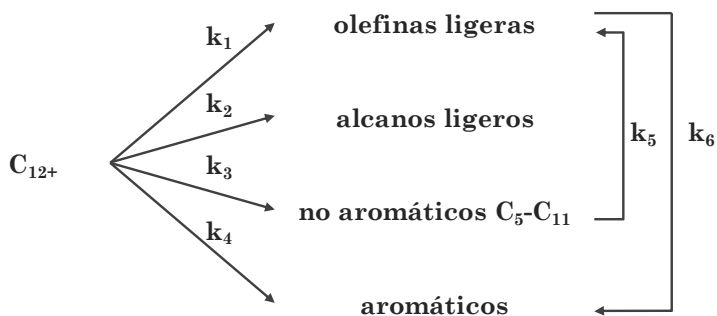
$$\frac{dx_{C_5-C_{11}}}{d\tau} = (k_3 x_{C_{12+}} - k_5 x_{C_5-C_{11}}) a \quad (6.4)$$

$$\frac{dx_A}{d\tau} = (k_4 x_{C_{12+}} + k_6 x_O) a \quad (6.5)$$

$$\frac{dx_P}{d\tau} = k_2 x_{C_{12+}} a \quad (6.6)$$

$$\frac{dx_O}{d\tau} = (k_1 x_{C_{12+}} + k_5 x_{C_5-C_{11}} - k_6 x_O) a \quad (6.7)$$

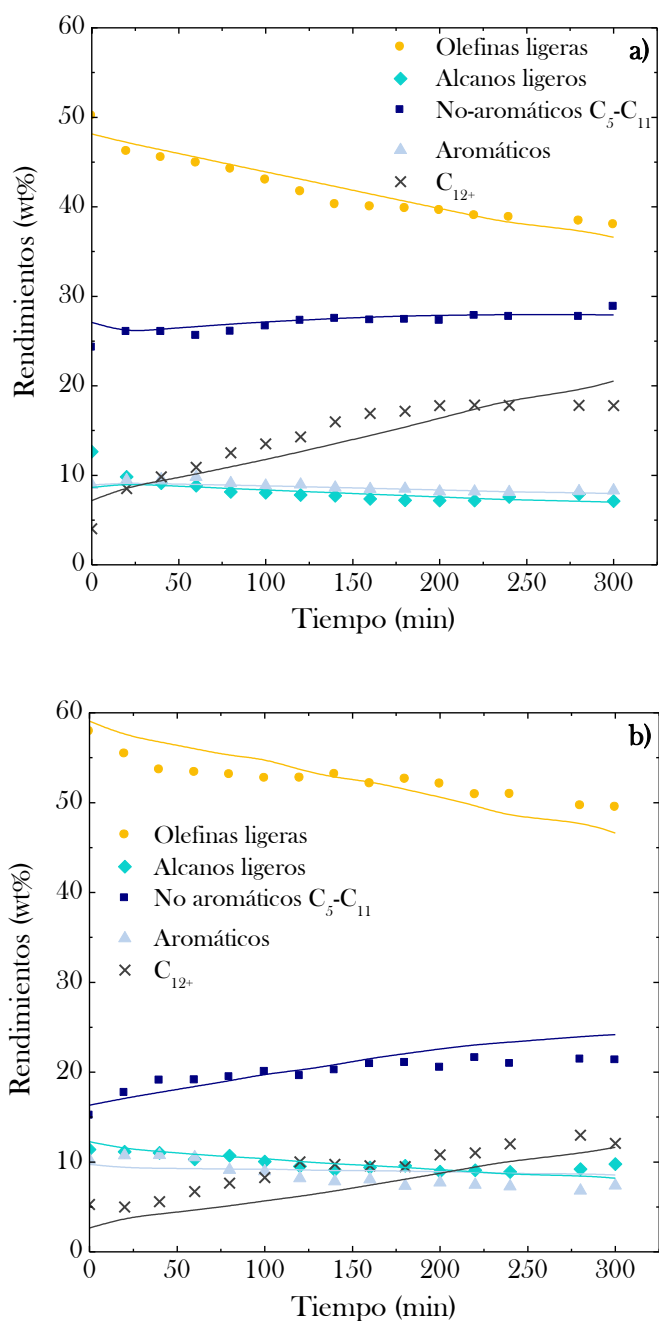
donde A, O y P corresponden a los *lumps* de aromáticos, olefinas ligeras y parafinas ligeras, respectivamente.



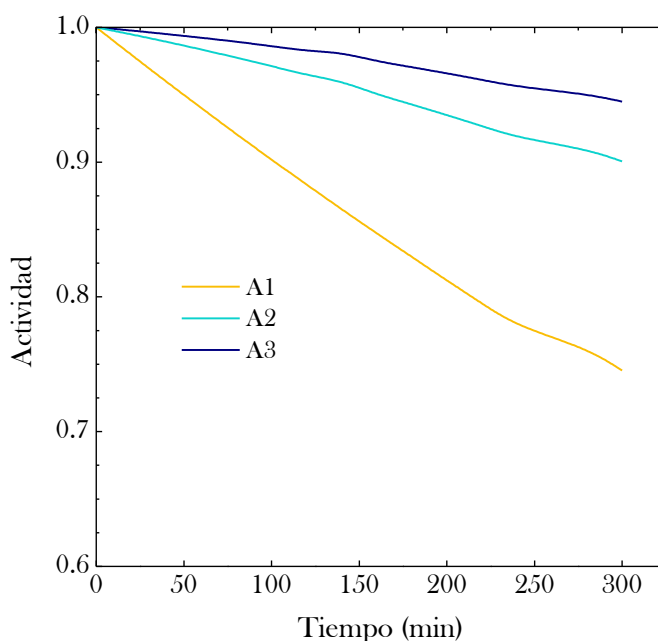
**Figura 6.12.** Esquema cinético del proceso PCO con dos etapas.

Los valores de los parámetros cinéticos de la ecs. (6.1) y (6.3)-(6-7) se han determinado ajustando a estas ecuaciones los resultados experimentales, mediante un programa de cálculo de MATLAB, resultando para la constante de desactivación ( $k_d$  en la ec. (6.1) un factor de frecuencia de  $0.62 \text{ g min}^{-1}$  y una energía de activación de  $13.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[400]</sup> El modelo cinético, con los parámetros cinéticos calculados, permite determinar la evolución con el tiempo de los rendimientos de las fracciones de productos, tal como se muestra en la Figura 6.13, para unas condiciones de reacción, elegidas como ejemplo.

La cinética de desactivación, ec. (6.1), predice un perfil de disminución de la actividad con el tiempo dependiente de la concentración de los reactantes mayoritarios, ceras  $C_{12+}$ , por lo que esta disminución es menos pronunciada a medida que el catalizador está más alejado de la entrada al reactor, tal como se observa al comparar los perfiles en las posiciones A1-A3 (Figura 6.14).



**Figura 6.13.** Ajuste de los resultados experimentales (puntos) y calculados con el modelo cinético (líneas) de la evolución con el tiempo de los rendimientos de las fracciones de productos en el proceso PCO con dos etapas, a 450 °C (a) y 500 °C (b). Tiempo espacial, 8 g<sub>catalizador</sub> min g<sub>HDPE</sub><sup>-1</sup>.

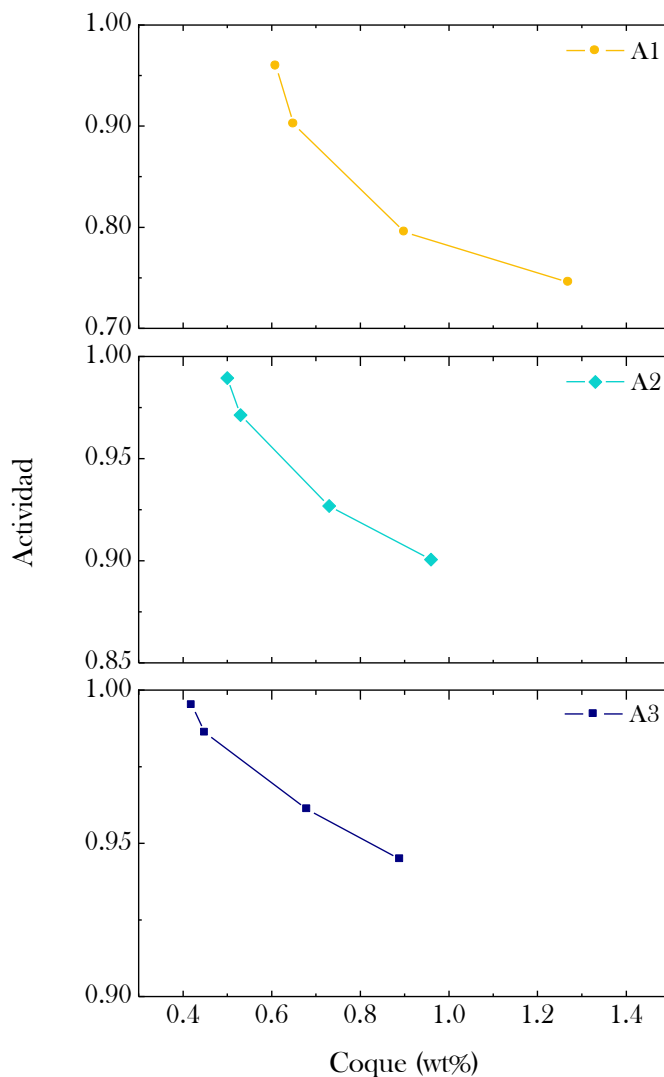


**Figura 6.14.** Evolución de la actividad con el tiempo en tres posiciones axiales del reactor del proceso PCO con dos etapas. 500 °C, 8 g<sub>catalizador</sub> min g<sub>HDPE</sub><sup>-1</sup>.

En la Figura 6.15 se relacionan, para cada sección del reactor, los resultados de actividad del catalizador a la salida de cada sección del reactor con el contenido de coque medio en esa sección, relacionando de esta forma la potencial causa de la desactivación (el coque) con su efecto en la actividad. Resultan destacables varios aspectos que pueden explicarse atendiendo a los resultados de análisis del coque. En primer lugar, el origen de las curvas para un contenido de coque cero no corresponde a una actividad uno, lo que puede atribuirse a que parte del coque no desactiva los centros ácidos del catalizador, al estar depositado en los mesoporos y macroporos de la matriz externa a los canales cristalinos de la zeolita.

En segundo lugar, la actividad del catalizador no es la misma en las tres secciones del reactor para el mismo contenido de coque. Así, para un contenido de coque del 0.8 wt%, la actividad en las secciones A1, A2 y A3 es de 0.85, 0.92 y 0.95, respectivamente, lo que puede relacionarse con dos circunstancias: (i) la diferente distribución de la ubicación del coque, antes comentada, y; (ii) la diferente composición del coque en las diferentes secciones, teniendo el coque a la salida del reactor (más desarrollado hacia

estructuras gráficas) una menor capacidad de bloqueo de los centros ácidos que el coque a la entrada del reactor (ligero y alifático).



**Figura 6.15.** Evolución en cada sección del reactor del proceso PCO con dos etapas de la actividad del catalizador con el contenido de coque. 500 °C, 8 g<sub>catalizador</sub> min g<sub>HDPE</sub><sup>-1</sup>.

### 6.3. DESACTIVACIÓN POR COQUE Y DESALUMINIZACIÓN (PROCESO CTO)

La desactivación por coque de los catalizadores de zeolita HZSM-5 es un fenómeno reversible y el catalizador puede ser regenerado mediante combustión del coque, siempre que en las etapas de reacción y de regeneración no se presenten los fenómenos de desactivación irreversible de la zeolita, por deshidroxilación, desaluminización,<sup>[401]</sup> y por envenenamiento con metales.<sup>[401,402]</sup> La desactivación irreversible debe ser evitada, porque el coste de renovación del catalizador puede imposibilitar la viabilidad industrial del proceso.

La deshidroxilación, o transformación de centros Brønsted en Lewis es un efecto térmico, el cual es evitado tomando las precauciones de: (i) acondicionar el catalizador, mediante una temperatura de calcinación suficiente para que el catalizador tenga la estabilidad térmica necesaria;<sup>[194]</sup> y; (ii) realizar la regeneración controlando los perfiles del temperatura en el reactor, para evitar la generación de “puntos calientes” en los que la temperatura supere a la de calcinación. La desaluminización se produce por la presencia de vapor de agua en el medio de reacción, que traslada átomos de Al de la estructura cristalina hacia el exterior de los cristales.<sup>[21,403]</sup> Este fenómeno de *steaming* además de disminuir la acidez Brønsted genera mesoporos, por apertura de los microporos, y si bien este efecto secundario puede ser favorable debe ser bien controlado, como se ha estudiado<sup>[240]</sup> en la transformación de metanol, determinando una densidad óptima intermedia de centros Brønsted de  $0.2 \text{ mmolNH}_3 \text{ g}_{\text{catalizador}}^{-1}$ . Aunque el acondicionamiento por calcinación a temperatura elevada estabiliza el catalizador y reduce los riesgos de desaluminización, ésta es inevitable en la zeolita HZSM-5 por encima de 425 °C y con un contenido de agua en el medio de reacción en torno al 5%.<sup>[114]</sup>

La transformación de clorometano, en la que no existe agua en el medio de reacción, tiene la peculiaridad de producción de HCl como subproducto. Las consecuencias de la presencia de HCl son: (i) la cloración de componentes del coque, tal como se ha comprobado en el Apartado 5.1.4.2; (ii) la desactivación irreversible por desaluminización de la zeolita HZSM-5, aspecto que se estudiará a continuación.

### 6.3.1. Identificación de la desactivación irreversible

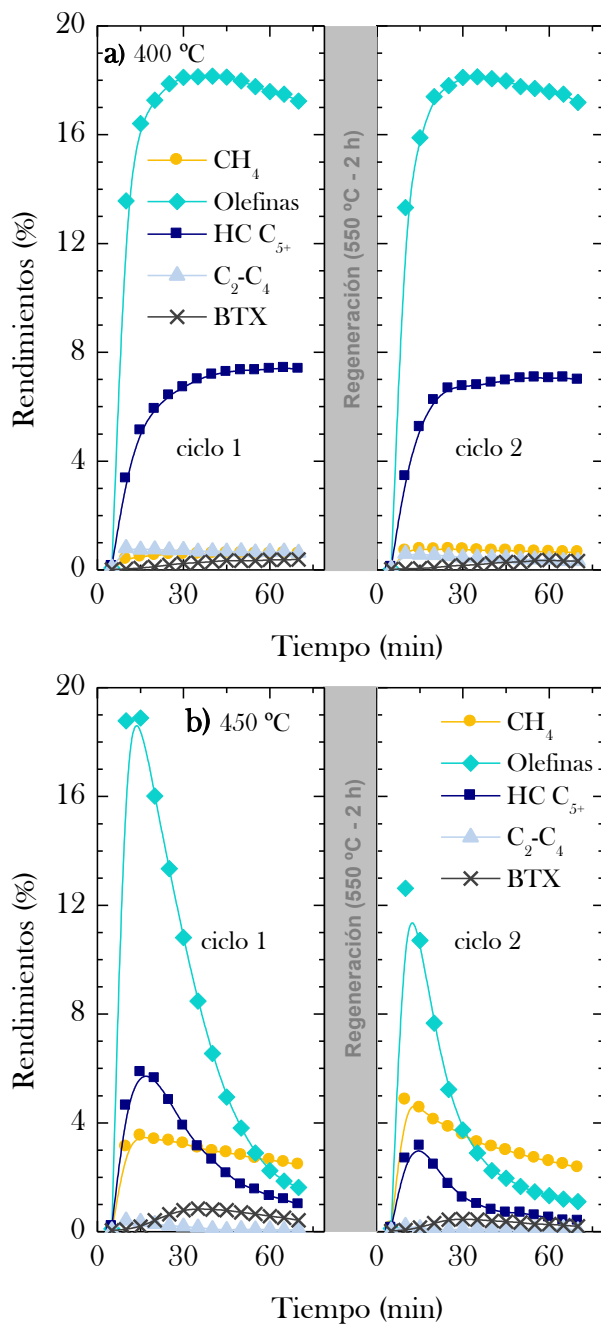
Tal como se ha comentado es clave para la viabilidad de un proceso catalítico delimitar las condiciones de operación (la temperatura en el proceso CTO) para evitar la desactivación irreversible, y obviamente, determinar la causa de esta desactivación. A continuación se estudian estos aspectos.

#### 6.3.1.1. Ciclos de reacción regeneración

La metodología para delimitar las condiciones de operación de la desactivación irreversible se fundamenta en la realización experimental de ciclos sucesivos de reacción-regeneración.<sup>[194,246]</sup> Estos experimentos se han realizado en las siguientes condiciones. Etapa de reacción: 400, 425 y 450 °C; tiempo espacial, 3.22 g<sub>catalizador</sub> h (molCH<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>; tiempo de reacción, 70 min. Etapa de regeneración (combustión del coque con aire en el reactor): 550 °C; 120 min.

En la Figura 6.16 se muestra la evolución con el tiempo, para dos etapas de reacción sucesivas (con regeneración entre ambas), del rendimiento de las diferentes fracciones de productos (metano, olefinas ligeras C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, hidrocarburos no aromáticos HC C<sub>5+</sub>, parafinas ligeras C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y aromáticos (BTX)). Además, del bien establecido periodo de inducción para la formación de los primeros productos, las olefinas,<sup>[94]</sup> se observa que para la temperatura de reacción de 400 °C (Figura 6.16a), el catalizador una vez regenerado recupera completamente su comportamiento cinético (desactivación reversible) y la conversión y rendimientos de productos son iguales que en la primera etapa (catalizador fresco).

Sin embargo, realizando la reacción a 450 °C (Figura 6.16b), los rendimientos de hidrocarburos con el catalizador regenerado son menores que con el catalizador fresco, excepto el rendimiento de metano, que es mayor. Estos resultados a 450 °C son característicos de una desactivación irreversible del catalizador en la etapa de reacción, debido a que el coque es quemado completamente en la etapa intermedia de regeneración. Por otro lado, el mayor rendimiento de metano es consecuencia de que la pérdida de actividad del catalizador para la transformación de clorometano en hidrocarburos, favorece la reacción competitiva de craqueo térmico del clorometano a metano. A 425 °C (resultados no mostrados) hay una incipiente desactivación irreversible.



**Figura 6.16.** Evolución con el tiempo de los rendimientos de productos en ciclos de reacción-regeneración, realizando la reacción del proceso CTO a 400 °C (a) y 450 °C (b).

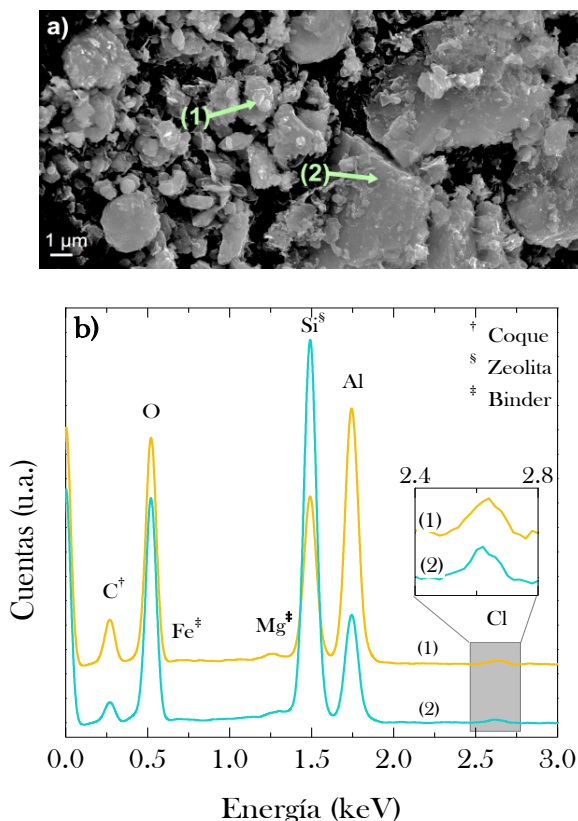


### 6.3.2. Orígenes de la desactivación irreversible

Para determinar la causa de la desactivación irreversible se ha estudiado el catalizador utilizado a 450 °C durante 4 h, mediante diferentes técnicas (SEM-EDX, XPS y RMN de <sup>29</sup>Si).

#### Microscopía electrónica de barrido (SEM- EDX)

En la Figura 6.17a se muestra una imagen SEM del catalizador y en la Figura 6.17b los espectros EDX corresponden a dos posiciones de la superficie del catalizador, señaladas en la Figura 6.17a. La posición 1 corresponde a la matriz, identificada por la forma laminar de las partículas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y con la presencia de Mg y Fe del *binder* (bentonita) en el espectro EDX. La posición 2 a la zeolita HZSM-5, identificada por las partículas romboédricas y con una mayor relación Si/Al en el espectro EDX.



**Figura 6.17.** Imagen SEM del catalizador desactivado a 450 °C en el proceso CTO (a) y análisis de EDX en posiciones de la partícula en las que es mayoritaria la presencia de la matriz (punto 1) y de la zeolita HZSM-5 (punto 2) (b).

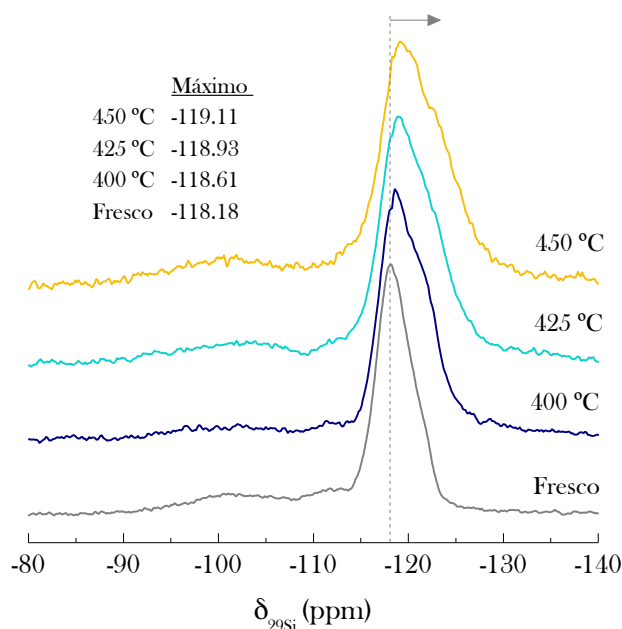
Es importante señalar que los resultados de la Figura 6.17b ponen de manifiesto que existe una mayor cantidad de coque depositado en la matriz, dado que es mayor la señal de C en la posición 1, aunque también es notable la presencia de coque en el interior de los microporos de la zeolita. También es destacable que la señal del Cl se encuentra en las dos posiciones y por tanto el Cl está presente en la matriz y en la zeolita, lo que es importante para identificar la causa de la desactivación irreversible.

Ahora bien el Cl puede asociarse bien al Al, formando  $\text{AlCl}_3$ , lo que implicaría la desaluminización tanto de la zeolita como de la matriz, o a su presencia en el coque, lo que es acorde con los grupos clorados observados en el espectro FTIR del coque (Apartado 5.1.4.2). El mecanismo de formación de  $\text{AlCl}_3$  se ha observado en diferentes zeolitas expuestas a HCl.<sup>[404-406]</sup> Por otro lado, el elevado contenido de Al en la matriz permite considerar que la desaluminización de la zeolita, y el consiguiente efecto de desactivación, estarán atenuados por la desaluminización de la matriz.

### Espectroscopía de $^{29}\text{Si}$ NMR

La aplicación de esta técnica para comparar los espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR del catalizador fresco y utilizado a diferente temperatura (400, 425 y 450 °C) (Figura 6.18) permite apreciar la presencia del Cl en zeolita y matriz. Se observa que el catalizador fresco presenta una banda a -118.18 ppm correspondiente a varias contribuciones ( $\text{Q}^4$  de  $\text{Si}(\text{OSi})_4$  a -119 ppm,  $\text{Q}^4$  de  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})_1$  a -117.5 ppm y  $\text{Q}^3$  del  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})_1$  a -116 ppm). Además, se aprecian otras coordinaciones minoritarias a -112 y -102 ppm, asignables a contribuciones  $\text{Q}^3$ <sup>[407]</sup> correspondientes a la bentonita.<sup>[408,409]</sup> El desplazamiento del máximo del pico desde -118.61 hasta -119.11 ppm al aumentar la temperatura de reacción en el intervalo 400-450 °C, indica una significativa disminución de la contribución de la señal de  $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})_1$  respecto a la de  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ , lo que pone de manifiesto la modificación estructural de la zeolita por desaluminización. Este deterioro de la zeolita HZSM-5 ha sido observado en la transformación de diferentes oxigenados (metanol, etanol y bio-oil) en hidrocarburos, donde es atribuido al *steaming* a alta temperatura.<sup>[198,410,411]</sup>

Atendiendo a los resultados anteriormente comentados de los ciclos de reacción-regeneración (Figura 6.16) la desactivación irreversible a 450 °C puede atribuirse a la presencia de HCl en el medio de reacción, acreditándose la formación de  $\text{AlCl}_3$ .



**Figura 6.18.** Efecto de la temperatura de reacción en el proceso CTO en la posición del pico del espectro RMN de  $^{29}\text{Si}$ , indicativo de la desaluminización de la zeolita.

### Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Para corroborar la hipótesis de la desaluminización de la zeolita HZSM-5, se ha determinado la relación Si/Al del catalizador fresco y utilizado a diferentes temperaturas (400, 425 y 450 °C) (Tabla 6.2), a partir de los resultados de deconvolución de las bandas de los espectros de espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS), correspondientes a los niveles de Si-2p (102.42 eV) y Al-2p (74.25 eV).<sup>[297]</sup> Si bien la relación Si/Al del catalizador utilizado a 400 °C (1.04) es similar a la del fresco (1.06), tras la reacción a 425 y 450 °C, la relación Si/Al aumenta considerablemente, hasta valores de 1.23 y 1.60, respectivamente, lo que pone de manifiesto una notable desaluminización, que presumiblemente afectará a los tres materiales que constituyen la partícula de catalizador y que tienen Al en su estructura. En consecuencia, 400 °C es la temperatura de reacción límite para evitar la desactivación irreversible por desaluminización del catalizador.

**Tabla 6.2.** Áreas de las bandas obtenidas por deconvolución de los espectros XPS, correspondientes al Si y Al y relación Si/Al del catalizador fresco y desactivado en el proceso CTO a diferentes temperaturas.

Elementos	Energía de ligadura (eV)	Área (%)				
		Z-80 <sub>CTO</sub>	400 °C	425 °C	450 °C	
O	O1s	531.43	40.87	29.72	35.25	21.72
	O1s	532.39	28.44	32.21	16.09	19.14
C	C-C	284.49	5.99	11.05	18.03	26.00
	C-H	284.98	-	-	9.82	11.93
	C1s	284.98	-	1.02	-	4.33
	COO	288.19	-	-	-	-
Si	Si 2p	102.42	12.61	13.13	11.49	10.09
Al	Al 2p	74.25	12.10	12.88	9.32	6.31
	Si/Al		1.04	1.02	1.23	1.60
Cl	Cl 2p	199.00	-	-	-	0.23
	Cl 2p	202.54	-	-	-	0.25

### 6.3.3. Evolución del coque con el tiempo

#### 6.3.3.1. Contenido

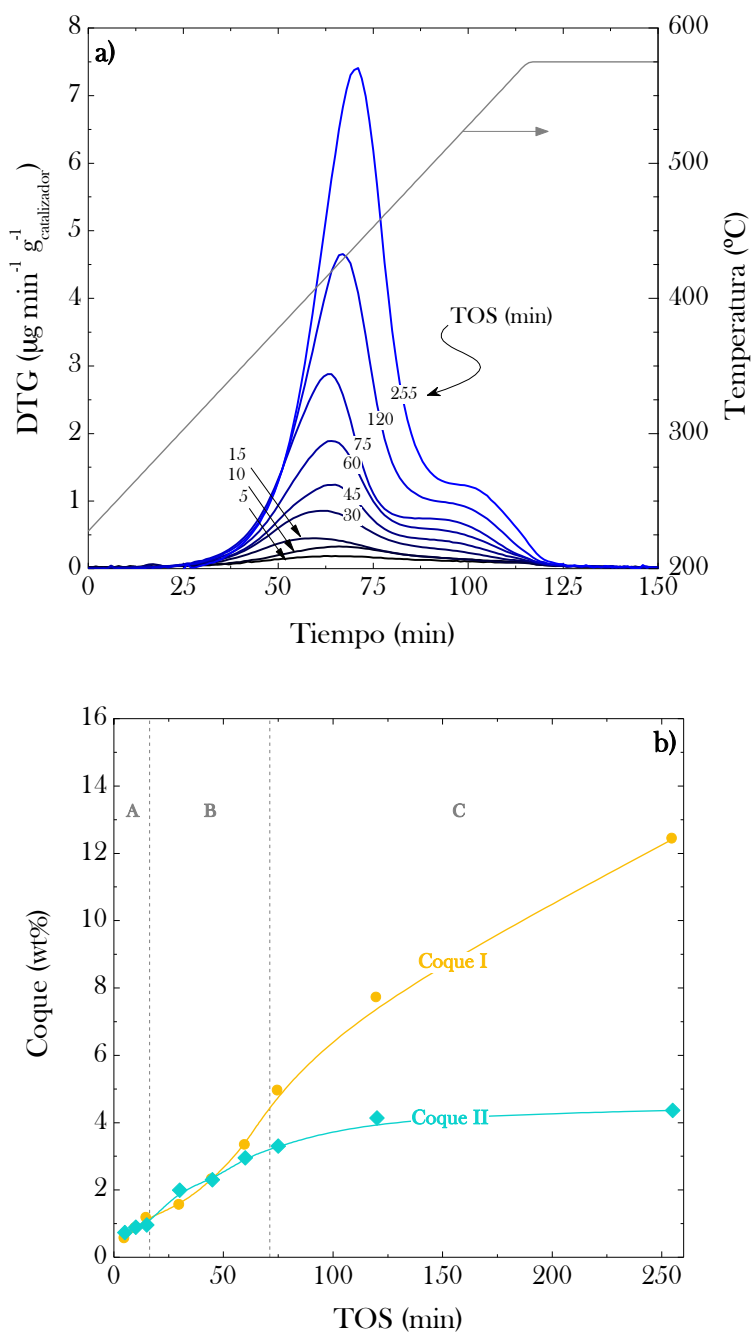
En la Figura 6.19a se muestran los perfiles TPO de combustión del coque depositado en el catalizador utilizado a 450 °C y para diferentes tiempos de reacción. En estos perfiles se observan los dos picos habituales en la zeolita HZSM-5,<sup>[216,291]</sup> y que corresponden a dos coques: (i) coque I, que quema en torno a 430 °C, que es un coque poco condensado, más alifático e hidrogenado, y que está depositado mayoritariamente en la estructura meso y macroporosa del catalizador, y por tanto es externo a los cristales de la zeolita; (ii) coque II, que quema a 510 °C aproximadamente, y que puede estar constituido por aromáticos condensados que pueden estar ubicados en el exterior de los cristales de zeolita o retenidos en la estructura microporosa del catalizador y, por tanto, con mayores restricciones difusionales durante su combustión. En la Figura 6.19a se observa que la temperatura a la que se alcanza la máxima velocidad de combustión de los coques I y II aumenta al aumentar el tiempo de reacción, desde 410 hasta 440 °C y desde 500 hasta 550 °C, respectivamente. Este aumento en la

temperatura de combustión del coque pone de manifiesto que el tiempo de reacción favorece la condensación de las diferentes fracciones del coque.

Para cuantificar los dos coques se ha llevado a cabo la deconvolución de las curvas de TPO, asumiendo dos cinéticas independientes de primer orden respecto a la presión parcial de  $O_2$  ( $P_{O_2}$ ) y al contenido de cada fracción de coque en el catalizador ( $C_C$ ).<sup>[71]</sup> Los resultados de esta deconvolución se han representado frente al tiempo de reacción en la Figura 6.19b.

En la Figura 6.19b se puede apreciar una tendencia diferente en la evolución con el tiempo de los dos coques, que puede relacionarse con los periodos de reacción característicos del proceso de transformación del clorometano en olefinas (Figura 6.16b): A, de iniciación (para la formación de los polimetilbencenos intermedios); B, de máxima formación de olefinas, en el que hay un equilibrio entre la formación de intermedios y su inertización para la reacción (desactivación), y; C, en el que predomina la desactivación. Así, en el intervalo 0-75 min, correspondiente a los periodos de iniciación (A) y de formación de olefinas (B), aumenta linealmente el contenido de los dos coques, hasta un valor del contenido de coque total de aproximadamente 8 wt%, para el que el 50% corresponde aproximadamente a cada coque. Sin embargo, posteriormente ( $> 75$  min), en el periodo de desactivación (C) en el que la conversión disminuye drásticamente con el tiempo de reacción (Figura 6.16b), el contenido de coque I experimenta un continuado crecimiento, mientras que el coque II tiende a un valor asintótico en torno al 4.4%.

Esta diferencia en la evolución de los dos coques puede explicarse por su diferente ubicación en la estructura porosa del catalizador. Así, presumiblemente el coque II está depositado en el interior de los canales cristalinos de la zeolita, por lo que su formación está limitada por el espacio reducido de estos microporos, y por la circulación de los precursores del coque hacia el exterior de los cristales de zeolita. Sin embargo, el coque I depositado presumiblemente en los mesoporos y macroporos de la matriz externa de bentonita y  $\alpha-Al_2O_3$  no tiene estas limitaciones para su crecimiento.



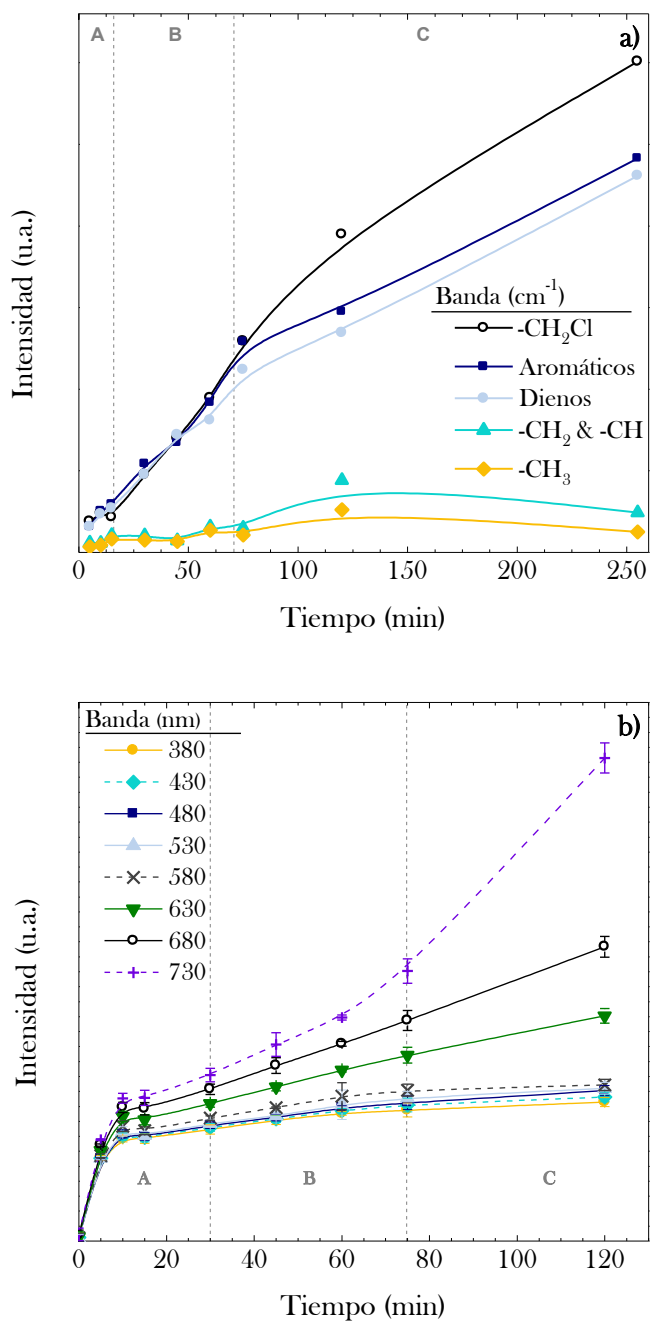
**Figura 6.19.** Evolución de los perfiles de combustión del coque del catalizador utilizado en el proceso CTO diferentes tiempos de reacción (a) y evolución con el tiempo de los contenidos de coque I y II (b).

### 6.3.3.2. Composición

En la Figura 6.20a se muestra la evolución con el tiempo de reacción de las intensidades relativas de las bandas del espectro FTIR, correspondientes a vibraciones de enlaces moleculares de los grupos del coque. La Figura 6.20b corresponde a la evolución con el tiempo de las intensidades de las bandas en los espectros de UV-vis, obtenidas por integración de las áreas de los picos Gaussianos correspondientes.

Las bandas en el espectro FTIR (Figura 6.20a) son características de los grupos funcionales del coque:<sup>[154,277,278,375]</sup> a  $1425\text{ cm}^{-1}$ , grupos  $-\text{CH}_2\text{-Cl}$  y aromático-Cl;<sup>[280]</sup> a  $1580\text{ cm}^{-1}$ , aromáticos (PAH);<sup>[278]</sup> a  $1610\text{ cm}^{-1}$ , dobles enlaces conjugados; a  $2930\text{ cm}^{-1}$ , grupos alifáticos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}$ ; y a  $2960\text{ cm}^{-1}$ , alifáticos terminales  $\text{CH}_3$ . La banda de  $1425\text{ cm}^{-1}$  no tiene una asignación unívoca puesto que corresponde a diferentes vibraciones, aunque se observa que su intensidad es mayor que en el coque depositado tras la transformación de metanol sobre un catalizador y en condiciones de operación similares.<sup>[220]</sup> Atendiendo a su gran intensidad, puede asignarse la banda de  $1425\text{ cm}^{-1}$  al enlace C-Cl de grupos  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  de especies cloradas en el coque, cuya presencia aumenta con el tiempo. También se observa que las intensidades de las bandas de aromáticos, dienos y especies cloradas aumentan casi linealmente con el tiempo, en las tres etapas de crecimiento del coque. Por otro lado, las intensidades de las bandas correspondientes a los grupos alifáticos ( $-\text{CH}$  y  $-\text{CH}_2$ , y  $-\text{CH}_3$ ) en el coque, tienden a valores asintóticos. Además, la relación entre las intensidades de los grupos terminales  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2$  permanece prácticamente constante, lo que indica que no hay una variación significativa de la longitud de las cadenas alifáticas con el tiempo.

Al corresponder el coque a estructuras de naturaleza mayoritariamente aromática, la espectroscopía de adsorción ultravioleta-visible (UV-vis) es una técnica adecuada para la descripción de la formación de coque en diferentes reacciones, como el craqueo de poliolefinas,<sup>[153,154]</sup> craqueo de bio-oil,<sup>[220,291]</sup> aromatización de parafinas y olefinas<sup>[349]</sup> y deshidrogenación de parafinas.<sup>[412,413]</sup> La técnica UV-vis detecta transiciones electrónicas de especies aromáticas, y para el análisis del coque se cuantifican las intensidades de diferentes bandas de adsorción del espectro correspondientes a especies aromáticas de distinto grado de condensación:<sup>[216,296,310,349]</sup> en el intervalo 400-410 nm, aromáticos de un anillo e intermedios del *pool* de hidrocarburos en el mecanismo de reacción de transformación del metanol y del clorometano; a 425-475 nm, di- y triaromáticos (naftalenos, antracenos y fenantrenos); a 565-635 nm, tetra- y pentaromáticos; y por encima de 675 nm, estructuras aromáticas de más anillos.



**Figura 6.20.** Evolución y crecimiento del coque con el tiempo mediante espectroscopía FTIR (a) y a partir de UV-vis (b), en el proceso CTO.



En la Figura 6.20b se observa que las bandas de 380, 430, 480, 530 y 580 nm tienen una cinética de formación de primer orden, con tiempos de formación media de 2-3 min, y con valores de la intensidad que tienden a un valor asintótico. Las especies más condensadas del coque, con bandas correspondientes a 630, 680 y 730 nm (más evidente en esta última) presentan dos etapas de crecimiento: (i) en el intervalo 0-30 min, con una cinética de primer orden, y (ii) tiempo > 60 min, con un crecimiento autocatalítico.

En consecuencia, estos resultados de UV-vis permiten relacionar las etapas de formación de coque con las etapas del mecanismo de la reacción principal. En la etapa A de iniciación de la reacción (Figura 5.1a), tiene lugar la formación de los polimetilbencenos precursores del coque desactivante, con una cinética característica del tipo Langmuir. En la etapa B, con la reacción en estado estacionario, el coque tiene un crecimiento lineal. En la etapa C, de neta desactivación del catalizador, el coque ya tiene una estructura aromática condensada, que sigue progresando por condensación con el clorometano adsorbido, dado que la concentración de clorometano en el medio de reacción es muy elevada en estas condiciones.

#### 6.3.4. Mecanismo de formación y precursores del coque

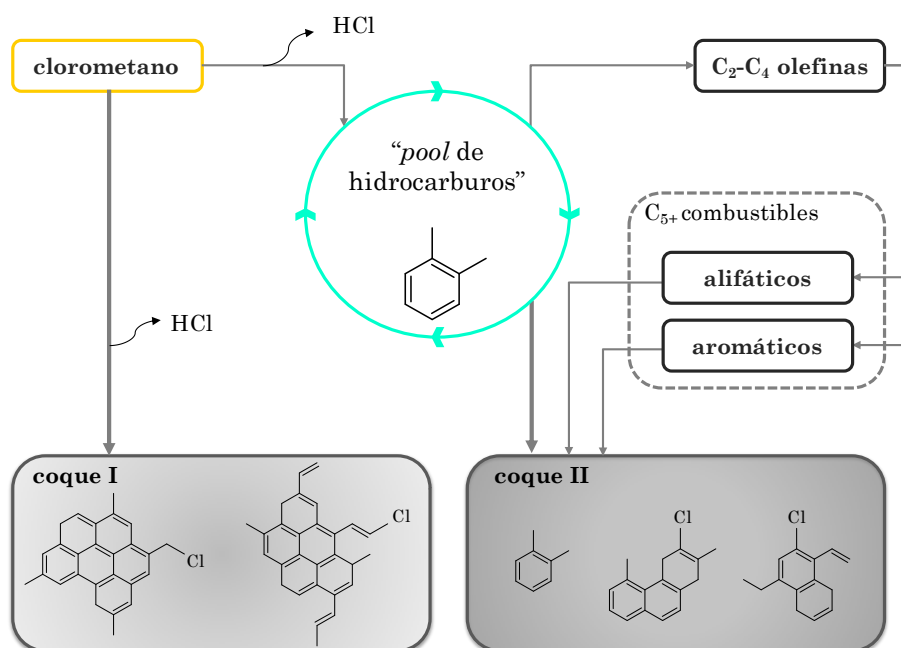
Atendiendo a los resultados, en la transformación de clorometano en olefinas, la principal causa de la desactivación del catalizador de zeolita HZSM-5 es la deposición de coque, si bien por encima de 400 °C también se produce la progresiva desaluminización de la zeolita por formación de  $\text{AlCl}_3$ , con la consiguiente desactivación irreversible, fenómeno que también afectará a la matriz y que exige limitar la temperatura de reacción.

En la Figura 6.21 se muestra un esquema de la formación del coque, cuyo origen son presumiblemente reacciones secundarias desde el clorometano (en particular el coque I, mayoritariamente externo a los canales cristalinos) y desde los productos de reacción (en particular olefinas y aromáticos), que dan lugar a estructuras poliaromáticas y coque en el interior de los microporos. El coque I, no presenta limitaciones estéricas, por lo que crecerá en el exterior de la matriz.

Para facilitar la interpretación de la importancia relativa de los diferentes coques en la desactivación, deben asociarse los resultados de evolución del contenido y de la naturaleza del coque con las etapas sucesivas de la transformación del clorometano en hidrocarburos, que son las características del mecanismo de doble ciclo. La formación inicial de coque hasta un contenido en el catalizador del 2 wt% puede asociarse a la etapa de iniciación, con formación de los polimetilbencenos como intermedios activos y con gran capacidad para condensar a coque, y de las primeras olefinas,

también especies activas y con capacidad de generación de coque, aunque tras etapas de ciclación, aromatización y condensación, por lo que presumiblemente esta ruta de formación de coque será más lenta. En consecuencia, podría esperarse una rápida desactivación inicial en este periodo de iniciación del mecanismo de la reacción principal debido a que aproximadamente la mitad del coque (el 1 wt%) es coque II (bloqueando directamente centros ácidos). Obviamente esta desactivación no se visualiza en una disminución de la conversión de clorometano, porque tiene lugar en el periodo de iniciación.

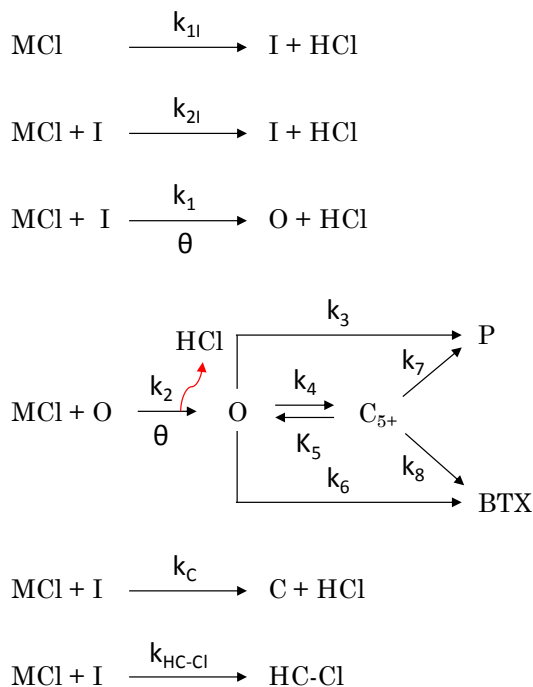
La deposición de coque en el periodo de mayor conversión (estado pseudo-estacionario de formación de olefinas) progresa hasta un contenido de coque del 8 wt%, lo que cabe relacionarlo con la máxima velocidad de generación de los posibles precursores, tanto polimetilbencenos como olefinas ligeras. Ahora bien, el efecto sobre la desactivación será menor que el del coque depositado anteriormente, debido fundamentalmente a que el nuevo coque formado queda depositado en los meso y macroporos de la matriz, lo que es favorecido por la capacidad de circulación de los intermedios del coque en los canales cristalinos de la zeolita HZSM-5.



**Figura 6.21.** Mecanismo de formación del coque en el proceso CTO sobre catalizadores de zeolita HZSM-5.

### 6.3.5. Cinética de desactivación

Se ha estudiado el modelado cinético de la transformación de clorometano en olefinas,<sup>[272]</sup> estableciendo un modelo que permite determinar la evolución de los productos de reacción con el tiempo, con la importante contribución de que este modelo considera la desactivación en el periodo de iniciación, en el que se da la aparente paradoja de que aumenta la conversión con el tiempo mientras que, como se ha estudiado antes con detalle, tiene lugar una notable deposición de coque, alcanzándose prácticamente el máximo contenido de coque en el interior de los canales cristalinos de la zeolita. En la Figura 6.22 se muestra el esquema de reacción, en el que además de los productos de reacción se considera el papel de los intermedios del mecanismo de doble ciclo (I) y por tanto se considera el periodo de inducción, además se introduce el término  $f_i$  que corresponde al grado de desarrollo del mecanismo de formación del “pool de hidrocarburos”, cuantificado entre 0 y 1. También se considera la formación de HCl desde el clorometano, así como la formación de derivados clorados (aunque su presencia es insignificante).



**Figura 6.22.** Esquema de reacción del proceso CTO.

Considerando la desactivación con términos de actividad (definida en la ec. (6.2)) las ecuaciones cinéticas de las etapas del esquema de la Figura 6.22 son:

$$r_{MCl} = (-k_{1I}p_{MCl} - k_{2I}p_{MCl}f_I - k_1p_{MCl}f_I\theta - k_{HC-Cl}p_{MCl}f_I - k_2p_{MCl}p_O\theta) \alpha - k_Cp_{MCl}f_I\alpha_C \quad (6.8)$$

$$r_O = [k_1p_{MCl}f_I\theta + k_2p_{MCl}p_O\theta + k_5p_{C5+} - (k_3 + k_4 + k_6)p_O] \alpha \quad (6.9)$$

$$r_{C5+} = [k_4p_O - (k_5 + k_7 + k_8)p_{C5+}] \alpha \quad (6.10)$$

$$r_P = (k_3p_O + k_7p_{C5+}) \alpha \quad (6.11)$$

$$r_{BTX} = (k_6p_O + k_8p_{C5+}) \alpha \quad (6.12)$$

$$r_C = k_Cp_{MCl}f_I\alpha_C \quad (6.13)$$

$$r_{HC-Cl} = k_{HC-Cl}p_{MCl}f_I\alpha \quad (6.14)$$

$$r_I = (-k_{1I}p_{MCl} + k_{2I}p_{MCl}f_I - k_1p_{MCl}f_I\theta - k_{HC-Cl}p_{MCl}f_I) \alpha - k_Cp_{MCl}f_I\alpha_C \quad (6.15)$$

En las ecs. (6.8)-(6.15) se considera una desactivación selectiva, con una actividad,  $\alpha$ , para las reacciones de formación de hidrocarburos y otra,  $\alpha_C$ , para la formación de metano. Se han relacionado las dos actividades con la expresión:

$$\alpha_C = \alpha^m \quad (6.16)$$

Además, se incorpora un término,  $\theta$ , que cuantifica la atenuación de la velocidad de reacción debido a la adsorción de HCl en los centros ácidos. Esta adsorción se ha determinado que es irreversible por encima de 400 °C mediante los estudios de ciclos de reacción-regeneración del Apartado 6.3.1.1. El término  $\theta$  tiene la expresión:

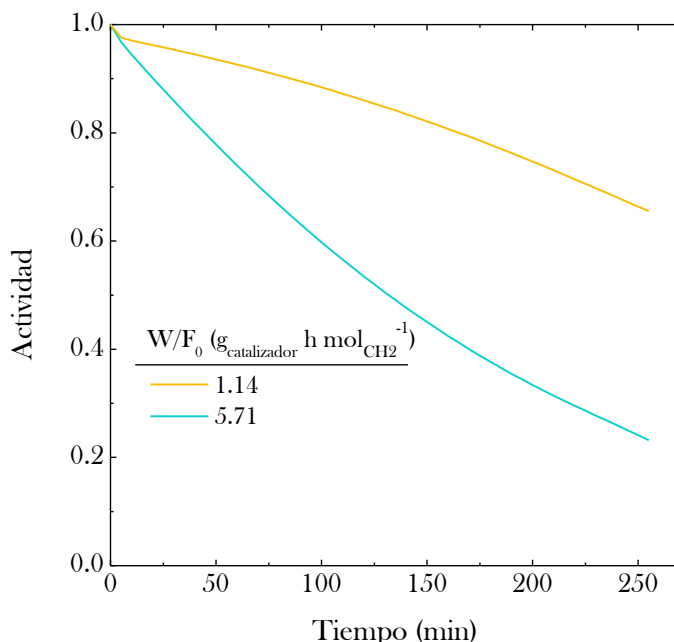
$$\theta = \frac{1}{1 + K_{ads}p_{HCl}} \quad (6.17)$$

La ecuación de desactivación está fundamentada en el importante papel de la concentración de clorometano en la alimentación, como se ha explicado en el Apartado 6.3.3 y en base a los resultados de los Apartados 6.3.1 y 6.3.2. Se han comparado diferentes ecuaciones,<sup>[272]</sup> obteniendo el mejor ajuste de los resultados experimentales con la siguiente:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k_d p_{MCl} \alpha \quad (6.18)$$

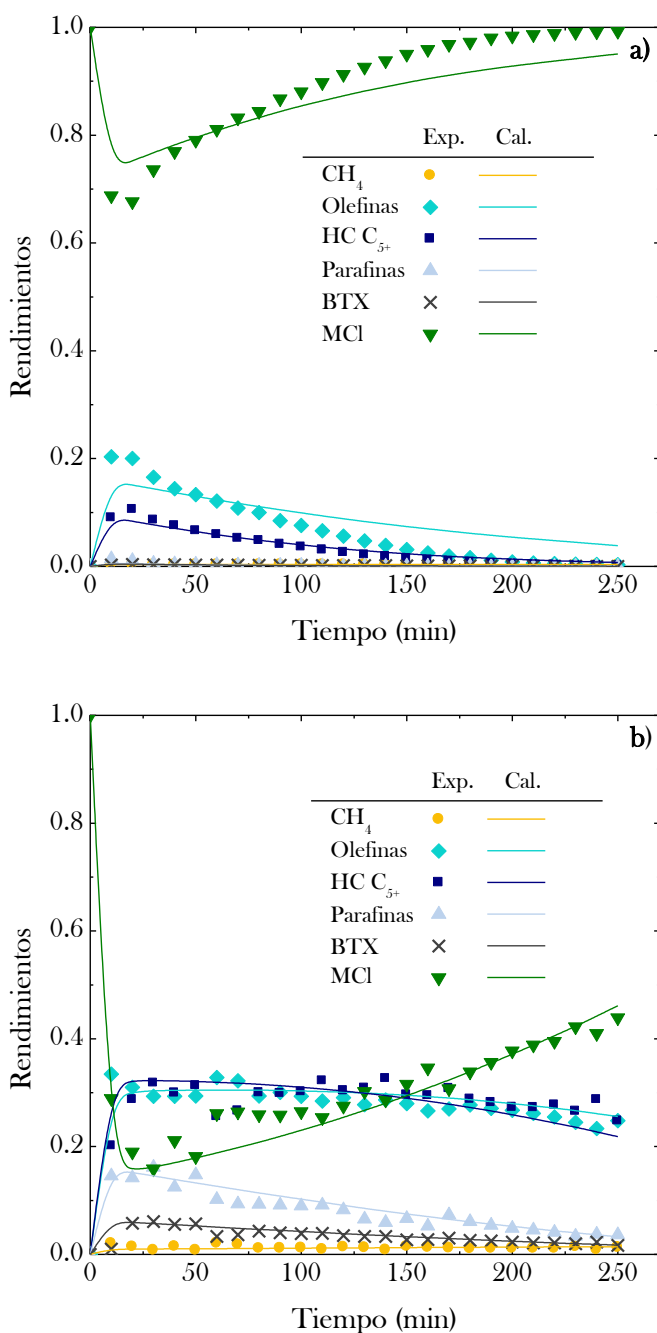
donde el factor pre-exponencial y la energía de activación de  $k_d$ , son:  $4.9 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  y  $178 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente.

Para ilustrar el efecto de las condiciones de reacción en la desactivación considerado con esta ecuación, en la Figura 6.23 se ha representado la disminución de la actividad con el tiempo, para dos valores del tiempo espacial. Se observa el notable efecto del tiempo espacial, consecuencia de la consideración del término de concentración de clorometano en la ec. (6.18), lo que es determinante para la calidad del modelo cinético.



**Figura 6.23.** Evolución de la actividad con el tiempo en el proceso CTO, determinada con la ecuación cinética de desactivación, a 400 °C y para dos valores del tiempo espacial.

El modelo cinético propuesto, considerando esta cinética de desactivación, ajusta bien la evolución con el tiempo de la concentración (fracción molar) de los productos, como se comprueba en la Figura 6.24, correspondiente a 400 °C (temperatura para la que la desactivación es exclusivamente por coque) y para dos valores del tiempo espacial. Cabe señalar que, como se ha indicado anteriormente, el modelo predice los resultados para el corto periodo inicial de formación de los intermedios del mecanismo de reacción, considerando también que en ese periodo de aumento de los rendimientos de productos la desactivación es notable. Por otro lado, destacar la importancia de la ecuación de desactivación y de la consideración en ella del efecto de los precursores del coque, cuantificada con la concentración de clorometano en el medio de reacción.



**Figura 6.24.** Ajuste de los resultados experimentales (puntos) y calculados con el modelo cinético (líneas) de la evolución con el tiempo de la fracción molar de productos en el proceso CTO, a 400 °C y para dos valores del tiempo espacial, 1.14 g<sub>catalizador</sub> h (molCH<sub>2</sub>)<sup>-1</sup> (a) y 5.71 g<sub>catalizador</sub> h (molCH<sub>2</sub>)<sup>-1</sup> (b).

## 6.4. DISCUSIÓN

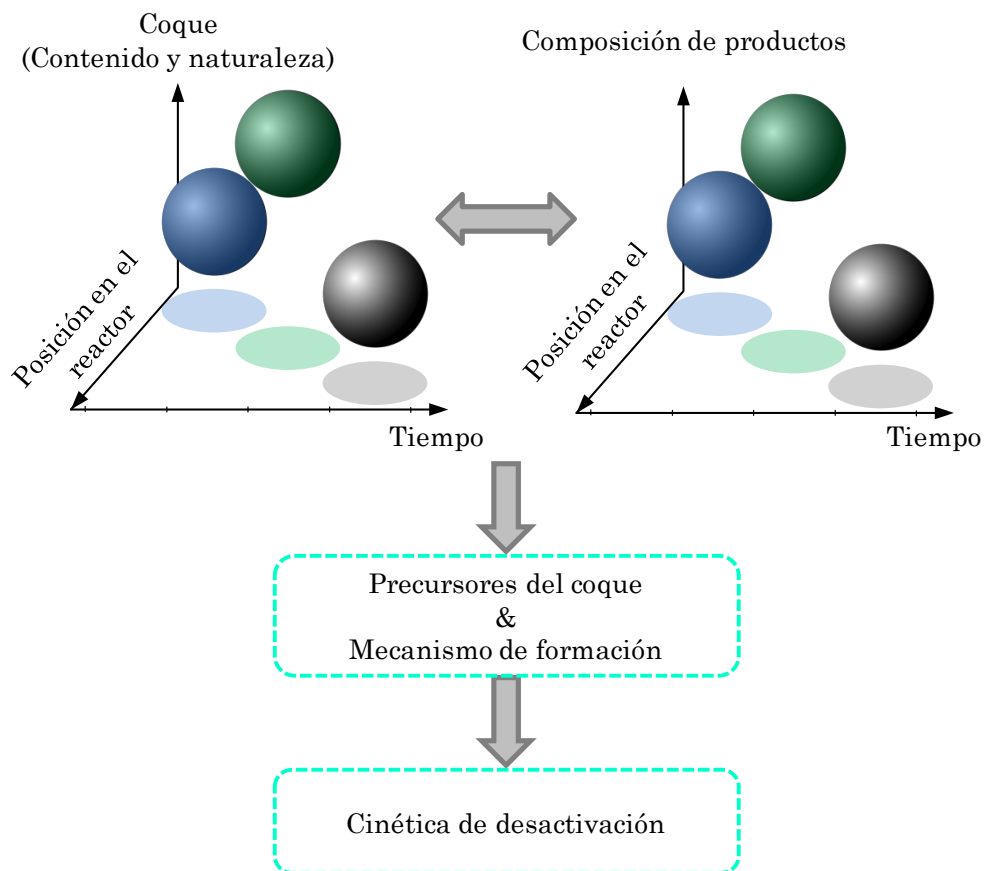
Para el modelado cinético de las reacciones sobre catalizadores ácidos es conveniente imbricar los mecanismos de la reacción principal y de formación de coque, y resulta necesario establecer una ecuación cinética que considere el efecto sobre la deposición de coque de la concentración de los precursores de su formación, la cual a su vez depende de las condiciones de reacción (composición de la alimentación, temperatura, tiempo espacial y tiempo).

El estudio realizado con dos procesos como ejemplo pone de manifiesto que para establecer una ecuación cinética de desactivación por coque, es necesario relacionar la información experimental de dos eventos simultáneos (Figura 6.25): (i) la evolución de la deposición y naturaleza del coque con el tiempo y con la posición en el reactor, y, (ii) la evolución de la composición del medio de reacción con estas mismas variables. Combinando esta información, se pueden identificar los precursores del coque y en base a ello, proponer una ecuación cinética de desactivación. En lugar de la posición en el reactor de lecho fijo puede utilizarse como variable (como se ha hecho aquí para el proceso PCO) el tiempo espacial.

La experimentación requerida es compleja, pero además la resolución del problema tiene unas dificultades adicionales, como son: (i) la naturaleza heterogénea del coque y la diferente responsabilidad de sus componentes en la desactivación, en función de su estructura molecular. En este sentido, en los procesos de producción de olefinas se identifican dos fracciones del coque (interno y externo); (ii) la evolución de la naturaleza y capacidad de desactivación de las fracciones del coque con el transcurso del tiempo; (iii) la estructura de multicomponentes del catalizador, con un papel diferente de la zeolita (HZSM-5) y de la matriz. El papel de la zeolita es el de actuar de catalizador de las etapas de formación y condensación del coque, y el de la matriz el de receptor del coque excedente en la zeolita, atenuando su efecto desactivador.

Es aún más importante la dificultad experimental para obtener la información adecuada, ante circunstancias que se han ido observando al interpretar los resultados de los apartados anteriores, como son: (i) el hecho de que la formación de coque es un fenómeno acumulativo discontinuo y que la desactivación del catalizador está muy condicionada por las etapas iniciales de formación del coque, que ocurren en pequeños tiempos de reacción. En consecuencia, es aconsejable un estudio detallado del coque en sus etapas iniciales de desarrollo; (ii) la relativa representación de las propiedades superficiales y acidez del catalizador desactivado, así como de la composición del coque, determinadas espectroscópicamente, respecto a la situación real del catalizador y del coque en las condiciones de proceso. Así la diferencia entre condiciones de análisis y de proceso, exige prudencia

para relacionar la información sobre la causa de la desactivación (la formación de coque) con su efecto (la disminución con el tiempo de la conversión y evolución de los rendimientos de productos).



**Figura 6.25.** Etapas para establecer la ecuación cinética de desactivación por coque.

Entre los factores indicados, algunos condicionan en gran medida los resultados y justifican que la desactivación de los catalizadores de zeolita HZSM-5 en los diferentes procesos estudiados tengan unas características comunes. Así, una característica común es que la velocidad de formación del coque disminuye con el tiempo, en la producción de olefinas desde metanol,<sup>[264,363]</sup> desde etanol,<sup>[114,414]</sup> bio-oil y en la interconversión de olefinas.<sup>[274]</sup> Tras un periodo inicial de rápida desactivación, la conversión tiende a un valor prácticamente constante, lo que es explicable porque el



contenido de coque en el interior de los cristales alcanza un valor límite, dadas las restricciones a su crecimiento en la estructura microporosa de la zeolita HZSM-5. Por lo tanto, el coque formado inicialmente, coque interno que por otro lado es determinante de la rápida desactivación inicial, es líquido en las condiciones de reacción y no bloquea completamente los microporos.<sup>[374]</sup> Contribuye a este resultado de rápida desactivación inicial la relación entre la formación de coque y la fuerza ácida de los centros de la zeolita, de forma que la deposición es progresivamente atenuada a medida que son bloqueados los centros fuertemente ácidos, más activos en las reacciones de transferencia de hidrógeno y condensación de los precursores del coque.<sup>[124,151,362,363,385]</sup>

Por otro lado, contribuye a la similitud del comportamiento observado, el hecho de que se han utilizado catalizadores preparados aglomerando la zeolita en una matriz de meso y macroporos. La estructura tridimensional de la zeolita HZSM-5, con un elevado nivel de entrecruzamiento entre los poros y sin cajas en sus intersecciones, facilita la circulación de los componentes del coque ligero hacia el exterior de los canales.<sup>[152,216]</sup> Sin embargo, la deposición de este coque en la matriz no lo hace indefinidamente inocuo para la desactivación, porque en su crecimiento y evolución hacia estructuras condensadas dará lugar a un progresivo bloqueo de las bocas de acceso a los microporos.

Una segunda característica común a la desactivación en los procesos estudiados es que la ecuación de desactivación que mejor ajusta la evolución con el tiempo de la composición del medio de reacción, es dependiente de la concentración de los reactantes. Esta situación, también se ha determinado en otros procesos de producción de olefinas sobre catalizadores de zeolita HZSM-5, desde metanol (proceso MTO)<sup>[39,246]</sup> y desde etanol (BTO),<sup>[267]</sup> en los que se ha atribuido el papel de precursores en el mecanismo de formación de coque a los reactantes oxigenados (adsorbidos como iones metoxi y etoxi) y a los intermedios primarios de reacción (el etileno en el proceso BTO), de forma que el mecanismo de formación de coque transcurre en paralelo con el de formación de olefinas, a partir de precursores cuya formación es directamente dependiente de la concentración de reactante.

Esta dependencia exclusiva de la concentración de los reactantes es propia de la entrada del reactor, donde la concentración de productos precursores del coque, como las olefinas ligeras, es pequeña, y también es propia de bajos tiempos de reacción, pero como se ha comprobado en el proceso PCO la formación de coque a partir de las olefinas producidas es importante a la salida del reactor y progresa con el tiempo. El hecho de que no sea necesario un término dependiente de la concentración de olefinas en la ecuación de desactivación del proceso PCO, es porque su importancia es menor al incidir en la deposición de una fracción de coque, que pasa a ser coque externo que no bloquea los centros ácidos. En otros términos, cuando

es importante la formación de coque desde las olefinas, el catalizador está en el estado seudoestable antes comentado y la desactivación es ya lenta. La dependencia de la desactivación con la concentración de los reactantes en los procesos CTO, MTO y BTO tiene además una explicación acorde con el mecanismo de la reacción, porque como se ha comprobado para el proceso CTO, el periodo determinante de la desactivación del catalizador es el periodo inicial de formación de los intermedios de la reacción principal, y, por tanto, cuando la presencia de reactantes en el medio de reacción es mayoritaria.

Cabe señalar que la formación preferente de coque desde los reactantes ha sido bien establecida experimentalmente en la bibliografía en la transformación de metanol en olefinas, donde se ha determinado que hay un perfil axial de contenido de coque decreciente desde la entrada hacia la salida del reactor de lecho fijo, tanto con catalizadores de zeolita HZSM-5,<sup>[248]</sup> como de SAPO-34.<sup>[415]</sup>

Ahora bien, para adecuar la ecuación cinética de desactivación de estos procesos a tiempos de reacción elevados, teniendo en cuenta el papel de las olefinas en la formación de coque, sería aconsejable incorporar en la ecuación un término dependiente de la concentración de olefinas ligeras.







## 7. RESUMEN

Se ha estudiado la desactivación por coque de catalizadores preparados con zeolitas HZSM-5 y con otras funciones ácidas (zeolitas H $\beta$  y HY, y silicoaluminofosfatos SAPO-18 y SAPO-34) en diferentes reacciones de producción sostenible de olefinas, a partir de oxigenados (bio-oil, DME), metano (vía clorometano), residuos plásticos (poliolefinas), y de producción de propileno (desde etileno y buteno). Cada proceso se ha realizado en un reactor específico (lecho fijo, fluidizado y *spouted bed* cónico), determinando la evolución con la desactivación de la conversión, rendimientos y selectividades de productos, así como el deterioro de las propiedades físicas y acidez del catalizador. Estos resultados se han relacionado con los de evolución del contenido, composición y ubicación del coque, para diferentes condiciones de operación (temperatura, tiempo espacial, tiempo). El análisis del coque se ha realizado coordinando un amplio abanico de técnicas: TPO, espectroscopías FTIR, Raman, UV-vis y RMN, FTIR-TPO/MS y GC $\times$ GC/MS, entre otros.

Se ha puesto de manifiesto la complejidad de la naturaleza del coque, con dos fracciones de diferente facilidad de combustión, asociadas al coque externo a los canales cristalinos de la zeolita y al coque interno. También es complejo el mecanismo de su formación y evolución con el tiempo, dependiente de las condiciones de operación, en particular de la temperatura, composición del medio de reacción y presencia de agua.

La comparación de los resultados de los diferentes procesos ha permitido obtener una visión general de la desactivación por coque de los catalizadores de zeolita HZSM-5 y del mecanismo de evolución y relación de los dos coques. Se hacen patentes características comunes bien definidas de la desactivación debido a la particular estructura de microporos de la zeolita HZSM-5 (sin cajas en las intersecciones), con ventajas (menor desactivación, actividad residual) respecto a otras funciones ácidas con diferente severidad de la selectividad de forma. Estas ventajas son potenciadas por la configuración de la partícula de catalizador en una estructura porosa jerarquizada, mediante la aglomeración de la zeolita en una matriz de meso- y macroporos, que atenúa la formación de coque interno y el bloqueo de las bocas de los microporos de la zeolita. Además, la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la zeolita HZSM-5 es una eficaz herramienta para modular la estructura ácida con objeto de atenuar la desactivación por coque y/o modificar la selectividad.

El conocimiento de la naturaleza, origen, evolución y ubicación del coque en la partícula del catalizador ha permitido interpretar el efecto de las condiciones de reacción sobre la desactivación en los diferentes procesos, con una comprensión razonable de la incidencia en el mecanismo de

formación y evolución del coque de variables como la temperatura y el contenido de agua en el medio de reacción.

Es notable el progreso en la metodología para establecer una ecuación cinética de desactivación basada en la relación entre la causa (mecanismo de formación del coque) y el efecto (deterioro del comportamiento cinético del catalizador). Dado que la deposición de coque a tiempos cortos de reacción condiciona la cinética de desactivación, la información sobre esta deposición y naturaleza del coque se ha revelado como un instrumento útil para identificar los componentes del medio de reacción que son precursores del coque y para establecer una cinética de desactivación considerando la concentración de estos componentes. A tiempos cortos de reacción los principales precursores son los reactantes, mientras que las olefinas (y en particular el etileno) adoptan un papel progresivamente más relevante a medida que transcurre el tiempo y aumenta su concentración en el medio.







## 8. CONCLUSIONES

A partir de los resultados se han extraído las siguientes conclusiones, seleccionadas por su contribución al conocimiento o por la utilidad para trabajos futuros. Son conclusiones generales, que aglutinan otras más particulares de cada uno de los procesos estudiados y que cubren el objetivo de alcanzar una visión general de la desactivación de catalizadores de zeolita HZSM-5 en los procesos de producción de olefinas.

### **Sobre la caracterización y naturaleza del coque**

El coque depositado en los catalizadores de zeolita HZSM-5 en los diferentes procesos estudiados, tiene dos fracciones características, identificadas por combustión a temperatura programada (TPO), coques coque I y II. El coque II, tiene un origen catalítico, al ser formado por reacciones de transferencia de hidrógeno y condensación desde componentes del medio de reacción. Este coque tiene una mayor responsabilidad en la pérdida de actividad del catalizador, por su ubicación, en el interior de los canales cristalinos, bloqueando parcialmente los centros ácidos. Por las restricciones estéricas de los canales cristalinos, su composición es la de un coque ligero, mayoritariamente alifático y con aromáticos de dos anillos como compuestos de mayor peso molecular. Este carácter de coque ligero es una característica general del depositado en la zeolita HZSM-5 en las reacciones de formación de olefinas.

La formación del coque I, externo a los cristales de la zeolita se asocia a dos fenómenos: (i) la degradación de reactantes de mayor peso molecular (con limitaciones para difundirse en los canales cristalinos de la zeolita) activada por los centros ácidos del exterior de los cristales; (ii) el desplazamiento del coque II al exterior, configurando el coque I, cuyo contenido aumenta con el tiempo, así como su nivel de condensación hacia estructuras poliaromáticas, favorecido por la actividad de los centros ácidos externos a los cristales de zeolita.

El carácter heterogéneo del coque y su evolución con el tiempo (en cuanto a contenido, composición y ubicación) requiere la utilización de diferentes técnicas de análisis, para interpretar los resultados combinando el análisis de oxidación a temperatura programada (TPO), útil para identificar la ubicación de fracciones del coque, con técnicas espectroscópicas (FTIR, Raman, UV-vis, RMN), y análisis por GC×GC/MS de la fracción de coque ligero disuelto en diclorometano, entre otros. El análisis TPO con espectrofotometría FTIR *in situ* pone de manifiesto la inestabilidad del coque durante su combustión, aspecto a tener en cuenta al interpretar los análisis TPO e indicativo de la composición cambiante y capacidad de “envejecimiento” del coque a temperatura elevada.

Este carácter general de coque “ligero” y “dinámico” del depositado en la zeolita HZSM-5 y en particular del depositado en el interior de los cristales, dificulta la interpretación de los resultados de medida del deterioro de la acidez y de la estructura porosa, dado que en las condiciones de reacción el coque interno tendrá capacidad para circular en los microporos y no será tan desactivante como se deduciría de los grandes descensos de acidez, superficie específica o volumen de microporos.

### **Sobre el papel de la estructura porosa del catalizador**

La peculiar estructura microporosa tridimensional de la zeolita HZSM-5, sin cajas en las intersecciones, limita el desarrollo de las reacciones de transferencia de hidrógeno (que dan lugar a los aromáticos del coque) y sin embargo, dada la elevada densidad de estas intersecciones, facilita la circulación de los precursores del coque hacia el exterior de los canales cristalinos, lo que explica que el contenido de coque en el interior de los cristales tienda a un valor límite, alcanzando en consecuencia un estado de actividad pseudoestable. Este comportamiento es una sustancial ventaja frente al de otros catalizadores con zeolitas de mayor tamaño de los microporos (zeolitas H $\beta$  y HY), en los que puede conformarse un coque más pesado, con poliaromáticos que quedan retenidos. Por otro lado, a pesar de que los canales cristalinos de los SAPOs (SAPO-18 y SAPO-34) tienen menor diámetro que los de la zeolita HZSM-5, las cajas de las intersecciones potencian igualmente la formación y retención de poliaromáticos, que bloquean los microporos, disminuyendo la actividad hasta hacerse prácticamente nula en cortos tiempos de reacción, en los cuales la actividad de la zeolita HZSM-5 permanece prácticamente constante.

El periodo de estabilidad del catalizador de la zeolita HZSM-5 es aumentado evitando el bloqueo externo de las bocas de los microporos de la zeolita, y para ello resulta una medida eficaz la aglomeración de la zeolita con una matriz de meso y macroporos, que permite la ubicación del coque desplazado desde el interior de los cristales y que es configurado en el exterior como coque I. La condensación progresiva de este coque hacia estructuras poliaromáticas en condiciones de reacción severas, puede confundir en el análisis TPO este coque (de difícil combustión) con el coque II (depositado mayoritariamente en el interior de los cristales).

### **Sobre el papel de la acidez del catalizador**

Los resultados ratifican el papel de los centros ácidos de la zeolita HZSM-5 en la formación y en la evolución del coque hacia estructuras progresivamente más condensadas y poliaromáticas. La relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la zeolita resulta ser una herramienta eficaz, porque al aumentar

disminuye tanto la acidez total como la fuerza ácida de los centros, atenuándose la actividad de la zeolita para las reacciones de formación y condensación del coque, a la par que disminuye su actividad para las etapas de la reacción principal.

La fuerza ácida de los centros condiciona su actividad en las reacciones de formación y evolución del coque, debido a que las reacciones de transferencia de hidrógeno (claves en la formación de aromáticos y en su condensación) requieren centros Brønsted fuertemente ácidos, que son selectivamente bloqueados por el coque.

### **Sobre el efecto de las condiciones de operación**

El hecho de que las condiciones de operación influyen tanto en la cinética de la reacción principal como en la de formación del coque y la relación entre los mecanismos de ambas reacciones, son factores que dificultan la interpretación de los resultados. A pesar de ello, se ha puesto de manifiesto un efecto nítido de la temperatura y composición del medio de reacción en la formación y evolución del coque.

El aumento de la temperatura favorece tanto la formación del coque como su condensación hacia estructuras poliaromáticas. Ahora bien, dada la capacidad de craqueo de la zeolita HZSM-5, por encima de 400 °C también se puede favorecer el craqueo de los precursores del coque (en particular de olefinas), alcanzándose un equilibrio entre la formación de coque y su eliminación, de forma que al aumentar la temperatura y la acidez del catalizador es menor el contenido de coque fruto de este equilibrio.

El contenido de agua en el medio de reacción es determinante en la atenuación de la formación y evolución del coque, y a la par de la velocidad de las etapas de la reacción principal. El papel del agua (co-alimentada o producto de la transformación de oxigenados) es múltiple: (i) compitiendo con los precursores del coque y desplazando el equilibrio de su adsorción en los centros ácidos; (ii) arrastrando los componentes ligeros del coque hacia el exterior de los canales cristalinos de la zeolita; (iii) disminuyendo la fuerza ácida de los centros, lo que afecta a su actividad en las reacciones de transferencia de hidrógeno y, por ende, su actividad en la formación y condensación del coque.

La desactivación inicial en la interconversión de olefinas para intensificar la producción de propileno ha puesto de manifiesto la gran capacidad de las olefinas, para generar coque, mediante reacciones de ciclación y transferencia de hidrógeno, pero también la diferente responsabilidad en la formación de coque de cada una de las olefinas.

Es relevante destacar que para interpretar adecuadamente los resultados de la desactivación se debe considerar el problema con toda su complejidad, teniendo en cuenta la relación entre los efectos individuales de las variables de operación y su incidencia en la formación de coque y en la desactivación. Esta consideración integral del problema es necesaria para entender resultados que pueden considerarse ilógicos y paradójicos cuando se deja de lado el efecto de alguna de las variables.

### **Sobre la relación entre el mecanismo de formación de coque y la cinética de desactivación**

Para establecer una ecuación cinética de desactivación debe considerarse que la desactivación es un fenómeno no estacionario, consecuencia de una acumulación del contenido de coque con el tiempo. Ahora bien, la heterogeneidad del coque en los procesos estudiados, el diferente efecto en la desactivación de sus fracciones (según su ubicación y composición) y la evolución de su composición, hace no aconsejable una cinética de desactivación que relacione la actividad con el contenido de coque y resulta más adecuada una ecuación que relacione la actividad con las condiciones de operación, con la consideración de dos circunstancias: (i) la rápida desactivación inicial; (ii) el efecto de la composición del medio de reacción.

Para relacionar el mecanismo de formación de coque con su efecto de desactivación, es necesario el conocimiento de la evolución con el tiempo y con la posición en el reactor de lecho fijo (o con el tiempo espacial), en particular para tiempos cortos de reacción (en los que la desactivación es más importante) de: (i) el contenido y naturaleza del coque, y; (ii) los índices de reacción (conversión y rendimientos de productos. Relacionando ambos eventos y con ellos las dinámicas de la causa y del efecto de la desactivación, se identifican los componentes del medio de reacción que son los precursores del coque y cuya concentración debe ser considerada en la ecuación cinética de desactivación.

Al identificar los precursores del coque para tiempos de reacción cortos se dan unas circunstancias a favor de que estos precursores sean los reactantes: (i) cuando los reactantes son voluminosos y quedan parcialmente retenidos en el exterior de los cristales de zeolita (craqueo de poliolefinas); (ii) cuando contienen componentes reactivos para formar coque (craqueo de bio-oil); o (iii) porque su concentración es elevada inicialmente y el mecanismo de formación de coque es favorecido por la lentitud del mecanismo de la reacción principal (transformación de DME y en general procesos con el mecanismo de *pool* de hidrocarburos que tienen una etapa autocatalítica de iniciación).

Las circunstancias anteriores son propias del periodo inicial, en el que la desactivación evoluciona hacia el estado de pseudoestabilidad de la zeolita. Para tiempos de reacción elevados y de lenta desactivación, la cinética de desactivación será previsiblemente mejorada con la consideración de la concentración de otros precursores del coque, con un papel importante en este sentido de la concentración de olefinas ligeras, en particular de etileno, cuya concentración en el medio es importante en estas reacciones y que es muy reactivo para las reacciones de ciclación y posterior formación de aromáticos y condensación de estos.









## 9. NOMENCLATURA

$C_{Ci}, C_{CT}$	Contenido de cada coque depositado en el catalizador, y contenido total de coque, %.
$E_i$	Energía de activación de la combustión de la fracción $i$ del coque, $J\ mol^{-1}$ .
$I$	Intermedios del mecanismo de “ <i>pool</i> de hidrocarburos”.
$I_D/I_G$	Relación de intensidades $D$ y $G$ de las bandas del espectro Raman.
$K_w$	Constante de atenuación de la cinética por el agua.
$L_a$	Longitud de los planos grafiticos, nm.
$P$	Presión, atm.
$R_i$	Rendimiento de la fracción $i$ , %.
$S_{BET}, S_{MICRO}$	Superficie específica BET y superficie de microporos, $m^2\ g^{-1}$ .
$T$	Temperatura, $^{\circ}C$ .
$V_{MESO}, V_{MICRO}$	Volumen de mesoporos y de microporos, $cm^3\ g_{cat}^{-1}$ .
$X$	Conversión.
$a, a_e, a_j, a_{j,q}$	Actividad, de seudoequilibrio, de la etapa $j$ y de los centros de fuerza $q$ en la etapa $j$ , respectivamente.
$a_{nr}, a_r$	Actividad no recuperable (o irreversible) y recuperable.
$f_{Ci}$	Fracción en masa de cada coque.
$f_i$	Grado de desarrollo del mecanismo de “ <i>pool</i> de hidrocarburos”.
$k_d, k_{di}$	Constante cinética de desactivación y constante cinética de desactivación desde el componente $i$ .
$k_i, k_i^*$	Constantes cinéticas de la etapa de reacción $i$ a una temperatura y a la temperatura de referencia.
$p_i$	Presión parcial del componente $i$ , atm.
$r_i$	Velocidad de reacción de la etapa $i$ .
$t$	Tiempo, h.
$x_i, y_i$	Fracciones másica y molar del componente $i$ .

**Símbolos:**

$\Psi$	Función de desactivación.
$\delta_{\text{TMS}}$	Desplazamiento químico para el $^{13}\text{C}$ referido al disolvente utilizado (Tetrametil Silano), ppm.
$\epsilon_{\text{BAS}}, \epsilon_{\text{LAS}}$	Coefficientes de extinción molar de los centros Brönsted y Lewis, $\text{cm} \mu\text{mol}^{-1}$ .
$\theta, \theta_d$	Términos de atenuación de la cinética de la reacción principal y de la desactivación por el agua en el medio de reacción (y el HCL en el proceso CTO).
$\nu_{\text{C-H}}$	Banda de vibración de enlaces C-H del espectro Raman, $\text{cm}^{-1}$ .
$\tau$	Tiempo espacial.

**Subíndices y superíndice:**

d	Orden de desactivación.
m	Constante para relacionar actividades en el modelo de desactivación selectivo.

**Abreviaturas de procesos catalíticos y otras abreviaturas:**

BETE	Bio-etanol a dietiléter.
BITO	Bio-oil a olefinas.
BTO	Bio-etanol a olefinas.
BTP	Bio-etanol a propileno.
CMHC	Craqueo combinado de hidrocarburos y metanol.
CTO	Clorometano a olefinas.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido.
DTG	Termogravimetría diferencial.
DTO	Dimetil éter a olefinas.
FCC	Craqueo catalítico en lecho fluidizado.
FT	Fischer-Tropsch.
IP	Intensificación de propileno.
MTG	Metanol a gasolina.

---

MTO	Metanol a olefinas.
OCP	Craqueo catalítico de olefinas.
OHC	Oxihidrocloración.
PCO, PCOs	Pirólisis/craqueo de poliolefinas en una y en dos etapas.
STD	Gas de síntesis a dimetil éter.
TEOM	Microbalanza de element inercial oscilante.
TOS	Tiempo de reacción, h.
VGO	Gasóleo de vacío.
WGS	Reacción Water Gas Shift.

**Abreviaturas de zeolitas y otros sólidos ácidos microporosos:**

AEI	Estructura del SAPO-18.
AlPOs	Aluminofosfatos.
BEA	Estructura de la Zeolita $\beta$ .
CHA	Estructura del SAPO-34, Chabacita.
FAU	Estructura de la Zeolita Y, Faujasita.
FMI	Estructura de la Zeolita HZSM-5.
MAPOs	Aluminofosfatos metálicos.
MOR	Mordenita.
SAPOs	Silicoaluminofosfatos.

**Abreviaturas técnicas de caracterización:**

GC	Cromatografía de Gases.
GC-MS	Cromatografía de gases con detección de masas.
ATR	Refractancia total atenuada.
CP-MAS	Polarización Cruzada de gira de Ángulo Mágico.
DRIFT	Espectroscopía de reflectancia difusa infrarroja de transformada de Fourier.
EDX	Espectroscopía de Rayos-X de energía dispersiva.
EPR	Resonancia paramagnética de electrones.
ESR	Resonancia de spin de electrones.

FTIR	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier.
FTIR-TPO	Acoplamiento de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier con oxidación a temperatura programada.
FTIR-TPO/MS	Acoplamiento de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier con oxidación a temperatura programada y espectroscopía de masas.
LDI-TOF	Acoplamiento de láser de desorción e ionización y tiempo de vuelo.
MALDI-TOF	Acoplamiento de matriz asistida por láser de desorción e ionización y tiempo de vuelo.
MCF	Microscopía confocal de fluorescencia.
MRI	Resonancia magnética de imagen.
MS	Espectrometría de masas.
NEXAFS	Espectroscopía de estructura cercana al frente de adsorción de Rayos-X
RMN	Resonancia magnética nuclear.
RAIRS	Espectroscopía de reflexión-adsorción infrarroja.
RMN $^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}$	Resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ y de $^1\text{H}$ .
SEM, TEM	Microscopías electrónicas de barrido y de transmisión.
TG	Termogravimetría.
TPD, TPO	Desorción a temperatura programada y oxidación a temperatura programada.
UV-vis	Espectroscopía ultravioleta visible.
XAFS	Absorción de Rayos X de estructura fina.
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X.
XRD	Difracción de Rayos-X.
GC-GC/MS	Cromatografía de gases en 3D con detección de masas.





---

## 10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Erkiaga, Gasificación con Vapor de Biomasa y Plásticos en Spouted Bed Cónico, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2014**.
- [2] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2411-2502.
- [3] A. Alonso, Catalizadores Alternativos y Modelado Cinético del Proceso BTO (Bioetanol a Olefinas), Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2008**.
- [4] B. Valle, Obtención de Aromáticos y Olefinas por Transformación Catalítica del Líquido de Pirólisis de Biomasa Vegetal, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2008**.
- [5] M. Amutio, Estrategias para la Pirólisis Rápida de Biomasa en Reactor de Spouted Bed Cónico, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2011**.
- [6] A. Ibarra, Valorización del Bio-Oil Completo por Craqueo Catalítico en Condiciones de la Unidad FCC de Refinería, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2015**.
- [7] G. López, Pirólisis Atmosférica y a Vacío de Neumáticos con Alimentación Continua en un Reactor de Spouted Bed Cónico, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2008**.
- [8] G. Elordi, Pirólisis Térmica y Catalítica de Poliolefinas en un Reactor de Spouted Bed cónico, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2010**.
- [9] M. Artetxe, Producción de Olefinas a Partir de Polietileno por Pirólisis y Craqueo en Línea, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV-EHU), Bilbao, **2012**.
- [10] I. Hita, Valorization of Scrap Tires Pyrolysis Oil (STPO) through a 2-stage Hydrotreating-Hydrocracking Strategy. Process Variables and Kinetic Modelling, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2015**.
- [11] A. Gutiérrez, Valorización por Hidrocraqueo de corrientes Aromáticas en la Refinería Sostenible, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2010**.
- [12] M. L. Fernández, Craqueo Catalítico de Nafta de Coker y Visbreaker en Condiciones de Refinería, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2015**.



- [13] R. Vivanco, Proceso MTO (Metanol a Olefinas). Catalizadores Alternativos y Modelado Cinético sobre SAPO-18, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2004**.
- [14] D. Mier, Obtención de Olefinas por Transformación Catalítica de Parafinas y Metanol en un Proceso Integrado, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2009**.
- [15] P. Pérez-Uriarte, Proceso Catalítico de Transformación de Dimetil Éter en Olefinas (DTO), Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2015**.
- [16] A. Ateka, Innovaciones en el Proceso de Síntesis de Dimetil Éter en una Etapa con Secuestro de CO<sub>2</sub>, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2014**.
- [17] T. Ren, M. K. Patel, K. Blok, *Energy* **2008**, 33, 817-833.
- [18] E. Epelde, Proceso Catalítico de Interconversión de Olefinas con Intensificación de Propileno, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2013**.
- [19] A. Galadima, O. Muraza, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, 29, 12-23.
- [20] A. Corma, J. Mengual, P. J. Miguel, *Appl. Catal. A.* **2012**, 421-422, 121-134.
- [21] A. Corma, J. Mengual, P. J. Miguel, *Appl. Catal. A.* **2012**, 417-418, 220-235.
- [22] M. Sedighi, K. Keyvanloo, J. Towfighi, *Fuel* **2013**, 109, 432-438.
- [23] J. M. Arandes, I. Abajo, I. Fernández, M. J. Azkoiti, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 1917-1924.
- [24] J. S. Buchanan *Catal. Today* **2000**, 55, 207-212.
- [25] A. Corma, F. V. Melo, L. Sauvinaud, F. Ortega, *Catal. Today* **2005**, 107-108, 699-706.
- [26] J. Verstraete, V. Coupard, C. Thomazeau, P. Etienne, *Catal. Today* **2005**, 106, 62-71.
- [27] W. Wang, M. Hunger, *Accounts Chem. Res.* **2008**, 41, 895-904.
- [28] X. Dupain, R. A. Krul, C. J. Schaverien, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B.* **2006**, 63, 277-295.
- [29] M. L. Fernández, A. Lacalle, J. Bilbao, J. M. Arandes, G. De la Puente, U. Sedran, *Energy Fuels* **2002**, 16, 615-621.
- [30] I. Torre, J. M. Arandes, M. J. Azkoiti, M. Olazar, J. Bilbao, *Energy Fuels* **2007**, 21, 11-18.

- [31] J. M. Arandes, I. Torre, M. J. Azkoiti, J. Ereña, J. Bilbao, *Energy Fuels* **2008**, 22, 2149-2156.
- [32] D. Mier, A. T. Aguayo, A. Atutxa, A. G. Gayubo, J. Bilbao, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2007**, 5.
- [33] D. Mier, A. T. Aguayo, M. Gamero, A. G. Gayubo, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 8415-8423.
- [34] L. Wang, M. Xie, L. Tao, *Catal. Lett.* **1994**, 28, 61-68.
- [35] B. G. Anderson, R. R. Schumacher, R. Van Duren, A. P. Singh, R. A. Van Santen, *J. Mol. Catal. A.* **2002**, 181, 291-301.
- [36] J. S. Jung, J. W. Park, G. Seo, *Appl. Catal. A.* **2005**, 288, 149-157.
- [37] D. Mier, A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, M. Olazar, J. Bilbao, *Appl. Catal. A.* **2010**, 383, 202-210.
- [38] D. Mier, A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, M. Olazar, J. Bilbao, *Chem. Eng. J.* **2010**, 160, 760-769.
- [39] D. Mier, A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *AIChE J.* **2011**, 57, 2841-2853.
- [40] A. T. Aguayo, P. Castaño, D. Mier, A. G. Gayubo, M. Olazar, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 9980-9988.
- [41] J. S. Plotkin, *Catal. Today* **2005**, 106, 10-14.
- [42] O. Bortnovsky, P. Sazama, B. Wichterlova, *Appl. Catal. A.* **2005**, 287, 203-213.
- [43] T. Tsunoda, M. Sekiguchi, *Catal. Surv. Asia* **2008**, 12, 1-5.
- [44] Z. Nawaz, F. Baksh, J. Zhu, F. Wei, *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, 19, 540-546.
- [45] D. Sanfilippo, I. Miracca, *Catal. Today* **2006**, 111, 133-139.
- [46] D. Zhang, Y. Wei, L. Xu, F. Chang, Z. Liu, S. Meng, B. L. Su, *Microp. Mesop. Mater.* **2008**, 116, 684-692.
- [47] P. L. De Cola, R. Gläser, J. Weitkamp, *Appl. Catal. A.* **2006**, 306, 85-97.
- [48] J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A.* **2004**, 213, 39-45.
- [49] W. H. Meyer, M. M. D. Radebe, D. W. Serfontein, U. Ramdhani, M. D. Toit, C. P. Nicolaidis, *Appl. Catal. A.* **2008**, 340, 236-241.
- [50] H. Liu, L. Zhang, X. Li, S. Huang, S. Liu, W. Xin, S. Xie, L. Xu, *J. Nat. Gas Chem.* **2009**, 18, 331-336.
- [51] A. V. Gordeev, O. V. Vodyankina, *Petrol. Chem.* **2014**, 54, 452-458.

- [52] C. D. Chang, en *Methane Conversion*, D.M. Biddy C.D. Chang R.F. Howe S. Yurchak, Elsevier, Amsterdam, 127-143, **1988**.
- [53] G. A. Olah, B. Gupta, M. Farina, J. D. Felberg, W. M. Ip, A. Husain, R. Karpeles, K. Lammertsma, A. K. Melhotra, N. J. Trivedi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7097-7105.
- [54] P. Lersch, F. Bandermann, *Appl. Catal. A.* **1991**, 75, 133-152.
- [55] Y. Sun, S. M. Campbell, J. H. Lunsford, G. E. Lewis, D. Palke, L. M. Tau, *J. Catal.* **1993**, 143, 32-44.
- [56] D. Jaumain, B. L. Su, *J. Mol. Catal. A.* **2003**, 197, 263-273.
- [57] L. A. Noronha, E. F. Souza-Aguiar, C. J. A. Mota, *Catal. Today* **2005**, 101, 9-13.
- [58] S. Svelle, S. Aravinthan, M. Bjørgen, K. P. Lillerud, S. Kolboe, I. M. Dahl, U. Olsbye, *J. Catal.* **2006**, 241, 243-254.
- [59] Y. Wei, D. Zhang, L. Xu, F. Chang, Y. He, S. Meng, B. L. Su, Z. Liu, *Catal. Today* **2008**, 131, 262-269.
- [60] M. H. Nilsen, S. Svelle, S. Aravinthan, U. Olsbye, *Appl. Catal. A.* **2009**, 367, 23-31.
- [61] U. Olsbye, O. V. Saure, N. B. Muddada, S. Bordiga, C. Lamberti, M. H. Nilsen, K. P. Lillerud, S. Svelle, *Catal. Today* **2011**, 171, 211-220.
- [62] M. Gamero, A. T. Aguayo, A. Ateka, P. Pérez-Uriarte, A. G. Gayubo, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 7822-7832.
- [63] Y. Li, M. Zhang, D. Wang, F. Wei, Y. Wang, *J. Catal.* **2014**, 311, 281-287.
- [64] E. F. Sousa-Aguiar, L. G. Appel, C. Mota, *Catal. Today* **2005**, 101, 3-7.
- [65] Y. Li, Y. Huang, J. Guo, M. Zhang, D. Wang, F. Wei, Y. Wang, *Catal. Today* **2014**, 233, 2-7.
- [66] Y. Wei, D. Zhang, Z. Liu, B. L. Su, *J. Catal.* **2006**, 238, 46-57.
- [67] Y. Wei, D. Zhang, L. Xu, Z. Liu, B. L. Su, *Catal. Today* **2005**, 106, 84-89.
- [68] Y. Wei, Y. He, D. Zhang, L. Xu, S. Meng, Z. Liu, B. L. Su, *Microp. Mesop. Mater.* **2006**, 90, 188-197.
- [69] Y. Xu, J. Wang, Y. Suzuki, Z. G. Zhang, *Catal. Today* **2012**, 185, 41-46.
- [70] S. Wang, Z. Wei, Y. Chen, Z. Qin, H. Ma, M. Dong, W. Fan, J. Wang, *ACS Catal.* **2015**, 5, 1131-1144.

- [71] M. Ibáñez, M. Gamero, J. Rúaiz-Martinez, B. M. Weckhuysen, A. T. Aguayo, J. Bilbao, P. Castaño, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 6, 296-306.
- [72] C. D. Chang, C. T. W. Chu, R. F. Socha, *J. Catal.* **1984**, 86, 289-296.
- [73] S. W. Kaiser, Production of Light Olefins, Patente USA, 4.449.327, **1985**.
- [74] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, *ACS Catal.* **2015**, 5, 1922-1938.
- [75] A. G. Gayubo, P. L. Benito, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1996**, 65, 186-192.
- [76] A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, R. Vivanco, M. Olazar, J. Bilbao, *Appl. Catal. A.* **2005**, 283, 197-207.
- [77] T. S. Zhao, T. Takemoto, N. Tsubaki, *Catal. Commun.* **2006**, 7, 647-650.
- [78] G. Zhao, J. Teng, Z. Xie, W. Jin, W. Yang, Q. Chen, Y. Tang, *J. Catal.* **2007**, 248, 29-37.
- [79] M. Kaarsholm, F. Joensen, J. Nerlov, R. Cenni, J. Chaouki, G. S. Patience, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, 5527-5532.
- [80] L. Sommer, D. Mores, S. Svelle, M. Stöcker, B. M. Weckhuysen, U. Olsbye *Microp. Mesop. Mater.* **2010**, 132, 384-394.
- [81] H. G. Jang, H. K. Min, S. B. Hong, G. Seo, *J. Catal.* **2013**, 299, 240-248.
- [82] G. Seo, J. H. Kim, H. G. Jang, *Catal. Surv. Asia* **2013**, 17, 103-118.
- [83] E. Epelde, A. G. Gayubo, M. Olazar, J. Bilbao, A. T. Aguayo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 4614-4622.
- [84] D. M. Marcus, W. Song, L. L. Ng, J. F. Haw, *Langmuir* **2002**, 18, 8386-8391.
- [85] J. F. Haw, W. Song, D. M. Marcus, J. B. Nicholas, *Accounts Chem. Res.* **2003**, 36, 317-326.
- [86] M. Bjørgen, U. Olsbye, S. Svelle, S. Kolboe, *Catal. Lett.* **2004**, 93, 37-40.
- [87] M. Bjørgen, U. Olsbye, D. Petersen, S. Kolboe, *J. Catal.* **2004**, 221, 1-10.
- [88] U. Olsbye, M. Bjørgen, S. Svelle, K. P. Lillerud, S. Kolboe, *Catal. Today* **2005**, 106, 108-111.
- [89] M. Bjørgen, S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, S. Kolboe, F. Bonino, L. Palumbo, S. Bordiga, U. Olsbye, *J. Catal.* **2007**, 249, 195-207.

- [90] D. M. McCann, D. Lesthaeghe, P. W. Kletnieks, D. R. Guenther, M. J. Hayman, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, J. F. Haw, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5179-5182.
- [91] C. Wang, B. Li, Y. Wang, Z. Xie, *J. Eng. Chem.* **2013**, 22, 914-918.
- [92] X. Sun, S. Mueller, Y. Liu, H. Shi, G. L. Haller, M. Sánchez-Sánchez, A. C. Van Veen, J. A. Lercher, *J. Catal.* **2014**, 317, 185-197.
- [93] C. Wang, Y. Chu, A. Zheng, J. Xu, Q. Wang, P. Gao, G. Qi, Y. Gong, F. Deng, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 12325-12676.
- [94] A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, R. Vivanco, A. Alonso, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 7279-7286.
- [95] Y. Wei, D. Zhang, Z. Liu, B. L. Su, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 444, 197-201.
- [96] Y. Jiang, J. Huang, V. R. Reddy Marthala, Y. S. Ooi, J. Weitkamp, M. Hunger, *Microp. Mesop. Mater.* **2007**, 105, 132-139.
- [97] D. Mores, E. Stavitski, M. H. F. Kox, J. Kornatowski, U. Olsbye, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11320-11327.
- [98] H. G. Jang, H. K. Min, J. K. Lee, S. B. Hong, G. Seo, *Appl. Catal. A.* **2012**, 437-438, 120-130.
- [99] S. Park, Y. Watanabe, Y. Nishita, T. Fukuoka, S. Inagaki, Y. Kubota, *J. Catal.* **2014**, 319, 265-273.
- [100] M. Ghavipour, R. M. Behbahani, R. B. Rostami, A. S. Lemraski, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2014**, 21, 532-539.
- [101] W. H. Chen, B. J. Lin, H. M. Lee, M. H. Huang, *Appl. Energy* **2012**, 98, 92-101.
- [102] G. Bonura, M. Cordaro, C. Cannilla, A. Mezzapica, L. Spadaro, F. Arena, F. Frusteri, *Catal. Today* **2013**, 228, 51-57.
- [103] M. N. Barroso, M. F. Gomez, J. A. Gamboa, L. A. Arrúa, M. C. Abello, *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, 67, 1583-1589.
- [104] J. H. Fei, M. X. Yang, Z. Y. Hou, X. M. Zheng, *Energy Fuels* **2004**, 18, 1584-1587.
- [105] J. Palgunadi, I. Yati, K. D. Jung, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2010**, 101, 117-128.
- [106] J. Abu-Dahrieh, D. Rooney, A. Goguet, Y. Saih, *Chem. Eng. J.* **2012**, 203, 201-211.
- [107] E. N. Biryukova, T. I. Goryainova, R. V. Kulumbegov, N. V. Kolesnichenko, S. N. Khadzhiev, *Petrol. Chem.* **2011**, 51, 49-54.

- [108] N. V. Kolesnichenko, T. I. Goryainova, E. N. Biryukova, O. V. Yashina, S. N. Khadzhiev, *Petrol. Chem.* **2011**, 51, 55-60.
- [109] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. M. Tarrío, M. Olazar, J. Bilbao, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, 139, 455-462.
- [110] M. Iwamoto, *Catal. Today* **2015**, 242, 243-248.
- [111] M. Bjørgen, K. P. Lillerud, U. Olsbye, S. Svelle, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 167, 463-468.
- [112] A. G. Gayubo, B. Valle, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 123-131.
- [113] A. G. Gayubo, A. Alonso, B. Valle, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Fuel* **2010**, 89, 3365-3372.
- [114] A. G. Gayubo, A. Alonso, B. Valle, A. T. Aguayo, J. Bilbao, *Appl. Catal. B.* **2010**, 97, 299-306.
- [115] Y. Liu, Y. Xu, J. Lu, *Prog. Chem.* **2010**, 22, 754-759.
- [116] T. Meng, D. Mao, Q. Guo, G. Lu, *Catal. Commun.* **2012**, 21, 52-57.
- [117] M. Amutio, G. López, M. Artetxe, G. Elordi, M. Olazar, J. Bilbao, *Resour. Conser. Recy.* **2012**, 59, 23-31.
- [118] D. Carpenter, T. L. Westover, S. Czernik, W. Jablonski, *Green Chem.* **2014**, 16, 384-406.
- [119] K. Jacobson, K. C. Maheria, A. Kumar Dalai, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, 23, 91-106.
- [120] J. S. Kim, *Bioresour. Technol.* **2015**, 178, 90-98.
- [121] A. Remiro, Producción de Hidrógeno Mediante Reformado con Vapor del Bio-Oil: Integración en el Proceso de las Etapas Térmica, Catalítica y de Captura de CO<sub>2</sub>, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2012**.
- [122] A. G. Gayubo, B. Valle, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**, 85, 132-144.
- [123] B. Valle, A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Energy Fuels* **2010**, 24, 2060-2070.
- [124] B. Valle, A. G. Gayubo, A. Alonso, A. T. Aguayo, J. Bilbao, *Appl. Catal. B.* **2010**, 100, 318-327.
- [125] A. G. Gayubo, B. Valle, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Energy Fuels* **2009**, 23, 4129-4136.
- [126] S. L. Wong, N. Ngadi, T. A. T. Abdullah, I. M. Inuwa, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, 50, 1167-1180.

- [127] J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Escola, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7982-7992.
- [128] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, *Waste Manag.* **2009**, *29*, 2625-2643.
- [129] A. K. Panda, R. K. Singh, D. K. Mishra, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, *14*, 233-248.
- [130] E. Butler, G. Devlin, K. McDonnell, *Waste Biomass Valor.* **2011**, *2*, 227-255.
- [131] S. Kumar, A. K. Panda, R. K. Singh, *Resour. Conserv. Recy.* **2011**, *55*, 893-910.
- [132] R. Aguado, R. Prieto, M. J. S. José, S. Alvarez, M. Olazar, J. Bilbao, *Chem. Eng. Process.* **2005**, *44*, 231-235.
- [133] G. Elordi, M. Olazar, G. López, M. Artetxe, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 6650-6659.
- [134] M. Artetxe, G. López, G. Elordi, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 13915-13923.
- [135] Y. Ishihara, H. Nanbu, T. Ikemura, T. Takesue, *Fuel* **1990**, *69*, 978-984.
- [136] Y. Ishihara, H. Nanbu, K. Saido, T. Ikemura, T. Takesue, *Polymer* **1992**, *33*, 3482-3486.
- [137] Y. Sakata, M. A. Uddin, A. Muto, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1999**, *51*, 135-155.
- [138] A. Marcilla, M. I. Beltrán, F. Hernández, R. Navarro, *Appl. Catal. A.* **2004**, *278*, 37-43.
- [139] A. Marcilla, M. I. Beltrán, A. Gómez-Siurana, R. Navarro, F. Valdés, *Appl. Catal. A.* **2007**, *328*, 124-131.
- [140] A. Marcilla, M. I. Beltrán, R. Navarro, *Appl. Catal. B.* **2009**, *86*, 78-86.
- [141] A. Marcilla, A. Gómez-Siurana, F. J. Valdés, *Appl. Catal. A.* **2009**, *352*, 152-158.
- [142] S. Ali, A. A. Garforth, D. H. Harris, D. J. Rawlence, Y. Uemichi, *Catal. Today* **2002**, *75*, 247-255.
- [143] Y. H. Lin, M. H. Yang, *Appl. Catal. A.* **2007**, *328*, 132-139.
- [144] Y. H. Lin, M. H. Yang, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 813-821.
- [145] Y. Sakata, M. Azhar Uddin, A. Muto, Y. Kanada, K. Koizumi, K. Murata, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1997**, *43*, 15-25.

- [146] Z. S. Seddegi, U. Budrthumal, A. A. Al-Arfaj, A. M. Al-Amer, S. A. I. Barri, *Appl. Catal. A.* **2002**, 225, 167-176.
- [147] D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, E. Garagorri, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2001**, 58-59, 789-801.
- [148] D. P. Serrano, J. Aguado, J. M. Escola, E. Garagorri, *Appl. Catal. B.* **2003**, 44, 95-105.
- [149] D. P. Serrano, J. Aguado, G. Vicente, N. Sánchez, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2007**, 78, 194-199.
- [150] G. Elordi, M. Olazar, G. López, M. Artetxe, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 6061-6070.
- [151] G. Elordi, M. Olazar, M. Artetxe, P. Castaño, J. Bilbao, *Appl. Catal. A.* **2012**, 415-416, 89-95.
- [152] G. Elordi, M. Olazar, P. Castaño, M. Artetxe, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 14008-14017.
- [153] G. Elordi, M. Olazar, G. López, P. Castaño, J. Bilbao, *Appl. Catal. B.* **2011**, 102, 224-231.
- [154] P. Castaño, G. Elordi, M. Olazar, A. T. Aguayo, B. Pawelec, J. Bilbao, *Appl. Catal. B.* **2011**, 104, 91-100.
- [155] J. Aguado, D. P. Serrano, G. San Miguel, M. C. Castro, S. Madrid, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2007**, 79, 415-423.
- [156] D. S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokonomos, A. A. Lappas, V. Antonakou, *J. Hazard Mater.* **2007**, 149, 536-542.
- [157] M. Artetxe, G. López, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao, M. Olazar, *Chem. Eng. J.* **2012**, 207-208, 27-34.
- [158] M. Artetxe, G. López, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao, M. Olazar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 10637-10645.
- [159] Y. V. Kissin, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2001**, 43, 85-146.
- [160] H. Oikawa, Y. Shibata, K. Inazu, Y. Iwase, K. Murai, S. Hyodo, G. Kobayashi, T. Baba, *Appl. Catal. A.* **2006**, 312, 181-185.
- [161] Y. Iwase, K. Motokura, T. R. Koyama, A. Miyaji, T. Baba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 9268-9277.
- [162] B. Lin, Q. Zhang, Y. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 10788-10795.
- [163] X. Ding, C. Li, C. Yang, *Energy Fuels* **2010**, 24, 3760-3763.
- [164] J. K. Reddy, K. Motokura, T. R. Koyama, A. Miyaji, T. Baba, *J. Catal.* **2012**, 289, 53-61.



- [165] E. Epelde, A. G. Gayubo, M. Olazar, J. Bilbao, A. T. Aguayo, *Chem. Eng. J.* **2014**, 251, 80-91.
- [166] G. Busca, *Zeolites and Other Structurally Microporous Solids as Acid-Base Materials*, Elsevier, Amsterdam, **2014**, 197-249.
- [167] C. Baerlocher, L. McCusker, D. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types.*, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [168] S. C. Larsen, *J. Phys. Chem. C.* **2007**, 111, 18464-18474.
- [169] H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [170] J. Weitkamp, L. Puppe, *Catalysis and Zeolites. Fundamentals and Applications*, Springer, Berlín, **2010**.
- [171] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *Deactivation and Regeneration of Zeolites Catalysts*, Imperial College Press, London, **2011**.
- [172] J. Sun, C. Bonneau, A. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, M. Moliner, D. Zhang, M. Li, X. Zou, *Nature* **2009**, 458, 1154-1157.
- [173] D. S. Wragg, D. Akporiaye, H. Fjellvåg, *J. Catal.* **2011**, 279, 397-402.
- [174] J. Chen, J. Li, Y. Wei, C. Yuan, B. Li, S. Xu, Y. Zhou, J. Wang, M. Zhang, Z. Liu, *Catal. Commun.* **2014**, 46, 36-40.
- [175] N. Y. Topsøe, K. Pedersen, E. G. Derouane, *J. Catal.* **1981**, 70, 41-52.
- [176] F. Bleken, W. Skistad, K. Barbera, M. Kustova, S. Bordiga, P. Beato, K. P. Lillerud, S. Svelle, U. Olsbye, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 2539-2549.
- [177] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, *Nature* **1988**, 332, 249-251.
- [178] J. C. Jansen, E. J. Creighton, S. L. Njo, H. Van Koningsveld, H. Van Bekkum, *Catal. Today* **1997**, 38, 205-212.
- [179] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* **2000**, 131, 175-188.
- [180] S. M. Csicsery, *Zeolites* **1984**, 4, 202-213.
- [181] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjrgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5810-5831.
- [182] S. Teketel, L. F. Lundegaard, W. Skistad, S. M. Chavan, U. Olsbye, K. P. Lillerud, P. Beato, S. Svelle, *J. Catal.* **2015**, 327, 22-32.
- [183] R. L. Smith, S. Svelle, P. Del Campo, T. Fuglerud, B. Arstad, A. Lind, S. Chavan, M. P. Attfield, D. Akporiaye, M. W. Anderson, *Appl. Catal. A.* **2015**, 505, 1-7.

- [184] L. Lakiss, F. Ngoye, C. Canaff, S. Laforge, Y. Pouilloux, Z. Qin, M. Tarighi, K. Thomas, V. Valtchev, A. Vicente, L. Pinard, J. P. Gilson, C. Fernandez, *J. Catal.* **2015**, 328, 165-172.
- [185] D. P. Serrano, J. M. Escola, P. Pizarro, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 4004-4035.
- [186] P. Matias, C. Sá Couto, I. Graa, J. M. Lopes, A. P. Carvalho, F. Ramôa Ribeiro, M. Guisnet, *Appl. Catal. A.* **2011**, 399, 100-109.
- [187] F. C. Meunier, D. Verboekend, J. P. Gilson, J. C. Groen, J. Pérez-Ramírez, *Microp. Mesop. Mater.* **2012**, 148, 115-121.
- [188] C. Sá Couto, P. Matias, E. T. Santos, A. Fernandes, I. Graça, J. M. Lopes, M. F. Ribeiro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4190-4199.
- [189] M. Kubů, M. Opanasenko, M. Shamzy, *Catal. Today* **2014**, 227, 26-32.
- [190] M. H. M. Ahmed, O. Muraza, A. M. Al Amer, Y. Sugiura, N. Nishiyama, *Microp. Mesop. Mater.* **2015**, 207, 9-16.
- [191] P. Castaño, J. Ruiz-Martínez, E. Epelde, A. G. Gayubo, B. M. Weckhuysen, *ChemCatChem.* **2013**, 5, 2827-2831.
- [192] J. S. J. Hargreaves, A. L. Munnoch, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 1165-1171.
- [193] M. M. Kerssens, C. Sprung, G. T. Whiting, B. M. Weckhuysen, *Microp. Mesop. Mater.* **2014**, 189, 136-143.
- [194] P. L. Benito, A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2177-2182.
- [195] J. Lefevre, S. Mullens, V. Meynen, J. Van Noyen, *Chem. Pap.* **2014**, 68, 1143-1153.
- [196] M. C. Silaghi, C. Chizallet, P. Raybaud, *Microp. Mesop. Mater.* **2014**, 191, 82-96.
- [197] M. Guisnet, L. Costa, F. R. Ribeiro, *J. Mol. Catal. A.* **2009**, 305, 69-83.
- [198] L. H. Ong, M. Dömök, R. Olindo, A. C. Van Veen, J. A. Lercher, *Microp. Mesop. Mater.* **2012**, 164, 9-20.
- [199] H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Appl. Catal. A.* **2012**, 449, 188-197.
- [200] Z. Qin, J. P. Gilson, V. Valtchev, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2015**, 8, 1-6.

- [201] J. Freiding, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Appl. Catal. A.* **2011**, 391, 254-260.
- [202] P. Wang, A. Lv, J. Hu, J. Xu, G. Lu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 9989-9997.
- [203] B. Wang, C. Han, Q. Zhang, C. Li, C. Yang, H. Shan, *Energy Fuels* **2015**, 29, 5701-5713.
- [204] G. L. Woolery, G. H. Kuehl, H. C. Timken, A. W. Chester, J. C. Vartuli, *Zeolites* **1997**, 19, 288-296.
- [205] L. R. Aramburo, J. Ruiz-Martínez, J. P. Hofmann, B. M. Weckhuysen, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 1208-1214.
- [206] G. Busca, *Acid and Basic Catalysts: Fundamentals*, Elsevier, Amsterdam, **2014**, 57-101.
- [207] J. S. Jung, T. J. Kim, G. Seo Korean, *J. Chem. Eng.* **2004**, 21, 777-781.
- [208] M. A. Ali, T. Tatsumi, T. Masuda, *Appl. Catal. A.* **2002**, 233, 77-90.
- [209] R. Hughes, *Deactivation of Catalysts*, Academic Press, London, **1984**.
- [210] J. B. Butt, E. E. Petersen, *Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts*, Academic Press, New York, **1988**.
- [211] P. Forzatti, L. Lietti, *Catal. Today* **1999**, 52, 165-181.
- [212] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A.* **2001**, 212, 17-60.
- [213] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A.* **2001**, 212, 83-96.
- [214] A. T. Aguayo, A. E. Sánchez Del Campo, A. G. Gayubo, A. Tarrío, J. Bilbao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, 74, 315-321.
- [215] A. Feller, J. O. Barth, A. Guzman, I. Zuazo, J. A. Lercher, *J. Catal.* **2003**, 220, 192-206.
- [216] P. Castaño, G. Elordi, M. Ibáñez, M. Olazar, J. Bilbao, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 504-508.
- [217] J. Vicente, C. Montero, J. Ereña, M. J. Azkoiti, J. Bilbao, A. G. Gayubo, *Int. J. Hydrogen. Energy* **2014**, 39, 12586-12596.
- [218] G. López, A. Erkiaga, M. Artetxe, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 9536-9544.
- [219] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Prieto, J. Bilbao, *Energy Fuels* **2004**, 18, 1640-1647.
- [220] B. Valle, P. Castaño, M. Olazar, J. Bilbao, A. G. Gayubo, *J. Catal.* **2012**, 285, 304-314.

- [221] M. F. Reyniers, H. Beirnaert, G. B. Marin, *Appl. Catal. A.* **2000**, 202, 49-63.
- [222] J. Van Doorn, J. A. Moulijn, *Fuel Process. Technol.* **1990**, 26, 39-51.
- [223] G. Manos, H. Hofmann, *Chem. Eng. Technol.* **1991**, 14, 73-78.
- [224] S. M. Holmes, A. Garforth, B. Maunders, J. Dwyer, *Appl. Catal. A.* **1997**, 151, 355-372.
- [225] F. Bauer, H. G. Karge, *Characterization of Coke on Zeolites*, Springer, Berlín, **2006**.
- [226] J. M. Parera, J. N. Beltramini, *J. Catal.* **1988**, 112, 357-365.
- [227] G. Sastre, A. Corma, *J. Mol. Catal. A.* **2009**, 305, 3-7.
- [228] Y. Nakasaka, J. I. Nishimura, T. Tago, T. Masuda, *Chem. Eng. J.* **2015**, 278, 159-165.
- [229] H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Microp. Mesop. Mater.* **2011**, 145, 165-171.
- [230] H. Konno, T. Tago, Y. Nakasaka, R. Ohnaka, J. I. Nishimura, T. Masuda, *Microp. Mesop. Mater.* **2013**, 175, 25-33.
- [231] G. Q. Zhang, T. Bai, T. F. Chen, W. T. Fan, X. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 14932-14940.
- [232] R. Javid, K. Urata, S. Furukawa, T. Komatsu, *Appl. Catal. A.* **2015**, 491, 100-105.
- [233] A. A. Rownaghi, F. Rezaei, J. Hedlund, *Chem. Eng. J.* **2012**, 191, 528-533.
- [234] F. L. Bleken, K. Barbera, F. Bonino, U. Olsbye, K. P. Lillerud, S. Bordiga, P. Beato, T. V. W. Janssens, S. Svelle, *J. Catal.* **2013**, 307, 62-73.
- [235] J. Lefevre, M. Gysen, S. Mullens, V. Meynen, J. Van Noyen, *Catal. Today* **2013**, 216, 18-23.
- [236] G. Caeiro, P. Magnoux, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, S. M. C. Menezes, A. F. Costa, H. S. Cerqueira, *Appl. Catal. A.* **2006**, 314, 160-171.
- [237] S. Zhang, B. Zhang, Z. Gao, Y. Han, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 2103-2106.
- [238] U. V. Mentzel, K. T. Højholt, M. S. Holm, R. Fehrmann, P. Beato, *Appl. Catal. A.* **2012**, 417-418, 290-297.
- [239] E. Epelde, J. I. Santos, P. Florian, A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, J. Bilbao, P. Castaño, *Appl. Catal. A.* **2015**, 505, 105-115.

- [240] S. M. T. Almutairi, B. Mezari, E. A. Pidko, P. C. M. M. Magusin, E. J. M. Hensen, *J. Catal.* **2013**, 307, 194-203.
- [241] P. Magnoux, H. S. Cerqueira, M. Guisnet, *Appl. Catal. A.* **2002**, 235, 93-99.
- [242] A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, J. Ereña, A. Atutxa, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 3914-3921.
- [243] J. M. Ortega, A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, P. L. Benito, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 60-66.
- [244] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. L. Morán, M. Olazar, J. Bilbao, *AIChE J.* **2002**, 48, 1561-1571.
- [245] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, M. Castilla, A. L. Moran, J. Bilbao, *Chem. Eng. Commun.* **2004**, 191, 944-967.
- [246] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, M. Olazar, R. Vivanco, J. Bilbao, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 5239-5249.
- [247] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Prieto, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 5042-5048.
- [248] A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, J. M. Ortega, M. Olazar, J. Bilbao, *Catal. Today* **1997**, 37, 239-248.
- [249] J. Corella, J. M. Asua, J. Bilbao, *Chem. Eng. Sci.* **1980**, 35, 1447-1449.
- [250] A. Romero, J. Bilbao, J. R. Gonzalez-Velasco, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1981**, 20, 570-575.
- [251] A. G. Gayubo, J. M. Arandes, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Chem. Eng. J.* **1994**, 55, 125-134.
- [252] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Alonso, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 1981-1989.
- [253] S. J. Khang, O. Levenspiel, *Ind. Eng. Chem.* **1973**, 12, 185-190.
- [254] S. Szepe, O. Levenspiel, Pergamon, In proceedings of Fourth European Simposium, **1971**.
- [255] O. Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Wiley, Oregón, **2006**.
- [256] R. P. De Pauw, G. F. Froment, *Chem. Eng. Sci.* **1975**, 30, 789-801.
- [257] F. J. Dumez, G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1976**, 15, 291-301.
- [258] J. Corella, J. M. Asua, *Can. J. Chem. Eng.* **1981**, 59, 506-510.

- [259] J. Corella, J. M. Asúa, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1982**, *21*, 55-61.
- [260] I. S. Nam, J. R. Kittrell. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1984**, *23*, 237-242.
- [261] R. Mann, F. Y. A. El-Kady, R. Marzin, *Chem. Eng. Sci.* **1985**, *40*, 249-257.
- [262] J. Corella, A. Monzón, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 369-374.
- [263] B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.* **1968**, *46*, 48-52.
- [264] P. L. Benito, A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, M. Castilla, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 81-89.
- [265] A. T. Aguayo, G. Gayubo, A. Ateka, M. Gamero, M. Olazar, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 13073-13084.
- [266] A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, A. Atutxa, M. Olazar, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 4216-4224.
- [267] A. G. Gayubo, A. Alonso, B. Valle, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Chem. Eng. J.* **2011**, *167*, 262-277.
- [268] A. G. Gayubo, J. M. Arandes, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *Chem. Eng. Sci.* **1993**, *48*, 2273-2282.
- [269] J. Corella, M. Menéndez, *Chem. Eng. Sci.* **1986**, *41*, 1817-1826.
- [270] J. Corella, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 4080-4086.
- [271] A. T. Aguayo, D. Mier, A. G. Gayubo, M. Gamero, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 12371-12378.
- [272] M. Gamero, *Transformación Catalítica de Metano en Olefinas Ligeras (Vía Clorometano)*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **2013**.
- [273] C. L. Minh, C. Li, T. C. Brown, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *111*, 383-390.
- [274] E. Epelde, M. Ibañez, A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, J. Bilbao, P. Castaño, *Microp. Mesop. Mater.* **2014**, *195*, 284-293.
- [275] F. Zaera, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2920-2986.
- [276] F. Zaera, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7624-7663.
- [277] H. G. Karge, W. Nießen, H. Bludau, *Appl. Catal. A.* **1996**, *146*, 339-349.
- [278] N. Arsenova, H. Bludau, W. O. Haag, H. G. Karge, *Microp. Mesop. Mater.* **1998**, *23*, 1-10.

- [279] J. W. Park, G. Seo, *Appl. Catal. A.* **2009**, 356, 180-188.
- [280] P. B. E. Pretsch, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer, Berlín, **2009**.
- [281] J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, *J. Catal.* **2010**, 269, 219-228.
- [282] M. Ibáñez, M. Artetxe, G. López, G. Elordi, J. Bilbao, M. Olazar, P. Castaño, *Appl. Catal. B.* **2014**, 148, 436-445.
- [283] Y. Wu, Z. Shen, T. Yu, *Two Dimensional Carbon: Fundamental Properties, Synthesis, Characterization, and Applications*, Pan Stanford Publishing, Singapore, **2014**.
- [284] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. Cond. Matter Mat. Phys.* **2000**, 61, 14095-14107.
- [285] A. C. Ferrari, B. Kleinsorge, G. Adamopoulos, J. Robertson, W. I. Milne, V. Stolojan, L. M. Brown, A. LiBassi, B. K. Tanner, *J. Non-Cryst. Solids.* **2000**, 266-269 B, 765-768.
- [286] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. Cond. Matter Mat. Phys.* **2001**, 64, 075414/075411-075414/075413.
- [287] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R.* **2002**, 37, 129-281.
- [288] C. Li, P. C. Stair, *Catal. Today* **1997**, 33, 353-360.
- [289] B. M. Vogelaar, A. D. van Langeveld, S. Eijsbouts, J. A. Moulijn *Fuel.* **2007**, 86, 1122-1129.
- [290] B. Guichard, M. Roy-Auberger, E. Devers, B. Rebours, A. A. Quoineaud, M. Digne, *Appl. Catal. A.* **2009**, 367, 1-8.
- [291] M. Ibáñez, B. Valle, J. Bilbao, A. G. Gayubo, P. Castaño, *Catal. Today* **2012**, 195, 106-113.
- [292] F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 1126-1130.
- [293] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva, *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 440-447.
- [294] K. Hemelsoet, Q. Qian, T. De Meyer, K. De Wispelaere, B. De Sterck, B. M. Weckhuysen, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 16595-16606.
- [295] D. Mores, B. M. Weckhuysen, *In Situ Micro-Spectroscopy Study on the Coke Formation During the Methanol-to-Olefin Conversion on Individual H-ZSM-5 Crystals*, American Chemical Society, United State, **2010**.
- [296] D. Mores, J. Kornatowski, U. Olsbye, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 2874-2884.

- [297] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, **1979**.
- [298] R. E. Roncolatto, M. J. B. Cardoso, H. S. Cerqueira, Y. L. Lam, M. Schmal, Ind. Eng. Chem. Res. **2007**, 46, 1148-1152.
- [299] V. Agarwal, S. Patel, K. K. Pant, Appl. Catal. A. **2005**, 279, 155-164.
- [300] H. Estrade-Szwarckopf, Carbon **2004**, 42, 1713-1721.
- [301] A. Ochoa, B. Aramburu, M. Ibáñez, B. Valle, J. Bilbao, A. G. Gayubo, P. Castaño, ChemSusChem. **2014**, 7, 2597-2608.
- [302] D. M. Bibby, N. B. Milestone, J. E. Patterson, L. P. Aldridge, J. Catal. **1986**, 97, 493-502.
- [303] M. Hunger, W. Wang, Solid-State NMR Spectroscopy. Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Canada, **2008**.
- [304] M. Hunger, Cat. Rev. Sci. Eng. **1997**, 39, 345-393.
- [305] H. G. Karge, J. P. Lange, A. Gutsze, M. Janiecki, J. Catal. **1988**, 114, 144-152.
- [306] L. Nowak, M. Lezanska, M. Rozwadowski, F. Rozploch, W. Marciniak, Appl. Surf. Sci. **2002**, 201, 182-190.
- [307] E. Stavitski, M. H. F. Kox, B. M. Weckhuysen, Chem. Eur. J. **2007**, 13, 7057-7065.
- [308] F. Bauer, W. H. Chen, E. Bilz, A. Freyer, V. Sauerland, S. B. Liu, J. Catal. **2007**, 251, 258-270.
- [309] H. S. Cerqueira, C. Sievers, G. Joly, P. Magnoux, J. A. Lercher, Ind. Eng. Chem. Res. **2005**, 44, 2069-2077.
- [310] P. Castaño, A. Gutiérrez, I. Hita, J. M. Arandes, A. T. Aguayo, J. Bilbao, Energy Fuels **2012**, 26, 1509-1519.
- [311] P. Magnoux, M. Guisnet, Appl. Catal. **1988**, 38, 341-352.
- [312] J. Nováková, Z. Dolejšek, Zeolites **1990**, 10, 189-192.
- [313] E. Epelde, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, A. G. Gayubo, Ind. Eng. Chem. Res. **2014**, 53, 10599-10607.
- [314] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, Phys. Chem. Chem. Phys. **2005**, 7, 1627-1642.
- [315] H. O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, Annual Rev. Mat. Res. **2005**, 35, 351-395.
- [316] J. Datka, K. Góra-Marek, Catal. Today **2006**, 114, 205-210.



- [317] M. Hunger, *Catalytically Active Sites: Generation and Characterization*, Wiley-VCH, Berlín, **2010**.
- [318] K. Chakarova, K. Hadjiivanov, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1878-1880.
- [319] H. E. Van Der Bij, L. R. Aramburo, B. Arstad, J. J. Dynes, J. Wang, B. M. Weckhuysen, *Chem. Phys. Chem.* **2014**, 15, 283-292.
- [320] T. A. Nijhuis, S. J. Tinnemans, T. Visser, B. M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4361-4365.
- [321] A. N. Parvulescu, D. Mores, E. Stavitski, C. M. Teodorescu, P. C. A. Bruijninx, R. J. M. K. Gebbink, B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10429-10439.
- [322] M. Hunger, W. Wang, *Chem. Commun.* **2004**, 10, 584-585.
- [323] M. A. Karreman, I. L. C. Buurmans, J. W. Geus, A. V. Agronskaia, J. Ruiz-Martínez, H. C. Gerritsen, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1428-1431.
- [324] I. L. C. Buurmans, J. Ruiz-Martínez, S. L. Vana Leeuwen, D. Vana Dera Beek, J. A. Bergwerff, W. V. Knowles, E. T. C. Vogt, B. M. Weckhuysen, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 1094-1101.
- [325] A. M. Beale, A. M. J. Van Der Eerden, K. Kervinen, M. A. Newton, B. M. Weckhuysen, *Chem. Commun.* **2005**, 3015-3017.
- [326] M. E. Smith, *Appl. Magn. Reson.* **1993**, 4, 1-64.
- [327] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- [328] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603-619.
- [329] H. S. Cerqueira, P. Ayrault, J. Datka, P. Magnoux, M. Guisnet, *J. Catal.* **2000**, 196, 149-157.
- [330] A. S. Al-Dughaiter, H. De Lasa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 15303-15316.
- [331] R. L. Mieville, B. L. Meyers, *J. Catal.* **1982**, 74, 196-198.
- [332] A. T. Aguayo, J. M. Arandes, M. Olazar, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 1621-1626.
- [333] N. Xue, X. Chen, L. Nie, X. Guo, W. Ding, Y. Chen, M. Gu, Z. Xie, *J. Catal.* **2007**, 248, 20-28.
- [334] D. J. Parrillo, R. J. Gorte, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8786-8792.

- [335] D. J. Parrillo, R. J. Gorte, W. E. Farneth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12441-12445.
- [336] R. J. Gorte, D. White, *Top. Catal.* **1997**, 4, 57-69.
- [337] S. B. Sharma, B. L. Meyers, D. T. Chen, J. Miller, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. A.* **1993**, 102, 253-265.
- [338] R. J. Gorte, *Catal. Lett.* **1999**, 62, 1-13.
- [339] N. K. Bär, F. Bauer, D. M. Ruthven, B. J. Balcom, *J. Catal.* **2002**, 208, 224-228.
- [340] B. S. Akpa, M. D. Mantle, A. J. Sederman, L. F. Gladden, *Chem. Commun.* **2005**, 2741-2743.
- [341] S. Stapf, X. Ren, E. Talnishnikh, B. Blümich, *Magn. Reson. Imaging* **2005**, 23, 383-386.
- [342] P. Castaño, G. Elordi, M. Olazar, J. Bilbao, *ChemCatChem.* **2012**, 4, 631-635.
- [343] E. Stavitski, B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4615-4625.
- [344] R. Wendelbo, D. Akporiaye, A. Andersen, I. M. Dahl, H. B. Mostad, *Appl. Catal. A.* **1996**, 142, L197-L207.
- [345] H. S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 292, 1-13.
- [346] L. Palumbo, F. Bonino, P. Beato, M. Bjørgen, A. Zecchina, S. Bordiga, *J. Phys. Chem. C.* **2008**, 112, 9710-9716.
- [347] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Mat. Res. Soc. Symp.* **2000**, 593, 299-304.
- [348] A. C. Ferrari, A. Libassi, B. K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. M. Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge, J. Robertson, *Phys. Rev. Cond. Matter Mat. Phys.* **2000**, 62, 11089-11103.
- [349] Y. M. Chung, D. Mores, B. M. Weckhuysen, *Appl. Catal. A.* **2011**, 404, 12-20.
- [350] M. H. F. Kox, A. Mijovilovich, J. J. H. B. Sättler, E. Stavitski, B. M. Weckhuysen, *ChemCatChem.* **2010**, 2, 564-571.
- [351] L. Karwacki, B. M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 3681-3685.
- [352] P. Castaño, T. A. Zepeda, B. Pawelec, M. Makkee, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* **2009**, 267, 30-39.

- [353] J. L. Bonardet, M. C. Barrage, J. Fraissard, *J. Mol. Catal. A.* **1995**, 96, 123-143.
- [354] M. Hunger, *Microp. Mesop. Mater.* **2005**, 82, 241-255.
- [355] S. K. Sahoo, P. V. C. Rao, D. Rajeshwer, K. R. Krishnamurthy, I. D. Singh, *Appl. Catal. A.* **2003**, 244, 311-321.
- [356] O. Sánchez-Galofré, Y. Segura, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* **2007**, 249, 123-133.
- [357] A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, A. Atutxa, B. Valle, J. Bilbao, *Catal. Today* **2005**, 107-108, 410-416.
- [358] A. Sinag, S. Gülbay, B. Uskan, S. Uçar, S. B. Özgürler, *J. Hazard. Mater.* **2010**, 173, 420-426.
- [359] A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, A. Atutxa, M. Olazar, J. Bilbao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, 74, 1082-1088.
- [360] P. L. Benito, A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1996**, 66, 183-191.
- [361] M. Amutio, G. López, R. Aguado, M. Artetxe, J. Bilbao, M. Olazar, *Energy Fuels* **2011**, 25, 3950-3960.
- [362] S. Hu, J. Shan, Q. Zhang, Y. Wang, Y. Liu, Y. Gong, Z. Wu, T. Dou, *Appl. Catal. A.* **2012**, 445-446, 215-220.
- [363] S. Müller, Y. Liu, M. Vishnuvarthan, X. Sun, A. C. Van Veen, G. L. Haller, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher, *J. Catal.* **2015**, 325, 48-59.
- [364] A. Ibarra, A. Veloso, J. Bilbao, J. M. Arandes, P. Castaño, *Appl. Catal. B.* **2016**, 182, 336-346.
- [365] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, B. Valle, J. Bilbao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, 80, 1244-1251.
- [366] S. Inagaki, S. Shinoda, Y. Kaneko, K. Takechi, R. Komatsu, Y. Tsuboi, H. Yamazaki, J. N. Kondo, Y. Kubota, *ACS Catal.* **2013**, 3, 74-78.
- [367] P. Castaño, A. Gutiérrez, I. Villanueva, B. Pawelec, J. Bilbao, J. M. Arandes, *Catal. Today.* **2009**, 143, 115-119.
- [368] I. M. Dahl, S. Kolboe, *Catal. Lett.* **1993**, 20, 329-336.
- [369] I. M. Dahl, S. Kolboe, *J. Catal.* **1994**, 149, 458-464.
- [370] M. Bjørgen, U. Olsbye, S. Kolboe, *J. Catal.* **2003**, 215, 30-44.
- [371] A. Corma, F. V. Melo, L. Sauvanaud, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 4100-4109.

- [372] E. Epelde, A. T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, A. G. Gayubo, *Appl. Catal. A* **2014**, 479, 17-25.
- [373] C. Mukarakate, J. D. McBrayer, T. J. Evans, S. Budhi, D. J. Robichaud, K. Iisa, J. Ten Dam, M. J. Watson, R. M. Baldwin, M. R. Nimlos, *Green Chem.* **2015**, 17, 4217-4227.
- [374] H. Schülz, *Catal. Today* **2010**, 154, 183-194.
- [375] J. V. Ibarra, E. Muñoz, R. Moliner, *Org. Geochem.* **1996**, 24, 725-735.
- [376] K. K. Ramasamy, M. A. Gerber, M. Flake, H. Zhang, Y. Wang, *Green Chem.* **2014**, 16, 748-760.
- [377] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Alonso, A. Atutxa, J. Bilbao, *Catal. Today* **2005**, 106, 112-117.
- [378] J. Schülz, F. Bandermann, *Chem. Eng. Technol.* **1994**, 17, 179-186.
- [379] A. G. Gayubo, A. Alonso, B. Valle, A. T. Aguayo, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 10836-10844.
- [380] R. J. Quann, L. A. Green, S. A. Tabak, F. J. Krambeck, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 565-570.
- [381] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 2610-2618.
- [382] S. Ilias, A. Bhan, *ACS Catal.* **2013**, 3, 18-31.
- [383] N. Gopinathan, M. Greaves, J. Wood, S. P. Rigby, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 393, 234-240.
- [384] C. A. Emeis, *J. Catal.* **1993**, 141, 347-354.
- [385] K. Y. Lee, M. Y. Kang, S. K. Ihm, *J. Phys. Chem. Solids.* **2012**, 73, 1542-1545.
- [386] W. Dai, X. Wang, G. Wu, N. Guan, M. Hunger, L. Li, *ACS Catal.* **2011**, 1, 292-299.
- [387] A. A. Rownaghi, J. Hedlund, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 11872-11878.
- [388] Y. Kim, J. C. Kim, C. Jo, T. W. Kim, C. U. Kim, S. Y. Jeong, H. J. Chae, *Microp. Mesop. Mater.* **2016**, 222, 1-8.
- [389] W. Dai, G. Wu, L. Li, N. Guan, M. Hunger, *ACS Catal.* **2013**, 3, 588-596.
- [390] G. Yang, Y. Wei, S. Xu, J. Chen, J. Li, Z. Liu, J. Yu, R. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 8214-8222.

- [391] A. K. Jamil, O. Muraza, M. Yoshioka, A. M. Al-Amer, Z. H. Yamani, T. Yokoi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 19498-19505.
- [392] N. Taufiqurrahmi, A. R. Mohamed, S. Bhatia, *Chem. Eng. J.* **2010**, 163, 413-421.
- [393] A. T. Aguayo, P. L. Benito, A. G. Gayubo, M. Olazar, J. Bilbao, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 88, 567-572.
- [394] P. M. Allotta, P. C. Stair, *ACS Catal.* **2012**, 2, 2424-2432.
- [395] M. J. Wulfers, F. C. Jentoft, *J. Catal.* **2013**, 307, 204-213.
- [396] T. M. Moustafa, G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 14-25.
- [397] G. F. Froment, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2014**, 5, 1-6.
- [398] D. Chen, A. Grønvold, H. P. Rebo, K. Moljord, A. Holmen, *Appl. Catal. A.* **1996**, 137, L1-L8.
- [399] H. Hu, W. Ying, D. Fang, *J. Nat. Gas Chem.* **2010**, 19, 409-416.
- [400] M. Artetxe, G. López, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, *Chem. Eng. Sci.* **2014**, 116, 635-644.
- [401] M. D. Argyle, C. H. Bartholomew, *Catalysts* **2015**, 5, 145-269.
- [402] C. A. Mullen, A. A. Boateng, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 17156-17161.
- [403] A. Yamaguchi, D. Jin, T. Ikeda, K. Sato, N. Hiyoshi, T. Hanaoka, F. Mizukami, M. Shirai, *Fuel Process. Technol.* **2014**, 126, 343-349.
- [404] I. Batonneau-Gener, A. Yonli, S. Hazael-Pascal, J. Pedro Marques, J. Madeira Lopes, M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, S. Mignard, *Microp. Mesop. Mater.* **2008**, 110, 480-487.
- [405] M. D. Gonzalez, Y. Cesteros, P. Salagre, *Microp. Mesop. Mater.* **2011**, 144, 162-170.
- [406] J. P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J. C. Bordado, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, M. Guisnet, *Microp. Mesop. Mater.* **2003**, 60, 251-262.
- [407] H. Koller, M. Weiß in *Solid State NMR of Porous Materials: Zeolites and Related Materials*, Springer, Berlín, **2012**, 306, 189-228.
- [408] C. Breen, J. Madejová, P. Komadel, *Appl. Clay Sci.* **1995**, 10, 219-230.
- [409] J. G. Thompson, *Clay Minerals* **1984**, 19, 229-236.
- [410] D. Ma, Y. Lu, L. Su, Z. Xu, Z. Tian, Y. Xu, L. Lin, X. Bao, *J. Phys. Chem. B.* **2002**, 106, 8524-8530.

- 
- [411] S. M. Maier, A. Jentys, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. C.* **2011**, 115, 8005-8013.
- [412] A. Iglesias-Juez, A. M. Beale, K. Maaijen, T. C. Weng, P. Glatzel, B. M. Weckhuysen, *J. Catal.* **2010**, 276, 268-279.
- [413] M. J. Wulfers, G. Tzolova-Müller, J. I. Villegas, D. Y. Murzin, F. C. Jentoft, *J. Catal.* **2012**, 296, 132-142.
- [414] F. F. Madeira, H. Vezin, N. S. Gnep, P. Magnoux, S. Maury, N. Cadran, *ACS Catal.* **2011**, 1, 417-424.
- [415] A. Izadbakhsh, F. Khorasheh, *Chem. Eng. Sci.* **2011**, 66, 6199-6208.
- [416] P. L. Benito, *Modelado Cinético de la Transformación de Metanol a Gasolina sobre Zeolitas ZSM-5*, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Bilbao, **1995**.
- [417] J. Chen, J. M. Thomas, P. A. Wright, R. P. Townsend, *Catal. Lett.* **1994**, 28, 241-248.



---

**DIFUSIÓN DE  
RESULTADOS**

**11**

---





## 11. DIFUSIÓN DE RESULTADOS

Esta tesis doctoral ha dado lugar a la publicación de 6 artículos en revistas internacionales de reconocido prestigio, así como 14 contribuciones a congresos de índole nacional e internacional (última actualización 1 de Marzo del 2016).

### 11.1. PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS

**Tabla 11.1.** Artículos en revistas científicas.

 <p>Catalysis Science &amp; Technology</p>	<p><b>Autores:</b> Pedro Castaño, Gorca Elordi, María Ibáñez, Martin Olazar, Javier Bilbao</p> <p><b>Título:</b> Pathways of coke formation on an MFI catalyst during the cracking of waste polyolefins</p> <p>Catal. Sci. Technol., 2 (2012) 504-508</p> <p><b>Índice de Impacto:</b> 5.426</p> <p><b>Citas:</b> 7</p>
 <p>CATALYSIS TODAY</p>	<p><b>Autores:</b> María Ibáñez, Beatriz Valle, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo, Pedro Castaño</p> <p><b>Título:</b> Effect of operating conditions on the coke nature and HZSM-5 catalysts deactivation in the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons</p> <p>Catal. Today, 195 (2012) 106-113</p> <p><b>Índice de Impacto:</b> 3.893</p> <p><b>Citas:</b> 26</p>
 <p>MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS</p>	<p><b>Autores:</b> E. Epelde, M. Ibáñez, A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, J. Bilbao, P. Castaño</p> <p><b>Título:</b> Differences among the deactivation pathway of HZSM-5 zeolite and SAPO 34 in the transformation of ethylene or 1-butene to propylene</p> <p>Microp. Mesop. Mater., 195 (2014) 284-293</p> <p><b>Índice de Impacto:</b> 3.453</p> <p><b>Citas:</b> 10</p>

**Tabla 11.1.** Continuación.

**Autores:** M. Ibáñez, M. Artetxe, M. Olazar, J. Bilbao, P. Castaño

**Título:** Identification of the coke deposited on an HZSM-5 zeolite catalyst during the sequenced pyrolysis-cracking of HDPE

Appl. Catal. B: Environ., 148 (2014) 436-445

**Índice de Impacto:** 7.435

**Citas:** 16



**Autores:** A. Ochoa, B. Aramburu, M. Ibáñez, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo, P. Castaño

**Título:** Compositional insights and valorization pathways for the carbonaceous materials deposited during bio-oil thermal treatment

ChemSusChem, 7 (2014) 2597-2608

**Índice de Impacto:** 7.657

**Citas:** 3



**Autores:** M. Ibáñez, M. Gamero, J. Ruiz-Martínez, B.M. Weckhuysen, A.T. Aguayo, J. Bilbao, P. Castaño

**Título:** Simultaneous coking and dealumination of zeolite H-ZSM-5 during the transformation of chloromethane into olefins

Catal. Sci. Technol., 6 (2016) 296-306

**Índice de Impacto:** 5.426

**Citas:** 1

## 11.2. CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

Tabla 11.2. Contribuciones a congresos nacionales e internacionales.

	<p><b>Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry.</b> Alcobendas, Madrid (27-29/06/12) Póster</p> <p>Correlating formation of light olefins with coke composition during the transformation of chloromethane on an HZSM-5 catalyst</p> <p>M. Ibáñez, M. Gamero, A.T. Aguayo, P. Castaño, J. Bilbao</p>
	<p><b>15th International Congress on Catalysis.</b> Munich, Alemania (01-06/07/12) Póster</p> <p>Deactivation by coke deposition of HZSM-5 catalyst in the cracking of polyethylene (HDPE) in a two stage process</p> <p>M. Ibáñez, M. Artetxe, M. Olazar, P. Castaño, J. Bilbao</p>
	<p><b>20th International Congress of Chemical and Process Engineering.</b> Praga, República Checa (25-29/08/12) Oral</p> <p>Coke deactivation of HZSM-5, SAPO-18 and SAPO-34 catalysts in the selective production of propylene from n-butene</p> <p>M. Ibañez, E. Epelde, P. Castaño, M. Gamero, A.T. Aguayo A.G. Gayubo, J. Bilbao</p>
	<p><b>20th International Congress of Chemical and Process Engineering.</b> Praga, República Checa (25-29/08/12) Póster</p> <p>Role of ion exchange on HZSM-5 zeolites in the conversion of chloromethane to light olefins</p> <p>M. Gamero, E. Epelde, A. Ateka, M. Ibáñez, A. T. Aguayo, J. Bilbao</p>
	<p><b>SECAT'13, Catalizadores y reactores estructurados.</b> Sevilla, España (26-29/06/13) Oral</p> <p>Localización y composición del coque en catalizadores con diferente selectividad de forma en la transformación de etileno a propileno</p> <p>M. Ibañez, E. Epelde, A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, J. Bilbao, P. Castaño</p>

**Tabla 11.2.** Continuación.



	<p><b>11th European Congress on Catalysis, EuropaCat-XI.</b> Lyon, Francia (01-06/09/13) Póster</p> <p>Novel NiMoP catalysts for hydrodesulphurization and hydrogenation of Scrap Tires Oil (STO)</p> <p>I. Hita, M. Ibáñez, A.Gutiérrez, M.J. Azkoiti, P. Castaño, J.M. Arandes</p>
	<p><b>11th European Congress on Catalysis, EuropaCat-XI.</b> Lyon, Francia (01-06/09/13) Póster y presentación Flash</p> <p>Simultaneous dealumination and coking of the HZSM-5 catalyst used in the transformation of chloromethane to olefins</p> <p>M. Ibáñez, M. Gamero, I. Hita, J. Ruiz-Martinez, B.W. Weckhuysen, A.T. Aguayo, J. Bilbao, P. Castaño</p>
	<p><b>XXXIV RSEQ.</b> Santander, España (15-18/09/13) Oral</p> <p>Control de la desactivación de catalizadores bifuncionales CuZn/SAPO-18 para la síntesis de DME mediante dopaje con Al, Zr o Mn</p> <p>M. Ibañez, A. Ateka, A.T. Aguayo, J. Ereña, J.L.G. Fierro, B. Pawelec, I.Sierra, P. Castaño</p>
	<p><b>13th Mediterranean Congress of Chemical Engineering.</b> Barcelona, España (30/09/14-03/10/14) Oral</p> <p>Deactivation of bifunctional catalyst for the synthesis of DME in a single stage</p> <p>M. Ibáñez, A. Ateka, J. Albo, A.T. Aguayo, J. Ereña, P. Castaño</p>
	<p><b>CiCat 2014 XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis.</b> Medellín, Colombia (14-19/09/14) Oral</p> <p>Comparación de diferentes aproximaciones para la obtención de datos cinéticos en la regeneración de catalizadores zeolíticos desactivados</p> <p>A. Ochoa, M. Ibáñez, J. F. Saldarriaga, M. Artetxe, J.M Arandes, P. Castaño</p>

Tabla 11.2. Continuación.

	<p><b>GPE-4th International Congress On Green Process Engineering.</b> Sevilla, España (07-10/04/14) Póster</p> <p>Compositional insights of the carbonaceous material deposited during the bio-oil thermal treatment (pyrolytic lignin)</p> <p>A. Ochoa, B. Aramburu, M. Ibáñez, B. Valle, J. Bilbao, A.G. Gayubo, P. Castaño</p>
	<p><b>SECAT'15.</b> Barcelona, España (13-15/07/15) Oral</p> <p>Formación de coque en catalizadores ácidos con diferente selectividad de forma en la pirólisis craqueo de HDPE</p> <p>M. Ibáñez, G. Elordi, M. Artetxe, M. Olazar, J. Bilbao, P. Castaño</p>
	<p><b>XXXV Reunión Bienal RSEQ.</b> A Coruña, España (19-23/07/15) Presentación Flash</p> <p>Desactivación y regeneración de un catalizador de zeolita HZSM-5 en la transformación de DME en olefinas</p> <p>M. Ibáñez, P. Pérez-Uriarte, L. Chávez, A.T. Aguayo, J. Bilbao, P. Castaño</p>
	<p><b>22th International Congress of Chemical and Process Engineering.</b> Praga, República Checa (28-31/08/12)</p> <p>Comporison of oxygenated vs. chlorinated compounds in the production of light olefins from a coke deactivation perspective</p> <p>J. Valecillos, M. Ibáñez, P. Pérez-Uriarte, M. Gamero, A. T. Aguayo, J. Bilbao, P. Castaño</p>



**ANEXOS**

---



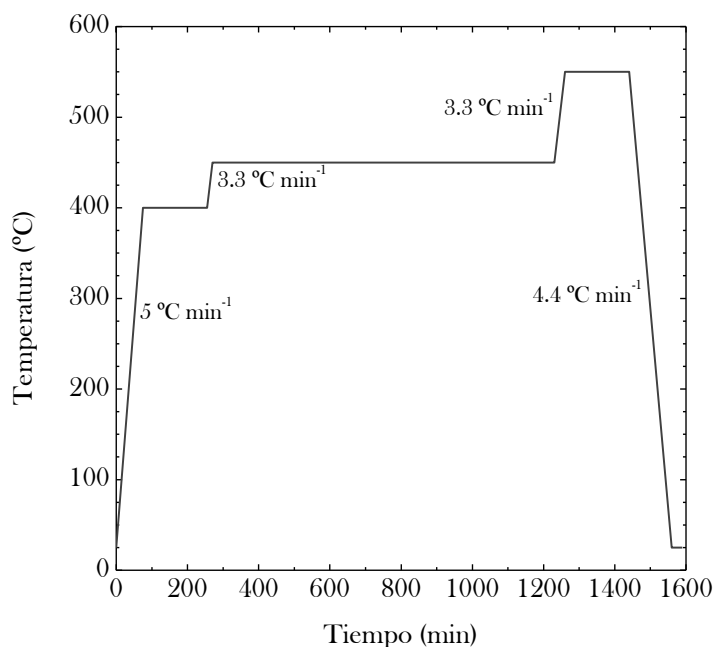


## A. SÍNTESIS DE LAS FUNCIONES ÁCIDAS DE LOS CATALIZADORES

### A.1. ZEOLITAS

Se han utilizado 3 zeolitas HZSM-5 comerciales (suministradas en forma amónica por Zeolyst Internacional, con diferente relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 80 \text{ y } 280$ ). La calcinación para que adopten su forma ácida se ha realizado en un horno de mufla Thermicon P de Heraeus, S.A., siguiendo la secuencia de temperatura de la Figura A.1. La calcinación a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , garantiza la estabilidad del catalizador, por la controlada deshidroxilación de una fracción de centros Brönsted, fuertemente ácidos e inestables hidrotérmicamente.<sup>[416]</sup>

Las zeolitas Y-5 y  $\beta$ -75, también comerciales, no requieren de esta etapa previa de calcinación ya que se suministran en su forma protónica.



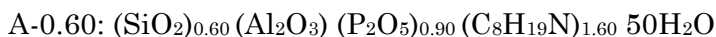
**Figura A.1.** Rampa de calcinación de la fase activa.

### A.2. SAPOS

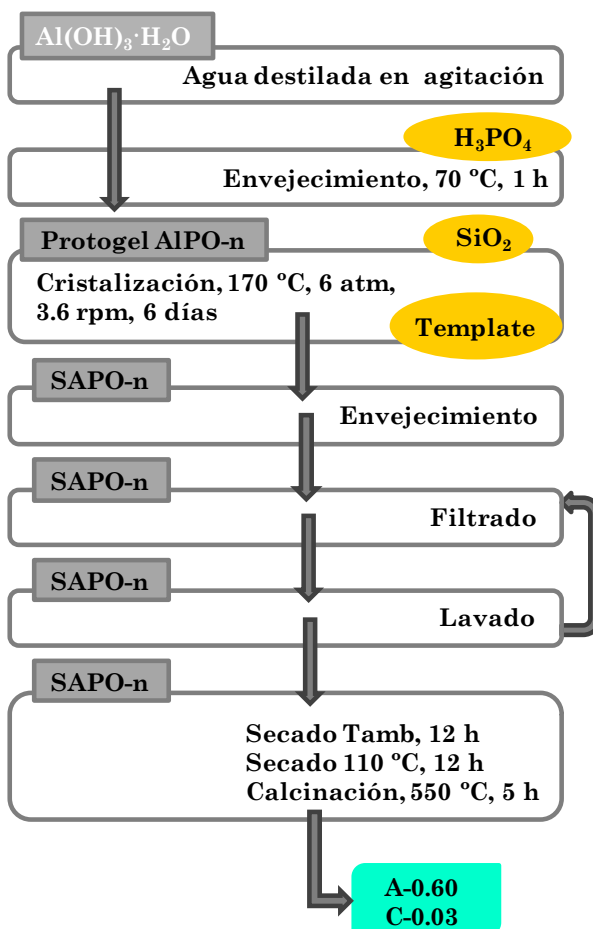
El catalizador A-0.60 (SAPO-18) se ha sintetizado utilizando el método de Chen y cols.<sup>[417]</sup> mientras que el C-0.03 (SAPO-34) ha sido preparado a partir del método de Wendelbo y cols.<sup>[344]</sup> El procedimiento de síntesis de ambos se esquematiza en la Figura A.2, mientras que las cantidades de

cada materia prima utilizada y las condiciones de cristalización se resumen en la Tabla A.1. Para la síntesis del A-0.60 se utiliza N,N-diisopropiletilamina (iPr2EN) como *template* orgánico, y la cantidad de *template* requerida es sustancialmente menor que la de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) utilizada en la síntesis del C-0.03.

La composición química de los SAPOs sintetizados, antes de la eliminación del correspondiente *template* orgánico es:<sup>[13]</sup>



La completa eliminación del *template* orgánico se ha llevado a cabo mediante calcinación en mufla a 550 °C durante 5 h, con una velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup>.



**Figura A.2.** Esquema general de la síntesis de los SAPOs.<sup>[13]</sup>

**Tabla A.1.** Reactivos y condiciones de cristalización para la síntesis de los SAPOs.<sup>[13]</sup>

	<b>A-0.60</b>	<b>C-0.03</b>
<b>Reactivos</b>	<b>(% en peso)</b>	<b>(% en peso)</b>
Fuente Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O (13.48)	Isopropóxido Al (AIP) (16.34)
Fuente Si	Silicasol 40% (6.58)	Silicasol 40% (0.46)
Fuente P	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85% (15.11)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85% (8.88)
<i>Template (OR)</i>	<i>i</i> Pr <sub>2</sub> EN (15.01)	TEAOH (al 20%) (58.87)
Agua	49.82	15.45
<b>Condiciones de cristalización</b>		
T (°C)	170	170
t (h)	168	168

## B. EQUIPOS DE REACCION

### B.1. PROCESO BITO (BIO-OIL A OLEFINAS)

El equipo consta de dos etapas en serie (Figura B.1): (i) de tratamiento térmico, (ii) de craqueo catalítico. El objetivo de la primera etapa es la deposición de lignina pirolítica, formada por repolimerización de los derivados de la pirólisis de la lignina de la biomasa. Se realiza en un reactor de tubo en U, de acero de 15.9 mm de diámetro interno y con una refrigeración con agua de la entrada para evitar su bloqueo por la lignina pirolítica. El craqueo catalítico de la corriente de volátiles remanentes se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado, de diámetro interno 20 mm y 465 mm de longitud total, que se encuentra situado dentro de un horno. El reactor posee una placa porosa a 285 mm de la base, sobre la cual se encuentra el catalizador.

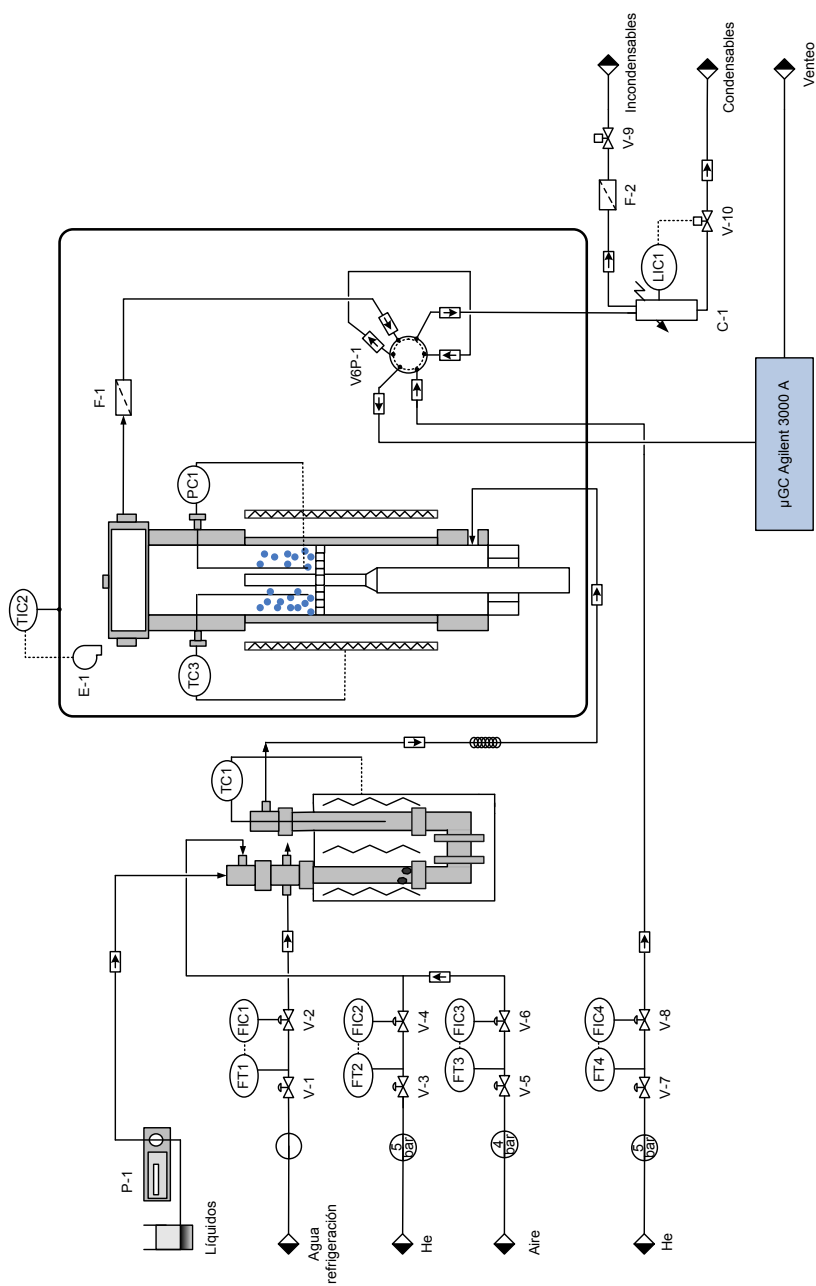
Los volátiles que no pasan al equipo de análisis cromatográfico, se enfrían en un condensador Peltier (0 °C) del cual salen dos corrientes: una de incondensables, que abandonan el equipo de reacción a través de una salida de gases y otra con el líquido condensado, que se recoge en un depósito situado sobre una balanza digital EK-600H de Electronic Balances. Las líneas entre la unidad de tratamiento térmico, el reactor y el cromatógrafo están calorifugadas a 185 °C, para evitar la condensación de componentes pesados.

Los componentes del bio-oil crudo (wt%) empleado en el proceso BITO se han agrupado en las siguientes familias: (i) ácido acético, 15.3%; acetona, 5.3%; otras cetonas, 21.8%; otros ácidos y ésteres, 10.8%; otros aldehídos, 8.7%; fenoles, 8.2%; alcoholes, 11.6%; éteres, 0.9%; levoglucosano, 3.9%; otros, 1.3% y no identificados, 1.6%. El contenido de agua presente en el bio-oil es del 48%.<sup>[365]</sup>

### B.2. PROCESO PCO (POLIOLEFINAS A OLEFINAS)

El craqueo de HDPE en olefinas ligeras se ha estudiado con dos estrategias de operación: (i) realizando el craqueo con un catalizador in situ en el reactor de pirólisis; (ii) con dos reactores en serie, de pirólisis y craqueo catalítico de los volátiles.

El HDPE (polietileno de alta densidad) utilizado como alimentación al proceso PCO ha sido suministrado por Dow Chemical (Tarragona), con las siguientes propiedades: peso molecular promedio, 46200 g mol<sup>-1</sup>; densidad real, 940 kg m<sup>-3</sup>; polidispersidad (relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número), 2.89; diámetro de partícula, 4 mm y potencia calorífica superior (determinada por calorimetría diferencial de barrido), 43 MJ kg<sup>-1</sup>.



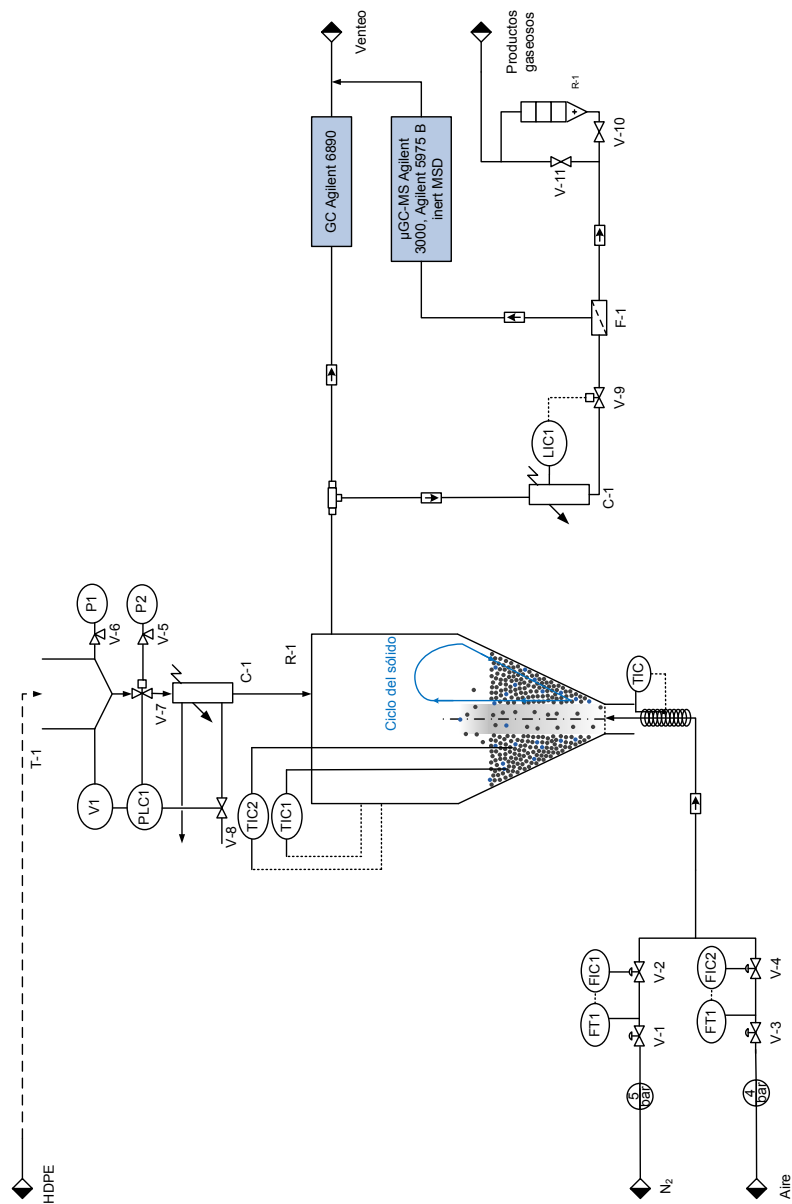
**Figura B.1.** Diagrama del equipo de obtención de olefinas a partir del bio-oil. (proceso BITO).

En el proceso PCO con una etapa, (Figura B.2) la pirolisis y el *spouted bed* (CSBR), con arena (carga inerte que facilita la fusión del plástico y genera un movimiento cíclico característico) y catalizador. La alimentación al reactor se realiza desde una tolva, mediante un conducto refrigerado para evitar el bloqueo por la fusión prematura del plástico. Las dimensiones del CSBR son (Figura 2.3b): altura total,  $H_T$ , 34 cm; altura de la sección cónica,  $H_C$ , 20.5 cm; y ángulo de la zona cónica,  $\beta$ , 28°; diámetro de la sección cilíndrica,  $D_C$ , 12.3 cm; diámetro de la base,  $D_i$ , 2 cm; y diámetro de la entrada de gas,  $D_0$ , 1 cm. El pre-calentador de gas inerte ( $N_2$ ) y el reactor se encuentran situados en el interior de un horno a temperatura controlada. La corriente de gases de salida accede a un condensador de agua, donde se recogen los productos líquidos, mientras que los gases pasan a un condensador de nitrógeno líquido y posteriormente por dos filtros de coalescencia.

En el dispositivo del proceso PCO con dos etapas en serie (Figura B.3), la alimentación de HDPE se dosifica con un pistón. Las dimensiones del CSBR son: altura del reactor cónico, 27.4 cm; altura de la sección cónica, 7.7 cm; ángulo de la zona cónica, 30°; diámetro de la sección cilíndrica, 5.48 cm; diámetro de la base, 1.25 cm; y diámetro de la entrada de gas, 0.76 cm. Los productos volátiles generados en la primera etapa acceden al reactor de lecho fijo catalítico (en el interior de otro horno calentado por resistencias eléctricas), de dimensiones: longitud, 30.5 cm y diámetro interno, 1.31 cm. La corriente de gases condensables de salida es recogida en un depósito, los gases remanentes son parcialmente licuados en una célula peltier y el resto pasa por un filtro de coalescencia previamente a su envío al sistema de análisis continuo y al venteo.

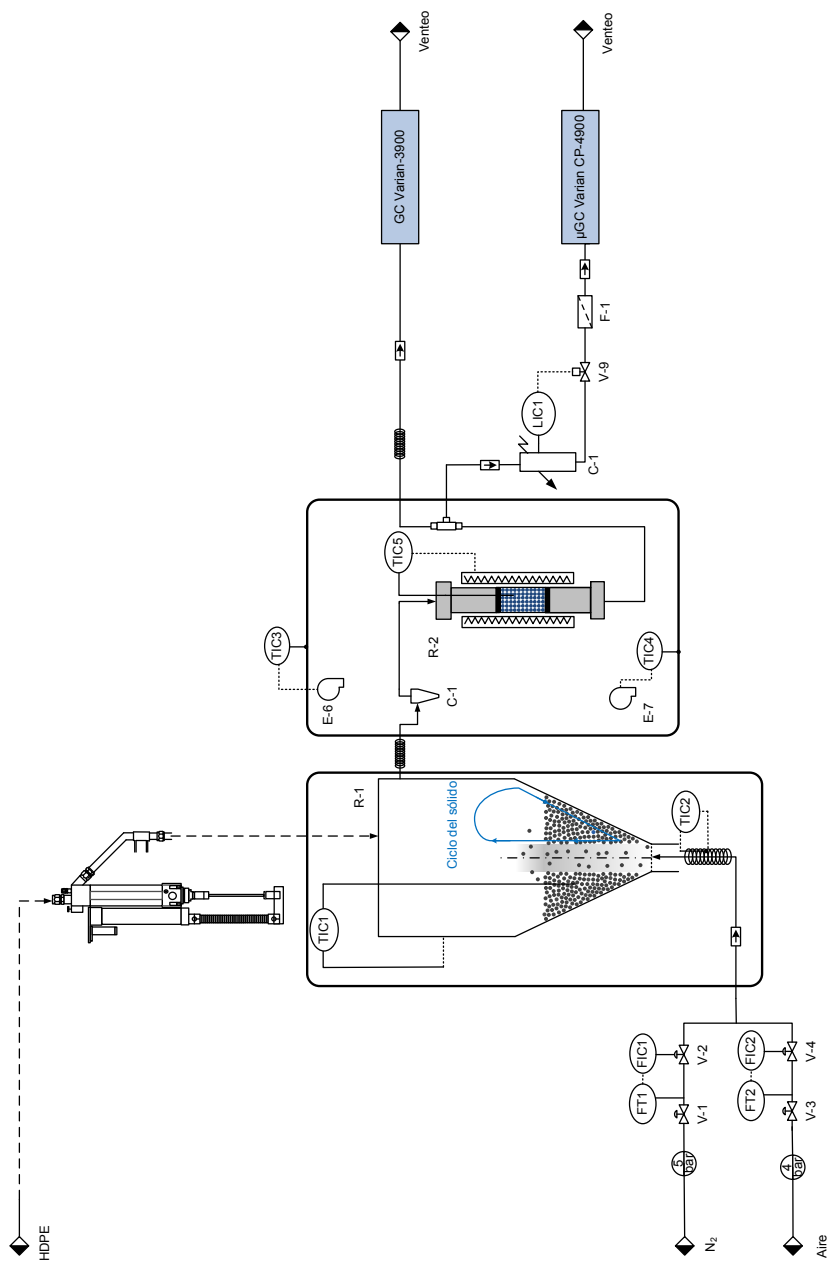
### B.3. PROCESO CTO (CLOROMETANO A OLEFINAS)

En la Figura B.4 se muestra el diagrama del equipo empleado en el proceso CTO. El reactor (diámetro interno, 0.09 cm, longitud, 10 cm) es de lecho fijo y está constituido por una mezcla de catalizador y CSi (VWR chemical Prolabo, con una pureza del 99.999% y diámetro de partícula de 63  $\mu\text{m}$ ) como inerte, con objeto de garantizar la isothermicidad y una altura de lecho adecuada. Los gases son alimentados mediante una válvula de 6 puertos (en *bypass* o reacción) y previamente son mezclados y precalentados. Tras el reactor se encuentran dos lechos de adsorción para retener el HCl producido en la reacción, compuestos por una mezcla de CaO (95 wt%) y Laponita (5 wt%), calcinada a 800 °C. A la salida los gases pasan por un filtro y se enfrían, siendo una fracción diluida con He y enviada a un micro-GC para su análisis. El resto de productos se condensan en un peltier a 0 °C y el gas no condensable se envía a venteo.

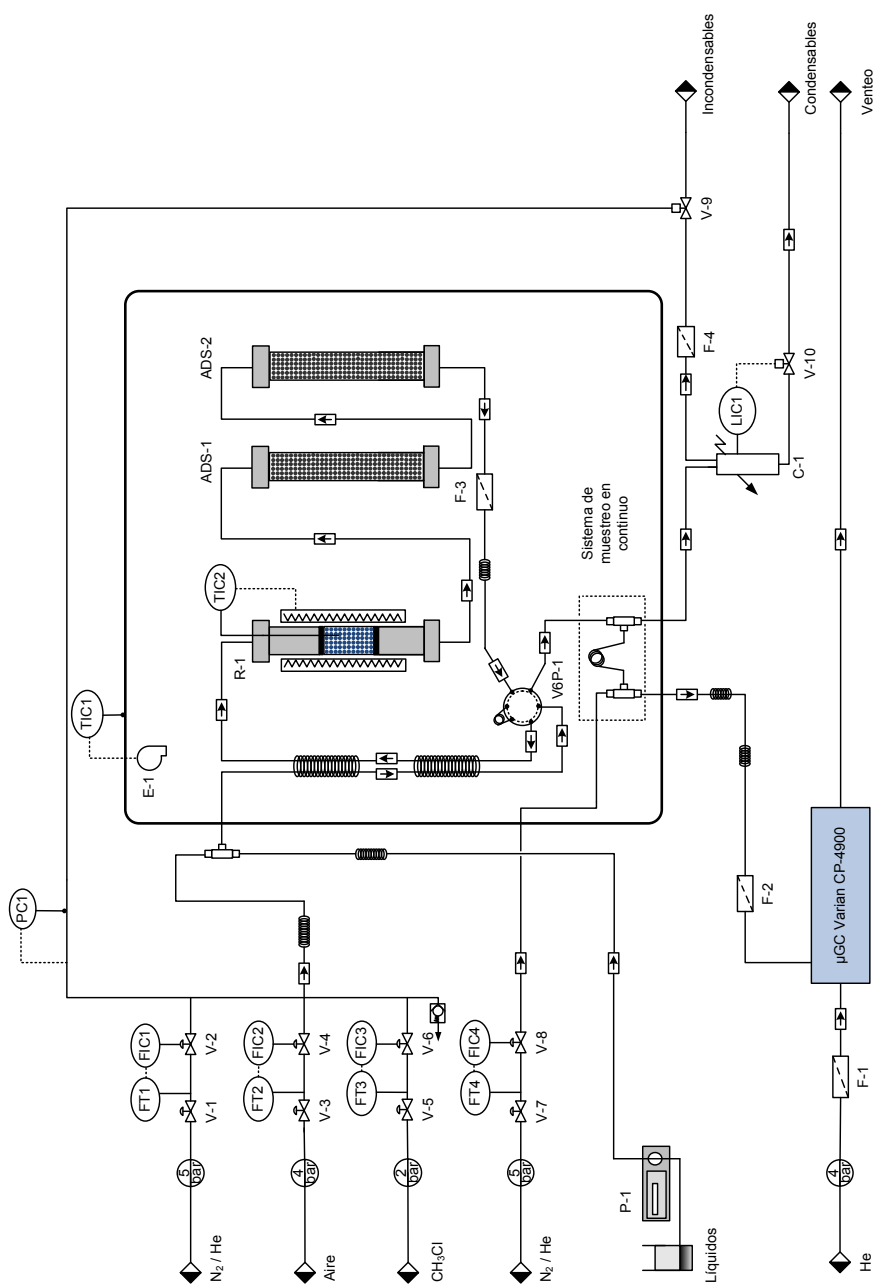


**Figura B.2.** Diagrama del equipo de obtención de olefinas por pirólisis y craqueo *in situ* de poliolefinas (proceso PCO).





**Figura B.3.** Diagrama del equipo de obtención de olefinas por pirólisis y craqueo en línea de poliolefinas (proceso PCO con dos etapas).



**Figura B.4.** Diagrama del equipo de obtención de olefinas por transformación de clorometano (proceso CTO).

#### **B.4. PROCESO IP (INTENSIFICACIÓN DE PROPILENO)**

El sistema de reacción utilizado en el proceso IP (Figura B.5), es muy similar al del proceso CTO. El reactor es similar y opera también con un lecho fijo, que es una mezcla de catalizador y CSi. Las olefinas alimentadas (etileno o n-buteno) y el N<sub>2</sub> (diluyente) se precalientan antes de ser alimentados mediante una válvula de 10 puertos. Esta válvula permite enviar los reactantes a una microbalanza inercial TEOM Series 1500 Pulse Mass Analyzer (PMA) o hacia una válvula de 6 puertos. Ésta válvula de 6 puertos, la cual a su vez tiene la posibilidad de enviar los reactantes en modo bypass al micro-GC de gases o al reactor. El sistema recogida de productos es igual al descrito anteriormente.

#### **B.5. PROCESO DTO (DIMETIL ÉTER A OLEFINAS)**

El sistema de reacción (Figura B.6), el reactor y la recogida de productos son iguales que los descritos en los procesos CTO e IP.

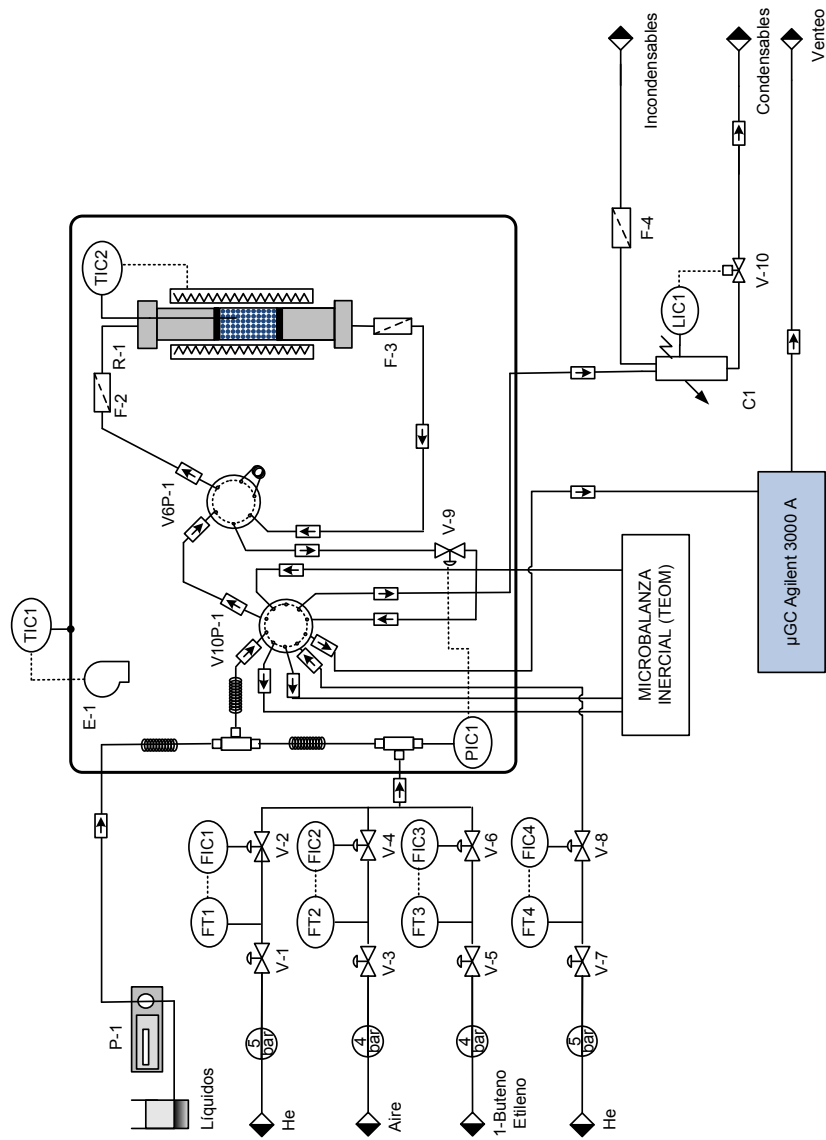
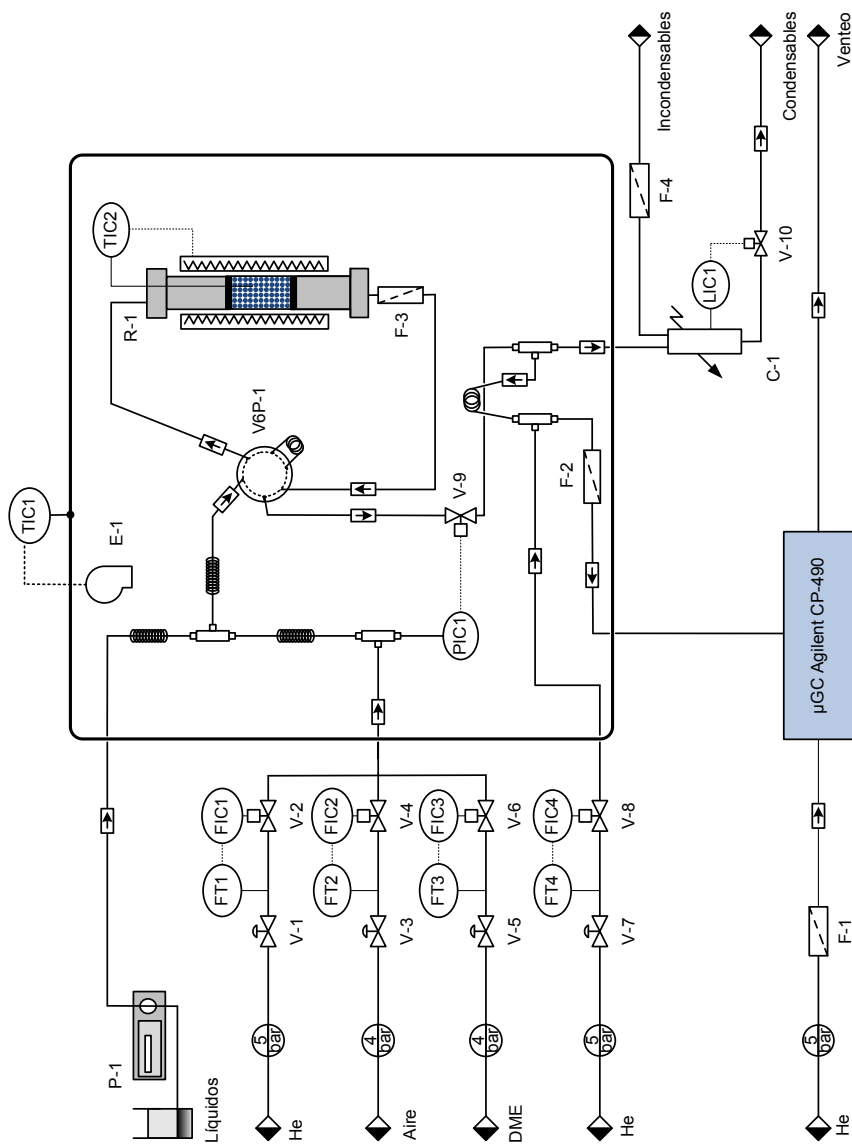


Figura B.5. Diagrama del equipo de intensificación de propileno (Proceso IP).



**Figura B. 6.** Diagrama del equipo de obtención de olefinas por transformación de dimetil éter (proceso DTO).

## C. IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN

Se describen las características de los cromatógrafos utilizados para la cuantificación de los productos y a modo de ejemplo cromatogramas típicos.

### C.1. EQUIPOS

#### MicroGC Agilent 3000 A

Consta de 4 módulos analíticos, que incluyen inyector fijo, detector y las siguientes cuatro columnas para la separación de los productos:

- Canal analítico A: Provisto de columna capilar PLOT de tamiz molecular 5A (MS5, de 10 m × 0.32 mm) y detector micro TCD-1. Este canal está configurado para el análisis de gases permanentes (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>).
- Canal analítico B: Provisto de columna capilar tipo PLOT Q (PPQ, de 8 m × 0.32 mm) y detector micro TCD-2. Este canal está configurado para el análisis de compuestos oxigenados (MeOH, DME, CO<sub>2</sub>), olefinas ligeras (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) y agua.
- Canal analítico C: Provisto de columna capilar PLOT de alúmina (Alúmina, de 10 m × 0.32 mm) y detector micro TCD-3. Este canal está configurado para el análisis de hidrocarburos ligeros hasta C<sub>6</sub> (incluyendo los isómeros de butenos y pentenos).
- Canal analítico D: Provisto de columna tipo OV-1 (OV1, de 0.15 mm) y detector micro TCD-4. Está configurado para el análisis de hidrocarburos C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y de componentes oxigenados.

#### MicroGC-MS Agilent 3000, Agilent 5975B inert MSD

Dispone de cuatro canales, compuestos por módulos analíticos, que incluyen: (i) microinyector de reflujo, micro TCD, con volumen de inyección variable; (ii) columna capilar y; (iii) detector TCD.

Las columnas son:

- Canal 1: OV-1 (14 m × 0.20 mm), para la separación de los compuestos en función de su peso molecular.
- Canal 2: Stabilwax (10 m × 0.50 mm), para la separación de los compuestos en función de su polaridad.

- Canal 3: PoraPlot Q (8 m × 0.32 mm), con precolumna Plot Q (1 m). Este canal está configurado para el análisis de compuestos oxigenados (MeOH, DME, CO<sub>2</sub>).
- Canal 4: Plot Molecular Sieve 5 A (10 m × 0.12 mm), con precolumna Plot U (3 m × 0.30 mm). Este canal está configurado para el análisis de gases permanentes (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>).

Los canales analíticos 3 y 4 disponen además de un sistema de reflujo automático que permite la programación e inversión de flujos para la eliminación de compuestos no deseados. Se emplea para que ciertos compuestos no alcancen tanto la columna analítica como el detector, de manera que se mantengan limpios y se reduzca el tiempo de análisis. Los canales analíticos 1 y 2 están acoplados mediante una válvula de tres vías al espectrómetro de masas Agilent 5975 inert MSD, para la identificación de los productos previamente separados, en función de su peso molecular (Canal 1) o su polaridad (Canal 2), según la columna a la que se conecta.

### GC Varian 6890

Está provisto de un detector de ionización de llama (FID) que separa hidrocarburos de una relación de área/masa constante.

### MicroGC Varian CP-4900:

El análisis en continuo de la corriente de salida del reactor (diluida en He), se realiza mediante un micro-cromatógrafo de gases, microGC Varian CP-4900, constituido por cuatro módulos de cromatografía con detectores TCD, y con las columnas:

- Tamiz molecular (MS-5) (10 m): Es la primera columna donde se separan los compuestos más ligeros (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y CO).
- Porapak Q (PPQ) (10 m): Separa productos ligeros (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, etileno, etano, agua, propileno, propano, clorometano, MeOH, DME, butanos y butenos).
- 5CB (CPSIL) (8 m): Separa la fracción C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub> y compuestos clorados como el cloropropano y clorobutano.
- Alúmina (10 m): Separa específicamente la fracción C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>.

### GC Varian 3900

Está provisto de una válvula de muestreo, un inyector, una columna y un detector de ionización de llama (FID). La columna utilizada ha sido una HP pona de 50 m de longitud, 0.2 mm de diámetro interno y espesor de 0.5  $\mu\text{m}$ .

### MicroGC Agilent CP-490

Dispone de cuatro módulos de análisis con detectores TCD:

- Tamiz molecular (MS-5), columna de 10 m para separar productos muy ligeros ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , y  $\text{CO}$ ).
- Porapak Q (PPQ), columna de 10 m que separa productos ligeros de reacción ( $\text{CO}_2$ , metano, etano, etileno, propano, propileno, agua, metanol, butanos y butenos) incluyendo el DME no reaccionado.
- Alúmina, columna de 10 m que separa las fracciones de hidrocarburos  $\text{C}_4$  y  $\text{C}_5$ .
- 5CB (CPSIL), columna de 8 m que separa las fracciones de hidrocarburos pesados entre  $\text{C}_5$  hasta  $\text{C}_{11}$ .

### MicroGC-MS Agilent 5975B MSD

El equipo dispone de cuatro módulos cromatográficos, que incluyen: (i) microinyector de reflujo, con volumen de inyección variable; (ii) columna capilar, y; (iii) detector TCD. Las columnas son:

- Canal 1. OV-1 (14 m  $\times$  0.20 mm): separación de los compuestos en función de su peso molecular.
- Canal 2. Stabilwax (10 m  $\times$  0.50 mm): separación de los compuestos en función de su polaridad.
- Canal 3. PoraPlot Q (8 m  $\times$  0.32 mm), con precolumna Plot Q (1 m): para el análisis de compuestos ligeros ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , etileno, etano, agua, propileno, propano, clorometano, MeOH, DME, butanos y butenos).
- Canal 4. Plot Molecular Sieve 5 A (10 m  $\times$  0.12 mm), con precolumna Plot U (3 m  $\times$  0.30 mm): para el análisis de gases permanentes ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}$ ).



Los canales analíticos 1 y 2 están acoplados mediante una válvula de cuatro vías al espectrómetro de masas Agilent 5975 inert MSD, que permite la identificación de los productos previamente separados, en función de su peso molecular (Canal 1) o de su polaridad (Canal 2), en función de la columna a la que se conecte. Por lo que permite trabajar en modo A (Canal 1-MS) o en modo B (Canal 2-MS).

#### GCxGC-MS Agilent 7890A, Agilent 5975

Está provisto por un espectrómetro de masas Agilent Technologies 5975C inert XL acoplado en línea a un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A. Tiene la posibilidad de analizar tanto líquidos como gases y está compuesto por los siguientes componentes:

- Agilent Technologies 7683B series Autosampler, con capacidad de analizar 8 muestras y provisto con una jeringa de 10  $\mu$ L.
- Un inyector Split/splitless.
- Dos columnas capilares en línea:
  - Una columna no polar DB-5 ms J&W 122-5532 (longitud, 30 m; diámetro interno, 0.25 mm).
  - Una columna polar TRB-50 HT (longitud, 6 m; diámetro interno, 0.25 mm).
- Detector de ionización de llama (FID).
- Controlador de presión electrónico (CPE).
- Tarjeta de control.

#### GC-MS QP2010S ShimadzuShimadz

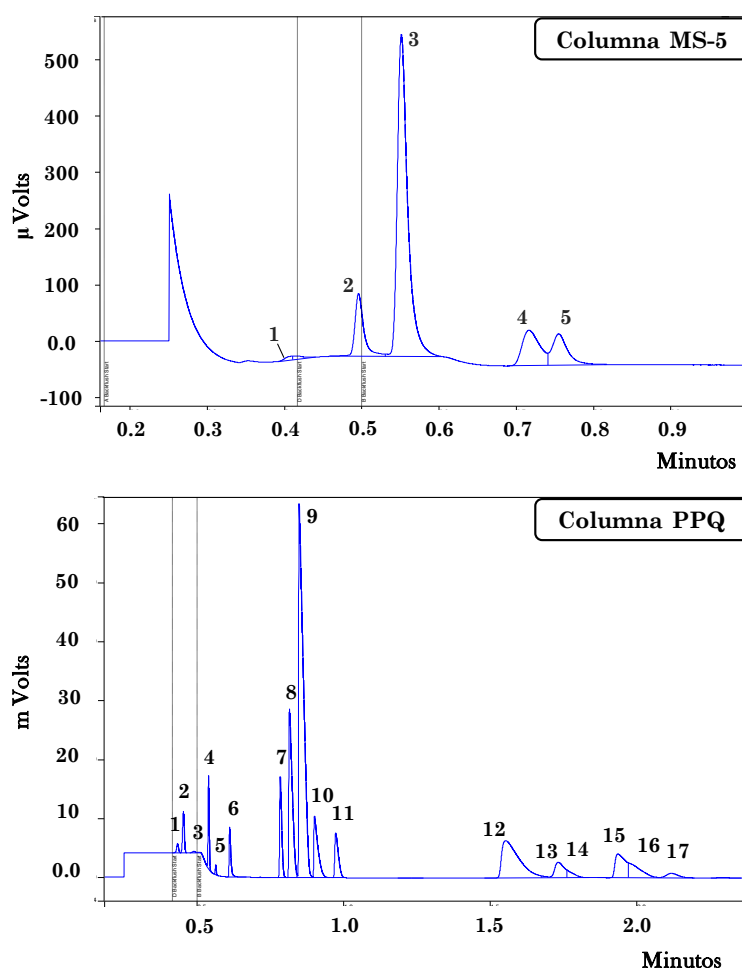
El cromatógrafo/espectrómetro dispone de una columna DB1-MS cuyas especificaciones son: 340 °C de temperatura máxima, 60 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25  $\mu$ m de espesor de relleno, que separa los componentes en base a su peso molecular.

## C.2. CROMATOGRAMAS

A modo de ejemplo se muestran cromatogramas y tiempos de retención de productos de dos procesos estudiados, CTO y DTO.

### *Proceso CTO*

Los resultados de la Figura C.1. corresponden a los cromatogramas obtenidos en cada una de las columnas del microGC Varian CP-4900 en un experimento del proceso CTO. En la Tabla C.1 se han relacionado los componentes cuantificados con cada columna y los tiempos de retención característicos.



**Figura C.1.** Cromatogramas típicos en el proceso CTO, correspondientes a las diferentes columnas del microGC Varian CP-4900.

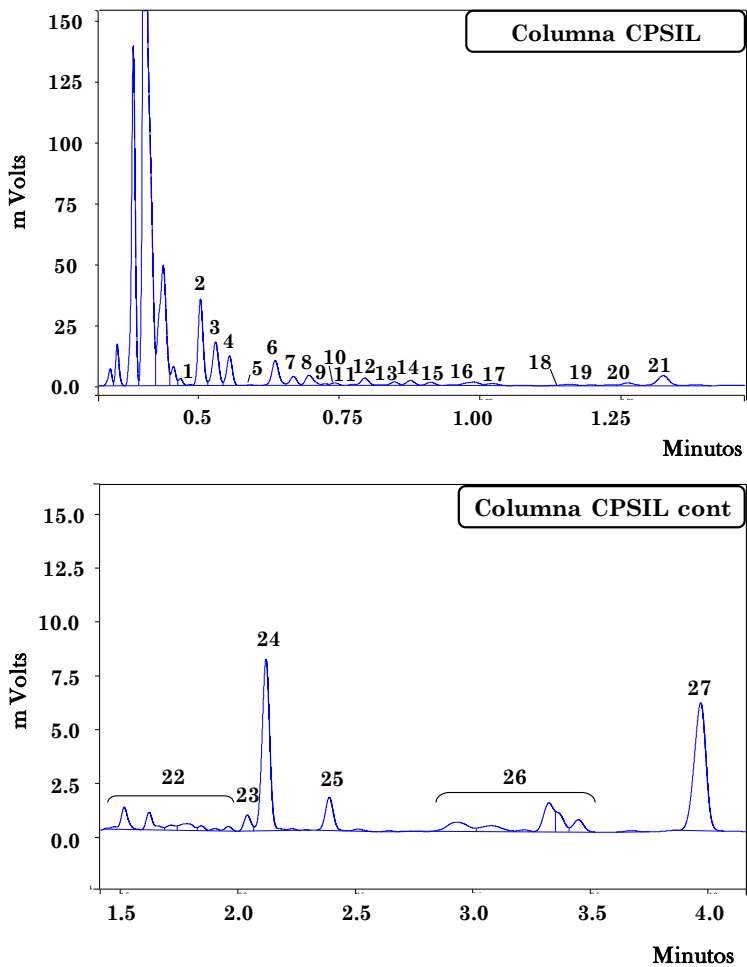


Figura C.1. Continuación.

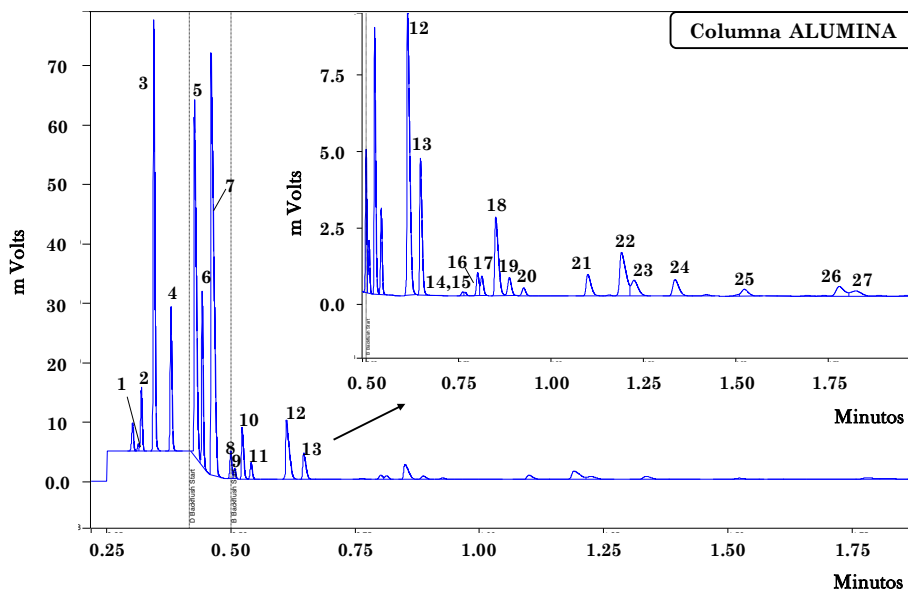


Figura C.1. Continuación.

**Tabla C.1.** Compuestos cuantificados en el proceso CTO en cada columna cromatográfica y tiempos de retención correspondientes.

Columna	Número	Compuesto	t retención (min)
MS-5	1	Hidrógeno	0.418
	2	Oxígeno	0.497
	3	Nitrógeno	0.551
	4	Metano	0.718
	5	CO	0.746
PPQ	1	Aire + CO	0.448
	2	Metano	0.452
	3	CO <sub>2</sub>	0.488
	4	Etileno	0.534
	5	Etano	0.562
	6	H <sub>2</sub> O	0.601
	7	Propileno	0.780
	8	Propano	0.818
	9	Clorometano	0.835
	10	MeOH	0.910
	11	DME	0.985
	12	iso-butano	1.641
	23	iso-buteno	1.775
	14	1-buteno	1.792
	15	n-butano	1.951
	16	2-trans-buteno + cloroetanc	2.030
	17	cis-2-buteno	2.116

Tabla C.1. Continuación.

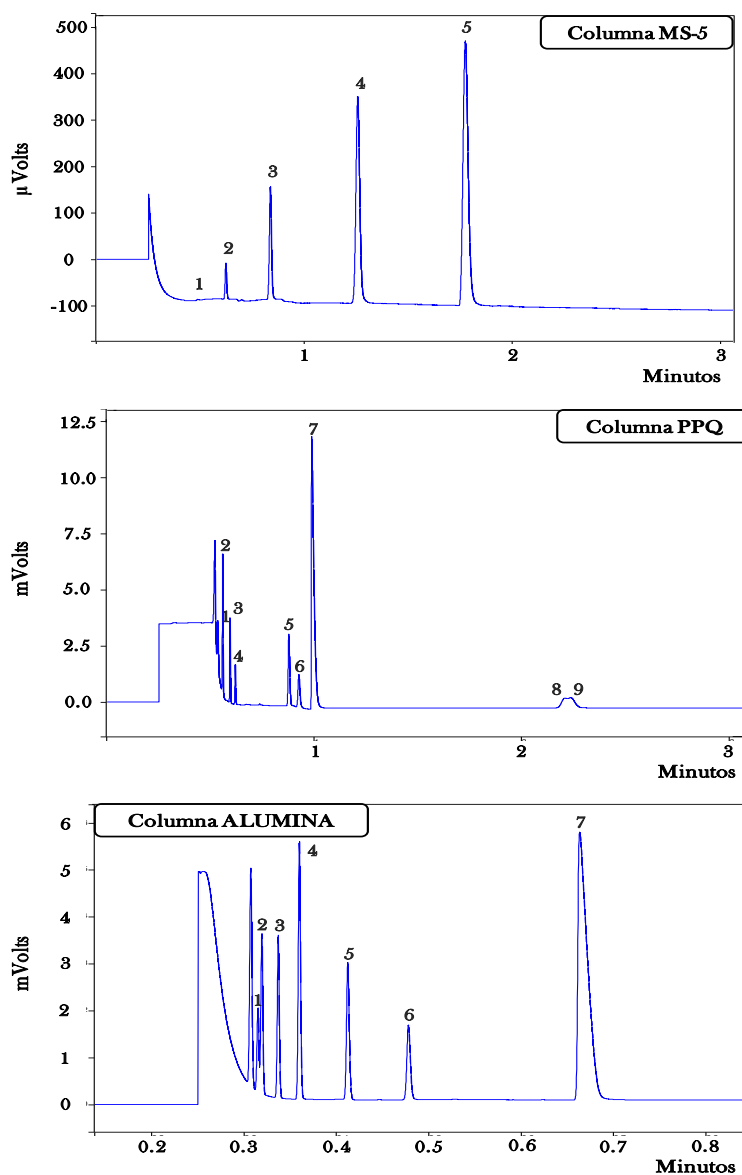
Columna	Número	Compuesto	t retención (min)
CPSIL	1	3-metil-buteno	0.470
	2	iso-pentano	0.504
	3	n-pentano + cloropropano	0.534
	4	2-metil-2-buteno	0.555
	5	ciclopenteno	0.590
	6	2-metil-pentano	0.637
	7	3-metil-pentano	0.650
	8	n-hexano	0.701
	9	2,3-dimetilbuteno	0.724
	10	3-metil, 2-penteno	0.772
	11	1-metil, 2-penteno	0.793
	12	metilciclopentano	0.812
	13	1-metil, ciclopenteno	0.845
	14	Benceno	0.872
	15	2-metil, hexano	0.894
	16	n-heptano	0.964
	17	2,4-dimetil, 1-penteno	1.020
	18	1,2-dimetil,trans, ciclopentano	1.115
	19	3-metil, hexano	1.690
	20	metilciclohexano	1.259
	21	Touleno	1.319
	22	C <sub>7</sub>	
	23	etilbenceno	2.026
	24	p-xileno + m-xileno	2.107
	25	o-xileno + m-xileno	2.372
	26	C <sub>9</sub>	
	27	C <sub>10</sub>	3.947

**Tabla C.1.** Continuación.

Columna	Número	Compuesto	t retención (min)
	1	Etano	0.313
	2	Etileno	0.322
	3	Propano	0.351
	4	Propileno	0.388
	5	i-butano	0.444
	6	n-butano	0.456
	7	Clorometano	0.474
	8	trans, 2-buteno	0.498
	9	1-buteno	0.520
	10	iso-buteno	0.546
	11	cis-buteno	0.567
	12	isopentano	0.662
	13	n-pentano	0.702
ALUMINA	14	3-metil 1-1buteno	0.767
	15	1-buteno	0.772
	16	Cloroetano	0.778
	17	cis-2-buteno	0.781
	18	trans-2-buteno	0.825
	19	2-metil-2-buteno	0.875
	20	ciclopenteno	0.902
	21	3-metil-pentano	1.112
	22	2-metil-pentano	1.239
	23	metilciclopentano	1.242
	24	n-hexano	1.265
	25	2,3-dimetil-1-buteno	1.520
	26	3-metil-2-penteno	1.760
	27	1-metil-ciclopenteno	1.780

*Proceso DTO*

En la Figura C.2 se muestran cromatogramas típicos del proceso DTO para cada columna y en la Tabla C.2 los correspondientes productos cuantificados y sus tiempos de retención.



**Figura C.2** Cromatogramas típicos en el proceso DTO, correspondientes a las diferentes columnas del microGC Agilent CP-490.



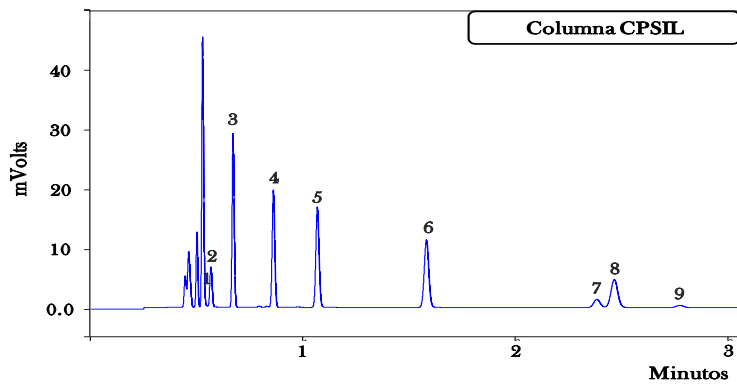


Figura C.2 Continuación.

**Tabla C.2.** Compuestos cuantificados en el proceso DTO en cada columna cromatográfica y tiempos de retención correspondientes.

Columna	Número	Compuesto	t retención (min)
MS-5	1	Hidrógeno	
	2	Oxígeno	
	3	Nitrógeno	
	4	Metano	1.242
	5	CO	1.849
PPQ	1	Metano	
	2	CO <sub>2</sub>	
	3	Etileno	0.592
	4	Etano	0.617
	5	Propileno	0.872
	6	Propano	0.921
	7	MeOH	0.980
	8	2-trans-buteno	
	9	cis-2-buteno	
ALUMINA	1	Etano	
	2	Etileno	
	3	Propano	
	4	Propileno	
	5	n-butano	0.392
	6	2-trans-buteno	0.473
	7	iso-pentano	
CPSIL	1	iso-pentano	0.555
	2	n-pentano	0.568
	3	C <sub>5</sub>	
	4	C <sub>6</sub>	
	5	Benceno	1.071
	6	Tolueno	1.581
	7	m-xileno	
	8	p-xileno	
	9	o-xileno	



