



**CONVERSIÓN CATALÍTICA DE 2-PROPANOL A HIDROCARBUROS
SOBRE UN CATALIZADOR TIPO ZEOLITA ZSM-5.**

JOHANN HUMBERTO PEÑUELA MUÑOZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008



**CONVERSIÓN CATALÍTICA DE 2-PROPANOL A HIDROCARBUROS
SOBRE UN CATALIZADOR TIPO ZEOLITA ZSM-5.**

JOHANN HUMBERTO PEÑUELA MUÑOZ

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico.**

Director

MARK T. HOLTZAPPLE Ph.D

Texas A&M University

Lectora

Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE

Universidad Industrial de Santander

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

A mi padre, que desde el cielo siempre me brindo las fuerzas
para afrontar los retos del diario vivir.

A mi madre, por ser el motor de estos logros, su incondicional
apoyo y su interminable sabiduría me guiaron siempre por el
camino que lleva a ser una gran persona y un excelente
profesional.

A mi familia, por ser el empuje para lograr las metas y objetivos
que siempre me propuse.

A mis amigos de la universidad, por su amistad y compañía, sin ellos
habría sido imposible conseguir este importante logro, por las largas
jornadas de estudio y los momentos inolvidables, en especial a Dianita,
quien se robo un pedacito de mi corazón.

Johann Humberto Peñuela Muñoz.

AGRADECIMIENTOS.

Deseo expresar mi más sincera gratitud al Doctor Mark Holtzapple por darme la oportunidad de vivir esta experiencia, por ser siempre mi guía y por apoyar y valorar mi capacidad de trabajo.

A los Doctores Kenneth Hall y Rayford Anthony por sus constantes consejos y sugerencias, su experiencia y conocimiento se convirtieron en una luz que me guio en el desarrollo de la investigación.

A la Doctora Sonia Giraldo, por colaborarme en la tarea de lectora, y su apoyo en la finalización de este trabajo de grado.

A mis compañeros de grupo, Doctor Cesar Granda, Rocío Sierra y Doctor Jubo Zhang, que en los momentos difíciles de esta investigación siempre estuvieron presentes con valiosos aportes y un gran apoyo anímico, además de ser incondicionales amigos.

Un agradecimiento especial a mis compañeros de oficina, a los ingenieros Diego Cristancho e Iván Mantilla por convertirse en un gran soporte y por brindarme su más entera amistad.

A los encargados del laboratorio de operaciones unitarias de TAMU, Randy Marek y Jerry Bradshaw, por su apoyo en el conocimiento, manejo y mantenimiento de la unidad de operación.

A los departamentos de Ingeniería Química de Texas A&M University y de la Universidad Industrial de Santander, los cuales mediante su mutuo convenio me brindaron la posibilidad de realizar una pasantía investigativa, experiencia que me deja innumerables conocimientos y sobretodo amigos.

CONTENIDO.

INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	3
1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO MIXALCO.	3
1.2. TRANSFORMACIÓN DE COMPUESTOS OXIGENADOS A HIDROCARBUROS.	4
1.3 SELECTIVIDAD DE FORMA EN ZEOLITAS	5
1.4. MECANISMOS DE REACCIÓN.	6
1.5. CINÉTICA DE LA REACCIÓN.	8
1.6. DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR.	9
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	11
3. RESULTADOS Y DISCUSION.	15
3.1. TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE 2-PROPANOL A HIDROCARBUROS.	15
3.1.1. DISTRIBUCIÓN TÍPICA DEL PRODUCTO.	15
3.1.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA.	19
3.1.3 EFECTO DE LA VELOCIDAD ESPACIAL.	22
3.2. COMPARACIÓN DE LOS PRODUCTOS CON LA DISTRIBUCIÓN NORMAL DE UNA GASOLINA CONVENCIONAL.	24
4. CONCLUSIONES	26
5. RECOMENDACIONES.	27
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	28

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama del proceso MixAlco.	3
Figura 2. Esquema de la estructura de poro de la zeolita ZSM-5.	5
Figura 3. Esquema general de la transformación de metanol a hidrocarburos.	6
Figura 4. Mecanismo de la piscina de hidrocarburos propuesto por Kolboe.	7
Figura 5. Reactor tubular de lecho fijo utilizado para la conversión de 2-propanol a hidrocarburos.	13
Figura 6. Esquema del sistema de reacción para la conversión de 2-propanol a hidrocarburos.	14
Figura 7. Distribución típica de los productos de la transformación de 2-propanol sobre un catalizador tipo zeolita ZSM-5. $T = 329\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0\text{ psig}$, $\text{WHSV} = 1\text{ h}^{-1}$.	15
Figura 8. Perfil típico de temperatura durante la reacción, en función del tiempo (t [min]) en corriente. $\text{WHSV} = 1\text{ h}^{-1}$.	17
Figura 9. Esquema de reacción propuesto para la transformación de 2-propanol a hidrocarburos sobre un catalizador de tipo zeolita ZSM-5.	17
Figura 10. Distribución detallada de los productos de la transformación de 2-propanol sobre un catalizador tipo zeolita ZSM-5. $T = 329\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0\text{ psig}$, $\text{WHSV} = 1\text{ h}^{-1}$.	18
Figura 11. Variación de la distribución de productos con la temperatura en la transformación de 2-propanol sobre un catalizador de tipo zeolita ZSM-5. $\text{WHSV} = 1\text{ h}^{-1}$.	20
Figura 12. Variación de la distribución de productos con la temperatura en la transformación de 2-propanol sobre un catalizador de tipo zeolita ZSM-5. $\text{WHSV} = 1\text{ h}^{-1}$.	20
Figura 13. Variación de la distribución de productos con la velocidad espacial másica en la transformación de 2-propanol sobre un catalizador de tipo zeolita ZSM-5. $T = 329\text{ }^{\circ}\text{C}$.	22

Figura 14. Variación de la distribución de productos con la velocidad espacial másica en la transformación de 2-propanol sobre un catalizador de tipo zeolita ZSM-5.

T = 329 °C.

22

Figura 15. Perfil de temperatura (blanco) en el reactor en estado estable. Flujo de N₂ = 81.41 cm³/min, Flujo de 2-propanol = 6.2 mL/h. Velocidad Espacial Másica = 1 h⁻¹. 32

LISTA DE TABLAS.

Tabla 1. Condiciones de reacción de cada una de las muestras colectadas.	12
Tabla 2. Distribución de aromáticos en la transformación de 2-propanol a hidrocarburos. $T = 329\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0\text{ psig}$, $\text{WHSV} = 1\text{ h}^{-1}$.	19
Tabla 3. Comparación de la composición de una gasolina convencional y cada una de las muestras colectadas y analizadas	24

LISTA DE ANEXOS.

Anexo 1. Deshidratación de 2-propanol sobre el material de relleno.

32

RESUMEN

TITULO: CONVERSIÓN CATALÍTICA DE 2-PROPANOL A HIDROCARBUROS SOBRE UN CATALIZADOR TIPO ZEOLITA ZSM-5.

AUTOR: JOHANN HUMBERTO PEÑUELA MUÑOZ**.

PALABRAS CLAVES: Zeolita, 2-propanol, MixAlco, Hidrocarburos, Catálisis heterogénea.

En esta investigación se realizó el análisis de la fracción líquida no soluble en agua de los productos de la transformación de 2-propanol a hidrocarburos sobre un catalizador tipo zeolita ZSM-5, mediante cromatografía de gases – espectrometría de masas (GC-MS). Se utilizó el 2-propanol como alimento debido a que es el subproducto principal del proceso MIXALCO, el cual convierte residuos urbanos en una mezcla de alcoholes. La distribución de los productos fue identificada y cuantificada, lo cual permitió sugerir un sencillo mecanismo de reacción basado en el esquema general de la transformación de metanol a hidrocarburos. Se encontró que la fracción principal de los productos corresponde a la comprendida entre C_5 y C_{10} , la cual tiene como componentes mayoritarios a los compuestos aromáticos y alcanos ramificados.

Fue analizado el efecto de la temperatura y la velocidad espacial sobre la distribución de los productos, observándose un incremento en la producción de compuestos aromáticos a altas temperaturas y a condiciones moderadas de velocidad espacial másica. Este fenómeno es consecuencia del favorecimiento en la producción de olefinas ligeras, las cuales por reacciones de oligomerización se transforman en compuestos bencénicos.

Paralelamente se seleccionó una muestra representativa de composición similar a la de la gasolina convencional, con el objetivo de encontrar las condiciones de operación adecuadas para la producción de combustibles de alto poder energético.

* Proyecto de Grado desarrollado en Texas A&M University, College Station, TX, USA.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Mark T. Holtzapple, Lectora: Sonia Azucena Giraldo Duarte.

ABSTRACT

TITLE: CATALYTIC CONVERSION OF 2-PROPANOL INTO HYDROCARBONS OVER A ZSM-5 ZEOLITE CATALYST^{*}.

AUTHOR: JOHANN HUMBERTO PEÑUELA MUÑOZ^{**}.

KEYWORDS: Zeolite, 2-propanol, MixAlco, Hydrocarbons, Heterogeneous catalysis.

The analysis of the liquid organic fraction products of the transformation of 2-propanol into hydrocarbons over ZSM-5 zeolite catalyst was carried out using the GC-MS analytical method. The secondary alcohol 2-propanol was used as feedstock because it is the main by-product of the MIXALCO process, which converts urban residues into an alcohols mixture. The product distribution was identified and quantified, and a simple reaction mechanism was proposed, based in the general mechanism of the methanol to hydrocarbons reaction. The principal fraction of the products corresponds to C₅ – C₁₀ hydrocarbon range, and the major compounds are the aromatics and branched alkanes.

The effects of key variables of the process such as temperature and space velocity on the product distribution were also analyzed, showing an increase in the aromatics production at high temperatures and moderated space velocity conditions. This phenomena occurs because an increment in the light olefins yield, which by oligomerization reactions are transformed into aromatics compounds.

Additionally, a representative sample of the process with a similar composition to the common gasoline was selected, to find the suitable operation conditions for the production of high calorific power fuels.

^{*} Undergraduate thesis work developed at Texas A&M University, College Station, TX, US.

^{**} Faculty of Physiochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Mark T. Holtzaple, Reader: Sonia Azucena Giraldo Duarte

INTRODUCCIÓN

El exceso en el consumo de los recursos petroquímicos ha generado una cantidad significativa de problemas críticos relacionados con la demanda de combustibles, los cuales pueden llevar hacia una crisis energética de escala global. Dentro de los esfuerzos para contrarrestar este efecto se han realizado investigaciones sobre la producción de hidrocarburos a partir de carbón y gas natural, particularmente en el desarrollo de procesos para la conversión de carbón a gasolina. Los procesos Bergius y Fischer-Tropsch han sido utilizados comercialmente en la producción de gasolina a partir de carbón, en ellos los hidrocarburos producidos están en un rango que comprende desde el metano hasta compuestos de alto peso molecular, además son producidas grandes cantidades de compuestos oxigenados, los cuales empobrecen la calidad de la gasolina y hacen necesaria la implantación de procesos posteriores para lograr la producción final de un combustible estable y de alto índice de octano.

Durante la crisis de los años 1970's y 1980's la producción de combustibles alternativos a los derivados del crudo, tomó gran importancia. El problema fue resuelto por el innovador proceso de Mobil llamado MTG (Metanol a Gasolina)[1]. El proceso MTG convierte el metanol en compuestos constituyentes de la gasolina utilizando ZSM-5, un catalizador de tipo zeolita desarrollado por la misma compañía. A partir del desarrollo de esta tecnología se ha investigado la catálisis de alcoholes y otros compuestos oxigenados sobre esta zeolita y sus correspondientes modificaciones, permitiendo la obtención de combustibles en los cuales la ausencia de componentes nocivos tales como el azufre y el nitrógeno, hacen a la mezcla producida más atractiva desde el punto de vista ambiental y más suave en su trato con el motor.[2-16]

Por otro lado el crecimiento progresivo en el precio de los combustibles fósiles ha hecho que se consideren fuentes de energía alternativas. Entre ellas la biomasa renovable es una de las mejores opciones debido a su atractivo "*económico*". Aunque la biomasa es usada como una fuente directa de

energía, podría ser más racional el transformarla en combustibles de mayor poder calorífico. El proceso MixAlco (Holtzapple, et al., 1997) convierte la biomasa (madera, pasto, desechos animales, lodos, basura, etc.) en una mezcla de alcoholes usados posteriormente como combustibles. El proceso puede utilizar también alimentos de alta productividad como sorgo y caña, los cuales producirán mejores combustibles (alcoholes) en términos de energía neta, que el etanol producido a partir de maíz.

En la actualidad la rentabilidad del proceso MixAlco está basada en la producción de etanol como componente principal para ser utilizado como aditivo a combustibles fósiles. En la variedad de alcoholes producidos sobresale como segundo componente principal el 2-propanol. Un gran número de investigaciones sobre la catálisis de metanol y etanol sobre catalizadores tipo zeolita han sido llevadas a cabo, sin embargo ninguna de estas ha usado el 2-propanol como alimento principal. Por tal razón, el estudio de la conversión de isopropanol a hidrocarburos sobre un catalizador tipo zeolita ZSM-5 se hace necesario, ya que el acoplamiento de este proceso al proceso MixAlco puede dar luz a uno nuevo que ofrezca una mejor rentabilidad global.

Este trabajo fue desarrollado en el grupo de investigación MIXALCO PROCESS, adjunto al departamento de Ingeniería Química de Texas A&M University y bajo el marco del convenio UIS-TAMU.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO MIXALCO.

El proceso MixAlco [17] convierte la biomasa a una mezcla de alcoholes combustibles. En él, los microorganismos transforman la biomasa en sales orgánicas (acetato de calcio), estas sales se secan y convierten mediante un proceso térmico a cetonas (acetona), las cuales posteriormente se hidrogenan y convierten en alcoholes (isopropanol).

La Figura 1 resume el esquema del proceso MixAlco. Este difiere del uso de la hidrólisis ácida de biomasa para la producción de etanol, ya que en él la biomasa se mezcla con una fuente de nutrientes (desechos, lodos) en una relación de 80% a 20%. El proceso posee cuatro fases características: pre tratamiento y fermentación, secado, tratamiento térmico de las sales orgánicas e hidrogenación.



Figura 1. Diagrama del proceso MixAlco.

Durante la fase de pre tratamiento, la biomasa y carbonato de calcio se mezclan y almacenan en una gran pila. El aire se hace pasar hacia arriba a través de la pila, mientras el agua la atraviesa en forma de chorro en dirección contraria al aire. La combinación del aire y la cal remueve lignina de la biomasa reduciendo el pH y permitiéndole ser fácilmente digerible. La pila es entonces inoculada con microorganismos de ambientes salinos. Los microorganismos digieren la biomasa formando ácidos carboxílicos conocidos

como ácidos grasos volátiles (VFAs) tales como el acético, propiónico, y butírico. Los VFAs se combinan con el carbonato de calcio para formar sales de carboxilato que son extraídas de la pila junto con el agua.

Las sales de carboxilato se secan y posteriormente se convierten térmicamente a carbonato de calcio y cetonas (p.e. acetona, metil etil cetona y dietil cetona). Una porción del carbonato de calcio se convierte a cal mientras el remanente se devuelve a la pila como agente neutralizador. Las cetonas se hidrogenan y producen los alcoholes correspondientes (p.e. isopropanol, butanol y pentanol). El uso de una gran variedad de materia prima (biomasa), la ausencia de condiciones antisépticas de procesamiento y la facilidad de utilizar equipos económicos son algunas de las ventajas de este proceso.

1.2. TRANSFORMACIÓN DE COMPUESTOS OXIGENADOS A HIDROCARBUROS.

Aunque los combustibles como la gasolina y el diesel han sido históricamente derivados del crudo, siempre se ha deseado encontrar una manera de producirlos a partir de otras fuentes. El proceso MTG investigado por Mobil en 1970, convertía el metanol a los constituyentes de la gasolina usando el catalizador ZSM-5. Las reacciones del metanol sobre un catalizador de zeolita altamente selectivo, hacían posible la síntesis de gasolina de alta calidad e índice de octano. En el corazón del proceso MTG yace la zeolita ZSM-5, uno de los catalizadores más versátiles encontrados hasta el momento, con una alta relación de sílice/alúmina. La sustitución de un ion de aluminio (carga +3) por uno de sílice (carga +4), requiere la presencia adicional de un protón, este protón adicional le da a la zeolita un alto nivel de acidez, la cual es causa directa de su actividad.

La zeolita ZSM-5 es un material altamente poroso y tiene dos tipos de canales de poros, ambos compuestos por anillos de 10 oxígenos. El primero de estos canales es recto y su área seccional es elíptica, la segunda clase de canal sigue un patrón zigzag y presenta un área seccional circular (Figura 2).

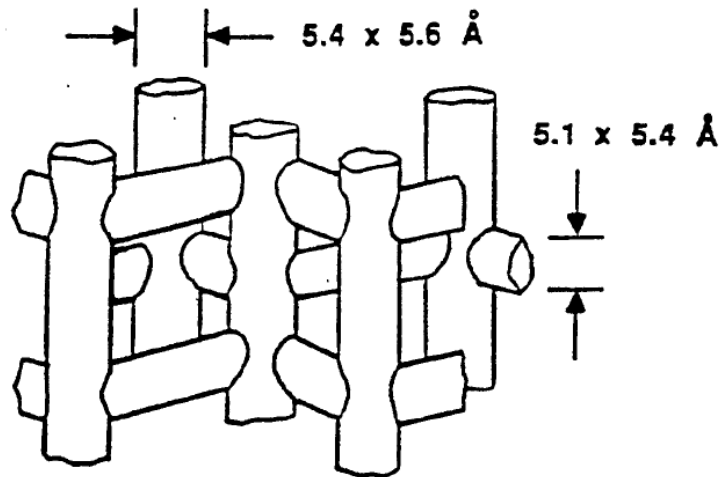


Figura 2. Esquema de la estructura de poro de la zeolita ZSM-5.

Dentro del proceso MTG (Metanol a Gasolina) es ésta estructura de poro, creada por los anillos de 10 oxígenos, junto con los canales distribuidos en forma de zigzag la que permite la formación de los compuestos característicos de la gasolina. Una zeolita con anillos de 8 oxígenos no producirá compuestos con 6 o más átomos de carbono en su estructura, debido a que las moléculas de este tamaño no caben dentro de los pequeños poros de ésta; mientras que una zeolita con anillos de 12 oxígenos producirá grandes cantidades de C11 y C12, los cuales son compuestos indeseables dentro de la mezcla combustible que forma la gasolina.

1.3 SELECTIVIDAD DE FORMA EN ZEOLITAS

La selectividad de forma usando zeolitas está basada en la ubicación de sitios activos en el sistema intracrystalino de poro, el cual es muy uniforme en una o más dimensiones discretas. Debido a lo anterior, dicha selectividad puede ser alcanzada por factores geométricos y diferencias en velocidades de difusión. Puede ser dividida en varias clases:

- Selectividad al reactivo: La selectividad a los reactivos o carga ocurre cuando algunas de las moléculas dentro de la mezcla de reactivos son

muy grandes para difundirse libremente dentro del volumen intracrystalino de la zeolita debido a restricciones en la difusión, absorción o desorción selectiva o a efectos de tipo tamiz molecular.

- Selectividad al producto: Ocurre cuando los productos de la reacción formados dentro de los poros del catalizador son muy grandes para difundirse a la superficie exterior del mismo.
- Selectividad al estado de transición restringido: Ocurre cuando restricciones en la configuración local previenen o limitan la formación de un estado de transición dado.
- Control de tráfico molecular: Esto ha llevado a proponer que las moléculas de los reactivos pueden entrar a la ZSM-5 preferencialmente a través de un conjunto de canales y los productos abandonarla por un conjunto diferente, y de esta forma minimizar los efectos de contra difusión.

1.4. MECANISMOS DE REACCIÓN.

Los principales pasos de reacción en la conversión de metanol a hidrocarburos pueden resumirse mediante el siguiente esquema:

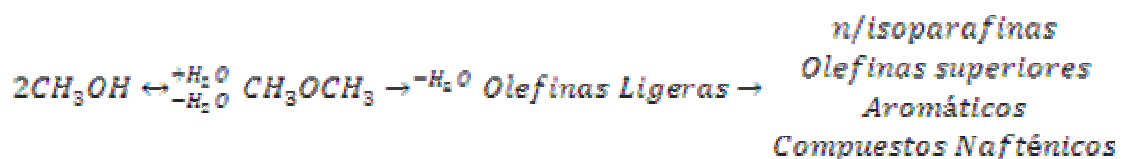


Figura 3. Esquema general de la transformación de metanol a hidrocarburos.

El metanol es primero deshidratado a dimetiléter (DME), la mezcla formada en equilibrio consistente de agua, metanol y DME es posteriormente convertida en olefinas ligeras. En la última fase del esquema, las olefinas ligeras reaccionan mediante mecanismos de transferencia de hidrógeno, alquilación y poli condensación para formar parafinas, aromáticos, compuestos nafténicos y

olefinas más pesadas. Existe un consenso general en cuanto a que el intermedio en la deshidratación de metanol a DME sobre catalizadores sólidos ácidos es una superficie metoxil protonada, la cual es sujeta a un ataque nucleofílico por parte del metanol.

La posterior conversión de olefinas ligeras a parafinas, aromáticos, compuestos nafténicos y olefinas más pesadas, la cual se desarrolla mediante el mecanismo clásico del ion carbenio con transferencia de hidrogeno, es bastante conocida de la química de hidrocarburos en medio ácido. De cualquier manera, el segundo paso en la Figura 3, el cual representa la formación del primer enlace C-C, ha sido el centro de una extensa discusión a través de los años. Algunos de los mecanismos propuestos para la formación del primer enlace C-C, son el mecanismo del oxonio iluro [18], el mecanismo carbeno, el mecanismo carbocatiónico, el mecanismo de radicales libres, el mecanismo de tipo consecutivo.

Ninguno de los mecanismos nombrados anteriormente explica el periodo de inducción cinética observado en la transformación de metanol a hidrocarburos. Este periodo de inducción cinética ocurre después de que se alcanza un equilibrio entre el metanol, DME y agua, y precede a la formación de una gran cantidad de hidrocarburos a partir del metanol y el DME.

Sin embargo existe un mecanismo que soporta este fenómeno, el mecanismo de la piscina de hidrocarburos. El aspecto esencial del mecanismo de la piscina de hidrocarburos [19-21] es que el metanol reacciona con las especies de hidrocarburos en el catalizador para iniciar una secuencia de pasos que llevan a la formación de las olefinas primarias, y a la regeneración de los hidrocarburos originales, dentro de un ciclo catalítico.

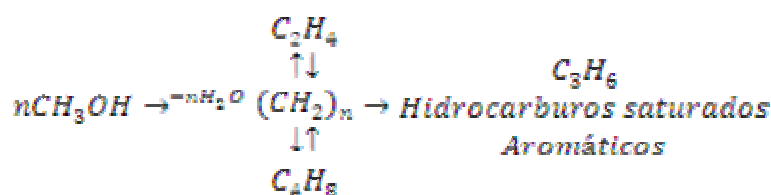


Figura 4. Mecanismo de la piscina de hidrocarburos propuesto por Kolboe.

Este mecanismo predice que la síntesis de las olefinas se lleva a cabo sobre grandes especies orgánicas (centros de reacción orgánicos) a través de una secuencia y pasos de metilación que conllevan a la eliminación de olefinas y a la re inicialización del ciclo catalítico. El centro de reacción orgánico es una plataforma sobre la cual se junta arbitrariamente a los reactivos y desde la cual el producto es removido.

Las reacciones detalladas dentro de este mecanismo, incluyen la alquilación e isomerización de metilbencenos, la homologación, oligomerización, cracking e isomerización de olefinas, y la ciclación y reacciones de transferencia de hidrógeno inherentes en la transformación a aromáticos y alcanos.

1.5. CINÉTICA DE LA REACCIÓN.

Las investigaciones de la cinética relativa a la conversión de metanol a hidrocarburos consideran normalmente a la mezcla de metanol-DME como una sola especie. Esto se justifica por el hecho de que la velocidad de formación del DME es mucho mayor que la de las reacciones subsecuentes.[1, 2, 9, 18, 19, 21, 22]

Basado en la naturaleza auto catalítica de la conversión de metanol sobre la zeolita ZSM-5 Chen y colaboradores [23], aplicaron un modelo cinético que toma en cuenta que la velocidad de desaparición de los compuestos oxigenados es acelerada por su reacción con las olefinas. A bajas conversiones (<50%) la transformación de olefinas a aromáticos puede ser despreciada obteniendo un ajuste razonable, esto significa que el paso auto catalítico es mucho más rápido que el de la formación de las primeras olefinas a partir de los compuestos oxigenados.

A pesar de ser un poco más complejo que el modelo de Chen, el modelo cinético propuesto por Schipper y Krambeck es más apropiado, debido a que su esquema cinético es mucho más cercano al mecanismo real del proceso de metanol a gasolina (MTG). Dentro de los aspectos cinéticos que han sido mayormente enfatizados en la literatura, vale la pena rescatar los siguientes:

- El etileno y el propileno son identificados como los productos primarios presentes en la fase gaseosa.
- Se establece una fase de oligomerización de las olefinas ligeras.
- Se establece una fase de metilación de los productos obtenidos.

Este modelo de Schipper y Krambeck podría presentar un mejor comportamiento cuando su análisis detallado se remita al de cada una de las fracciones obtenidas en la distribución de los productos, y en especial sobre la fracción correspondiente a los componentes de la gasolina.

1.6. DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR.

Las zeolitas ZSM-5 presentan una estructura porosa y uniforme, la cual es la responsable de la selectividad en la transformación de metanol a hidrocarburos en el rango de puntos de ebullición de la gasolina, el proceso MTG.

La razón primordial de la desactivación es la deposición de un residuo de carbón, "*coke*", el cual puede producir el bloqueo de sitios activos, así como también el bloqueo de poros. Esta baja selectividad a la formación de *coke* en la estructura de la zeolita ZSM-5 se debe a restricciones estructurales en las reacciones de formación de los intermedios propios del *coke*.

Fue demostrado que esta deposición de residuo de carbón sobre ZSM-5 ocurre esencialmente sobre su superficie externa y que los sitios activos no son cubiertos por él [24]. Los precursores del *coke* son formados dentro de los poros del catalizador, pero tienen una alta movilidad, esto se explica por la baja densidad de sitios ácidos en la estructura de la zeolita, así que son rápidamente desorbidos a la superficie externa.

Debido al bajo peso molecular del *coke*, este es inestable cuando es sometido a procesos térmicos y de barrido con un gas inerte. Estos tipos de procesos son comunes en la regeneración de catalizadores ZSM-5 por la combustión de este residuo. Una de las consecuencias de la desactivación del catalizador

debido a la deposición de *coke* además de la disminución de la conversión de metanol con el tiempo en corriente, es la evolución de la selectividad.

Los resultados obtenidos en plantas piloto que operan con reactores adiabáticos de lecho fijo son difíciles de interpretar debido a que en ellos se presenta un perfil marcado de temperatura, sin embargo los resultados de la operación en reactores isotérmicos de lecho fijo, muestran que, como una consecuencia de la desactivación, el rendimiento químico de la formación de gasolina disminuye y la producción de olefinas ligeras (productos primarios e intermedios en el esquema de reacción) aumenta.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Se hizo la puesta en marcha de un sistema de reacción para analizar la distribución de los productos de la conversión de 2-propanol a hidrocarburos sobre un catalizador tipo zeolita ZSM-5. Los efectos de la temperatura y la velocidad espacial másica sobre dicha distribución fueron estudiados.

La Figura 6 muestra el sistema de reacción utilizado. El 2-propanol (VWR, 99.8% de pureza) fue alimentado mediante una bomba pistón de infusión (Harvard Apparatus, capacidad 100 mL) y vaporizado a 427 °C antes de entrar al reactor.

Las reacciones catalíticas fueron llevadas a cabo en un reactor tubular de lecho fijo, de acero. Para todos los ensayos se utilizaron 4.84 g. de catalizador extrudados de forma cilíndrica de aproximadamente 1 mm de diámetro por 1–2 mm de longitud. El catalizador utilizado es propiedad intelectual de SYNFUELS International, por lo que sus propiedades y características no pueden describirse en este escrito. El lecho catalítico se empacó dentro del reactor entre dos zonas de alúmina (Merck, Área superficial = 345 – 415 m²/g., Volumen de poro = 0.4 – 0.5 cm³/g.), utilizada como material de relleno, y se ubicó en la zona isotérmica del horno, tal como se muestra en la Figura 5. Se corroboró la existencia de reactividad de la alúmina hacia la deshidratación del alcohol en un experimento previo (Anexo 1).

Todos los experimentos se desarrollaron a una presión de 0 psig. El perfil de temperatura dentro del reactor fue medido por desplazamiento de una termocupla tipo K, y los datos de la temperatura de la reacción reportados fueron los correspondientes a la temperatura máxima dentro del lecho.

Fue determinado el efecto de la velocidad de flujo de alimento, expresada como velocidad espacial másica, y con valores de 0.5, 0.75 y 1 (g_{2-propanol} · g_{catalizador}⁻¹ · h⁻¹), a los que corresponden velocidades de bombeo de 2-propanol en fase líquida de 3.1, 4.65 y 6.2 mL/h respectivamente.

La fracción líquida de los productos obtenidos fue recuperada mediante una trampa de hielo ubicada a la salida del reactor, con la cual se colecta la muestra correspondiente a la producción de una hora de reacción, y que es posteriormente analizada mediante GC-MS. De esta manera se garantiza que la fracción pesada de hidrocarburos se condensa y estabiliza a una temperatura promedio de 3 °C – 5°C.

Tabla 1. Condiciones de reacción de cada una de las muestras colectadas.

Reacción	T (C)	WHSV (h-1)
1	304	1
2	304	0,75
3	304	0,5
4	329	1
5	329	0,75
6	329	0,5
7	366	1
8	366	0,75
9	366	0,5
10	395	1
11	395	0,75
12	395	0,5
13	419	1
14	419	0,75
15	419	0,5

El efluente del reactor fue analizado cuantitativamente con ayuda de un cromatógrafo de gases – espectrómetro de masas (Agilent 6890 con 5973 MS) equipado con un detector FID. Los análisis fueron desarrollados con un volumen de inyección de 0.1 µL (separación 100:1).

Se utilizó una columna HP DHA-1 (102 m x 0.25 mm x 5 µm). El programa de temperatura utilizado para el horno fue:

- Temperatura inicial 5 °C mantenida por 10 minutos.
- Primera rampa de calentamiento con una velocidad de 5 °C/min hasta 50 °C por 10 minutos.

- Segunda rampa con una velocidad de 1.5 °C/min hasta 200 °C, con un tiempo total de 178 minutos.

Debido a la desactivación del catalizador por deposición de residuo de carbón (*coke*) se hizo necesaria la regeneración del mismo. Cada regeneración se realizó después de ciclos de reacción de 3 horas, y el barrido de *coke* se hizo bajo una corriente de aire seco durante 8 horas y a una temperatura de 510 °C. Los efectos asociados a la pérdida de actividad del catalizador después de cada regeneración fueron despreciados[25-32], por lo que no hubo necesidad de cambiar el lecho de catalizador durante el desarrollo de los experimentos.

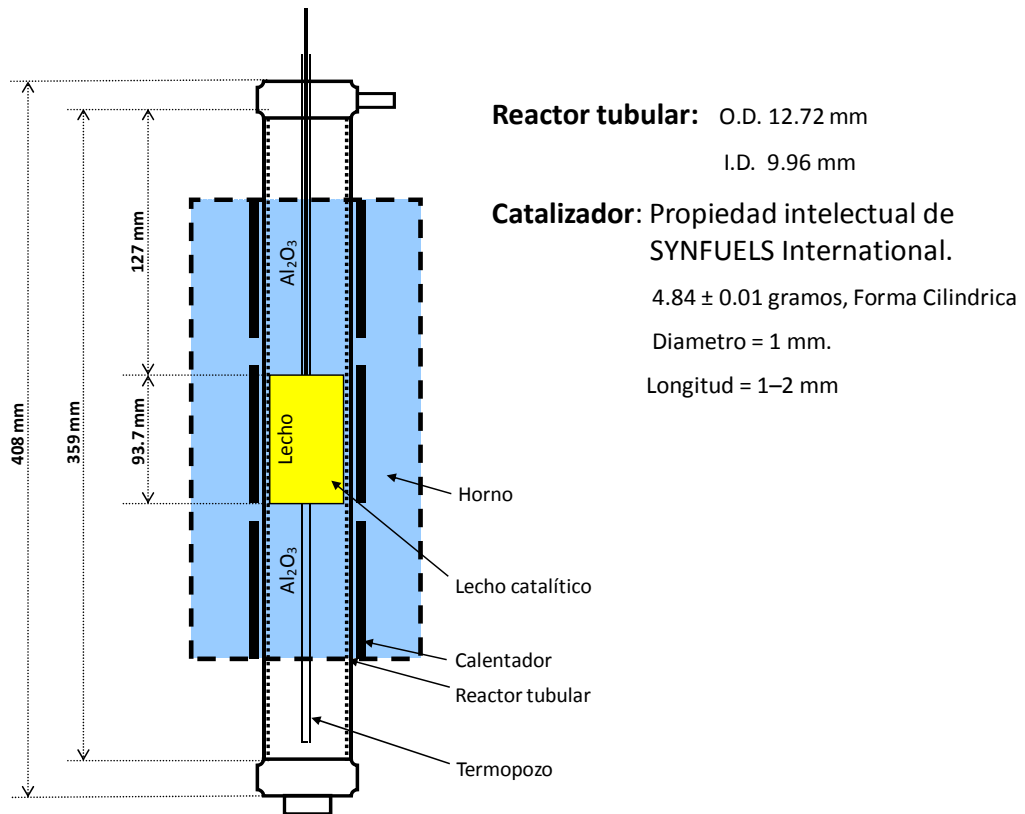


Figura 5. Reactor tubular de lecho fijo utilizado para la conversión de 2-propanol a hidrocarburos.

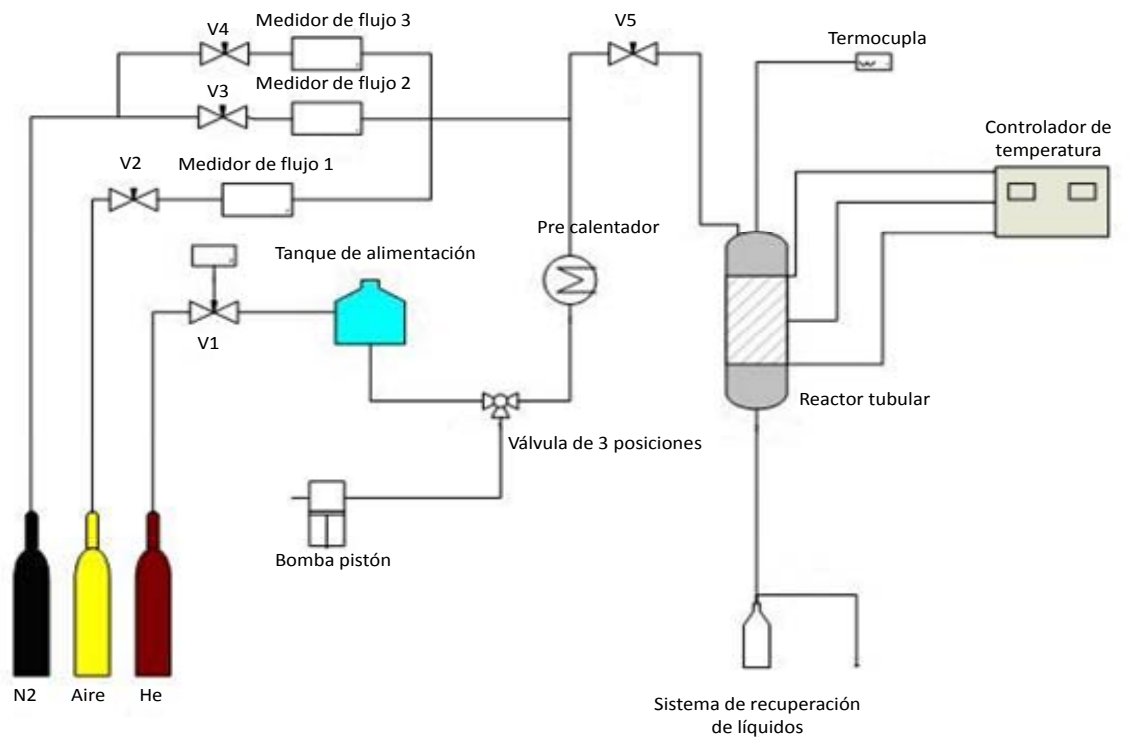


Figura 6. Esquema del sistema de reacción para la conversión de 2-propanol a hidrocarburos.

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

Los efectos sobre la distribución de los productos de variables operativas del proceso tales como la temperatura y la velocidad espacial fueron analizados. Con base en la composición típica de una gasolina convencional, y a partir de las distribuciones de productos obtenidas durante el experimento, se hizo la comparación y selección de una muestra representativa del proceso.

3.1. TRANSFORMACIÓN CATALÍTICA DE 2-PROPANOL A HIDROCARBUROS.

Los hidrocarburos producidos exhiben un amplio rango de pesos moleculares, terminando abruptamente cerca de C_{14} , este límite en la distribución resulta de la selectividad de forma molecular, propiedad particular de las zeolitas.

3.1.1. DISTRIBUCIÓN TÍPICA DEL PRODUCTO.

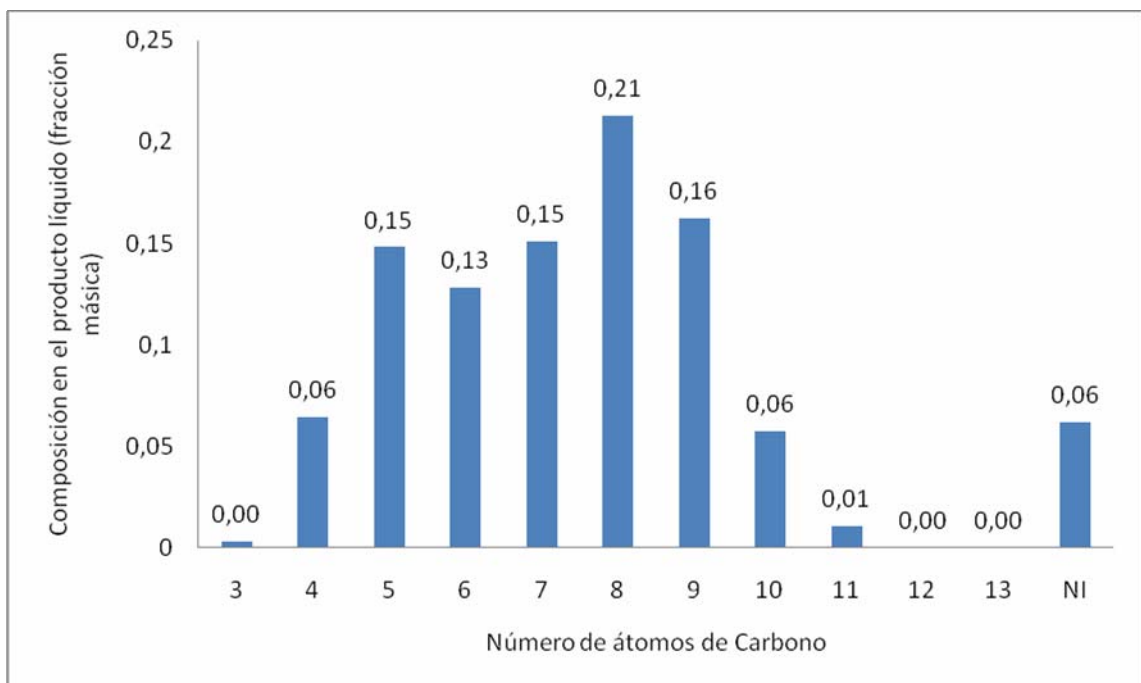


Figura 7. Distribución típica de los productos de la transformación de 2-propanol sobre un catalizador tipo zeolita ZSM-5. $T = 329\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0\text{ psig}$, $WHSV = 1\text{ h}^{-1}$.

La selección de una muestra representativa de este proceso se hizo en base a la comparación de la distribución de productos (ver sección 3.2). Esta distribución depende principalmente de la conversión de la reacción debido a la estructura de la zeolita, y también a restricciones estéricas y procesos secundarios tales como la actividad de transferencia de hidrógeno y a la desactivación del catalizador debido a efectos de deposición de residuos de carbón. Además de estos efectos, hay que tener en cuenta los efectos correspondientes a fenómenos de transferencia de masa y calor asociados a los cambios en la temperatura durante el tiempo de reacción, los cuales afectan la velocidad de reacción, la actividad y selectividad del catalizador

En la distribución típica, los productos principales fueron los compuestos aromáticos, entre los cuales predominan el tolueno, benceno, etilbencenos, dimetilbencenos, metil etilbencenos y trimetilbencenos; además entre los compuestos mayoritarios no aromáticos destacan los metil pentanos y metil butanos. Este conjunto de componentes mayoritarios representa aproximadamente el 70% del producto en base libre de agua.

El análisis de la distribución característica de productos permite sugerir un mecanismo sencillo para la transformación de 2-propanol a hidrocarburos. En una reacción primaria, el alcohol es deshidratado a DIPE sobre la superficie del material de relleno. Se ha reportado que la deshidratación del 2-propanol ocurre principalmente sobre catalizadores ácidos como la alúmina, hacia la formación de propileno [33, 34], y que bajo condiciones de operación similares a las del experimento, la selectividad hacia la formación del DIPE está en un rango de 11% – 24% [33].

En una reacción secundaria, y sobre la superficie del catalizador tipo zeolita ZSM-5, la mezcla en equilibrio formada por 2-propanol, DIPE y agua, es convertida a olefinas ligeras. El paso final de la reacción lleva a la formación de compuestos parafínicos, aromáticos y olefinas más pesadas.

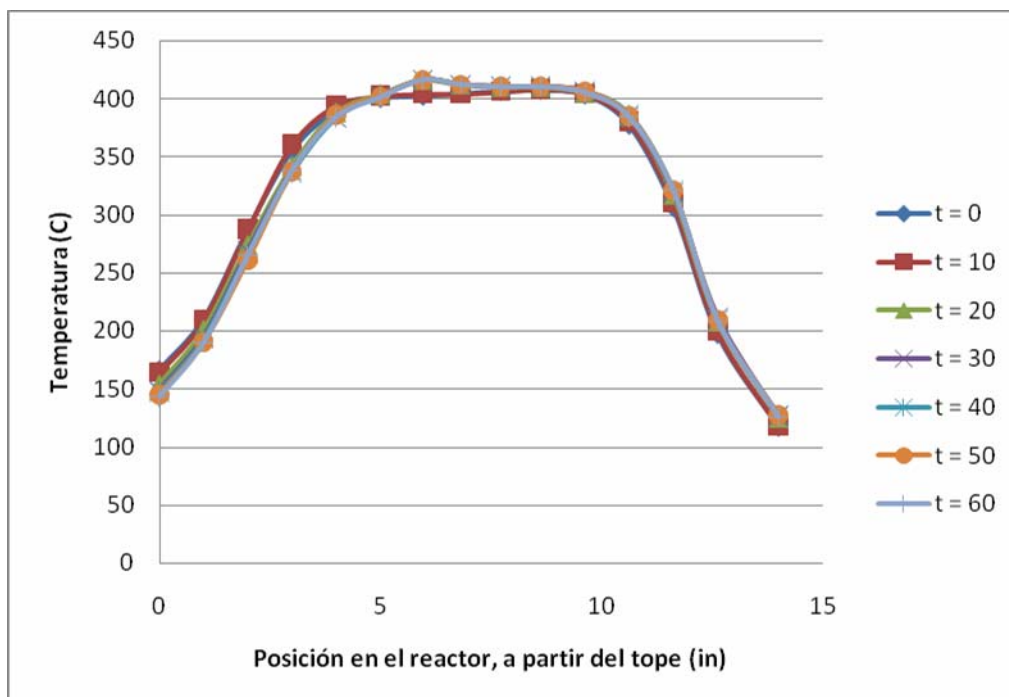


Figura 8. Perfil típico de temperatura durante la reacción, en función del tiempo (t [min]) en corriente. $WHSV = 1 \text{ h}^{-1}$.

Las olefinas ligeras pueden oligomerizarse para formar compuestos en el rango de puntos de ebullición de la gasolina, mientras que estos productos pueden reaccionar de nuevo con el alcohol que no ha reaccionado o con otras olefinas ligeras, para producir componentes adicionales de la gasolina. Se observó que el calor de reacción neto producto de esta secuencia de reacciones sucesivas es negativo debido al notable aumento de la temperatura del lecho (Figura 8).

Esta ruta corresponde de una manera bastante similar al esquema general del mecanismo de la reacción de metanol a olefinas (Figura 3) y el esquema propuesto para la reacción sería el siguiente:

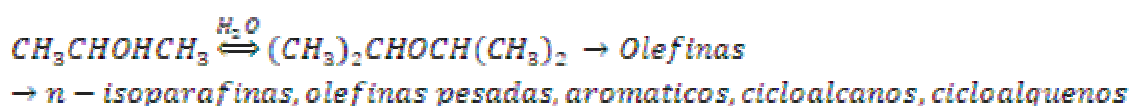


Figura 9. Esquema de reacción propuesto para la transformación de 2-propanol a hidrocarburos sobre un catalizador de tipo zeolita ZSM-5.

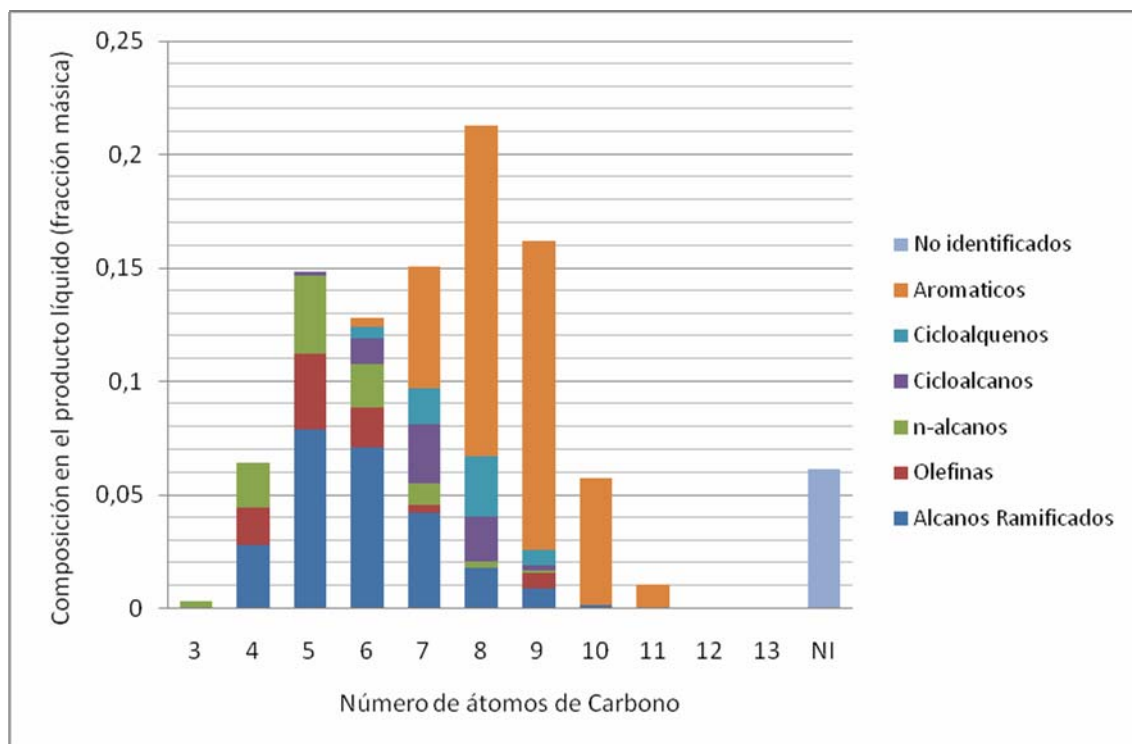


Figura 10. Distribución detallada de los productos de la transformación de 2-propanol sobre un catalizador tipo zeolita ZSM-5. $T = 329\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0\text{ psig}$, $\text{WHSV} = 1\text{ h}^{-1}$.

Como ya se mencionó, el mayor porcentaje de compuestos producidos corresponde a los hidrocarburos aromáticos. La distribución de estos compuestos depende fuertemente del diámetro del poro y de la densidad de sitios ácidos del catalizador. De lo anterior se puede observar que la notable presencia de compuestos bencénicos corresponde a una buena transferencia hídrica de alquenos, cuya consecuencia directa es la formación de alcanos y compuestos aromáticos. Además del punto de corte en la formación de compuestos hidrocarbonados previamente mencionado, la selectividad de forma molecular de la zeolita se manifiesta por sí misma en la distribución de los productos isoméricos. Esta es ilustrada en la Tabla 2, la cual muestra en detalle la distribución de isómeros de la fracción aromática.

Tabla 2. Distribución de aromáticos en la transformación de 2-propanol a hidrocarburos. $T = 329\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0\text{ psig}$, $WHSV = 1\text{ h}^{-1}$.

		Distribución normalizada	Distribución normalizada de isómeros
Benceno		0,44%	
Tolueno		5,37%	
Etilbenceno		2,00%	
Dimetilbencenos			
	1,2	2,34%	18,63%
	1,3	5,93%	47,21%
	1,4	4,29%	34,16%
Trimetilbencenos			
	1,2,3	0,07%	2,03%
	1,2,4	3,15%	91,57%
	1,3,5	0,22%	6,40%
MetilEtilbencenos			
	1,2	0,22%	2,34%
	1,3	5,83%	61,96%
	1,4	3,36%	35,71%

Los resultados de la investigación están en acuerdo de tipo cualitativo con aquellos reportados para la conversión de metanol a hidrocarburos, presentando una distribución de productos en la cual los compuestos en el rango $C_5 - C_{10}$ son los componentes mayoritarios.

3.1.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

En las Figuras 11 y 12 se presentan los resultados correspondientes al efecto de la temperatura sobre la distribución de los productos de la transformación de 2-propanol a hidrocarburos sobre un catalizador tipo zeolita ZSM-5.

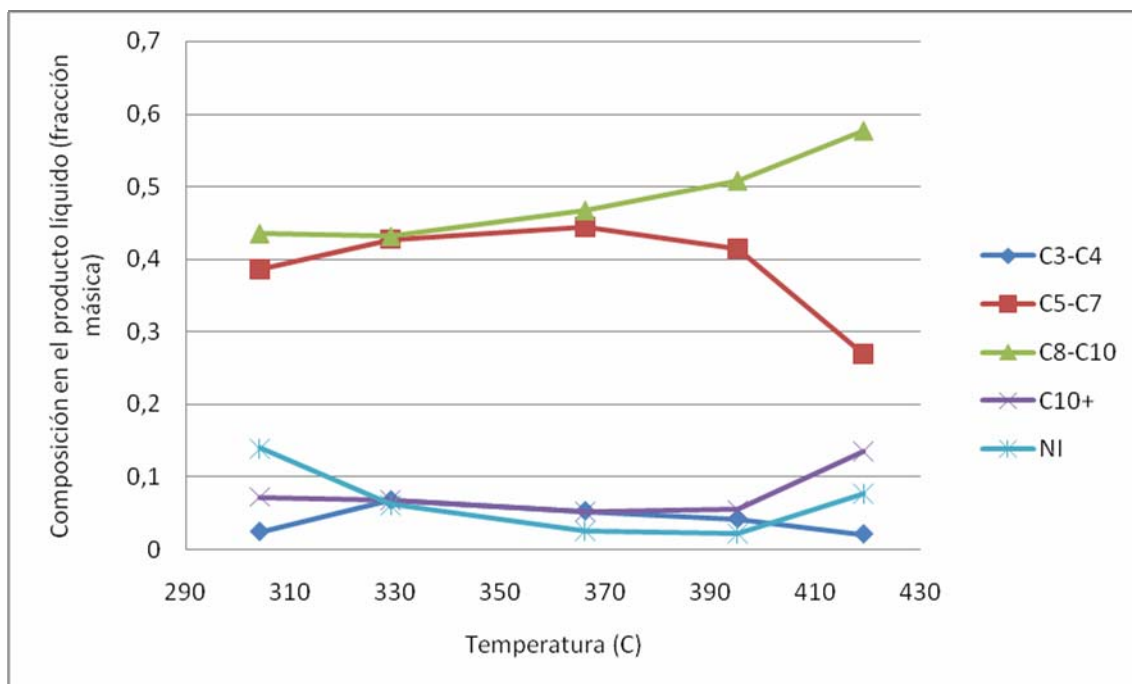


Figura 11. Variación de la distribución de productos con la temperatura en la transformación de 2-propanol sobre un catalizador de tipo zeolita ZSM-5. $WHSV = 1h^{-1}$.

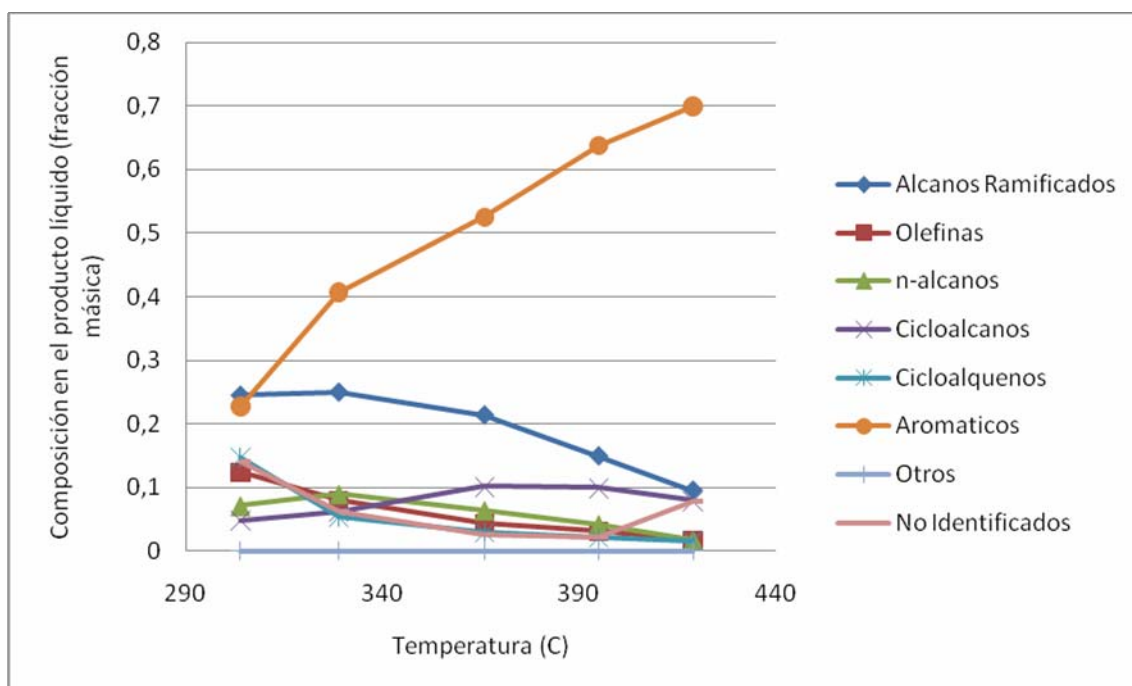


Figura 12. Variación de la distribución de productos con la temperatura en la transformación de 2-propanol sobre un catalizador de tipo zeolita ZSM-5. $WHSV = 1h^{-1}$.

No hay una notable variación en cuanto al efecto de la temperatura sobre la distribución del producto en función del número de carbonos (Figura 11). La tendencia marca que en general la fracción correspondiente a los hidrocarburos dentro del rango de puntos de ebullición de componentes de la gasolina ($C_5 - C_{10}$) es la mayoritaria, ya que representa el 80% de los componentes producidos, seguida por la fracción de compuestos con pesos moleculares mayores a C_{10} y que en su totalidad son compuestos aromáticos. Se nota que al aumentar la temperatura ocurre un incremento en la producción de componentes en el rango de $C_8 - C_{10}$ y C_{10+} , y una disminución en las fracciones menores a C_8 , esto puede presentarse debido al favorecimiento de las reacciones de oligomerización que ocurre a altas temperaturas, y que tienen como componentes de partida olefinas ligeras ubicadas dentro de la fracción de hidrocarburos producidos menores a C_8 . Para que esta apreciación sea cierta, se necesita que el aumento en la temperatura favorezca también la producción de olefinas ligeras, efecto que concuerda con los análisis hechos para las reacciones de conversión de metanol y etanol a hidrocarburos[1, 13].

Por otra parte, el aumento en la temperatura de la reacción favorece la formación de compuestos aromáticos en un alto porcentaje, pasando de un 23% a 304 °C a 70% a 419 °C, y exhibiendo tendencias decrecientes para el resto de compuestos, con excepción de los cicloalcanos. Por lo tanto se puede concluir que el análisis hecho anteriormente es válido y que la tendencia creciente en la producción de aromáticos es una consecuencia del favorecimiento en la formación de olefinas ligeras a altas temperaturas. Termodinámicamente, el efecto de aumentar la temperatura sobre el mismo rango de presiones parciales de las olefinas, corresponde a cambiar la distribución hacia las olefinas más ligeras, con lo cual se explica de una forma más clara el fenómeno evidenciado.

3.1.3 EFECTO DE LA VELOCIDAD ESPACIAL.

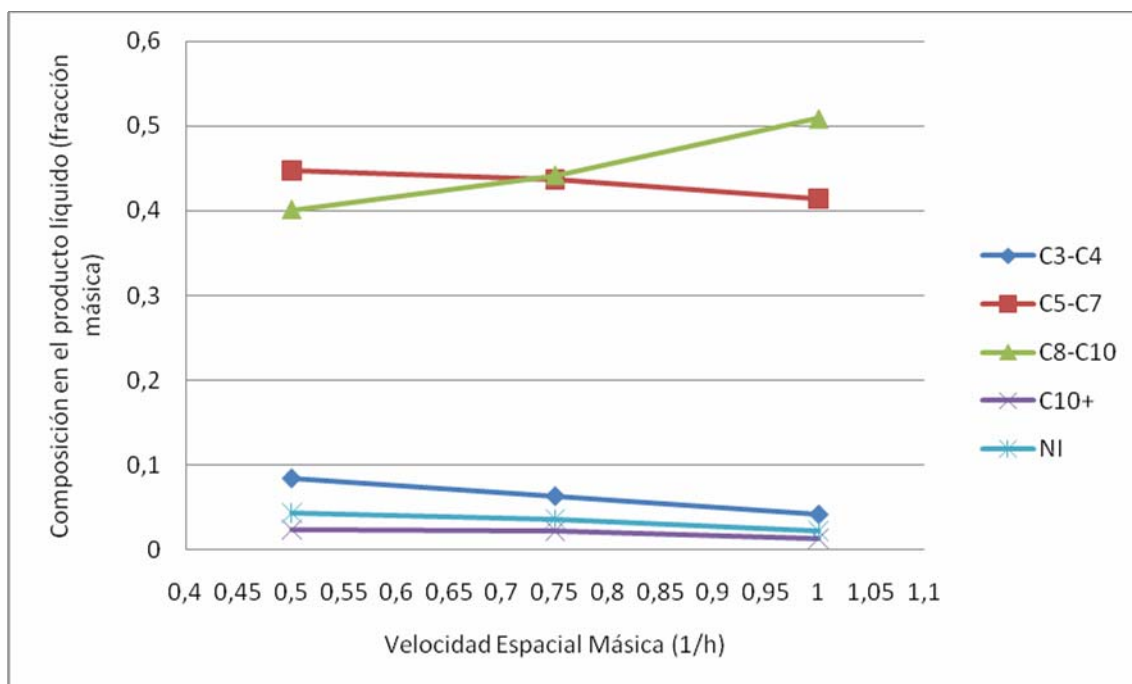


Figura 13. Variación de la distribución de productos con la velocidad espacial másica en la transformación de 2-propanol sobre un catalizador de tipo zeolita ZSM-5. $T = 329\text{ }^{\circ}\text{C}$.

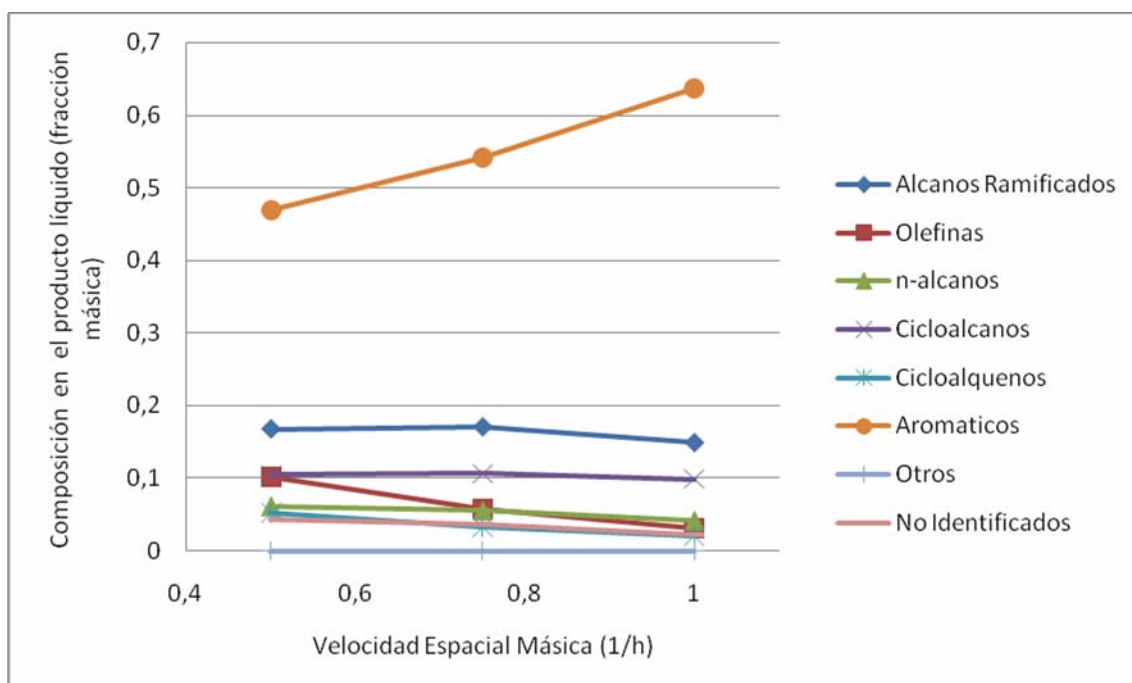


Figura 14. Variación de la distribución de productos con la velocidad espacial másica en la transformación de 2-propanol sobre un catalizador de tipo zeolita ZSM-5. $T = 329\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A partir de las Figuras 13 y 14 se observa que tanto para el rango de temperaturas como de velocidades espaciales estudiadas prevalece una alta producción de los componentes ubicados en el corte de la gasolina ($C_5 - C_{10}$), representando entre el 85% y el 90% de los hidrocarburos producidos en base libre de agua.

Al igual que en el análisis del efecto de la temperatura de reacción, existe una tendencia directa en la producción de compuestos aromáticos con la velocidad espacial en la transformación de 2-propanol a hidrocarburos. Aunque haya un cambio significativo en las composiciones de compuestos olefínicos y aromáticos, esto no sucede con el resto de componentes, los cuales mantienen una composición relativamente constante. Esto está de acuerdo con las observaciones experimentales para la conversión de metanol a hidrocarburos[1], y sugieren, similarmente a lo ocurrido con la temperatura, que existe un favorecimiento en la producción de olefinas ligeras, lo que conlleva por reacciones de oligomerización, al aumento en la producción de compuestos bencénicos.

Los estudios previos correspondientes al análisis de los productos de la conversión de metanol y etanol a hidrocarburos revelan que existe una relación estrecha entre la velocidad espacial y la conversión de la reacción. En general se ha demostrado que se presentan mejores conversiones basadas en los alcoholes, a bajas velocidades espaciales, hecho que explica la naturaleza auto catalítica de este tipo de reacción, ya que el incremento súbito mostrado a bajas velocidades espaciales esta simplemente relacionado a la concentración requerida de los componentes intermedios (DME en MTH, y DIPE en este caso particular). Sin embargo el rango de velocidades espaciales estudiado en este caso es muy reducido, y no permitiría explicar las tendencias observadas con base en estos hechos.

3.2. COMPARACIÓN DE LOS PRODUCTOS CON LA DISTRIBUCIÓN NORMAL DE UNA GASOLINA CONVENCIONAL.

La gasolina es un producto refinado del petróleo, consistente de una mezcla de hidrocarburos, aditivos y agentes de mezclado. La composición de la gasolina varia ampliamente dependiendo del aceite crudo utilizado, de los procesos de refinación disponibles, de la demanda global y de las especificaciones del producto.

A partir de la composición común de una gasolina se hizo un estudio comparativo en la distribución de cada una de las muestras colectadas y analizadas a diferentes condiciones de temperatura y velocidad espacial, para determinar cuáles son las condiciones que favorecen la formación de la mezcla combustible más similar a esta, y tomarla como base para efectuar el análisis final.

Tabla 3. Comparación de la composición de una gasolina convencional y cada una de las muestras colectadas y analizadas

Compuesto	Alcanos Ramificados	Olefinas	n-alcanos	Cicloalcanos	Aromáticos
General	32,10%	1,80%	17,30%	5,00%	30,50%
1	24,45%	12,37%	7,08%	4,77%	16,98%
2	19,85%	21,83%	7,58%	3,12%	16,00%
3	17,07%	30,24%	6,62%	2,65%	12,45%
4	24,95%	7,88%	8,93%	6,10%	28,05%
5	22,79%	10,37%	7,55%	5,33%	25,44%
6	24,55%	21,40%	9,56%	4,65%	17,03%
7	21,35%	4,28%	6,34%	10,13%	34,25%
8	20,08%	6,20%	6,34%	8,81%	33,25%
9	20,62%	10,94%	6,99%	8,49%	27,55%
10	14,90%	3,12%	4,12%	9,90%	40,51%
11	17,06%	5,74%	5,50%	10,63%	35,13%
12	16,77%	10,18%	6,09%	10,46%	30,88%
13	9,50%	1,70%	1,69%	7,91%	46,85%
14	13,63%	5,42%	4,40%	9,82%	37,67%
15	12,47%	10,01%	4,87%	11,20%	33,36%

Aunque este análisis comparativo corresponde a uno demasiado preliminar, permite hacer conclusiones importantes en vista a estudios posteriores con una profundidad mayor. La determinación de las condiciones adecuadas de operación se transforma en el hallazgo más importante, ya que da la pauta en cuanto al diseño de los equipos y de la capacidad de conversión del proceso. También es de suma vitalidad el hecho de que más del 82% de los productos se ubica en aquella fracción correspondiente a la de los compuestos de la gasolina, es decir, que más del 82% de los productos está en el rango de hidrocarburos comprendido entre $C_5 - C_{10}$.

Últimamente los alcoholes han sido reconocidos como potenciales mejoradores del índice de octano en las gasolinas y extensores de su volumen, sin embargo, existen algunos problemas ampliamente documentados acerca de su uso. Uno de estos inconvenientes consiste en los fenómenos de extracción asociados a su contacto con el agua, ya sea en el sistema de distribución o en el tanque del automóvil. En el sistema de distribución no solo puede ocurrir una pérdida de tipo económico, sino que se debe tener adicionalmente un sistema de colección y disposición de los residuos tóxicos agua/alcohol. Por otra parte si la separación ocurre en el tanque del automóvil, el usuario del vehículo notará rápidamente la disminución en el desempeño de su auto. Los combustibles obtenidos a partir de los procesos de alcohol a hidrocarburos no presentan este tipo de problemas, y se cree que con los análisis posteriores de índice de octano y desempeño anti choque, la mezcla obtenida a partir de la transformación catalítica de 2-propanol puede probar ser una alternativa muy atractiva en el mercado.

Aunque no se haya hecho un estudio detallado de las características de la mezcla producida a partir del 2-propanol, estos resultados son prometedores en cuanto a la posibilidad de acoplar el proceso MIXALCO junto con el proceso MTH, con el objetivo de producir combustibles de alto valor energético a partir de biomasa.

4. CONCLUSIONES

Una amplia mezcla de hidrocarburos fue obtenida a condiciones variables de reacción, produciéndose un corte súbito en el perfil de productos alrededor de C₁₄, consecuencia de la selectividad de forma propia de las zeolitas.

Un aumento en la temperatura de la reacción tiene como consecuencia un crecimiento en la producción de compuestos aromáticos y de hidrocarburos dentro del rango C₈ – C₁₀, debido al favorecimiento de la formación de olefinas ligeras, precursoras de estos compuestos mediante el mecanismo de oligomerización.

A una temperatura de 330 °C, una presión de 0 psig y una velocidad espacial de $1 \text{ g}_{2\text{-propanol}} \cdot \text{g}_{\text{catalizador}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ la distribución de los productos obtenidos es bastante similar al del reportado para una gasolina convencional, presentando como característica principal la ausencia de componentes nocivos al ambiente del motor y al medio ambiente tales como el azufre y el nitrógeno.

Los resultados obtenidos parecen dar luz verde en la profundización de la investigación y en el acople de los procesos MIXALCO y MTH en la producción de combustibles de alto poder energético a partir de residuos orgánicos.

5. RECOMENDACIONES.

- Realizar un análisis completo de los productos tanto líquidos como gaseosos de la conversión de 2-propanol a hidrocarburos, mediante el acople en línea de un cromatógrafo de gases – espectrómetro de masas (GC-MS), con detectores TCD y FID, ya que solo el detector FID omitiría trazas de hidrogeno y de agua en la mezcla final.
- Realizar la medición del caudal de salida de material orgánico total, con el objetivo de realizar un cálculo sencillo de la conversión del proceso, expresada como:

$$\text{Conversion} = \frac{\text{masa de fraccion organica}}{\text{masa de alcohol alimentado}} * 100$$

- Ampliar el rango de estudio de velocidades espaciales, con el objetivo de determinar su efecto en la conversión de la reacción y en la distribución del producto.
- Realizar mediciones y análisis típicos hechos comúnmente a la gasolina, a las mezclas producidas para determinar su índice de octano, volatilidad, desempeño anti choque, densidad, curva de punto de ebullición, solubilidad en agua, solubilidad en compuestos orgánicos, presión de vapor, temperatura de auto ignición, límites de inflamabilidad, pruebas de arranque en frio, emisiones totales, etc.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Chang, C.D. and A.J. Silvestri, *The Conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts*. Journal Of Catalysis, 1977. **47**: p. 249-259.
2. Chang, C.D., et al., *Process Studies on the Conversion of Methanol to Gasoline*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1978. **17**(3): p. 255-260.
3. Liederman, D., et al., *Process Variable Effects in the Conversion of Methanol to Gasoline in a Fluid Bed Reactor*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1978. **17**(3): p. 340-346.
4. Hutchings, G.J., D.F. Lee, and M. Lynch, *Methanol conversion to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: Comments on the formation of C4 hydrocarbons at low reaction temperatures*. Applied Catalysis A: General, 106 (1993) 115-123, 1993. **106**: p. 115-123.
5. Gayubo, A.G., et al., *Analysis of kinetic models of the methanol-to-gasoline (MTG) process in an integral reactor*. The Chemical Engineering Journal, 1996. **63**: p. 45-51.
6. Freeman, D., R.P. K.Wells, and G.J. Hutchings, *Conversion of Methanol to Hydrocarbons over Ga₂O₃/H-ZSM-5 and Ga₂O₃/WO₃ Catalysts*. Journal of Catalysis, 2002. **205**: p. 358-365.
7. Bjørgen, M. and S. Kolboe, *The conversion of methanol to hydrocarbons over dealuminated zeolite H-beta*. Applied Catalysis A: General, 2002. **225**: p. 285-290.
8. Zaidi, H.A. and K.K. Pant, *Catalytic conversion of methanol to gasoline range hydrocarbons*. Catalysis Today, 2004. **96**: p. 155-160.
9. Bjørgen, M., et al., *Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species*. Journal of Catalysis, 2007. **249**: p. 195-207.
10. Bjørgen, M., et al., *Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH*. Applied Catalysis A: General, 2008.

11. Oudejans, J.C., P.F.V.D. Oosterkamp, and H.V. Bekkum, *Conversion of Ethanol Over Zeolite H-ZSM-5 in the Presence of Water*. Applied Catalysis, 1982. **3**: p. 109-116.
12. Costa, E., et al., *Ethanol to Gasoline Process: Effect of Variables, Mechanism, and Kinetics*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1985. **24**: p. 239-244.
13. Bun, S., et al., *Ethanol Conversion over Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolites*. Applied Catalysis, 1990. **59**: p. 13-29.
14. Schulz, J. and F. Bandermann, *Conversion of Ethanol over Zeolite H-ZSM-5*. Chem. Eng. Technol., 1994. **17**: p. 179-186.
15. Machado, N.R.C.F., et al., *Hydrocarbons from ethanol using [Fe,Al]ZSM-5 zeolites obtained by direct synthesis*. Applied Catalysis A: General, 2006. **311**: p. 193-198.
16. Calsavara, V., M.L. Baesso, and N.R.C. Fernandes-Machado, *Transformation of ethanol into hydrocarbons on ZSM-5 zeolites modified with iron in different ways*. Fuel, 2008. **87**: p. 1628-1636.
17. Holtzapple, M., *MixAlco Process*. 2003, College Station, TX, USA: Department of Chemical Engineering, Texas A&M University.
18. Berg, J.P.v.d., J.P. Wolthuizen, and J.H.C.v. Hooff. *Proceedings 5th International Zeolite Conference*. 1980. Naples: L.V. Rees (Ed.).
19. Haw, J.F., et al., *The Mechanism of Methanol to Hydrocarbon Catalysis*. Acc. Chem. Res., 2003. **36**: p. 317-326.
20. Olsbye, U., et al., *Mechanistic insight into the methanol-to-hydrocarbons reaction*. Catalysis Today, 2005. **106**: p. 108-111.
21. Park, T.-Y. and G. Froment, *Kinetic Modelling of the Methanol to Olefins Process. 1. Model Formulation*. Ind. Eng. Chem. Res., 2001. **40**: p. 4172-4186.
22. Park, T.-Y. and G. Froment, *Kinetic Modelling of the Methanol to Olefins Process. 2. Experimental Results, Model Discrimination, and Parameter Estimation*. Ind. Eng. Chem. Res., 2001. **40**: p. 4187-4196.

23. Chen, N.Y. and W.J. Reagan, *Evidence of Autocatalysis in Methanol to Hydrocarbon Reactions over Zeolite Catalysts*. Journal Of Catalysis, 1979. **59**: p. 123-129.
24. Dejaifve, P., et al., *Methanol Conversion on Acidic ZSM-5, Offretite, and Mordenite Zeolites: A Comparative Study of the Formation and Stability of Coke Deposits*. Journal Of Catalysis, 1981. **70**: p. 123-136.
25. Aguayo, A.T., et al., *Catalyst Deactivation by Coke in the Transformation of Aqueous Ethanol into Hydrocarbons. Kinetic Modeling and Acidity Deterioration of the Catalyst*. Ind. Eng. Chem. Res., 2002. **41**: p. 4216-4224.
26. Aguayo, A.T., et al., *Catalyst deactivation by coking in the MTG process in fixed and fluidized bed reactors*. Catalysis Today, 1997. **37**: p. 239-248.
27. Gayubo, A.G., et al., *Kinetic Model of the MTG Process Taking into Account the Catalyst Deactivation. Reactor Simulation*. Chemical Engineering Science, 2006. **51**(11): p. 3001-3006.
28. Guisnet, M. and P. Magnoux, *Coking and Deactivation of Zeolites. Influence of the Pore Structure*. Applied Catalysis, 1989. **54**: p. 1-27.
29. Kaarsholm, M., et al., *Phosphorous modified ZSM-5: Deactivation and product distribution for MTO*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**: p. 5527-5532.
30. Magnoux, P., et al., *Coking, Aging, and Regeneration of Zeolites III. Comparison of the Deactivation Modes of H-Mordenite, HZSM-5, and HY during n-Heptane Cracking*. Journal Of Catalysis, 1987. **106**: p. 242-250.
31. Marcilla, A., M.I. Beltran, and R. Navarro, *Study of the deactivation process of HZSM5 zeolite during polyethylene pyrolysis*. Applied Catalysis A: General, 2007. **333**: p. 57-66.
32. Schulz, H. and M. Wei, *Deactivation and thermal regeneration of zeolite HZSM-5 for methanol conversion at low temperature (260–290°C)*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **29**: p. 205-218.
33. Abdel-Rehim, M.A., et al., *Acid–base reactions on alumina-supported niobia*. Applied Catalysis A: General, 2006. **305**: p. 211-218.

34. Comelli, R.A. and N.S. Figoli, *Transformation of C1-C4 Alcohols into Hydrocarbons on an Amorphous Silica-Alumina Catalyst*. *Applied Catalysis*, 1988. **36**: p. 299-306.

Anexo 1. Deshidratación de 2-propanol sobre el material de relleno.

Experimentos previos fueron necesarios para determinar el grado de reactividad del alimento sobre el material de relleno del reactor (Al_2O_3 activada). Las pruebas consistieron en los análisis de la transferencia de calor dentro del reactor, evidenciados como perturbaciones en los perfiles de temperatura tomados durante el proceso de inyección de alcohol sobre el reactor relleno solo con la alúmina. Las perturbaciones mencionadas corresponden al cambio de temperatura consecuencia de los calores de reacción de la deshidratación del alcohol. Estos perfiles fueron comparados con los observados cuando se hizo circular nitrógeno, como compuesto inerte.

Los resultados se muestran en la Figura 15. Se puede observar que no hay una diferencia significativa en los perfiles de temperatura obtenidos en condiciones de estado estable.

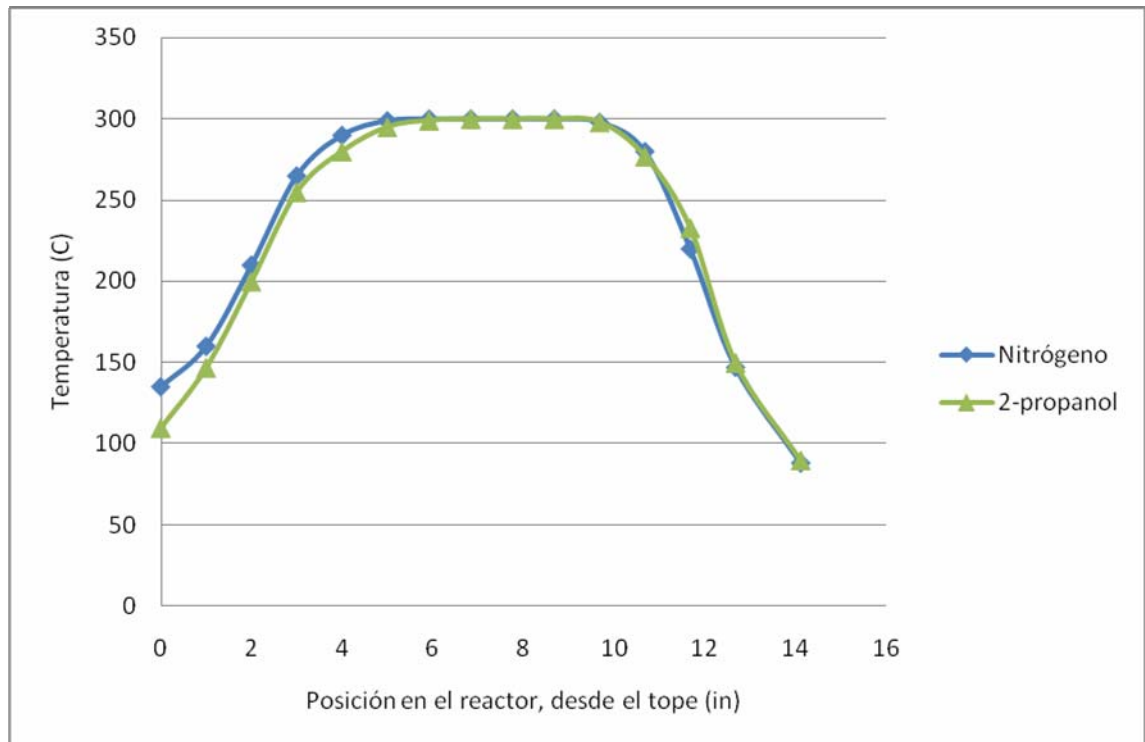


Figura 15. Perfil de temperatura (blanco) en el reactor en estado estable. Flujo de $\text{N}_2 = 81.41 \text{ cm}^3/\text{min}$, Flujo de 2-propanol = 6.2 mL/h . Velocidad Espacial Másica = 1 h^{-1} .

Sin embargo, la diferencia marcada de los perfiles medidos en la entrada del reactor permite notar la existencia de reacciones (deshidratación en este caso) para el alcohol. El hecho de que los efectos térmicos no se observen a lo largo del reactor se puede explicar mediante su sistema de control de temperatura, o al hecho de que la energía correspondiente a las reacciones se transfiera al fluido que circula a través de él.