

Producción de olefinas a partir de metanol: Síntesis del catalizador y operación en lecho fluidizado

Diego Zapater, Javier Lasobras, Jaime Soler, Javier Herguido, Miguel Menéndez

Afiliación: Catalysis, Molecular Separations & Reactor Engineering Group (CREG)

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)

Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.

Tel. +34-976762707, e-mail: dzapater@unizar.es

Resumen

Se ha desarrollado un catalizador para la conversión de metanol en olefinas (MTO) por aglomeración de SAPO-34, bentonita y alúmina que permite operar en lecho fijo y fluidizado (evitando la pérdida de carga y el arrastre respectivamente) y que mantiene la estructura microporosa propia de la zeolita.

Introducción

La producción de olefinas a partir de fuentes alternativas de carbono es un tema de actual interés, destacando su obtención a partir de la transformación de metanol. En dicho proceso, se utilizan catalizadores zeolíticos como SAPO-34 en reactores de lecho fijo o fluidizado¹. La ventaja de este tipo de catalizadores es su selectividad de forma, que favorece la producción de hidrocarburos C₁ - C₃ como productos principales². Sin embargo, su rápida desactivación por deposición de coque hace difícil operar con ellos de forma continua y es necesaria la regeneración del catalizador tras la reacción³.

Sistema experimental

Se ha sintetizado un catalizador por aglomeración de una zeolita (SAPO-34, ACS Material), una arcilla (bentonita, Sigma Aldrich) y α -Al₂O₃ (Alfa Aesar), manteniéndose una relación en peso 50/30/20% respectivamente. Los ensayos catalíticos se han realizado en un reactor de lecho fluidizado con una carga de catalizador de 12,0 g y al doble de la velocidad de mínima fluidización. La alimentación está formada por un 90 % en volumen de metanol con nitrógeno como inerte. Se han probado tres temperaturas (400, 450 y 500 °C). Los productos de reacción (C₁ - C₄) se han analizado por CG (Varian CP-3800), mientras que el metanol y el agua han sido condensados y analizados por GC-MS (Shimadzu QP-2010). La regeneración del catalizador se ha llevado a cabo con O₂ a 550 °C.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presenta la caracterización de superficie específica BET y estructura porosa de los sólidos empleados, así como del catalizador fresco, coquizado y regenerado (tras varios ciclos de reacción-regeneración). La aglomeración con arcilla y alúmina resulta efectiva. Tras las primeras 24 horas de operación se pierde por erosión un 17,3 % del peso del catalizador. Tras analizar la pérdida de peso por erosión en ensayos posteriores se obtiene que ésta es inferior al 0,5 %.

El área BET muestra que el proceso de síntesis por aglomeración resulta en la mezcla física de la zeolita, la bentonita y la alúmina, con unas propiedades de superficie y volumen de poros ponderadas por la relación másica 50/30/20%. Además, la aglomeración permite obtener un catalizador con un tamaño de partícula de 160 – 315 μ m, apto para trabajar en lecho fijo sin demasiada pérdida de carga o en fluidizado sin su arrastre. Por otro lado, la desactivación del catalizador por coque es en gran parte reversible y se puede contrarrestar mediante regeneración. Esta reversibilidad en la deposición por coque es notable tras la combustión del mismo con O₂, donde se recupera el 95,8 % del área inicial y el 93,3 % del volumen de microporos.

Los resultados de los ensayos catalíticos se muestran en la Figura 1, donde se representa la selectividad a los productos de reacción. Un aumento en la temperatura de reacción favorece la formación de olefinas (propileno y etileno) y de metano, no tiene un efecto relevante sobre la formación de hidrocarburos con 4 átomos de carbono y desfavorece la formación de depósitos carbonosos (coque). A mayor temperatura se produce menor generación de coque, lo que podría deberse al efecto del agua procedente de la conversión de metanol y dimetiléter. Esta compete con los precursores del coque por la adsorción en los centros activos⁴, de forma que mayor temperatura favorece mayor conversión (94,9, 98,7

y 98,9% para 400, 450 y 500 °C) y ésta a su vez favorece más formación de agua, lo que disminuye la generación de coque.

Conclusiones

Aglomerar la zeolita con arcilla y alúmina produce un catalizador con mayor resistencia mecánica y de partículas de mayor tamaño, lo que lo hace apto para operar tanto en lecho fijo como en fluidizado. Por otro lado, la aglomeración no afecta a la estructura microporosa de la zeolita, de forma que su selectividad de forma y su actividad no se ven modificadas. La distribución de productos se ve altamente influenciada por la temperatura, de forma que al aumentar ésta no sólo se favorece la producción de olefinas, sino que también se desfavorece la desactivación del catalizador.

Referencias

- [1]. Keil, F. J. Methanol-to-hydrocarbons: process technology. *Micropor. Mesopor. Mat.* 1999, no. 29, pp. 49 -66.
- [2]. Hereijgers, B. P. C., Bleken, F., Nilsen, M. H., Svelle, S., Lillerud, K., Bjørgen, M., Weckhuysen, B. M., Olsbye, U. Product shape selectivity dominates the Methanol-to-Olefins (MTO) reaction over H-SAPO-34 catalysts. *J. Catal.* 2009, no. 264, pp. 77 -87.
- [3]. Konnov, S. V., Pavlov, V. S., Kots, P. A., Zaytsev, V. B., & Ivanova, I. I. Mechanism of SAPO-34 catalyst deactivation in the course of MTO conversion in a slurry reactor. *Catal. Sci. Technol.* 2018, no. 6, pp. 1564 -1577.
- [4]. Morán Sánchez, A. L. Progresos en el modelado cinético de los procesos MTG y MTO y de la desactivación del catalizador. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco. 2002.

Tabla 1. Área BET y estructura porosa de los sólidos usados.

Muestra	Área BET (m ² ·g ⁻¹)		Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹)	
	Total	Micro	Total	Micro
SAPO-34	609	600	0,29	0,28
Bentonita	23	4,3	0,08	-
α-Al ₂ O ₃	179	-	0,38	-
SBA (fresco)	360	321	0,25	0,15
SBA (coquizado)	37,4	11,8	0,09	0,005
SBA (regenerado)	345	295	0,24	0,14

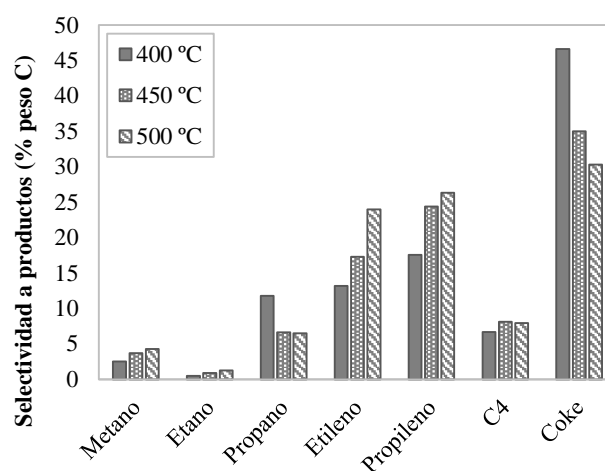


Figura 1. Selectividad a productos y coque para 400, 450 y 500 °C.