

ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESACTIVACIÓN DE UN CATALIZADOR DE ZIRCONIO Y FÓSFORO SOBRE CARBÓN ACTIVADO EN LA REACCIÓN DE METANOL A DIMETILETER

Javier Torres-Liñán*, Ramiro Ruiz-Rosas, Juana María Rosas, José Rodríguez-Mirasol, Tomás Cordero

Dpto.de Ingeniería Química, Escuela de Ingenierías Industriales, Andalucía Tech, Universidad de Málaga, 29010, Málaga, España

**E-mail: javiertorres@uma.es*

Palabras clave: cinética; dimetiléter; fosfato de zirconio; desactivación.

Introducción

El dimetiléter (DME) es un sustituto del diésel que puede producirse de forma sostenible mediante la deshidratación de metanol obtenido a partir de gas de síntesis derivado de gasificación de biomasa [1]. Los catalizadores usados en este proceso sufren una importante desactivación por depósito de coque, por lo que es importante estudiar la cinética del proceso de desactivación en condiciones de operación cercanas a las industriales, para obtener una mayor eficiencia y desarrollar catalizadores más estables.

En este trabajo se ha desarrollado un estudio cinético completo de la reacción de deshidratación de metanol a DME sobre un catalizador de base carbonosa dopado con zirconio y fósforo, en condiciones de operación similares a las industriales, en el que se describe el efecto de la presencia de vapor de agua en la conversión de metanol y la distribución de productos.

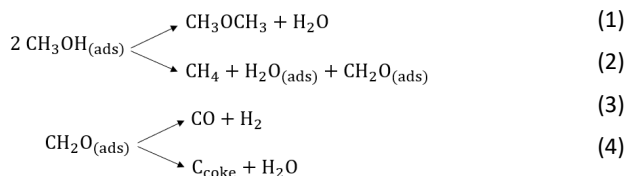
Experimental

Se empleó hueso de aceituna como precursor carbonoso, activado con H_3PO_4 (relación molar ácido/hueso=2) en atmósfera inerte a 800 °C, durante 2 h. El carbón resultante fue lavado con agua destilada a 60 °C hasta pH constante en el agua de lavado. Después, se impregnó por humedad incipiente con $\text{N}_2\text{O}_7\text{Zr}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ hasta obtener un 5,25 % másico de zirconio, que posteriormente se estabilizó en mufla a 250 °C. Con este catalizador se llevó a cabo la deshidratación de metanol en un reactor de lecho fijo variando la temperatura (450-550 °C), la concentración inicial de metanol (0.015-0.08 atm_{Metanol}) y el tiempo espacial (50-100 g_{cat}·s/mm_{mol}Metanol).

Comentado [U1]: En este lo pones muy bien!!!

Resultados y discusión

A las temperaturas de operación estudiadas, la conversión del metanol fue del 100% y el producto de reacción mayoritario fue DME, aunque se obtuvo, en menor medida, coque, metano y CO, observándose una desactivación gradual del catalizador con la aparición de coque. La estequiometría de las reacciones del proceso indica que la formación de coque parece producirse a través de un intermediario de formaldehído, como muestran las eq. 1-4 [2].



La Figura 1 muestra los rendimientos a DME y coque en diferentes condiciones de operación. La presencia de agua no parece afectar a la producción de coque, mientras que la producción de DME se ve claramente reducida, debido al desplazamiento del equilibrio entre el metanol y el DME+agua.

Siguiendo un modelo cinético Langmuir-Hinshelwood, que incluye una expresión de desactivación en función de la cantidad de coque formado, se han logrado predecir correctamente los rendimientos a DME (eq. 5) y al resto de productos principales, así como al coque formado con el tiempo de reacción. Los valores de energía de activación rondan los 65 kJ/mol para la producción de DME y 50 kJ/mol para la producción de metano. La Figura 2 recoge la comparación entre los valores de rendimientos experimentales y predichos mediante el modelo cinético propuesto.

$$r_{DME} = \frac{k_{sr} \cdot (K_{M,1} K_{M,2} P_M^2 - \frac{P_{DME} \cdot K_W \cdot P_W}{k_{sr}})}{1 + K_{M,1} P_M + K_{M,1} K_{M,2} P_M^2 + K_W \cdot P_W} \cdot \exp(-\alpha_i \cdot C_{coke}) \quad (5)$$

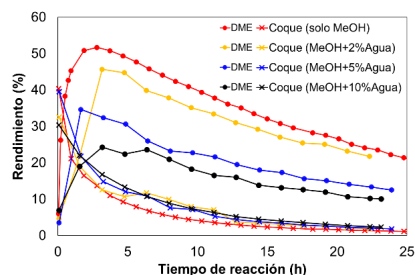


Figura 1. Rendimientos a DME y coque en función del tiempo de reacción en presencia de agua (500 °C, 4% MeOH)

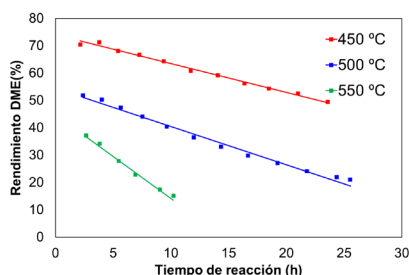


Figura 2. Datos experimentales vs calculados para la producción de DME a diferentes temperaturas (4% MeOH)

Conclusiones

El modelo propuesto, basado en un modelo Langmuir-Hinshelwood, predice adecuadamente los rendimientos iniciales a DME, metano y CO, así como la reducción paulatina de éstos debido a la desactivación del catalizador por aparición de coque con el tiempo de reacción.

Agradecimientos: Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (RTI2018-097555-B-I00) y a la Junta de Andalucía (UMA18-FEDERJA-110 y P18-RT-4592) por el soporte financiero. JT-L también agradece a la Universidad de Málaga por la concesión de un contrato post-doctoral.

Referencias

- [1] A. Ateka, I. Sierra, J. Ereña, J. Bilbao, A. T. Aguayo, Performance of CuO-ZnO-ZrO₂ and CuO-ZnO-MnO as metallic functions and SAPO-18 as acid function of the catalyst for the synthesis of DME co-feeding CO₂, Fuel Processing Technology 152 (2016) 34-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.05.041>
- [2] J. Torres-Liñán, M. García-Rollán, J. M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Deactivation of a Biomass-Derived Zirconium-Doped Phosphorus-Containing carbon catalyst in the Production of Dimethyl Ether from Methanol dehydration, Energy Fuels 35 (2021) 17225-17240. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01721>