



**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE  
Programa Oficial de Doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y Bioalimentaria

# **OBTENCIÓN DE POLI(OXIMETILEN) DIMETIL ÉTERES A PARTIR DE GAS DE SÍNTESIS**

TESIS DOCTORAL POR  
**Raquel Peláez Fernández**

ENERO, 2020



## RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

| 1.- Título de la Tesis   |   |
|--|---|
| Español/Otro Idioma:<br><b>Obtención de poli(oximetilen) dimetil éteres a partir de gas de síntesis</b>  | Inglés:<br><b>Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from syngas</b> |
| 2.- Autor  |   |
| Nombre:<br><b>Raquel Peláez Fernández</b>  | DNI/Pasaporte/NIE:  |
| Programa de Doctorado:<br><b>Programa de Doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y Bioalimentaria</b> |   |
| Órgano responsable:<br><b>Centro Internacional de Postgrado de la Universidad de Oviedo</b>              |   |

### RESUMEN (en español)

La utilización de compuestos oxigenados, como aditivos o directamente como biocombustibles, ha despertado un gran interés en los últimos años, dada la elevada dependencia de los combustibles fósiles y la contaminación atmosférica que causan. Los polioximetilen dimetil éteres (POMDME) son muy prometedores, gracias a que reducen significativamente las emisiones contaminantes y que sus propiedades fisicoquímicas son idóneas para su utilización en motores e infraestructura actuales. En esta Tesis Doctoral, se propone un proceso sostenible de síntesis de POMDME, utilizando como materia prima biomasa residual de origen renovable. Primero, esta biomasa es gasificada y el gas de síntesis resultante transformado en dimetil éter (DME). Este compuesto es una molécula plataforma clave, capaz de generar el resto de reactivos necesarios para la síntesis de POMDME, tales como, metanol, formaldehído o metilal.

La primera etapa del proceso estudiada en este trabajo ha sido la síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis. En esta etapa, tienen lugar de forma integrada en el mismo reactor las reacciones de síntesis de metanol a partir de gas de síntesis y la deshidratación de metanol a DME. Ambas son reacciones reversibles exotérmicas limitadas por el equilibrio, de manera que, al llevarlas a cabo de manera conjunta, se produce un desplazamiento del equilibrio de reacción. Las investigaciones se han desarrollado en un reactor de lecho fijo de laboratorio, empleando como catalizador mezclas mecánicas de  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ambos catalizadores comerciales para las dos reacciones principales involucradas. En esta etapa del proceso, se han estudiado tres cuestiones clave: la estabilidad del catalizador, la cinética de las reacciones y el paso de escala del reactor. Gracias a ello, se han determinado las condiciones de reacción óptimas y se ha propuesto y validado un modelo cinético para las reacciones involucradas. Posteriormente, este modelo cinético se ha empleado en una simulación de un reactor de lecho fijo a escala comercial, basada en un modelo 2D detallado para las partículas de catalizador y el lecho del reactor.

La segunda etapa del proceso propuesto consiste en la oxidación parcial de DME a formaldehído, que es necesario para la síntesis de metilal y POMDME. Para esta reacción se ha preparado un catalizador de óxidos de molibdeno soportado sobre alúmina. Los estudios de estabilidad y cinéticos llevados a cabo en un reactor de lecho fijo de laboratorio han permitido determinar las condiciones óptimas de reacción. El trabajo se ha completado con el desarrollo de un modelo cinético para la generación de



formaldehído basado en un mecanismo de reacción de tipo ciclo redox Mars-van-Krevelen.

Por último, el estudio de la síntesis de POMDME se ha dividido en dos etapas: síntesis de metilal y polimerización de metilal a POMDME de cadena más larga. En ambos casos, se ha utilizado trioxano como fuente de grupos oximetileno y la resina Amberlyst 15 como catalizador ácido. Los experimentos se han llevado a cabo en fase líquida en un reactor continuo de lecho fijo de laboratorio y un reactor discontinuo de tipo autoclave. En ambas etapas, se ha encontrado que la reacción limitante de la velocidad es la descomposición de trioxano. Se ha demostrado experimentalmente que el agua tiene un efecto inhibitorio reversible sobre la actividad del catalizador, al bloquear sus centros activos. En la síntesis de metilal a partir de metanol, el agua se forma como producto, por lo que esta inhibición es inevitable. Respecto a la síntesis de POMDME a partir de metilal, la distribución tipo Schulz-Flory de los productos de reacción confirma un crecimiento secuencial de las cadenas por inserción de grupos oximetileno de uno en uno. Se han determinado experimentalmente las condiciones que maximizan el rendimiento de POMDME<sub>3-5</sub>, ya que las moléculas con entre 3 y 5 unidades de oximetileno son las más adecuadas como aditivos para motores diésel

#### RESUMEN (en Inglés)

The use of oxygenated compounds, as fuel additives or directly as biofuels, has gained interest in the last years. This is so because of the high dependence on fossil fuels and air pollution. Polyoxymethylene dimethyl ethers (POMDME) are very promising, because they reduce pollutant emissions significantly and their physicochemical properties are ideal for the use in current engines and infrastructures. In this PhD, a sustainable process of POMDME synthesis is proposed, using residual biomass of renewable origin as raw material. First, this biomass is gasified and the resulting syngas transformed into dimethyl ether (DME). This compound is a key platform molecule, capable of generating the remaining reagents required for the synthesis of POMDME, such as methanol, formaldehyde or methylal.

The first stage of the process studied in this work has been the direct synthesis of DME from syngas. In this stage, methanol synthesis from syngas and methanol dehydration to DME, are integrated in the same reactor. Both are exothermic reversible reactions limited by equilibrium, so, when they are carried out together, the reaction equilibrium is shifted. Experiments have been carried out in a laboratory fixed-bed reactor, using as catalyst mechanical mixtures of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, both commercial catalysts of the two main reactions involved. Three key issues have been studied: the stability of the catalyst, the kinetics of the reactions and the scale-up of the reactor. Based on the experimental results, the optimal reaction conditions have been determined, and a kinetic model of the involved reactions has been proposed and validated. Then, this kinetic model has been used in a simulation of a commercial fixed-bed reactor, using a detailed 2D model for the catalyst particles and the reactor bed.

The second stage of the proposed process consists in DME partial oxidation to formaldehyde. This compound is required for the synthesis of methylal and POMDME. For this reaction, a molybdenum oxide catalyst supported on alumina has been prepared. Stability and kinetic studies carried out in a laboratory fixed-bed reactor have allowed to determine the optimal reaction conditions. The work has been completed with the development of a kinetic model for formaldehyde generation, based on a Mars-van-Krevelen redox cycle reaction mechanism.

Finally, the study of the POMDME synthesis has been divided into two stages: synthesis of methylal and polymerization of methylal to longer chain POMDME. In both cases, trioxane has been used as the source of oxymethylene groups and Amberlyst



Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
*University of Oviedo*

15 as acid catalyst. The experiments have been carried out in liquid phase, using a continuous fixed-bed reactor and a batch autoclave reactor. In both stages, it has been found that the rate-limiting reaction is trioxane decomposition. It has been demonstrated experimentally that water has a reversible inhibitory effect on the activity of the catalyst, caused by the blockage of the active sites. In methylal synthesis from methanol, water is formed as product, so this inhibition is unavoidable. Regarding POMDME synthesis from methylal, the Schulz-Flory distribution of the reaction products confirms a sequential chain growth by insertion of oxymethylene groups one by one. The optimal conditions that maximize POMDME<sub>3-5</sub> yield have been determined experimentally. POMDME molecules between 3 and 5 units of oxymethylene are the most suitable as additives for diesel engines.

**SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO  
EN INGENIERÍA QUÍMICA, AMBIENTAL Y BIOALIMENTARIA**

# ÍNDICE

|   |            |
|---|------------|
| <b>Índice</b>   | <b>I</b>   |
| <b>Resumen</b>  | <b>III</b> |
| <b>Abstract</b>   | <b>V</b>   |
| <b>Lista de Tablas</b>  | <b>VII</b> |
| <b>Lista de Figuras</b>   | <b>IX</b>  |
| <b>Difusión de la Tesis Doctoral</b>  | <b>XI</b>  |
| <br>  |            |
| <b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>   | <b>1</b>   |
| 1.1 SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL Y PERSPECTIVAS FUTURAS.....                       | 3          |
| 1.2 COMBUSTIBLES FÓSILES .....  | 6          |
| 1.2.1 <i>Problemática ambiental</i> .....   | 6          |
| 1.2.2 <i>Regulación ambiental</i> .....   | 8          |
| 1.2.3 <i>Sector transporte</i> .....  | 10         |
| 1.3 BIOMASA COMO FUENTE ALTERNATIVA .....   | 13         |
| 1.4 POLI(OXIMETILEN) DIMETIL ÉTERES: PROPIEDADES E IMPORTANCIA TECNOLÓGICA .....  | 17         |
| 1.4.1 <i>Propiedades físicoquímicas de los POMDME</i> .....                       | 18         |
| 1.4.2 <i>POMDME como aditivos para el diésel</i> .....                            | 20         |
| 1.5 PROCESO RENOVABLE DE OBTENCIÓN DE POMDME .....                                | 22         |
| 1.5.1 <i>Gas de síntesis</i> .....  | 23         |
| 1.5.2 <i>Metanol</i> .....  | 24         |
| 1.5.3 <i>Dimetil éter</i> .....   | 26         |
| 1.5.3.1 <i>Proceso tradicional de síntesis de dimetil éter</i> .....              | 26         |
| 1.5.3.2 <i>Síntesis directa de dimetil éter a partir de gas de síntesis</i> ..... | 27         |
| 1.5.4 <i>Formaldehído</i> .....   | 30         |
| 1.5.5 <i>Poli(oximetilen) dimetil éteres</i> .....                                | 32         |

## Índice

---

|                     |   |            |
|---------------------|---|------------|
| 1.5.5.1             | Síntesis con metilal como especie intermedia .....                        | 33         |
| 1.5.5.2             | Síntesis directa a partir de metanol .....                                | 35         |
| 1.5.5.3             | Otras rutas de síntesis.....  | 37         |
| 1.5.6               | <i>Proceso de obtención de POMDME propuesto</i> .....                     | 38         |
| 1.6                 | REFERENCIAS.....  | 39         |
| <b>2.</b>           | <b>OBJETIVO</b> .....   | <b>51</b>  |
| <b>3.</b>           | <b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....                                     | <b>55</b>  |
| 3.1                 | MATERIALES .....  | 57         |
| 3.1.1               | <i>Síntesis directa de dimetil éter</i> .....                             | 57         |
| 3.1.2               | <i>Oxidación de dimetil éter a formaldehído</i> .....                     | 58         |
| 3.1.3               | <i>Síntesis de poli(oximetilen) dimetil éteres</i> .....                  | 60         |
| 3.2                 | TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....   | 61         |
| 3.2.1               | <i>Fisisorción de nitrógeno</i> .....                                     | 61         |
| 3.2.2               | <i>Análisis a temperatura programada</i> .....                            | 62         |
| 3.2.3               | <i>Microscopía electrónica de barrido</i> .....                           | 63         |
| 3.2.4               | <i>Difracción de Rayos X</i> .....  | 63         |
| 3.2.5               | <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X</i> .....                    | 64         |
| 3.2.6               | <i>Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente</i> .....   | 64         |
| 3.3                 | ESTUDIOS DE REACCIÓN.....   | 65         |
| 3.3.1               | <i>Reactor de lecho fijo en fase gas</i> .....                            | 65         |
| 3.3.2               | <i>Reactor de lecho fijo en fase líquida</i> .....                        | 67         |
| 3.3.3               | <i>Reactor discontinuo de tanque agitado</i> .....                        | 69         |
| 3.4                 | METODOLOGÍA ANALÍTICA .....   | 71         |
| 3.4.1               | <i>Cromatografía de gases</i> .....                                       | 71         |
| 3.4.2               | <i>Espectrometría de masas</i> .....                                      | 73         |
| <b>4.</b>           | <b>SÍNTESIS DIRECTA DE DIMETIL ÉTER A PARTIR DE GAS DE SÍNTESIS</b> ..... | <b>75</b>  |
| <b>5.</b>           | <b>OXIDACIÓN PARCIAL DE DIMETIL ÉTER A FORMALDEHÍDO</b> .....             | <b>113</b> |
| <b>6.</b>           | <b>SÍNTESIS DE POLI(OXIMETILEN) DIMETIL ÉTERES</b> .....                  | <b>129</b> |
| <b>7.</b>           | <b>CONCLUSIONES</b> .....   | <b>163</b> |
| <b>8.</b>           | <b>CONCLUSIONS</b> .....  | <b>169</b> |
| <b>ANEXOS</b> ..... |   | <b>175</b> |

## RESUMEN

La utilización de compuestos oxigenados, como aditivos o directamente como biocombustibles, ha despertado un gran interés en los últimos años, dada la elevada dependencia de los combustibles fósiles y la contaminación atmosférica que causan. Los poli(oximetilen) dimetil éteres (POMDME) son muy prometedores, gracias a que reducen significativamente las emisiones contaminantes y que sus propiedades fisicoquímicas son idóneas para su utilización en motores e infraestructura actuales. En esta Tesis Doctoral, se propone un proceso sostenible de síntesis de POMDME, utilizando como materia prima biomasa residual de origen renovable. Primero, esta biomasa es gasificada y el gas de síntesis resultante transformado en dimetil éter (DME). Este compuesto es una molécula plataforma clave, capaz de generar el resto de reactivos necesarios para la síntesis de POMDME, tales como, metanol, formaldehído o metilal.

La primera etapa del proceso estudiada en este trabajo ha sido la síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis. En esta etapa, tienen lugar de forma integrada en el mismo reactor las reacciones de síntesis de metanol a partir de gas de síntesis y la deshidratación de metanol a DME. Ambas son reacciones reversibles exotérmicas limitadas por el equilibrio, de manera que, al llevarlas a cabo de manera conjunta, se produce un desplazamiento del equilibrio de reacción. Las investigaciones se han desarrollado en un reactor de lecho fijo de laboratorio, empleando como catalizador mezclas mecánicas de  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ambos catalizadores comerciales para las dos reacciones principales involucradas. En esta etapa del proceso, se han estudiado tres cuestiones clave: la estabilidad del catalizador, la cinética de las reacciones y el paso de escala del reactor. Gracias a ello, se han determinado las condiciones de

reacción óptimas y se ha propuesto y validado un modelo cinético para las reacciones involucradas. Posteriormente, este modelo cinético se ha empleado en una simulación de un reactor de lecho fijo a escala comercial, basada en un modelo 2D detallado para las partículas de catalizador y el lecho del reactor.

La segunda etapa del proceso propuesto consiste en la oxidación parcial de DME a formaldehído, que es necesario para la síntesis de metilal y POMDME. Para esta reacción se ha preparado un catalizador de óxidos de molibdeno soportado sobre alúmina. Los estudios de estabilidad y cinéticos llevados a cabo en un reactor de lecho fijo de laboratorio han permitido determinar las condiciones óptimas de reacción. El trabajo se ha completado con el desarrollo de un modelo cinético para la generación de formaldehído basado en un mecanismo de reacción de tipo ciclo redox Mars-van-Krevelen.

Por último, el estudio de la síntesis de POMDME se ha dividido en dos etapas: síntesis de metilal y polimerización de metilal a POMDME de cadena más larga. En ambos casos, se ha utilizado trioxano como fuente de grupos oximetileno y la resina Amberlyst 15 como catalizador ácido. Los experimentos se han llevado a cabo en fase líquida en un reactor continuo de lecho fijo de laboratorio y un reactor discontinuo de tipo autoclave. En ambas etapas, se ha encontrado que la reacción limitante de la velocidad es la descomposición de trioxano. Se ha demostrado experimentalmente que el agua tiene un efecto inhibitorio reversible sobre la actividad del catalizador, al bloquear sus centros activos. En la síntesis de metilal a partir de metanol, el agua se forma como producto, por lo que esta inhibición es inevitable. Respecto a la síntesis de POMDME a partir de metilal, la distribución tipo Schulz-Flory de los productos de reacción confirma un crecimiento secuencial de las cadenas por inserción de grupos oximetileno de uno en uno. Se han determinado experimentalmente las condiciones que maximizan el rendimiento de POMDME<sub>3-5</sub>, ya que las moléculas con entre 3 y 5 unidades de oximetileno son las más adecuadas como aditivos para motores diésel.



## ABSTRACT

The use of oxygenated compounds, as fuel additives or directly as biofuels, has gained interest in the last years. This is so because of the high dependence on fossil fuels and air pollution. Poly(oxymethylene) dimethyl ethers (POMDME) are very promising, because they reduce pollutant emissions significantly and their physicochemical properties are ideal for the use in current engines and infrastructures. In this PhD, a sustainable process of POMDME synthesis is proposed, using residual biomass of renewable origin as raw material. First, this biomass is gasified and the resulting syngas transformed into dimethyl ether (DME). This compound is a key platform molecule, capable of generating the remaining reagents required for the synthesis of POMDME, such as methanol, formaldehyde or methylal.

The first stage of the process studied in this work has been the direct synthesis of DME from syngas. In this stage, methanol synthesis from syngas and methanol dehydration to DME, are integrated in the same reactor. Both are exothermic reversible reactions limited by equilibrium, so, when they are carried out together, the reaction equilibrium is shifted. Experiments have been carried out in a laboratory fixed-bed reactor, using as catalyst mechanical mixtures of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, both commercial catalysts of the two main reactions involved. Three key issues have been studied: the stability of the catalyst, the kinetics of the reactions and the scale-up of the reactor. Based on the experimental results, the optimal reaction conditions have been determined, and a kinetic model of the involved reactions has been proposed and

validated. Then, this kinetic model has been used in a simulation of a commercial fixed-bed reactor, using a detailed 2D model for the catalyst particles and the reactor bed.

The second stage of the proposed process consists in DME partial oxidation to formaldehyde. This compound is required for the synthesis of methylal and POMDME. For this reaction, a molybdenum oxide catalyst supported on alumina has been prepared. Stability and kinetic studies carried out in a laboratory fixed-bed reactor have allowed to determine the optimal reaction conditions. The work has been completed with the development of a kinetic model for formaldehyde generation, based on a Mars-van-Krevelen redox cycle reaction mechanism.

Finally, the study of the POMDME synthesis has been divided into two stages: synthesis of methylal and polymerization of methylal to longer chain POMDME. In both cases, trioxane has been used as the source of oxymethylene groups and Amberlyst 15 as acid catalyst. The experiments have been carried out in liquid phase, using a continuous fixed-bed reactor and a batch autoclave reactor. In both stages, it has been found that the rate-limiting reaction is trioxane decomposition. It has been demonstrated experimentally that water has a reversible inhibitory effect on the activity of the catalyst, caused by the blockage of the active sites. In methylal synthesis from methanol, water is formed as product, so this inhibition is unavoidable. Regarding POMDME synthesis from methylal, the Schulz-Flory distribution of the reaction products confirms a sequential chain growth by insertion of oxymethylene groups one by one. The optimal conditions that maximize POMDME<sub>3-5</sub> yield have been determined experimentally. POMDME molecules between 3 and 5 units of oxymethylene are the most suitable as additives for diesel engines.

## LISTA DE TABLAS

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Tabla 1.</b> Sistema de clasificación de las biorrefinerías [24].                                 | <b>15</b> |
| <b>Tabla 2.</b> Comparación de las propiedades de los POMDME en función del tamaño de molécula [36]. | <b>18</b> |
| <b>Tabla 3.</b> Propiedades de la resina de intercambio iónico Amberlyst 15.                         | <b>60</b> |



## LISTA DE FIGURAS

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 1.1</b> Evolución en la demanda mundial de energía primaria. Adaptado de [3].  | <b>4</b>  |
| <b>Figura 1.2</b> Cambios en la demanda mundial de energía, 2017-2040. Adaptado de [1].  | <b>5</b>  |
| <b>Figura 1.3</b> Emisiones globales de CO <sub>2</sub> por combustión ( <i>OCDE: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos. Los valores hasta 2017 para el consumo global y hasta 2018 para el consumo de los OCDE se basan en [9]. El valor de 2018 para el consumo global se basa en [7]</i> ). | <b>7</b>  |
| <b>Figura 1.4</b> Evolución en la reducción de contaminantes con la implementación de cada una de las normas EURO.   | <b>11</b> |
| <b>Figura 1.5</b> Sistema SCR con Adblue para el tratamiento de los gases de escape en motores diésel.   | <b>13</b> |
| <b>Figura 1.6</b> Esquema genérico del funcionamiento de una biorrefinería.  | <b>14</b> |
| <b>Figura 1.7</b> Principales rutas de transformación termoquímica de la biomasa residual.   | <b>17</b> |
| <b>Figura 1.8</b> Relación entre el contenido de oxígeno y la masa de hollín emitida para distintos combustibles a una temperatura de combustión de 737°C en una cámara cilíndrica de volumen constante. Adaptada de [49].   | <b>21</b> |
| <b>Figura 1.9</b> Diagrama global del proceso de síntesis de POMDME a partir de gas de síntesis.   | <b>22</b> |
| <b>Figura 1.10</b> Ejemplos de las múltiples rutas de transformación del gas de síntesis.  | <b>23</b> |
| <b>Figura 1.11</b> Diagrama de flujo del proceso ICI de síntesis de metanol a partir de gas de síntesis. Adaptado de [63].   | <b>25</b> |
| <b>Figura 1.12</b> Diagrama de flujo del proceso convencional en dos etapas de obtención de dimetil éter a partir de gas de síntesis. Adaptada de [72].  | <b>27</b> |
| <b>Figura 1.13</b> Diagrama de flujo del proceso de obtención de dimetil éter en una etapa. Adaptada de [75].  | <b>28</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Figura 1.14</b> Diagramas de flujo de los distintos procesos de producción de formaldehído: a) proceso BASF, b) proceso con destilación y c) proceso Formox. Adaptados de [77].  | <b>31</b>  |
| <b>Figura 1.15</b> Diferentes rutas de síntesis de los poli(oximetilen) dimetil éteres propuestas en la bibliografía.   | <b>33</b>  |
| <b>Figura 1.16</b> Esquema de reacción de síntesis de POMDME a partir de metilal y trioxano.  | <b>34</b>  |
| <b>Figura 1.17</b> Reacciones involucradas en la síntesis de POMDME a partir de metanol y trioxano [117] (FA: formaldehído, Gly: glicoles, MeOH: metanol, HF: hemiformales, OME: poli(oximetilen) dimetil éteres, MF: formiato de metilo, Tri: trioxano). | <b>36</b>  |
| <b>Figura 1.18</b> Diagrama global del proceso propuesto para la síntesis de POMDME, numerando las etapas estudiadas en esta Tesis Doctoral.  | <b>38</b>  |
| <b>Figura 3.1</b> Estructura de la resina catiónica Amberlyst 15.   | <b>60</b>  |
| <b>Figura 3.2</b> ASAP 2020 de Micromeritics para fisisorción.  | <b>61</b>  |
| <b>Figura 3.3</b> Micromeritics TPD/TPR 2900 utilizado para análisis TP.  | <b>62</b>  |
| <b>Figura 3.4</b> Diagrama de flujo del equipo de reacción en lecho fijo, utilizado en la síntesis de DME y síntesis de formaldehído.   | <b>66</b>  |
| <b>Figura 3.5</b> Reactor de lecho fijo utilizado en las reacciones de síntesis de POMDME   | <b>68</b>  |
| <b>Figura 3.6</b> Reactor autoclave discontinuo utilizado para las reacciones de síntesis de POMDME.  | <b>70</b>  |
| <b>Figura 3.7</b> Esquema de funcionamiento de la válvula de muestreo del cromatógrafo.   | <b>72</b>  |
| <b>Figura 4.1</b> Diagrama global del proceso propuesto para la síntesis de POMDME, señalando la etapa correspondiente al capítulo 4.   | <b>77</b>  |
| <b>Figura 5.1</b> Diagrama global del proceso propuesto para la síntesis de POMDME, señalando la etapa correspondiente al capítulo 5.   | <b>115</b> |
| <b>Figura 6.1</b> Diagrama global del proceso propuesto para la síntesis de POMDME, señalando la etapa correspondiente al capítulo 6.   | <b>133</b> |

# DIFUSIÓN DE LA TESIS DOCTORAL

## Artículos científicos

Los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral se recogen en las siguientes publicaciones (indicadas en orden cronológico):

- I. *Synthesis of formaldehyde from dimethyl ether on alumina-supported molybdenum oxide catalyst.* Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. *Applied Catalysis A: General*, 527, 137-145 (2016). (Capítulo 4)
- II. *Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over mechanical mixtures of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Process optimization and kinetic modelling.* Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. *Fuel Processing Technology*, 168, 40-49 (2017). (Capítulo 3)
- III. *Direct synthesis of dimethyl ether in multi-tubular fixed-bed reactors: 2D multi-scale modelling and optimum design.* Raquel Peláez, Pablo Marín, Fernando V. Díez, Salvador Ordóñez. *Fuel Processing Technology*, 174, 149-157 (2018). (Capítulo 3)
- IV. *Catalyst deactivation in the direct synthesis of dimethyl ether from syngas over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mechanical mixtures.* Raquel Peláez, Ewan Bryce, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. *Fuel Processing Technology*, 179, 378-386 (2018). (Capítulo 3)

- V. *Synthesis of dimethoxymethane from methanol and trioxane over acidic ion exchange resins*. Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. En preparación (2019). (Capítulo 5)
- VI. *Poly(oxymethylene) dimethyl ethers synthesis from methylal and trioxane over acidic ion exchange resins*. Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. En preparación (2019). (Capítulo 5)

### **Artículos en revistas de divulgación científica**

Durante la elaboración de esta Tesis Doctoral se han publicado los siguientes artículos de divulgación científica:

- I. *Poli(oximetilen) dimetil éteres: aditivos del futuro. Propiedades e importancia tecnológica (I)*. Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. *Industria Química*, 69, 50-55 (2019). (Capítulo 5)
- II. *Poli(oximetilen) dimetil éteres: aditivos del futuro. Rutas de obtención (II)*. Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. *Industria Química*, 70, 38-43 (2019). (Capítulo 5)

### **Comunicaciones a congresos**

Así mismo, se ha participado en diversos congresos nacionales e internacionales con las siguientes comunicaciones:

- I. *Síntesis de dimetil éter en una sola etapa a partir de gas de síntesis biogénico sobre mezclas mixtas metal/alúmina*. Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. SECAT'15 Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores. Barcelona, España: 13-15 de Julio de 2015. Tipo de comunicación: Póster.
- II. *One-step synthesis of dimethyl-ether from biogenic syngas on mixed metal/alumina mixtures*. Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources". Kazan, Rusia: 30 de Agosto a 4 de Septiembre de 2015. Tipo de comunicación: Póster.



- III. *Oxidation of biosyngas-derived dimethyl ether to formaldehyde on alumina-supported molybdenum oxide: kinetics, deactivation, and effect of carbon oxides on catalyst performance.* Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. 16th International Congress on Catalysis (ICC 16). Beijing, China: 3-8 de Julio de 2016. Tipo de comunicación: Póster.
- IV. *Kinetics of synthesis of poly(oxymethylene) dimethyl ethers from biomass-derived feedstocks.* Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. SECAT´17 Catálisis para un mundo más sostenible. Oviedo, España: 26-28 de Junio de 2017. Tipo de comunicación: Póster.
- V. *Synthesis of poly(oxymethylene) dimethyl ethers from biomass-derived feedstocks: reaction routes and kinetics.* Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. 10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE 2017). Barcelona, España: 1-5 de Octubre de 2017. Tipo de comunicación: Oral
- VI. *Poly(oxymethylene) dimethyl ethers: new fuel additives derived from biomass.* Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. 6th International Congress on Green Process Engineering. Toulouse, Francia: 3-6 de Junio de 2018. Tipo de comunicación: Póster
- VII. *Síntesis de poli(oximetilen) dimetil éteres a partir de derivados de biomasa.* Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. III Encuentro de Jóvenes Investigadores – SECAT 2018. Valencia, España: 25-27 de Junio de 2018. Tipo de comunicación: Póster
- VIII. *Preparación de poli(oximetilen) dimetil éteres a partir de metilal y formaldehído sobre resinas de intercambio iónico.* Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. SECAT´19 Catálisis para el futuro: Avances en Estructuras, Procesos y Aplicaciones. Córdoba, España: 24-26 de Junio de 2019. Tipo de comunicación: Flash oral.



## **1. Introducción**

---



## **1.1 Situación energética actual y perspectivas futuras**

Desde el comienzo de la revolución industrial a finales del siglo XVIII y principios del XIX, la energía se ha convertido en un factor indispensable para la humanidad, que ha ayudado a preservar el crecimiento económico y mantener el nivel de vida. La tasa actual de crecimiento económico mundial se asocia con un aumento considerable en el consumo de los recursos energéticos de la tierra. Las actuales predicciones de la Agencia Internacional para la Energía (AIE) estiman un aumento de un 30% de la demanda energética mundial hasta 2040, y se estima un crecimiento económico mundial cercano al 3.4% al año hasta 2040, todo ello ligado a un notable incremento en la población mundial. De acuerdo a las predicciones actuales, este aumento en la demanda energética sería incluso más del doble de lo que se esperaría por las continuas mejoras en la eficiencia energética [1].

La Figura 1.1 a) muestra la evolución temporal en demanda mundial total de energía primaria y su clasificación por combustible. A pesar del gran desarrollo en nuevas tecnologías renovables, actualmente los combustibles fósiles continúan a la cabeza en consumo mundial, y su demanda seguirá creciendo anualmente. Todavía un 81.3% de la producción mundial de energía primaria se deriva de la energía fósil [2], y se prevé una cuota por encima del 75% de combustibles fósiles en la demanda global de energía primaria en el año 2040 [3]. El petróleo se sitúa en todos los casos como el combustible fósil de mayor consumo, si bien su destino no es exclusivamente el sector energético, sino que la industria petroquímica abarca la producción de numerosos materiales y compuestos químicos de interés.

Esta situación se produce a pesar de las políticas de sustitución de los combustibles fósiles por energías menos contaminantes de origen renovable, fruto de una creciente preocupación por la preservación del medio ambiente que obliga a las entidades públicas y privadas a crear modelos de energía con tecnologías sostenibles. Actualmente, sólo el 13.6% del consumo total proviene de energías renovables, a pesar de que su utilización ha crecido a una tasa promedio anual de 2.0% desde 1990. La fuente de energía renovable más utilizada hasta el momento es el carbón vegetal/biocombustibles sólidos, ampliamente utilizados en calefacción y cocina residenciales, y que representan el 60.7% del consumo global de energías renovables. La energía hidroeléctrica es la segunda fuente más utilizada, proporciona el 2.5% del consumo energético mundial y el 18.5% de las energías renovables. Por su parte, el resto del consumo de energía renovable se debe a los biocombustibles líquidos, la energía eólica, la energía geotérmica, la energía solar, el biogás, los residuos municipales renovables y las mareas [4].

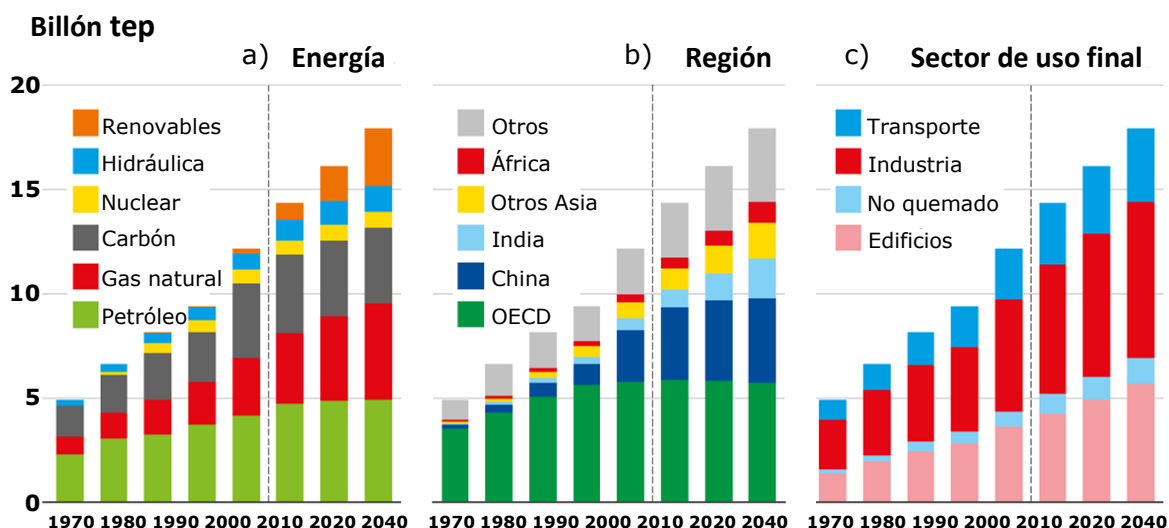


Figura 1.1 Evolución en la demanda mundial de energía primaria. Adaptado de [3].

La evolución geográfica en la demanda energética sufrirá un cambio importante en los próximos años (Figura 1.1 b)). El mayor crecimiento en consumo energético previsto a nivel mundial se focaliza en Asia, debido a una mayor demanda energética de países en vías de desarrollo como India y China. De esta manera, Asia será la región responsable del aumento global de consumo de combustibles fósiles, suponiendo el 50% del crecimiento mundial de gas natural, el 80% en el caso del petróleo y más del 100% del incremento del carbón, dado que su consumo desciende en otras regiones del mundo. Así mismo, representará el 60% del aumento de las energías eólica y solar

fotovoltaica, y más del 100% de la energía nuclear [1]. La Figura 1.2 compara los cambios previstos por la Agencia Internacional de Energía para las distintas fuentes de energía en 2040.

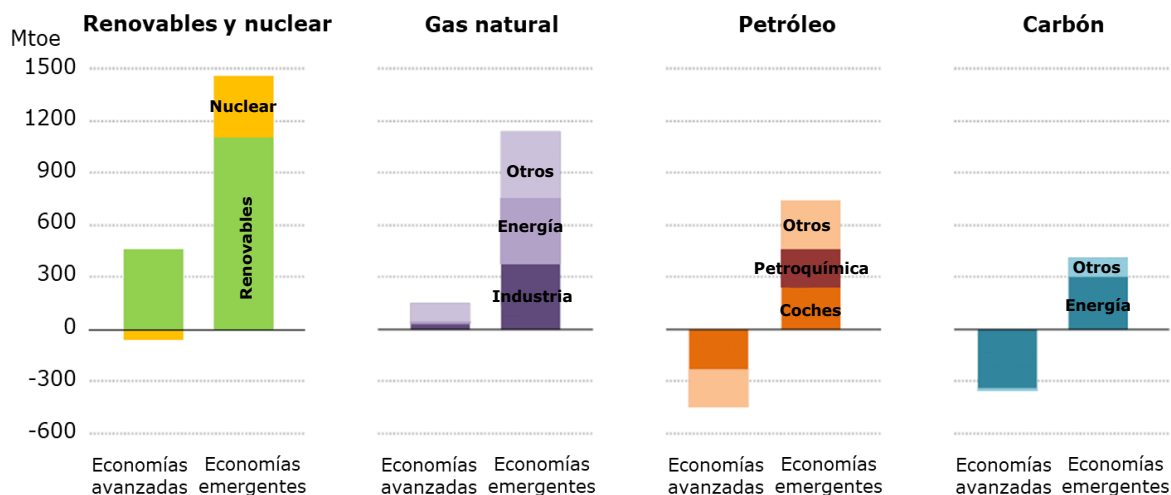


Figura 1.2 Cambios en la demanda mundial de energía, 2017-2040. Adaptado de [1].

En cuanto a la demanda según los distintos sectores de consumo energético, mostrada en la Figura 1.1 c), el sector industrial presenta el consumo energético mayoritario. Si se incluye el uso indirecto de combustibles, es decir, su utilización como materia prima en la industria petroquímica para la producción de compuestos químicos y/o materiales en lugar de su combustión, actualmente este sector consume alrededor de la mitad de la cantidad total de combustibles utilizados, y se prevé un aumento en más del 30% hasta 2050 [3, 5].

Por su parte, el aumento en el consumo energético asociado a edificios comerciales y residenciales está directamente relacionado con la creciente prosperidad de las economías emergentes. El número de personas sin acceso a la electricidad cayó, por primera vez, por debajo de los mil millones en 2017 [1]. El aumento en bienestar de los países en desarrollo da lugar a aumentos significativos en la demanda energética, en términos de iluminación, utilización de electrodomésticos y climatizadores, y nuevas tecnologías en general.

El sector transporte constituye uno de los principales focos de demanda energética. La participación del transporte en el consumo total de petróleo del mundo presenta una tendencia creciente desde la década de 1950. Este sector representa aproximadamente el 25% de la demanda energética mundial y el 59% del petróleo usado cada año. En la actualidad, el sector transporte es casi completamente dependiente (al 94%) de los productos del petróleo, a pesar de la creciente inclusión de

los combustibles alternativos, electricidad y gas natural, y a excepción del sector ferroviario que utiliza energía eléctrica [3, 6]. El consumo de petróleo refinado y otros combustibles líquidos derivados seguirá aumentando y siendo mayoritario hasta 2050, si bien su participación disminuirá del 94% al 82%, aproximadamente, a medida que el uso de nuevos combustibles alternativos aumente lentamente. El incremento en el uso de electricidad para el transporte se verá limitado a vehículos ligeros, mientras que el gas natural adquiere importancia en el transporte marino y de larga distancia. Un aumento global continuo en la demanda de viajes aéreos eleva el consumo de combustible para aviones a más del doble de 2018 a 2050 [5]. Se debe tener en cuenta que, aunque la utilización del diésel en los vehículos pequeños se irá reduciendo a favor de los eléctricos, no hay opciones en el mercado, ni se prevén en el futuro, para que el diésel deje de utilizarse en los motores de gran cilindrada, ni en los furgones, camiones y transporte pesado en general, maquinaria agrícola o maquinaria industrial pesada. Para estas aplicaciones, dada la elevada potencia necesaria y exigencia de rendimiento, resulta muy difícil (o prácticamente imposible) la utilización de cualquier otro sistema diferente del motor diésel y que no recurra a los hidrocarburos. Con la tecnología disponible, la propulsión eléctrica a base de baterías resulta aún menos factible.

El continuo crecimiento del consumo energético mundial y el papel principal de los combustibles fósiles en el mismo, implica el aumento de la dependencia energética de los países consumidores de las importaciones de petróleo y gas natural respecto a un reducido número de países productores. Por ello, esta escasa diversidad geográfica de la oferta supone, en líneas generales, una menor seguridad de suministro energético y un incremento de los precios de la energía. Si se consideran además los numerosos riesgos para el medio ambiente asociados al incremento en el consumo energético, es evidente la necesidad de sustituir los combustibles fósiles por alternativas renovables y/o trabajar para mitigar su impacto sobre el medio ambiente.

## **1.2 Combustibles fósiles**

### **1.2.1 Problemática ambiental**

El alto consumo de combustibles fósiles ha sido reconocido por la comunidad científica como la causa principal del cambio climático del planeta y la contaminación del aire y el agua. El calentamiento global ha provocado cambios climáticos en muchas regiones del mundo, con la expansión de las zonas climáticas áridas y la contracción de las zonas climáticas polares. Como consecuencia, muchas especies de plantas y animales han experimentado cambios en sus rangos, abundancias y cambios en sus actividades estacionales. Este calentamiento global se debe mayoritariamente a una



mayor concentración de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera terrestre, representados principalmente por el vapor de agua ( $H_2O$ ), el dióxido de carbono ( $CO_2$ ), el metano ( $CH_4$ ), el monóxido de dinitrógeno ( $N_2O$ ) y el ozono ( $O_3$ ), así como otros compuestos clorados y fluorados industriales.

Asociadas al incremento en demanda energética, las emisiones anuales totales de GEI alcanzaron en 2017 una cifra sin precedentes, 53.5 Gt  $CO_2e$ , lo que representa un incremento de 0.7 Gt  $CO_2e$  con respecto a 2016 (1.3% más). Las emisiones mundiales de  $CO_2$  relacionadas con la energía aumentaron un 1.7% en 2018, alcanzando un máximo histórico de 33.1 Gt de  $CO_2$  (Figura 1.3) [7]. Ésta es una tendencia que debe cambiarse si se quiere limitar el calentamiento del planeta (a  $1.5^\circ C$ - $2^\circ C$ ), para lo cual las previsiones estiman que las emisiones mundiales de GEI en 2030 deben ser aproximadamente un 25% y un 55% más bajas, respectivamente, que en 2017 [8]. Las emisiones de  $CO_2$  derivadas de la utilización de combustibles fósiles y procesos industriales dominan las emisiones totales de GEI. El resto de GEI ( $CH_4$ ,  $N_2O$ , gases fluorados) representa el 25% de las emisiones durante la última década.

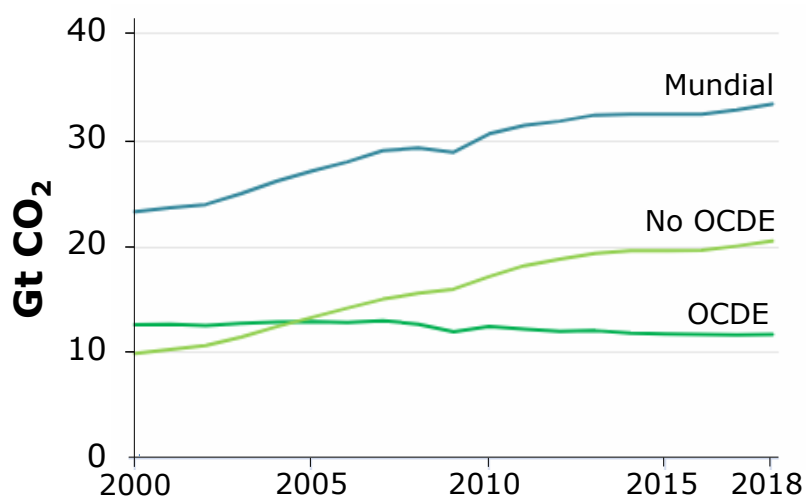


Figura 1.3 Emisiones globales de  $CO_2$  por combustión (OCDE: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos. Los valores hasta 2017 para el consumo global y hasta 2018 para el consumo de los OCDE se basan en [9]. El valor de 2018 para el consumo global se basa en [7]).

Junto a los GEI mencionados, la utilización de combustibles fósiles promueve también el aumento de otra serie de contaminantes atmosféricos que contribuyen al cambio climático, como el monóxido de carbono y el dióxido de azufre, responsables de la lluvia ácida, o las partículas en suspensión. En este contexto, el "black carbon" o carbón negro es uno de los contaminantes más perjudiciales, tanto para el medio

ambiente como para la salud. Se trata de materia particulada muy fina generada por procesos de combustión incompleta. Es, cuantitativamente, el segundo causante de cambio climático, promoviendo el calentamiento global de la Tierra al absorber el calor en la atmósfera y al reducir el albedo, es decir, la capacidad de reflejar la luz solar, cuando se deposita en la nieve y el hielo [10]. Además, la materia particulada es especialmente nociva para la salud. Sus minúsculas partículas son capaces de entrar al torrente sanguíneo a través del sistema respiratorio, llegan a todos los órganos y dan lugar a numerosas enfermedades como arterioesclerosis, enfermedades cardiovasculares y respiratorias, e incluso cáncer. La mala calidad del aire provocada por la materia particulada es una de las causas de muerte prematura, con un total de 175.000 fallecimientos al año en la Unión Europea [11]. En 2010, las emisiones antropogénicas globales de carbón negro fueron aproximadamente 7.2 Tg, frente a las 6.6 Tg registradas en 2000. A nivel global, representan aproximadamente el 15% de PM<sub>2.5</sub>, pero para algunas fuentes, como es el caso del sector del transporte, alcanzan casi el 50% [12].

### **1.2.2 Regulación ambiental**

La concienciación de la opinión pública y los organismos internacionales hacia los problemas medio ambientales se incrementó rápidamente a partir de la Conferencia sobre el Clima de 1985, organizada por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), la Organización Meteorológica Mundial (OMM) y el Consejo Internacional de Uniones Científicas. Ésta constituyó la primera ocasión donde se reconoce universalmente la influencia del incremento de las emisiones de GEI en el calentamiento global. A partir de ese momento, quedó de manifiesto la necesidad de plantear y aplicar nuevas políticas internacionales de reducción de emisiones para frenar las consecuencias del cambio climático sobre el planeta y se pusieron oficialmente en marcha negociaciones acerca de una convención sobre el cambio climático.

En 1992, el recientemente creado Comité Intergubernamental de Negociación y sus representantes gubernamentales adoptaron la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), que entró en vigor en marzo de 1994. Esta Convención, cuyos miembros participantes se reúnen anualmente en la Conferencia de las Partes (COP), es uno de los acuerdos ambientales internacionales de mayor prestigio universal, a la cual se han adherido desde su creación 195 estados y la Unión Europea. Su objetivo principal es la estabilización de las concentraciones de GEI en la atmósfera a un nivel que impida interferencias antropogénicas peligrosas en el sistema climático [13].

Tras el Segundo Informe de Evaluación, que concluía que el clima ya había comenzado a cambiar, la CMNUCC desarrolló el Protocolo de Kioto en 1997 [14]. Su objetivo era reducir las emisiones de seis GEI que causan el calentamiento global: dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, y otros tres gases industriales fluorados (hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>)), en al menos un 5% con respecto a los valores de 1990 durante el periodo 2008-2012. A nivel particular, la Unión Europea asumió la obligación de reducir dichas emisiones en un 8% respecto al año base, mediante un reparto interno entre los Estados Miembros que comprometía a cada uno de ellos de manera diferente, según una serie de parámetros de referencia. Para el caso de España, se fijó un crecimiento máximo en sus emisiones del 15% anual.

La decimoctava Conferencia de las Partes (COP18) sobre cambio climático ratificó el segundo periodo de vigencia del Protocolo de Kioto desde el 1 de enero de 2013 hasta el 31 de diciembre de 2020, con nuevos objetivos más restrictivos para las reducciones de los niveles de emisiones de GEI al 2020. En este caso, la Unión Europea se comprometió a reducir conjuntamente las emisiones en un 20% con respecto a los niveles de 1990 para el año 2020, en línea con el Paquete Europeo de Energía y Cambio Climático (y su posterior ampliación con el Marco 2030 de la UE [15]). Sin embargo, este proceso denotó un débil compromiso de los países industrializados, tales como Estados Unidos, Rusia, y Canadá, los cuales decidieron no respaldar la prórroga, a pesar de ser los países más contaminantes a nivel mundial.

De manera complementaria al Protocolo de Kioto, durante la COP21 de 2015 se adoptó el Acuerdo de París, tras cuatro años de negociaciones. Este acuerdo surge ante la necesidad de reducciones adicionales de emisiones para poder cumplir con el objetivo de la CMNUCC, dado de que el Protocolo de Kioto cubre sólo una parte de las emisiones de GEI a nivel mundial. El Acuerdo de París, en vigor desde finales de 2016, marca un antes y un después en el compromiso y la lucha contra el cambio climático, y tiene como objetivo evitar que el incremento de la temperatura media global del planeta supere los 2°C respecto a los niveles preindustriales y busca, además, promover esfuerzos adicionales que hagan posible que el calentamiento global no supere los 1.5°C [16]. Se trata de un acuerdo muy ambicioso, que cada 5 años renueva los compromisos de los países, siendo cada vez mayores. El Acuerdo de París ha sido firmado y ratificado por 175 países y la UE, lo que representa más del 88% de las emisiones mundiales de GEI, con la notable ausencia en el acuerdo de Estados Unidos, que contribuye con una tasa del 17,89% de las emisiones mundiales de GEI [17].

### 1.2.3 Sector transporte

Asociado a su alta demanda, cerca de una quinta parte de las emisiones de GEI en Europa son debidas al sector transporte. De igual manera, es responsable de las altas concentraciones de emisiones contaminantes procedentes de vehículos, las cuales sobrepasan los valores establecidos por las normas para la UE. Los gases de escape de los motores de los vehículos están constituidos principalmente por CO<sub>2</sub>, hollín, óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), CO, e hidrocarburos, todos ellos compuestos altamente contaminantes.

A nivel global, el 23% de las emisiones antropogénicas de dióxido de carbono son debidas al sector transporte. Además, más de la mitad de las emisiones de NO<sub>x</sub> y alrededor del 10% del total de emisiones primarias de PM<sub>2.5</sub> (y un 25% del black carbon) relacionadas con la energía son causadas por la utilización de vehículos [12, 18]. En España, un 26% del total de las emisiones de GEI de 2017 fueron debidas al sector transporte, con un aumento de sus emisiones de un 3.1% respecto del año 2016 [17]. Esto se produce a pesar de la mejora en la eficiencia de los vehículos que ha sido llevada a cabo en las últimas décadas.

Con el fin de reducir las emisiones de GEI asociadas al sector transporte, la Unión Europea implantó en 2009 el reglamento CE nº443/2009, que establece objetivos anuales obligatorios para las emisiones de CO<sub>2</sub> de los automóviles que se vendan en la UE [19]. Mediante este reglamento se fija un valor de emisiones medias máximas de 130 g CO<sub>2</sub>/km en 2015 y de 95 g CO<sub>2</sub>/km en 2020/2021 para todos los coches de nueva matriculación. De manera complementaria, el reglamento UE nº510/2011 fue aprobado posteriormente para furgonetas, fijando un objetivo de emisión media de 175 g CO<sub>2</sub>/km en 2017 y 147 g CO<sub>2</sub>/km en 2020 [20].

Tras el dióxido de carbono, el hollín representa el segundo compuesto que más contribuye al calentamiento global, siendo responsable de producir alrededor de 1.1 W/m<sup>2</sup> de efecto de calentamiento en la atmósfera [10]. Además, sus efectos perjudiciales sobre la salud son importantes, dando lugar a enfermedades respiratorias y cardiovasculares, cáncer y defectos congénitos. La combustión de combustibles fósiles en vehículos es una de las fuentes potenciales más altas de este hollín y constituye, por tanto, uno de los ámbitos donde mayor número de mejoras deben llevarse a cabo [21].

Los motores diésel presentan una mayor eficiencia térmica que los motores de gasolina, sin embargo, la presencia de materia particulada en sus gases de escape es siete veces mayor. En general, la combustión del diésel es responsable del 65-90% del aerosol orgánico secundario derivado de vehículos [22]. De acuerdo con ello, las recientes modificaciones en la normativa europea sobre emisiones restringen aún más

los límites de emisiones permitidos para este hollín e hidrocarburos en los gases de los vehículos de combustión interna.

La normativa europea EURO es la encargada de gestionar las diferentes legislaciones que regulan las emisiones de contaminantes de los vehículos que se fabrican y comercializan en todos los territorios de los países que forman la UE. Esta normativa nace en 1988, aunque no es hasta 1992 cuando realmente comienza a hacerse más visible. Tras 31 años de legislación de la norma EURO, se han desarrollado hasta un total de siete normativas, siendo cada vez más estrictas en los límites permitidos y su cumplimiento (Figura 1.4).

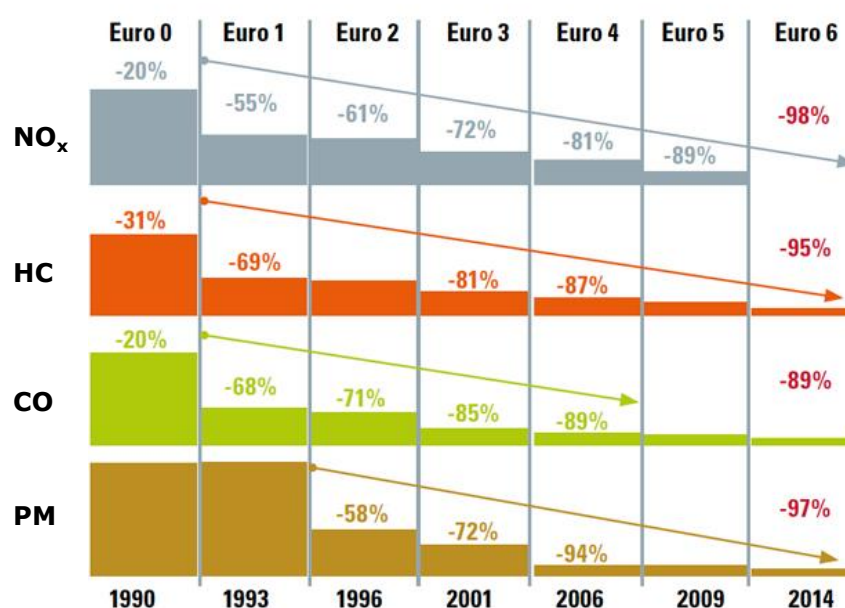


Figura 1.4 Evolución en la reducción de contaminantes con la implementación de cada una de las normas EURO.

En la actualidad, se encuentran vigentes la normativa EURO 6, para turismos y vehículos comerciales ligeros, y la EURO VI para vehículos pesados. Así, por ejemplo, los valores máximos permitidos según la Euro 6 para vehículos ligeros son actualmente: 0.08 y 0.06 g/km de NO<sub>x</sub> para motores diésel y gasolina, respectivamente, 0.005 g/km de materia particulada en ambos casos, y se establece un máximo de hidrocarburos+NO<sub>x</sub> de 0.17 g/km en el caso de los motores diésel y 0.10 g/km de hidrocarburos para los motores gasolina [23].

El cumplimiento de las nuevas regulaciones ambientales y sus estrictos requisitos requiere un elaborado tratamiento posterior de los gases de escape. Para ello, han sido múltiples las soluciones que se han ido incorporando a los vehículos a lo largo de los años:

- La EURO 1 de 1992 introdujo la obligada instalación de catalizadores en los motores de gasolina, los cuales se basan en la oxidación de los hidrocarburos, el monóxido de carbono y algunas de las partículas una vez expulsados. Se estima que las reducciones de emisiones debido a su utilización se sitúan entre 20-50% en el caso de partículas y entre un 60-90% en el caso de los hidrocarburos y del monóxido de carbono.
- Desde finales de los 90, con la EURO 2 (1996), fue obligatoria la instalación de válvulas de recirculación de gases de escape (EGR) en los motores diésel, que recirculan el 5-10% de los gases quemados tras mezclarlos con combustible y aire limpio. Logran con ello reducir la temperatura en la cámara de combustión y la formación de NO<sub>x</sub> (40-50%).
- La EURO 5 obligó a los vehículos de gasolina a instalar la inyección electrónica directa y a los vehículos diésel a instalar filtros de partículas FAP (Filtro Anti Partículas). Estos filtros capturan partículas y después las oxidan. Actualmente hay de dos tipos de filtros según la forma de oxidación: activos, donde las partículas se oxidan por el calor suministrado por una fuente externa tan pronto como el filtro se llena; y pasivos, que utilizan un catalizador que reduce la temperatura necesaria para que los gases de escape oxiden la materia. Actualmente, un modelo común consiste en combinar un catalizador y un filtro de partículas en un único elemento, que puede reducir los hidrocarburos, el CO y las partículas en un 90%.
- La EURO 6, por su parte, obliga a introducir catalizadores SCR (Selective Catalytic Reduction) con soluciones de urea al 32.5% (urea AUS32, registrado comercialmente como AdBlue) para los coches diésel, y catalizadores integrados más filtros antipartículas FAP para gasolina. El sistema SCR con AdBlue (Figura 1.5) utiliza amoníaco (en forma de urea) para catalizar y reducir los NO<sub>x</sub> a nitrógeno y agua, que son inocuos. Esto requiere de un sistema de vigilancia cuidadosa, dado que la cantidad de urea debe ajustarse con precisión a la cantidad de NO<sub>x</sub>, para no expulsar exceso de amoníaco, el cual es tóxico. La urea se suministra desde un tanque en el propio vehículo que debe rellenarse cada cierto tiempo. La reducción catalítica selectiva reduce las emisiones de NO<sub>x</sub> en un 75-90%.

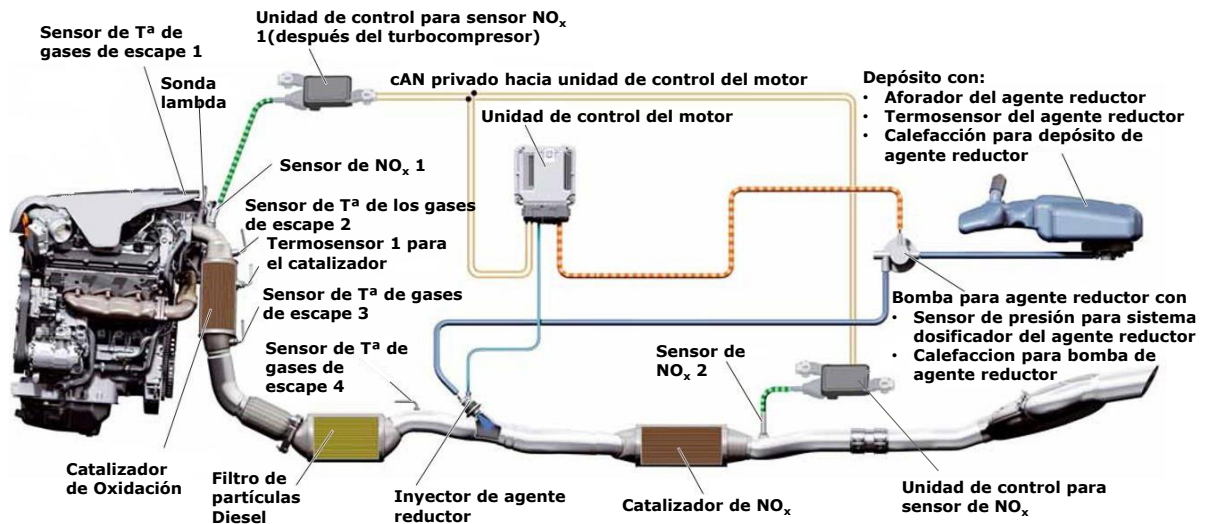


Figura 1.5 Sistema SCR con Adblue para el tratamiento de los gases de escape en motores diésel.

Dado que el endurecimiento de las normas en materia de emisiones seguirá creciendo a lo largo de los años, los nuevos conceptos de biocombustible constituyen una opción muy interesante en el marco de la movilidad sostenible para superar obstáculos como la complejidad y los costes adicionales del tratamiento de los gases de escape.

### 1.3 Biomasa como fuente alternativa

La biomasa adquiere un papel de gran importancia para el mercado energético del futuro. Su utilización, tanto como fuente de energía como de productos químicos de alto valor añadido, constituye una alternativa muy efectiva para la sustitución de los combustibles fósiles, al tratarse de una fuente de energía renovable e inagotable, respetuosa con el medio ambiente. Su utilización permite reducir la actual dependencia de los combustibles fósiles, minimizar las emisiones de gases de efecto invernadero y contaminantes debidas a los mismos, además de solventar la inestabilidad y preocupación asociadas a la fluctuación de costes del petróleo y restricciones de suministro.

De manera análoga a la refinería de petróleo, en los últimos años ha surgido el nuevo concepto de biorrefinería. La biorrefinería ha sido definida por la Agencia Internacional de Energía como el conjunto de procesos integrados para el procesamiento de la biomasa, de manera sostenible, para su conversión en una gran variedad de biocompuestos o bioproductos de alto valor añadido (sustancias químicas o materias

primas para otros procesos) y bioenergía (biocombustibles, electricidad y/o calor) [24]. Las biorrefinerías se presentan como una de las tecnologías habilitadoras de la economía circular, cerrando bucles de flujos. En estas biorrefinerías, tras las transformaciones primarias de la biomasa, se obtienen como productos intermedios las denominadas moléculas plataforma, compuestos a partir de los cuales se puede obtener un amplio abanico de productos finales de alto valor añadido. En la actualidad, con 20 productos químicos base ("building blocks"), de los cuales 8 son de base petroquímica, se produce el 85% de todos los productos químicos [25]. En general, la viabilidad económica de este tipo de biorrefinerías está ligada a la posibilidad de revalorización de las moléculas plataforma producidas.

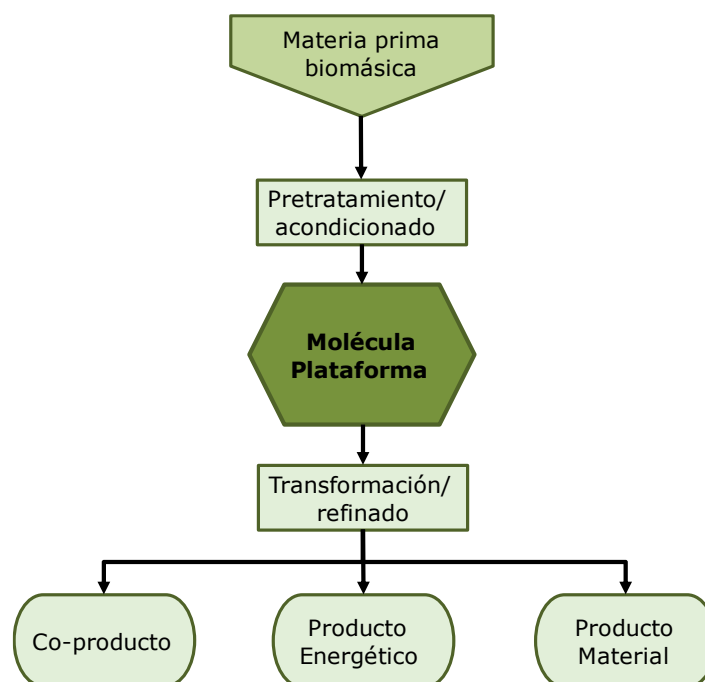


Figura 1.6 Esquema genérico del funcionamiento de una biorrefinería.

En la actualidad, se encuentran bajo desarrollo diferentes conceptos de biorrefinerías, con distintos grados de madurez tecnológica. El estándar alemán VDI 6310 proporciona una base estandarizada para la clasificación de biorefinerías en términos de aspectos técnicos y criterios ambientales, económicos y sociales [26]. El sistema de clasificación que se ha desarrollado para las biorrefinerías (Tabla 1) se basa en sus cuatro características principales: moléculas plataforma involucradas, productos finales, tanto energéticos como materiales, tipo de biomasa de partida, y principales procesos de conversión.



Tabla 1. Sistema de clasificación de las biorrefinerías [24].

|                                |                         |   |
|--------------------------------|-------------------------|---|
| <b>Molécula<br/>plataforma</b> |                         | Azúcares C5; Azúcares C6; Aceites; Biogás; Gas de síntesis; Hidrógeno; Líquido pirolítico; Lignina; Electricidad y calor                          |
| <b>Productos</b>               | Energéticos             | Biodiésel; Bioetanol; Biometano; Biocombustibles sintéticos; Biocombustibles sintéticos; Electricidad y calor                                     |
|                                | Materiales              | Comida; Alimentación animal; Fertilizante; Glicerina; Biomateriales; Productos químicos base (building blocks); Polímeros y resinas; Biohidrógeno |
| <b>Materia<br/>prima</b>       | Cultivos<br>específicos | Cultivos oleaginosos; Cultivos de azúcar; Cultivos de almidón; Cultivos lignocelulósicos; Pastos; Biomasa marina                                  |
|                                | Residuos                | Residuos lignocelulósicos; Residuos orgánicos y otros.  |
| <b>Procesos</b>                | Termoquímica            | Combustión; Gasificación; Tratamiento hidrotermal; Pirólisis; Tratamiento Supercrítico  |
|                                | Bioquímica              | Fermentación; Digestión anaeróbica; Digestión aeróbica; Conversión aeróbica; Procesos enzimáticos   |
|                                | Procesos<br>químicos    | Procesos catalíticos, pulpa, esterificación; Hidrogenación; Metanización; Reformado con vapor; Electrólisis de agua                               |
|                                | Mecánica/física         | Extracción; Separación de fibra; Fraccionamiento mecánico; Prensado / Rotura; Pretratamiento; Separación  |

Respecto a la utilización de biomasa como fuente de energía, se pueden distinguir cuatro generaciones de biocombustibles en función del tipo de biomasa de partida utilizada en su elaboración. Mientras que la primera generación ya se encuentra plenamente desarrollada e implantada, el resto de generaciones de biocombustibles todavía se encuentra bajo investigación tecnológica.

- Los combustibles de primera generación, como biodiésel o bioetanol, se producen a partir de materia prima comestible o residual como almidón, azúcar, aceite vegetal y grasas animales. Su producción es un proceso ampliamente estudiado y con tecnologías bien establecidas, tratándose del principal tipo de biocombustibles con producción a nivel industrial y con mercados comerciales ya maduros [27, 28].

- Los combustibles de segunda generación derivan de biomasa lignocelulósica no comestible, generalmente catalogada como residuos agrícolas y subproductos, residuos industriales y desechos orgánicos, entre otros [29].
- Por último, los biocombustibles de tercera generación están representados de manera principal por las algas y microalgas, así como otros cultivos energéticos específicamente diseñados; y los de cuarta generación se producen a partir de bacterias genéticamente modificadas, empleando dióxido de carbono o alguna otra fuente de carbono para la obtención del producto. El número de estudios para estas dos últimas generaciones es mucho más limitado y aún se encuentran en una fase de desarrollo muy temprana que hace inviable su implementación a nivel comercial [30].

Los conflictos asociados a la utilización de alimentos para la producción de biocombustibles de primera generación han fomentado el desarrollo de los combustibles de segunda generación. Si bien la selectividad de los procesos para la obtención de biocombustibles de segunda generación es menor, estos procesos dan lugar a numerosas moléculas plataforma de bajo peso molecular y alta relación oxígeno/carbono que presentan un alto potencial como precursores químicos para la síntesis de compuestos más complejos. Los biocombustibles de segunda generación, además de solucionar los problemas relacionados con el consumo de combustibles fósiles, presentan el valor añadido de que permiten solucionar otros problemas asociados a la gestión de residuos, tanto agrícolas como urbanos.

Existen dos rutas principales para la transformación de biomasa de segunda generación en biocombustibles: los procesos (bio)químicos y los procesos termoquímicos.

- La ruta bioquímica implica la separación de la lignocelulosa en azúcares aislados y lignina seguido de un procesado hidrolítico, bien químico o bien biológico, la deshidratación de los azúcares, la condensación aldólica y, por último, la hidrogenación/deshidratación completa para obtener los alcanos lineales.
- Por su parte, los procesos de transformación termoquímica incluyen: combustión directa, gasificación, pirólisis y licuefacción (Figura 1.7). Estos procesos van acoplados a etapas de transformación y purificación posterior.

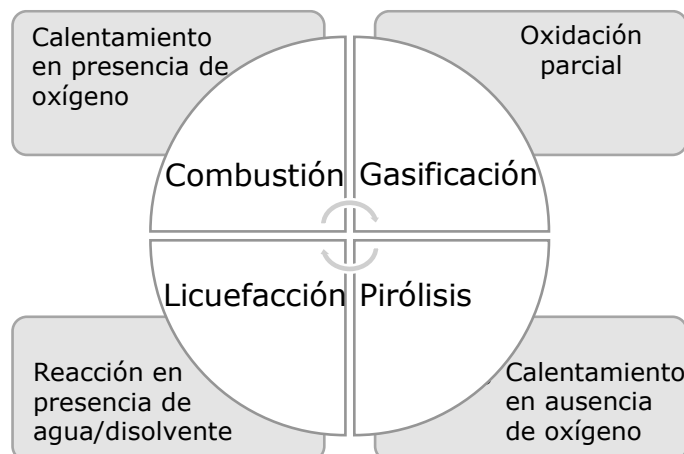


Figura 1.7 Principales rutas de transformación termoquímica de la biomasa residual.

De manera general, la ruta termoquímica presenta menos obstáculos técnicos que la ruta bioquímica, fuertemente limitada por el elevado coste de los pretratamientos requeridos [28]. Además, los procesos termoquímicos presentan mayores eficiencias que los bioquímicos en términos de menores tiempos de reacción requeridos [31].

#### **1.4 Poli(oximetilen) dimetil éteres: propiedades e importancia tecnológica**

En este contexto energético, la utilización de compuestos oxigenados para la reducción de las emisiones de hollín y materia particulada, producidas en la combustión en motores diésel, es una alternativa ampliamente estudiada en los últimos años. Los compuestos oxigenados se adicionan a combustibles fósiles convencionales para reducir la formación de hollín durante la combustión [32-34], aunque también pueden sustituirlos completamente [35].

Dentro de estos compuestos, los poli(oximetilen) dimetil éteres constituyen una de las alternativas más interesantes, dadas sus propiedades fisicoquímicas y de combustión. Estos compuestos pueden ser obtenidos a partir de biomasa lignocelulósica residual, en una biorrefinería basada en procesos termoquímicos que producen gas de síntesis y metanol como productos intermedios. Estos procesos serán objeto de estudio en la presente Tesis Doctoral.

### 1.4.1 Propiedades físicoquímicas de los POMDME

Los poli(oximetilen) dimetil éteres (POMDME) son compuestos oxigenados de fórmula química  $H_3C-O-(CH_2-O)_n-CH_3$ , donde n representa el número de unidades  $CH_2O$  que componen el oligómero. Sus extremos, compuestos por un grupo metil y un grupo metoxilo, le otorgan estabilidad a la cadena.

Las propiedades físicoquímicas de los POMDME dependen de la longitud de cadena. La variación de estas propiedades en función del tamaño de la molécula, así como en comparación con el dimetil éter (DME) y el B7, uno de los diésel aditivados más empleados actualmente (gasóleo derivado del petróleo combinado con un 7% de biodiésel), se encuentran recogidas en la Tabla 2. En general, a medida que aumenta el grado de polimerización, el número de cetano, el contenido de oxígeno, el punto de inflamación, la densidad, la viscosidad y la tensión superficial de los POMDME también se incrementan, así como su punto de fusión y de ebullición.

Tabla 2. Comparación de las propiedades de los POMDME en función del tamaño de molécula [36].

|   | B7(EN590)                            | DME                             | POMDME <sub>n</sub>                          |   |   |   |
|---|--------------------------------------|---------------------------------|--|---|---|---|
|   |                                      |                                 | n=1  | n=2   | n=3   | n=4   |
| <b>Fórmula</b>                              | CH <sub>1.83</sub> O <sub>0.01</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> |
| <b>Tª Fusión (°C)</b>                       | -                                    | -141                            | -105   | -70   | -43   | -10   |
| <b>Tª Ebullición (°C)</b>                   | 180-390                              | -25                             | 42   | 105   | 156   | 201   |
| <b>Densidad líquido a 15°C (kg/m³)</b>      | 820-845                              | 668                             | 867  | 961   | 1021  | 1059  |
| <b>Viscosidad cinemática a 40°C (mm²/s)</b> | 2-4.5                                | < 0.1                           | 0.36   | 0.64  | 1.05  | 1.75  |
| <b>Número de cetano</b>                     | > 51                                 | 55                              | 50   | 63  | 70  | 90  |
| <b>Contenido % O (% masa)</b>               | 1.2                                  | 34.7                            | 42.1   | 45.3  | 47.1  | 48.2  |
| <b>Poder calorífico volumétrico (MJ/L)</b>  | 35-36                                | 18                              | 20   | -   | 19  | 19  |

El DME, de fórmula química  $CH_3-O-CH_3$  (n=0), es el éter más simple y se trata de un gas a temperatura ambiente. Aunque presenta un elevado porcentaje de oxígeno, lo cual le podría hacer interesante como combustible o aditivo, su bajo punto de ebullición, junto a su baja solubilidad, hacen que no sea posible su mezcla directa con

el diésel convencional. Además, presenta una brecha de miscibilidad por debajo de 0°C y su utilización requeriría la adaptación ya no sólo de los motores sino de toda la infraestructura y tanques de almacenamiento a presión, con el consecuente incremento en los costes [37-39]. La adaptación e infraestructura necesaria sería equivalente a la requerida por el combustible "no convencional" GLP (gas licuado de petróleo). El metilal o dimetoximetano (DMM), por su parte, es el POMDME más simple, con  $n=1$ . Al igual que en el caso del DME, presenta un punto de ebullición demasiado bajo para su uso con este fin.

Considerando POMDME más largos, todos aquellos con  $n < 3$  presentan una viscosidad demasiado baja, que requiere la modificación del sistema de inyección; y un punto flash también bajo en comparación con el diésel, lo cual resulta un problema en términos de seguridad [40-42]. En el otro extremo, los POMDME más largos, con  $n > 6$ , no son líquidos a temperatura ambiente, precipitando a temperaturas por debajo de 18°C y haciendo necesaria la transformación de la infraestructura para la modificación de filtros e introducción de otros sistemas contra la obstrucción [41, 43]. En base a esto, solo los POMDME con longitud de cadena correspondiente a  $n=3-5$  presentan las propiedades adecuadas para su utilización como aditivo de combustible de manera directa.

Respecto a su número de cetano (CN), 63, 70 y 90 respectivamente, todos ellos son superiores a los requeridos para su utilización comercial, y al del diésel convencional (CN=55). Los POMDME tienen una influencia relativamente pequeña en el CN de los combustibles diésel a los que se añaden. La adición de un 10% en peso al combustible diésel convencional (CN>50) generalmente aumenta el CN final en aproximadamente 1-3 [44].

Presentan un punto flash mayor (53.5-115°C) [43], superando mayoritariamente el límite de seguridad de 55°C (estándar EN 590:2010), y exhiben bajos puntos de autoignición debido a una posible formación de radicales peroxy, que en presencia de oxígeno pueden desencadenar en reacciones de descomposición en cadena [40]. Sus características en términos de densidad, viscosidad, y puntos de fusión y de ebullición moderados, son directamente comparables a los del diésel convencional. Su alto contenido en oxígeno, entre un 42 y 53%, y su alta densidad, hacen además que la cantidad que debe ser añadida al diésel para alcanzar un determinado contenido de oxígeno sea pequeña. Dado que no presentan problemas de miscibilidad con el diésel, su utilización en los motores e infraestructura actuales es posible sin apenas modificaciones.

Las propiedades de flujo en frío también son importantes para evaluar la calidad de un combustible o aditivo, dado que la congelación del combustible diésel cuando se

alcanzan temperaturas inferiores a su punto de congelación provocaría un fallo de motor. Son diversos los trabajos que han estudiado las propiedades de operatividad a baja temperatura de los POMDME y mezclas POMDME/diésel. Se ha demostrado que es posible la utilización de mezclas de POMDME con  $n=3-5$  a temperaturas por debajo de  $-19.9^{\circ}\text{C}$  [45]. Como es predecible, la utilización de POMDME de cadena superior incrementa sustancialmente el punto de congelación. Ha sido comprobado además que la cantidad de POMDME añadida también modifica este valor. En el estudio llevado a cabo por Xiao *et al.* [46], se ha demostrado que, para una temperatura de  $5^{\circ}\text{C}$ , las mezclas con relaciones de mezcla POMDME<sub>3-4</sub>/diésel del 40%, 60% y 80% producen precipitación, mientras que esto no tiene lugar si la mezcla es al 20% o inferior.

El conocimiento de todas estas características permite seleccionar las condiciones de trabajo más adecuadas desde el punto de vista operativo y medioambiental, posicionando a los POMDME como unos de los compuestos favoritos para el futuro del mercado energético mundial.

### **1.4.2 POMDME como aditivos para el diésel**

El empleo de POMDME como aditivo ha sido objeto de estudio de numerosos trabajos en los últimos años [32, 35, 36, 42, 44, 47-53]. Todos ellos coinciden en que su utilización, bien de manera directa, bien mezclados en diferentes proporciones con el diésel, resulta en una disminución importante en emisiones de partículas y  $\text{NO}_x$ , así como de CO e hidrocarburos. Son muchos los estudios que asocian esta reducción de las emisiones de materia particulada con el aumento del contenido de oxígeno en el combustible. La ausencia de enlaces C-C en su estructura química ayuda a la supresión de las especies de precursores de hollín y, por lo tanto, también al hollín subsiguiente y la formación de partículas. La formación de hollín transcurre mediante hidrocarburos poliaromáticos como precursores y, para la formación de los primeros anillos aromáticos, son necesarios radicales compuestos por enlaces C-C (simples, dobles o triples). Además, al ser un combustible sintético, los hidrocarburos poliaromáticos ya presentes en el petróleo crudo por su naturaleza no aparecen en ellos, eliminando con ello otra posible fuente [54].

Lumpp *et al.* [36] llevaron a cabo ensayos comparando la combustión y emisiones de mezclas POMDME-diésel respecto al diésel tradicional en un motor de seis cilindros turbocargado externamente, a distintas velocidades de motor y cargas. La emisión de hollines se reduce entre un 50-60% cuando se utiliza una mezcla al 20% en POMDME<sub>3-4</sub>, con un 25-40% menos de masa gravimétrica de partículas (test de emisiones ETC y ESC) y una mejora en el rango de trabajo de un motor comercial del 90%.

De igual manera, diversos estudios publicados por Pellegrini y colaboradores [32, 47] con un motor multicilindro, dejan en evidencia que la utilización de POMDME<sub>3-5</sub> y mezclas POMDME<sub>3-5</sub>/diésel al 50%, permite reducir de forma simultánea las partículas, el NO<sub>x</sub> y el ruido. Para la mezcla del 10-12%, la emisión de partículas se redujo en aproximadamente un 40%. Se midieron y evaluaron las emisiones de POMDME<sub>3-5</sub> y mezclas al 10% en un automóvil diésel EURO-2 durante el ciclo de conducción, con una reducción en las emisiones de partículas de alrededor del 18%, y un ligero aumento del 5.9% en las emisiones de NO<sub>x</sub>.

Ianuzzi *et al.* [49] estudiaron la combustión de los POMDME en una cámara cilíndrica de volumen constante. La utilización de estos compuestos puros llega a conseguir combustión sin emisión de hollines, y se puede establecer una relación no lineal entre el contenido creciente de oxígeno en las mezclas y la reducción del hollín (Figura 1.8). En el estudio se determina que mediante la adición de solo el 5% de combustible oxigenado al diésel comercial, se alcanza una reducción en las emisiones de hollín de alrededor del 30%.

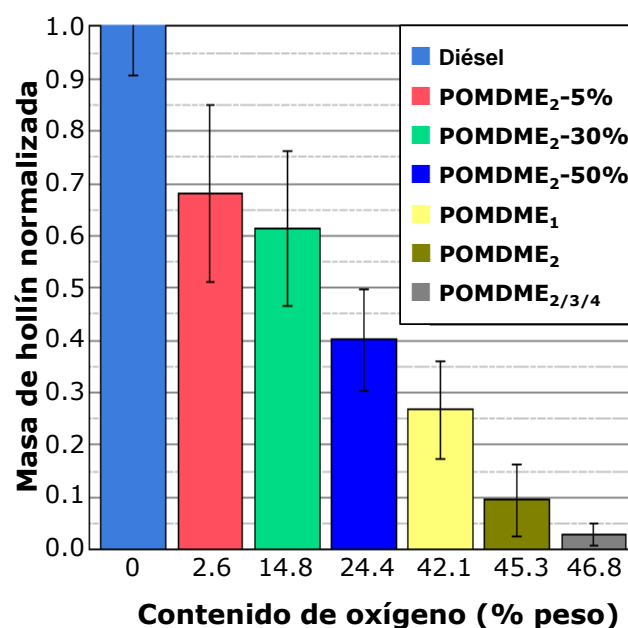


Figura 1.8 Relación entre el contenido de oxígeno y la masa de hollín emitida para distintos combustibles a una temperatura de combustión de 737°C en una cámara cilíndrica de volumen constante. Adaptada de [49].

Liu y colaboradores, por su parte, llevaron a cabo varios estudios sobre las características de combustión y emisión de mezclas de POMDME y diésel en motores diésel ligeros y de servicio pesado [42, 50, 51]. En su trabajo se muestra que la combustión sin hollín puede ser posible mediante el uso de mezclas al 20% en POMDME

incluso en condiciones casi estequiométricas. Respecto a las emisiones gaseosas, mientras que el NO<sub>x</sub> aumenta ligeramente, las emisiones de CO y HC se reducen al aumentar la proporción de mezcla, pudiendo reducirse el CO en un 90% en comparación con el diésel puro cuando se usa la mezcla al 20%.

La mejora en la combustión en los motores diésel no se limita únicamente a las emisiones obtenidas. Diversos estudios han demostrado un aumento de la eficacia del motor. Así, el estudio del comportamiento durante la combustión de mezclas de POMDME (al 15%) con biodiésel ha mostrado un incremento de la eficiencia térmica, con un aumento de la velocidad de liberación de calor de la combustión por difusión [55, 56].

## 1.5 Proceso renovable de obtención de POMDME

El proceso de síntesis de POMDME requiere de la reacción entre moléculas proveedoras del grupo terminal, como metanol, dimetil éter y metilal, y moléculas proveedoras del grupo oximetileno, como formaldehído (en forma de paraformaldehído o trioxano), en presencia de catalizadores ácidos [57]. Dados los compuestos involucrados, todo este proceso puede llevarse a cabo a partir de gas de síntesis, mediante su transformación a una molécula plataforma, tipo metanol o dimetil éter, a partir de la cual obtener el resto de reactivos necesarios para la síntesis. El gas de síntesis, por su parte, puede ser obtenido a partir de biomasa residual a través de un proceso de gasificación. De esta forma, otorgaría un origen renovable a los POMDME obtenidos al final de este proceso. Su utilización como aditivo o biocombustible supone, por tanto, ya no sólo la reducción de emisiones de hollín y partículas, sino también de las emisiones totales de CO<sub>2</sub> cuando se considera el proceso completo [58].

El objetivo de la presente tesis doctoral es la propuesta de un proceso renovable de síntesis de POMDME a partir de biomasa (Figura 1.9), estudiando las etapas más importantes involucradas en el mismo.

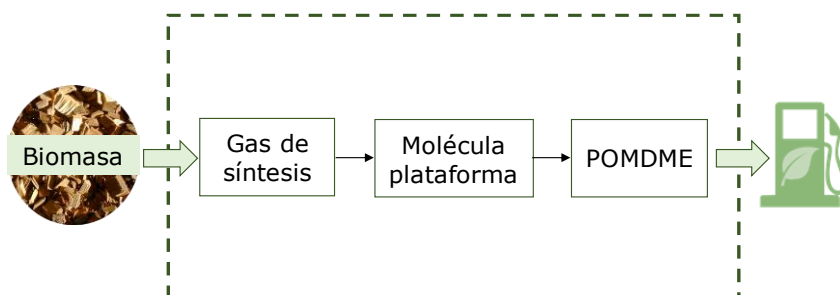


Figura 1.9 Diagrama global del proceso de síntesis de POMDME a partir de gas de síntesis.



### 1.5.1 Gas de síntesis

El gas de síntesis constituye la materia prima del proceso propuesto. Puede producirse por gasificación a partir de una variedad de materias primas que contienen carbono e hidrógeno, como gas natural, carbón, petróleo y sus derivados, biomasa y desechos orgánicos. La gasificación de la biomasa consiste en su transformación termoquímica en combustibles gaseosos por oxidación parcial a altas temperaturas. El agente de gasificación utilizado en el proceso puede variar entre oxígeno, aire, vapor, o mezcla de los tres anteriores; dependiendo de las características del producto deseadas. En comparación con otras técnicas termoquímicas, esta técnica permite reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$ , aumentar la eficiencia térmica y utilizar equipos mucho más compactos.

A diferencia de la combustión, donde la oxidación es sustancialmente completa con el propósito de generar calor, la gasificación convierte la energía química intrínseca del carbono en la biomasa en un gas combustible [59]. Comparado con la gasificación de carbón tradicional, este proceso se lleva a cabo a baja temperatura ( $\sim 900^\circ\text{C}$ ) debido a que el alto contenido en volátiles de la biomasa, así como la presencia de ciertos metales en su composición, tienden a aumentar su reactividad [60].

El producto principal de la gasificación es el gas de síntesis o syngas, compuesto principalmente por  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  así como otras impurezas como nitrógeno. Este syngas puede ser quemado para la obtención de calor o transformado en otros productos químicos que van desde combustibles para el transporte hasta productos químicos intermedios o de alto valor, como diésel Fischer-Tropsch (FT-diesel), gas natural sintético (SNG), metanol, dimetil éter, varios alcoholes, olefinas, amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) o gas hidrógeno ( $\text{H}_2$ ).

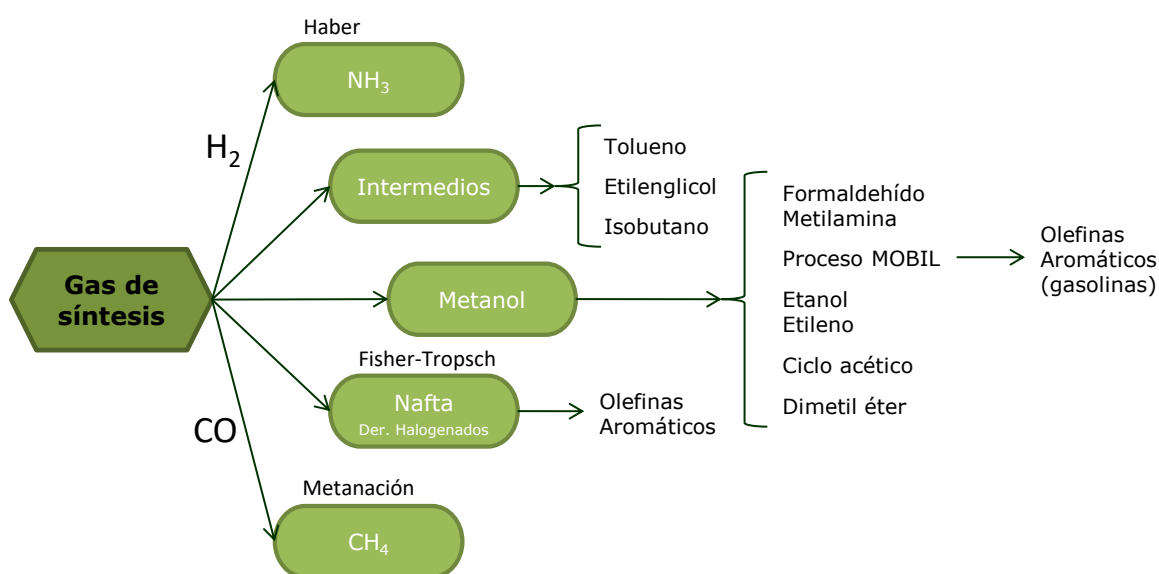


Figura 1.10 Ejemplos de las múltiples rutas de transformación del gas de síntesis.

La flexibilidad que proporciona tanto en cuanto a la materia prima como al producto final, convierte al gas de síntesis en un producto intermedio ideal para una biorrefinería. Los requisitos de calidad y composición en el gas de síntesis dependen en gran medida del producto final al que vaya destinado, aunque prevalece la síntesis con alta pureza. De igual manera, la relación  $H_2/CO$  deseada varía con el producto final, pero generalmente está en el rango de 1-2.

### 1.5.2 Metanol

Las características del metanol como combustible líquido, así como la gran diversidad de productos a los que puede ser transformado, lo convierten en uno de los productos químicos de mayor interés a nivel mundial. El 85% del metanol total producido es utilizado en la industria química como materia prima o disolvente para la síntesis de otros productos químicos [61]. La mayor parte se utiliza en la industria del formaldehído, seguida de la industria del ácido acético [62]. El 15% restante se utiliza en el sector de combustible y energía. El metanol puede ser utilizado para la producción de dimetil éter, puede ser transformado a olefinas y gasolinas, y es un componente en la producción de biodiésel. Además, actúa también como transportador ideal para las pilas de combustible.

Aunque antiguamente el metanol se obtenía por destilación en seco de madera, oxidación de hidrocarburos o como subproducto de la síntesis Fischer-Tropsch según el proceso Synthol, hoy en día se produce exclusivamente a escala industrial por conversión catalítica de gas de síntesis.

La reacción de obtención de metanol a partir de gas de síntesis es una reacción reversible exotérmica en fase gas. Se trata de una reacción fuertemente limitada por el equilibrio, que se ve favorecida por temperaturas bajas y presiones altas. La conversión del gas de síntesis obtenida por paso en la síntesis de metanol es aproximadamente del 50%, porque se alcanza el equilibrio termodinámico. Esto hace imprescindible en el proceso de producción, la condensación y separación del metanol y el agua, para recircularse de nuevo al reactor el gas de síntesis restante [61].



El catalizador empleado para llevar a cabo esta reacción está basado en óxido de cobre y de zinc con uno o más aditivos estabilizadores, como alúmina u óxido de cromo. La composición más típica es  $CuO/ZnO/\gamma-Al_2O_3$  (cuyas proporciones varían entre 40-80% de  $CuO$ , 10-30% de  $ZnO$  y 5-10% de  $\gamma-Al_2O_3$ ).

En la actualidad, existen dos procesos principales de producción de metanol a partir de gas de síntesis: ICI (60% de la producción mundial, Figura 1.11) y Lurgi (30% de la producción mundial) [61]. Ambos difieren principalmente en el diseño del reactor: adiabático en el proceso ICI y prácticamente isotérmico en el proceso Lurgi. Las condiciones de operación del reactor son muy similares en ambos procesos, a 50-100 atm, y con 210-270°C en el proceso ICI y 240-270°C en el proceso Lurgi. La destilación posterior del metanol se lleva a cabo en una (proceso Lurgi) o dos (proceso ICI) etapas.

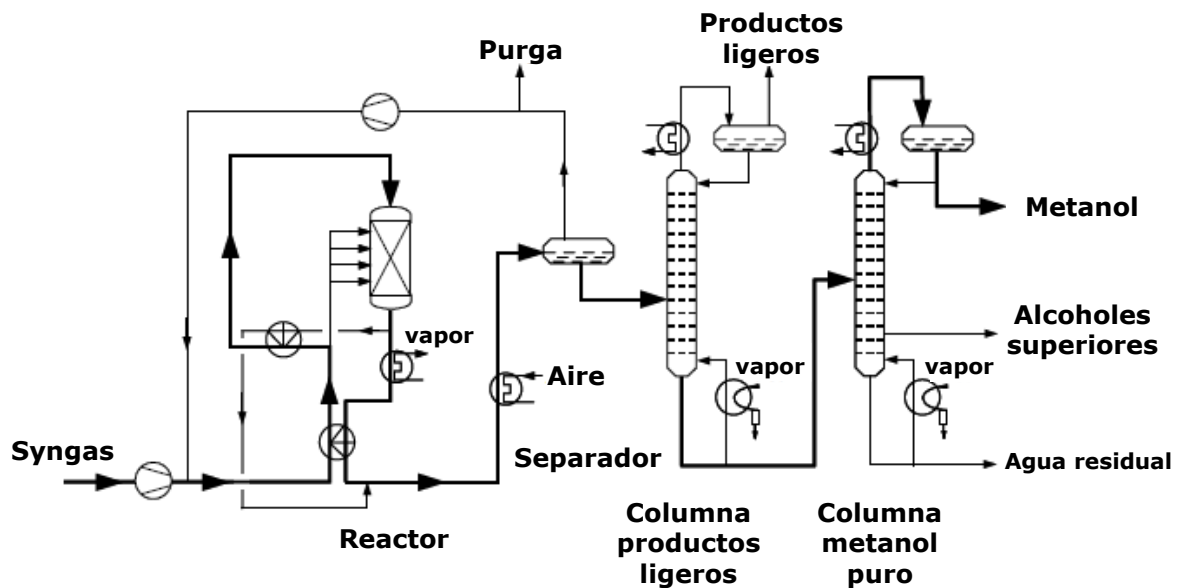


Figura 1.11 Diagrama de flujo del proceso ICI de síntesis de metanol a partir de gas de síntesis. Adaptado de [63].

La relación estequiométrica  $H_2/CO$  requerida en este proceso es 2. El gas de síntesis derivado de gas natural, obtenido mediante un proceso de reformado de metano, tiene una composición  $H_2/CO=1$  a 3, por lo que resulta adecuado para su utilización directa. Sin embargo, el gas de síntesis derivado de carbón o biomasa, obtenido a través de un proceso de gasificación a alta temperatura, tiene una composición de  $H_2/CO=0.5$  a 1. El ajuste de la relación  $H_2/CO$  para cada gas de síntesis de manera previa a la síntesis de metanol es posible mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua (water-gas-shift, WGS) [64]. Para ello, es necesaria la instalación de un reactor WGS adicional de pretratamiento, en el que se adiciona agua para generar más  $H_2$ .



### 1.5.3 Dimetil éter

El DME es un compuesto químico que ha adquirido gran relevancia en la última década. Su utilización como combustible ha sido planteada en numerosas ocasiones, dada en su similitud en propiedades con los LPG y, por tanto, su posible aplicabilidad en diferentes sectores de consumo energético (doméstico, de automoción y de generación de energía eléctrica). Tal y como ya se ha mencionado, el DME podría emplearse como combustible si bien su utilización requiere algunas modificaciones en los motores diésel convencionales. Además de sus propiedades como combustible limpio, el DME presenta gran interés como precursor para la síntesis de otros productos químicos. Surge así el concepto de biorrefinería termoquímica basada en DME como intermedio, con una gran cantidad de posibilidades de transformación a productos muy diversos. A modo de ejemplo, el DME puede ser transformado a olefinas [65, 66], manera prometedora para producir plásticos a partir de biomasa, a gasolina sintética [67], a acetato de metilo (y consecuentemente a etanol y metanol) [68] o a metanol, entre otros.

La síntesis de DME a partir de gas de síntesis puede ser llevada a cabo mediante dos métodos diferentes. El primero de ellos se corresponde con el método de obtención tradicional, se denomina ruta indirecta y transcurre mediante dos etapas de reacción en equipos diferentes y con el metanol como especie intermedia. El segundo método, por su parte, plantea una alternativa innovadora que propone una ruta directa donde el dimetil éter es producido a partir del gas de síntesis en un único reactor.

#### 1.5.3.1 Proceso tradicional de síntesis de dimetil éter

El proceso convencional de obtención de DME (Figura 1.12) comienza con la producción de metanol a partir de gas de síntesis, según el proceso explicado en el apartado anterior. Como ya se había mencionado, tras esta etapa de reacción, es necesario llevar a cabo una separación de los productos, para recircular el gas de síntesis no convertido, y la purificación del metanol por rectificación en una o varias etapas. A continuación, la segunda etapa de reacción se corresponde con la deshidratación de metanol a DME.



Esta reacción puede llevarse a cabo bien en fase gaseosa con diferentes catalizadores ácidos:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolitas ácidas (como HZSM-5, HZSM-22; HY o H-SAPO), heteropoliácidos o compuestos óxidos (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>); o bien en fase líquida con ácido sulfúrico. La utilización de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la vía más eficiente dado su bajo coste, alta selectividad, resistencia mecánica y su tiempo de vida, aunque las zeolitas también son ampliamente utilizadas [69]. Esta reacción es reversible, pero el reactor puede

operarse en un amplio intervalo de presiones y temperaturas con buenos rendimientos. El metanol no reaccionado debe ser separado y recirculado al reactor. Este proceso transcurre con conversiones de metanol altas, 80-90%, y selectividades a DME superiores al 99% [70]. Las condiciones de operación más habituales en este proceso se corresponden con 200-400°C [71] y presión de 10-20 bar.

Considerando el proceso global desde gas de síntesis a DME, el coste de este proceso viene determinado por el alto coste de producción de metanol y las sucesivas etapas de destilación intermedias requeridas.

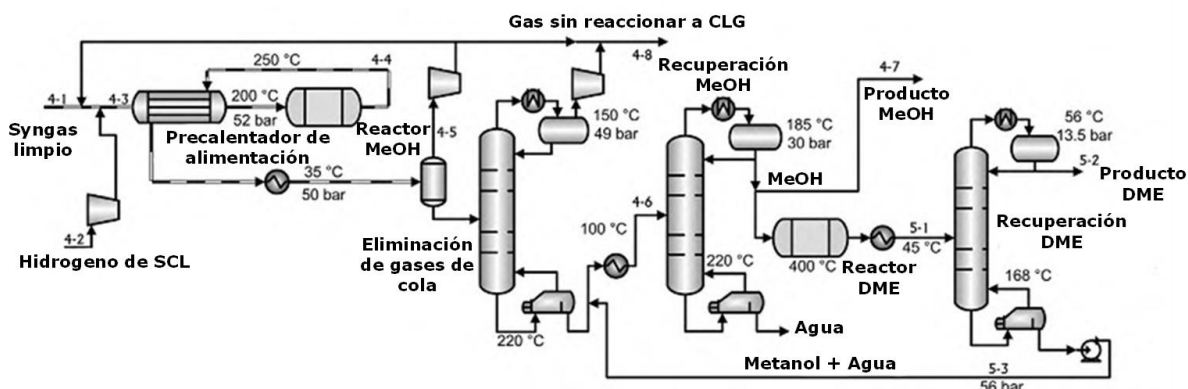
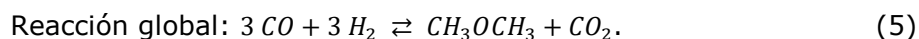


Figura 1.12 Diagrama de flujo del proceso convencional en dos etapas de obtención de dimetil éter a partir de gas de síntesis. Adaptada de [72].

### 1.5.3.2 Síntesis directa de dimetil éter a partir de gas de síntesis

El método de obtención directa de DME a partir de gas de síntesis en un solo paso (proceso STD, Syngas-To-DME) surge como alternativa al proceso tradicional basado en metanol, dado que presenta potenciales ventajas técnicas y económicas. Este proceso involucra el desarrollo de las dos reacciones de síntesis y deshidratación de metanol de manera simultánea en un mismo reactor, que emplea ambos tipos de catalizadores. La reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) también participa dada la presencia de agua generada en la reacción de deshidratación de metanol.



Todas las reacciones mencionadas son reversibles, por lo que su integración en una única etapa permite alcanzar mayores conversiones al minimizar la limitación de

equilibrio en la síntesis de metanol. El metanol formado a partir del gas de síntesis (1) es consumido directamente para su deshidratación a DME (4), provocando el desplazamiento de la primera reacción hacia la formación de metanol. Aunque la reacción de deshidratación (4) también es reversible, en las condiciones de reacción se encuentra muy desplazada hacia productos. La reacción de desplazamiento del gas de agua (3) contribuye de manera adicional al proceso: mediante esta reacción se consume agua por reacción con CO, que desplaza el equilibrio de la reacción de deshidratación de metanol (5) y, consecuentemente, la de formación de metanol (4). Esta sinergia del proceso integrado permite trabajar a mayor temperatura, alcanzando mayores conversiones. La presión de trabajo puede ser menor que la requerida en la síntesis de metanol, dado que ahora no es preciso desplazar el equilibrio de la reacción de metanol, de forma que el proceso integrado tiene un coste de capital menor y una mayor eficiencia energética que el proceso de dos etapas.

Tal y como puede ser observado en la relación global, la relación  $H_2/CO$  requerida en este proceso integrado es 1. Esto difiere del proceso de síntesis de metanol, que requería una relación de 2. En la síntesis directa de DME, tiene lugar la formación de agua mediante la reacción de deshidratación (4), por tanto, el  $H_2$  necesario para la síntesis de metanol (1) se genera *in-situ* a través de la reacción WGS. En la síntesis directa de DME con gas de síntesis procedente de biomasa no se necesita, por tanto, un reactor WGS adicional para ajustar inicialmente su concentración ( $H_2/CO=1$ ). Esto se traduce en una reducción adicional de los costes del proceso integrado respecto al proceso tradicional [73].

Esta producción directa a partir de gas de síntesis se trata, por tanto, de una tecnología más eficiente y favorable termodinámicamente [74].

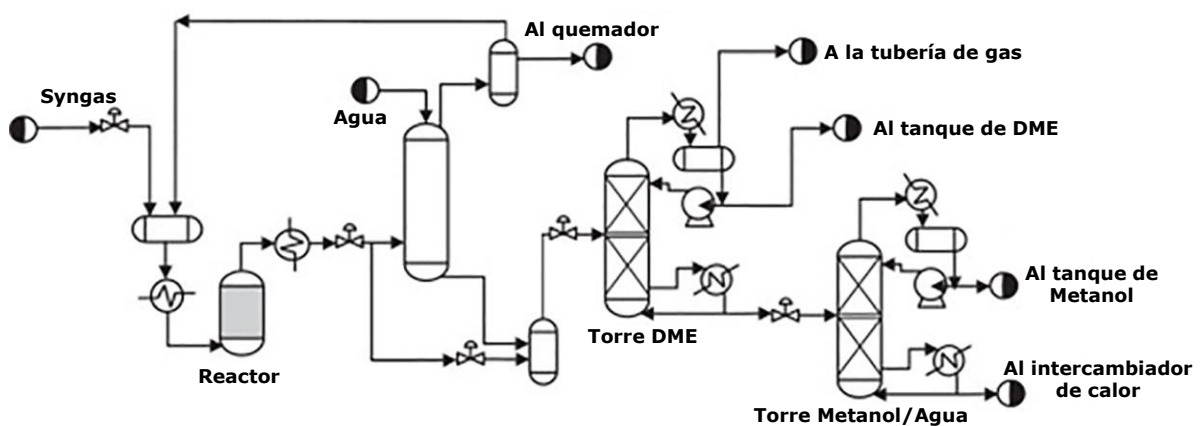


Figura 1.13 Diagrama de flujo del proceso de obtención de dimetil éter en una etapa. Adaptada de [75].

A día de hoy, ya existen plantas de producción a gran escala de DME a partir de gas de síntesis en un solo paso, pertenecientes a Haldor Topsoe, JFE Holdings, Air product & Chemical y Korea Gas Corporation (KOGAS) [69]. De manera comercial, la síntesis directa de DME se lleva a cabo en reactores de lecho fijo o slurry, aunque alternativas más complejas como lechos fluidizados, reactores de membrana o duales, han sido propuestos en la bibliografía [75]. Dependiendo de la actividad catalítica y la composición del gas de síntesis inicial, la reacción en un solo paso se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 200-320°C y presiones de 30 a 100 bar [74]. Dado que las conversiones alcanzadas son altas, el reactor opera sin recirculaciones al proceso.

La ruta de síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis requiere del empleo de catalizadores que dispongan de una función de hidrogenación, necesaria para la reacción de síntesis de metanol, y a su vez una función ácida capaz de llevar a cabo la posterior deshidratación del metanol a DME. Típicamente, la función metálica utilizada en este proceso se corresponde con CuO, ZnO o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, basados en los utilizados para la síntesis de metanol tradicional. De igual manera, para la función ácida se recurre a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolitas (H-ZSM5, H-Y, SAPO) o resinas de intercambio iónico, catalizadores usados en la deshidratación de DME [69, 75]. De acuerdo con el método de preparación empleado, los catalizadores bifuncionales pueden ser clasificados en dos categorías diferentes: catalizadores bifuncionales híbridos o soportados. Los catalizadores híbridos resultan de la combinación de dos o más partículas de catalizadores con diferentes fases activas, mediante mezcla física de las mismas. Por su parte, los catalizadores bifuncionales soportados se preparan por técnicas como coprecipitación, impregnación, sol-gel u otros métodos químicos más complejos, y combinan las dos o más fases activas en la superficie de una partícula de catalizador. Basado en los resultados previos publicados en la bibliografía, la mezcla física de los catalizadores comerciales de ambas reacciones por separado se sitúa como uno de los métodos de preparación más adecuado para llevar a cabo la reacción, dada su simplicidad y alto rendimiento [69].

Dadas las ventajas asociadas al proceso integrado de síntesis de DME frente al proceso tradicional de síntesis de metanol, se determina que el DME es la molécula plataforma más adecuada para el proceso de síntesis de POMDME propuesto. La síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis, con mezclas físicas de los catalizadores comerciales, se establece como la primera etapa de estudio de la presente Tesis Doctoral.

#### 1.5.4 Formaldehído

Con el proceso integrado de síntesis de DME explicado en el apartado anterior, el DME se convierte en una molécula plataforma muy interesante para la producción de otros productos químicos. Comparado con el metanol, presenta unas propiedades fisicoquímicas más atractivas, siendo menos tóxico y corrosivo. Por ello, una de las vías de transformación de DME más prometedoras se corresponde con la síntesis de compuestos químicos actualmente producidos a partir de metanol. La sustitución del metanol por DME convierte a estos procesos en menos dañinos para el medio ambiente. Considerando que más de la mitad del metanol mundial se utiliza para la producción de formaldehído, su síntesis a partir de DME es una de las rutas que resulta más relevante estudiar [76].

El formaldehído es uno de los productos químicos más versátiles que existe, insustituible como "building block"  $C_1$ . Se emplea no sólo en la industria química sino en todo tipo de industrias, para producir una cantidad prácticamente ilimitada de productos indispensables utilizados en la vida cotidiana, desde resinas, fertilizantes o incluso medicamentos. Mientras que su uso de manera directa es muy limitado ( $\sim 1.5\%$  de la producción total de formaldehído), alrededor del 40% del formaldehído producido a nivel mundial se usa como un intermediario para sintetizar otros compuestos químicos [77]. A modo de ejemplo, el 85% del consumo de formaldehído en la Unión Europea se corresponde con la producción de resinas industriales (62% en resinas urea-formaldehído, fenol-formaldehído, melanina-formaldehído; 8% resinas poliacetal; 9% en polioles y 6% en poliuretanos). El 15% restante, abarca usos tan variados como: producto químico intermedio para la síntesis de otros productos químicos; biocida en germicidas, bactericidas y fungicidas, así como ingrediente en fertilizantes en la agricultura; producción de agentes antimicrobianos y desinfectantes; reactivo y agente bactericida utilizado en aplicaciones de atención médica, como conservante de tejidos, como tratamiento médico para algunas afecciones de la piel y medicamentos para animales; y como biocida y conservante en cosméticos y alimentos [78].

En esta Tesis Doctoral, el formaldehído adquiere un papel clave en la síntesis de los poli(oximentilen) dimetil éteres. Se trata de un producto intermedio en el proceso, que actúa como donador del grupo oximetileno necesario para la síntesis del metilal y su posterior polimerización a POMDME de mayor longitud de cadena.

La Figura 1.14 muestra el esquema de los tres métodos principales de producción de formaldehído a nivel industrial [77]:

- a) Proceso BASF: oxidación parcial y deshidrogenación de metanol con aire en exceso de metanol. Este proceso emplea cristales de plata como catalizador y se lleva a cabo a 680-720°C para alcanzar conversiones de metanol del 97-98%.



- b) Proceso de oxidación parcial y deshidrogenación de metanol con aire en presencia de varias capas de tela de plata o plata cristalina, vapor y exceso de metanol. Aunque la alimentación es similar a la del proceso BASF, se alcanza únicamente una conversión primaria de metanol del 77-87% (590-650°C), que se completa destilando el producto y recirculando el metanol no reaccionado.
- c) Proceso Formox: oxidación de metanol con exceso de aire (únicamente) en presencia de un catalizador modificado de óxidos de hierro, molibdeno y vanadio. Este proceso permite alcanzar conversiones de metanol del 98-99% operando a temperaturas muy inferiores, 270–400°C. En comparación con los catalizadores anteriores, los óxidos metálicos son más tolerantes a trazas de contaminantes.

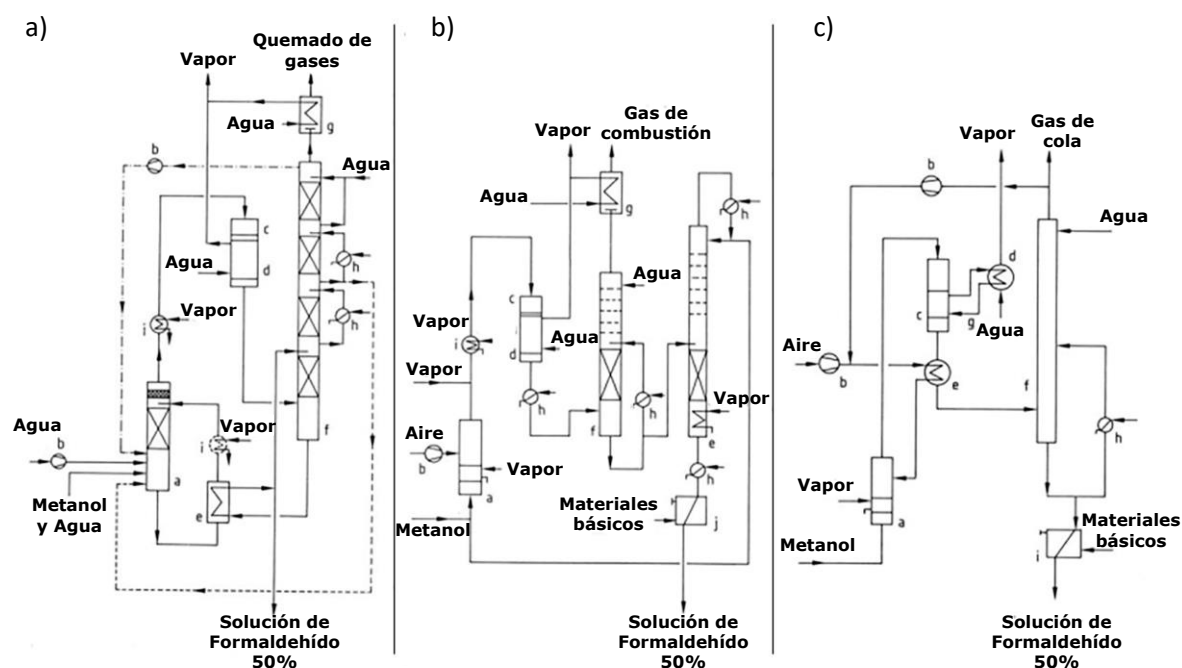


Figura 1.14 Diagramas de flujo de los distintos procesos de producción de formaldehído: a) proceso BASF, b) proceso con destilación y c) proceso Formox. Adaptados de [77].

A pesar de que estas tecnologías están plenamente desarrolladas y en operativo en la actualidad, son numerosas las alternativas que han sido planteadas a fin de mejorar el rendimiento del proceso de síntesis, tanto desde el punto de vista económico como de rendimiento de reacción. La oxidación de metano [79, 80], la deshidrogenación de metanol [81, 82] o su síntesis a partir de metilal [83] son algunos de los ejemplos de los estudios que se han llevado a cabo, si bien los resultados obtenidos no han sido lo suficientemente productivos para su escalado a nivel industrial.

La obtención de formaldehído a partir de DME se lleva a cabo por oxidación catalítica selectiva en presencia de óxidos metálicos. Este proceso se trata, por tanto, de una variante del proceso Formox, sustituyendo el metanol de la alimentación por DME. Si bien son numerosos los catalizadores y condiciones que han sido probados para esta reacción, aún se encuentra en fase de estudio y no se ha implementado a nivel industrial. Óxido de wolframio [84], nódulos de manganeso [85], mezclas de óxidos de bismuto y molibdeno o incluso fósforo, han sido probados como catalizadores para esta reacción [86]. La mayor parte de los catalizadores evaluados requieren de la utilización de temperaturas muy elevadas, 400-500°C, y tienen un rendimiento a formaldehído bajo a expensas de la oxidación del DME a CO y CO<sub>2</sub>. Entre los catalizadores que ofrecen mejores rendimientos, los óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre alúmina han sido propuestos como alternativas muy prometedoras [87, 88]. La oxidación con catalizadores de plata, al igual que en el proceso tradicional, también ha sido estudiada, si bien la selectividad es baja y se obtiene una mezcla final de formaldehído, alcanos, CO, CO<sub>2</sub> y agua [89].

El desarrollo de un proceso de síntesis de formaldehído a partir de DME que presente buenos rendimientos y sea rentable económicamente sigue siendo un reto para la comunidad científica. El estudio de esta reacción y su mecanismo cinético ha sido fijado, por tanto, como uno de los objetivos principales de la presente Tesis Doctoral.

### **1.5.5 Poli(oximetilen) dimetil éteres**

Como ya se ha mencionado, los POMDMEs son compuestos oxigenados cuyos extremos están formados por un grupo metil y un grupo oximetileno. Esto abre un amplio abanico de posibilidades para su síntesis, con metanol, DME y metilal como posibles moléculas proveedoras del grupo terminal, y formaldehído, paraformaldehído y trioxano como moléculas proveedoras del grupo oximetileno. Por ello, han sido numerosas las rutas de producción estudiadas en la bibliografía (presentadas a modo de esquema en la Figura 1.15).

El tipo de alimentación seleccionada condiciona, por tanto, como tiene lugar el proceso, bien mediante ruta en fase acuosa o en fase orgánica anhidra. Esto tiene gran influencia sobre la formación de productos laterales no deseados y la distribución de productos final [90].

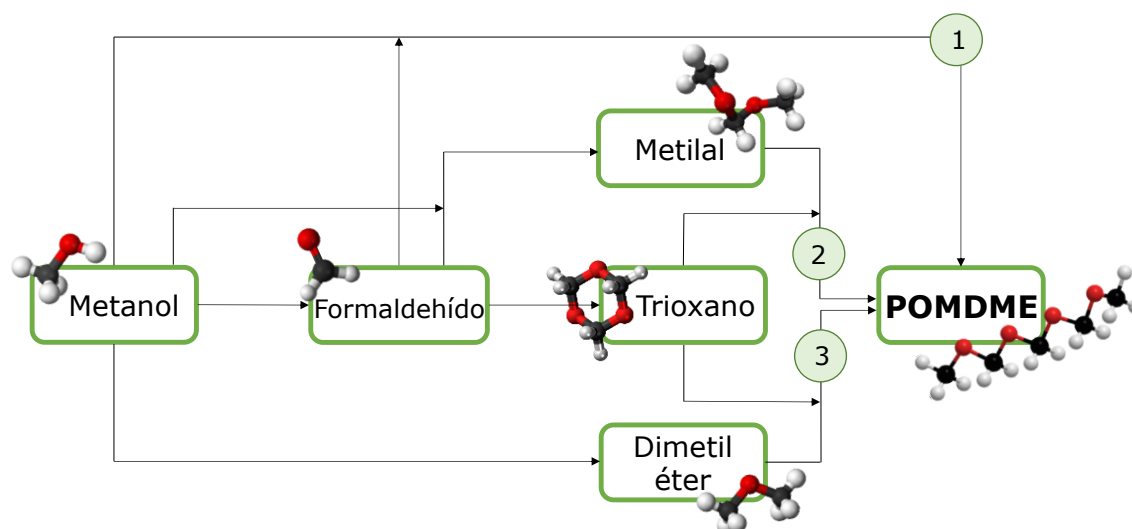
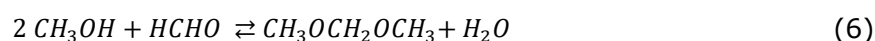


Figura 1.15 Diferentes rutas de síntesis de los poli(oximetilen) dimetil éteres propuestas en la bibliografía.

#### 1.5.5.1 Síntesis con metilal como especie intermedia

La ruta anhidra de síntesis de POMDME implica la obtención de metilal como producto intermedio. El metilal constituye el POMDME<sub>n</sub> con n=1 y es, por tanto, el más simple de ellos. Se trata de un producto de alto valor en la industria química, dada su amplia gama de aplicaciones (disolvente y materia prima en las industrias farmacéutica, de perfumes, polímeros y pinturas), así como por sus características fisicoquímicas respetuosas con el medio ambiente.

El metilal es obtenido industrialmente mediante reacción de formaldehído y metanol, empleando un catalizador ácido.



El método tradicional de obtención se corresponde con un proceso en batch, donde la reacción y separación del producto se lleva a cabo en varias etapas [91]. Este proceso se ve condicionado por la utilización de catalizadores homogéneos [92, 93], fuertemente corrosivos y difíciles de separar y reutilizar, por lo que se ha tratado de sustituir los catalizadores homogéneos tradicionales por catalizadores sólidos ácidos. Como alternativa, dada la fuerte limitación de equilibrio que también acompaña a esta reacción, la destilación catalítica [94], así como reacciones en lecho fijo con catalizadores ácidos [95], también han sido estudiadas para su síntesis. La oxidación directa de metanol a metilal ha sido otra de las opciones planteadas para este proceso, mediante la utilización de catalizadores bifuncionales con funciones ácidas y redox [96-

98]. Sin embargo, todas estas técnicas aún no son completamente efectivas o tienen algunas limitaciones que solventar de manera previa a su escalado industrial.

Tras la reacción de síntesis de metilal, éste debe ser purificado para la eliminación del agua, y posteriormente puede ser utilizado como materia prima para la síntesis de otros productos. La obtención de POMDME a partir de mezclas metilal-trioxano es un proceso de polimerización ampliamente estudiado en los últimos años. La fabricación de POMDME a nivel industrial en la actualidad en países como China se lleva a cabo mediante esta ruta de reacción [90].

Burger *et al.* han estudiado ampliamente la reacción entre metilal y trioxano para la obtención de POMDME en reactores discontinuos y en presencia de resinas ácidas como las Amberlyst 36 o 46 [41, 99-101]. Las reacciones implicadas en este proceso se encuentran esquematizadas en la Figura 1.16. Su trabajo permite conocer las condiciones de equilibrio químico de la reacción, así como plantean un modelo cinético de adsorción-reacción que representa con gran concordancia los resultados obtenidos experimentalmente. Los procesos de adsorción han resultado ser los determinantes para la velocidad de reacción global, siendo las etapas de reacción superficial mucho más rápidas. El conocimiento de la cinética del proceso constituye un punto de especial relevancia para el escalado del proceso a nivel industrial.

Además de resinas como Amberlyst 36 o Amberlyst 15, otros catalizadores ácidos como zeolitas [102-104], líquidos iónicos [105-107], o sólidos ácidos como aluminosilicatos supermicroporosos [108] y óxidos metálicos modificados con sulfatos [57, 109, 110] han resultado ser activos para la síntesis de POMDME a partir de metilal y trioxano.

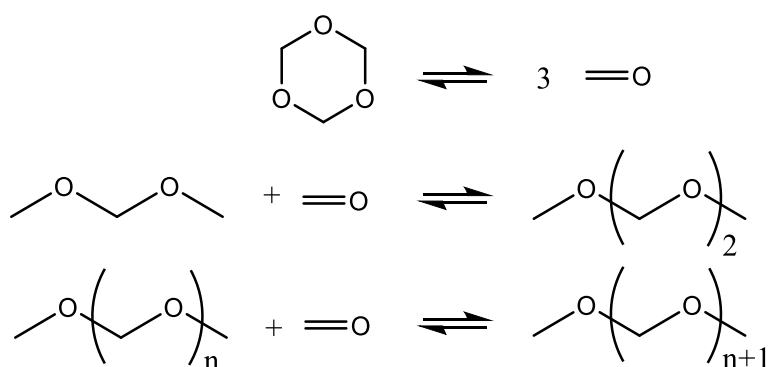


Figura 1.16 Esquema de reacción de síntesis de POMDME a partir de metilal y trioxano.

Aunque el trioxano ha resultado ser la fuente de formaldehído más empleada en los estudios de síntesis de POMDME a partir de metilal dada su mayor estabilidad, algunos estudios han comprobado también la viabilidad de la reacción mediante la

---

utilización de paraformaldehído [111-113]. Esta reacción, también catalizada por catalizadores ácidos como las resinas catiónicas NKC-9, D001-CC y D72 [112, 113], transcurre mediante sucesiones de reacciones de propagación para ir incrementando la longitud de la cadena de los POMDME, en lugar de llevarse a cabo mediante un mecanismo de adsorción-reacción como el propuesto para el caso del trioxano.

Basado en todos estos estudios, se ha podido determinar que la distribución de tamaños moleculares en los POMDME sigue un modelo de distribución de Schulz-Flory [111, 113], indicando que la propagación de la cadena transcurre por inserción de una molécula de formaldehído de cada vez y descartando la posibilidad de inserción de más de un  $\text{CH}_2\text{O}$  simultáneamente. El conocimiento de este mecanismo tiene gran importancia, dado que sólo ciertos POMDME son los deseados como producto de reacción.

#### **1.5.5.2 Síntesis directa a partir de metanol**

Como ya ha sido mencionado, el proceso de síntesis de POMDME que se encuentra implantado a nivel industrial en la actualidad se basa en la reacción de polimerización a partir de metilal y trioxano, pudiendo ser ambos de origen renovable. La utilización de metanol y formaldehído en lugar de ellos constituiría una vía más interesante, evitando las etapas de síntesis de trioxano y de metilal, y, por tanto, suponiendo un ahorro energético importante y con una tecnología más simple [90, 114].

La síntesis directa a partir de metanol se trata de un proceso integrado, donde en una primera reacción el metanol y formaldehído reaccionan para obtener metilal, y en un segundo paso este metilal formado reacciona con más formaldehído para dar lugar a los POMDME, en un mismo reactor [41]. Al igual que en el proceso previo, ambas reacciones necesitan un catalizador ácido y han sido estudiadas hasta ahora en reactores discontinuos. Ácidos como el sulfúrico o el fórmico fueron planteados como catalizadores homogéneos en los estudios más tempranos de esta reacción [93]. Los problemas de corrosión y necesidad de tratamientos posteriores asociados a su utilización hicieron necesario el planteamiento de nuevas alternativas. Desde entonces, la variedad de catalizadores utilizados es amplia: líquidos iónicos [115], heteropoliácidos [116], zeolitas [117], resinas de intercambio iónico [117], ácidos sólidos como  $\text{SO}_2^-/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [109], alúmina modificada con Zr e incluso óxido de grafeno [118]. De acuerdo a los trabajos publicados en la bibliografía, tanto trioxano como paraformaldehído han sido utilizados como reactivos en el proceso de síntesis, siendo el último más barato y, por tanto, más interesante para hacer el proceso económicamente viable [117].

Los resultados obtenidos experimentalmente para el proceso integrado son bastante prometedores, pudiendo alcanzar conversiones del 93% (de trioxano) [118]. La principal desventaja de este método radica, sin embargo, en que durante la formación de metilal a partir de metanol también se produce agua. La presencia de agua en el medio de reacción provoca la aparición de reacciones laterales secundarias de formación de hemiformales y glicoles (Figura 1.17). Esto no supone únicamente una pérdida de selectividad hacia los POMDME deseados, sino que también presenta la dificultad de la complicada separación entre los POMDME y estos compuestos, dada su gran similitud [100, 117]. Ante esta dificultad, rutas prometedoras como la separación de los POMDME mediante extracción con hidrocarburos, tras la reacción o in situ en el reactor, han sido estudiadas recientemente, aunque aún están en desarrollo [58].

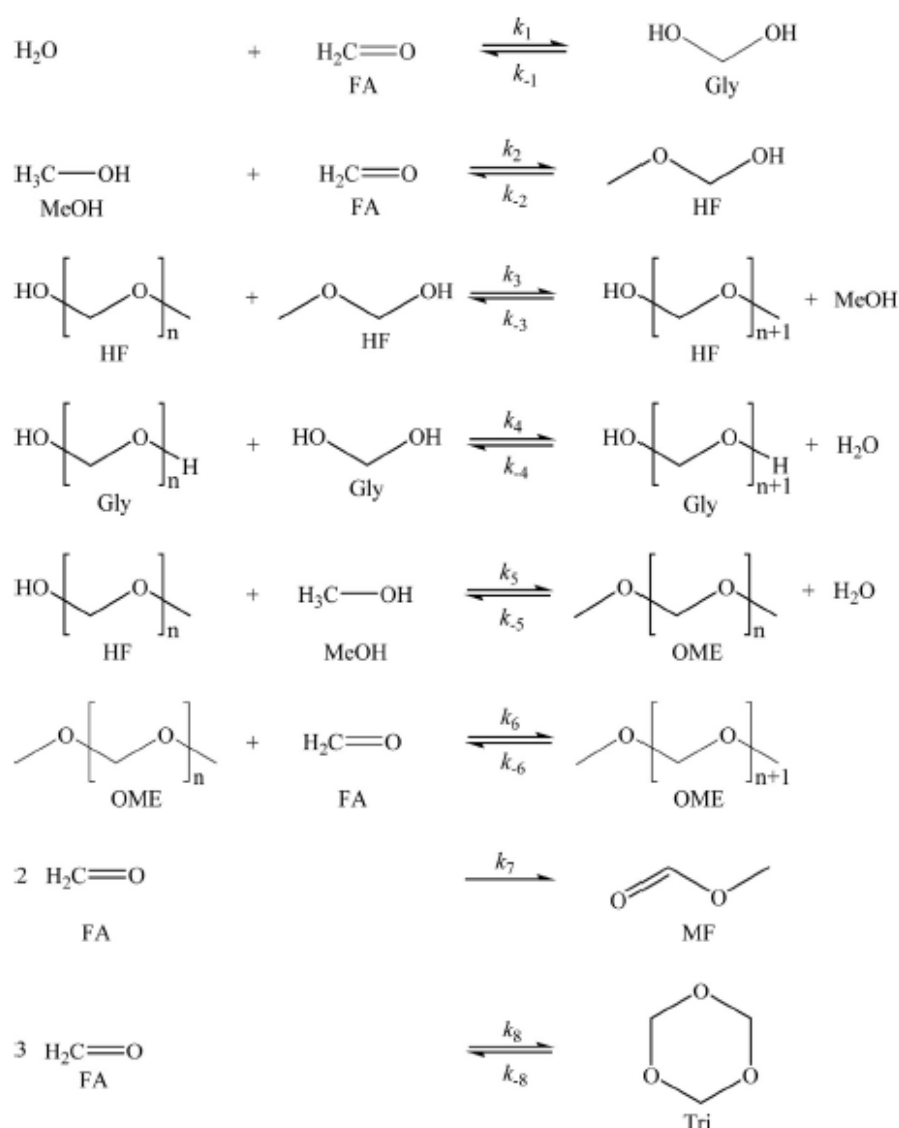


Figura 1.17 Reacciones involucradas en la síntesis de POMDME a partir de metanol y trioxano [117] (FA: formaldehído, Gly: glicoles, MeOH: metanol, HF: hemiformales, OME: poli(oximetileno) dimetil éteres, MF: formiato de metilo, Tri: trioxano).

Dado el bajo número de estudios publicados sobre síntesis de POMDME a partir de metanol y la complejidad del proceso si se tienen en cuenta todas las reacciones involucradas, el conocimiento de la cinética global no es tan profundo como en el caso a partir de metilal. Zhang *et al.* [119] propusieron un modelo cinético para la reacción con metanol y formaldehído en un reactor de lecho fijo, si bien el modelo cinético se basó únicamente en la formación de metilal a partir de metanol y formaldehído, y luego la reacción de éste con formaldehído para incremental la longitud de cadena, sin considerar las reacciones laterales. De la misma manera, Schmitz *et al.* [120] propusieron un modelo cinético para este proceso, de tipo exponencial y considerando únicamente las reacciones principales de polimerización. El modelo más completo planteado hasta ahora es de tipo hiperbólico y fue desarrollado por Oestreich *et al.* [117], considerando todas las posibles reacciones en las que participan el metanol, formaldehído, agua y POMDME de manera separada y con ecuaciones cinéticas independientes.

### **1.5.5.3 Otras rutas de síntesis**

La síntesis de POMDME requiere de una fuente de grupos de formaldehído, así como de otra de grupos terminales. Aunque para esta última función el metanol y el metilal son las moléculas más empleadas en la bibliografía, también cabría la posibilidad de utilizar dimetil éter (DME) como reactivo. Esta nueva ruta constituye una alternativa realmente interesante, dados los comentados avances en la síntesis de DME a partir de gas de síntesis procedente de la gasificación de biomasa [69, 75, 121]. La reacción entre DME y formaldehído para la obtención de POMDME presenta la dificultad del estado gaseoso del DME en condiciones normales, y apenas ha sido estudiada en la bibliografía. Con alguna referencia previa en los últimos años [93, 122], el trabajo de Haltenort *et al.* [123] publicado en el último año constituye la primera evidencia experimental del funcionamiento de esta reacción, y un buen punto de partida para una línea de investigación muy prometedora.

Adicionalmente, y aunque hasta ahora sólo se ha considerado la síntesis de POMDME vía fase líquida, existe la posibilidad de obtención de estos compuestos por vía oxidativa. Son numerosos los trabajos que estudian la síntesis por oxidación parcial de metanol e incluso DME, si bien los rendimientos son principalmente a metilal y POMDME<sub>2</sub> y difícilmente se alcanzan longitudes de cadena mayores. La síntesis de metilal por oxidación de metanol requiere de un catalizador bifuncional, con carácter ácido y oxidativo, de manera que se pueda realizar de manera simultánea la oxidación de metanol a formaldehído y la acetalización de formaldehído con otras moléculas de metanol para dar lugar a metilal [98]. Catalizadores de FeMo [96, 124], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> [97]

o  $V_2O_5$ - $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$  [98] han resultado activos para llevar a cabo esta reacción. Respecto al proceso a partir de DME, se necesita no solo romper el enlace C-O del DME, sino también mantener la estabilidad de los enlaces C-O de los POMDME y conseguir el crecimiento de la cadena C-O [125]. Al igual que en el caso de la síntesis a partir de metanol, los catalizadores empleados requieren funcionalidad ácida y redox simultáneamente. Zhang *et al.* estudiaron esta reacción mediante la utilización de distintos catalizadores: zeolitas modificadas con  $VO_x$  [126],  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  modificados con Cs u óxidos de renio [127, 128],  $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$  modificado con  $MnCl_2$  y  $Sm_2O_3$  [129-131], alcanzando en el mejor de los casos una longitud de POMDME<sub>2</sub>. De igual manera, recientemente Gao *et al.* consiguieron la síntesis de hasta POMDME<sub>2</sub> mediante la utilización de catalizadores soportados en carbón activo y grafeno [125]. Estos procesos requieren, por tanto, de una mayor optimización para ir un paso más allá y conseguir la obtención de POMDME de longitud de cadena mayor, entre n=3-5.

### 1.5.6 Proceso de obtención de POMDME propuesto

Tras el análisis de todas las posibles etapas y tecnologías involucradas en síntesis de POMDME a partir de gas de síntesis, se ha determinado que el proceso de síntesis con DME y metilal como especies intermedias es la opción que resulta más atractiva para la obtención de POMDME con alto rendimiento. El diagrama global del proceso propuesto, en el que se indican las etapas de reacción que son objeto de estudio para esta Tesis Doctoral, se recoge en la Figura 1.18.

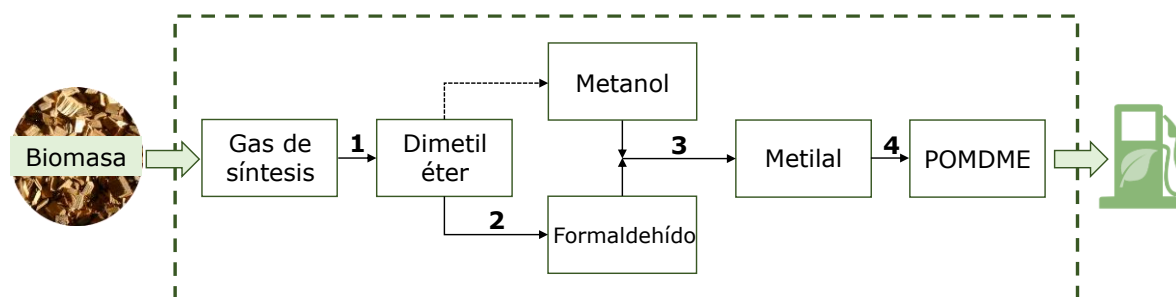


Figura 1.18 Diagrama global del proceso propuesto para la síntesis de POMDME, numerando las etapas estudiadas en esta Tesis Doctoral.



---

## 1.6 Referencias

- [1] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2018*, 2018.
- [2] International Energy Agency, *World Energy Balances 2019*, 2019.
- [3] BP p.l.c., *BP Energy Outlook 2019*, 2019.
- [4] International Energy Agency, *Renewables Information: Overview 2019*, 2019.
- [5] U.S. Energy Information Administration, *International Energy Outlook 2019*, Washington, DC, 2019.
- [6] J.P. Rodrigue, C. Comtois, B. Slack, *The geography of transport systems*, 4th ed., Routledge, Oxford, 2017.
- [7] International Energy Agency, *Global Energy & CO<sub>2</sub> Status Report*, 2019.
- [8] United Nations Environment Programme (UNEP), *Emissions Gap Report 2018*, 2018, <https://www.unenvironment.org/resources/emissions-gap-report-2018>, fecha de acceso: octubre, 2019.
- [9] International Energy Agency, *CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion 2019*, 2019.
- [10] T.C. Bond, S.J. Doherty, D.W. Fahey, P.M. Forster, T. Berntsen, B.J. DeAngelo, M.G. Flanner, S. Ghan, B. Kärcher, D. Koch, S. Kinne, Y. Kondo, P.K. Quinn, M.C. Sarofim, M.G. Schultz, M. Schulz, C. Venkataraman, H. Zhang, S. Zhang, N. Bellouin, S.K. Guttikunda, P.K. Hopke, M.Z. Jacobson, J.W. Kaiser, Z. Klimont, U. Lohmann, J.P. Schwarz, D. Shindell, T. Storelvmo, S.G. Warren, C.S. Zender, *Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment*, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118 (2013) 5380-5552.
- [11] International Energy Agency, *Energy and Air Pollution: World Energy Outlook Special Report 2016*, 2016.
- [12] Z. Klimont, K. Kupiainen, C. Heyes, P. Purohit, J. Cofala, P. Rafaj, J. Borken-Kleefeld, W. Schöpp, *Global anthropogenic emissions of particulate matter including black carbon*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17 (2017) 8681-8723.
- [13] Naciones Unidas, *Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático*, 1992, <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/convsp.pdf>, fecha de acceso: octubre, 2019.
- [14] Naciones Unidas, *Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático*, 1998, [https://unfccc.int/kyoto\\_protocol](https://unfccc.int/kyoto_protocol), fecha de acceso: octubre, 2019.

- [15] Comisión Europea, *Marco sobre clima y energía para 2030*, 2014, [https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030\\_es](https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_es), fecha de acceso: octubre, 2019.
- [16] Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, *Acuerdo de París*, 2015, <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>, fecha de acceso: octubre, 2019.
- [17] Ministerio de Industria, Energía y Turismo - Gobierno de España, *La energía en España*, 2017.
- [18] R.M. Harrison, R.E. Hester, *Environmental impacts of road vehicles: past, present and future*, Royal Society of Chemistry, Reino Unido, 2017.
- [19] Diario Oficial de la Unión Europea, *Reglamento (CE) nº443/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo: Normas de comportamiento en materia de emisiones de los turismos nuevos como parte del enfoque integrado de la Comunidad para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> de los vehículos ligeros*, 2009, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R0443&from=EN>, fecha de acceso: octubre, 2019.
- [20] Diario Oficial de la Unión Europea, *Reglamento (UE) nº 510/2011 del Parlamento Europeo y del Consejo: Normas de comportamiento en materia de emisiones de los vehículos comerciales ligeros nuevos como parte del enfoque integrado de la Unión para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> de los vehículos ligeros*, 2011, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0510&from=EN>, fecha de acceso: octubre, 2019.
- [21] N. Mahbub, A.O. Oyedun, A. Kumar, D. Oestreich, U. Arnold, J. Sauer, *A life cycle assessment of oxymethylene ether synthesis from biomass-derived syngas as a diesel additive*, *Journal of Cleaner Production*, 165 (2017) 1249-1262.
- [22] D. Gentner, G. Isaacman, D. Worton, A. W H Chan, T. Dallmann, L. Davis, S. Liu, D. A Day, L. M Russell, K. R Wilson, R. Weber, A. Guha, R. Harley, A. H Goldstein, *Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions*, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109 (2012) 18318-18323.

- 
- [23] Diario Oficial de la Unión Europea, *Reglamento (CE) nº 715/2007 del Parlamento Europeo y del Consejo: Homologación de tipo de los vehículos de motor por lo que se refiere a las emisiones procedentes de turismos y vehículos comerciales ligeros (Euro 5 y Euro 6) y sobre el acceso a la información relativa a la reparación y el mantenimiento de los vehículos*, 2007, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=celex%3A32007R0715>, fecha de acceso: octubre, 2019.
- [24] IEA Bioenergy - Task 42: Biorefineries, *Technical, Economic and Environmental Assessment of Biorefinery Concepts: Developing a practical approach for characterisation*, 2019.
- [25] J. Ochoa-Gómez, *Industria química basada en biomasa*, Ministerio de Industria - Observatorio del Sector Químico, Madrid, 2007.
- [26] Verein Deutscher Ingenieure - Fachbereich Biotechnologie, *VDI 6310: Classification and quality criteria of biorefineries*, Alemania, 2016.
- [27] T. Damartzis, A. Zabaniotou, *Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design—A review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 366-378.
- [28] R.E.H. Sims, W. Mabee, J.N. Saddler, M. Taylor, *An overview of second generation biofuel technologies*, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 1570-1580.
- [29] M. Mohammadi, G.D. Najafpour, H. Younesi, P. Lahijani, M.H. Uzir, A.R. Mohamed, *Bioconversion of synthesis gas to second generation biofuels: A review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 4255-4273.
- [30] C.J. Hayes, D.R. Burgess Jr, J.A. Manion, *Combustion pathways of biofuel model compounds: A review of recent research and current challenges pertaining to first-, second-, and third-generation biofuels*, in: *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press, 2015, pp. 103-187.
- [31] L. Zhang, C. Xu, P. Champagne, *Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass*, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 969-982.
- [32] L. Pellegrini, M. Marchionna, R. Patrini, C. Beatrice, N. Del Giacomo, C. Guido, *Combustion behaviour and emission performance of neat and blended polyoxymethylene dimethyl ethers in a light-duty diesel engine*, SAE International, 2012.
- [33] X. Zhang, A. Kumar, U. Arnold, J. Sauer, *Biomass-derived oxymethylene ethers as diesel additives: a thermodynamic analysis*, *Energy Procedia*, 61 (2014) 1921-1924.

- [34] X. Zhang, A.O. Oyedun, A. Kumar, D. Oestreich, U. Arnold, J. Sauer, *An optimized process design for oxymethylene ether production from woody-biomass-derived syngas*, Biomass and Bioenergy, 90 (2016) 7-14.
- [35] M. Härtl, P. Seidenspinner, E. Jacob, G. Wachtmeister, *Oxygenate screening on a heavy-duty diesel engine and emission characteristics of highly oxygenated oxymethylene ether fuel OME<sub>1</sub>*, Fuel, 153 (2015) 328-335.
- [36] B. Lumpp, D. Rothe, C. Pastötter, R. Lämmermann, E. Jacob, *Oxymethylene ethers as diesel fuel additives of the future*, MTZ Worldwide, 72 (2011) 34-38.
- [37] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, *The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review*, Fuel, 87 (2008) 1014-1030.
- [38] T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, *Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel*, Journal of Power Sources, 156 (2006) 497-511.
- [39] W. Ying, L. Genbao, Z. Wei, Z. Longbao, *Study on the application of DME/diesel blends in a diesel engine*, Fuel Processing Technology, 89 (2008) 1272-1280.
- [40] C.J. Baranowski, A.M. Bahmanpour, O. Kröcher, *Catalytic synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers (OME): A review*, Applied Catalysis B: Environmental, 217 (2017) 407-420.
- [41] J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse, *Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts*, Fuel 89 (2010) 3315-3319.
- [42] Z. Wang, H. Liu, J. Zhang, J. Wang, S. Shuai, *Performance, combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE<sub>3-4</sub>)/ Diesel blends*, Energy Procedia, 75 (2015) 2337-2344.
- [43] L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Seidenspinner, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, *Physico-chemical properties and fuel characteristics of oxymethylene dialkyl ethers*, Fuel, 173 (2016) 129-137.
- [44] J. Qi, Y. Hu, J. Niu, W. Ma, S. Jiang, Y. Wang, X. Zhang, Y. Jiang, *Evaluation of polyoxymethylene dimethyl ethers as a new type of diesel additives*, Fuel, 234 (2018) 135-141.
- [45] D. Wang, G. Zhu, Z. Li, C. Xia, *Polyoxymethylene dimethyl ethers as clean diesel additives: Fuel freezing and prediction*, Fuel, 237 (2019) 833-839.
- [46] X. Xiao, T. Zheng, Y. Wang, W. Zhang, *Research on compatibility of PODE and diesel fuel*, Diesel Engine, 37 (2015) 24-28.

- 
- [47] L. Pellegrini, M. Marchionna, R. Patrini, S. Florio, *Emission performance of neat and blended polyoxymethylene dimethyl ethers in an old light-duty diesel car*, SAE International, 2013.
- [48] T.H. Fleisch, R.A. Sills, *Large-scale gas conversion through oxygenates: beyond GTL-FT*, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2004, pp. 31-36.
- [49] S.E. Iannuzzi, C. Barro, K. Boulouchos, J. Burger, *Combustion behavior and soot formation/oxidation of oxygenated fuels in a cylindrical constant volume chamber*, *Fuel*, 167 (2016) 49-59.
- [50] H. Liu, Z. Wang, J. Zhang, J. Wang, S. Shuai, *Study on combustion and emission characteristics of polyoxymethylene dimethyl ethers/diesel blends in light-duty and heavy-duty diesel engines*, *Applied Energy*, 185 (2017) 1393-1402.
- [51] J. Liu, H. Wang, Y. Li, Z. Zheng, Z. Xue, H. Shang, M. Yao, *Effects of diesel/PODE (polyoxymethylene dimethyl ethers) blends on combustion and emission characteristics in a heavy duty diesel engine*, *Fuel*, 177 (2016) 206-216.
- [52] A. Omari, B. Heuser, S. Pischinger, *Potential of oxymethylenether-diesel blends for ultra-low emission engines*, *Fuel*, 209 (2017) 232-237.
- [53] Y.R. Tan, M.L. Botero, Y. Sheng, J.A.H. Dreyer, R. Xu, W. Yang, M. Kraft, *Sooting characteristics of polyoxymethylene dimethyl ether blends with diesel in a diffusion flame*, *Fuel*, 224 (2018) 499-506.
- [54] C. Barro, M. Parravicini, K. Boulouchos, A. Liati, *Neat polyoxymethylene dimethyl ether in a diesel engine; part 2: Exhaust emission analysis*, *Fuel*, 234 (2018) 1414-1421.
- [55] B. Li, Y. Li, H. Liu, F. Liu, Z. Wang, J. Wang, *Combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with biodiesel/PODE blends*, *Applied Energy*, 206 (2017) 425-431.
- [56] H. Liu, X. Ma, B. Li, L. Chen, Z. Wang, J. Wang, *Combustion and emission characteristics of a direct injection diesel engine fueled with biodiesel and PODE/biodiesel fuel blends*, *Fuel*, 209 (2017) 62-68.
- [57] F. Liu, T. Wang, Y. Zheng, J. Wang, *Synergistic effect of Brønsted and Lewis acid sites for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers over highly efficient  $SO_4^{2-}/TiO_2$  catalysts*, *Journal of Catalysis*, 355 (2017) 17-25.
- [58] D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer, *Production of oxymethylene dimethyl ether (OME)-hydrocarbon fuel blends in a one-step synthesis/extraction procedure*, *Fuel*, 214 (2018) 39-44.

- [59] P. McKendry, *Energy production from biomass (part 3): gasification technologies*, Bioresource Technology, 83 (2002) 55-63.
- [60] H. Yang, H. Chen, *Biomass gasification for synthetic liquid fuel production*, in: Gasification for Synthetic Fuel Production, Woodhead Publishing, 2015, pp. 241-275.
- [61] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D.B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, *Methanol*, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [62] A. English, J.B. E&C, J. Rovner, S. Davies, *Methanol*, in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc, 2007, pp. 299-316.
- [63] J.A. Moulijn, M. Makkee, A.E. Van Diepen, *Methanol*, in: Chemical process technology, John Wiley & Sons, Inc., 2013, pp. 191-221.
- [64] W. Cho, T. Song, A. Mitsos, J.T. McKinnon, G.H. Ko, J.E. Tolsma, D. Denholm, T. Park, *Optimal design and operation of a natural gas tri-reforming reactor for DME synthesis*, Catalysis Today, 139 (2009) 261-267.
- [65] G. Cai, Z. Liu, R. Shi, H. Changqing, L. Yang, C. Sun, Y. Chang, *Light alkenes from syngas via dimethyl ether*, Applied Catalysis A: General, 125 (1995) 29-38.
- [66] G. Nasser, T. Kurniawan, K. Miyake, A. Galadima, Y. Hirota, N. Nishiyama, O. Muraza, *Dimethyl ether to olefins over dealuminated mordenite (MOR) zeolites derived from natural minerals*, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 28 (2016) 566-571.
- [67] P. Haro, P. Ollero, A.L. Villanueva Perales, A. Gómez-Barea, *Thermochemical biorefinery based on dimethyl ether as intermediate: Technoeconomic assessment*, Applied Energy, 102 (2013) 950-961.
- [68] Y. Liu, K. Murata, M. Inaba, I. Takahara, *Synthesis of ethanol from methanol and syngas through an indirect route containing methanol dehydrogenation, DME carbonylation, and methyl acetate hydrogenolysis*, Fuel Processing Technology, 110 (2013) 206-213.
- [69] J. Sun, G. Yang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis*, ACS Catalysis, 4 (2014) 3346-3356.
- [70] M. Mollavali, F. Yaripour, H. Atashi, S. Sahebdehfar, *Intrinsic kinetics study of dimethyl ether synthesis from methanol on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 47 (2008) 3265-3273.

- 
- [71] F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt, J. Perregaard, *Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts*, *Catalysis Communications*, 6 (2005) 147-152.
- [72] Y.K. Salkuyeh, T.A. Adams II, *A new power, methanol, and DME polygeneration process using integrated chemical looping systems*, *Energy Conversion and Management*, 88 (2014) 411-425.
- [73] M. Stiefel, R. Ahmad, U. Arnold, M. Döring, *Direct synthesis of dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions*, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 1466-1474.
- [74] G. Bozga, I.T. Apan, R.E. Bozga, *Dimethyl ether synthesis catalysts, processes and reactors*, *Recent Patents on Catalysis*, 2 (2013) 68-81.
- [75] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M.R. Rahimpour, *Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges*, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 82 (2014) 150-172.
- [76] X. Huang, J. Liu, J. Chen, Y. Xu, W. Shen, *Mechanistic study of selective oxidation of dimethyl ether to formaldehyde over alumina-supported molybdenum oxide catalyst*, *Catalysis Letters*, 108 (2006) 79-86.
- [77] G. Reuss, W. Disteldorf, A.O. Gamer, A. Hilt, *Formaldehyde*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 735-768.
- [78] European Chemicals Agency, *Worker exposure to formaldehyde and formaldehyde releasers*, Finlandia, 2019.
- [79] K. Shimura, T. Fujitani, *Effects of promoters on the performance of a VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst for the oxidation of methane to formaldehyde*, *Applied Catalysis A: General*, 577 (2019) 44-51.
- [80] C.A.G. Fajardo, D. Niznansky, Y. N'Guyen, C. Courson, A.-C. Roger, *Methane selective oxidation to formaldehyde with Fe-catalysts supported on silica or incorporated into the support*, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 864-869.
- [81] R. Maurer, A. Renken, *Dehydrogenation of methanol to anhydrous formaldehyde in a microstructured reactor system*, *Chemical Engineering Research and Design*, 81 (2003) 730-734.
- [82] J. Shan, F.R. Lucci, J. Liu, M. El-Soda, M.D. Marcinkowski, L.F. Allard, E.C.H. Sykes, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Water co-catalyzed selective dehydrogenation of methanol to formaldehyde and hydrogen*, *Surface Science*, 650 (2016) 121-129.

- [83] J. Łojewska, J. Wasilewski, K. Terelak, T. Łojewski, A. Kołodziej, *Selective oxidation of methylal as a new catalytic route to concentrated formaldehyde: Reaction kinetic profile in gradientless flow reactor*, Catalysis Communications, 9 (2008) 1833-1837.
- [84] H. Tadenuma, T. Murakami, H. Mitsushima, *Process for producing formaldehyde*, Sumitomo Chemical Co Ltd, 1972, US3655771A.
- [85] R.M. Lewis, L.H. Slauch, *Conversion of dimethyl ether to formaldehyde*, Shell Oil Co, 1984, US4435602A.
- [86] R.M. Lewis, R.C. Ryan, L.H. Slauch, *Conversion of dimethyl ether to formaldehyde using Bi-Mo-Cu catalyst*, Shell Oil Co, 1984, US4439624A.
- [87] H. Liu, P. Cheung, E. Iglesia, *Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support modifications on MoO<sub>x</sub> and VO<sub>x</sub> catalysts for dimethyl ether oxidation to formaldehyde*, Physical Chemistry Chemical Physics, 5 (2003) 3795-3800.
- [88] H. Liu, E. Iglesia, *Selective oxidation of dimethylether to formaldehyde on small molybdenum oxide domains*, Journal of Catalysis, 208 (2002) 1-5.
- [89] G.P. Hagen, M.J. Spangler, *Preparation of polyoxymethylene dimethyl ethers by acid-activated catalytic conversion of methanol with formaldehyde formed by oxydehydrogenation of dimethyl ether*, BP Corporation North America Inc, United States, 2001, US6265528
- [90] M. Ouda, G. Yarce, R. White, M. Hadrich, D. Himmel, A. Schaadt, H. Klein, E. Jacob, I. Krossing, *Poly(oxymethylene) dimethyl ether synthesis -A combined chemical equilibrium investigation towards an increasingly efficient and potentially sustainable synthetic route*, Reaction Chemistry & Engineering, 1 (2016) 1-3.
- [91] W.H. Muller, M. Kaufhold, *Process for the recovery of pure methylal from methanol-methylal mixtures*, 1983, US4385965.
- [92] C. Xu, M. Zhang, *Preparation of methylal from methanol and polyoxymethylene*, Petrochemical Technology, 37 (2008) 896-899.
- [93] E. Strofer, H. Schelling, H. Hasse, S. Blagov, *Method for the production of polyoxymethylene dialkyl ethers from trioxan and dialkylethers*, BASF SE., 2011, US7999140B2.
- [94] X. Zhang, S. Zhang, C. Jian, *Synthesis of methylal by catalytic distillation*, Chemical Engineering Research and Design, 89 (2011) 573-580.



- 
- [95] J.O. Drunsel, M. Renner, H. Hasse, *Experimental study and model of reaction kinetics of heterogeneously catalyzed methylal synthesis*, *Chemical Engineering Research and Design*, 90 (2012) 696-703.
- [96] J. Gornay, X. Sécordel, G. Tesquet, B. de Ménorval, S. Cristol, P. Fongarland, M. Capron, L. Duhamel, E. Payen, J.-L. Dubois, F. Dumeignil, *Direct conversion of methanol into 1,1-dimethoxymethane: remarkably high productivity over an FeMo catalyst placed under unusual conditions*, *Green Chemistry*, 12 (2010) 1722-1725.
- [97] X. Lu, Z. Qin, M. Dong, H. Zhu, G. Wang, Y. Zhao, W. Fan, J. Wang, *Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over acid-modified  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts*, *Fuel*, 90 (2011) 1335-1339.
- [98] Y. Meng, T. Wang, S. Chen, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong, *Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane on  $V_2O_5-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$  catalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 160-161 (2014) 161-172.
- [99] J. Burger, H. Hasse, *Multi-objective optimization using reduced models in conceptual design of a fuel additive production process*, *Chemical Engineering Science*, 99 (2013) 118-126.
- [100] J. Burger, E. Ströfer, H. Hasse, *Chemical equilibrium and reaction kinetics of the heterogeneously catalyzed formation of poly(oxymethylene) dimethyl ethers from methylal and trioxane*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 12751-12761.
- [101] J. Burger, E. Ströfer, H. Hasse, *Production process for diesel fuel components poly(oxymethylene) dimethyl ethers from methane-based products by hierarchical optimization with varying model depth*, *Chemical Engineering Research and Design*, 91 (2013) 2648-2662.
- [102] T.J. Goncalves, U. Arnold, P.N. Plessow, F. Studt, *Theoretical investigation of the acid catalyzed formation of oxymethylene dimethyl ethers from trioxane and dimethoxymethane*, *ACS Catalysis*, 7 (2017) 3615-3621.
- [103] L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Haltenort, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, *Efficient synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethoxymethane and trioxane over zeolites*, *Fuel Processing Technology*, 165 (2017) 27-33.
- [104] J. Wu, H. Zhu, Z. Wu, Z. Qin, L. Yan, B. Du, W. Fan, J. Wang, *High Si/Al ratio HZSM-5 zeolite: an efficient catalyst for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethoxymethane and trioxymethylene*, *Green Chemistry*, 17 (2015) 2353-2357.

- [105] Q. Wu, M. Wang, Y. Hao, H. Li, Y. Zhao, Q. Jiao, *Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers catalyzed by Brønsted acid ionic liquids with alkanesulfonic acid groups*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 16254-16260.
- [106] Y. Wu, Z. Li, C. Xia, *Silica-Gel-supported dual acidic ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016) 1859-1865.
- [107] H. Song, R. Li, F. Jin, Z. Li, J. Chen, *Efficient and reusable zeolite-immobilized acidic ionic liquids for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers*, *Molecular Catalysis*, 455 (2018) 179-187.
- [108] W.H. Fu, X.M. Liang, H. Zhang, Y.M. Wang, M.Y. He, *Shape selectivity extending to ordered supermicroporous aluminosilicates*, *Chemical Communications*, 51 (2015) 1449-1452.
- [109] H. Li, H. Song, L. Chen, C. Xia, *Designed  $SO_4^{2-}/Fe_2O_3-SiO_2$  solid acids for polyoxymethylene dimethyl ethers synthesis: The acid sites control and reaction pathways*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165 (2015) 466-476.
- [110] H. Li, H. Song, F. Zhao, L. Chen, C. Xia, *Chemical equilibrium controlled synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers over sulfated titania*, *Journal of Energy Chemistry*, 24 (2015) 239-244.
- [111] Y. Zhao, Z. Xu, H. Chen, Y. Fu, J. Shen, *Mechanism of chain propagation for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers*, *Journal of Energy Chemistry*, 22 (2013) 833-836.
- [112] Y. Zheng, Q. Tang, T. Wang, Y. Liao, J. Wang, *Synthesis of a green fuel additive over cation resins*, *Chemical Engineering & Technology*, 36 (2013) 1951-1956.
- [113] Y. Zheng, Q. Tang, T. Wang, J. Wang, *Kinetics of synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from paraformaldehyde and dimethoxymethane catalyzed by ion-exchange resin*, *Chemical Engineering Science*, 134 (2015) 758-766.
- [114] J. Zhang, D. Fang, D. Liu, *Evaluation of Zr-Alumina in production of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and formaldehyde: Performance tests and kinetic investigations*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 13589-13597.
- [115] J. Chen, Z. Tang, C. Xia, X. Zhang, Z. Li, *Method for preparing polymethoxymethylal*, 2009, US7560599B2.
- [116] X. Fang, J. Chen, L. Ye, H. Lin, Y. Yuan, *Efficient synthesis of poly(oxymethylene) dimethyl ethers over PVP-stabilized heteropolyacids through self-assembly*, *Science China Chemistry*, 58 (2015) 131-138.

- [117] D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer, *Reaction kinetics and equilibrium parameters for the production of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from methanol and formaldehyde*, *Chemical Engineering Science*, 163 (2017) 92-104.
- [118] R. Wang, Z. Wu, Z. Qin, C. Chen, H. Zhu, J. Wu, G. Chen, W. Fan, J. Wang, *Graphene oxide: an effective acid catalyst for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and trioxymethylene*, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 993-997.
- [119] J. Zhang, M. Shi, D. Fang, D. Liu, *Reaction kinetics of the production of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and formaldehyde with acid cation exchange resin catalyst*, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 113 (2014) 459-470.
- [120] N. Schmitz, J. Burger, H. Hasse, *Reaction kinetics of the formation of poly(oxymethylene) dimethyl ethers from formaldehyde and methanol in aqueous solutions*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 12553-12560.
- [121] R. Peláez, P. Marín, S. Ordóñez, *Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over mechanical mixtures of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Process optimization and kinetic modelling*, *Fuel Processing Technology*, 168 (2017) 40-49.
- [122] G.P. Hagen, M.J. Spangler, *Preparation of polyoxymethylene dimethyl ethers by reaction of dimethylether with formaldehyde over heterogeneous catalysts*, BP Amoco Corporation, United States, 2000, WO1999US20439.
- [123] P. Haltenort, K. Hackbarth, D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer, *Heterogeneously catalyzed synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethyl ether and trioxane*, *Catalysis Communications*, 109 (2018) 80-84.
- [124] K.a. Thavornprasert, M. Capron, L. Jalowiecki-Duhamel, O. Gardoll, M. Trentesaux, A.S. Mamede, G. Fang, J. Faye, N. Touati, H. Vezin, J.L. Dubois, J.L. Couturier, F. Dumeignil, *Highly productive iron molybdate mixed oxides and their relevant catalytic properties for direct synthesis of 1,1-dimethoxymethane from methanol*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 145 (2014) 126-135.
- [125] X.J. Gao, W.F. Wang, Y.Y. Gu, Z.Z. Zhang, J.F. Zhang, Q.D. Zhang, N. Tsubaki, Y.Z. Han, Y.S. Tan, *Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethyl ether direct oxidation over carbon-based catalysts*, *ChemCatChem*, 10 (2018) 273-279.
- [126] W. Wang, Q. Zhang, X. Gao, Z. Zhang, Y. Gu, Y. Han, Y. Tan, *VO<sub>x</sub> modified H-Beta zeolite for dimethyl ether direct oxidation to polyoxymethylene dimethyl ethers*, *Chemical Sciences Journal* 7(2016) 124.

- [127] Q. Zhang, Y. Tan, G. Liu, J. Zhang, Y. Han, *Rhenium oxide-modified  $H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$  catalysts for selective oxidation of dimethyl ether to dimethoxy dimethyl ether*, *Green Chemistry*, 16 (2014) 4708-4715.
- [128] Q. Zhang, Y. Tan, C. Yang, Y. Han, J. Shamoto, N. Tsubaki, *Catalytic oxidation of dimethyl ether to dimethoxymethane over Cs modified  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  catalysts*, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 16 (2007) 322-325.
- [129] Q. Zhang, Y. Tan, G. Liu, C. Yang, Y. Han, *Promotional effects of  $Sm_2O_3$  on Mn- $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$  catalyst for dimethyl ether direct-oxidation to dimethoxymethane*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 1869-1874.
- [130] Q. Zhang, Y. Tan, C. Yang, Y. Han,  *$MnCl_2$  modified  $H_4SiW_{12}O_{40}/SiO_2$  catalysts for catalytic oxidation of dimethyl ether to dimethoxymethane*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 263 (2007) 149-155.
- [131] Q. Zhang, Y. Tan, C. Yang, Y. Han, *Research on catalytic oxidation of dimethyl ether to dimethoxymethane over  $MnCl_2$  modified heteropolyacid catalysts*, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 1916-1919.

## **2. Objetivo**

---



La necesidad de reducción de las emisiones contaminantes asociadas a la utilización de motores diésel ha incrementado significativamente el interés en el desarrollo de nuevos biocombustibles y aditivos basados en compuestos oxigenados que permitan una mejora en la combustión. En este contexto, el objetivo principal de esta Tesis Doctoral consiste en el estudio de un proceso sostenible para la obtención de poli(oximetilen) dimetil éteres a partir de gas de síntesis obtenido de fuentes de origen renovable.

El objetivo general planteado se ha desglosado en una serie de objetivos específicos, que se han agrupado de acuerdo a las etapas principales del proceso estudiado.

### **1. Síntesis directa de dimetil éter a partir de gas de síntesis**

- Demostración experimental de la síntesis directa de dimetil éter a partir de gas de síntesis en un reactor de fijo cargado con mezclas mecánicas de catalizadores comerciales ( $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).
- Estudio de estabilidad de los catalizadores, con la identificación de las posibles causas de su desactivación empleando técnicas de caracterización.
- Optimización de las condiciones de operación, y la proporción de ambos catalizadores en la mezcla, para maximizar el rendimiento de dimetil éter.
- Modelización de la cinética de las reacciones involucradas.

- Estudio de la viabilidad técnica del proceso a escala industrial mediante la simulación de un reactor de lecho fijo no isotérmico, empleando un modelo matemático fenomenológico en 2D (tanto para las partículas de catalizador como para el lecho del reactor).

## **2. Oxidación parcial de dimetil éter a formaldehído**

- Selección, preparación y caracterización de un catalizador para la oxidación parcial de dimetil éter a formaldehído.
- Estudio de estabilidad y cinético de la reacción en un reactor de lecho fijo con el objetivo de determinar las mejores condiciones de operación.
- Proponer y ajustar a los datos experimentales un modelo cinético de la reacción principal y posibles reacciones secundarias.

## **3. Síntesis de poli(oximetilen) dimetil éteres (POMDME)**

- Identificación de posibles reactivos y selección de los más apropiados para la síntesis de poli(oximetilen) dimetil éteres a partir de moléculas plataforma obtenidas de materias primas de origen renovable.
- Selección del catalizador y estudio de su estabilidad para las reacciones de síntesis de metilal y síntesis de POMDME. Caracterización e identificación de las posibles causas de desactivación.
- Estudio cinético de las reacciones de síntesis de metilal y síntesis de POMDME en un reactor continuo de lecho fijo en fase líquida. Identificación y cuantificación de posibles productos no deseados.
- Propuesta y validación experimental de un esquema de reacción y un modelo cinético para las reacciones estudiadas.
- Determinación de las condiciones de reacción óptimas que maximizan el rendimiento de compuestos POMDME con un grado de polimerización apropiado para su empleo como aditivos en motores diésel.



### **3. Metodología experimental**

---



En este capítulo se describe la metodología experimental utilizada a lo largo de esta Tesis, incluyendo la síntesis y caracterización de materiales, los dispositivos experimentales utilizados, y las técnicas de análisis empleadas.

## **3.1 Materiales**

### **3.1.1 Síntesis directa de dimetil éter**

La ruta de síntesis directa de dimetil éter (DME) a partir de gas de síntesis requiere del empleo de catalizadores que dispongan de una función de hidrogenación, necesaria para la reacción de síntesis de metanol, y a su vez una función ácida capaz de llevar a cabo la posterior deshidratación del metanol a DME. De acuerdo con el método de preparación empleado, los catalizadores bifuncionales pueden ser clasificados en dos categorías diferentes: catalizadores bifuncionales híbridos o soportados. Los catalizadores híbridos resultan de la combinación de dos o más partículas de catalizadores con diferentes fases activas. Por su parte, los catalizadores bifuncionales soportados combinan las dos o más fases activas en la superficie de una única partícula de catalizador. La interacción entre las dos funcionalidades catalíticas es, por lo tanto, completamente diferente en sistemas híbridos y bifuncionales, debido a la diferente separación física de las dos fases activas.

El método más típico de preparación de catalizadores híbridos es simplemente la mezcla mecánica de ambos tipos de partículas. Los catalizadores bifuncionales soportados, sin embargo, requieren generalmente de métodos como coprecipitación, impregnación, sol-gel u otros métodos químicos más complejos (por ejemplo, enfoque

coloidal, cápsula o confinamiento de nanopartículas de cobre dentro de la matriz de zeolita). Tras el estudio del rendimiento de los diferentes tipos de catalizadores en función de los resultados publicados en la bibliografía, se decide la mezcla física de ambos catalizadores como el método de preparación más adecuado para llevar a cabo la reacción.

Respecto a las fases del catalizador híbrido, la primera reacción de síntesis de metanol requiere de una función metálica. Esta reacción se encuentra ampliamente estudiada y los catalizadores comerciales tradicionales para ella se basan en una mezcla de CuO y ZnO soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De entre los distintos proveedores disponibles para este catalizador, se ha seleccionado el METS-1 de Chempack. La forma comercial consiste en pellets de 5 mm de diámetro y 4-5 mm de altura con una densidad de 1.1-1.4 kg L<sup>-1</sup>. La composición del catalizador METS-1 de CuO/ZnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es 55/21-25/8-10 (% en peso).

Por otro lado, los catalizadores comerciales para la síntesis de DME a partir de metanol requieren de una función ácida. El rango de catalizadores ácidos estudiado en la bibliografía es muy extenso, si bien γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha resultado ser el catalizador que presenta mejor compromiso entre rendimiento y coste. La forma comercial de este catalizador puede ser muy diversa (pellets, anillos, lóbulos, etc.), ya que es ampliamente empleado como adsorbente o soporte para otros catalizadores. Entre otros proveedores se encuentran: BASF, Haldor-Topsoe (DME-99 ECO), Chempack, SunCat, etc. En este caso se utiliza γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activada de BASF (D10-10), comercializada en forma de pellets de 4.5 mm de diámetro y 9 mm de longitud.

Para la preparación del lecho bifuncional, ambos tipos de catalizador se muelen y tamizan a un tamaño de partícula de entre 100-250 μm. Se realiza la mezcla en las proporciones adecuadas, y se coloca en el reactor, donde se lleva a cabo el pretratamiento de reducción del catalizador *in situ*. Para ello, se utiliza el procedimiento de activación recomendado por Chempack para el catalizador METS-1, el cual consiste en un calentamiento a 2°C/min hasta 220°C, donde se mantendrá durante 2 h, utilizando un flujo de gas del 4% de H<sub>2</sub> (con N<sub>2</sub> como gas de arrastre).

### 3.1.2 Oxidación de dimetil éter a formaldehído

La reacción de síntesis de formaldehído por oxidación parcial de DME se ha llevado a cabo mediante el empleo de un catalizador de óxido de molibdeno soportado sobre γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este material ha sido elegido dada la bibliografía preexistente en la que se demuestra su elevada actividad para reacciones de oxidación de metanol y DME. En esta ocasión, la preparación del catalizador ha sido llevada a cabo en el laboratorio

mediante el método de impregnación seca. Este método consiste en tres etapas sucesivas, en la cuales primero se produce el contacto entre el soporte y la disolución impregnante, a continuación, se aplica una etapa de secado para la eliminación del líquido sobrante en el interior de los poros, y finalmente en la etapa de activación se procede a la calcinación del sólido resultante. En la impregnación seca, el volumen de disolución impregnante se corresponde con el volumen de poros de la masa de soporte (previamente caracterizado), de manera que se asegura que la totalidad de la sal se impregna y distribuye homogéneamente en el sólido.

Partículas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (BASF, D10-10), molidas y tamizadas a 100-250  $\mu\text{m}$ , han sido utilizadas como soporte para los óxidos metálicos. Para la preparación de la fase activa, se ha utilizado una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99% Fluka). En el siguiente párrafo se detallan las cantidades utilizadas en el procedimiento. Para evitar posibles alteraciones en la preparación que pudieran afectar a los estudios experimentales, se prepara una cantidad grande de catalizador, de manera que se puede asegurar que todos los estudios están referidos a un único batch de preparación. Con esto se busca garantizar la máxima homogeneidad en el material.

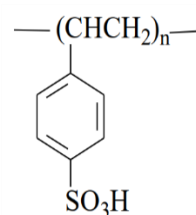
Como punto de partida es necesario llevar a cabo la caracterización mediante fisiorción de nitrógeno del soporte ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Esto permite conocer el volumen de poros de la masa de soporte que se va a utilizar ( $0.54\text{ cm}^3/\text{g}$ ). Para 18 g de soporte se determina un volumen de poros de 9.81 mL. Se establece ese volumen como el volumen de disolución de fase activa a preparar. En él se disuelve la cantidad de sal precursora necesaria (3.92 g) para garantizar que contiene la concentración de metal deseada, en este caso un 15% de óxidos de molibdeno. La concentración obtenida mediante esta técnica se ve restringida por el límite de solubilidad de la sal. En este caso no es problema ya que el límite se sitúa en 430 g/L, y la concentración deseada se corresponde con una cantidad inferior (400 g/L). La disolución precursora se impregna gota a gota sobre el sólido al tiempo que se mantiene una mezcla continua. De esta manera se consigue que la impregnación sea lo más homogénea posible. El sólido impregnado se seca durante toda una noche a  $100^\circ\text{C}$ , y posteriormente se oxida en una corriente de aire a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $500^\circ\text{C}$ , donde se mantiene durante 3 h.

Este catalizador no requiere de ningún pretratamiento adicional para su utilización en reacción.

### 3.1.3 Síntesis de poli(oximetilen) dimetil éteres

La síntesis de poli(oximetilen) dimetil éteres requiere la utilización de un catalizador ácido. Aunque han sido numerosas las alternativas propuestas, el empleo de resinas de intercambio iónico es una de las opciones más interesantes, dado su buen rendimiento, estabilidad química y física, baja toxicidad y capacidad de reutilización. En esta Tesis Doctoral, se ha utilizado la resina Amberlyst 15 (Sigma Aldrich) como catalizador.

La resina Amberlyst 15 se trata de una resina de intercambio catiónico macrorreticular. Los macroporos facilitan el proceso de intercambio iónico y permiten el acceso a compuestos de peso molecular elevado. Esta resina incluye grupos sulfónicos insertados en la matriz de estireno-divinilbenceno, confiriéndole un carácter fuertemente ácido. Se comercializa en forma de partículas esféricas grises con diámetro <300 µm. Sus propiedades fisicoquímicas, aportadas por el fabricante, se recogen en la Tabla 3.



Amberlyst-15

Figura 3.1 Estructura de la resina catiónica Amberlyst 15.

Tabla 3. Propiedades de la resina de intercambio iónico Amberlyst 15.

|   |  |
|---|--|
| <b>Tipo</b>                             | Intercambiador catiónico macrorreticular |
| <b>Matriz</b>                           | Copolímero estireno divinil-benceno      |
| <b>Grupo funcional</b>                  | -SO <sub>3</sub> H <sup>+</sup>          |
| <b>Forma física</b>                     | Esferas opacas                           |
| <b>Forma iónica de transporte</b>       | Hidrógeno                                |
| <b>Concentración de centros activos</b> | ≥ 4.7 eq/kg                              |
| <b>Contenido en agua</b>                | ≤ 1.6% (en forma de H <sup>+</sup> )     |
| <b>Densidad de transporte</b>           | 610 g/L                                  |
| <b>Nitrógeno BET</b>                    |  |
| Área superficial                        | 53 m <sup>2</sup> /g                     |
| Diámetro de poro promedio               | 300 Å                                    |
| Volumen del poro                        | 0.40 cc/g                                |
| <b>Temperatura máxima de operación</b>  | 120°C                                    |

### 3.2 Técnicas de caracterización

La caracterización de los catalizadores es imprescindible para el conocimiento de su estructura y propiedades fisicoquímicas, tanto antes de ser utilizados en la reacción, como con posterioridad, para determinar cualquier posible cambio estructural o deposiciones de sustancias sobre la superficie catalítica. En esta Tesis Doctoral se han aplicado las técnicas mostradas a continuación, sobre todo en el caso del catalizador de óxido de molibdeno sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , cuyas características tras el proceso de preparación deben ser determinadas.

#### 3.2.1 Fisisorción de nitrógeno

Las técnicas de adsorción y desorción de gases comprenden un conjunto de ensayos ampliamente utilizados para la determinación de las propiedades superficiales de los sólidos. Dentro de éstas, la fisisorción de gases es la técnica más empleada para la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poro.

La determinación de las propiedades físicas de los catalizadores utilizados en este trabajo se ha llevado a cabo en un equipo de adsorción-desorción de gases *ASAP 2020* de *Micromeritics* (Figura 3.2).

La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals, de tipo London o de tipo dipolo-dipolo. Debido a este contacto entre el gas y la superficie del sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas representan un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis. En función de la interacción del sólido con el gas, se pueden obtener hasta 6 tipos de isotermas diferentes, cada una de ellas relacionada con un tipo de sólido.

La superficie específica se determina mediante la cuantificación de la cantidad de gas ( $\text{N}_2$ ) adsorbida para formar una monocapa sobre la superficie del sólido y por aplicación del método de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Del mismo modo, se determina el volumen de microporos, mesoporos y la distribución del volumen de poros.



Figura 3.2 ASAP 2020 de Micromeritics para fisisorción.

Estos últimos parámetros se determinan a partir de la rama de desorción, utilizando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

### 3.2.2 Análisis a temperatura programada

Este tipo de técnicas analiza de manera continua la concentración de un gas en contacto con un sólido mientras se produce un aumento lineal de la temperatura.

En este trabajo se han llevado a cabo dos tipos de análisis: oxidación a temperatura programada y reducción a temperatura programada. Para la realización de estos análisis se ha utilizado un equipo *TPD/TPR 2900 de Micromeritics* acoplado a un espectrómetro de masas GC-MS (Pfeiffer Vacuum) (Figura 3.3). Se ha colocado una pequeña masa de catalizador dispuesta en un tubo tipo "U" sin ensanchamiento, a través de la cual se hace pasar la corriente gaseosa determinada, mientras se aumenta la temperatura a razón de 2.5°C/min hasta 1000°C. Como pretratamiento inicial la mezcla se somete a una corriente de He a temperatura ambiente durante media hora que permita la desorción de especie fisisorbidas.



Figura 3.3 Micromeritics TPD/TPR 2900 utilizado para análisis TP.

La oxidación a temperatura programada (TPO, *temperature programmed oxidation*) de catalizadores permite estudiar la cantidad de especies reducidas que se encuentran sobre la superficie del catalizador. Mediante este análisis se permite determinar la presencia de las especies carbonosas (precursoras de coque) y caracterizarlas en los catalizadores tras ser utilizados en largos periodos de reacción. Tras el pretratamiento, se hace pasar un flujo de O<sub>2</sub>/He (al 2%) mientras la temperatura aumenta progresivamente. Los perfiles de combustión fueron monitorizados empleando las señales  $m/z = 44$  (CO<sub>2</sub>), 32 (O<sub>2</sub>), 28 (CO) y 18 (H<sub>2</sub>O) obtenidas a partir del espectrómetro de masas acoplado. La cantidad de especies reducidas en la superficie se puede relacionar con el oxígeno consumido durante el ensayo, mientras que la temperatura de oxidación indica la fortaleza relativa de la interacción de dichos depósitos.

Respecto a los ensayos de reducción a temperatura programada (TPR, *temperature programmed reduction*), éstos se utilizan para la caracterización de óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos y óxidos metálicos dispersados en un soporte. En esta Tesis Doctoral se ha utilizado para la determinación de los estados de oxidación del



catalizador de óxidos de molibdeno sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  antes y después de reacción. Se llevan a cabo mediante reducción con una mezcla gaseosa de 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ . Este tipo de análisis permite, a través de la cantidad de hidrógeno consumido, obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador y la temperatura de reducción de las mismas.

### **3.2.3 Microscopía electrónica de barrido**

La microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) es una técnica que utiliza un haz de electrones enfocado a través de una superficie sólida, y detecta una señal de electrones secundaria y retrodispersada. De esta manera, proporciona imágenes detalladas de alta resolución de la superficie de la muestra, aportando información sobre topografía, composición y estructura cristalográfica del material a analizar.

La morfología del catalizador preparado de óxido de molibdeno sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ha sido estudiada mediante SEM, con el equipo *JEOL-6610LV SEM-EDX* de los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo. Para ello, las muestras han sido depositadas en un soporte de aluminio y posteriormente recubiertas con oro, confiriéndole las propiedades conductoras necesarias para la técnica (para evitar la distorsión de la imagen si la superficie se carga).

Durante el análisis SEM, una fuente emite electrones que son acelerados por un voltaje aplicado. Las lentes magnéticas convergen la corriente de electrones en un haz enfocado, que luego golpea la superficie de la muestra en un punto preciso. El haz de electrones escanea la superficie de la muestra en una trama rectangular. Los detectores recogen los electrones retrodispersados y secundarios, cuyas señales correspondientes se miden y se asignan los valores como variaciones de brillo en la pantalla de la imagen. La utilización conjunta de un analizador de rayos X de energía dispersiva (EDX), permite la identificación elemental e información cuantitativa de composición.

### **3.2.4 Difracción de Rayos X**

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. El análisis DRX del catalizador de óxido de molibdeno sobre fue llevado a cabo mediante un *Diffractómetro Seifert XRD 3000*, disponible en los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo.

En esta técnica se hace incidir un haz de rayos X sobre el sólido, provocando una interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones del sólido que atraviesa, que da lugar a una dispersión. Dado que las distancias entre los centros de dispersión son similares a la longitud de onda de la radiación (mismo orden de magnitud), se producen interferencias entre los rayos dispersados. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg.

### **3.2.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X**

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una de las técnicas de caracterización superficial de sólidos más utilizada. Permite obtener información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en la superficie del sólido, excepto H y He. Esta técnica puede ser utilizada de manera más sofisticada para obtener información detallada de la química, organización y morfología de la superficie. En esta Tesis Doctoral se ha utilizado XPS para la determinación de la composición de la superficie y la energía de unión de Mo, Al y posible C, en los óxidos de molibdeno soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tanto frescos como usados en reacción. Para ello se ha utilizado el equipo presente en los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo, *SPECS equipado con un detector Hemispherical Phoibos*, que funciona en una energía de paso constante (radiación Mg K $\alpha$ ,  $h \cdot \nu = 1253.6$  eV).

La técnica XPS analiza la interacción de fotones de luz con una superficie sólida. Cuando un fotón incide en la superficie de la muestra, su energía puede ser adsorbida completamente por la nube electrónica de los átomos presentes, o, si la energía es lo suficientemente alta, puede provocar la ionización de la muestra y la expulsión de los llamados fotoelectrones. Esta expulsión tiene lugar con una energía cinética determinada, relacionada con la energía de ligadura, propia de cada elemento en cada estado de oxidación.

### **3.2.6 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente**

La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es una técnica basada en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas). Su utilización permite determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, incluso en muy bajas concentraciones (ng/L). En esta Tesis Doctoral, esta técnica se aplica para la determinación de la cantidad total de Mo depositado sobre la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el catalizador preparado para la reacción de síntesis de

formaldehído a partir de DME. Para ello, 0.1 g de catalizador se digieren en agua regia (9 mL de HNO<sub>3</sub> y 3 mL HCl, arrastre con agua). El equipo utilizado, perteneciente a los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo es el *HP 7700 de Agilent Technologies*.

En el ICP-MS, La muestra líquida es transformada en un aerosol con argón, para lo cual se usa un nebulizador. Este aerosol es conducido a la zona de ionización, consistente en un plasma, que es una pequeña nube de argón a alta temperatura (6000 a 10000 K) y parcialmente ionizado (1% aproximadamente), mantenido por un campo de radio-frecuencia. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados. Los iones son separados en el espectrómetro de masas y los elementos son separados según la relación masa/carga. La concentración de elementos es proporcional al número de iones.

### **3.3 Estudios de reacción**

#### **3.3.1 Reactor de lecho fijo en fase gas**

El dispositivo experimental utilizado tanto en la síntesis de DME como en la síntesis de formaldehído, se muestra en la figura 3.4. Estos experimentos se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable de 0.775 cm de diámetro interno y 60 cm de longitud. Este reactor se encuentra termostatzado mediante un horno eléctrico tubular que lo envuelve. Este horno cubre los 40 cm centrales del reactor, quedando 10 cm al descubierto en la parte superior e inferior del reactor.

La temperatura del reactor es monitorizada por medio de un termopar tipo K situado a la altura de la superficie inferior del lecho catalítico. Esta temperatura sirve como temperatura de control del horno eléctrico (TIC 01 en el diagrama). Dicho termopar se conecta con un controlador PID de temperatura Eurotherm, modelo 2116. Con él se pueden desarrollar diferentes programas de temperatura, que incluyen rampas y escalones, y permiten observar la respuesta del sistema a la variación de temperatura. Se dispone de otros termopares adicionales situados a distintas alturas en el exterior del reactor y adosados al horno calefactor.

En el interior del reactor, el lecho está constituido por diferentes capas: un soporte de lana de acero, un pequeño lecho constituido por vidrio (355-710 μm), el lecho principal formado por una mezcla de catalizador (100-250 μm) y vidrio (355-710 μm), finalmente un lecho de esferas de vidrio (1 mm). El empleo de vidrio a modo de inerte tiene por objeto garantizar la isothermicidad del lecho (el calor de reacción se

libera/consume a lo largo de una mayor longitud), así como evitar desviaciones del flujo ideal de tapón a causa de caminos preferenciales.

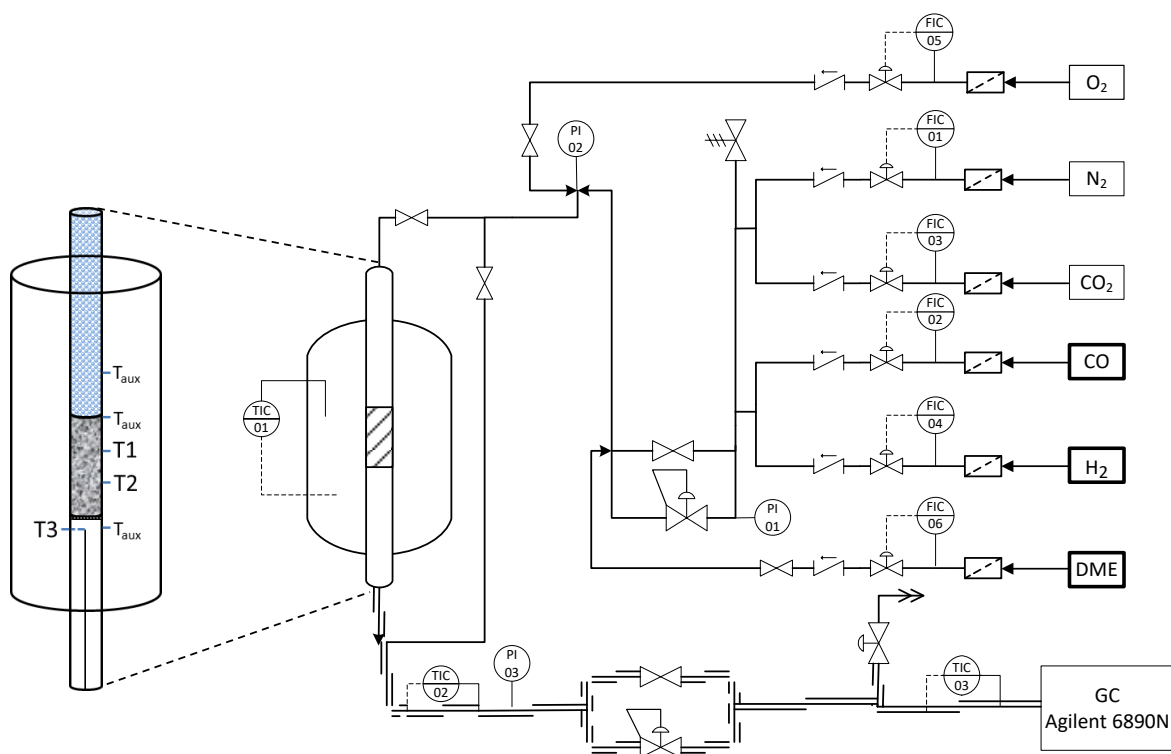


Figura 3.4 Diagrama de flujo del equipo de reacción en lecho fijo, utilizado en la síntesis de DME y síntesis de formaldehído.

La alimentación al reactor se genera mezclando los gases correspondientes ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $N_2$ ) en proporciones adecuadas. Los gases se suministran en bombonas B10 (Air Liquide); cada línea de gases consta de un manorreductor para reducir la presión de la bombona, seguido de un filtro de partículas, un regulador de flujo másico y una válvula antirretorno. Los reguladores de flujo másico (*Bronkhorst High-Tech EL-FLOW Select Series*) miden (principio de medida basado en la conductividad térmica del gas) y regulan el flujo másico de gas por medio de un sistema de control realimentado integrado (etiquetados en el diagrama como FIC 01-FIC 06). El registro y actuación de los reguladores de flujo másico se realiza por medio de un ordenador equipado con tarjetas Adlink de entrada/salida, modelos PCI-6208 y PCI-9112.

Por motivos de seguridad, se ha instalado una válvula de alivio de presión antes del reactor que desaloje los gases cuando se alcance una presión máxima de 50 bar. Así si se produjese una obstrucción en el reactor, la válvula de alivio entraría en acción. De igual manera, se dispone de detectores de gases para  $CO$  y gases inflamables, de

forma que se garantice la seguridad durante las operaciones, y las botellas con los gases más peligrosos (CO, H<sub>2</sub>, y DME) se encuentran situadas dentro de la campana.

A la salida del reactor, se tiene un regulador de presión de tipo *back-pressure*, cuya misión es la de reducir la presión desde la presión de trabajo en el reactor a la presión atmosférica. Este regulador permite ajustar la presión del reactor al valor deseado en el intervalo 0-30 bar y la mantiene constante, pese a que haya cambios en el caudal de gas. La presión en el sistema es medida mediante varios manómetros situados en diferentes líneas del equipo (PI 01–PI 03), con el fin de detectar de manera rápida cualquier posible obstrucción en el mismo.

Una fracción de los productos de reacción se envía en continuo a un cromatógrafo de gases mediante una línea termostatazada a 150°C, de manera que se evitan posibles condensaciones de subproductos en las líneas del sistema. Al igual que la temperatura del reactor, esta temperatura es controlada mediante sendos termopares conectados a controladores PID de temperatura Eurotherm, modelo 2116 (TIC 02 y TIC 03). La otra fracción del efluente de salida es desechada.

Cada serie de experimentos comienza con la calibración de los diferentes compuestos en el cromatógrafo. Para ello se dispone de una línea de *bypass* al reactor paralela al mismo y con iguales dimensiones, por la cual se hace circular la mezcla de gases previamente configurada en el ordenador. De esta manera, los gases recorren el mismo recorrido que seguirán posteriormente durante la reacción.

El modelo ideal de flujo de tapón supone que en el interior del reactor sólo se produce gradiente en la dirección axial, tanto de concentración como de temperatura. Se ignora cualquier tipo de perfil en la partícula y en la película que pudieran originarse en el lecho de catalizador. En la práctica, conseguir un frente plano de velocidades, es decir, flujo en pistón, depende de las relaciones geométricas,  $L/d_p$  ( $>100$ ) y  $D/d_p$  ( $>10$ ), entre la longitud (L) y diámetro del reactor (D) y el diámetro de partícula del catalizador utilizado ( $d_p$ ). Se ha comprobado que estas relaciones se cumplen para todas las reacciones estudiadas.

### 3.3.2 Reactor de lecho fijo en fase líquida

A diferencia de las etapas anteriores, las reacciones de síntesis de POMDME transcurren en fase líquida. Para ellas, se ha utilizado el dispositivo experimental cuyo diagrama de flujo está representado en la Figura 3.5. El reactor continuo de lecho fijo consiste en un tubo de acero inoxidable con 1.09 cm de diámetro interno y 60 cm de longitud. La distribución en el lecho fijo, desde la parte inferior hasta la parte superior

del tubo, es la siguiente: en primer lugar, se sitúa un soporte de lana de acero y un pequeño lecho de vidrio (355–710  $\mu\text{m}$ ) para soportar el lecho catalítico; a continuación, se sitúa el catalizador en su forma comercial; finalmente, se colocaron dos lechos de vidrio sobre el lecho de catalizador (uno de partículas de 355–710  $\mu\text{m}$  y otro de bolas de 1 mm). Este lecho de vidrio superior es el primero encontrado por la alimentación, por lo que se encarga de distribuirla en la sección transversal del tubo de manera homogénea. Dado que el catalizador utilizado para estas reacciones es una resina polimérica que se hincha en presencia de disolventes, las esferas catalíticas se sumergieron en el disolvente con el cual se va a llevar a cabo la reacción antes de introducirlo en el reactor. De esta manera se pretende evitar sobrepresiones o taponamientos posteriores en el interior del reactor.

El reactor opera de manera isotérmica, mediante un horno eléctrico que rodea el tubo. La temperatura se mide mediante tres termopares diferentes: un termopar fuera del tubo del reactor (45 mm por encima del lecho del catalizador), y dos termopares en el interior del tubo (35 mm por encima del lecho del catalizador y 5 mm por debajo). Este último termopar se utiliza para el control del horno eléctrico mediante un controlador PID. La alimentación del reactor se precalienta antes de entrar al reactor mediante una manta calefactora.

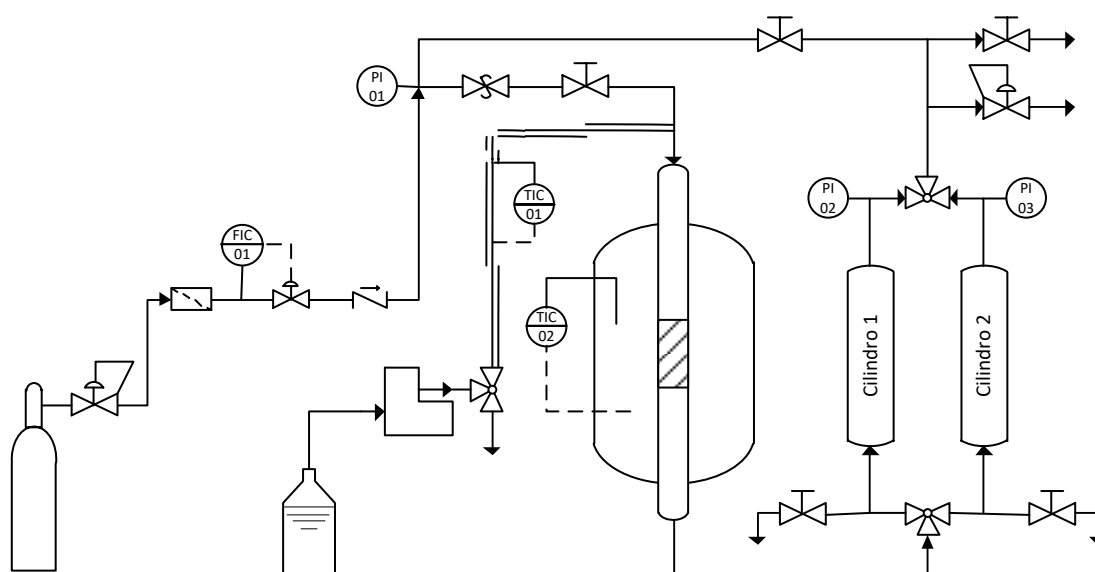


Figura 3.5 Reactor de lecho fijo utilizado en las reacciones de síntesis de POMDME

La alimentación se introduce al reactor por medio de una bomba dosificadora (Dostec-AC, ITC Dosing Pumps). A la salida del reactor, se sitúan dos cilindros de muestreo (indicados como 1 y 2 en el diagrama de flujo), hechos de acero inoxidable y con revestimiento de teflón. Estos depósitos se utilizan para acumular alternativamente

el efluente del reactor, y su combinación permite tomar las muestras de reacción a través de las válvulas de muestreo de alta presión (Autoclave Engineers) sin despresurizar el sistema. Inicialmente, la alimentación se bombea al reactor mientras las condiciones de funcionamiento se estabilizan y se vuelven constantes. Cuando se alcanza el estado estacionario, todo el volumen acumulado del efluente del reactor se elimina, ya que solo las muestras tomadas en condiciones estables se consideran válidas.

La presión del reactor se mantiene a 8.5 bar usando un regulador de presión tipo *back-pressure* (GO Regulator), colocado aguas abajo del cilindro de muestreo. Esta presión es suficiente para garantizar que la reacción tiene lugar en la fase líquida para los disolventes utilizados en este caso. Los cilindros de muestreo son presurizados después de recoger cada muestra líquida, evitando de esta manera la despresurización del reactor. Para ello se utiliza nitrógeno, cuyo flujo se regula mediante un controlador de flujo másico (3 NL/min, Bronkhorst High-Tech Instruments). Se ha instalado una válvula de seguridad antes del reactor, que alivia la presión en caso de cualquier posible taponamiento del mismo.

Al igual que para el caso anterior, se ha comprobado que durante todos los experimentos se cumplen las relaciones geométricas necesarias para flujo de pistón, minimizando los efectos de dispersión axial.

### **3.3.3 Reactor discontinuo de tanque agitado**

Los estudios de equilibrio de reacción en la síntesis de POMDME se han llevado a cabo en un reactor discontinuo de tanque agitado (BR), modelo *Eze Seal* de *Autoclave Engineers* (Figura 3.6). El reactor está formado por una vasija de acero inoxidable (SS316L), de 500 mL de capacidad, y con un sistema de calefacción por encamisado mediante un horno calefactor eléctrico (550 W), pudiendo incorporarse un serpentín de refrigeración interna. El control de la temperatura se realiza mediante dos controladores PID: uno de ellos en el interior del reactor (termopar tipo K), indicando la temperatura real de reacción; y el segundo de ellos para la regulación de la temperatura de la manta calefactora, controlando la potencia suministrada a la resistencia. La temperatura máxima de trabajo en este reactor es de 250°C. El reactor dispone de un agitador magnético de turbina (0-1620 rpm) controlado de forma digital. El aislamiento del sistema se lleva a cabo mediante un sistema de cierre compuesto por una cremallera y una junta especial para el sellado, pudiendo trabajar a una presión máxima de 100 bar. Como medida de seguridad, el sistema de apertura de cremallera no permite abrir el reactor si éste está presurizado. Además, dispone de válvulas de seguridad y de alivio, que actúan en caso de sobrepresión.

El reactor dispone de una válvula de toma de muestra, que permite recoger muestras a medida que transcurre la reacción, sin afectar a la presión interna del reactor. Se ha incorporado un filtro en la toma de muestras para evitar la salida de cualquier sólido presente en el interior del reactor.

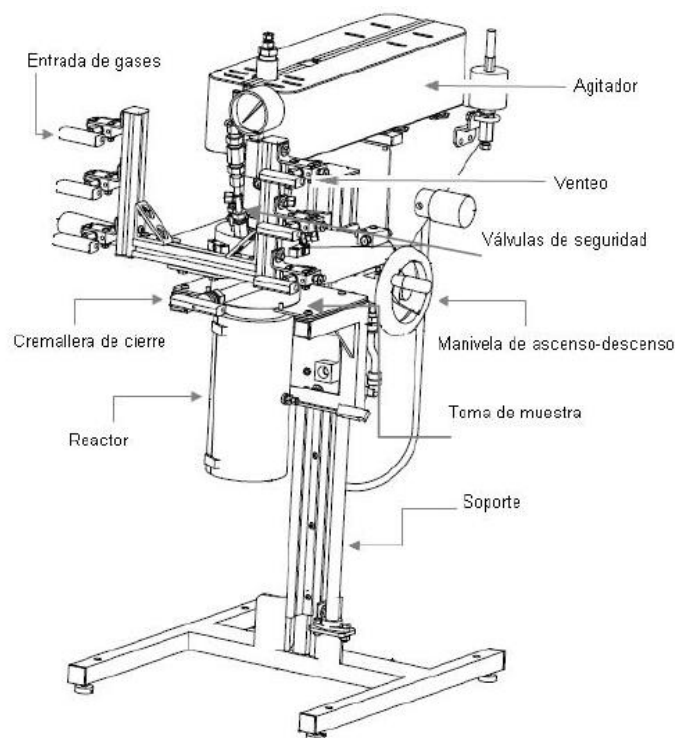


Figura 3.6 Reactor autoclave discontinuo utilizado para las reacciones de síntesis de POMDME.

Antes de comenzar la reacción, se prepara la mezcla de alimentación y mientras, la temperatura de la manta calefactora se incrementa hasta 10°C por encima de la temperatura de reacción. A continuación, se introduce al reactor la alimentación (250 mL) junto con la masa de catalizador requerida, y se cierra. Se purga con nitrógeno cualquier resto de oxígeno del interior del reactor y se fija la presión de trabajo en 10 bar de N<sub>2</sub>. Se establece una velocidad de agitación de 700 rpm, y se coloca la manta alrededor del reactor. Se espera hasta que la temperatura en el interior del reactor sea la deseada como temperatura de reacción, momento en el cual se establece el tiempo de comienzo de la reacción. Durante el transcurso del experimento se toman muestras de manera progresiva. Los volúmenes de muestra tomados deben ser entre 1-1.2 mL, de manera que los efectos de disminución del volumen total de reacción son despreciables. Transcurrido el tiempo de reacción, se debe esperar a que el sistema esté totalmente frío para proceder a su despresurización. Finalmente, se recoge el líquido restante y el catalizador utilizado, del interior del reactor.



## 3.4 Metodología analítica

### 3.4.1 Cromatografía de gases

La cromatografía comprende un conjunto de técnicas que tienen como finalidad la separación de mezclas basándose en la diferente capacidad de interacción de cada componente en otra sustancia. En cromatografía de gases la muestra se volatiliza y se inyerta en el extremo de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil (gas inerte), que transporta los distintos compuestos a través de la columna (fase estacionaria). La distinta interacción de los compuestos con la fase estacionaria da lugar a distintos tiempos de retención en la columna, antes de llegar a los detectores, situados en el otro extremo de la columna. Entre los tipos de detectores más habituales se encuentran:

- *Detector de ionización de llama (FID)*: El efluente de la columna se mezcla con hidrógeno y con aire en un quemador para luego encenderse eléctricamente. La pirolización de los compuestos produce iones y electrones, que pueden conducir la electricidad a través de la llama. Entre el extremo del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama, se aplica una diferencia de potencial de unos pocos cientos de voltios, y para la medición de la corriente que resulta se utiliza un amplificador operacional de alta impedancia.
- *Detector de conductividad térmica (TCD)*: Se basa en los cambios en la conductividad térmica de la corriente de gas ocasionados por la presencia de los compuestos de la muestra. El sensor consiste en un elemento calentado eléctricamente cuya temperatura, a una potencia eléctrica constante, depende de la conductividad térmica del gas circundante. El elemento calentado puede ser un hilo fino de platino, oro o tungsteno, o también, un termistor semiconductor. La resistencia del hilo o del termistor da una medida de la conductividad térmica del gas.
- *Detector de espectrometría de masas (MS)*: La espectrometría de masas está basada en la ionización de las moléculas y en la separación y registro de los iones producidos según su relación masa/carga ( $m/z$ ). Cuando estos iones llegan al detector, producen una señal eléctrica que es ampliada y procesada para la obtención del correspondiente espectro de masas, representación gráfica de la abundancia de los iones detectados en función de su relación  $m/z$ .

El análisis de los productos de las reacciones llevadas a cabo en fase gas, síntesis de DME y de formaldehído, se lleva a cabo en continuo mediante un cromatógrafo de gases Agilent modelo *HP-6890N* equipado con dos detectores instalados en serie: conductividad térmica (TCD) e ionización de llama (FID). Para ello, el cromatógrafo dispone de una válvula de muestreo de gases (Figura 3.7), que inyecta la corriente de salida del reactor al interior de la columna. Se trata de una válvula de dos posiciones (carga e inyección). En la posición de carga, la corriente de gas externo fluye a través de un bucle de muestreo (*loop*) acoplado y sale por la posición de residuos. En la posición de inyección, el bucle de muestreo que se encuentra lleno se inserta en la corriente de salida de gas portador para iniciar el análisis.

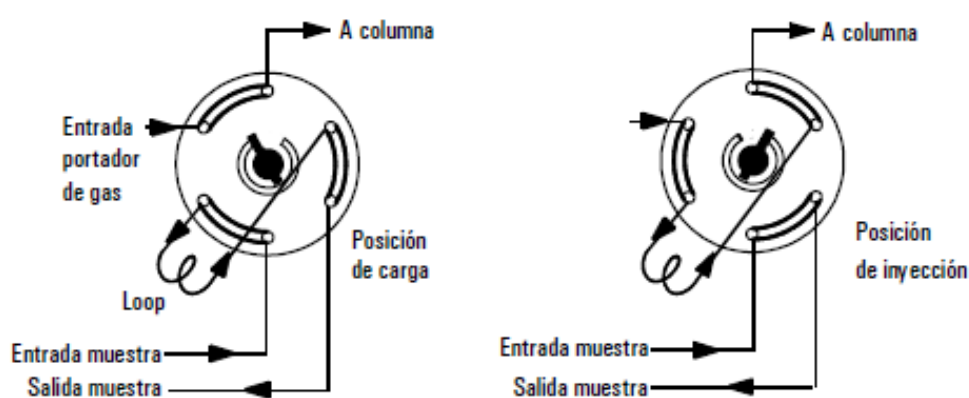


Figura 3.7 Esquema de funcionamiento de la válvula de muestreo del cromatógrafo.

El cromatógrafo se encuentra equipado con dos columnas capilares en serie:

- HP Plot Q (0.53 mm (ID) x 30 m (longitud) x 40  $\mu$ m (película): utilizada para separar  $\text{CO}_2$ , agua, metanol, DME y formaldehído.
- HP MoleSieve 5A (MS-5) (0.53 mm (ID) x 30 m (longitud) x 50  $\mu$ m (película)): separa  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}$ .

La columna HP MoleSieve 5A está conectada a su vez a una segunda válvula capaz de conectarla en serie con la salida de la columna HP Plot Q y aislarla del sistema. Se trata de una válvula de intercambio de dos posiciones y seis vías cuyas tareas son: la selección de columna, aislamiento de columnas y muchas otras posibilidades.

Para el análisis de las muestras líquidas tomadas en las reacciones de síntesis de POMDME, se han utilizado dos equipos y técnicas diferentes:

- Para el análisis cualitativo, de identificación de compuestos y sus tiempos de retención correspondientes, se ha utilizado un GC-MS Shimadzu, modelo GC-MS QP2010 Plus Instrument, equipado con una columna capilar tipo TRB-5MS de 30 metros de longitud.
- Para el análisis cuantitativo, se ha utilizado un cromatógrafo GC Shimadzu, modelo GC 2010, equipado con un detector FID y una columna capilar tipo CP-Sil 8CB de 30 metros de longitud.

Las columnas utilizadas en ambos cromatógrafos son equivalentes. Por ello, los parámetros de operación del cromatógrafo seleccionados son los mismos para ambos casos. De esta manera, se garantiza que la identificación llevada a cabo en el GC-MS, el orden de los picos y los tiempos de retención, son similares a los correspondientes en el GC-FID.

#### **3.4.2 Espectrometría de masas**

De manera adicional a la cromatografía de gases, para la caracterización de la corriente gaseosa de salida del reactor de síntesis de DME también se han llevado a cabo ensayos de espectrometría de masas. El fundamento de esta técnica es el ya explicado para el detector MS de la sección de cromatografía de gases. En esta ocasión, se ha utilizado un espectrómetro de masas *Pfeiffer Vacuum Omnistar Quadrupole Mass Spectrometer*, que se ha situado directamente en la corriente de salida del reactor para su análisis on-line.



## **4. Síntesis directa de dimetil éter a partir de gas de síntesis**

---



La primera etapa de estudio en esta Tesis Doctoral se corresponde con la síntesis de dimetil éter (DME) a partir de gas de síntesis. El gas de síntesis procedería de la gasificación de biomasa residual, por lo que tendría un origen renovable y haría el proceso de producción de poli(oximetilen) dimetil éteres (POMDME) propuesto en este trabajo más sostenible. La Figura 4.1 muestra el diagrama de bloques del proceso.

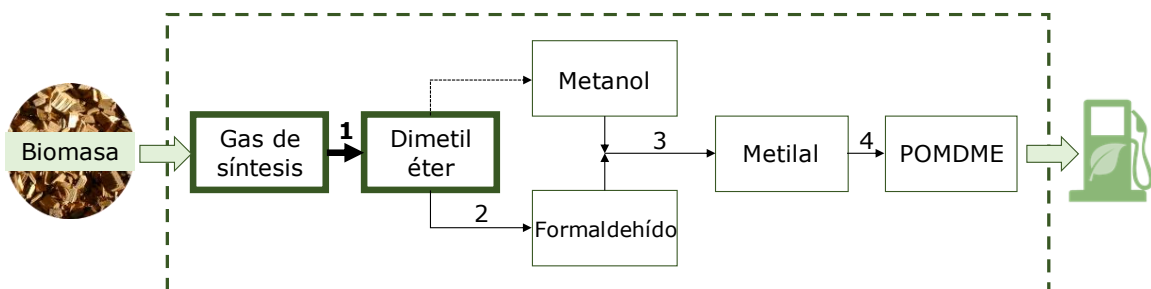


Figura 4.1 Diagrama global del proceso propuesto para la síntesis de POMDME, señalando la etapa correspondiente al capítulo 4.

La síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis lleva a cabo, en un único reactor, las reacciones de síntesis y deshidratación de metanol. Dado que ambas reacciones son reversibles exotérmicas, su integración en un único reactor tiene un efecto sinérgico que contribuye al desplazamiento del equilibrio de reacción. De esta manera, se pueden obtener mayores conversiones por paso, respecto de las alcanzadas en el proceso tradicional de síntesis de metanol, eliminando la necesidad de recirculaciones e incluso trabajando a temperaturas más altas o presiones más bajas.

En esta Tesis Doctoral, se ha estudiado la reacción de síntesis directa de DME en un reactor continuo de lecho fijo isotérmico. Este proceso requiere del empleo de catalizadores que dispongan de una función de hidrogenación, necesaria para la reacción de síntesis de metanol y, a su vez, una función ácida, capaz de llevar a cabo la posterior deshidratación del metanol a DME. Aunque se han propuesto numerosos catalizadores bifuncionales para esta reacción, la mezcla mecánica de catalizadores comerciales de ambas reacciones presenta importantes ventajas y ha sido el tipo de catalizador elegido en este trabajo. El catalizador comercial empleado en la síntesis de metanol se basa en una mezcla de CuO y ZnO soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por su parte, para la síntesis de DME, la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha resultado ser el catalizador que presenta un mejor compromiso entre rendimiento y coste.

Los objetivos planteados en este capítulo abarcan la evaluación de la estabilidad del catalizador seleccionado, su caracterización e identificación de posibles causas de desactivación, la optimización de las condiciones de operación, el análisis y modelado cinético de las reacciones y el estudio de viabilidad del proceso a escala industrial.

En el trabajo "*Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over mechanical mixtures of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Process optimization and kinetic modelling*", se ha demostrado experimentalmente que es posible alcanzar altas conversiones (hasta un 57%) y selectividad a DME (~60%) empleando mezclas mecánicas de catalizadores comerciales.

La influencia de ambos catalizadores se ha estudiado variando sus proporciones en la mezcla de 70 a 92.5% (peso) de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (el resto es  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Se ha encontrado que, al aumentar la proporción del catalizador de Cu, aumenta el rendimiento a DME (del 15.6% a 26.3%, respectivamente, a 0.20 kg h/Nm<sup>3</sup> y 270°C, con H<sub>2</sub>/CO=1.5) debido a que la reacción cinéticamente limitante es la síntesis de metanol. Estos resultados se han comparado con el proceso tradicional de síntesis de metanol, empleando solo CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para la reacción a 0.14 kg h/Nm<sup>3</sup> y 250°C (H<sub>2</sub>/CO=1.5), la reacción de síntesis de metanol tiene un rendimiento a metanol del 5%, mientras que, en las mismas condiciones, la reacción de síntesis directa de DME, con un 70% de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tiene un rendimiento a DME del 18%. Debe considerarse, además, que la síntesis de DME en estas condiciones de operación se encuentra muy alejada del equilibrio, según el cual podría alcanzarse hasta un 63% de rendimiento a DME.

De igual manera, se han llevado a cabo ensayos para evaluar el efecto de la concentración de la alimentación. La relación de reactivos ha sido estudiada en el rango H<sub>2</sub>/CO=0.7-1.5, demostrando que un aumento en la proporción desplaza el equilibrio de las reacciones hacia productos, incrementando la conversión y sin afectar a la



selectividad. Respecto a la presencia de CO<sub>2</sub> en la alimentación (0-14%mol), a bajas concentraciones (<6%), el efecto positivo (debido a la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub> en lugar de CO). A altas concentraciones, se limita la formación de H<sub>2</sub>, disminuyendo con ello la conversión y aumentando la concentración de agua, que afecta al equilibrio de la reacción de formación de DME.

Por su parte, un aumento en el tiempo espacial (0.07-0.24 kg<sub>cat</sub> h/m<sup>3</sup>) se traduce en un aumento de la conversión, demostrando que, en el intervalo de condiciones de operación estudiadas, el proceso se encuentra lejos de las condiciones de equilibrio. La temperatura (250-270°C), sin embargo, tiene un efecto más complejo. A bajos tiempos espaciales, la conversión y el rendimiento aumentan cuando aumenta la temperatura ya que ésta afecta a la cinética de la reacción. Cuando el tiempo espacial es alto, el sistema se encuentra más cerca de las condiciones de equilibrio, luego el efecto positivo sobre la cinética de la reacción se ve contrarrestado por una influencia negativa sobre el equilibrio termodinámico. Por ello, no hay apenas diferencias entre los resultados obtenidos en el rango de temperaturas estudiado.

A partir de los resultados cinéticos obtenidos, se ha postulado y ajustado uno de los primeros modelos cinéticos para el proceso con mezclas mecánicas como catalizador. Este modelo tiene en cuenta las cuatro principales reacciones involucradas: síntesis de metanol a partir de CO y de CO<sub>2</sub>, reacción de desplazamiento del gas de agua y deshidratación de DME. Las ecuaciones cinéticas planteadas se basan en modelos mecanísticos previamente propuestos en la bibliografía para cada reacción de manera individual. Adicionalmente, se ha incluido un término que representa la inhibición causada por la presencia de agua en el medio de reacción, debido a la adsorción competitiva con reactivos y productos. Los parámetros cinéticos se han ajustado empleando solo los experimentos realizados con un 85% de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; el resto de experimentos se utilizan para validar el modelo cinético.

En base a este modelo, se pueden predecir las condiciones óptimas de la alimentación: H<sub>2</sub>/CO=1 y sin CO<sub>2</sub> en la alimentación, correspondientes con 92.5% de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 250°C y tiempos espaciales altos que permitan operar cerca del equilibrio.

La estabilidad del catalizador se ha analizado en detalle en el trabajo "*Catalyst deactivation in the direct synthesis of dimethyl ether from syngas over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mechanical mixtures*". En el arranque de la reacción (justo después de hacer activado el catalizador), se produce un periodo en que primero la conversión es prácticamente constante por unas horas y luego sufre una caída abrupta a un valor inferior, que se mantiene constante en el tiempo. Esta bajada se atribuye a la adsorción

de agua, tal como se ha confirmado mediante diversos ensayos dinámicos de adsorción/desorción. El agua se adsorbe en los centros activos del catalizador de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , causando pérdida de actividad catalítica. Se trata de un efecto inhibitorio reversible, ya que cuando el agua se desorbe de la superficie del catalizador, la actividad se recupera. Para limitar la influencia de este fenómeno en la actividad del catalizador se ha concluido que es mejor trabajar a temperaturas por encima de  $270^\circ\text{C}$ , si bien, una temperatura mayor a  $280^\circ\text{C}$  no se recomienda debido a la sinterización del catalizador de Cu.

Además de este fenómeno inhibitorio, se ha observado una pérdida de actividad catalítica mucho más lenta y progresiva en el tiempo. La caracterización de los catalizadores usados ha permitido relacionar este fenómeno con la adsorción sobre la superficie del catalizador de especies orgánicas precursoras de depósitos carbonosos.

Para cuantificar la pérdida de actividad causada por ambos fenómenos (adsorción de agua y deposición de especies carbonosas), se ha desarrollado un modelo de desactivación complementario al modelo cinético propuesto anteriormente. Este modelo, ajustado para cargas de catalizador utilizadas durante más de 30 h de reacción, predice la pérdida de actividad catalítica en función del tiempo de reacción y las concentraciones de DME, metanol y agua. La validez del modelo ha sido confirmada mediante la predicción de la desactivación para periodos de reacción muy largos ( $>70\text{h}$ ), durante las cuales el catalizador ha sido sometido a distintas condiciones de temperatura y tiempo espacial.

Los trabajos previos se han basado en ensayos de laboratorio para evaluar la eficacia de la reacción y modelar la cinética de la reacción y de la desactivación. Como último paso, en el trabajo "*Direct synthesis of dimethyl ether in multi-tubular fixed-bed reactors: 2D multi-scale modelling and optimum design*" se procede a evaluar la viabilidad del proceso a escala industrial. Para lograr este propósito, el reactor se simula utilizando un modelo matemático fenomenológico, consistente en balances de cantidad de movimiento, materia y energía, que se resuelven en coordenadas 2D axi-simétricas. El primer paso consistió en la modelización de la reacción a escala de las partículas de catalizador, considerando que los catalizadores utilizados en lechos fijos a escala industrial son partículas grandes, como pellets, por lo que el transporte de materia y calor dentro de la partícula de catalizador no es despreciable. A continuación, se desarrolló el modelo que representa el reactor. Se considera un reactor industrial de tipo multitubular refrigerado, por simplicidad se simula únicamente un tubo. La utilización conjunta de ambos modelos, de partícula y de reactor, ha permitido el estudio de la influencia de las principales variables de operación en el rendimiento del proceso.

Los resultados de la simulación muestran que los fenómenos radiales son relevantes en la hidrodinámica y la transferencia de calor y masa, por lo que los modelos 2D proporcionan información más precisa que los modelos 1D.

El modelo se ha utilizado para llevar a cabo un análisis de sensibilidad de las siguientes variables: flujo másico, fracción de catalizador, presión, temperatura de alimentación, potencial de enfriamiento y diámetro del tubo. Así, se ha calculado la longitud de reactor requerida para lograr una conversión del 80% en cada conjunto de condiciones. Se seleccionó un límite de temperatura máxima de 280-300°C para evitar la desactivación irreversible del catalizador. Las condiciones recomendables de reacción para el proceso a escala industrial, que maximizan el rendimiento a DME al menor tiempo espacial posible sin superar el límite de temperaturas establecido, han sido: flujo másico de 4 kg/m<sup>2</sup> s, fracción de catalizador 70% de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presión de trabajo 40 bar, temperatura de entrada 245°C, potencial de enfriamiento 0°C y diámetro de tubo 0.02 m.

Todos los resultados obtenidos durante el estudio de esta reacción, así como la discusión de los mismos, se presentan en las publicaciones que se incluyen a continuación. El material complementario de las publicaciones se adjunta en el apartado de Anexos.

- *Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over mechanical mixtures of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Process optimization and kinetic modelling.* Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. *Fuel Processing Technology*, 168, 40–49 (2017).
- *Catalyst deactivation in the direct synthesis of dimethyl ether from syngas over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mechanical mixtures.* Raquel Peláez, Ewan Bryce, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. *Fuel Processing Technology*, 179, 378-386 (2018).
- *Direct synthesis of dimethyl ether in multi-tubular fixed-bed reactors: 2D multi-scale modelling and optimum design.* Raquel Peláez, Pablo Marín, Fernando V. Díez, Salvador Ordóñez. *Fuel Processing Technology*, 174, 149-157 (2018).



El intervalo de páginas 83-111 se corresponden con los siguientes artículos:

- *Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over mechanical mixtures of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Process optimization and kinetic modelling.* Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. *Fuel Processing Technology*, 168, 40–49 (2017); doi:10.1016/j.fuproc.2017.09.004.
- *Catalyst deactivation in the direct synthesis of dimethyl ether from syngas over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mechanical mixtures.* Raquel Peláez, Ewan Bryce, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. *Fuel Processing Technology*, 179, 378-386 (2018); doi:10.1016/j.fuproc.2018.07.029.
- *Direct synthesis of dimethyl ether in multi-tubular fixed-bed reactors: 2D multi-scale modelling and optimum design.* Raquel Peláez, Pablo Marín, Fernando V. Díez, Salvador Ordóñez. *Fuel Processing Technology*, 174, 149-157 (2018); doi:10.1016/j.fuproc.2018.02.025.

Las versiones de la editorial están disponibles, únicamente para usuarios con suscripción de pago a la revista, en el siguiente enlace respectivamente:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382017312249>

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382018309524>

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382017320295>



## **5. Oxidación parcial de dimetil éter a formaldehído**

---





En este capítulo de la Tesis Doctoral, se aborda la obtención de formaldehído por oxidación parcial de dimetil éter (DME). Ésta es la segunda etapa del proceso global de síntesis de poli(oximetilen) dimetil éteres, POMDME (Figura 5.1). El formaldehído es un compuesto imprescindible para la síntesis de metilal y su polimerización a POMDME, al ser la molécula responsable del crecimiento de la cadena. Actualmente el formaldehído se produce a partir de metanol. Sin embargo, las ventajas del proceso de síntesis directa de DME, estudiado en el capítulo anterior, convierten al DME en una materia prima alternativa muy atractiva para llevar a cabo la síntesis de formaldehído.

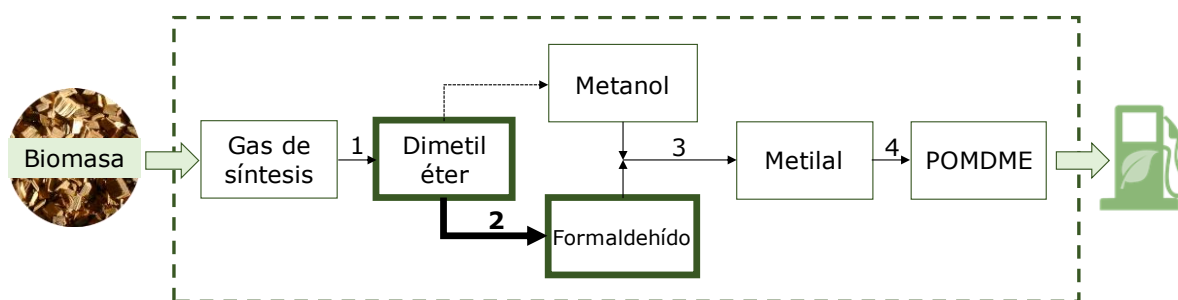


Figura 5.1 Diagrama global del proceso propuesto para la síntesis de POMDME, señalando la etapa correspondiente al capítulo 5.

La oxidación parcial de DME se ha llevado a cabo en un reactor continuo de lecho fijo a presión atmosférica. El catalizador seleccionado para la reacción es óxido de molibdeno soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este material es muy prometedor para reacciones de oxidación parcial de metanol y DME. Se ha preparado en el laboratorio mediante el método de impregnación seca. Los resultados obtenidos, así como la discusión de los

mismos, se recogen en el trabajo "*Synthesis of formaldehyde from dimethyl ether on alumina-supported molybdenum oxide catalyst*".

La actividad y estabilidad del catalizador preparado se han evaluado mediante ensayos en los que las condiciones de operación se han mantenido constantes durante largos periodos de tiempo. Se ha encontrado que la actividad se mantiene constante después de más de 14 h de reacción. La conversión decrece ligeramente en las primeras horas de reacción y luego alcanza un valor constante. Con objeto de analizar las causas de esta caída en la conversión, las cargas de catalizador utilizadas en reacción fueron recuperadas tras los experimentos para su análisis mediante distintas técnicas de caracterización (fisisorción de nitrógeno, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, microscopía electrónica de barrido, oxidación y reducción a temperatura programada). Al comparar los resultados con los de catalizador fresco se confirma la presencia sobre la superficie del catalizador de especies carbonosas precursoras de coque, que explicaría desactivación observada.

Los diferentes ensayos cinéticos realizados han tenido como objetivo el estudio de la influencia de las principales variables de operación en el rendimiento a formaldehído. La concentración de DME en la alimentación fue estudiada en el rango 3-14% (mol) (con un 13% de O<sub>2</sub> en todos los casos). Al aumentar la concentración de DME, la conversión disminuye (del 17 al 7%), sin afectar a la selectividad. Respecto de la concentración de O<sub>2</sub> (con concentración de DME constante al 10%), se produce un aumento de la conversión en el intervalo 1-7% de O<sub>2</sub>, valor a partir del cual la conversión se mantiene prácticamente constante en el 9%. La variación de O<sub>2</sub> tampoco afecta a la selectividad. Por último, la presencia de impurezas en la alimentación, tales como, CO (hasta un 4%) y CO<sub>2</sub> (hasta un 12%) procedentes de etapas previas de síntesis de DME, se ha demostrado que no afecta ni a la conversión ni a la selectividad.

La selectividad a formaldehído obtenida con este catalizador es alta en las condiciones estudiadas. Sin embargo, también se han obtenido CO y CO<sub>2</sub>, generados por la oxidación del formaldehído, y metanol de la hidratación de DME (dada la elevada presencia de agua generada en las reacciones de oxidación). En los ensayos anteriores para distintas concentraciones de alimentación, la selectividad se mantiene prácticamente constante a pesar de las variaciones en la conversión: 65% a formaldehído, 15% a CO, 13% a CO<sub>2</sub> y 6% a metanol.

La influencia de la temperatura sobre la reacción también ha sido estudiada, en el rango 508-518 K (10% de DME, 13% de O<sub>2</sub>). La conversión aumenta del 5 al 8.1% cuando aumenta la temperatura, mientras que la selectividad a formaldehído presenta un máximo a 515 K (70%). A temperaturas por encima de 523 K se produce la oxidación completa del formaldehído.

Teniendo en cuenta el mecanismo de formación de formaldehído en la oxidación parcial de metanol, se ha propuesto un mecanismo de reacción de tipo ciclo redox Mars-van-Krevelen para la reacción de síntesis de formaldehído a partir de DME. En base a este mecanismo, se ha obtenido una ecuación cinética para la reacción de oxidación y se han ajustado sus parámetros cinéticos. El modelo cinético se ha extendido posteriormente para representar no solo la reacción principal, sino también todas las reacciones secundarias involucradas en el sistema de reacción.

Todos los resultados obtenidos, así como la discusión de los mismos, se presentan en la publicación que se incluye a continuación. El material complementario de la publicación se adjunta en el apartado de Anexos.

- *Synthesis of formaldehyde from dimethyl ether on alumina-supported molybdenum oxide catalyst.* Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. *Applied Catalysis A: General*, 527, 137-145 (2016).



El intervalo de páginas 119-127 se corresponden con los siguientes artículos:

- *Synthesis of formaldehyde from dimethyl ether on alumina-supported molybdenum oxide catalyst*. Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. *Applied Catalysis A: General*, 527, 137-145 (2016); doi:10.1016/j.apcata.2016.09.002.

La versión de la editorial está disponible, únicamente para usuarios con suscripción de pago a la revista, en el siguiente enlace:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X16304537>



## **6. Síntesis de poli(oximetilen) dimetil éteres**

---





La última etapa del proceso propuesto consiste en la síntesis de los poli(oximetilen) dimetil éteres (POMDME). Esta reacción requiere de la interacción entre una molécula proveedora del grupo terminal metil y una molécula proveedora del grupo metoxilo, por lo que las posibilidades de reacción disponibles son numerosas. El grupo metil, que conforma uno de los extremos de cadena de los POMDME, puede ser aportado por moléculas plataforma como dimetil éter (DME), metanol o metilal (DMM). Por otro lado, las fuentes más habituales del grupo metoxilo son formaldehído, paraformaldehído o trioxano. En este tipo de reacciones, la presencia de agua en el medio de reacción tiene efectos negativos, por lo que el paraformaldehído o el trioxano son opciones preferidas antes que el formaldehído en disolución acuosa. Entre ellos, el trioxano presenta como ventajas su mayor solubilidad y estabilidad, y una estructura más simple, por lo que se selecciona como reactivo para las reacciones estudiadas en esta etapa.

Considerando las etapas previas del proceso propuesto en este trabajo, en un primer lugar, se consideró la posibilidad de obtención de POMDME por reacción directa entre DME y trioxano. Los ensayos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de laboratorio. Se probaron distintos catalizadores ácidos, tales como, Amberlyst 15 y las zeolitas H-ZSM5 o H-BEA. Desgraciadamente los resultados no fueron satisfactorios y se consiguió únicamente la polimerización de formaldehído a paraformaldehído. En esta misma línea, los ensayos llevados a cabo durante la estancia predoctoral en el Instituto Tecnológico de Karlsruhe (Alemania) tenían como objetivo el estudio de esta misma reacción (síntesis de POMDME a partir de DME). Ensayos previos del grupo de investigación del Dr. Arnold habían demostrado la formación de POMDME a partir de DME y trioxano mediante la utilización de un reactor autoclave discontinuo en el cual se

introduce el DME previamente condensado y empleando zeolita H-BEA 25 como catalizador (se alcanzó una conversión del 13.9%). Durante la estancia predoctoral, se planteó la utilización del mismo dispositivo pero empleando mezclas acuosas de paraformaldehído, un reactivo de menor coste que el trioxano. Tras la prueba de distintos catalizadores, se logró la obtención de pequeñas cantidades de POMDME empleando  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, debe tenerse en consideración que, cuando se calienta formaldehído en presencia de ácidos, éste puede reaccionar a metanol y ácido fórmico mediante la reacción de Cannizzaro. Esto produciría el metanol necesario para la síntesis de POMDME sin que el DME interfiera. Dado que, tanto metanol como ácido fórmico han sido cuantificados en la mezcla de productos generados, no se ha podido confirmar la participación del DME en la reacción y, por tanto, se requieren más experimentos. Estos resultados constituyen el comienzo de una línea de investigación muy interesante, que requiere de una mayor profundización para su estudio.

En base a los resultados insatisfactorios obtenidos con DME, como molécula proveedora del grupo terminal, se ha planteado la obtención de POMDME a partir de metanol. Este metanol puede ser fácilmente generado por hidratación de DME, utilizando  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador, en el proceso inverso del proceso comercial de fabricación de DME a escala industrial.

Numerosos trabajos han propuesto la síntesis de POMDME a partir de metanol y una fuente de formaldehído en un único reactor. Sin embargo, en las reacciones involucradas tiene lugar la generación de agua en cantidades importante. Por ello, se producen una gran cantidad de reacciones laterales no deseadas, con formación de hemiformales y glicoles, que reducen significativamente los rendimientos a los POMDME. Dada la similitud en propiedades de estos compuestos no deseados y los POMDME, los procesos de separación y purificación posteriores requeridos serían muy complejos y encarecerían el proceso considerablemente.

Para minimizar este problema, en esta Tesis Doctoral, se ha planteado el proceso de síntesis de POMDME en dos etapas de reacción: primero se sintetiza metilal a partir de metanol y trioxano, se separa el metilal (del agua y reactivos no reaccionados) y, a continuación, se transforma el metilal a POMDME en un proceso en ausencia de agua (Figura 6.1).

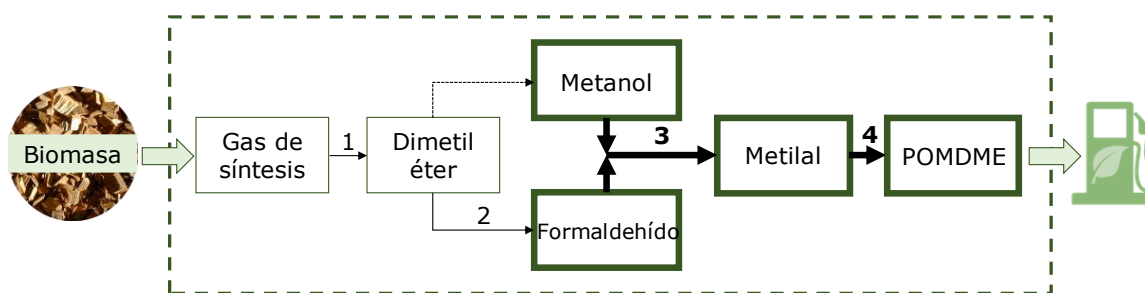


Figura 6.1 Diagrama global del proceso propuesto para la síntesis de POMDME, señalando la etapa correspondiente al capítulo 6.

Ambas reacciones han sido estudiadas en fase líquida en un reactor de lecho fijo de laboratorio empleando la resina Amberlyst 15 como catalizador. Dentro del amplio rango de catalizadores ácidos estudiado para este tipo de reacciones, las resinas de intercambio iónico constituyen una de las mejores opciones. Además de su alta actividad y selectividad, estos catalizadores presentan ventajas operativas, como facilidad de manejo, separación y reutilización, o bajo coste.

En la reacción de síntesis de metilal a partir de metanol, la resina Amberlyst 15 presenta actividad estable para tiempos de reacción largos (>30 h). La alta selectividad a metilal, superior al 90% en todas las condiciones estudiadas, confirma la idoneidad del catalizador. Durante la síntesis de metilal, no se ha detectado otros POMDME (distintos al metilal). Esto es debido a que en el proceso se produce agua, que bloquea los centros activos de la resina y, por tanto, inhibe la velocidad de las reacciones de polimerización. Esto se ha demostrado experimentalmente mediante experimentos en los que se introduce agua en la alimentación.

La combinación de los estudios cinéticos en el reactor de lecho fijo, variando la temperatura de reacción (80-120°C), tiempo espacial (2.7-6.2 kg<sub>cat</sub> h/m<sup>3</sup>) y concentraciones en la alimentación (4.5-9% mol de trioxano), junto a ensayos en un segundo reactor discontinuo de tipo autoclave, ha permitido proponer un modelo cinético basado en el mecanismo de la reacción. Se ha encontrado que la descomposición del trioxano resulta ser la etapa determinante de la velocidad de reacción.

En segundo lugar, se ha estudiado la síntesis de POMDME a partir de metilal y trioxano. La resina Amberlyst 15, empleada como catalizador, ha demostrado buena estabilidad y actividad también para esta reacción. Las reacciones de síntesis de POMDME son reversibles, de forma que el equilibrio de reacción se ha estudiado mediante diversos ensayos en un reactor discontinuo de tipo autoclave. En base a la

distribución de productos observada, se ha propuesto un mecanismo de reacción de propagación, basado en la inserción individual consecutiva de segmentos  $-\text{CH}_2\text{O}-$ .

Los experimentos llevados a cabo en un reactor continuo de lecho fijo han evaluado la influencia de la temperatura (45-80°C) y el tiempo espacial (1.6-3.2 kg h/m<sup>3</sup>) en la conversión y la selectividad. Esta reacción ha resultado mucho más rápida que la anterior, con conversiones mayores a menor temperatura y tiempo espacial. Las condiciones de operación óptimas deben ser ajustadas para maximizar el rendimiento de los POMDME<sub>3-5</sub>, dado que estos compuestos son los que presentan las propiedades más adecuadas para su uso como aditivos en diésel. Se ha propuesto y validado el modelo cinético que representa este sistema de reacciones y se ha demostrado que, al igual que ocurría la etapa anterior, la ruptura del anillo de trioxano es la etapa limitante de la velocidad del proceso global.

Los resultados obtenidos, así como la discusión de los mismos, se presentan en las publicaciones que se incluyen a continuación, actualmente en fase de preparación. El material complementario de las publicaciones se adjunta en el apartado de Anexos.

- *Synthesis of dimethoxymethane from methanol and trioxane over acidic ion exchange resins*. Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. En preparación (2019).
- *Poly(oxymethylene) dimethyl ethers synthesis from methylal and trioxane over acidic ion exchange resins*. Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. En preparación (2019).

# Synthesis of methylal from methanol and trioxane over acidic ion exchange resins

Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez\*

Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Faculty of Chemistry, Julián Clavería 8, Oviedo 33006, Asturias, SPAIN

\* Corresponding author: Salvador Ordóñez

Phone: 34-985 103 437, FAX: 34-985 103 434, e-mail: [sordonez@uniovi.es](mailto:sordonez@uniovi.es)

## ARTICLE INFO

## ABSTRACT

### Keywords:

synthetic fuels, acid catalyst, fixed-bed reactor, kinetic modelling

Acetalization of methanol and trioxane to methylal catalyzed by the acidic ion exchange resin Amberlyst 15 has been studied. The experiments have been carried out in a fixed-bed continuous reactor operated at isothermal conditions. The influence of the main operating parameters, temperature (80-120°C), space-time (2.7-6.2 kg h/m<sup>3</sup>) and trioxane and water feed concentrations (4.5-9% mol of trioxane, 0-5% mol of water), on reaction rate and product selectivity were evaluated. Methylal is the main product of the reaction, with selectivity higher than 90%. The catalyst was found to be stable during all the experiments (more than 30 h on-stream). However, water exhibited a reversible inhibitory effect on reaction rate.

A kinetic model of the reaction was proposed and validated using the experimental results. It has been demonstrated that trioxane decomposition to formaldehyde is the kinetically limiting step of the reaction scheme (activation energy 73.1 kJ/mol). A Langmuir-Hinshelwood type model of first order with respect to trioxane concentration is able of predicting the reversible inhibitory effect caused by water (water adsorption constant  $1.27 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/mol).

## 1. Introduction

Methylal or dimethoxymethane (DMM) is an important high value product of the chemical industry, especially in the recent years. Its wide range of applications, as well as, its physicochemical characteristics makes this chemical an environmental friendly alternative. Methylal could be used as green solvent and raw material in pharmaceutical, perfume, polymer and paint industries, among others [1]. Moreover, methylal could have a crucial role in the energetic market of the future, since it can be used as fuel additive directly [2] or as raw material in the production of higher oxygenated compounds, such as poly(oxymethylene) dimethyl ethers (POMDMes) [3-5]. These oxygenated compounds are added to conventional fuels, such as diesel, to reduce soot formation and make combustion cleaner. Since they can be obtained from renewable biomass resources they can also be used as new biofuels to replace traditional petroleum derived fuels [6-8].

The industrial process of methylal production is based on the reaction of methanol and formaldehyde [9, 10]. First,

methanol is partially oxidized in gas phase over metallic silver or iron molybdate mixed

oxide catalysts to produce a mixture of methanol, formaldehyde and water. In a second reactor, acetalization of methanol and formaldehyde molecules takes place in liquid phase over an acidic catalyst. Downstream process consists of a separation sequence aimed at the separation of the un-reacted reactants and the purification of methylal product.

The traditional configuration has two major drawbacks. On the one hand, the acetalization reaction is typically carried out using homogeneous acid catalysts, such as, concentrated sulphuric acid or p-toluenesulfonic acid [11]. The use of these homogeneous liquid catalysts leads to equipment corrosion problems [12]. In addition, these homogeneous catalysts are not easily recovered, generating environmentally unfriendly effluents that required treatment before disposal. In order to solve these problems, various authors have proposed as catalysts acidic ionic liquids, with similar activity to sulphuric acid catalyst [13]. They are less corrosive and could be separated from the mixture easily, but they are expensive.

Solid acid catalysts constitute one of the best alternatives for methylal synthesis from methanol and formaldehyde. These catalysts have the advantages of heterogeneous catalysts, such as, ease of separation and reuse, operation at mild conditions and the elimination of corrosion. Many different solid acid catalysts have been proposed for this reaction, such as, cation-exchange resins [9], zeolite, supported heteropolyacids ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ ) [1], sulfonated fluoroalkylene resin derivatives [14] or crystalline aluminosilicates [15]. The results available in the bibliography show that polystyrene-based macroporous cation-exchange resins exhibit an excellent activity and stability [16].

The presence of high amount of water in the reaction system constitutes another limitation of the traditional methylal production process. Formaldehyde raw material is commonly in the form of aqueous methanolic formaldehyde solutions since water is generated in the formaldehyde production process. Some previous studies had reported the inhibitory effect of water by adsorption over the cation exchange resins, blocking the active centres available for the reaction [17]. For this reason, the use of trioxane as raw material for formaldehyde, as in the present work, could be a good alternative to minimize the inhibition caused by water. Though the presence of water is unavoidable, since it is a product, its effects can be reduced by using a water-free feed.

In the recent years, some strategies have been developed to simplify and integrate the process. However, they are not yet completely effective or have some limitations. For example, catalytic distillation, based on the simultaneous acetalization reaction and product separation in a single operation unit, is one of the most interesting proposed alternatives. The continuous removal of methylal and water from the reaction mixture accomplished by this method could lead to higher reaction rates and conversion [12, 18]. The presence of an azeotrope (92.2% methylal and 7.8% methanol) at 41.9°C constitutes a restriction for this procedure, and more complicated techniques, as extractive catalytic distillation [16], have been proposed to obtain high-purity methylal. This technique requires the use of entrainer components, such as water or alcohols, which must be separated and recovered, increasing significantly the cost of the process and, therefore, reducing the efficiency.

Many recent publications are focus on direct methanol oxidation to methylal in one single step [10, 19-22]. This reaction system operates in gas phase and requires a bifunctional catalyst, with redox sites for methanol oxidation and acidic sites for the acetalization reaction, such as FeMo catalysts [19],  $H_{3+n}V_nMo_{12-n}PO_4$  Keggin Structures [23],  $V_2O_5-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$  [20], acid-modified  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts [21] or bifunctional  $V_2O_5/ZrO_2-Al_2O_3$  [24]. This route is strongly sensitive to the nature of the catalytic active sites, so an appropriate balance between both catalytic functions is really important [22]. Though the catalysts proposed in the literature for this process has raised significantly in the last years, it is still challenging to achieve high methylal productivity.

Kinetic studies of the methylal synthesis reaction are not abundant in the bibliography. Masamoto and Matsuzaki developed an elementary model based on experiments in a fixed bed reactor at low formaldehyde concentrations, but no comparison between experimental data and predictions is shown [25]. The same occurs with the work of Kolah *et al.*, who studied and modelled a reactive distillation process for methylal production, but without a comparison of experimental and model results, so the quality of the model remains unclear [18]. Danov *et al.* proposed a simple kinetic model for the reaction performed in a batch reactor catalysed by silicotungstic heteropoly acid [1]. A pseudo homogeneous activity model was proposed by Drunsel *et al.* [9] to take into account oligomerization reactions of formaldehyde, water and methanol to form glycols and hemiformals together with methylal. A more complex kinetic model has been developed by Oestreich *et al.*, but in their case the objective of the study is the synthesis of longer chain oxygenates (POMDMEs) in an autoclave reactor and, therefore, a greater number of reactions are involved in the process [26].

The scope of this work is to study the synthesis of methylal from methanol and trioxane, a water-free source of formaldehyde, using Amberlyst 15 acid resin as catalyst. First, the adequacy and stability of the catalyst for the reaction has been evaluated in a fixed bed reactor. The study involves the determination of the optimal conditions for the reaction (temperature, space-time and trioxane feed concentration) in terms of reactant conversion and methylal selectivity. Then, a study of the influence of water on the reaction has been carried out. Finally, a kinetic model which

represents the reactor behaviour is proposed and validated with the experimental data. This information is of great value for the scale-up of the process to industrial scale.

## 2. Material and methods

### 2.1. Catalyst and chemicals

Methanol (VWR, 99% purity) and 1,3,5-trioxane (Sigma Aldrich,  $\geq 99\%$  purity) were used as raw materials for the reaction. Methylal (Sigma Aldrich, ReagentPlus®, 99% purity) was also used for calibration purposes.

The catalyst for the reaction was the acidic ion-exchange resin Amberlyst 15 (dry), supplied by Sigma Aldrich in hydrogen form, as spherical pellets (diameter  $< 300 \mu\text{m}$ ).

### 2.2. Catalyst characterization techniques

Nitrogen physisorption at 77 K in a Micromeritics ASAP 2020 analyser was used for determining the textural properties of the catalyst, before and after reaction. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) method was used to calculate the specific surface area and the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) the pore volume and average size.

### 2.3. Experimental device

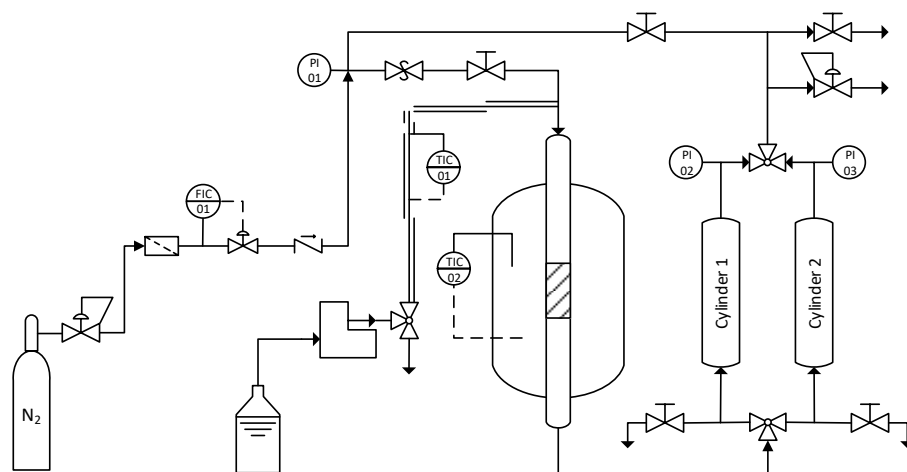
The experimental device used for the experiments is depicted in Figure 1. The continuous reactor consisted of a stainless steel tube with 10.9 mm inner diameter and 600 mm length. The reactor tube was surrounded by electric furnace, responsible of maintaining isothermal reaction conditions. Temperature was measured by three thermocouples: one thermocouple was placed outside the reactor tube (45 mm above the catalyst bed) and the other two were placed inside of the reactor tube (respectively 35 mm above the catalyst bed and 5 mm below it). The latter thermocouple was used to control the electric furnace using a PID controller. The reactor feed was preheated to the reaction temperature using a heating tape.

The catalyst bed was supported inside the reactor tube using a steel wool plug and a small supportive bed made of ground glass (355–710  $\mu\text{m}$ ). The catalytic spheres (1 g) were introduced into the reactor in its

commercial form, but before they were wetted in water. In this way, possible impurities are driven out and the swelling of the resin occurs outside the reactor, avoiding possible overpressures due to the reduction of bed porosity caused by swelling. The length of the catalyst section was about 27 mm. On top of the catalytic bed, a second bed of 45 mm of ground glass (355–710  $\mu\text{m}$ ) and a third bed of glass beads (1 mm) were placed. The aim of these glass beds is to distribute the feed over the cross-section of the tube, preventing the developing of preferential flow paths, and ensure the feed is heated to the reaction temperature.

The liquid feed consists of different mixtures of methanol and trioxane, including water when appropriate. It is to be noted that methanol acts as both solvent and reactant in the reaction studied. The feed was introduced to the system by means of a dosing pump (Dostec-AC, ITC Dosing Pumps). The liquid flow was varied (2.7–6.1 mL/min) to achieve different space times (2.7 to 6.2 kg h/m<sup>3</sup>). At the reactor outlet, two sampling cylinders (denoted as 1 and 2 in the flowsheet), made of Teflon-lined stainless steel were used to alternatively accumulate the reactor effluent and collect the samples (for this purpose high pressure valves, Autoclave Engineers, are used). Initially, the feed is pumped to the reactor while operating conditions stabilize and become constant. When steady state is reached, all the accumulated volume of effluent is discarded, so samples are only taken in steady state conditions.

The reactor pressure was maintained at 8.5 bar using a pressure regulator (back-pressure type, GO regulator), placed downstream the sampling cylinder. This pressure is high enough to prevent the vaporization of the reactor feed, even at the highest reaction temperature (boiling point of methanol at 8.5 bar: 130.6°C). Nitrogen gas was used to pressurize the sampling cylinders after the liquid samples were collected, preventing the de-pressurization of the reactor. Nitrogen gas flow was controlled by using a mass flow controller (3 NL/min, Bronkhorst High-Tech instruments). Nitrogen gas flow was controlled by using a mass flow controller (3 NL/min, Bronkhorst High-Tech instruments).



**Figure 1.** Flowsheet of the experimental device.

The experiments carried out in the continuous fixed-bed reactor were complemented with additional ones in a discontinuous reactor. A 0.5 L stirred batch autoclave reactor, equipped with a PID temperature controller (Autoclave Engineers), was used. The reactor was loaded with 0.25 L of the reactant solution and 4 g of catalyst. The air was purged with nitrogen gas and the reactions were carried out under 10 bar of nitrogen. The mixture was heated up to reaction temperature and maintained for 24 h, with a stirring of 700 rpm. Samples at different reaction times were taken from the sampling port.

#### 2.4. Analytics

Liquid samples were analysed by gas chromatography (GC) by using a Shimadzu GC-2010. The GC is equipped with a 30 m long CP-Sil 8 CB capillary column and a flame ionization detector (FID). The following temperature program was used for the analysis: 33°C for 10 min, then a ramp of 20°C/min up to 240°C where holding 3 min, after that a second ramp of 5°C/min up to 250°C and hold 5 min, and finally a ramp of 10°C/min up to 270°C, holding 5 min. Peak assignment and calibration were performed using commercial standards. Quantification of the components was carried out using ethyl acetate as internal standard. The accuracy of the measurements was estimated to be within the repeatability of the measurements (<5% per compound).

The results of the analysis were used to calculate trioxane conversion ( $X_{triox}$ ), product selectivity ( $S_i$ ) and carbon balance (C.B.) according to the following expressions. The

mass balance was over 98% for all the operating conditions.

$$X_{triox} = 1 - \frac{w_{triox}}{w_{triox\ in}} \quad (\text{eq.1})$$

$$S_{DMM} = \frac{M_{triox}}{3 M_{DMM}} \frac{w_{DMM}}{(w_{triox\ in} - w_{triox})} \quad (\text{eq.2})$$

$$C.B. = \frac{3 w_{triox}/M_{triox} + w_{MeOH\ in}/M_{MeOH} + 3 w_{DMM}/M_{DMM}}{3 w_{triox\ in}/M_{triox} + w_{MeOH\ in}/M_{MeOH}} \quad (\text{eq.3})$$

where  $w_i$  and  $M_i$  are, respectively, the mass fraction and molar weight of compound  $i$ . The mass fraction is used to calculate conversion and yield, instead of mole fraction, to consider any possible change in molar density during the reaction.

#### 2.5. Modelling

The continuous fixed-bed reactor is modelled as an isothermal plug flow reactor. The assumption of plug flow is fulfilled for long beds packed with small particles: bed height/particle diameter > 50 and bed diameter/particle diameter > 10 (this work 90 and 36, respectively). Hence, the following mass balance equation is considered:

$$\frac{dF_i}{d\tau_w} = q \sum_j v_j r_m \quad (\text{eq. 4})$$

where  $F_i$  is the molar flow of compound  $i$ ,  $\tau_w$  is the space time expressed in  $\text{kg}_{\text{cat}} \text{h}/\text{m}^3$ ,  $q$  is the volumetric flow rate,  $M_i$  is the



molecular weight of compound  $i$ ,  $v_i$  is the stoichiometric coefficient of compound  $i$ , and  $r_m$  is the rate of reaction  $j$  per unit weight of catalyst.

The model, a set of ordinary differential equations, is solved in MATLAB using *ode15s* function. The fitting of the unknown parameters from the model is accomplished by the least-square method, using the MATLAB function *lsqcurvefit*. The 95% confidence intervals were calculated with MATLAB function *nlparci*, which uses the residuals and jacobian matrix previously calculated by *lsqcurvefit*.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Catalyst stability

The stability of Amberlyst 15 catalyst was studied in the continuous fixed-bed reactor, operated at constant conditions (100°C and 8.5 bar) for several hours. The reactant mixture, a solution of 9% mol of trioxane on methanol, was fed to the reactor at a flow rate of 3 mL/min (space-time 5.9 kg h/m<sup>3</sup>).

No noticeable deactivation phenomena were detected, as catalyst activity remained constant for more than 30 h of reaction (Figure 2), even when experiments under more drastic conditions were carried out in the interim. At 100°C, trioxane conversion was 30% and methylal selectivity 90%. Some reaction intermediates or by-products, such as, traces of methyl formate were detected in the GC analysis, but cannot be quantified.

The textural properties of the used and fresh catalysts (Table 1) indicate that there are no significant surface changes after the reaction (surface area and pore volume decrease less than 5%).

#### 3.2. Kinetic experiments

Once the catalyst stability was proved, the influence of different operating conditions, summarized in Table 2, on reaction rate was evaluated.

Figure 2 represents trioxane conversion as a function of space-time (2.7 to 6.2 kg h/m<sup>3</sup>) for three temperatures (80, 100 and 120°C) and two trioxane feed concentrations (4.5 and 9% mol). Higher temperatures were not considered for recommendation of the Amberlyst 15 manufacturer, who indicates its degradation for temperatures over 120°C. As it might be expected, conversion increases on increasing temperature and space-time. The highest conversion value was 65% when the reaction is carried out at 120°C and 6.2 kg h/m<sup>3</sup>, with 4.5% mol of trioxane in the feed. Selectivity was found to be independent of trioxane conversion with an average value of 93% for all the reaction conditions.

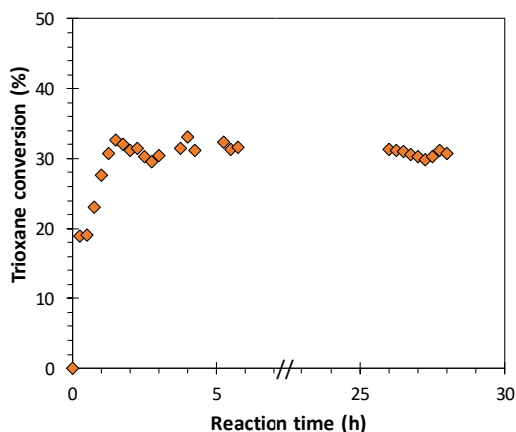
As shown on Figure 3, at low temperature (80 and 100°C), trioxane conversion is independent of trioxane feed concentration. Conversely, at high temperature (120°C), trioxane feed concentration has a marked influence: for a space-time of 4.6 kg h/m<sup>3</sup>, trioxane conversion is 57.7% for a feed concentration of 4.5% mol trioxane, while conversion is 43.9% for a concentration of 9% mol. This decrease in conversion and, hence,

**Table 1.** Textural properties of the catalysts obtained by nitrogen physisorption

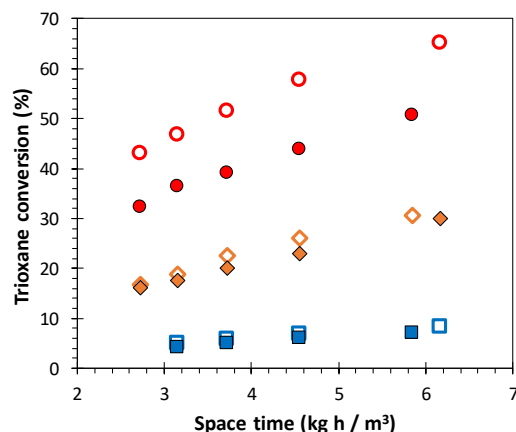
|                | BET surface<br>(m <sup>2</sup> /g) | Pore Volume<br>(cm <sup>3</sup> /g) | Pore Size (nm) |
|----------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------|
| Fresh catalyst | 80.2                               | 0.442                               | 25.9           |
| Used catalyst  | 77.4                               | 0.417                               | 26.1           |

**Table 2.** Variables studied in the experimental program

| Variable                                       | Range          |
|--|----------------|
| Temperature, °C                                | 80 / 100 / 120 |
| Space time, kg <sub>cat</sub> h/m <sup>3</sup> | 2.7 – 6.2      |
| Trioxane concentration, % mol                  | 4.5 / 9.0      |
| Water content, % mol                           | 0 / 5          |



**Figure 2.** Catalyst stability with reaction time. Operating conditions: 9.0% mol of trioxane in the feed, 100°C, 8.5 bar, space-time of 5.9 kg h/m<sup>3</sup>.



**Figure 3.** Influence of space time and temperature on trioxane conversion. Trioxane feed concentration: filled symbols: 9.0% mol, unfilled symbols: 4.5% mol. Temperature: ● 120°C, ◆ 100°C, ■ 80°C.

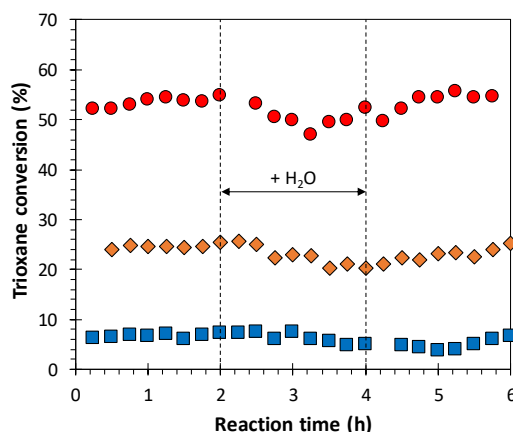
reaction rate, when trioxane feed concentration is increased suggests the existence of an inhibitory effect. Thus, the experiments carried out at high temperature, for which the inhibitory effect is more marked, are those with a higher conversion and, hence, a higher product concentration in the reaction media. The increase of trioxane feed concentration has also the effect of increasing product concentration, despite the observed decrease in conversion. The two main products of the reaction are methylal and water. Some previous works had reported a negative effect of water on Amberlyst catalytic activity [17, 26, 27]. Therefore, the next section addressed the study of the influence of water.

### 3.3. Inhibition caused by water

It is well known that ion exchange resins swell in liquid polar media, particularly in aqueous phase. Indications of the manufacturer suggest a swelling of 60-70% (dry to solvent saturated) for Amberlyst 15 in presence of water solvent. In this study, the resin is initially saturated with water before the introduction into the reactor, so it can be assumed to be completely swelled. During the reaction water is produced (e.g. one mole of water every mole of methylal), so water cannot be completely removed from the resin. The higher trioxane feed concentration and conversion, the higher water product concentration in the reaction media and, hence, more active centres are blocked by water.

The previous hypothesis has been tested in an experiment where water is co-fed together with the reaction mixture. The space-time

(5.7 kg h/m<sup>3</sup>), pressure (8.5 bar) feed trioxane concentration (9% mol) and temperature were maintained constant during the test. During the first 2 h water was not introduced with the feed, so the activity remained constant (e.g. 30% trioxane conversion and 90% selectivity to methylal at 100°C). Then, 5% mol of water was introduced for 2 h and, finally, water was removed from the feed once again. Figure 4 shows the results of this experiment for three temperatures: 80, 100 and 120°C. There is a short delay between the changes in the feed and the observed effects on trioxane conversion, attributed to the dynamics of the experimental device.



**Figure 4.** Influence of water on trioxane conversion. Operating conditions: 5% mol water and 9.0% mol of trioxane in the feed, space-time of 5.7 kg h/m<sup>3</sup>. Temperature: ● 120°C, ◆ 100°C, ■ 80°C.

As it can be seen in the figure, there is a decrease in trioxane conversion when the feed includes water. At 120°C, conversion decreases from 54% to 49% when water is in

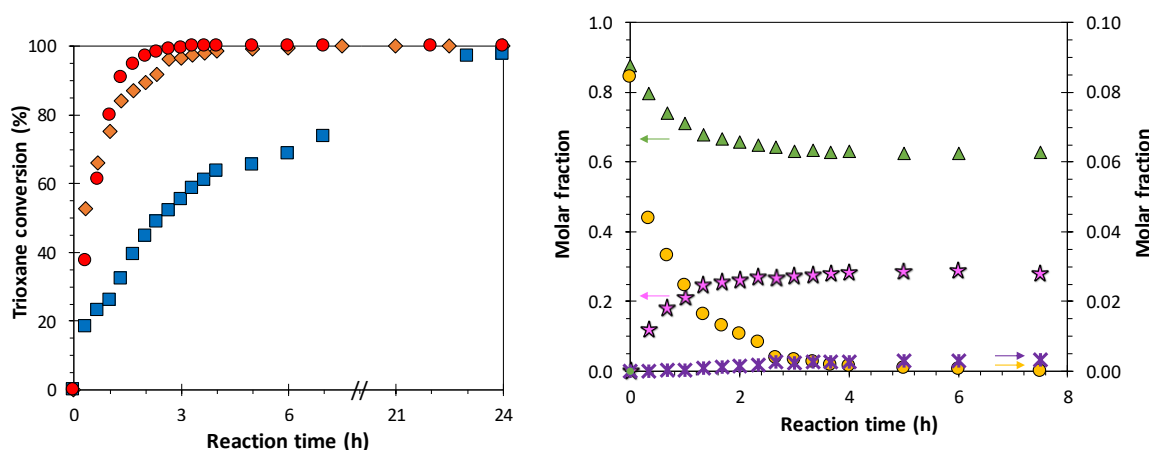
the feed. In the same way, conversion decreases from 25% to 21% at 100°C, and from 7% to 5% at 80°C. The inhibition caused by water is more marked at high temperature, because the conversion is higher and, hence, more water is present in the reaction media (the introduced with the feed and the generated by the reaction). However, the drop in conversion is recovered when the original water-free feed is restored. Consequently, the inhibition caused by water is completely reversible. Selectivity to methylal is not affected by all these changes in water concentration, being around 93% for all the conditions studied.

### 3.4. Batch experiments

Discontinuous reaction experiments were carried out in an autoclave reactor for long reaction periods (up to 24 h). Thus, in the kinetic experiments of the fixed-bed reactor, conversion was below 50%, so it is difficult to assess the reversibility of the reaction at the considered operating conditions. Experiments

were carried out with a 9% mol of trioxane mixture during 24 hours at 80, 100 and 120°C. Pressure was maintained over 15 bar, with nitrogen as inert gas, to assure liquid phase. After 24 h of reaction time, complete trioxane conversion was observed for all the temperatures (Figure 5a). Consequently, the reaction of methylal synthesis from methanol and trioxane can be considered irreversible at these operating conditions.

Figure 5b shows the product mixture distribution at 100°C. Methylal is the main product, being selectivity to methylal 94%. This value is very similar to that obtained in the experiments in the fixed-bed reactor (93%). In the batch experiments, very low amounts of dioxymethylene dimethyl ether (POMDME<sub>2</sub>) have been detected, with a 2% of selectivity. This compound is formed by methylal polymerization with formaldehyde molecules, resulting in the insertion of more oxymethylene groups in the polymeric chain. This reaction is also catalysed by acid catalysts, such as, Amberlyst 15 [28, 29].



**Figure 5.** Autoclave batch reaction experiments: a) Influence of temperature (● 120°C, ◆ 100°C, ■ 80°C) on trioxane conversion. b) Compounds molar fractions at 100°C: ● trioxane, ▲ methanol, ★ methylal, ✕ POMDME<sub>2</sub>. Operating conditions: 15 bar, 250 mL of feed (9% mol of trioxane), 4 g of catalyst.

### 3.5. Analysis of the reaction scheme and mechanism

Methylal synthesis from methanol and trioxane has a reaction scheme formed by two steps (Table 3): first, trioxane decomposes to formaldehyde in the presence of an acid catalyst (1) and, then, formaldehyde and methanol react to generate methylal and water (2).

There are group of secondary reactions that can generate other reaction products different from methylal and, hence, reduce the

selectivity of the process. In this context, polyoxymethylene dimethyl ethers (POMDME<sub>n</sub>) are a family of compounds formed by successive polymerization of methylal with additional formaldehyde molecules (3 and 4). Dioxymethylene dimethyl ether (POMDME<sub>2</sub>) was detected, but with very low concentration and only in the experiments carried out in the autoclave batch reactor. To test the ability of the catalyst to catalyse the formation of POMDME<sub>n</sub>, a new test has been carried out, consisting of the reaction of methylal and trioxane in the autoclave batch reactor. At

**Table 3.** Possible reactions involved in methylal synthesis from methanol and trioxane. (Triox: trioxane, FA: formaldehyde, MeOH: methanol, DMM: methylal, POMDME: polyoxymethylene dimethyl ethers, Gly: glycols, MeFo: methyl formate.)

| Main reactions                                  |     |
|---|-----|
| $Triox \rightleftharpoons 3 FA$                 | (1) |
| $2 MeOH + FA \rightleftharpoons DMM + H_2O$     | (2) |
| Secondary reactions                             |     |
| $DMM + FA \rightleftharpoons POMDME_2$          | (3) |
| $POMDME_{n-1} + FA \rightleftharpoons POMDME_n$ | (4) |
| $FA + H_2O \rightleftharpoons Gly_1$            | (5) |
| $Gly_{n-1} + FA \rightleftharpoons Gly_n$       | (6) |
| $2 FA \rightarrow MeFo$                         | (7) |

50°C and 18% mol initial trioxane, conversion of trioxane reached 96.5% after 24 h, with the following selectivity: 30.4% to POMDME<sub>2</sub>, 27.9% to POMDME<sub>3</sub>, 18.0% to POMDME<sub>4</sub>, 11.6% to POMDME<sub>5</sub> and 12.0% to longer POMDME (n>5). These findings demonstrate that the catalyst is able of catalysing the further polymerization of methylal but, apparently, this is not happening during the reaction of methylal synthesis from methanol and trioxane. The reason for this might be the inhibition caused by water. Water is generated as product in the reaction of methylal synthesis from methanol and trioxane. However, the reactions of methylal with trioxane to generate POMDME<sub>n</sub> of higher degree of polymerization do not generate water. As previously demonstrated in section 3.3, water is responsible of a reduction in the catalyst activity. Hence, the water generated as product in the synthesis of methylal is inhibiting the polymerization of methylal that otherwise (in the absence of water) would react at relative high rate.

The presence of water in the reaction medium may be responsible of other secondary reactions: the formation of glycols by reaction between formaldehyde and water (5 and 6). These reactions occur spontaneously without requiring any catalyst and under neutral reaction conditions. In the experiments, the amount of water in the reaction media has been relatively low, since water is a product of the reaction (or co-feed in low amounts). If water were used as solvent, the formation of glycols would be of higher importance. The reactions of glycol

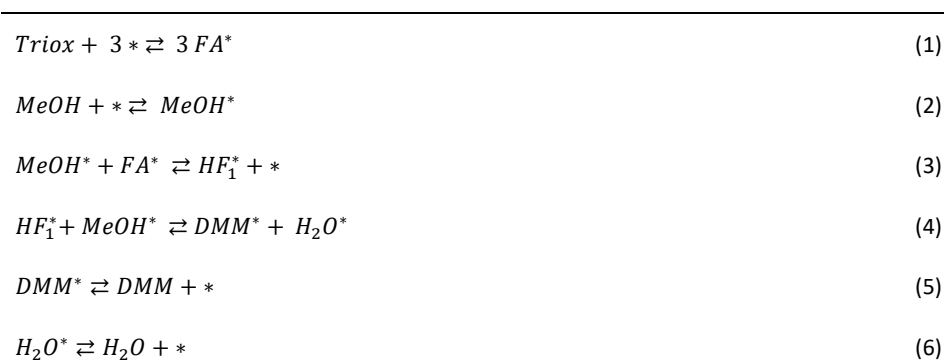
formation are reversible. This means that even a substantial amount of glycols might be formed when trioxane concentration is high, as the reaction to methylal proceeds, trioxane concentration decreases and, hence, the glycols are decomposed back to generate the formaldehyde required by the reaction.

Dimerization of formaldehyde to methyl formate (Tischenko reaction) is also possible (7), although it has been reported that, in this type of systems, it takes place in low quantities (<1%) [26].

Selectivity to methylal was around 93% in all the experiments in the fixed-bed and the autoclave reactors, constant despite changes in operating conditions. POMDME<sub>2</sub> has been detected only in the batch experiments in very low quantities, with 2% of selectivity, so the importance of reactions 3 and 4 in the reaction system is not significant. Methyl formate was detected only as traces. The remaining 7% can be attributed then to free formaldehyde or glycols that cannot be identified and quantified with the GC analysis.

The reaction mechanism of methylal synthesis from methanol and formaldehyde is shown in Table 4. In acidic environment, first trioxane decomposes to formaldehyde (1). The resultant formaldehyde methanolic solution is known to be a highly reactive multicomponent mixture. Formaldehyde and methanol react to form hemiacetals or hemiformals (3). This reaction is widely studied on literature, and its reaction rate is important even at mild conditions and without catalyst. Hemiformal can be transformed to methylal by etherification reaction with methanol in presence of an acid catalyst (4). Water is formed as coupled product in this reaction.

Based on the possible reactions involved in the process and the results obtained in the experiments, the reactions with higher relevance in our kinetic studies are trioxane decomposition (1), first hemiformal formation (2) and methylal synthesis reaction (4). Since the hemiformal synthesis reaction is a reaction that occurs almost spontaneously in any condition, it is assumed that its reaction rate will be orders of magnitude greater than that of the rest of reactions and, therefore, is ruled out as a limiting stage for the kinetic model. To develop a kinetic model, two cases are considered, which assume different steps of the reaction mechanism as the rate-limiting one, respectively, methylal formation (Model 1) and trioxane decomposition reaction (Model 2). The rest of reaction steps are assumed to be much faster and, hence, in equilibrium.

**Table 4.** Mechanistic kinetic models of methylal synthesis from methanol and trioxane.


Model 1: DMM formation as limiting step (4)

$$r_{\text{DMM}} = \frac{k' C_{\text{Triox}}^{1/3} C_{\text{MeOH}}^2}{\left(1 + (K_1 C_{\text{Triox}})^{1/3} + K_2 C_{\text{MeOH}} + K' C_{\text{Triox}}^{1/3} C_{\text{MeOH}} + \frac{C_{\text{DMM}}}{K_4} + \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_5}\right)^2} \quad (\text{eq. 5})$$

Model 2: trioxane decomposition as limiting step (1)

$$r_{\text{DMM}} = \frac{k C_{\text{Triox}}}{\left(1 + \frac{C_{\text{DMM}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{K' C_{\text{MeOH}}^2} + K_1 C_{\text{MeOH}} + \frac{C_{\text{DMM}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{K'' C_{\text{MeOH}}} + \frac{C_{\text{DMM}}}{K_4} + \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_5}\right)^3} \quad (\text{eq. 6})$$

The rate-limiting steps are considered irreversible reactions, in agreement with the experiments carried out in the autoclave batch reactor, which resulted complete trioxane conversion. Table 4 shows the final expression of the kinetic equations; the complete derivation is available as Supplementary Information.

In section 3.3, it was experimentally demonstrated that water caused a reversible inhibitory effect on reaction rate. This effect has been accounted for in both models (1 and 2), by the competitive adsorption of water molecules on the catalyst active sites (denominator of the kinetic equations). Given the strength of water adsorption reported for this type of catalyst and our experimental findings regarding the inhibition caused by water, it can be assumed that water adsorption is the strongest one. Hence, the denominator of the kinetic equations can be simplified, neglecting all the terms except that of water. This way the complexity of the kinetic equations is reduced considerably:

For model 1:

$$r_{\text{DMM}} = \frac{k [\text{triox}]^{1/3} [\text{MeOH}]^2}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}])^2} \quad (\text{eq. 8})$$

For model 2:

$$r_{\text{DMM}} = \frac{k [\text{triox}]}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}])^3} \quad (\text{eq. 9})$$

This model can be simplified when water concentration is low, such as, for the case of low trioxane feed concentration or low trioxane conversion. At these conditions, the concentration of water is not enough to cause a significant inhibition effect. The resulting equation kinetic equation is:

$$r_{\text{DMM}} = k [\text{triox}] \quad (\text{eq. 10})$$

### 3.6. Kinetic modelling

In this section, the experimental results of the continuous fixed-bed reactor have been used to fit the proposed kinetic models. The fitting is based on the least-square technique, as explained in the material and method section. A total of 24 experimental data have been considered, from the experiments at different space time, temperature and feed concentration, including those in which water was introduced in the feed mixture.

The fitting procedure is explained as follows. First, a preliminary fitting is done using only the experiments at the same temperature. Three sets of kinetic parameters at each of the reaction temperatures are obtained. Then, the temperature dependence of the kinetic parameters is fitted using the Arrhenius equation:

$$k = k_{\text{ref}} e^{\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373}\right)} \quad (\text{eq. 11})$$

where  $k_{ref}$  is the kinetic constant at a reference temperature of 100°C and  $E_a$  is the activation energy.

Finally, the kinetic parameters obtained by this way are used as guess solution in a fitting using all the experimental data (i.e. using different trioxane and water feed concentration and reaction temperature). The obtained fitting parameters and the corresponding confidence intervals for kinetic equations are shown in Table 5. The goodness of the fitting can be assessed by the regression coefficients ( $R^2$ ) and confidence intervals of the fitted parameters.

The model with the best fitting is clearly model 2: regression coefficient  $R^2 = 0.997$ . Model 2 considers trioxane decomposition as the rate-limiting step of the reaction mechanism and competitive adsorption of water on the catalyst. Model 1 that assumes methylal formation reaction as the rate-limiting step of the mechanism exhibited poorer fitting results with wide confidence intervals for the kinetic parameters, particularly for the activation energy.

Model 2b neglect the influence of water on reaction rate. This result in a simplified model, but the fitting is clearly worse than that of Model 2. This is due to the fact that water concentration is high enough to affect reaction rate and must be considered, particularly at high temperature.

The model predictions are depicted as solid lines in Figure 5 and compared to the experimental data, represented as symbols. A great agreement between both of them confirms the validity of the model within the range of operating conditions of the experiments.

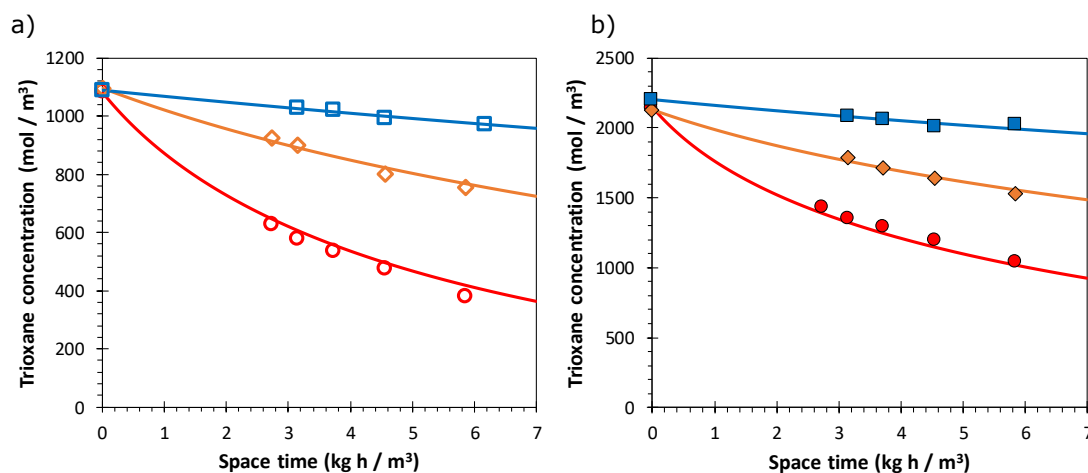
Experiments carried out at different temperatures allowed the determination of the activation energy of the reaction,  $E_a = 73.1$  kJ/mol. The adsorption constant of water

was found to be independent of temperature, at least within the temperature range considered,  $K_{H_2O} = 1.268 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/mol. Model 2 is similar to the one proposed by Oestreich *et al.* [26] for polyoxymethylene dimethyl ether production from methanol and formaldehyde. Their model was hyperbolic, similar to a Langmuir-Hinshelwood model with temperature-independent inhibiting factors due to water, methanol and methylal. Their experiments were carried out in an autoclave batch reactor using methanol and paraformaldehyde mixtures, as reactants, and Dowex50Wx2, as catalyst. They found that methylal formation and further polymerization reactions were the kinetically relevant reactions. However, when trioxane is used as formaldehyde source, several works have suggested that trioxane decomposition into formaldehyde is a critical step of the process [30]. For example, Wang *et al.* reported an activation energy for trioxane decomposition reaction of 53.2 kJ/mol in presence of acidic ion liquids, as catalyst, for polyoxymethylene dimethyl ethers reaction from trioxane and methylal [31].

The extent of external and internal mass transfer limitations were evaluated by means of the Mears criterion and the effectiveness factor calculation. In the same way, Mears criterion for external heat transfer evaluation [32] and an internal heat transfer empirical correlation [ref] have been used to evaluate heat transfer. Detailed information about transport limitation obtaining is available as Supplementary Information. All the criteria are met for the operating conditions studied, except experimental data for 120°C, 9% mol of trioxane and no water in the feed, and high space time (5.7- kg h/m<sup>3</sup>), which were not then considered in the kinetic adjust of the model.

**Table 5.** Fitting parameters of the kinetic models studied

| Model    | Model parameters                         | Constant at 100°C (373K)          | Activation energy (kJ/mol) | $R^2$ |
|----------|--|-----------------------------------|----------------------------|-------|
| Model 1  | $k', (m^3)^{7/3}/kg_{cat} s (mol)^{4/3}$ | $(5.878 \pm 0.868) \cdot 10^4$    | $71.4 \pm 12.9$            | 0.830 |
|          | $K_{H_2O}, m^3/mol$                      | $(7.512 \pm 0.756) \cdot 10^4$    |                            |       |
| Model 2  | $k, m^3/kg_{cat} s$                      | $6.254 \pm 0.565) \cdot 10^{-5}$  | $73.1 \pm 4.1$             | 0.997 |
|          | $K_{H_2O}, m^3/mol$                      | $(1.268 \pm 0.294) \cdot 10^{-4}$ |                            |       |
| Model 2b | $k, m^3/kg_{cat} s$                      | $(4.392 \pm 0.616) \cdot 10^{-5}$ | $61.4 \pm 10.0$            | 0.974 |



**Figure 6.** Model fitting on trioxane concentration. Trioxane feed concentration: a) Unfilled symbols: 4.5% mol, b) Filled symbols: 9.0% mol. Temperatures: ● 120°C, ◆ 100°C, ■ 80°C. Symbols: experimental data, lines: model fitting.

### 3.7. Conclusions

Methylal synthesis from methanol and trioxane, catalysed by the acid ion-exchange resin Amberlyst 15, was studied in an isothermal fixed-bed reactor. This catalyst presents high activity and selectivity towards methylal (93%), without any deactivation for at least 30 h on-stream. Experimental results showed that trioxane conversion increases with temperature (80-120°C) and space-time (2.7-6.2 kg h/m<sup>3</sup>), while methylal selectivity remained independent of trioxane conversion. The occurrence of a reversible negative effect of water on the catalyst activity has been demonstrated experimentally.

Kinetic models based on the reaction mechanism have been proposed and simplified according to the experimental findings. The inhibition caused by water has been modelled considering the competitive adsorption of the water molecule on the catalyst active site. The model that best represents the experimental results is based on trioxane decomposition to formaldehyde as rate-determining step of the reaction mechanism:  $r_{DMM} = k C_{Triox} / (1 + K_{H_2O} C_{H_2O})^3$ . The fitted parameters of this model are: kinetic constant at 100°C,  $k_{100^\circ C} = 6.254 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}_{cat} \text{ s}$ , activation energy  $E_a = 73.1 \text{ kJ/mol}$  and water adsorption constant  $K_{H_2O} = 1.268 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ .

### Acknowledgements

This work has been financed by Research Projects of the Regional Government of Asturias (project reference GRUPIN14-078) and the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (CTQ2014-52956-C3-1-R).

Raquel Peláez acknowledges the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness for the PhD grant that supports her research.

### References

- [1] S. M. Danov, V.A. Kolesnikov, I. V. Logutov, Kinetic relationships in synthesis of dimethoxymethane, RUSS J APPL CHEM-ENG TR 77 (2004) 1994-1996.
- [2] K.D. Vertin, J.M. Ohi, D.W. Naegeli, K.H. Childress, G.P. Hagen, C.I. McCarthy, A.S. Cheng, R.W. Dibble, Methylal and Methylal-Diesel Blended Fuels for Use in Compression-Ignition Engines, SAE International, 1999.
- [3] J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse, Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts, Fuel 89 (2010) 3315-3319.
- [4] J. Burger, E. Ströfer, H. Hasse, Chemical Equilibrium and Reaction Kinetics of the Heterogeneously Catalyzed Formation of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Methylal and Trioxane, Industrial & Engineering Chemistry Research 51 (2012) 12751-12761.
- [5] Q. Wu, M. Wang, Y. Hao, H. Li, Y. Zhao, Q. Jiao, Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers Catalyzed by Brønsted Acid Ionic Liquids with Alkanesulfonic Acid Groups, Industrial & Engineering Chemistry Research 53 (2014) 16254-16260.
- [6] M. Härtl, P. Seidenspinner, E. Jacob, G. Wachtmeister, Oxygenate screening on a heavy-duty diesel engine and emission

characteristics of highly oxygenated oxymethylene ether fuel OME1, *Fuel* 153 (2015) 328-335.

[7] L. Pellegrini, M. Marchionna, R. Patrini, C. Beatrice, N. Del Giacomo, C. Guido, Combustion Behaviour and Emission Performance of Neat and Blended Polyoxymethylene Dimethyl Ethers in a Light-Duty Diesel Engine, SAE International, 2012.

[8] X. Zhang, A. Kumar, U. Arnold, J. Sauer, Biomass-derived Oxymethylene Ethers as Diesel Additives: A Thermodynamic Analysis, *Energy Procedia* 61 (2014) 1921-1924.

[9] J.-O. Drunsel, M. Renner, H. Hasse, Experimental study and model of reaction kinetics of heterogeneously catalyzed methylal synthesis, *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012) 696-703.

[10] K.-a. Thavornprasert, M. Capron, L. Jalowiecki-Duhamel, F. Dumeignil, One-pot 1,1-dimethoxymethane synthesis from methanol: a promising pathway over bifunctional catalysts, *Catalysis Science & Technology* 6 (2016) 958-970.

[11] S. Damiri, H.R. Pouretdal, O. Bakhshi, An extreme vertices mixture design approach to the optimization of methylal production process using p-toluenesulfonic acid as catalyst, *Chemical Engineering Research and Design* 112 (2016) 155-162.

[12] X. Zhang, S. Zhang, C. Jian, Synthesis of methylal by catalytic distillation, *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011) 573-580.

[13] J. Sun, H. Li, H. Song, Q. Wu, Y. Zhao, Q. Jiao, Synthesis of methylal from methanol and formaldehyde catalyzed by Brønsted acid ionic liquids with different alkyl groups, *RSC Advances* 5 (2015) 87200-87205.

[14] J. Masamoto, J. Ohtake, M. Kawamura, Process for producing formaldehyde and derivatives thereof, Google Patents, 1990.

[15] S. Satoh, Y. Tanigawa, Process for producing methylal, Google Patents, 2002.

[16] H. Liu, H. Gao, Y. Ma, Z. Gao, W. Eli, Synthesis of High-Purity Methylal via Extractive Catalytic Distillation, *Chemical Engineering & Technology* 35 (2012) 841-846.

[17] Z. Ziyang, K. Hidajat, A.K. Ray, Determination of Adsorption and Kinetic Parameters for Methyl tert-Butyl Ether Synthesis from tert-Butyl Alcohol and

Methanol, *Journal of Catalysis* 200 (2001) 209-221.

[18] A.K. Kolah, S.M. Mahajani, M.M. Sharma, Acetalization of Formaldehyde with Methanol in Batch and Continuous Reactive Distillation Columns, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996) 3707-3720.

[19] J. Gornay, X. Sécordel, G. Tesquet, B. de Ménorval, S. Cristol, P. Fongarland, M. Capron, L. Duhamel, E. Payen, J.-L. Dubois, F. Dumeignil, Direct conversion of methanol into 1,1-dimethoxymethane: remarkably high productivity over an FeMo catalyst placed under unusual conditions, *Green Chemistry* 12 (2010) 1722-1725.

[20] Y. Meng, T. Wang, S. Chen, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong, Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane on V2O5-MoO3/γ-Al2O3 catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 160-161 (2014) 161-172.

[21] X. Lu, Z. Qin, M. Dong, H. Zhu, G. Wang, Y. Zhao, W. Fan, J. Wang, Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over acid-modified V2O5/TiO2 catalysts, *Fuel* 90 (2011) 1335-1339.

[22] K.-a. Thavornprasert, M. Capron, L. Jalowiecki-Duhamel, O. Gardoll, M. Trentesaux, A.-S. Mamede, G. Fang, J. Faye, N. Touati, H. Vezin, J.-L. Dubois, J.-L. Couturier, F. Dumeignil, Highly productive iron molybdate mixed oxides and their relevant catalytic properties for direct synthesis of 1,1-dimethoxymethane from methanol, *Applied Catalysis B: Environmental* 145 (2014) 126-135.

[23] H. Liu, E. Iglesia, Selective One-Step Synthesis of Dimethoxymethane via Methanol or Dimethyl Ether Oxidation on H3+nVnMo12-nPO4 Keggin Structures, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 10840-10847.

[24] Y. Zhao, Z. Qin, G. Wang, M. Dong, L. Huang, Z. Wu, W. Fan, J. Wang, Catalytic performance of V2O5/ZrO2-Al2O3 for methanol oxidation, *Fuel* 104 (2013) 22-27.

[25] J. Masamoto, K. Matsuzaki, Development of Methylal Synthesis by Reactive Distillation, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 27 (1994) 1-5.

[26] D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer, Reaction kinetics and equilibrium parameters for the production of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from



methanol and formaldehyde, *Chemical Engineering Science* 163 (2017) 92-104.

[27] N. Oktar, K. Mürtezaoğlu, G. Doğu, T. Doğu, Dynamic analysis of adsorption equilibrium and rate parameters of reactants and products in MTBE, ETBE and TAME production, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 77 (1999) 406-412.

[28] Y. Zheng, Q. Tang, T. Wang, J. Wang, Kinetics of synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from paraformaldehyde and dimethoxymethane catalyzed by ion-exchange resin, *Chemical Engineering Science* 134 (2015) 758-766.

[29] L. Wang, W.-T. Wu, T. Chen, Q. Chen, M.-Y. He, Ion-Exchange Resin-Catalyzed Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers: A Practical and Environmentally

Friendly Way to Diesel Additive, *Chemical Engineering Communications* 201 (2014).

[30] H. Li, H. Song, L. Chen, C. Xia, Designed SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> solid acids for polyoxymethylene dimethyl ethers synthesis: The acid sites control and reaction pathways, *Applied Catalysis B: Environmental* 165 (2015) 466-476.

[31] D. Wang, F. Zhao, G. Zhu, C. Xia, Production of eco-friendly poly(oxymethylene) dimethyl ethers catalyzed by acidic ionic liquid: A kinetic investigation, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 2616-2624.

[32] H.S. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, 4th ed., Prentice Hall PTR, United States of America, 2006.



# Polyoxymethylene dimethyl ethers synthesis from methylal and trioxane over acidic ion exchange resins

Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez\*

Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Faculty of Chemistry, Julián Clavería 8, Oviedo 33006, Asturias, SPAIN

\* Corresponding author: Salvador Ordóñez

Phone: 34-985 103 437, FAX: 34-985 103 434, e-mail: [sordonez@uniovi.es](mailto:sordonez@uniovi.es)

## ARTICLE INFO

### Keywords:

diesel synthetic fuels,  
renewable fuels,  
platform molecule,  
fixed-bed reactor,  
modelling

## ABSTRACT

The reduction of emissions associated with the use of polyoxymethylene dimethyl ethers (POMDME) as additives for diesel fuel has substantially increased the interest in its production in recent years. In this work, POMDME synthesis from methylal and trioxane catalyzed by the acidic ion exchange Amberlyst 15 has been studied. Equilibrium experiments were carried out in a batch autoclave reactor. The Schulz-Flory distribution theory well-represents the POMDME distribution obtained, confirming a sequential chain growth by insertion of formaldehyde molecules. Kinetic experiments about the influence of temperature (45-80°C) and space time (1.6-3.2 kg h/m<sup>3</sup>) on trioxane conversion and products selectivities have been carried out in an isothermal continuous fixed-bed reactor. Since only POMDME<sub>3-5</sub> are suitable as additives, the study involved the determination of the optimal operating conditions in terms of reactant conversion and POMDME<sub>3-5</sub> yield: 65°C and 2.7 kg h/m<sup>3</sup> (52% of conversion with 51.3% selectivity to POMDME<sub>3-5</sub>).

From the experimental results, a kinetic model of the reaction was proposed and validated. It has been demonstrated that trioxane decomposition to formaldehyde is the kinetically limiting step of the reaction scheme, with an activation energy of 108.4 kJ/mol. POMDME chain propagation reactions are in equilibrium under the conditions studied.

## 1. Introduction

Reduction of exhaust gases emissions to the atmosphere is currently an obvious need in the combat against environmental pollution and climate change. The important contribution of the transport sector to air pollution has enhanced restrictions and tightening of emission standards for combustion engines. Although vehicles with diesel engines are more common given their higher performance and thermal efficiency compared to gasoline engines, the amount of air pollutants emitted is greater. These exhaust gases consist mainly of CO<sub>2</sub>, soot, nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), hydrocarbons and CO. Currently, between 65-90% of the vehicles-derived organic aerosol comes from diesel combustion [1]. The strong limitations in terms of emissions imposed by environmental regulations make it necessary to develop new techniques for cleaning exhaust gases, improving combustion or developing new biofuels that meet strict standards.

The use of oxygenated compounds for the reduction of emissions, as additives or substitutes for diesel, has been an alternative widely studied in recent years [2-4]. Polyoxymethylene dimethyl ethers (POMDME) have been proven as one of the most interesting options, with many advantages in their favor. There are many studies available in the bibliography about combustion improvements associated to the introduction of POMDME as additives for diesel [2, 5-9]. The use of POMDME/diesel blends results in a significant decrease in particulate and NO<sub>x</sub> emissions, as well as CO and hydrocarbons. It has been demonstrated that by the simple addition of 10-12% of POMDME to diesel, soot emissions can be reduced by 40% [2].

From an economic point of view, it must be also taken into consideration that POMDME with the appropriate chain length present physicochemical properties very similar to those of diesel. This is an important advantage, since allows their direct use in current engines and infrastructure without

important modifications [10]. In general, cetane number, oxygen content, flash point, density, viscosity and surface tension of POMDME increase as the degree of polymerization increases, as well as their melting and boiling points. Based on this, only those POMDME with between 3 and 5 formaldehyde units in their structure have similar characteristics to diesel and meet, therefore, the requirements for using them as diesel additive [11, 12].

The process of POMDME synthesis on large scale involves platform molecules as methanol or dimethyl ether. Since these compounds can be obtained from syngas [13, 14], which can also come from biomass gasification, this brings a renewable source to the POMDME production process. In this way, if the process is considered globally, with the use of POMDME not only shoot and particulate emissions are reduced, but also CO<sub>2</sub> emissions [15].

POMDME are oxygenated compounds composed of  $n$  CH<sub>2</sub>O units with a methyl group and a methoxy group at their ends, which give stability to the chain. Therefore, the POMDME synthesis process requires the reaction between methyl terminal group supplier molecules, such as methanol, DME and methylal, and methoxy group provider molecules, such as formaldehyde, paraformaldehyde and trioxane, in the presence of acid catalysts [16]. Two main synthesis routes have been described in the literature, differing in the presence or not of water in the reaction system. When methanol is used as reactant, POMDME formation reaction produces stoichiometric amounts of water. Undesired byproducts such as hemiformals and glycols are promoted by water presence and decrease POMDME yields, as well as make product separation and

purification more complex [17, 18]. This problem can be solved by replacing methanol with methylal, the second alternative synthesis route. Reaction between methylal and formaldehyde has been widely investigated in recent years [11, 17-22]. Trioxane is the most common source of formaldehyde used in the studies of the synthesis reaction from methylal given its greater stability, although some authors have also checked the viability of the reaction with paraformaldehyde [18, 23, 24].

Different acid catalysts have been tested for the reaction. Baranowski *et al.* summarizes the results available in the bibliography for the different catalysts investigated in patent and scientific literature of the recent years [16]. Although homogeneous catalysts as sulfuric acid or acid ionic liquids have demonstrated good activity [25-27], problems associated to their use, as equipment corrosion or difficulty of separation, make solid acid catalysts the preferred option. Among the solid catalysts, ion-exchange resins [18, 19, 28], zeolites [29], solid acid carbons [23] and solid superacid catalysts [22, 30] have been investigated. Ion-exchange resins have turned out to be one of the best choices, having the benefits of homogeneous and heterogeneous catalysts at the same time and, compared with their homologous, have better selectivity and reusability.

The knowledge of the kinetics of the reaction system is essential for the scale-up of the process, allowing operation parameters optimization and an accurate design of the reactor. There have been some previous kinetic studies on POMDME synthesis in the literature (Table 1).

**Table 1.** Kinetic models for POMDME synthesis proposed in bibliography.

| Reactants   | Catalyst                           | Reactor   | Model type                                  | Ref. |
|-------------|------------------------------------|-----------|---|------|
| DMM + Triox | Ion exchange resin A46             | Batch     | Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson modified | [19] |
| DMM + pFA   | Ion exchange resins NKC-9          | Batch     | Power Law                                   | [24] |
| DMM + Triox | Acid ionic liquid                  | Batch     | Power Law                                   | [34] |
| MeOH + FA   | Ion exchange resin A46             | Batch     | Pseudo-homogeneous                          | [32] |
| MeOH + FA   | Ion exchange resin                 | Plug flow | Power Law                                   | [33] |
| MeOH + FA   | ZrO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> | Plug flow | Power Law                                   | [36] |

The difference between the models and their underlying assumptions make that the kinetic of the process still not clear at all. Some of the published models correspond with the use of methanol as reactant for POMDME production [31-33]. Regarding synthesis from methylal, Burger *et al.* [19] studied the kinetic of POMDME synthesis from methylal and trioxane over the acidic ion-exchange resin Amberlyst 36 in a batch reactor. They developed a pseudohomogeneous model and an adsorption-based kinetic model. The first one was not successful. For the second one, rate and equilibrium constants were assumed to be equal for all POMDME and they considered trioxane decomposition over three active sites without formaldehyde free in the reaction mixture. Zheng *et al.* [24] investigated the kinetics for the reaction between methylal and paraformaldehyde with NKC-9 as catalyst in an autoclave reactor. They proposed a model based on a sequential reversible reaction mechanism, simplifying with the assumption of formaldehyde concentration constant in the solution and rate constants independent of the molecular size. The accuracy of the model is not totally clear, especially at transient stage. The study of Wang *et al.* [34] is one of the most recent article about kinetic modelling of POMDMEs synthesis. They performed batch experiments of production of POMDMEs from methylal and trioxane with sulfonic acid functionalized ionic liquid as catalyst. In the model, different rate constants were considered simultaneously for the reversible reactions of propagation-depolymerization.

In the present work, the synthesis of POMDMEs from methylal and trioxane has been studied with Amberlyst 15 acidic ion-exchange resin. The influence of the main operation parameters, such as temperature or space velocity, has been evaluated in a fixed-bed reactor. Based on the experimental results, this article proposes and validates a kinetic model which well represents all the reactions involved in POMDME synthesis. This model is one of the first developed from continuous reactor experiments and constitutes a key step for the determination of the optimal conditions of the process and develop a complete process design, prior to scale-up to industry.

## 2. Material and methods

### 2.1. Catalyst and chemicals

Methylal (ReagentPlus®, 99% purity) and 1,3,5-trioxane (Sigma Aldrich, ≥99% purity) were used as raw materials for the reaction. Methanol (VWR, 99% purity) was also used for calibration purposes.

The catalyst for the reaction was the acidic ion exchange resin Amberlyst 15 (dry), supplied by Sigma Aldrich in its hydrogen form as spherical pellets (<300 μm diameter). Its textural properties have been analyzed in our previous work: surface according to the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method of 80.2 m<sup>2</sup>/g, and pore volume of 0.442 cm<sup>3</sup>/g and pore size of 25.9 nm, according to the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method.

### 2.2. Experimental device

The continuous reactor consisted of a stainless steel tube with 10.9 mm inner diameter and 600 mm length, isothermally operated by means of an electric furnace that surrounds it. Temperature was measured by three different thermocouples: one thermocouple was placed outside the reactor tube (45 mm above the catalyst bed) and the other two were placed inside the reactor tube (35 mm above the catalyst bed and 5 mm below it). The latter thermocouple was used to control the electric furnace using a PID controller. The reactor feed was preheated to the reaction temperature using a heating tape.

The distribution inside the reactor tube was as follows: first, a steel wool plug and a small supportive bed of ground glass (355–710 μm) were introduced to support the catalytic bed; next, the catalytic spheres (0.9 g) were introduced into the reactor in its commercial form (catalyst section length ≈ 20 mm); and finally, on top of the catalytic bed, a second bed of 45 mm of ground glass (355–710 μm) and a third bed of glass beads (1 mm) were placed to distribute the feed over the cross-section of the tube. This prevents the developing of preferential flow paths, and ensure that the feed is heated to the reaction temperature. Before introducing the catalyst inside the reactor tube, the catalytic spheres were submerged in the solvent, in order to remove any possible impurities and make that the swelling of the resin occurs outside the reactor. In this way, possible overpressures due to the swelling of the resin inside the reactor and, therefore, the change in the porosity of the bed, are avoided.

Different mixtures of methylal and trioxane, including water when appropriate, were used as liquid feed. By this way, methylal acts as both solvent and reactant in the reaction. The feed was introduced to the system by means of a dosing pump (Dostec-AC, ITC Dosing Pumps). At the reactor outlet, two sampling cylinders (denoted as 1 and 2 in the flowsheet), made of Teflon-lined stainless steel were used to alternatively accumulate the reactor effluent and collect the samples (for this purpose high pressure valves, Autoclave Engineers, are used). Initially, the feed is pumped to the reactor while operating conditions stabilize and become constant. When steady state is reached, all the accumulated volume of effluent is discarded, so samples are only taken in steady state conditions.

The reactor pressure was maintained at 8.5 bar using a pressure regulator (back-pressure type, GO regulator), placed downstream the sampling cylinder. This pressure is enough to ensure that the reaction takes place in the liquid phase (boiling point of methylal at 8.5 bar: 123.1°C). Nitrogen gas was used to pressurize the sampling cylinders after the liquid samples were collected, preventing the de-pressurization of the reactor. Nitrogen gas flow was controlled by using a mass flow controller (3 NL/min, Bronkhorst High-Tech instruments).

The flowsheet of the experimental device is available as Supplementary Information (Figure S1).

The experiments carried out in the continuous fixed-bed reactor were complemented with additional ones in a discontinuous reactor A 0.5 L stirred batch autoclave reactor, equipped with a PID temperature controller (Autoclave Engineers) was used for these experiments. The reactor was loaded with 0.25 L of the reactants solution and 0.4 g of the catalyst. The air was purged with nitrogen gas and the reactions were carried out under 8 bar of nitrogen. The mixture was heated up to reaction temperature and maintained for 30 h, with a stirring of 700 rpm. Samples at different reaction times were taken from the sampling port.

### 2.3. Analytical and characterization techniques

Liquid samples were analyzed by gas chromatography by using a Shimadzu GC-2010. The GC is equipped with a 30 m long CP-Sil 8 CB capillary column and a flame ionization

detector (FID). The analysis was carried out according to the following temperature program: 33°C for 10 min, then a ramp of 20°C/min up to 240°C where holding 3 min, after that a second ramp of 5 °C/min up to 250°C and hold 5 min, and finally a ramp of 10°C/min up to 270°C, holding 5 min. The error associated to the analysis (based on the standard deviation) was estimated, by replicating measurements, to be < 5% per compound. For methylal, methanol and trioxane peak assignment and calibration were performed using commercial standards. Response factors were used to quantify polyoxymethylene dimethyl ethers.

The results of the analysis were used to calculate conversion of trioxane ( $X_{triox}$ ), product selectivity ( $S_i$ ) and carbon balance (C.B.) according to the following expressions. The mass balance was over 98% for all the operating conditions.

$$X_{triox} = 1 - \frac{w_{triox}}{w_{triox\ in}} \quad (1)$$

$$S_i = \frac{M_{triox}}{M_i} \frac{w_i}{(w_{triox\ in} - w_{triox})} \frac{v_{triox}}{v_i} \quad (2)$$

$$C.B. = \frac{\sum_i w_i/M_i n_{C_i}}{3 (w_{triox\ in}/M_{triox} + w_{DMM\ in}/M_{DMM})} \quad (3)$$

where  $w_i$  and  $M_i$  are, respectively, the mass fraction and molar weight of compound  $i$ ,  $v_i$  is the stoichiometric coefficient of compound  $i$  and  $n_{C_i}$  represents the number of carbon atoms in each compound. The mass fraction is used to calculate conversion and yield, instead of mole fraction, to be more accurate and consider any possible change in density during the reaction.

### 2.4. Modelling

The continuous fixed-bed reactor is modelled as an isothermal plug flow reactor. The assumption of plug flow is fulfilled for long beds packed with small particles: bed height/particle diameter > 50 and bed diameter/particle diameter > 10 (this work 90 and 36, respectively). Hence, the following mass balance equation is considered:

$$\frac{dF_i}{d\tau_w} = q \sum_j v_j r_m \quad (4)$$

where  $F_i$  is the molar flow of compound  $i$ ,  $\tau_w$  is the space time expressed in  $\text{kg}_{\text{cat}} \text{h}/\text{m}^3$ ,  $q$  is the volumetric flow rate,  $M_i$  is the molecular weight of compound  $i$ ,  $v_i$  is the

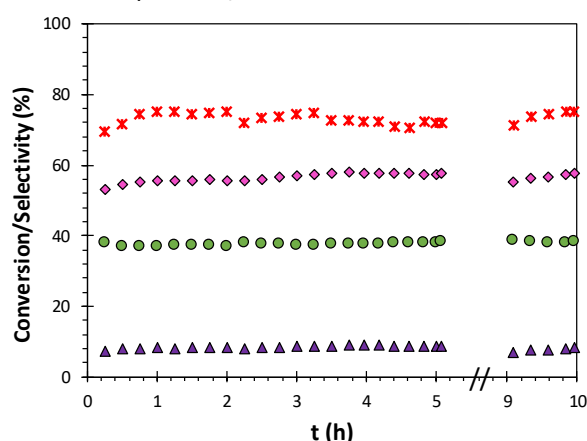
stoichiometric coefficient of compound  $i$ , and  $r_m$  is the rate of reaction  $j$  per unit weight of catalyst.

The model is solved using MATLAB code, responsible of performing all the calculations and solving the set of ordinary differential equations (ode15s). The fitting of the unknown parameters from the model is accomplished by the least-square method, using the MATLAB function `lsqnonlin`. The objective function of the least-square based regression consisted of trioxane and POMDME concentrations. The 95% confidence intervals were calculated with MATLAB function `nlparci`, which uses the residuals and jacobian matrix previously calculated by `lsqnonlin`.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Catalyst stability

First, catalyst stability was evaluated by operating the continuous fixed-bed reactor for several hours at constant conditions: 80°C and 8.5 bar, with a space time of 2.8 kg h/m<sup>3</sup> (constant liquid flow of 5 mL/min). The liquid reactant mixture consisted of 18% mol of trioxane in methylal, which acts as both reactant and solvent. Evolution of trioxane conversion as well as selectivity to POMDME are shown in Figure 1. No noticeable deactivation phenomena were detected. Catalyst activity remained constant for more than 10 h of reaction, with 73.2% of trioxane conversion and selectivities: 36.7% to POMDME<sub>2</sub>, 29.1% to POMDME<sub>3-5</sub>, 16.6% to POMDME<sub>4</sub>, 9.6% to POMDME<sub>5</sub> and 8.1% to POMDME<sub>>5</sub>. Too long POMDMEs constitute an undesired product, which should be avoided.



**Figure 1.** Trioxane conversion (x) and selectivities to POMDME<sub>2</sub> (●), POMDME<sub>3-5</sub> (◆) and POMDME<sub>>5</sub> (▲), evolution with time on stream. Operating conditions: 80°C, trioxane feed concentration: 18.0% mol, 8.5 bar and space time: 2.8 kg h/m<sup>3</sup>.

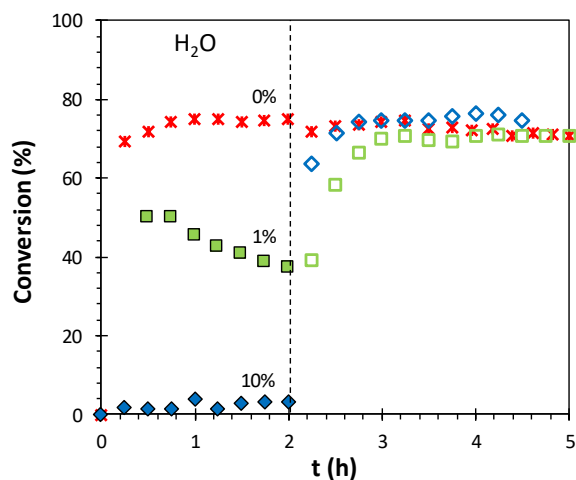
Different formaldehyde sources have been proposed for POMDME synthesis from methylal. In general, trioxane and paraformaldehyde are the preferred options, since they are anhydrous resources to provide high-purity formaldehyde. This reduces the water content in the reaction mixtures and, therefore, formation of unwanted byproducts and catalyst active sites blockage. However, it should be taken into account that they are more expensive sources of formaldehyde, and, in the traditional process of obtaining formaldehyde, it is found in aqueous mixtures. The influence of possible amounts of water in the feed on the activity and stability of the catalyst has been evaluated.

Experiments where water is co-fed together with the reagents mixture were carried out in the continuous fixed bed reactor, at 80°C and a space time of 2.8 kg h/m<sup>3</sup>. Trioxane concentration was constant at 18% mol and water content was varied from 0-10% mol. Reaction was started with water in the feed and, after 2 h, water was removed. Figure 2 shows the results of the experiments. The negative effect of water is evident: trioxane conversion decreases from 73.2% to 37.5% when water concentration in the feed is 1% mol, and to 3.3% if water content increases to 10% mol. At higher water amount, more active centres are blocked. This change in conversion also affects to selectivity, which tends towards shorter chain POMDME when the conversion is lower (e.g. selectivities are 36.7% to POMDME<sub>2</sub>, 55.2% to POMDME<sub>3-5</sub> and 8.1% to POMDME<sub>>5</sub> in the water-free reaction, and 61.5 to POMDME<sub>2</sub>, 37.9% to POMDME<sub>3-5</sub> and only 0.6% to longer POMDME when there is 1% mol of water in the feed).

As it can be seen, water effect is reversible and the catalyst fully recovers its activity when the original water-free feed is restored. This is important since it does not imply permanent deactivation of the catalyst. This finding is in agreement with the results of our previous work, where water has been confirmed to have a reversible inhibitory effect when is co-fed in methylal synthesis from methanol and trioxane. Knowing that water affects also the reaction with methylal as reagent, it can be confirmed that POMDME synthesis from methanol takes place with lower yields than its from methylal, due to water effect. When methanol is used as reagent, one mole of water is formed for each mole of methylal, so the presence of water in the reaction medium is inevitable. Since there are fewer active

centers available the polymerization towards longer chain POMDME becomes slower.

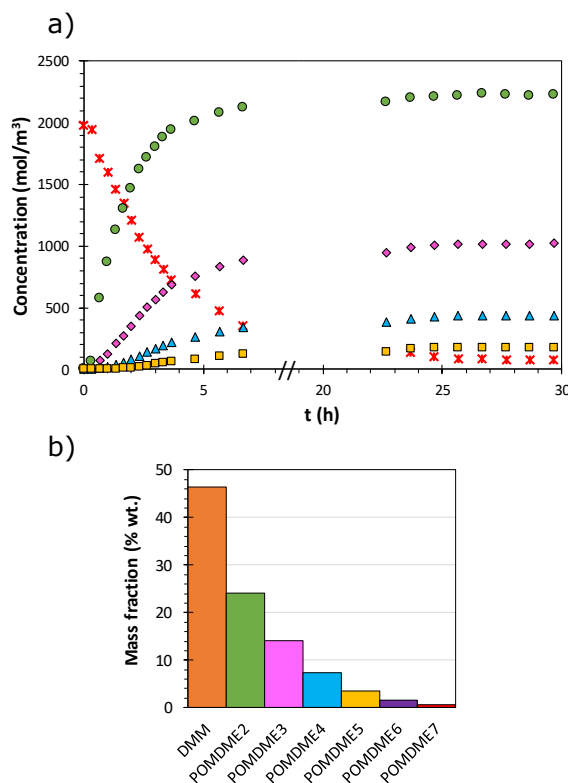
Water content constitutes then a limitation for POMDME polymerization, which requires a thorough purification of the reagents before the reaction. The presence of only 1% of water means a loss of catalytic activity close to 50%.



**Figure 2.** Effect on trioxane conversion of water content in the feed (% mol): 0% (x), 1% (■) and 10% (◆). Filled symbols: water in the feed, empty symbols: feed without water. Operating conditions: 80°C, trioxane feed concentration: 18.0% mol, 8.5 bar.

### 3.2. Batch experiments

The equilibrium of the reactions has been studied in a batch autoclave reactor, for reaction times of 30 h. The liquid feed consisted in 18% mol of trioxane on methylal. Experiments were carried out in at different temperatures (50-90°C) and pressure was maintained over 8 bar with nitrogen as inert gas. This ensures that the reaction takes place in the liquid phase. As an example, Figure 3a shows the evolution of products distribution with time, for the reaction carried out at 50°C (profiles for other temperatures are attached as Supplementary Information). It can be observed that trioxane is not consumed completely because chemical equilibrium conditions are reached for a trioxane conversion of 96.5%. Selectivities in equilibrium are: 30.4% to POMDME<sub>2</sub>, 27.9% to POMDME<sub>3</sub>, 18.0% to POMDME<sub>4</sub>, 11.6% to POMDME<sub>5</sub> and 12.0% to longer POMDME ( $n > 5$ ). The equilibrium product mixture distribution in terms of mass fractions is depicted in Figure 3b (%wt. of trioxane  $\approx$  1%).



**Figure 3.** a) Concentration profiles with time for experiment in the batch reactor. Compounds: trioxane (x), POMDME<sub>2</sub> (●), POMDME<sub>3</sub> (◆), POMDME<sub>4</sub> (▲) and POMDME<sub>5</sub> (■). Operating conditions: 50°C, trioxane feed concentration: 18.0% mol, 8.5 bar, 0.4 g of Amberlyst 15. b) POMDME equilibrium distribution at 50°C.

#### 3.2.1. Mechanism of chain propagation

Two different routes have been proposed for POMDME synthesis from methylal and trioxane. Some authors suggest that the POMDME growth takes place by direct trioxane insertion, so trioxane breaks into a linear chain and is inserted directly into another POMDME [19, 20]. The other route involves trioxane decomposition into formaldehyde monomers and growth of the POMDME chain by insertion of these protonated formaldehyde segments [34, 35]. Figure 3b shows POMDME distribution obtained in the previous experiments. POMDME concentrations gradually descend with chain length. This suggests that polymerization occurs by monomeric formaldehyde insertion. This behaviour is explained by Schulz-Flory distribution theory, which describes the relative ratios of polymers of different length that occur in an ideal step-growth polymerization process. This theory is widely used, including in determination of the mass distribution of hydrocarbons of Fisher-Tropsch



synthesis. Some previous studies suggest it also for POMDME synthesis, both in the case of using trioxane [17, 34] and paraformaldehyde in the feed [23, 24]. Direct incorporation of trioxane would favor the formation of POMDME<sub>n+3</sub>, with significant changes in products distribution.

Zhao *et al.* [23] defined Schulz-Flory distribution as:

$$W_n = C n \alpha^n \quad \alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (5)$$

where  $\alpha$  is the propagation probability factor, calculated from the net rates of chain propagation and termination ( $r_p$  and  $r_t$  respectively), and  $w_n$  the mass fraction of each component. In the same way, Zheng *et al.* [35] developed a theoretical molecular size distribution model:

$$\ln \frac{w_n}{n + 1.533} = n \ln \frac{\alpha_e}{\alpha_e + 1} + \ln \frac{1}{\alpha_e(2.533 + \alpha_e)} \quad (6)$$

$$\alpha_e = \frac{N_{CH_2O,R}}{N_{DMM,0}}$$

where  $\alpha_e$  is a dimensionless factor, calculated from the ratio of reacted amount of formaldehyde to initial amount of methylal.

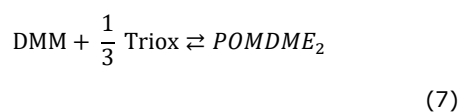
The result of applying both correlations to the results obtained in the experiments in the autoclave experiment at 50°C is shown in Figure 4. The linearity of the adjustment ( $R^2=0.9962$  and  $0.9930$  for both methods, respectively) confirms that the chain is formed step-wise by insertion of CH<sub>2</sub>O. The same linear relation was obtained for the experiments at other temperatures.

The chain propagation probability can be calculated according to the first method. Since the temperature range studied in this work is

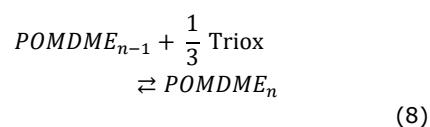
narrow, a relationship between the degree of polymerization and the temperature cannot be determined exactly. The average value is  $\alpha=0.36$ , which indicates low degree of polymerization. This value is in accordance with those previously reported by Zhao *et al.* [23], being, for example,  $\alpha=0.41$  for the reaction with trioxane and acid carbon as catalyst (50°C) or  $\alpha=0.34$  for the reaction with acid resins from paraformaldehyde at 120°C. As only POMDME<sub>3-5</sub> are suitable as diesel additives, a low degree of polymerization is a good feature, since it means that production of larger molecules of POMDMEs is low.

### 3.2.2. Reaction equilibrium

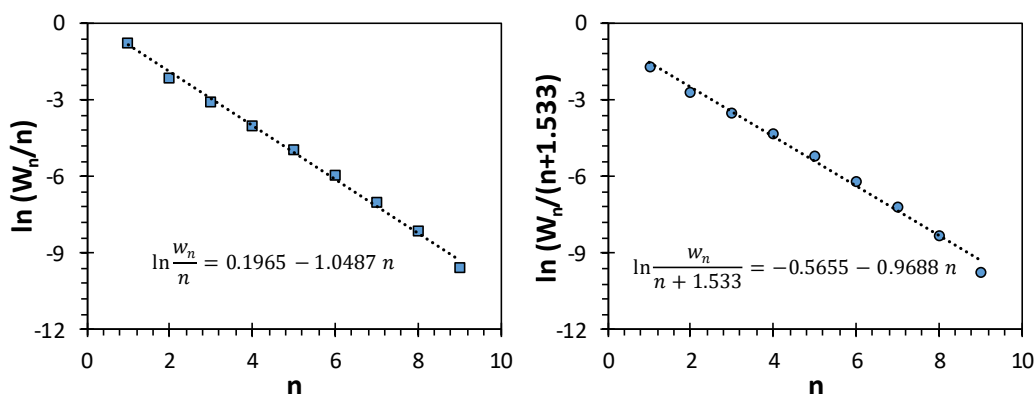
From the final concentration of the products in equilibrium conditions, the equilibrium constants of the reactions involved could be determined at each temperature. Given the difficulty of quantifying the amount of formaldehyde in the reaction mixture, apparent equilibrium constants are calculated. These constants are the result of reformulating the reaction equilibrium (equations 7 and 8), considering only the concentration of trioxane, and are, therefore, independent of the concentration of formaldehyde.



$$K'_{eq2} = \frac{C_{POM2eq}}{C_{DMMeq} C_{trioxeq}^{1/3}}$$



$$K'_{eqn} = \frac{C_{POMneq}}{C_{POM(n-1)eq} C_{trioxeq}^{1/3}}$$



**Figure 4.** Schulz-Flory distribution evaluation according to different methods. Operating conditions in the batch reactor: 50°C, 30 h of reaction, trioxane feed concentration: 18.0% mol, 8.5 bar, 0.4 g of Amberlyst 15.

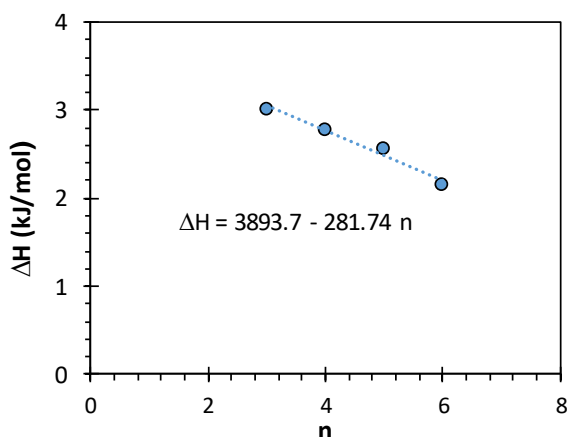
The influence of temperature over the equilibrium constants was fitted according to the Van't Hoff equation (equation 9):

$$K = K_{ref} e^{\frac{-\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (9)$$

where  $K_{ref}$  is the equilibrium constant at a reference temperature of 50°C and  $\Delta H^\circ$  the standard enthalpy variation. The parameters obtained from the fitting of the experimental equilibrium values at five temperatures are shown in Table 2. Since concentrations for POMDME with  $n > 6$  are very low, it is only considered for the estimation of the constants until the formation of POMDME<sub>5</sub>. The apparent enthalpy values obtained are similar to those previously reported for this reaction system. Burger *et al.* considered in their study that the equilibrium constants for different chain lengths were equal, and estimated an average value of the coefficient 'b' (corresponding to  $\Delta H^\circ/R$ ) of 297, equivalent to a standard enthalpy of 2.5 kJ/mol [19]. Some authors simplify the equilibrium model assuming that the absolute values of the equilibrium constants for different chain lengths are identical, based on the ratios between constants  $K_n$  ( $n \neq 2$ ) and  $K_2$  close to unity [19, 34]. From the values obtained in our fitting, it can be seen that, although they are quite similar, there is a linear correlation between the chain length and the standard enthalpy (Figure 5), which decreases on increasing chain length. The calculated  $K_2$  behaviour, corresponding to POMDME<sub>2</sub> synthesis, differs slightly from the rest, being a little smaller. This is probably caused by high volatility of DMM, which could introduce extra error into the GC analysis.

**Table 2.** Equilibrium constants adjusted according to Van't Hoff equation.

| Equilibrium constant (m <sup>3</sup> /mol) <sup>1/3</sup> | Equilibrium constant at 50°C (m <sup>3</sup> /mol) <sup>1/3</sup> | $\Delta H$ (kJ/mol) | R <sup>2</sup> |
|---|---|---------------------|----------------|
| $K'_{POM2}$   | 0.0869  | 2.10                | 0.998          |
| $K'_{POM3}$   | 0.1073  | 3.02                | 0.955          |
| $K'_{POM4}$   | 0.0999  | 2.78                | 0.980          |
| $K'_{POM5}$   | 0.0957  | 2.56                | 0.987          |
| $K'_{POM6}$   | 0.0914  | 2.15                | 0.940          |



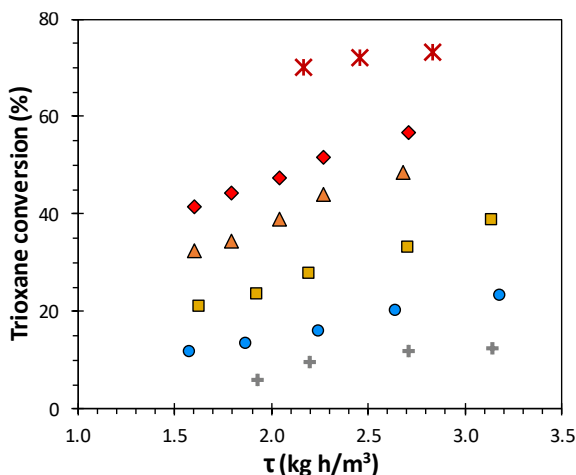
**Figure 5.** Relationship between standard enthalpy and POMDME chain length.

### 3.3. Kinetic experiments

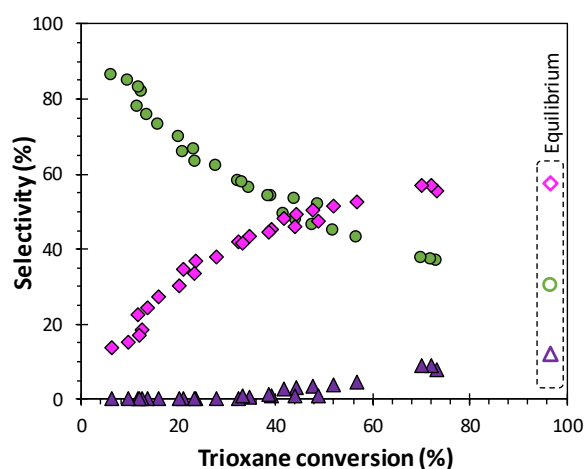
Once the catalyst stability was proved, the influence of the main operating conditions, such as temperature and space time, on reaction rate was evaluated in the continuous fixed-bed reactor. As it could be observed in Figure 6, the conversion of trioxane increases as temperature (45-80°C) and space time (1.6-3.2 kg h/m<sup>3</sup>) increase. Figure 7 shows the distribution of products obtained, in terms of selectivity, in all experiments of temperature and space time variation considered at the same time. The conversion and selectivities values of the equilibrium conditions, obtained as an average of the results of the experiments in the autoclave reactor (Section 3.2), have been added to the graph for comparison. The distribution of reaction products shows that at high conversion, the chain length of the obtained POMDME increases, at expense of POMDME<sub>2</sub> concentration. It can be seen that products distribution only depends on trioxane conversion and not on the operating conditions used to achieve it.

The knowledge of this relationship is of great importance since it allows to select the optimal conditions for the process. As it was previously indicated, only POMDME of adequate size ( $n=3-5$ ) meet the suitable qualities to be used as diesel additives. POMDME of shorter chain length, together with unreacted reagents, can be separated and recycled to the reactor. Conversely, too long POMDME constitute an undesired product, which should be avoided. Based on the results of Figure 7, the optimal conditions, which maximize the yield to POMDME<sub>3-5</sub> without obtaining significant amounts of POMDME<sub>>5</sub>, correspond to those that allow operating at about 52% of trioxane conversion, in this case

65°C and space-time of 2.3 kg h/m<sup>3</sup>. Under these conditions, POMDME of desired length are the majority product, with 51.3% selectivity. POMDME<sub>2</sub> selectivity is 44.8% and only selectivity to long POMDME is only a 3.9% (yield of 2.0%).



**Figure 6.** Influence of space time and temperature on trioxane conversion. Operating conditions: trioxane feed concentration: 18.0% mol, 8.5 bar. Temperature: 80°C (✕), 65°C (◆), 60°C (▲), 55°C (■), 50°C (●) and 45°C (+).

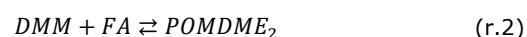
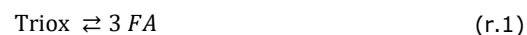


**Figure 7.** Product distribution as function of trioxane conversion. Selectivities to: POMDME<sub>2</sub> (●), POMDME<sub>3-5</sub> (◆) and POMDME<sub>>5</sub> (▲). Filled symbols: Fixed-bed reactor experiments with temperature: 45-80°C and space time: 1.6-3.2 kg h/m<sup>3</sup>. Empty symbols: average data of batch reactor experiments. Operating conditions: trioxane feed concentration: 18.0% mol, 8.5 bar.

### 3.4. Kinetic modelling and validation

POMDME synthesis from methylal and trioxane is a reaction system formed by different steps: first, trioxane decomposes to formaldehyde in the presence of an acid

catalyst and, then, successive polymerization of methylal with additional formaldehyde molecules results in the formation of long chain POMDME. Direct incorporation of trioxane has been discarded according to the Schulz-Flory distribution obtained in section 3.2.



Based on these reactions, two different cases are considered in the development of a kinetic model. First, Model A assumes that all the different steps of the reaction mechanism are kinetically relevant, considering them as irreversible reactions. In the kinetic experiments of the fixed-bed reactor, conversion was below 73%, so the reaction is very far from the equilibrium conditions (96.5% of conversion) and the reversibility of the reactions can be considered negligible at the considered operating condition. On the contrary, Model B defines trioxane decomposition reaction as the rate-limiting one. The rest of reaction steps are assumed to be much faster and, hence, in equilibrium. The kinetics of the trioxane decomposition reaction have been considered irreversible first order in both models, as it was determined in our previous work. Table 3 shows the resultant equations for both models.

**Table 3.** Proposed kinetic models for POMDME synthesis from methylal and trioxane.

| Model | Kinetic equations   |
|-------|---|
| A     | $r_{tri} = k_1 C_{tri}$ (10)                                      |
|       | $r_{POM_n} = k_n C_{FA} C_{POM_{n-1}}$ (11)                       |
| B     | $r_{tri} = k_1 C_{tri}$ (10)                                      |
|       | $r_{POM_n} = k_{nd} C_{FA} C_{POM_{n-1}} - k_{ni} C_{POM_n}$ (12) |
|       | $K_{eq,n} = k_{nd} / k_{ni}$ (13)                                 |

The experimental results of the continuous fixed-bed reactor have been used to fit the proposed kinetic models. Given their low (or even nil) concentrations obtained in all the experiments, the formation of POMDME with  $n > 6$  has not been considered for the fitting of the proposed models.

Prior to the final fitting of the models, some preliminary fittings were done. Firstly, trioxane concentration was fitted individually using only the experiments at the same temperature,

obtaining the kinetic constant at five temperatures. Then, the temperature dependence of the constant was fitted using the Arrhenius equation:

$$k = k_{ref} e^{-\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (14)$$

where  $k_{ref}$  is the kinetic constant at a reference temperature of 50°C and  $E_a$  is the activation energy (J/mol). After this preliminary fitting, internal mass transfer was evaluated by means of the Thiele modulus ( $\varphi$ ) and the effectiveness factor ( $\eta$ ). This revealed the existence of mass transfer limitations for reactions above 60°C ( $\eta < 85\%$ ), so these points were discarded and the model fitting has been repeated. In the next step, trioxane kinetic parameters were introduced in the POMDME concentrations fitting, to obtain POMDME synthesis constants at each temperature. Three sets of equilibrium parameters at each of the reaction temperatures are obtained. As the variation of the equilibrium constants with the temperature has been found to be very slight, and the range of valid data used for the fitting is very narrow, 10°C (45-55°C), equilibrium constants dependence on temperature cannot be determined, and they are considered independent of the temperature for the next fittings. Finally, all the kinetic parameters obtained by this way were used as guess solution in a fitting using all the experimental data (different reaction temperature and space times).

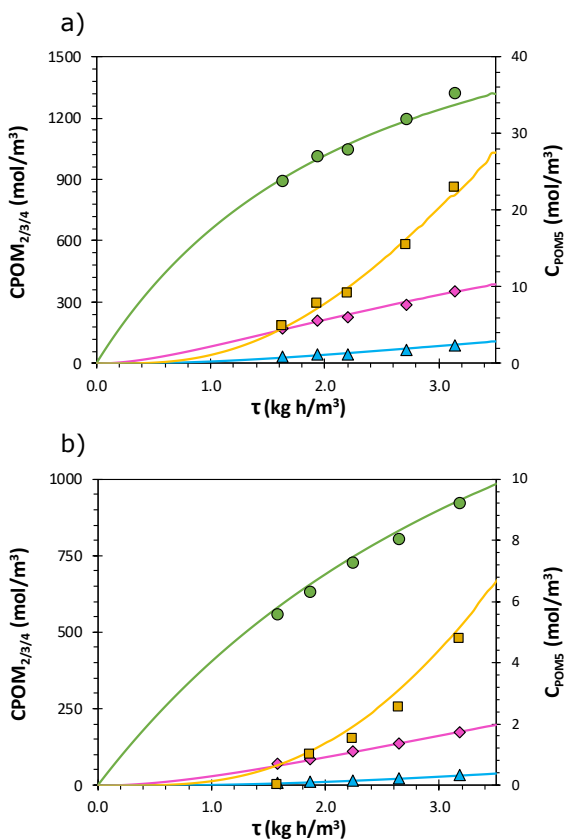
The obtained fitting parameters and the corresponding confidence intervals for kinetic equations are shown in Table 4. The goodness of the fitting can be assessed by the sum of square errors (SSE), regression coefficients ( $R^2$ ) and confidence intervals of the fitted parameters. Although the regression coefficients are good for both models, the model with the best fitting is clearly model B, with smaller sum of square errors and narrow confidence intervals. Model A, which considers that all the reactions have a similar rate and are, therefore, kinetically relevant, has poorer fitting. The wide confidence intervals for the kinetic constants of the chain propagation reactions of this model, means that the reaction that determines the overall reaction rate is the decomposition of trioxane, so the value of the kinetic constants of POMS synthesis is not important. Model 2, which is based in this consideration, presents good fitting parameters.

The model predictions are depicted as solid lines in Figure 8 and compared to the experimental data, represented as symbols. A great agreement between both of them confirms the validity of the model within the range of operating conditions of the experiments.

Experiments carried out at different temperatures allowed the determination of the activation energy of trioxane decomposition reaction into formaldehyde,  $E_a = 108.4$  kJ/mol. The equilibrium constants were found to be independent of temperature within the temperature range considered for the modelling. These constants are related to those obtained from the experiments in the batch reactor by the following relation:

$$K_{eq,n} = \frac{K'_{eq,n}}{K_{eq,FA}} \quad (15)$$

being the average value of the formaldehyde equilibrium constant in the performed experiments  $108.9$  (mol/m<sup>3</sup>)<sup>2/3</sup>.



**Figure 8.** Model fitting for concentration of POMDME<sub>2</sub> (●), POMDME<sub>3</sub> (◆), POMDME<sub>4</sub> (▲) and POMDME<sub>5</sub> (■). Operating conditions: 18% mol of trioxane in the feed, 8.5 bar. Temperature: a) 50°C, b) 55°C. Symbols: experimental data, lines: model fitting.

**Table 4.** Fitting parameters of the kinetic models studied.

| Model   | Model parameters   | Constant at 50°C                  | Activation energy (kJ/mol) | SSE   | R <sup>2</sup> |
|---------|--|-----------------------------------|----------------------------|-------|----------------|
| Model A | $k_1, \text{ m}^3 / \text{mol s}$                            | $(2.257 \pm 0.114) \cdot 10^{-5}$ | $109.7 \pm 10.2$           | 16844 | 0.938          |
|         | $k_2, (\text{m}^3)^2 / \text{mol kg}_{\text{cat}} \text{ s}$ | $(9.982 \pm 576) \cdot 10^{-4}$   |                            | 44168 | 0.916          |
|         | $k_3, (\text{m}^3)^2 / \text{mol kg}_{\text{cat}} \text{ s}$ | $(2.994 \pm 173) \cdot 10^{-3}$   |                            | 2840  | 0.962          |
|         | $k_4, (\text{m}^3)^2 / \text{mol kg}_{\text{cat}} \text{ s}$ | $(3.617 \pm 210) \cdot 10^{-4}$   |                            | 131   | 0.980          |
|         | $k_5, (\text{m}^3)^2 / \text{mol kg}_{\text{cat}} \text{ s}$ | $(3.993 \pm 231) \cdot 10^{-4}$   |                            | 9     | 0.982          |
| Model B | $K_1, \text{ m}^3 / \text{kg}_{\text{cat}} \text{ s}$        | $(2.456 \pm 0.043) \cdot 10^{-5}$ | $108.4 \pm 7.2$            | 6117  | 0.977          |
|         | $K_2, \text{ m}^3 / \text{mol}$                              | $(6.275 \pm 0.205) \cdot 10^{-4}$ |                            | 6909  | 0.987          |
|         | $K_3, \text{ m}^3 / \text{mol}$                              | $(1.065 \pm 0.044) \cdot 10^{-3}$ |                            | 436   | 0.994          |
|         | $K_4, \text{ m}^3 / \text{mol}$                              | $(1.026 \pm 0.045) \cdot 10^{-3}$ |                            | 53    | 0.992          |
|         | $K_5, \text{ m}^3 / \text{mol}$                              | $(9.225 \pm 0.577) \cdot 10^{-4}$ |                            | 8     | 0.984          |

#### 4. Conclusions

Polyoxymethylene dimethyl ether synthesis has been studied using methylal and trioxane as reactants. The acid ion exchange resin Amberlyst 15 has demonstrated good activity and stability for the reaction. Experiments carried out in the discontinuous reactor allowed to determine the reversibility of the reactions and their equilibrium constants. In the same way, it has been confirmed that the chain propagation reactions proceed step-wise by insertion of formaldehyde units. Reaction rate and product distribution have been studied as function of space time and temperature, by experiments in a continuous fixed-bed reactor. From these results, it can be concluded that products distribution only depends of conversion. The optimum conditions, which maximize POMDME with  $n=3-5$ , without significant losses due to the formation of longer POMDME, are: 65°C and space-time of 2.3 kg h/m<sup>3</sup> (52% of trioxane conversion, 51.3% selectivity to POMDME<sub>3-5</sub>, 44.8% to POMDME<sub>2</sub> and only 3.9% to POMDME with  $n>5$ ). A reversible negative effect of water has been demonstrated experimentally.

Based on the experimental results, a kinetic model which well-represents the reactor behaviour has been proposed and validated. Trioxane decomposition is the rate-determining step of the reaction mechanism and POMDME chain propagation reactions are in equilibrium, at the operating conditions studied. Activation energy of the trioxane decomposition reaction has been evaluated with Arrhenius correlation (108.4 kJ/mol). The dependence of equilibrium constants with temperature has also been evaluated.

#### 5. Acknowledgements

This work has been financed by Research Projects of the Regional Government of Asturias (project reference GRUPIN14-078) and the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (CTQ2014-52956-C3-1-R). Raquel Peláez acknowledges the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness for the PhD grant that supports her research.

#### 6. References

- [1] D. Gentner, G. Isaacman, D. Worton, A. W H Chan, T. Dallmann, L. Davis, S. Liu, D. A Day, L. M Russell, K. R Wilson, R. Weber, A. Guha, R. Harley, A. H Goldstein, Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions, Proc. Natl. Acad. Sci. 109 (2012) 18318-18323.
- [2] L. Pellegrini, M. Marchionna, R. Patrini, C. Beatrice, N. Del Giacomo, C. Guido, Combustion Behaviour and Emission Performance of Neat and Blended Polyoxymethylene Dimethyl Ethers in a Light-Duty Diesel Engine, SAE International, 2012.
- [3] X. Zhang, A. Kumar, U. Arnold, J. Sauer, Biomass-derived Oxymethylene Ethers as Diesel Additives: A Thermodynamic Analysis, Energy Procedia 61 (2014) 1921-1924.
- [4] X. Zhang, A.O. Oyedun, A. Kumar, D. Oestreich, U. Arnold, J. Sauer, An optimized process design for oxymethylene ether production from woody-biomass-derived syngas, Biomass Bioenergy 90 (2016) 7-14.
- [5] M. Härtl, P. Seidenspinner, E. Jacob, G. Wachtmeister, Oxygenate screening on a

- heavy-duty diesel engine and emission characteristics of highly oxygenated oxymethylene ether fuel OME1, *Fuel* 153 (2015) 328-335.
- [6] L. Pellegrini, M. Marchionna, R. Patrini, S. Florio, Emission Performance of Neat and Blended Polyoxymethylene Dimethyl Ethers in an Old Light-Duty Diesel Car, *SAE International*, 2013.
- [7] J. Qi, Y. Hu, J. Niu, W. Ma, S. Jiang, Y. Wang, X. Zhang, Y. Jiang, Evaluation of polyoxymethylene dimethyl ethers as a new type of diesel additives, *Fuel* 234 (2018) 135-141.
- [8] B. Lump, D. Rothe, C. Pastötter, R. Lämmermann, E. Jacob, Oxymethylene ethers as diesel fuel additives of the future, *MTZ Worldw* 72 (2011) 34-38.
- [9] H. Liu, X. Ma, B. Li, L. Chen, Z. Wang, J. Wang, Combustion and emission characteristics of a direct injection diesel engine fueled with biodiesel and PODE/biodiesel fuel blends, *Fuel* 209 (2017) 62-68.
- [10] T.H. Fleisch, R.A. Sills, Large-scale gas conversion through oxygenates: beyond GTL-FT, in: X. Bao, Y. Xu (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier 2004, pp. 31-36.
- [11] J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse, Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts, *Fuel* 89 (2010) 3315-3319.
- [12] L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Seidenspinner, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, Physico-chemical properties and fuel characteristics of oxymethylene dialkyl ethers, *Fuel* 173 (2016) 129-137.
- [13] K.M.V. Bussche, G.F. Froment, A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *J. Catal.* 161 (1996) 1-10.
- [14] R. Peláez, P. Marín, S. Ordóñez, Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over mechanical mixtures of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Process optimization and kinetic modelling, *Fuel Process. Technol.* 168 (2017) 40-49.
- [15] D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer, Production of oxymethylene dimethyl ether (OME)-hydrocarbon fuel blends in a one-step synthesis/extraction procedure, *Fuel* 214 (2018) 39-44.
- [16] C.J. Baranowski, A.M. Bahmanpour, O. Kröcher, Catalytic synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers (OME): A review, *Appl. Catal., B* 217 (2017) 407-420.
- [17] L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Haltenort, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, Efficient synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethoxymethane and trioxane over zeolites, *Fuel Process. Technol.* 165 (2017) 27-33.
- [18] Y. Zheng, Q. Tang, T. Wang, Y. Liao, J. Wang, Synthesis of a green fuel additive over cation resins, *Chem. Eng. Technol.* 36 (2013) 1951-1956.
- [19] J. Burger, E. Ströfer, H. Hasse, Chemical Equilibrium and Reaction Kinetics of the Heterogeneously Catalyzed Formation of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Methylal and Trioxane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 12751-12761.
- [20] T.J. Goncalves, U. Arnold, P.N. Plessow, F. Studt, Theoretical Investigation of the Acid Catalyzed Formation of Oxymethylene Dimethyl Ethers from Trioxane and Dimethoxymethane, *ACS Catal.* 7 (2017) 3615-3621.
- [21] M.-r. Kang, H.-y. Song, F.-x. Jin, J. Chen, Synthesis and physicochemical characterization of polyoxymethylene dimethyl ethers, *J. Fuel Chem. Technol.* 45 (2017) 837-845.
- [22] H. Li, H. Song, F. Zhao, L. Chen, C. Xia, Chemical equilibrium controlled synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers over sulfated titania, *J. Energy Chem.* 24 (2015) 239-244.
- [23] Y. Zhao, Z. Xu, H. Chen, Y. Fu, J. Shen, Mechanism of chain propagation for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers, *J. Energy Chem.* 22 (2013) 833-836.
- [24] Y. Zheng, Q. Tang, T. Wang, J. Wang, Kinetics of synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from paraformaldehyde and dimethoxymethane catalyzed by ion-exchange resin, *Chem. Eng. Sci.* 134 (2015) 758-766.
- [25] Q. Wu, M. Wang, Y. Hao, H. Li, Y. Zhao, Q. Jiao, Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers Catalyzed by Brønsted Acid Ionic Liquids with Alkanesulfonic Acid Groups, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 16254-16260.
- [26] Y. Wu, Z. Li, C. Xia, Silica-Gel-Supported Dual Acidic Ionic Liquids as Efficient Catalysts for the Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 1859-1865.
- [27] H. Schelling, E. Strofer, R. Pinkos, A. Haurert, G.-D. Tebben, H. Hasse, S. Blagov, Method for producing polyoxymethylene dimethyl ethers, *Google Patents*, 2007.

- [28] J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse, Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts, *Fuel* 89 (2010) 3315-3319.
- [29] J. Wu, H. Zhu, Z. Wu, Z. Qin, L. Yan, B. Du, W. Fan, J. Wang, High Si/Al ratio HZSM-5 zeolite: an efficient catalyst for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from dimethoxymethane and trioxymethylene, *Green Chem.* 17 (2015) 2353-2357.
- [30] H. Li, H. Song, L. Chen, C. Xia, Designed SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> solid acids for polyoxymethylene dimethyl ethers synthesis: The acid sites control and reaction pathways, *Appl. Catal., B* 165 (2015) 466-476.
- [31] D. Oestreich, L. Lautenschütz, U. Arnold, J. Sauer, Reaction kinetics and equilibrium parameters for the production of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from methanol and formaldehyde, *Chem. Eng. Sci.* 163 (2017) 92-104.
- [32] N. Schmitz, J. Burger, H. Hasse, Reaction Kinetics of the Formation of Poly(oxymethylene) Dimethyl Ethers from Formaldehyde and Methanol in Aqueous Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 12553-12560.
- [33] J. Zhang, M. Shi, D. Fang, D. Liu, Reaction kinetics of the production of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and formaldehyde with acid cation exchange resin catalyst, *Reat. Kinet. Mech. Catal.* 113 (2014) 459-470.
- [34] D. Wang, F. Zhao, G. Zhu, C. Xia, Production of eco-friendly poly(oxymethylene) dimethyl ethers catalyzed by acidic ionic liquid: A kinetic investigation, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 2616-2624.
- [35] Y. Zheng, Q. Tang, T. Wang, J. Wang, Molecular size distribution in synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers and process optimization using response surface methodology, *Chemical Engineering Journal* 278 (2015) 183-189.
- [36] J. Zhang, D. Fang, D. Liu, Evaluation of Zr-Alumina in Production of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers from Methanol and Formaldehyde: Performance Tests and Kinetic Investigations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 13589-13597.





## **7. Conclusiones**

---



En esta Tesis Doctoral, se ha propuesto un proceso sostenible de obtención de poli(oximetilen) dimetil éteres (POMDME) a partir de gas de síntesis. Se han estudiado tres etapas críticas del proceso:

1. Síntesis de dimetil éter (DME) a partir de gas de síntesis
2. Oxidación parcial de DME a formaldehído
3. Síntesis de POMDME con metilal como especie intermedia

Las conclusiones específicas para cada una de las etapas se detallan a continuación:

1. **Síntesis directa de dimetil éter a partir de gas de síntesis**

- Se ha demostrado experimentalmente que es posible obtener DME en un solo paso, empleando mezclas mecánicas de catalizadores comerciales ( $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y con rendimientos superiores a la síntesis de metanol, debido a la sinergia del proceso integrado frente al proceso tradicional.
- Las condiciones de reacción que maximizan el rendimiento de DME son: 92.5% (peso) de  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y 7.5% de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , exceso de  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2/\text{CO} > 1.5$ ), pequeñas cantidades de  $\text{CO}_2$  (4–6%) en la alimentación y 250°C.

- Se han identificado dos causas principales de pérdida de actividad del catalizador: adsorción de agua sobre los centros activos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (reversible) y desactivación por deposición de especies carbonosas (irreversible). La adsorción de agua puede ser evitada operando a temperaturas mayores a  $270^\circ\text{C}$ .
- Se ha postulado, ajustado y validado experimentalmente un modelo cinético y un modelo de desactivación del catalizador. Este último predice tanto la inhibición causada por el agua como la pérdida de actividad irreversible a largo plazo.
- El comportamiento de un reactor a escala industrial se ha modelizado empleando un modelo continuo fenomenológico en 2D, que considera fenómenos hidrodinámicos y de transferencia de calor y materia, tanto en la escala de partícula como de lecho de reactor.
- El diseño recomendable de reactor para una conversión de CO del 80%, temperatura de entrada de  $245^\circ\text{C}$  y presión de 40 bar es: 0.02 m de diámetro, 8.50 m de longitud y velocidad espacial de gas de  $3600\text{ h}^{-1}$ .

## **2. Oxidación parcial de dimetil éter a formaldehído**

- El catalizador de óxidos de molibdeno soportado sobre alúmina, preparado por el método de impregnación seca, presenta buenos resultados y estabilidad para la reacción de oxidación de DME a formaldehído.
- El producto mayoritario obtenido es formaldehído (selectividad  $>65\%$ ), aunque también se producen cantidades significativas de CO,  $\text{CO}_2$  y metanol (por orden de importancia). La selectividad a formaldehído es máxima (70%) a una temperatura de  $242^\circ\text{C}$ .
- La cinética de la reacción se modela adecuadamente empleando un mecanismo de reacción de tipo ciclo redox Mars-van-Krevelen. Se ha desarrollado un modelo cinético extendido para representar con buenos resultados, no solo la reacción principal, sino también todas las reacciones laterales involucradas en el proceso.

## **3. Síntesis de poli(oximetilen) dimetil éteres (POMDME)**

- La síntesis de POMDME en dos etapas, primero síntesis de metilal a partir de metanol y trioxano, y luego polimerización de metilal con trioxano a POMDME de cadena más larga, se plantea como la mejor opción para evitar la formación de compuestos no deseados por reacción con agua.

- La resina de intercambio iónico Amberlyst 15 ha resultado tener una buena actividad catalítica y estabilidad en ambas etapas del proceso.
- El agua produce un efecto inhibitorio reversible, al adsorberse sobre los centros activos de la resina. Este fenómeno afecta especialmente a la reacción de síntesis de metilal, donde el agua se forma como producto de reacción.
- La síntesis de POMDME a partir de metilal tienen lugar por inserción sucesiva de segmentos  $-CH_2O-$ , de uno en uno, en la cadena (distribución Schulz-Flory). La distribución de productos final depende únicamente de la conversión.
- Las condiciones óptimas para una alimentación de 18% de trioxano en metilal son  $65^{\circ}C$  y  $2.3 \text{ kg h/m}^3$ , obteniendo un 52% de conversión de trioxano con una selectividad a los POMDME de tamaño deseado ( $n=3-5$ ) del 51.3%.
- La velocidad de descomposición de trioxano es la reacción determinante de la velocidad global en ambas etapas del proceso. Las reacciones se han modelado empleando una cinética de tipo Langmuir-Hinshelwood de primer orden respecto a la concentración de trioxano.

Considerando el buen rendimiento obtenido en cada una de las etapas críticas de manera individual, el proceso propuesto adquiere gran importancia para la producción de POMDME a gran escala. Los beneficios medioambientales asociados a la utilización de estos compuestos, junto con la posibilidad de obtención mediante un proceso a partir de fuentes renovables y respetuoso con el medio ambiente, puede potenciar la utilización de POMDME en el mercado energético del futuro.



## **8. Conclusions**

---





In this PhD, a sustainable process for obtaining poly(oxymethylene) dimethyl ethers (POMDME) from syngas has been proposed. The process is based on three main stages:

1. Synthesis of dimethyl ether (DME) from syngas
2. Partial oxidation of DME to formaldehyde
3. Synthesis of POMDME with methylal as intermediate product

The specific conclusions for each stage are discussed in the following:

#### **1. Direct synthesis of dimethyl ether from syngas**

- It has been experimentally demonstrated that it is possible to obtain DME in a single step using mechanical mixtures of commercial catalysts ( $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). This reaction presents higher yields than those of methanol synthesis, due to the synergy of the integrated process compared to the traditional one.
- The optimal reaction conditions, which maximize DME yield, correspond to: 92.5 wt%  $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  and 7.5 wt%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , with excess of  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2/\text{CO} > 1.5$ ), small amounts of  $\text{CO}_2$  (4–6%) in the feed and 250°C.

- Two main causes of loss of catalyst activity have been identified: adsorption of water on the active centers of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (reversible) and deactivation by deposition of carbonaceous species on the surface of the active phases of the catalyst (irreversible). Water adsorption can be avoided by operating at a reaction temperature above 270°C.
- Reaction kinetic and catalyst deactivation models have been postulated, fitted and validated experimentally. The deactivation model predicts both the inhibition caused by water and the irreversible loss of activity in the long term.
- The behavior of an industrial-scale reactor has been modeled using a continuous 2D phenomenological model, which considers hydrodynamic phenomena and heat and mass transfer, both in the particle scale and in the reactor bed.
- The recommended reactor design for a CO conversion of 80%, an inlet temperature of 245°C and a pressure of 40 bar is: 0.02 m diameter, 8.50 m length and gas space velocity of 3600 h<sup>-1</sup>.

## **2. Partial oxidation of dimethyl ether to formaldehyde**

- Molybdenum oxide catalyst supported on alumina and prepared by the dry impregnation method has good results and stability for the oxidation reaction of DME to formaldehyde.
- The main product obtained is formaldehyde (selectivity > 65%), though significant amounts of CO, CO<sub>2</sub> and methanol are also produced (in order of importance). The formaldehyde selectivity is maximum (70%) at a temperature of 242°C.
- The reaction kinetics has been modeled adequately using a Mars-van-Krevelen redox cycle reaction mechanism. An extended kinetic model has been developed with good predictions to take into account, not only the main reaction, but also all the side reactions involved in the process.

## **3. Poly(oxymethylene) dimethyl ethers synthesis (POMDME)**

- The synthesis of POMDME in two stages, synthesis of methylal from methanol and trioxane and polymerization of methylal with trioxane, has been selected as the best option.
- For both reactions, Amberlyst 15 ion exchange resin has proved to have a good catalytic activity and stability.

- The presence of water in the reaction system produces a reversible inhibitory effect, due to water adsorption on the active centers of the resin. This phenomenon affects to the reaction of methylal synthesis with a higher strength, because water is formed as a reaction product.
- POMDME synthesis from methylal takes place by successive insertion of  $-CH_2O-$  segments, one by one, in the chain (Schulz-Flory distribution). The final product distribution depends only on conversion.
- Optimal reaction conditions for POMDME synthesis with a feed of 18 mol% trioxane in methylal are  $65^\circ\text{C}$  and  $2.3 \text{ kg h/m}^3$ . At these conditions, 52% trioxane conversion, with selectivity to POMDME of desired size ( $n=3-5$ ) is 51.3%.
- Trioxane decomposition is the reaction that determines the overall rate in both stages of the process. The reactions have been modeled using a Langmuir-Hinshelwood type model with first-order with respect to the concentration of trioxane.

Considering the good yield obtained in each of the critical stages individually, the proposed process acquires great importance for the production of POMDME at large-scale. The environmental benefits associated with the use of these compounds, together with the possibility of obtaining them through an environmentally friendly process from renewable sources, can enhance the use of POMDME in the energy market of the future.



**Anexos**

---



---

**A-1 Lista de símbolos y abreviaturas**

|        |   |
|--------|---|
| AIE    | Agencia Internacional de Energía                                  |
| B7     | Gasóleo derivado de petróleo con un 7% de biodiésel               |
| BET    | Método de Brunauer, Emmett y Teller                               |
| BR     | Reactor discontinuo de tanque agitado                             |
| CMNUCC | Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático |
| CN     | Número de cetano  |
| COP    | Conferencia de las Partes   |
| DME    | Dimetil éter  |
| DMM    | Dimetoximetano o metilal  |
| DRX    | Difracción de rayos X   |
| EDX    | Rayos X de energía dispersiva                                     |
| EGR    | Recirculación de gases de escape                                  |
| FA     | Formaldehído  |
| FAP    | Filtro antiptículas   |
| FID    | Detector de ionización de llama                                   |
| FT     | Fischer Tropsch   |
| GC     | Cromatografía de gases  |
| GEI    | Gases de efecto invernadero                                       |
| GLP    | Gas licuado de petróleo   |
| GLY    | Glicoles  |
| HC     | Hidrocarburos   |
| HF     | Hemiformales  |
| HFC    | Hidrofluorocarbonos   |
| ICP-MS | Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente        |
| KOGAS  | Korea Gas Corporation   |
| MeOH   | Metanol   |
| MF     | Formiato de metilo  |
| MS     | Espectrometría de masas   |

## Anexos

---

|         |   |
|---------|---|
| OCDE    | Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos       |
| OME     | Poli(oximetilen) dimetil éteres                                   |
| OMM     | Organización Meteorológica Mundial                                |
| PFC     | Perfluorocarbonos   |
| PNUMA   | Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente            |
| POMDME  | Poli(oximetilen) dimetil éteres                                   |
| SCR     | Reducción catalítica selectiva (Selective Catalytic Reduction)    |
| SEM     | Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy) |
| SNG     | Gas natural sintético   |
| STD     | Proceso de gas de síntesis a DME (Syngas-To-DME)                  |
| TCD     | Detector de conductividad térmica                                 |
| TPO/TPR | Oxidación/Reducción a Temperatura Programada                      |
| Tri     | Trioxano  |
| UE      | Unión Europea   |
| WGS     | Desplazamiento del gas de agua (Water-Gas-Shift)                  |
| XPS     | Espectroscopía electrónica de rayos X                             |



## A-2 Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over mechanical mixtures of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: process optimization and kinetic modelling

Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez\*

Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Faculty of Chemistry, Julián Clavería 8, Oviedo 33006, Asturias, SPAIN

\* Corresponding author: Salvador Ordóñez

Phone: 34-985 103 437, FAX: 34-985 103 434, e-mail: [sordonez@uniovi.es](mailto:sordonez@uniovi.es)

### Supplementary information

#### S1. Additional figures

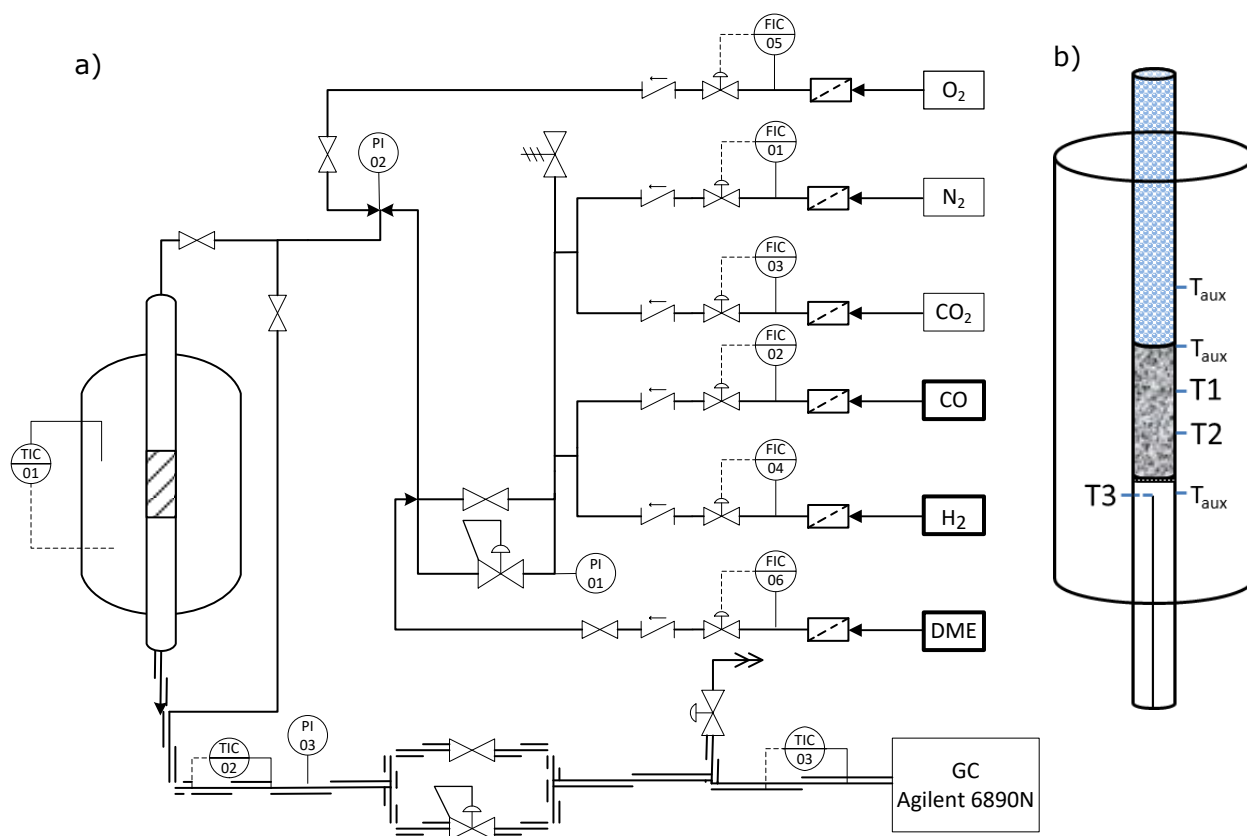


Figure S1. Flowsheet of the experimental device: a) Global diagram, b) Reactor detail with thermocouples position.

## S2. Equilibrium calculations

The equilibrium constants of the kinetic modelling were calculated using the following temperature-dependent expressions:

$$K_{eq1} = \exp\left(21.84 + \frac{9.04 \cdot 10^3}{T} - 7.66 \ln T + 54.07 \cdot 10^{-4} \cdot T - 57.50 \cdot 10^{-8} T^2 - \frac{6.75 \cdot 10^3}{T^2}\right) \quad (S1)$$

$$K_{eq3} = 1/\exp\left(18.01 - \frac{5.87 \cdot 10^3}{T} - 1.86 \ln T + 2.70 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0 \cdot T^2 + \frac{58.20 \cdot 10^3}{T^2}\right) \quad (S2)$$

$$K_{eq4} = \exp\left(-9.76 + \frac{3.20 \cdot 10^3}{T} + 1.07 \ln T - 6.57 \cdot 10^{-4} \cdot T + 4.90 \cdot 10^{-8} T^2 + \frac{6.05 \cdot 10^3}{T^2}\right) \quad (S3)$$

$$K_{eq2} = \frac{K_{eq1}}{K_{eq3}} \quad (S4)$$

Table S2 shows the equilibrium constants obtained for each reaction at fixed reaction conditions (the most non-ideal conditions). This information is accompanied by the beta factor ( $\beta_i^*$ ), which is more indicative of the equilibrium of the reactions ( $\beta_i^* = 1$  for equilibrium conditions). The equations for their determination are S5-S8.

$$\beta_1 = \frac{f_{CH_3OH}}{K_{eq1} f_{H_2}^2 f_{CO}} \quad (S5)$$

$$\beta_2 = \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{K_{eq2} f_{H_2}^3 f_{CO_2}} \quad (S6)$$

$$\beta_3 = \frac{f_{CO_2} f_{H_2}}{K_{eq3} f_{CO} f_{H_2O}} \quad (S7)$$

$$\beta_4 = \frac{f_{C_2H_6O} f_{H_2O}}{K_{eq4} f_{CH_3OH}^2} \quad (S8)$$

The data of Table S2 are calculated for the outlet of the reactor in the operation conditions in which higher conversion was obtained during the experiments ( $\tau = 0.25 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ h/Nm}^3$  with a feed of  $H_2/CO = 1$  and 5%mol  $CO_2$ ). The values of  $\beta_i^*$  for the inlet of the reactor in the same conditions are 0 for reactions 1,2 and 4 and 1 for reaction 3. It can be seen that  $\beta_i^*$  is equal to 1 at all the reaction conditions for the WGS reaction. This justifies the assumption of this reaction in equilibrium during the modelling.

Table S2. Equilibrium constants obtained for the reactions involved in the DME direct synthesis method.

| Reaction    |       | 1                   | 2                   | 3  | 4     |
|-------------|-------|---------------------|---------------------|----|-------|
| $K_{eq}$    | 250°C | $2.1 \cdot 10^{-3}$ | $2.3 \cdot 10^{-5}$ | 90 | 16    |
|             | 260°C | $1.4 \cdot 10^{-3}$ | $1.8 \cdot 10^{-5}$ | 76 | 14    |
|             | 270°C | $9.1 \cdot 10^{-4}$ | $1.4 \cdot 10^{-5}$ | 65 | 13    |
| $\beta_i$ * | 250°C | 0.318               | 0.318               | 1  | 0.964 |
|             | 260°C | 0.268               | 0.268               | 1  | 0.958 |
|             | 270°C | 0.256               | 0.256               | 1  | 0.953 |

\* Evaluated at  $\tau = 0.25 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ h/Nm}^3$  with a feed of  $\text{H}_2/\text{CO} = 1$  and 5%mol  $\text{CO}_2$

The fugacity coefficients estimated for these conditions are shown in Table S3. It can be seen that all the values are close to 1 (ideal behaviour), with small differences in the case of the polar compounds (methanol, DME and water). This is due to the fact that the reaction pressure was not so high. The maximum error associated with the use of  $\phi=1$  is 6.8% for the water coefficient. The values of the fugacity coefficients for other reaction conditions with lower conversion are closer to 1.

Table S3. Fugacity coefficients of the compounds involved in the DME synthesis.

| Compound | $\phi_{\text{CO}}$ | $\phi_{\text{H}_2}$ | $\phi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ | $\phi_{\text{CO}_2}$ | $\phi_{\text{H}_2\text{O}}$ | $\phi_{\text{DME}}$ |
|----------|--------------------|---------------------|-------------------------------|----------------------|-----------------------------|---------------------|
| 250°C    | 1.02               | 1.034               | 0.940                         | 0.984                | 0.936                       | 0.955               |
| 260°C    | 1.02               | 1.033               | 0.945                         | 0.986                | 0.939                       | 0.959               |
| 270°C    | 1.02               | 1.032               | 0.949                         | 0.987                | 0.943                       | 0.962               |

\* Evaluated at  $\tau = 0.25 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ h/Nm}^3$  with a feed of  $\text{H}_2/\text{CO} = 1$  and 5%mol  $\text{CO}_2$

### S3. Kinetic modelling

The calculation of the fitting parameters of Table S4 was done using a sequential steps approach, in order to obtain convergence to the optimum solution. First, the fitting was only done at constant temperature, fitting only four parameters at each reaction temperature. At this point, the parameters with a significant dependence with temperature were identified:  $k_1$  and  $k_2$ . Estimations of the activation energies of  $k_1$  and  $k_2$  were done using Arrhenius equation. Finally, the fitting was carried out with all the

data (for the three temperatures) using the parameters and activation energies previously determined as guess values.  $k_4$  and  $K_{H_2O}$  did not show significant variations with the temperature.

The number of experiments were 19; with three dependent variables (conversion, DME selectivity and methanol selectivity), each experiment resulting in 57 data points, for obtaining six fitting parameters. In a second stage, additional experiments with other catalyst loadings were used to validate the model previously fitted (fig 6). This added another 19 experiments and, hence, 57 additional data points.

Table S4. Correlation coefficients of the adjusted variables in the modelling of the synthesis of dimethyl ether from syngas.

|                | $X_{CO}$ | $S_{DME}$ | $S_{CH_3OH}$ |
|----------------|----------|-----------|--------------|
| SSE            | 0.026    | 0.049     | 0.003        |
| R <sup>2</sup> | 0.94     | 0.92      | 0.75         |

### A-3 Study of the catalyst deactivation in the direct synthesis of dimethyl ether over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mechanical mixtures

Raquel Peláez<sup>a</sup>, Ewan Bryce<sup>a,b</sup>, Pablo Marín<sup>a</sup>, Salvador Ordóñez<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Faculty of Chemistry, Julián Clavería 8, Oviedo 33006, Asturias, SPAIN.

<sup>b</sup> Department of Chemical and Process Engineering, University of Strathclyde, 75 Montrose Street, Glasgow G11XJ, SCOTLAND.

\* Corresponding author: Salvador Ordóñez

Phone: 34-985 103 437, FAX: 34-985 103 434, e-mail: [sordonez@uniovi.es](mailto:sordonez@uniovi.es)

#### **Supplementary information**

Table S1. Physical properties of the catalysts used for direct synthesis of DME.

| Catalyst  | Shape       | D (mm) | L (mm) | $\rho$ (kg m <sup>-3</sup> ) |
|---|-------------|--------|--------|------------------------------|
| CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (METS-1) | Cylindrical | 5.0    | 4.8    | 2365                         |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | Cylindrical | 4.4    | 9.1    | 1066                         |

Table S2. Textural properties of the catalysts obtained by nitrogen physisorption.

|   |       | BET surface (m <sup>2</sup> /g) | Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g) | Pore (nm) | Size |
|---|-------|---------------------------------|----------------------------------|-----------|------|
| Cat 1: CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |       | 76.6                            | 0.257                            | 6.4       | 15.3 |
| Cat 2: $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |       | 239.9                           | 0.545                            | 6.4       |      |
| 70% wt. CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Fresh | 125.6                           | 0.343                            | 6.4       | 15.3 |
|   | Used  | 109.4                           | 0.315                            | 6.0       | 14.9 |
| 85% wt. CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Fresh | 101.1                           | 0.300                            | 6.4       | 15.3 |
|   | Used  | 96.4                            | 0.302                            | 6.1       | 14.9 |
| 92.5% wt. CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fresh | 88.9                            | 0.279                            | 6.4       | 15.3 |
|   | Used  | 84.5                            | 0.289                            | 6.0       | 15.2 |

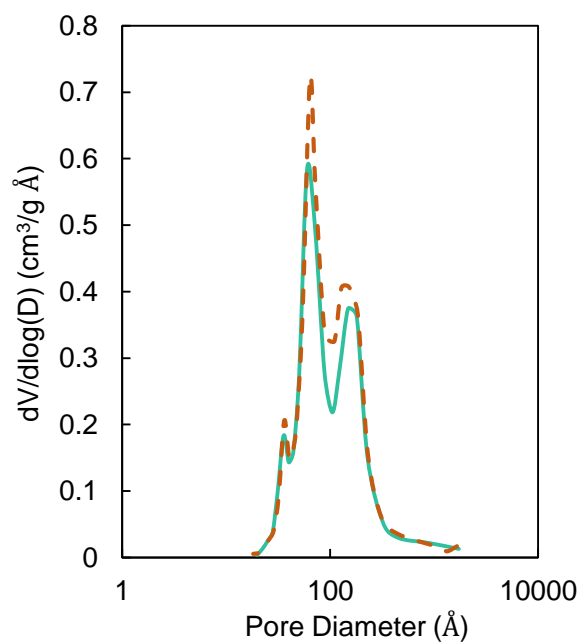


Figure S1. Pore distribution of the catalysts mixture (70% wt. fraction of  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), before (solid line) and after (dashed line) being used in the DME synthesis reaction.

## A-4 Synthesis of formaldehyde from dimethyl ether on alumina-supported molybdenum oxide catalyst

Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez\*

Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Faculty of Chemistry, Julián Clavería 8, 33006 Oviedo, Spain

\* Corresponding author: Salvador Ordóñez

Phone: 34-985 103 437, FAX: 34-985 103 434, e-mail: [sordonez@uniovi.es](mailto:sordonez@uniovi.es)

### Supplementary information

#### S1. Derivation of kinetic model

According to the proposal mechanism, the rate of HCHO formation is:

$$(-r_{DME}) = r_{HCHO}/2 = \frac{k_3}{2} [CH_3O^*][O^*]$$

From the first two quasi-equilibrium reactions, we can determine that:

$$K_1 = \frac{[M^* - O^* - CH_3OCH_3]}{[CH_3OCH_3][M^*][O^*]} \rightarrow [M^* - O^* - CH_3OCH_3] = K_1 [CH_3OCH_3][M^*][O^*]$$

$$K_2 = \frac{[CH_3O^*]^2}{[M^* - O^* - CH_3OCH_3]} = \frac{[CH_3O^*]^2}{K_1 [CH_3OCH_3][M^*][O^*]}$$

So that:

$$[CH_3O^*] = (K_2 K_1 [CH_3OCH_3][M^*][O^*])^{1/2}$$

Replacing this concentration in the rate equation:

$$(-r_{DME}) = \frac{k_3}{2} [CH_3O^*][O^*]$$

$$(-r_{DME}) = \frac{k_3}{2} (K_2 K_1 [CH_3OCH_3][M^*])^{1/2} [O^*]^{3/2}$$

Assuming that the break and formation of M-O bonds occurs at the same time, the concentration of M\* and O\* is the same during the reaction,  $[M^*] = [O^*]$ .

$$(-r_{DME}) = \frac{k_3}{2} (K_2 K_1)^{1/2} ([CH_3OCH_3])^{1/2} [O^*]^2$$

Taking into account that the total concentration of sites is constant:

$$C_t = [M^*] + [O^*] + [CH_3O^*] + [HO^*] + [*]$$

$$C_t = 2[O^*] + [CH_3O^*] + [HO^*] + [*]$$

From the equilibrium reactions it can be obtained that:

$$K_5 = \frac{[M^*][O^*][H_2O]}{[HO^*]^2} \rightarrow [{}^*OH] = \frac{[O^*][H_2O]^{1/2}}{K_5^{1/2}}$$

$$K_6 = \frac{[O^*]^2}{[{}^*]^2[O_2]} \rightarrow [{}^*] = \frac{[O^*]}{K_6^{1/2}[O_2]^{1/2}}$$

So that:

$$C_t = 2[O^*] + (K_2K_1[CH_3OCH_3])^{1/2}[O^*] + \left(\frac{[H_2O]}{K_4}\right)^{1/2}[O^*] + \left(\frac{1}{K_5[O_2]}\right)^{1/2}[O^*]$$

$$[O^*] = \frac{C_t}{2 + (K_2K_1[CH_3OCH_3])^{1/2} + \left(\frac{[H_2O]}{K_4}\right)^{1/2} + \left(\frac{1}{K_5[O_2]}\right)^{1/2}}$$

And the final rate expression corresponds with:

$$(-r_{DME}) = \frac{k_3}{2}(K_2K_1)^{1/2}([CH_3OCH_3])^{1/2} \left( \frac{C_t}{2 + (K_2K_1[CH_3OCH_3])^{1/2} + \left(\frac{[H_2O]}{K_4}\right)^{1/2} + \left(\frac{1}{K_5[O_2]}\right)^{1/2}} \right)^2$$

$$(-r_{DME}) = \frac{\frac{k_3}{2}(K_2K_1)^{1/2}C_t^2([CH_3OCH_3])^{1/2}}{\left(2 + (K_2K_1[CH_3OCH_3])^{1/2} + \left(\frac{[H_2O]}{K_4}\right)^{1/2} + \left(\frac{1}{K_5[O_2]}\right)^{1/2}\right)^2}$$

A negligible water amount was detected during the experiments, so its term can be discarded.

$$(-r_{DME}) = \frac{\frac{k_3}{2}(K_2K_1)^{1/2}C_t^2([CH_3OCH_3])^{1/2}}{\left(2 + (K_2K_1[CH_3OCH_3])^{1/2} + \left(\frac{1}{K_6[O_2]}\right)^{1/2}\right)^2}$$



## A-5 Synthesis of methylal from methanol and trioxane over acidic ion exchange resins

**Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez\***

Catalysis, Reactors and Control research group (CRC), Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Faculty of Chemistry, Julián Clavería 8, Oviedo 33006, Asturias, SPAIN

\* Corresponding author: Salvador Ordóñez

Phone: 34-985 103 437, FAX: 34-985 103 434, e-mail: [sordonez@uniovi.es](mailto:sordonez@uniovi.es)

### Supplementary information

#### **S1. Derivation of the kinetic models**

##### S1.1 Model 1: methylal formation as limiting step

In this case, the rate of the reaction is defined as:

$$r_{DMM} = k [HOCH_2OCH_3^*][CH_3OH^*]$$

From the equilibrium reactions:

$$K_1 = \frac{[HCHO^*]^3}{[triox][*]^3} \rightarrow [HCHO^*] = (K_1[triox][*]^3)^{1/3} = K_1^{1/3}[triox]^{1/3}[*]$$

$$K_2 = \frac{[CH_3OH^*]}{[CH_3OH][*]} \rightarrow [CH_3OH^*] = K_2[CH_3OH][*]$$

$$K_3 = \frac{[HOCH_2OCH_3^*][*]}{[CH_3OH^*][HCHO^*]} \rightarrow [HOCH_2OCH_3^*] = \frac{K_3[HCHO^*][CH_3OH^*]}{[*]}$$

$$K_4 = \frac{[CH_3OCH_2OCH_3][*]}{[CH_3OCH_2OCH_3^*]} \rightarrow [CH_3OCH_2OCH_3^*] = \frac{[CH_3OCH_2OCH_3][*]}{K_4}$$

$$K_5 = \frac{[H_2O][*]}{[H_2O^*]} \rightarrow [H_2O^*] = \frac{[H_2O][*]}{K_5}$$

Replacing:

$$r_{DMM} = k \frac{K_3[HCHO^*][CH_3OH^*]^2}{[*]} = k \frac{K_3 K_1^{1/3} [triox]^{1/3} [K_2[CH_3OH][*]]^2}{[*]}$$

$$r_{DMM} = k K_3 K_2^2 K_1^{1/3} [triox]^{1/3} [CH_3OH]^2 [*]^2 = k' [triox]^{1/3} [CH_3OH]^2 [*]^2$$

Considering the total fraction of sites and the equilibrium relationships:

$$1 = [HCHO^*] + [CH_3OH^*] + [HOCH_2OCH_3^*] + [CH_3OCH_2OCH_3^*] + [H_2O^*] + [*]$$

$$[*] = \frac{1}{1 + (K_1[triox])^{1/3} + K_2[MeOH] + K'[triox]^{1/3}[MeOH] + \frac{[DMM]}{K_4} + \frac{[H_2O]}{K_5}}$$

where:  $K' = K_3K_2K_1^{1/3}$

And the final rate expression corresponds with:

$$r_{DMM} = \frac{k'[triox]^{1/3}[MeOH]^2}{\left(1 + (K_1[triox])^{1/3} + K_2[MeOH] + K'[triox]^{1/3}[MeOH] + \frac{[DMM]}{K_4} + \frac{[H_2O]}{K_5}\right)^2}$$

### S1.2 Model 2: trioxane decomposition as limiting step

According to the proposal mechanism, the rate of DMM formation is:

$$r_{DMM} = k [triox][*]^3$$

where [\*] represents the fraction of free surface catalytic sites so compounds could be adsorbed on them.

Taking into account that the total fraction of sites is constant:

$$1 = [HCHO^*] + [CH_3OH^*] + [HOCH_2OCH_3^*] + [CH_3OCH_2OCH_3^*] + [H_2O^*] + [*]$$

From the equilibrium reactions it can be obtained that:

$$K_1 = \frac{[CH_3OH^*]}{[CH_3OH][*]} \rightarrow [CH_3OH^*] = K_1[CH_3OH][*]$$

$$K_2 = \frac{[HOCH_2OCH_3^*][*]}{[CH_3OH^*][HCHO^*]} \rightarrow [HCHO^*] = \frac{[HOCH_2OCH_3^*][*]}{K_2[CH_3OH^*]}$$

$$K_3 = \frac{[CH_3OCH_2OCH_3^*][H_2O^*]}{[HOCH_2OCH_3^*][CH_3OH^*]} \rightarrow [HOCH_2OCH_3^*] = \frac{[CH_3OCH_2OCH_3^*][H_2O^*]}{K_3[CH_3OH^*]}$$

$$K_4 = \frac{[CH_3OCH_2OCH_3][*]}{[CH_3OCH_2OCH_3^*]} \rightarrow [CH_3OCH_2OCH_3^*] = \frac{[CH_3OCH_2OCH_3][*]}{K_4}$$

$$K_5 = \frac{[H_2O][*]}{[H_2O^*]} \rightarrow [H_2O^*] = \frac{[H_2O][*]}{K_5}$$

So that:

$$[*] = \frac{1}{1 + \frac{[DMM][H_2O]}{K'[MeOH]^2} + K_1[MeOH] + \frac{[DMM][H_2O]}{K''[MeOH]} + \frac{[DMM]}{K_4} + \frac{[H_2O]}{K_5}}$$

where:  $K' = K_5K_4K_3K_2K_1^2$  and  $K'' = K_5K_4K_3K_1$

And the final rate expression corresponds with:

$$r_{DMM} = \frac{k [triox]}{\left(1 + \frac{[DMM][H_2O]}{K'[MeOH]^2} + K_1[MeOH] + \frac{[DMM][H_2O]}{K''[MeOH]} + \frac{[DMM]}{K_4} + \frac{[H_2O]}{K_5}\right)^3}$$

## S2. Mass transfer limitations

### S2.1 External mass transfer

External mass transfer has been evaluated according to Mears's criterion [1], which establishes that external mass transfer from the bulk gas phase to the catalyst surface can be neglected if:

$$\frac{(-r_A)'_{obs} \rho_b R n}{k_c C_{Ab}} < 0.15 \quad (S1)$$

where:

$(-r_A)'_{obs}$  = measured rate of reaction based on mass of catalyst, mol/(kg<sub>catalyst bed</sub> s)

$\rho_b$  = bulk density of catalyst bed, kg/m<sup>3</sup>

R = catalyst particle radius, m

n = reaction order

$k_c$  = mass transfer coefficient, m/s

$C_{Ab}$  = bulk reactant concentration, mol/m<sup>3</sup>

The mass transfer coefficient was calculated as function of the diffusion coefficient of reactant A in the medium B ( $D_{AB}$ , in m<sup>2</sup>/s), the Sherwood adimensional number (Sh) and the particle diameter ( $d_p$ , in m):

$$k_c = \frac{D_{AB} Sh}{d_p} \quad (S2)$$

for which the diffusion coefficient of reactant A in the medium B was determined based on the Wilke-Chang equation [2]:

$$D_{AB} = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{T (\varphi M_B)^{0.5}}{\mu V_A^{0.6}} \quad (S3)$$

where:

$D_{AB}$  = diffusivity of reactant A in B, cm<sup>2</sup>/s

T = temperature, K

$\varphi$  = associated parameter of solvent, 1.9 for methanol

$M_B$  = molar mass of the solvent, g/mol

$\mu$  = liquid viscosity, cP

$V_A$  = molecular volume of solute A under the boiling point, cm<sup>3</sup>/mol. Calculated according to the Tyn-Calus equation:  $V_A = 0.285 V_c^{1.048}$  ( $V_c$  is the critical volume of liquid, cm<sup>3</sup>/mol)

The Sherwood adimensional number was calculated with the Reynolds ( $Re$ ) and Schmidt ( $Sc$ ) adimensional numbers [1]:

$$Sh = 2 + 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3} \quad (S4)$$

$$Re = \frac{d_p \rho u}{\mu} \quad (S5)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (S6)$$

with:

$\rho$  = liquid density,  $\text{kg/m}^3$

$u$  = superficial liquid velocity through bed,  $\text{m/s}$

Other symbols are as described previously (expressed in SI units)

### S2.2. Internal mass transfer

Internal mass transfer was evaluated by means of the Thiele modulus ( $\phi$ ) and the effectiveness factor ( $\eta$ ) for a first order reaction and spherical particles [3]:

$$\phi = R \sqrt{\frac{k \rho_c}{D_{eff}}} \quad (S7)$$

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} (\phi \cosh \phi - 1) \quad (S8)$$

where:

$k$  = rate constant of the reaction based on the mass of catalyst,  $\text{m}^3/\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s}$

$\rho_c$  = catalyst particle density,  $\text{kg/m}^3$

$D_{eff}$  = effective diffusion coefficient of A in B,  $\text{m}^2/\text{s}$

The effective diffusion coefficient is calculated according to:

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{AB} \quad (S9)$$

with:

$\varepsilon$  = particle porosity (0.3 for this case)

$\tau$  = tortuosity factor (1.3 for this case [4])

### S3. Heat transfer limitations

#### S3.1 External heat transfer

Mears also proposed a criterion for external heat transfer evaluation [1]. Based on it, the bulk fluid temperature is the same as the temperature at the external surface of the pellet when:

$$\left| \frac{(-r_A)'_{obs} \rho_b R (-\Delta H_R) Ea}{h T^2 R_g} \right| < 0.15 \quad (\text{S10})$$

where:

$(-\Delta H_R)$  = heat of reaction, J/mol

$Ea$  = activation energy of the reaction, J/mol

$h$  = heat transfer coefficient, W/m<sup>2</sup> K

$R_g$  = gas constant, 8.314 J/mol K

and the other symbols of previous equations

The heat transfer coefficient was calculated as function of the thermal conductivity ( $\lambda$ , in W/m K), the Nusselt adimensional number ( $Nu$ ) and the particle diameter ( $d_p$ , in m). The Nusselt number can be determined as function of Reynolds ( $Re$ ) and Prandtl ( $Pr$ ) adimensional numbers. The equation for calculating the Reynolds number has been defined in the previous section. Regarding the Prandtl number, it is function of the characteristics of the liquid: heat capacity ( $C_p$ , in J/kg/K), viscosity and thermal conductivity.

$$h = \frac{\lambda Nu}{d_p} \quad (\text{S11})$$

$$Nu = 2 + 0.6Re^{1/2}Pr^{1/3} \quad (\text{S12})$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda} \quad (\text{S13})$$

### S3.2 Internal heat transfer

Internal heat transfer limitations were evaluated according to the next criterion [5]:

$$\left| \frac{D_{eff}(-\Delta H_R)C_{As}}{\lambda_{eff}T_s} \right| \frac{Ea}{R_g T_s} \eta \phi^2 < 0.05 \quad (S14)$$

$C_{As}$  = particle surface reactant concentration, mol/m<sup>3</sup>

$\lambda_{eff}$  = catalyst thermal conductivity, W/m K

$T_s$  = superficial temperature of the particle, K

and the other symbols of previous equations

### References

- [1] H.S. Fogler, Elements of chemical reaction engineering, 4th ed., Prentice Hall PTR, United States of America, 2006.
- [2] B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'connell, The properties of gases and liquids, Mcgraw-Hill, New York, 2001.
- [3] G.F. Froment, K.B. Bischoff, J. De Wilde, Chemical reactor analysis and design, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 2011.
- [4] A. Rehfinger, U. Hoffmann, Kinetics of methyl tertiary butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin—II. Macropore diffusion of methanol as rate-controlling step, Chemical Engineering Science 45 (1990) 1619-1626.
- [5] F. Dekker, A. Bliet, F. Kapteijn, J. Moulijn, Analysis of mass and heat transfer in transient experiments over heterogeneous catalysts, Chemical Engineering Science 50 (1995) 3573-3580.





## A-6 Poly(oxymethylene) dimethyl ethers synthesis from methylal and trioxane over acidic ion exchange resins

Raquel Peláez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez\*

Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Faculty of Chemistry, Julián Clavería 8, Oviedo 33006, Asturias, SPAIN

\* Corresponding author: Salvador Ordóñez

Phone: 34-985 103 437, FAX: 34-985 103 434, e-mail: [sordonez@uniovi.es](mailto:sordonez@uniovi.es)

### Supplementary information

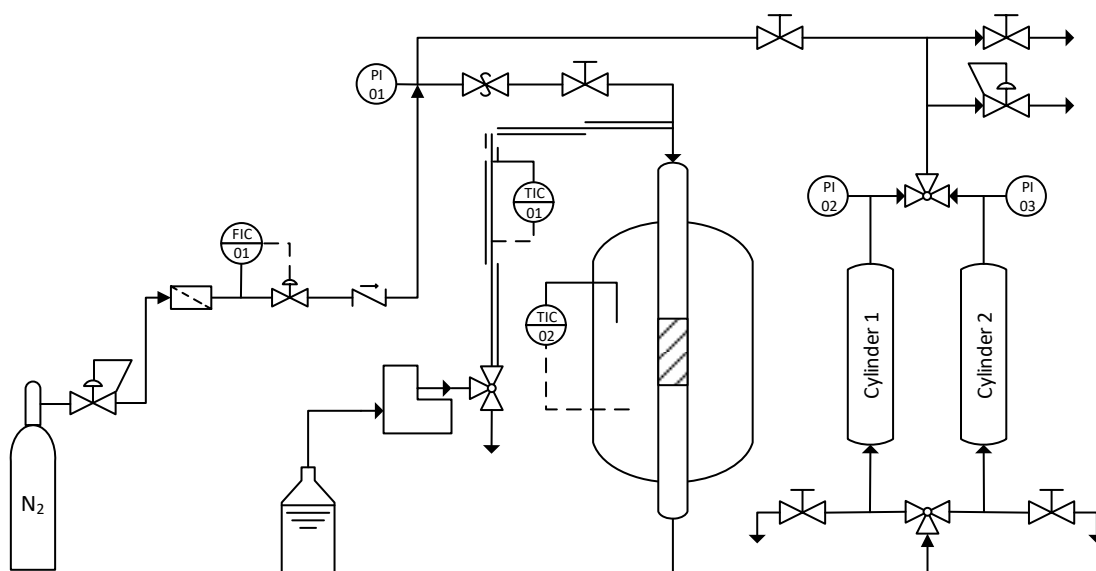
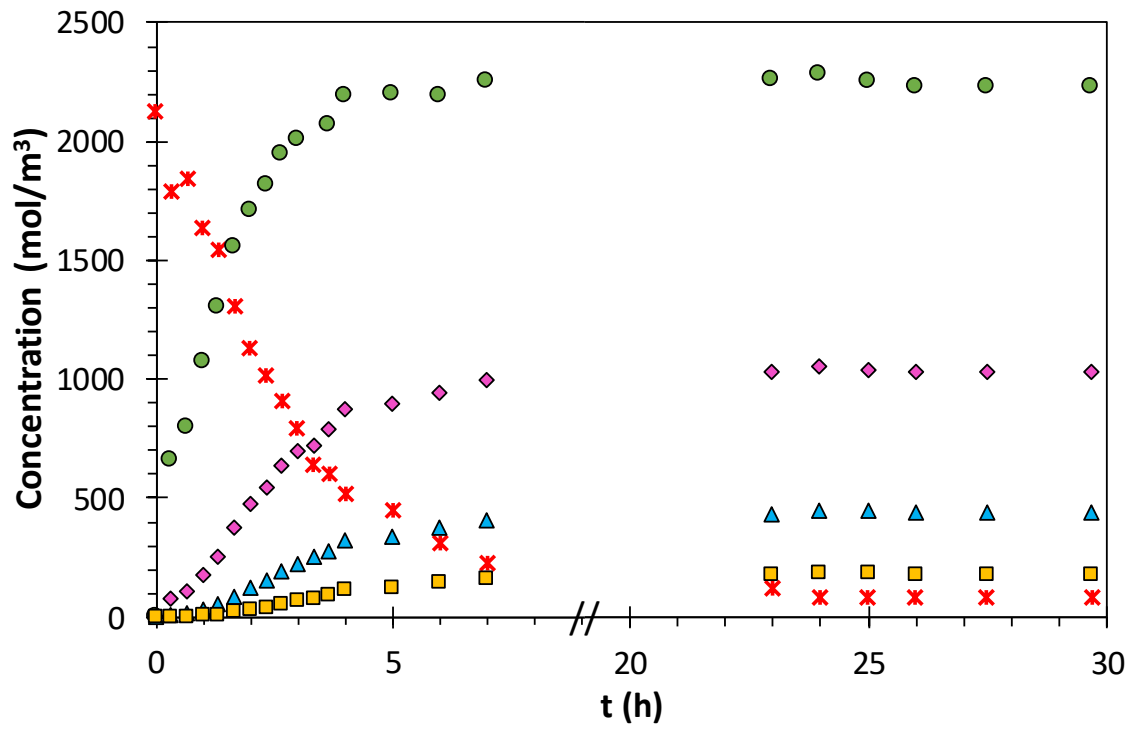
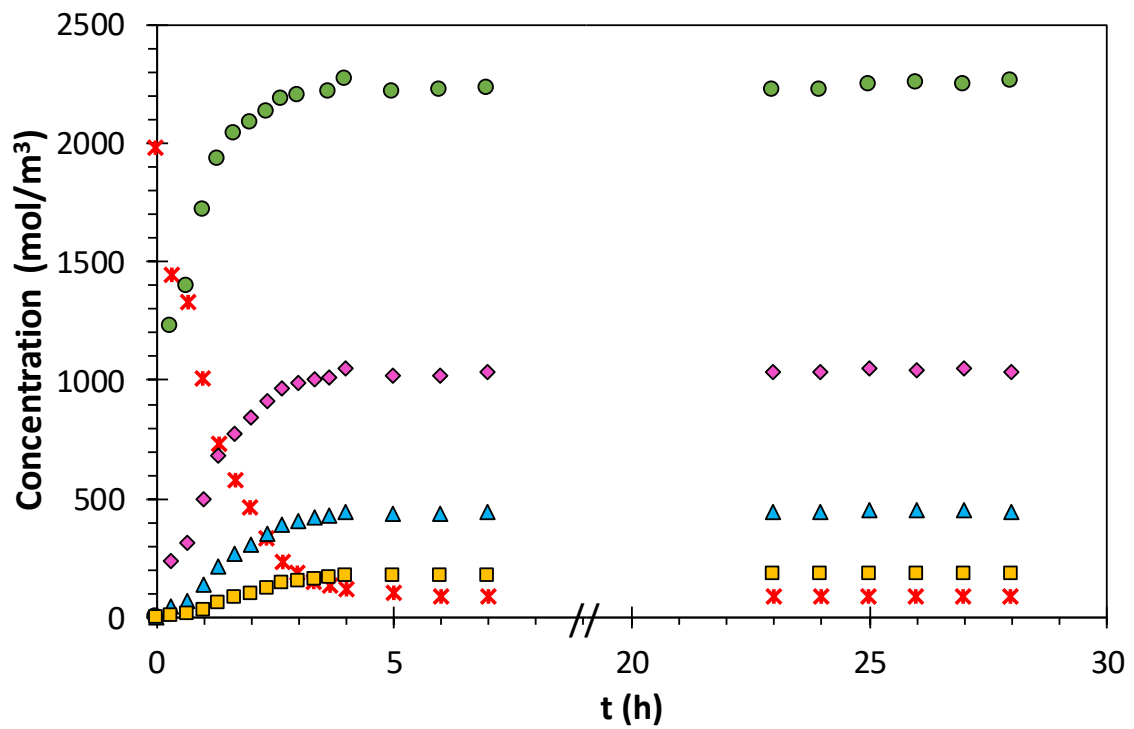


Figure S1. Flowsheet of the experimental device.

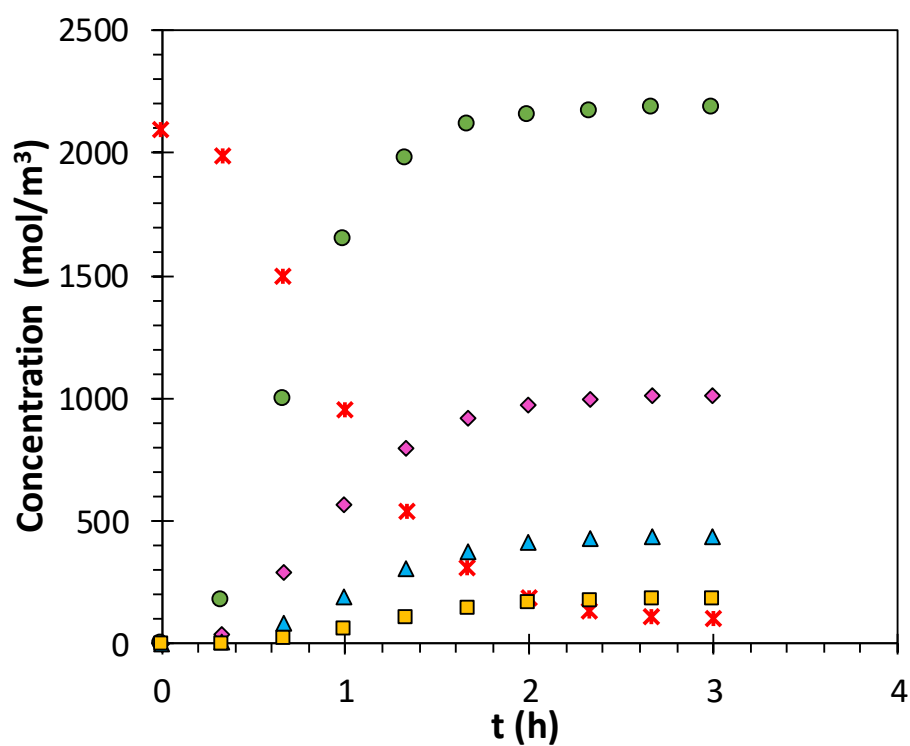
a)



b)



c)



d)

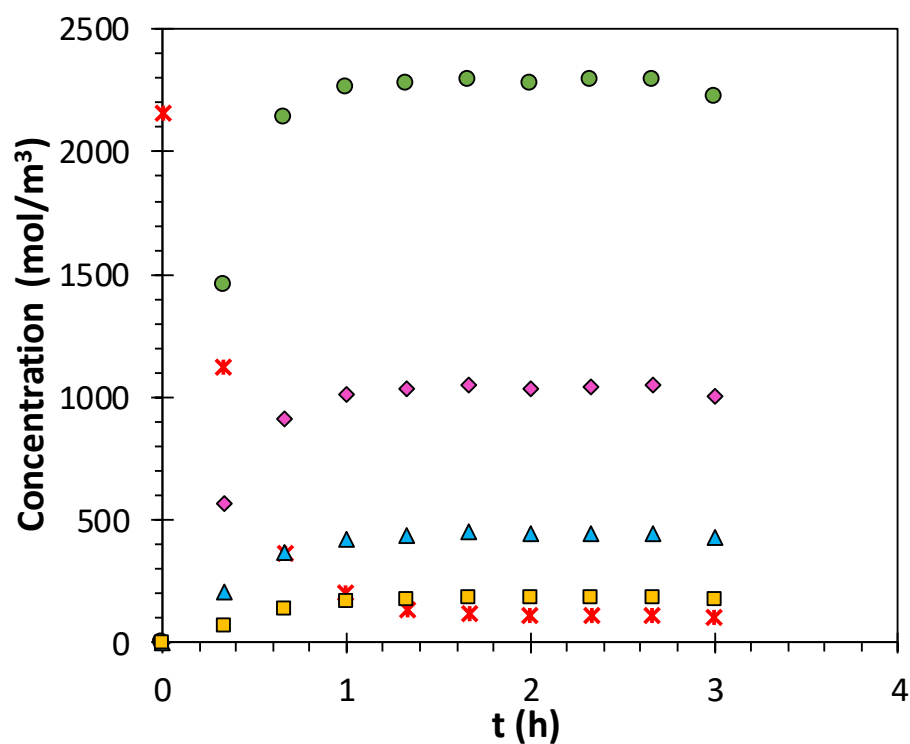


Figure S2. Concentration profiles with time for experiment in the batch reactor. Compounds: trioxane (x), POMDME<sub>2</sub> (●), POMDME<sub>3</sub> (◆), POMDME<sub>4</sub> (▲) and POMDME<sub>5</sub> (■). Operating conditions: trioxane feed concentration: 18.0% mol, 8.5 bar, 0.4 g of Amberlyst 15. a) 55°C, b) 60°C, c) 70°C, d) 90°C.