

## DE METANOL A GASOLINA

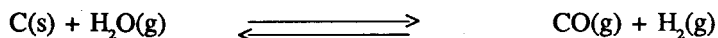
Galina Shevtsova de Vargas\* y Mario Castagnola

Los días contados del petróleo, su importancia en la economía mundial, la especulación a la que se presta, los conflictos que origina y la desigual repartición de sus yacimientos entre los diferentes países del mundo son motivos suficientes que impulsan a muchos investigadores a buscar nuevos productos que suplan los beneficios del llamado oro negro.

Sin lugar a dudas, uno de los principales dones del petróleo está en ser fuente de combustibles; de ahí que la síntesis de la gasolina es de suma importancia.

## PRODUCCION DE GASOLINA SINTETICA

Actualmente en Sudáfrica se produce gasolina sintética vía el proceso de Fischer-Tropsch. La materia prima es el carbón, el cual es transformado a gas de síntesis (una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) mediante la gasificación del carbón con vapor de agua:



---

\* Departamento de Ciencias, Sec. Química - PUCP

El gas de síntesis luego se contacta con la superficie de hierro metálico, depositado sobre la sílica (10% de Fe) y promovido con el potasio, a temperaturas alrededor de 500 K y presión 1 MPa, para producir una mezcla compleja de los hidrocarburos metano, etano, propano, butano, pentano y los correspondientes alquenos; los hidrocarburos  $C_6$ - $C_{10}$ , alifáticos y aromáticos; los productos oxigenados metanol, etanol, y los alcoholes superiores; el aceite pesado y las ceras [1].

La condensación del CO con el  $H_2$  fue descubierta por Fischer y Tropsch en 1925 y, ya que Alemania carece de yacimientos de petróleo propios, este proceso ha tenido mucha importancia para la producción del combustible de motores a partir del carbón, sobre todo en los años de la Segunda Guerra Mundial [2]. Dado que el CO y el  $H_2$  se obtenían a partir del carbón, la mezcla de los hidrocarburos líquidos sintéticos ha sido llamada Kogazin (de Kohle-Gas-Benzin) y la fracción correspondiente a la gasolina - Sintin.

Actualmente se produce gasolina sintética a partir del carbón en Sudáfrica, en las plantas cerca de Johannesburgo, pues esta zona del país dispone de los yacimientos de carbón más baratos del mundo, a la vez que los precios del petróleo son altos debido a la carestía del petróleo propio y la lejanía de esta región del mar. La planta Sasol produce combustible líquido sintético del orden de  $10^{10}$  kg por año [1].

Hace 15 años, la Mobil Corp. desarrolló un proceso innovador para la producción de gasolina sintética a partir del metanol [3]. En el proceso Mobil, el metano (o carbón) es convertido primero en gas de síntesis, el cual es luego transformado en metanol mediante un proceso catalítico, y finalmente el metanol es condensado en presencia del catalizador HZSM-5 a los hidrocarburos alifáticos y aromáticos del rango de ebullición de la gasolina. El catalizador HZSM-5 es una zeolita sintética, donde SM son las iniciales de Socony Mobil (parte del nombre de la corporación Mobil en ese tiempo) que ha desarrollado el catalizador.

El proceso implica las reacciones que ocurren en la secuencia siguiente: el metanol se convierte en dimetiléter y en olefinas de bajo peso molecular, estas últimas se oligomerizan o se alquilan con el metanol y finalmente se deshidrociclan a los hidrocarburos aromáticos o se hidrogenan a los hidrocarburos alifáticos, de rango de ebullición de la gasolina, con alta calidad antidetonante.

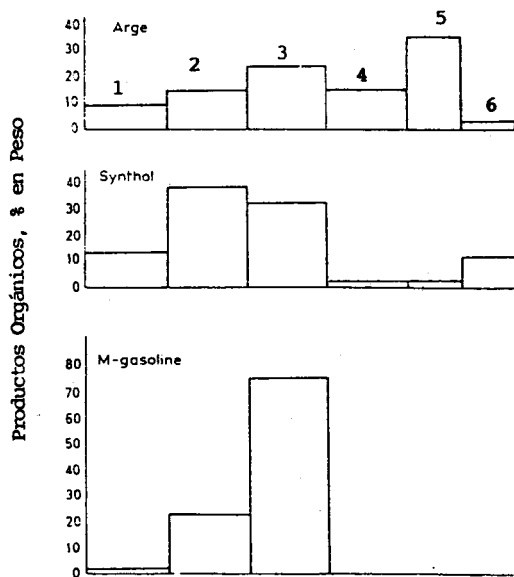


Las condiciones típicas del proceso: 370°C, 1 LHSV y baja presión.

El proceso es conocido bajo la denominación de proceso MTG (Methanol To Gasoline) y la gasolina que produce se conoce como gasolina-M.

A nivel comercial se explota en Nueva Zelanda, donde la planta en Motonui genera la producción de 14500 barriles por día (o más de  $0,5 \times 10^9$  L.año<sup>-1</sup>) de gasolina de alta calidad, a partir del gas natural [1].

El proceso-MTG se diferencia de los de Fischer-Tropsch principalmente en que produce sólo gasolina (Fig.1)



**Fig. 1.** Distribución general típica de los productos que se originan en las plantas de Fischer-Tropsch (Arge y Synthol), y en la planta de la gasolina-M. 1.-Metano; 2.-Productos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; 3.-Gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>); 4.-Combustible Diesel; 5.-Aceites pesados y ceras, y 6.-Productos oxigenados [1].

Comparando con otras zeolitas ácidas usadas como catalizadores, la HZSM-5 conduce a altos rendimientos en isoparafinas ( $C_7$ ) y aromáticos ( $C_6$ - $C_9$ ) y muestra alta resistencia a la formación de coque. La zeolita HZSM-5 tiene poros de tamaño mediano, lo que es esencial para este proceso. Las zeolitas con poros de diámetro pequeño no producen hidrocarburos aromáticos, y además, requieren condiciones de operación muy drásticas, debido a la lentitud de la difusión. Las zeolitas con los poros grandes producen hidrocarburos aromáticos pesados ( $>C_{10}$ ) y se desactivan muy rápidamente debido a que estos hidrocarburos son los precursores del coque[3].

## DE METANO A METANOL

Cuando se trata del uso de materia prima de bajo costo, que puede ser obtenida de una variedad de fuentes, como carbón, madera, gas natural, biomasa entre otras, la conversión del metanol en los hidrocarburos de la gasolina adquiere una importancia considerable.

El metano siempre ha sido una materia prima atractiva y de bajo costo en aquellas regiones del mundo donde el gas natural (90% molar metano) es abundante y accesible.

Principalmente utilizado como combustible, el metano es también fuente importante de metanol. El carbono para el metanol lo proporciona el metano cuando éste es convertido, primero en gas de síntesis, vía el reformado con vapor de agua sobre un catalizador de níquel depositado sobre alúmina y promovido con óxidos de magnesio y cromo.

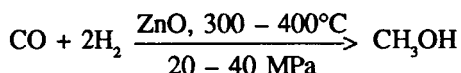
La reacción es altamente endotérmica:



A pesar que a 500-600°C es ya activo el catalizador, la termodinámica exige temperaturas más altas y el proceso se lleva a cabo a temperaturas de por lo menos 750-850°C con exceso de vapor de agua para elevar el grado de conversión. En la industria se explota este proceso desde los años 30 [2].

Asimismo, la conversión del gas de síntesis a metanol requiere grandes cantidades de energía y complicadas etapas de ingeniería.

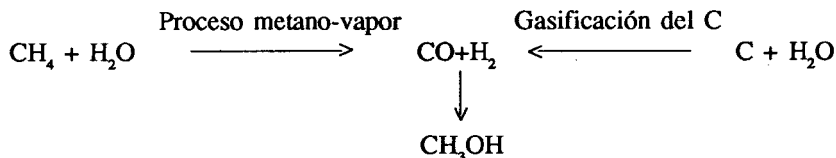
Fischer y Tropsch descubrieron el metanol entre los productos oxigenados que resultan de la reacción entre el CO y H<sub>2</sub> en presencia de los óxidos de algunos metales como catalizadores. Continuando estos trabajos, en 1924 Patat estableció que sobre el óxido de Zn el metanol se obtiene con un alto rendimiento, y desde los años 40 en diversos países se viene produciendo el metanol a escala industrial usando este catalizador con algunas variaciones. Es de gran relevancia la transformación del gas de síntesis en metanol pues éste es uno de los productos más importantes en la síntesis orgánica en general, y en particular, en la síntesis de combustible:



Actualmente, los catalizadores de ZnO son promovidos con los óxidos de Mn, Fe, Cu y Cr.

La reacción es muy exotérmica y las temperaturas bajas deberían favorecer el desplazamiento del equilibrio hacia el metanol, pero la reacción transcurre muy lentamente y no existe un catalizador que acelere la reacción a bajas temperaturas; los catalizadores ZnO y ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestran actividad sólo a 300-400°C, cuando la constante de equilibrio es muy pequeña. Este problema se supera aumentando la presión, lo que favorece el incremento del grado de conversión de equilibrio debido a la disminución del volumen de la mezcla gaseosa, tal como se observa en la estequiometría de la reacción. El metanol se condensa, se separa y los gases se reciclan.

En los Estados Unidos el metanol se obtiene a partir del gas natural (proceso metano-vapor); en Alemania se obtiene mediante la gasificación del carbón:



Debido a la gran demanda de energía y a la compleja tecnología requerida para estos procesos, es evidente que la transformación directa del metano en metanol sería bastante ventajosa.

## INVESTIGACION DEL MECANISMO DE TRANSFORMACION DEL METANOL A HIDROCARBUROS

La obtención de los hidrocarburos a partir del metanol cuenta con casi un siglo de investigación. La primera experiencia de este tipo fue realizada por Le Bel y Green, que observaron la formación de hidrocarburos saturados en fase gaseosa tras el goteo de metanol sobre cloruro de zinc caliente [4].

En los años 50, Grosse profundizó este estudio al reportar los mismos resultados, esta vez especificando las condiciones, siendo la temperatura entre 400 y 425°C y la presión entre 1000 y 2500 psi.

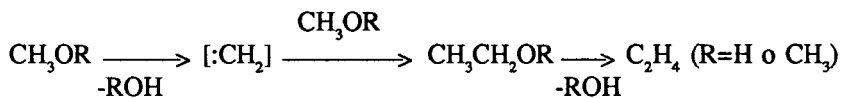
En 1978, Kim publicó los resultados con yoduro y bromuro de zinc y a condiciones menos severas (200°C, 200 psi), descubriendo que estas sales de zinc eran más efectivas que el cloruro debido a la suavidad de las condiciones de reacción y a su singular selectividad [5]. La reacción produjo hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub> ramificados con alto contenido de 2,2,3-trimetilbutano (triptano) sobre el yoduro de zinc, casi un 50%, porcentaje muy por encima de cualquier otro producto que no superó el 4%.

El autor sugirió que la reacción se desarrolla mediante la deshidratación monomolecular del metanol, seguida de una condensación y cuyo intermediario parece ser un carbeno acomplexado a la sal de zinc de forma similar al compuesto organocínquico de Simmons-Smith, el yoduro de yodometilénzinc, ICH<sub>2</sub>ZnI.

Sin embargo, esta hipótesis no explica la formación de los hidrocarburos ramificados, la alta selectividad en la formación del triptano, ni el papel de las sales de zinc.

En 1974, Pearson sintetizó hidrocarburos a partir de una mezcla equimolar de metanol y pentóxido de fósforo a 190°C y sugirió que el primer enlace carbono-carbono se daba mediante un ion carbonio pentacoordinado como intermediario a través de la inserción de un carbeno en el enlace carbono-hidrógeno [4].

En 1977, Chang y Silvestry, estudiando un nuevo proceso catalítico de la conversión del metanol a los hidrocarburos del rango de ebullición de la gasolina sobre la zeolita HZSM-5, propusieron el mecanismo del tipo carbeno para explicar la formación del primer enlace C-C [6]:



La implicancia del dimetiléter en este mecanismo se debe a que su formación se observa en presencia de cualquier catalizador ácido y se explica a través de la deshidratación bimolecular del metanol.

Entonces surgió la interrogante de si el dimetiléter sería el intermediario de la reacción. Los estudios de la variación de la composición de la mezcla reaccionante en función del tiempo de contacto confirmaron esta suposición (Fig. 2).

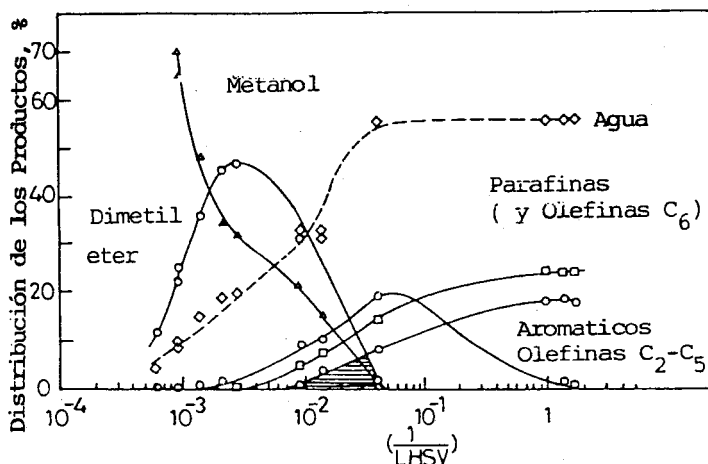
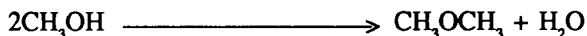


Fig. 2 Composición de la mezcla reaccionante (% en peso) versus el tiempo de contacto<sup>1</sup> en la conversión del metanol sobre HZSM-5 a 644 K. [1,3,6]

El dimetiléter aparece sólo a cortos tiempos de contacto y su contenido pasa por un máximo, indicando que se trata de una especie intermediaria primaria. Su aparición no es sorprendente, puesto que muchos sólidos ácidos,

1 Tiempo de contacto se define como el inverso de la velocidad volumétrica, 1/LHSV. (LHSV = Velocidad del paso de la unidad de volumen del reaccionante líquido por la unidad de volumen del catalizador por hora)

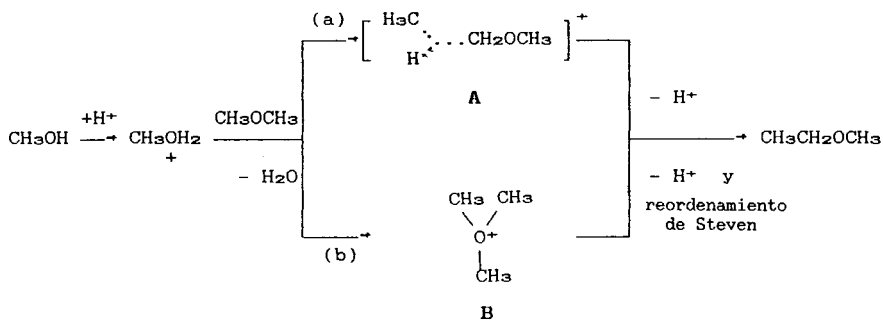
incluyendo la sílica-alúmina y las formas ácidas de la alúmina tienen la habilidad de catalizar la deshidratación bimolecular del metanol:



Los siguientes productos que aparecen con el incremento del tiempo de contacto son las olefinas inferiores y su contenido en la mezcla reaccionante pasa por un máximo, indicándose como posibles intermediarios en la conversión del dimetiléter (y/o metanol) a los productos finales.

Se conoce la habilidad de los sólidos ácidos para catalizar la oligomerización y ciclación de las olefinas, pero ¿cómo se explica la formación de las olefinas inferiores a partir del dimetiléter o metanol?, es decir, ¿cuáles son las etapas elementales que son responsables de la creación de los primeros enlaces C-C?

Al comienzo de la década de los años 80, además del mecanismo de carbeno propuesto por Chang y Silvestry, muchos investigadores sugerían los mecanismos representados a continuación [4]:



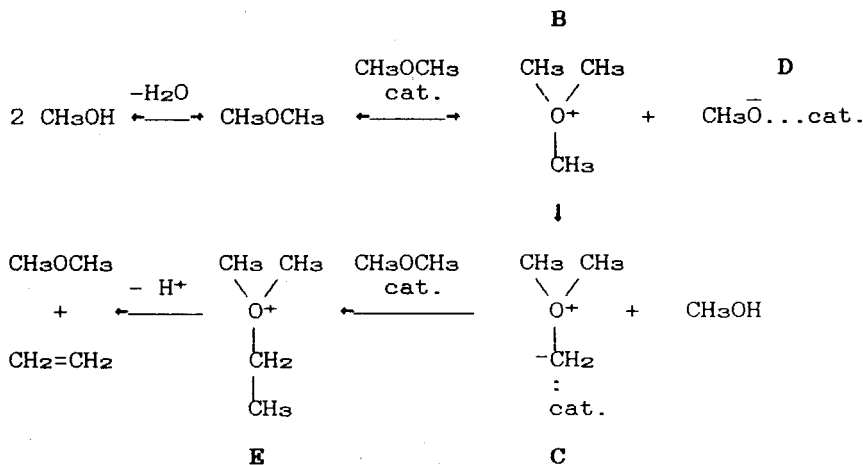
Aquí de nuevo se acepta que el dimetiléter se forma mediante la deshidratación bimolecular del metanol, inducida por un catalizador ácido. Luego, el ataque al carbono del dimetiléter por el catión metilo incipiente



produce un carbocatión pentacoordinado (A), que mediante la pérdida de un protón se transforma en el metiletiléter (ruta a). Alternativamente, cabría la posibilidad del ataque al oxígeno (ruta b), con la formación del ion oxonio (B), que mediante la deprotonación y el reordenamiento de Steven de la ilida resultante (no indicada en el esquema), forma el metiletiléter. El metiletiléter luego elimina una molécula de metanol, generando el etileno.

Olah y colaboradores [4] restan importancia a la formación de un primer enlace C-C vía el mecanismo del carbeno (Chang y Silvestry), dado que la deshidratación monomolecular de metanol a metileno, o la formación del metileno a partir de dimetiléter son reacciones altamente desfavorables, en el sentido energético. Así mismo, les parece improbable que la formación inicial del enlace C-C se deba al carbocatión pentacoordinado (ruta a) como intermediario, puesto que difícilmente el catión metilo incipiente tendría preferencia por el ataque al enlace C-H del dimetiléter en lugar del ataque al oxígeno que tiene pares de electrones no enlazantes.

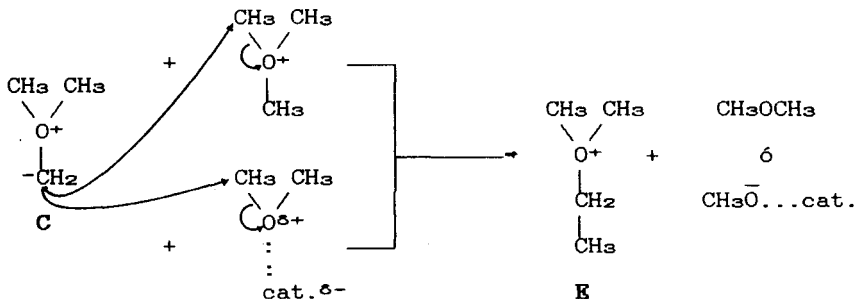
Basándose en sus estudios de la transformación de metanol sobre un catalizador bifuncional ácido-base —constituído por un óxido de metal de transición, como el óxido de tungsteno ( $WO_3$ ) soportado sobre alúmina, que producía etileno, propileno, y los hidrocarburos saturados inferiores, etano y propano— Olah sugiere el siguiente mecanismo para explicar la formación del primer enlace C-C:



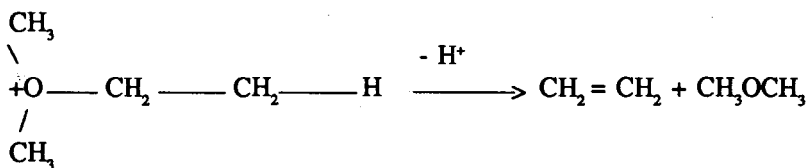
La primera etapa sigue siendo la formación del dimetiléter y a continuación ocurre la transmetilación del dimetiléter, catalizada por los sitios ácidos deficientes en electrones del catalizador, generándose el ion trimetiloxonio (B), que en los sitios básicos del catalizador se deprotona para formar la ilida metilendimetiloxonio (C), quimisorbida sobre la superficie del catalizador. Simultáneamente, la especie metoxi quimisorbida (D) al protonarse genera metanol, que reingresa a este ciclo de condensación catalítica.

El camino de la evolución posterior de la ilida metilendimetiloxonio (C) ha sido elucidado mediante la marcación isotópica con  $^{13}\text{C}$ . Sin entrar en detalles de la discusión de los resultados de estos experimentos, Olah concluyó que debe ocurrir la alquilación intermolecular de la ilida con el dimetiléter (o metanol) y no el reordenamiento intramolecular de Steven.

El agente metilante podría ser el ion trimetiloxonio o el dimetiléter, activado mediante su coordinación con los sitios ácidos de Lewis del catalizador:



El producto de metilación, el ion etildimetiloxonio (E), se somete fácilmente a la deprotonación vía eliminación- $\beta$ , produciendo etileno y el dimetiléter que luego reingresa al ciclo de condensación:



De este modo, el etileno constituye el producto primario de reacción, que posteriormente podría transformarse en los hidrocarburos mayores vía metilación y/o reacciones de oligomerización.

Los autores sugieren que el mecanismo de la etapa crucial de conversión  $\text{C}_1 - \text{C}_2$  que ellos propusieron para el caso del catalizador  $\text{WO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ , podría tener lugar también en presencia de la zeolita, con la única diferencia en la evolución del etileno a hidrocarburos mayores, controlada por la selectividad geométrica, que brinda la uniformidad de los poros y las cavidades de la zeolita.

El estudio de la interacción del metanol y del dimetiléter con la zeolita ácida HZSM-5 tiene una evidente importancia dentro de la compleja química asociada a la conversión del metanol en gasolina sobre este catalizador. En particular, la elucidación del mecanismo mediante el cual se forman los primeros enlaces carbono-carbono a partir del metanol o del dimetiléter, requiere de un conocimiento detallado de las especies absorbidas sobre la superficie de la zeolita.

Forester y Howe [7] han realizado estudios in situ sobre la interacción de metanol y dimetiléter con la HZSM-5 mediante la técnica de FTIR en 1987 con el objetivo particular de identificar las especies inicialmente formadas cuando el metanol o el dimetiléter se contactan con el catalizador fresco. Mediante el uso de una celda IR in situ, que funciona como un microreactor de pulso, pudieron correlacionar los espectros IR así obtenidos con la estructura de las especies quimisorbidas.

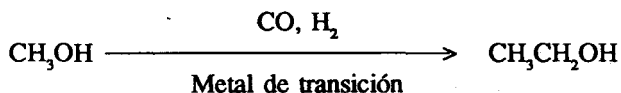
Estos investigadores identificaron las especies responsables por las bandas de absorción a 2980, 2868 y 1450  $\text{cm}^{-1}$  como las especies metoxi supuestamente localizadas en los sitios ácidos de la superficie interna de la zeolita, formadas tanto a partir de metanol como de dimetiléter, con la diferencia que en el último caso el proceso requiere una menor energía de activación:





Un estudio con técnicas de simulación por computadora unido a cálculos mecano-cuánticos con el propósito de profundizar los conocimientos del comportamiento del metanol en la adsorción sobre la zeolita ZSM-5, fue reportado por Vetrivel en 1989 [8]. Su trabajo confirma los sitios ácidos de Brønsted como los sitios activos, pero sólo para la adsorción inicial del metanol, momento en el cual interactúan el oxígeno del metanol con el grupo oxhidrilo de la ZSM-5. Se hicieron cálculos para ver si el protón del esqueleto de la zeolita podría ser transferido al metanol. Según el resultado obtenido la reacción sería energéticamente desfavorable. En cambio, la molécula inicialmente adsorbida optimiza su configuración en un estado de mínima energía, donde ocurriría la ruptura del enlace C-H para formar la especie  $[\text{CH}_2\text{OH}]$ , altamente reactiva, que luego se disocia para dar el radical  $:\text{CH}_2$ , precursor del eteno.

Los científicos de la Universidad de Cambridge [9] aplicaron la técnica del Angulo Mágico Giratorio de RMN (MAS-NMR) de  $^{13}\text{C}$  de estado sólido para el estudio de las especies presentes en fase adsorbida sobre la HZSM-5, tratada con el metanol a diferentes temperaturas. En este estudio se halló que a  $250^\circ\text{C}$  se forma CO y que su concentración decrece a mayores temperaturas, precisamente cuando se forman los primeros hidrocarburos. Este resultado hizo suponer que el CO es un intermediario, subsecuente a la formación del dimetiléter pero antecedente a la formación de los hidrocarburos. El papel del CO en la síntesis de los hidrocarburos no está claro aún, sin embargo, si impurezas de metales de transición estuvieran presentes en la zeolita, sería muy probable que suceda la hidrocarbonilación del metanol para dar etanol:

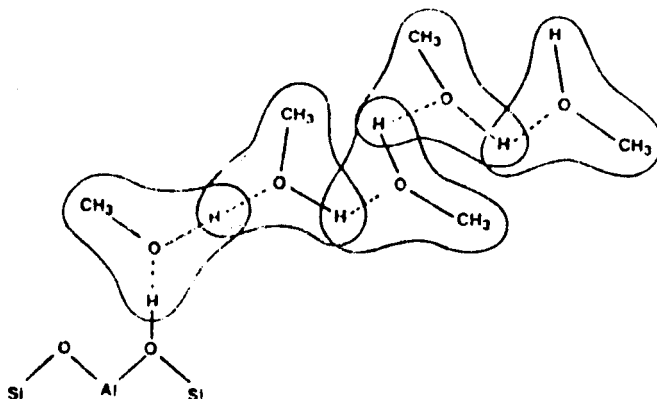


La subsecuente deshidratación del etanol daría el eteno.

De hecho, cuando se hizo el tratamiento de intercambio iónico de la HZSM-5 con  $\text{Fe}^{3+}$ , el etileno fue el alqueno principal a  $300^\circ\text{C}$ .

Hace un año los mismos investigadores publicaron los resultados de los estudios realizados con  $^1\text{H}$ -MAS-NMR [10]. Ellos propusieron un mecanismo nuevo para la adsorción del metanol sobre la HZSM-5. Sus datos indican

que la relación entre el número de moléculas de metanol y el número de sitios ácidos de Brønsted no es 1:1, como se creía, sino 6:1. Además todos los protones hidroxílicos están desprotegidos en el mismo grado, independientemente de si están enlazados con los sitios de Brønsted o no. Se ha sugerido la formación de cúmulos de moléculas de metanol del tipo siguiente:



Las moléculas de metanol polimerizan vía enlaces de hidrógeno a una molécula central de metanol que forma un enlace del mismo tipo con la zeolita.

Evidentemente, ésta es una propiedad muy importante de la H-ZSM-5 en la activación inicial del metanol para la deshidratación.

## CONCLUSION

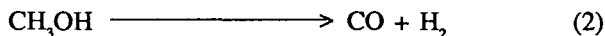
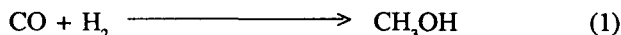
Ciertamente, el descubrimiento tanto del catalizador ZSM-5 así como de las otras zeolitas relacionadas y sus aplicaciones en la transformación del metanol en gasolina por Mobil Corp. han sido parte de los avances más importantes en catálisis en la década pasada.

Sin embargo, en la actualidad y para los próximos años, estas tecnologías no parecen ser competitivas en la mayoría de países del mundo con las tecnologías existentes, basadas en el petróleo.

El costo de convertir el metanol en gasolina es de 5 a 10 centavos de dólar por galón. El costo total de la gasolina, a partir del carbón, es de 50 centavos de dólar más por galón que el de la gasolina obtenida del petróleo [11].

No obstante, de descubrirse nuevas fuentes de metano que permitan una reducción en su precio, y, a su vez, esto se acople al desarrollo de tecnologías de bajo costo para la oxidación del metano a metanol, la situación cambiaría de manera dramática y revolucionaria. En tal escenario, la materia prima predominante para la obtención del metanol sería el metano y ya no el carbón [12].

Es por eso que uno de los retos principales en catálisis es descubrir una oxidación directa y selectiva del metano a metanol. Si un catalizador fuese encontrado para este proceso, esto podría traer implicancias de largo alcance. No sólo sustituiría la síntesis del metanol a partir del gas de síntesis (ecuación 1) mediante un proceso termodinámicamente desfavorable con un bajo grado de conversión, que se practica en el presente, sino, por el contrario, permitiría obtener el gas de síntesis vía disociación del metanol (ecuación 2) en vez de la reformación endotérmica del metano con vapor de agua (ecuación 3) :



El gas de síntesis es una materia prima muy valiosa para la síntesis de los aldehídos, alcoholes y otras clases de compuestos orgánicos.

Recientemente han aparecido resultados que señalan un avance hacia la oxidación selectiva del metano a metanol [13], aunque puede haber un largo camino hasta su uso práctico. Sólo entonces, la producción de la gasolina a partir del metanol, que ahora se practica comercialmente en Nueva Zelanda, se hará competitiva para muchas regiones del mundo.

Por otro lado, la determinación de la naturaleza exacta de las etapas elementales que se desarrollan durante la transformación del metanol a gasolina, permitirá la modificación del catalizador HZSM-5 existente o el desarrollo de un catalizador nuevo que sería el óptimo en la síntesis de la gasolina de mejor calidad y de más bajo costo.



## BIBLIOGRAFIA

1. Campbell, I.(1988) **Catalisis at Surfaces**. Chapman and Hall.
2. Goldstein, R. (1958) **The Petroleum Chemical Industry**. E. & F.N. SPON.
3. Subhash Bathia (1990) **Zeolite Catalysis: Principle and Applications**. CRC. Press.
4. Olah, G.(1984) *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2143.
5. Kim, L. (1978) *J. Org. Chem.*, **43**, 3432.
6. Chang, C., Silvestri, A. (1977) *J. Catal.*, **47**, 249.
7. Forester, T., Howe, R. (1987) *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5076.
8. Vetrivel, R., Catlow, C. (1989) *J. Phys. Chem.*, **93**, 4594.
9. Anderson, M., Klinowski, J. (1990) *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 10.
10. Anderson, M., Barrie, P., Klinowski J. (1991) *J. Phys. Chem.*, **95**, 235.
11. Chem. Eng.News, (1978), **58**, 5, 26.
12. Kiyosh, O. (1990) **Future opportunities in Catalitic and Separation Technology**. Elsevier, pp. 105.
13. Tomigava, H., Oshima, Y., *ibid*, pp. 213.