

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL
2023/2024

Catalizadores heterogéneos para la obtención de BioDME.

Christian Jesús González Sánchez

Tutores:

Laura Díaz Rodríguez
Douglas J. Escalante Ayala



**Escuela Superior
de Ingeniería y Tecnología**
Universidad de La Laguna

Índice

Resumen.	1
Abstract.	2
1. Introducción.	3
1.1. Situación energética actual y antecedentes.	4
1.2. Biocombustibles y su importancia frente al cambio climático.	5
1.3. Importancia de los catalizadores.	6
1.4. Metanol y DME.	9
1.5. Métodos de obtención.	9
1.5.1. Metanol.	9
1.4.2. DME.	13
1.4.2.1. Producción de DME en una etapa.	15
1.4.2.2. Producción de DME en dos etapas.	15
2. Objetivos.	16
3. Metodología.	16
4. Catalizadores empleados en la producción de DME.	17
4.1. En una etapa	18
4.1.1. CZA/H-ZSM5.	18
4.1.2. CZZA/H-ZSM5.	20
4.1.3. Pd-IO₂/H-ZSM5.	22
4.1.4. CZA/γ-Al₂O₃.	23
4.1.5. CZA/STA.	24
4.2. En dos etapas	25
4.2.1 Obtención de metanol.	26
4.2.1.1. CZA.	26
4.2.1.2. CuO/ZrO₂.	27
4.2.1.3. CuO/SiO₂.	29
4.2.1.4. CuO/ZnO/ZrO₂.	30
4.2.1.5. ZnO/ZrO₂.	31
4.2.1.6. Pd/In₂O₃.	32
4.2.2 Obtención de DME.	34

4.2.2.1. γ-Al₂O₃.....	35
4.2.2.2. H-ZSM5.....	36
4.2.2.3. Zeolitas tipo FER.....	37
4.2.2.4. Caolinita modificada.	39
4.3. Propuesta de un catalizador.....	40
5. Conclusiones.....	41
6. Conclusions.	42
7. Referencias.	45

Resumen.

El dimetiléter (DME) es un gas no tóxico en condiciones normales, que puede ser licuado a 6 bares de presión y que presenta propiedades similares a los gases licuados del petróleo (GLP). Cuando se quema no produce gases de efecto invernadero como NO_x y SO_x. Por otra parte, tiene un gran potencial como combustible, ya que posee un índice de cetano mayor que el diésel convencional. Actualmente se utiliza como propelente en los aerosoles, para controlar la combustión en gasolinas y gasóleos, como fuente energética en cocinas y calefacción y se está imponiendo su uso como carburante sustituyendo al diésel convencional y a los GLP.

El DME puede ser producido a partir de CO₂ o gas de síntesis por hidrogenación mediante dos rutas catalíticas diferentes. La primera ruta es un proceso en dos etapas: en la primera etapa del proceso, el metanol se sintetiza a partir de CO₂ o gas de síntesis con un catalizador con carácter hidrogenante y en la segunda etapa, el metanol se deshidrata para formar DME en un catalizador ácido. La segunda ruta consiste en un proceso de una sola etapa en la que el CO₂ o gas de síntesis se convierte directamente en DME usando un catalizador bifuncional (carácter hidrogenante y carácter ácido).

El objetivo de este TFG es realizar una revisión bibliográfica de los catalizadores heterogéneos existentes para la producción de biodimetiléter (BioDME), obtenido a partir de CO₂, mediante la ruta en una y dos etapas. Se analizarán las condiciones de reacción en todos los casos y se discutirá cuáles son los catalizadores más adecuados para la producción de este biocombustible. Además, se propondrán nuevos catalizadores que podrían ser útiles para este tipo de reacciones.

Abstract.

Dimethyl ether (DME) is a non-toxic gas under normal conditions, which can be liquefied at 6 bars of pressure and which has properties similar to liquefied petroleum gases (LPG). When burned, it does not produce greenhouse gases such as NO_x and SO_x. On the other hand, it has great potential as a fuel, since it has a higher cetane index than conventional diesel. It is currently used as a propellant in aerosols, to control combustion in gasoline and diesel fuels, as an energy source in kitchens and heating, and its use as a fuel is becoming more popular, replacing conventional diesel and LPG.

DME can be produced from CO₂ or synthesis gas by hydrogenation using two different catalytic routes. The first route is a two-stage process: in the first stage of the process, methanol is synthesized from CO₂ or synthesis gas with a hydrogenating catalyst and in the second stage, methanol is dehydrated to form DME in an acid catalyst. The second route consists of a single-stage process in which CO₂ or synthesis gas is directly converted into DME using a bifunctional catalyst (hydrogenating and acidic character).

The objective of this thesis is to do a bibliographic review of the existing heterogeneous catalysts to produce biodimethyl ether (BioDME) from CO₂, in one and two-stage routes. The reaction conditions in all cases will be analyzed and the most suitable catalysts for the production of this biofuel will be discussed. In addition, new catalysts or combinations that could be useful for this type of reactions will be proposed.

1. Introducción.

Uno de los principales problemas medioambientales a nivel mundial, agravado en gran medida por la creciente demanda energética y de transporte, es la cantidad de dióxido de carbono (CO₂) presente en la atmósfera, sustancia que es responsable en gran medida del efecto invernadero y que promueve el cambio climático. Desde finales del siglo XVIII la producción de gases de efecto invernadero se disparó debido a la gran demanda energética que supuso la revolución industrial y la transición de las fuentes de energía convencionales al carbón o el fuel, que a su vez también dio paso más tarde a los combustibles fósiles derivados del petróleo. A esto se le suma la continua deforestación y la demanda energética y de medios de transporte de una población que no hace más que aumentar (Nunes et al., 2023). Actualmente existe numerosas vías de investigación que se centran en el desarrollo de nuevas tecnologías y procesos no solo para captar, sino también en aprovechar el CO₂, ya sea proveniente de fuentes de energía basadas en combustibles fósiles, la actividad industrial o fuentes de energía renovables.

Sin embargo, existen una serie de inconvenientes que retrasan el avance de las investigaciones. Para comenzar, en el aspecto económico es necesario incentivar el apoyo por parte de gobiernos y demás entidades para aumentar los fondos destinados a la investigación, desarrollo e implementación de estos procesos. A esto se le suma la viabilidad técnica, aún insuficiente para convertir los procesos de aprovechamiento y captación de CO₂ en opciones competitivas frente a las fuentes de energía convencionales. Además de las anteriormente mencionadas, está también la barrera administrativa, con políticas y normativas poco flexibles que entorpecen el avance de las investigaciones. Tras ésta se encuentra la barrera comercial, dado que no existe un mercado para los procesos de aprovechamiento del CO₂ o para los productos que se puedan obtener de esta sustancia, los cuales pueden incentivar a solucionar los problemas administrativos, y que además implica un problema a la hora de recuperar la inversión que se pueda realizar para el avance técnico en este campo (Dubey et al., 2022).

A pesar de estas dificultades, estudios apuntan a que el uso de métodos para la captación y almacenamiento de CO₂ a escala mundial podría llegar a mitigar las emisiones en un 70% para 2050, con resultados aún más prometedores a largo plazo (Dubey et al., 2022; Shirmohammadi et al, 2020).

1.1. Situación energética actual y antecedentes.

La época actual está marcada por un desarrollo industrial y social que avanza a pasos agigantados, lo cual implica una demanda cada vez mayor de energía, lo que a su vez conlleva la producción de gases de efecto invernadero y otros residuos que promueven la aceleración del cambio climático y sus efectos en nuestro entorno, que cada vez más son más evidentes y difíciles de ignorar. Este hecho ha despertado la necesidad de investigar nuevas fuentes de energía, más limpias y renovables, que puedan sustituir las fuentes que aún a día de hoy siguen siendo ampliamente utilizadas.

A pesar de que estas nuevas fuentes de energía han sido extensamente estudiadas y potenciadas en los últimos años, se sigue investigando y desarrollando biocombustibles que sean capaces de competir en cuestión de rendimiento energético y costes con los combustibles fósiles. Desde finales del siglo pasado, la lucha contra el cambio climático se ha centrado en la creación y aprobación de protocolos y normativas de carácter global cuya finalidad es disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera, tales como el Acuerdo de París de 2016 (Glanemann et al., 2020), o el Protocolo de Kioto de 1997 (Rosado Anastacio et al., 2018). Gracias a estas acciones, gobiernos de diversos países y estados miembros de la UE tomaron medidas respecto a las emisiones y la eficiencia energética, que han conseguido mitigar lo que sin duda habría sido un cambio descontrolado en las condiciones ambientales del planeta, con consecuencias catastróficas.

Sin embargo, la disminución de las emisiones derivadas de la actividad humana e industrial ha dejado de ser suficiente para revertir los efectos del cambio climático. Ha

surgido la necesidad de garantizar la producción de energía limpia que además sea capaz de contribuir al desarrollo sostenible de la sociedad. Es en este punto es donde destaca la importancia del estudio y desarrollo de las fuentes de energía limpias y renovables que sean capaces de suplir las necesidades tanto de la población (energía de consumo, transporte, etc) como de la industria. Existen diversas ramas de investigación que se centran en solucionar esta necesidad, siendo una de las más prometedoras la rama de investigación de biocombustibles, llamados así por obtenerse de fuentes renovables con bajo impacto sobre el medio ambiente (B. Batidzirai et al., 2012).

1.2. Biocombustibles y su importancia frente al cambio climático.

La presencia del CO_2 es esencial para regular la vida en nuestro planeta, provocando, junto a otros gases como el NH_3 , H_2O y CH_4 , el efecto invernadero. Este fenómeno hace que la temperatura sea la adecuada para que puedan ocurrir los procesos biológicos que dan lugar a la vida. Sin embargo, la producción en exceso de CO_2 o cualquier otro gas de efecto invernadero en cantidades que el medio y la biomasa no son capaces de asimilar, provoca, entre otros fenómenos adversos, el aumento de la temperatura global y favorece el cambio climático. Por lo tanto, la combustión de sustancias de origen fósil reintroduce carbono al ambiente, el cual fue depositado y almacenado hace millones de años, y que por tanto no se encuentra presente en el proceso natural conocido como “el ciclo del carbono” (DeCicco et al., 2018), el cual se ilustra en la Figura 1. En el caso de los biocombustibles, al ser obtenido a partir de materia orgánica, el carbono presente en su composición ha sido asimilado recientemente, y no supone una modificación drástica para el ciclo natural del carbono entre la atmósfera y la biosfera.

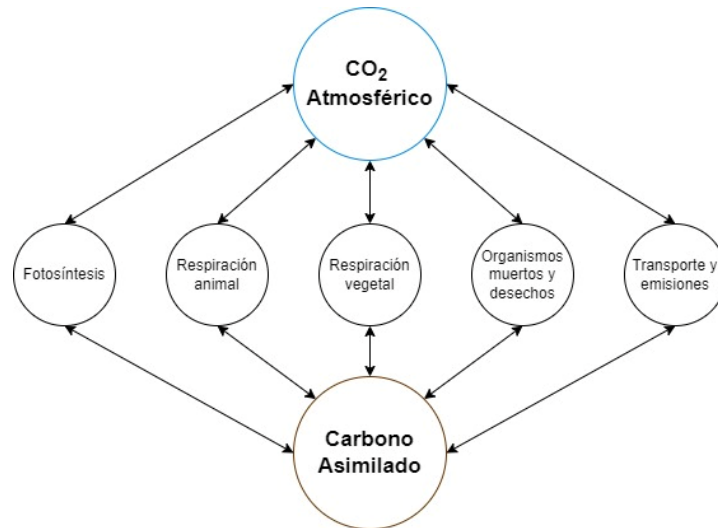


Figura 1. Representación del ciclo del carbono.

Otro factor importante que resalta aún más el papel de los biocombustibles en la lucha contra el cambio climático es la baja emisión de sustancias nocivas para el medio ambiente como los NO_x y SO_x (Alsultan et al., 2012). Estos compuestos se encuentran presentes en los gases procedentes de la combustión de sustancias de origen fósil y son responsables de fenómenos ambientales adversos tales como la lluvia ácida, provocando además daños a estructuras y edificios, así como la esterilización de suelos o contaminación de embalses. Estas sustancias pueden además interferir en la formación del ozono troposférico, al igual que lo hacen los clorofluorocarbonos (CFC), fomentando la aparición de “agujeros” en la capa de ozono. Además, son sustancias tóxicas para los seres vivos que pueden llegar a causar afecciones respiratorias y metabólicas si la exposición a estos es prolongada o en concentraciones elevadas (Barnes et al., 2022).

1.3. Importancia de los catalizadores.

Los catalizadores son sustancias que presentan la capacidad de influenciar el resultado de una reacción química, modificando la velocidad de dicha reacción sin llegar a desaparecer en el proceso. La forma en la que actúa un catalizador es aumentando o disminuyendo la energía de activación de la propia reacción para acelerar una reacción deseada (o incluso ralentizar reacciones no deseadas), lo cual permite obtener una

mayor cantidad del producto deseado, o que la reacción ocurra a temperaturas más bajas. En la Figura 2 se representa de forma gráfica el comportamiento de un catalizador y cómo influye en la reducción de la energía de activación de una reacción química. Se puede apreciar cómo el catalizador proporciona una ruta alternativa con una menor barrera energética, facilitando así la conversión de reactivos a productos de manera más eficiente y rápida. Los perfiles de energía comparados demuestran la disminución significativa en la energía de activación cuando se emplea el catalizador.

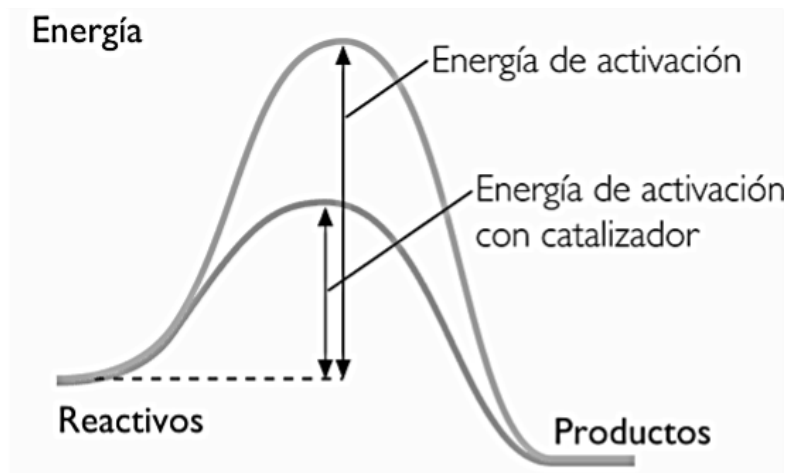


Figura 2. Influencia del catalizador en la energía de activación de una reacción.

Existe una inmensa variedad de catalizadores, y una manera general de clasificarlos es en función del estado de agregación en el que se encuentra el catalizador y los reactivos de la reacción. De esta manera, pueden ser clasificados como homogéneos cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en el mismo estado (por lo general en soluciones líquidas), o heterogéneos cuando el catalizador se encuentra en una fase diferente a los reactivos (como es el caso de sólidos que catalizan reacciones en fase gaseosa o líquida).

Los catalizadores son sustancias indispensables en una gran variedad de procesos industriales y ambientales. Sus propiedades para mejorar la eficiencia o la selectividad de determinadas reacciones químicas y su posible rol en la lucha contra el cambio climático hace evidente el papel crucial que juegan en la evolución y el desarrollo

sostenible de la sociedad (Wang et al., 2018). Al disminuir la energía que es necesario aportar a la reacción para que esta pueda tener lugar, permiten que las reacciones químicas se lleven a cabo a temperaturas y presiones más bajas. Esto implica que el consumo de energía y los costes de operación para una reacción que por sí sola pueden ser muy elevados, se ven disminuidos de forma notable. De este modo no solo se puede llegar a disminuir el consumo y aumentar la eficiencia energética de un sistema, sino además conseguir que un determinado proceso se vuelva viable técnica y económicamente (Chen et al., 2023). Por esto, los catalizadores han demostrado ser esenciales en innumerables procesos industriales, como la producción de plásticos, compuestos químicos, combustibles, productos farmacéuticos y alimentos. Un claro ejemplo es la síntesis del amoníaco a través del proceso Haber-Bosch, ampliamente empleado en la producción de fertilizantes y una posible fuente de energía, en el cual se emplea un catalizador de hierro (Kyriakou et al., 2020).

En el contexto del cambio climático, los catalizadores han demostrado, en las últimas décadas, ser cruciales para el desarrollo de sistemas que no sólo reduzcan las emisiones de gases de efecto invernadero, sino que además permitan el aprovechamiento de los mismos. Tal es el caso de los sistemas para reducir las emisiones de los vehículos de combustión interna, responsables de un considerable porcentaje de la emisión de gases de efecto invernadero. Estos sistemas están provistos de elementos catalíticos que transforman gases nocivos de escape como el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los hidrocarburos producto de una combustión incompleta, en sustancias menos perjudiciales como dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno (N₂) y agua (H₂O) (Zhang et al., 2018).

Actualmente las vías de investigación se centran en el estudio y desarrollo de procesos tales como el de captación y transformación del CO₂, en los que se emplean catalizadores (por lo general Cu/ZnO/Al₂O₃) cuya finalidad es aumentar la producción de compuestos de interés energético e industrial (Liu et al., 2018).

1.4. Metanol y DME.

El metanol y el DME (dimetil éter) son hidrocarburos de gran interés, tanto por sus propiedades físico químicas, como por sus aplicaciones en la industria. Ambas sustancias pueden obtenerse a partir de fuentes comunes, por ejemplo, compuestos más simples como el metano. Sin embargo, difieren tanto estructuralmente como en sus propiedades (Jawaid et al., 2023), ya que son compuestos polivalentes con innumerables aplicaciones. Entre todas ellas resalta el hecho de que ambos compuestos pueden ser empleados en la producción de energía, y pueden ser obtenidos de fuentes respetuosas con el medio ambiente, resaltando su versatilidad y relevancia en la búsqueda de soluciones más sostenibles y eficientes.

1.5. Métodos de obtención.

Aparte de las vías de obtención convencionales, el metanol y el DME pueden ser obtenidos de forma sostenible y respetuosa con el medio ambiente, minimizando el impacto de las actividades humanas sobre el entorno natural. Ambos compuestos pueden ser obtenidos a partir de moléculas más simples, existiendo incluso la posibilidad de obtener DME a partir de la deshidratación del metanol.

1.5.1. Metanol.

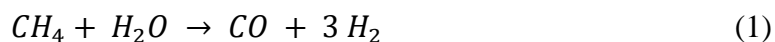
El metanol, de fórmula química $\text{CH}_3\text{-OH}$ (fórmula molecular CH_4O) es un hidrocarburo ligero, líquido en condiciones normales, incoloro, altamente inflamable y nocivo para la salud, que suele ser empleado como disolvente, anticongelante y como combustible. Otro aspecto destacable del metanol es que puede ser producido de manera sostenible, y de esta manera ser empleado como combustible con bajo impacto medioambiental. Adicionalmente, es un compuesto polivalente, con aplicaciones energéticas e industriales, y su contribución a la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles lo ha convertido en un compuesto de interés de estudio (Liu et al., 2018). Para ilustrar las características del metanol, en la Tabla 1 se recogen algunas de sus propiedades:

Propiedad	Valor	Unidad
Masa molar	32,04	g/mol
Densidad	0,787	g/ml
Temperatura de ebullición	64	°C
Temperatura de congelación	-97,68	°C
Presión crítica	78,5	atm
Temperatura crítica	240	°C
Volumen crítico	118	ml/mol
$\Delta H^{\circ}f$ (líquido)	-239,03	kJ/mol
ΔH° combustión	0,707	kJ/mol
Temperatura de ignición	470	°C

Tabla 1. Propiedades generales del metanol.

Entre los métodos convencionales para la obtención de metanol se encuentran la rectificación de gas natural y la gasificación del carbón, procesos cuyos impactos ambientales son elevados:

- Reformado de gas natural: este método es el más habitual para la obtención de metanol de uso industrial y consiste en una primera etapa de reformado con vapor, en el que se calienta el gas mezclado con agua a altas temperaturas, en presencia de un catalizador con capacidad reductora para producir gas de síntesis, una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno molecular (H₂) según la reacción 1 (Liu et al, 2018):



Posteriormente, el gas de síntesis, en presencia de un catalizador con potencial reductor (como pueden ser los catalizadores convencionales de tipo

Cu/ZnO/Al₂O₃, o también mezclas de óxidos como MnO_x/m-Co₃O₄, In₂O₃/ZrO₂ y ZnO–ZrO) en condiciones de altas presiones y temperaturas, provoca la reacción entre el monóxido de carbono y el hidrógeno para obtener metanol (Liu et al, 2018):



Debido a la acción de catalizador, se consigue aumentar la producción y obtener una mayor cantidad de metanol que al llevar a cabo la reacción en ausencia de un agente catalítico.

- Gasificación de carbón: en este proceso se calienta carbón (de origen vegetal o fósil) en presencia de un agente gasificante, como pueden ser el vapor de agua o el oxígeno, para producir gas de síntesis. Las principales reacciones que tienen lugar y que son relevantes para la producción de gas de síntesis son las reacciones de la 3 a la 9 (Oh et al, 2018):

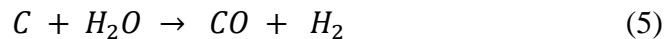
- Combustión del coque:



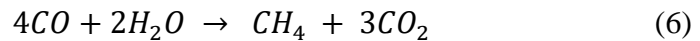
- Oxidación parcial del coque:



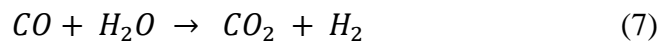
- Agua-gas:



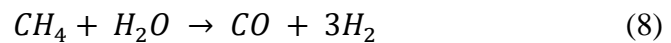
- Metanización:



- Desplazamiento agua-gas:



- Reformado de metano:



- Reacción de Boudouard:



La mezcla de gases resultante, predominantemente CO₂ y H₂, se somete posteriormente al mismo proceso que se emplea en el reformado del gas natural para la obtención de metanol.

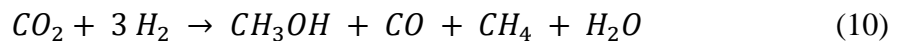
Sin embargo, es posible obtener biometanol de diversas fuentes, tales como biomasa, residuos agrícolas o forestales, residuos urbanos, etc, e incluso a partir de CO₂ (Harris et al., 2021):

- Obtención de biometanol a partir de biomasa: este proceso comienza con la obtención de gas de síntesis mediante la gasificación de materia orgánica. Esta operación se lleva a cabo a través de un proceso similar al que se realiza en la gasificación del carbón, pero con la diferencia de que se emplea biomasa en vez de carbón, en presencia de vapor de agua o oxígeno como agente gasificante. La mezcla de gases resultante se convierte posteriormente en metanol, mediante el mismo proceso de conversión catalítica utilizado en la obtención de metanol a partir de gas natural y en la gasificación del carbón (Holmgren et al, 2012).
- Obtención de biometanol a partir de dióxido de carbono: este método se basa en la captura de CO₂, tanto de fuentes industriales o de la atmósfera, para posteriormente convertirlo en gas de síntesis utilizando hidrógeno molecular.

El reto inicial es obtener el CO₂ que servirá como materia prima. Desde inicios de la década pasada ya se comenzaron a desarrollar tecnologías para la captación de CO₂, como pueden ser métodos de adsorción y absorción del CO₂ generado en plantas e industrias (Yu, et al., 2012). Pero estas técnicas no son aplicables a las fuentes de emisiones móviles, tales como los vehículos terrestres, aéreos o marítimos, por lo que las investigaciones se centran cada vez más en la captación directa de la atmósfera (Fasihi et al., 2019). En la actualidad existen

sistemas que han demostrado tener una gran capacidad de producción de CO₂, como puede ser el sistema combinado de hidróxido potásico (KOH) y de hidróxido cálcico (CaCO₃), junto con un reactor catalítico (Keith et al., 2018).

Independientemente de la procedencia del CO₂, este es sometido a una reacción de hidrogenación (tratado con H₂) para ser transformado en metanol y agua. Este proceso se realiza en presencia de un catalizador (predominantemente Cu/ZnO/Al₂O₃, que podrían llegar a ser sustituidos por nuevos materiales que aún se están desarrollando como el Cu/Zn soportado sobre AlFu sobre un soporte orgánico-metálico) según la siguiente reacción (Duma et al., 2022):



Este método presenta una doble ventaja frente al resto, puesto que por un lado se obtiene un combustible a partir de una fuente gratuita y renovable como es el aire, y por otro lado se está eliminando de la atmósfera una sustancia que es responsable del cambio climático y el calentamiento global, que puede ser almacenada en forma de metanol o transformada en otras sustancias de interés industrial.

La diversidad de vías de obtención demuestra la versatilidad en la producción de metanol, permitiendo su obtención tanto de recursos fósiles como renovables, y contribuyendo potencialmente a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero y a la economía circular al tomar desechos y convertirlos en energía.

1.4.2. DME.

El dimetil éter (DME), con fórmula química CH₃-O-CH₃ (C₂H₆O), es un compuesto versátil con múltiples aplicaciones industriales y energéticas, comúnmente utilizado como propelente en aerosoles, puesto que no es ni tóxico ni cancerígeno. También conocido como éter dimetílico, su potencial como combustible limpio y eficiente lo

convierte en una opción atractiva en la búsqueda de alternativas más sostenibles a los combustibles fósiles. Tiene propiedades similares a los denominados GLP (gases licuados del petróleo) como puede ser su índice elevado de cetanos, diferenciándose de los mismos en su baja producción de NO_x y en que el DME puede ser obtenido de manera sostenible y respetuosa con el medio ambiente (Catizzone et al., 2017). A continuación, se recogen algunas de las propiedades características de este compuesto:

Propiedad	Valor	Unidad
Masa molar	46,07	g/mol
Densidad	0,655	g/ml
Temperatura de ebullición	-24,84	°C
Temperatura de congelación	-141,49	°C
Presión crítica	52,6	atm
Temperatura crítica	127	°C
Volumen crítico	623,57	ml/mol
$\Delta H^{\circ}f$ (líquido)	-184,1	kJ/mol
ΔH° combustión	-1328,4	kJ/mol
Temperatura de ignición	350	°C

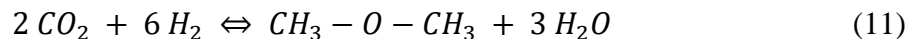
Tabla 2. Propiedades generales del DME.

Esta sustancia se produce comúnmente por la deshidratación del metanol, pero puede ser obtenida de manera directa (en una etapa) mediante un proceso catalítico a partir de CO₂, proveniente de gas de síntesis o por métodos de captación de CO₂ atmosférico. Ambos procesos tienen sus ventajas e inconvenientes, como por ejemplo la disponibilidad de materias primas (Giuliano et al., 2021).

1.4.2.1. Producción de DME en una etapa.

La principal ventaja que presenta la obtención de DME por vía catalítica (proceso directo) es que se evita las limitaciones del equilibrio químico de la reacción de obtención de metanol, puesto que este se convierte de forma rápida en un producto (Giuliano et al., 2021). Al sustraer un producto de forma constante, el equilibrio de la reacción se desplaza hacia la formación de productos, aumentando la cantidad de metanol disponible para su deshidratación, y por tanto la cantidad de DME (Krim et al., 2023).

El DME es producido comúnmente por vía catalítica, proceso que implica la conversión del CO_2 en metanol por medio de un agente reductor, seguido inmediatamente de un proceso de deshidratación en presencia de una sustancia con carácter ácido, según la reacción (Krim et al., 2023):

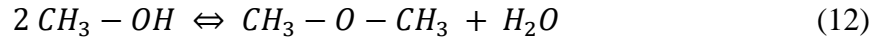


Para que esta reacción tenga lugar, es necesario entonces un catalizador bifuncional que tenga a la vez las capacidades de un agente reductor y de un sólido de carácter ácido.

1.4.2.2. Producción de DME en dos etapas.

Esta vía de producción de DME implica dos procesos separados, por un lado la obtención de metanol y posteriormente su conversión a DME mediante la deshidratación del mismo. La obtención de DME en dos etapas es la más estudiada a escala industrial y la que obtiene buenos ratios de producción (Al-Rabiah et al., 2022). El metanol puede ser obtenido de diversas formas como ya se ha enunciado anteriormente, y al igual que la obtención de DME, ambos procesos son llevados a cabo en presencia de un catalizador que permite conseguir una producción adecuada del compuesto deseado.

La síntesis de DME a partir de metanol tiene lugar de acuerdo con la siguiente reacción (Al-Rabiah et al., 2022):



Al ser una reacción de equilibrio, la producción está limitada por la naturaleza de la propia reacción, por lo que es necesario tomar medidas para aumentar la producción de DME. Esta reacción es altamente exotérmica, por lo que temperaturas elevadas favorecen la reacción inversa en la que el DME se consume, pero al realizarse a temperaturas bajas se obtiene una velocidad de reacción más reducida. Es necesario entonces la presencia de un catalizador de carácter ácido que presente alta selectividad hacia la reacción directa.

2. Objetivos.

El objetivo de este trabajo fin de grado es realizar una revisión bibliográfica de los catalizadores heterogéneos existentes que se emplean en la producción de biodimetiléter (BioDME), obtenido a partir de CO₂ proveniente de biomasa. Se estudiarán los catalizadores empleados en las rutas en una y dos etapas. Se analizarán las condiciones de reacción y la selectividad del proceso hacia el producto deseado en todos los casos, con el fin de realizar una comparación que permita discernir cuáles son los catalizadores más adecuados para la producción de este biocombustible. Además, se realizará una propuesta de nuevos catalizadores, o combinaciones de los mismos, que podrían ser útiles para este tipo de reacciones.

3. Metodología.

Este trabajo ha sido realizado mediante la búsqueda, recopilación y análisis de material bibliográfico y artículos científicos, haciendo uso de bases de datos y buscadores como Google Scholar y Punto Q, así como en webs dedicadas a la recopilación de

documentos y publicaciones científicas como Sciencedirect, Royal Society of Chemistry, MDPI o Scopus, entre los meses de febrero de 2024 y julio de 2024.

Se incluyen artículos y publicaciones científicas de acceso gratuito, en inglés y español, publicados en los últimos 5 años, enfocándose especialmente en aquellos cuyo objeto de estudio son las propiedades y usos de catalizadores para la obtención de DME.

Se utilizaron en el periodo de investigación las siguientes palabras claves: “catalyst”, “dimethyl ether”, “DME”, “methanol”, “CO₂”, “syngas” y “biofuel”, tanto en búsquedas individuales como combinadas.

4. Catalizadores empleados en la producción de DME.

En este apartado se enunciarán los distintos tipos de catalizadores encontrados en las fuentes bibliográficas consultadas, y se hará un análisis de sus capacidades para mejorar la producción de DME, tanto en una etapa como en dos, con la finalidad de proponer un catalizador o combinación de catalizadores que contribuyan a la viabilidad técnica y económica del proceso.

Para llevar a cabo este análisis, se ha evaluado los catalizadores teniendo en cuenta los siguientes aspectos claves:

- Actividad catalítica: selectividad de la reacción hacia el producto deseado (DME o metanol), así como el grado de conversión de CO₂ y CO en las condiciones óptimas de operación.
- Estabilidad: tiempo de desactivación y resistencia a las condiciones de operación.
- Condiciones óptimas de operación: temperatura y presión que maximizan la producción del producto deseado.
- Método de preparación: se ha evaluado el método de síntesis empleado en la obtención del catalizador con el fin de estimar la viabilidad de su utilización.

4.1. En una etapa

Este proceso es comúnmente llevado a cabo mediante el uso de una combinación de dos elementos catalíticos, denominado catalizador bifuncional. Principalmente se componen de un agente reductor, responsable de la conversión del CO₂ a metanol, y una fase ácida, que favorece la deshidratación del metanol a DME.

Con la finalidad de poder realizar comparaciones, se ha analizado el desempeño de distintos tipos y combinaciones de catalizadores, procurando que existan elementos comunes entre ellos a fin de discernir el efecto que tiene la sustitución de alguno de los componentes del mismo. Además, se enuncian en este trabajo algunos de los más empleados actualmente en la producción de DME para compararlos con los descubrimientos recientes. En la Tabla 3 se muestran los principales catalizadores bifuncionales estudiados en el presente trabajo, así como las condiciones que hacen óptimas la selectividad y conversión del CO₂

Catalizador	Condiciones de reacción óptimas	Selectividad	Conversión de CO ₂
CZA/H-ZSM5	T= 260 °C, P= 30 bar	67,10%	27,30%
CZZA/HZSM-5	T= 240 °C, P= 28 bar	71%	26,50%
(Pd-IO ₂)/H-ZSM5	T= 290 °C, P= 30 bar	61%	9,90%
CZA/ γ -Al ₂ O ₃	T= 280 °C, P= 30 bar	71.5%	60.5%
CZA/STA (core/shell)	T= 275 °C, P= 50 bar	73,20%	65,60%

Tabla 3. Recopilación de catalizadores para la obtención de DME en una sola etapa y sus propiedades generales.

4.1.1. CZA/H-ZSM5.

Una de las sustancias más empleadas y estudiadas para este proceso es el sistema CZA/H-ZSM5, tal y como concluyen en su estudio Mota et al. (2021). El catalizador bifuncional se compone de una fase reductora compuesta de una mezcla de óxidos metálicos (CuO/ZnO/Al₂O₃), una modificación del catalizador clásico de Cu/Zn que ha

demostrado mejorar el rendimiento catalítico, soportados sobre el sólido (zeolita) con una concentración elevada de centros activos de carácter ácido. Esta mezcla de catalizadores es ampliamente utilizada en la producción de DME debido a su alta actividad catalítica, superficie específica, tamaño de poro adecuado y acidez equilibrada, lo que lo hace altamente eficaz para catalizar la hidrogenación de CO_2 y la deshidratación de metanol a DME. La estructura microporosa del H-ZSM5, además su favorable interacción con el CZA, facilita la adsorción y conversión eficiente de reactivos, mientras que su estabilidad térmica garantiza un rendimiento sólido en condiciones de alta temperatura. Además, la resistencia de H-ZSM-5 a la formación de coque prolonga su vida catalítica y su selectividad mejora la pureza del DME al minimizar los subproductos indeseados. Estas propiedades, combinadas con la capacidad de ajustar su acidez, hacen que H-ZSM-5 sea superior a otras zeolitas como HY y SAPO-34 para la producción de DME.

Sin embargo, este catalizador presenta una particular desventaja en sistemas en los que exista una concentración elevada de agua, pues a pesar de que el cobre proporciona sitios activos que son eficaces para la adsorción y activación de moléculas de CO_2 , la presencia de vapor de agua ha demostrado causar una notable disminución de la estabilidad del Zn como promotor en la aleación Cu-Zn superficial, tal como enuncian Li et al. (2018).

En un reciente estudio realizado por Hu et al. (2018), se llevaron a cabo ensayos para determinar la influencia de la composición de la fase reductora sobre el desempeño del catalizador, con la finalidad de estimar la proporción Cu/Zn óptima.

La preparación del catalizador se llevó a cabo mediante la coprecipitación de los óxidos sobre la zeolita H-ZSM5 en suspensión (variando la proporción molar de Cu/Zn de las distintas muestras entre 2:8 y 8:2), posteriormente calentada a 80°C , para luego reposar durante 2 h en presencia de agitación. A continuación, la suspensión se evaporó y se llevó a una mufla a 120°C durante 12 h y se calcinó en aire a 400°C durante 4 h.

Hu et al. (2018) concluyeron que la relación óptima Cu/Zn fue de 7:3, y la adición de una cantidad adecuada de Al_2O_3 aumentó la interacción entre CuO y ZnO, mejoró el número de sitios ácidos débiles y, en consecuencia, mejoró el rendimiento catalítico. La mayor conversión obtenida de CO_2 , selectividad de DME y rendimiento de DME fue de 27,3%, 67,1% y 18,3%, respectivamente. Se determinó además que las condiciones de presión y temperatura adecuadas para optimizar el rendimiento de la reacción son 30 bar y 260°C .

4.1.2. CZZA/H-ZSM5.

En el estudio llevado a cabo por Ren et al., se evaluó el comportamiento de un sistema catalítico ante la adición de zirconio a la mezcla de óxidos. La combinación de especies de Cu con óxidos metálicos crea numerosos centros activos (Wang et al., 2017). La presencia de ZrO_2 mejora la dispersión del cobre y aumenta la basicidad de la superficie, lo que favorece tanto la adsorción de CO_2 como la selectividad hacia el metanol (Wang et al., 2019). En el estudio de Tada et al. (2018) sobre la actividad de catalizadores Cu/ ZrO_2 para la hidrogenación de CO_2 a metanol, se menciona que la inclusión de Zr genera vacantes de oxígeno en los catalizadores, estabilizando los cationes Cu^+ . Estos cationes, al estar cerca de las vacantes de oxígeno, actúan como centros ácidos activos esenciales para la producción de metanol. Así, este catalizador está compuesto por una mezcla de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CZZA) como agente reductor, soportado sobre zeolita de tipo H-ZSM5 como elemento ácido.

La preparación del catalizador consta de dos partes. En una primera etapa se preparó el catalizador para la obtención de metanol CZZ mediante el método de coprecipitación. Se mezclaron y diluyeron una cierta cantidad de nitratos metálicos, posteriormente precipitados con carbonato de sodio. El precipitado se secó en una estufa a 110°C durante la noche y luego se calcinó al aire a 400°C durante 4 h. Para investigar los efectos de la concentración en el rendimiento catalítico, Ren et al., 2019 utilizaron diferentes concentraciones de soluciones acuosas mixtas de nitrato (concentración total de metales de la mezcla acuosa a 0,1, 0,4, 0,7 y 1,0 M) y solución acuosa de carbonato

de sodio (0,1, 0,4, 0,7 y 1,0 M) para la síntesis de catalizadores. El catalizador bifuncional fue preparado mediante la mezcla mecánica del precipitado resultante y polvo de zeolita H-ZSM5 en cantidades variables, con la finalidad de estudiar el mecanismo de desactivación del catalizador.

Ren et al. determinaron que, para la síntesis de metanol y DME, la composición óptima del sistema CZZA fue 4:2:1:0,5 (Cu/Zn/Zr/Al). La mayor selectividad respecto al metanol, selectividad respecto al DME y conversión total de CO₂ fueron, respectivamente, 51%, 71% y 26,5%, parámetros que superan a los obtenidos en el sistema CZA. Un análisis de estabilidad indicó que el catalizador CZZA posee una estabilidad mayor durante la síntesis de metanol y afecta positivamente a la estabilidad para la síntesis de DME, con respecto al catalizador CZA. Sin embargo, Ren et al. indicaron que la CZZA es menos estable durante la producción de DME que durante la obtención de metanol, lo cual puede deberse a una disminución del área específica y a mayor coquización en el catalizador HZSM-5 durante la hidrogenación de CO₂.

En otro estudio, llevado a cabo por Fan et al., se analizó también el sistema CZZA, preparado esta vez por recubrimiento de la zeolita con una fina capa de la mezcla de óxidos (Cu/Zn/Zr/Al). Fan et al., determinaron que en condiciones óptimas de reacción (240°C y 28 bar), el rendimiento de la producción de DME tuvo un aumento desde el 17,22%, registrado en los catalizadores CZA/HZSM-5 sin recubrimiento, hasta el 18,40% para el catalizador después de cinco capas de recubrimiento de ZrO₂ con HZSM-5. En posteriores ensayos, los catalizadores modificados por ZrO₂ mostraron un aumento en la estabilidad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO₂ a DME, en comparación con la esperada de los catalizadores bifuncionales CZA/HZSM-5. La disminución observada en el rendimiento de DME en 100 horas de operación se vio drásticamente disminuida del 6,20% del catalizador CZZA al 3,01% para el catalizador CZA con 20 ciclos de recubrimiento de ZrO₂.

4.1.3. Pd-IO₂/H-ZSM5.

Una opción viable para la producción de DME en una etapa a partir de CO₂ es Pd/In₂O₃ con H-ZSM5 como catalizador bifuncional, tal y como explican Tan et al. (2022) en su publicación, debido a que esta combinación de metales presenta una gran capacidad para convertir el CO₂ en metanol, también recogido en otra publicación anterior por Tan et al. (2021). Dada esta capacidad del Pd/In₂O₃, Tan et al. (2021) estudiaron la posibilidad de que también tenga una alta afinidad hacia la producción de DME. Este catalizador está compuesto por una mezcla de partículas esféricas diminutas conformadas por una mezcla de Pd/In₂O₃ como catalizador para la conversión del CO₂ a metanol, integrado en la estructura del sólido zeolítico H-ZSM5 como agente ácido para la deshidratación del metanol para convertirlo en DME.

Tan et al. (2022) llevaron a cabo la preparación del catalizador en dos etapas, una primera etapa en la que se sintetiza la mezcla Pd/In₂O₃, y una segunda etapa en la que se incorpora con el H-ZSM5. Para la primera etapa, se prepararon por separado una solución de InCl₃·4H₂O (1% en peso) y otra solución de alginato de sodio (NaAL) (2% en peso), y se añadió la mezcla de NaAL por goteo en el recipiente que contenía InCl₃·4H₂O. Esto dio como resultado la formación de perlas de hidrogel de alginato de indio (InAL) mediante un mecanismo de intercambio iónico. Las perlas de hidrogel se dejaron reposar durante la noche, antes de lavarlas varias veces con agua desionizada para eliminar las impurezas. A continuación, se trataron las perlas de hidrogel con agua desionizada en un recipiente recubierto de teflón para obtener alginato de indio (InAL) carbonizado mediante un tratamiento hidrotérmico. Se centrifugaron y se lavaron varias veces con agua desionizada y etanol, antes de secarlos en una estufa de vacío durante la noche. Luego, las muestras secas se calcinaron a 500°C, durante 6 horas, lo que dio como resultado la formación de In₂O₃. A continuación, se dispersaron 100 mg de muestra de In₂O₃ en 10 ml de agua desionizada que contenía 6 mg de PVP (polivinil pirrolidona). Luego se trató con ultrasonidos durante 5 minutos antes de agregar 242 µl de solución precursora de Na₂PdCl₄ 66,6 mM mediante una micropipeta. La mezcla se agitó durante una hora antes de añadir a la mezcla 3,5 ml de agente reductor NaBH₄. Luego se dejó agitar la mezcla durante otras 2 horas antes de centrifugar para separar el

líquido del sólido. Luego, el sólido se secó a 80°C durante 12 h, antes de calcinarse a 350°C durante 3 horas, lo que dio como resultado la formación de Pd/In₂O₃.

En la segunda etapa, se mezclaron el H-ZSM5 con las muestras de Pd/In₂O₃ que obtuvieron el mejor rendimiento en la producción de metanol. Esto se hizo mezclando físicamente Pd/In₂O₃ con H-ZSM-5 mediante diferentes formas (mezcla con mortero, lecho doble y mezcla con gránulos).

Para comprobar la viabilidad de este catalizador Tan et al. (2022) llevaron a cabo diferentes ensayos, tanto para la obtención de DME como para la obtención de metanol. En ellos, concluyeron que el método óptimo para la mezcla de Pd/In₂O₃ con H-ZSM5 fue mediante mezcla con mortero, y que la máxima conversión de CO₂ y selectividad respecto al DME obtenidas fueron de 9,9% y 61% respectivamente. Además, se determinó que las condiciones de operación que hacen óptima la producción de DME son 290°C y 30 bar.

4.1.4. CZA/ γ -Al₂O₃.

Este tipo de catalizador, según Kumar et al. (2022), está compuesto por un agente reductor CZA y un soporte de tipo ácido formado por γ -Al₂O₃, un tipo de alúmina con alta porosidad y acidez. En dicho estudio, Kumar et al. (2022) afirman que una mezcla de óxidos compuesta por Cu/Zn/Al₂O₃ (CZA) puede ser empleada como catalizador híbrido si tanto el contenido de Al₂O₃ y la temperatura de calcinación se mantienen en valores elevados para generar la cantidad adecuada de γ -Al₂O₃ como catalizador de deshidratación para producir DME.

Para la realización de las pruebas, una serie de catalizadores híbridos de Cu-Zn fueron preparados mediante un proceso de extrusión por amasado, mediante la mezcla física de un catalizador de síntesis de metanol (CuO:ZnO:Al₂O₃) preparado mediante precipitación directa con proporciones CuO/Al₂O₃ de entre 3:2 a 6:1 y el componente de deshidratación boehmita (γ -AlO(OH)).

Kumar et al. (2022) encontraron que la selectividad de DME y la conversión de CO fue de un 71,5% y 60% respectivamente. El valor de selectividad frente a DME es notablemente más alto que el obtenido con el catalizador bifuncional CZA/H-ZSM5, y en las condiciones óptimas de presión y temperatura de 30 bar y 280°C.

4.1.5. CZA/STA.

Karaman et al. (2022) evalúan en su estudio la sustitución de la zeolita tipo H-ZSM5 comúnmente empleada en catalizadores bifuncionales para la obtención de DME en una sola etapa, así como la viabilidad de un catalizador bifuncional compuesto por una mezcla de óxidos tipo CZA encapsulados en alumina mesoporosa con STA (Ácido Silicotúngstico) incorporado, formando una estructura de tipo núcleo-corteza. La alta concentración de agua puede causar la degradación hidrotérmica de los catalizadores de síntesis de metanol. Esta es la principal razón por la que se produce la desactivación de los catalizadores CZA durante la obtención de DME a partir de gas de síntesis. Estos catalizadores pueden perder un gran porcentaje de su actividad dentro de las primeras 1000 horas de reacción. Sin embargo, en el caso de los catalizadores del tipo núcleo-corteza, la reacción de deshidratación tiene lugar en la corteza del catalizador, por lo que el agua producida en la reacción de síntesis del DME interactúa en menor medida con el CZA en el núcleo del catalizador, evitándose así la desactivación de CZA. Además, los catalizadores de tipo núcleo-corteza han demostrado buena resistencia a la sinterización del cobre presente en el catalizador a altas temperaturas de reacción, tal y como enuncian Karaman et al. (2022). Finalmente, otra propiedad destacable de la estructura núcleo-corteza es que la alumina con STA incorporado presenta una gran superficie externa y gran volumen y diámetro de poros, por lo que se presenta como una alternativa adecuada al H-ZSM5 para la elaboración de catalizadores bifuncionales para la obtención de DME a partir de CO₂.

En este ensayo, Karaman et al. (2022) prepararon el catalizador comenzando con la síntesis de un catalizador de Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZA) mediante un método de

coprecipitación. La relación molar de Cu/Zn/Al empleada fue 6/3/1 y se utilizó carbonato de sodio como agente de coprecipitado. Después de la precipitación, los materiales se lavaron, secaron y calcinaron. El proceso de calcinación se realizó bajo aire seco a 350°C durante 6 horas.

A continuación, se disolvió una fuente de alúmina en etanol. Posteriormente se añadió ácido nítrico para ajustar la acidez y se dejó en presencia de agitación a temperatura ambiente por 6 horas. En un recipiente separado se disolvió pluronic P123 (copolímero tribloque simétrico de forma lineal alterna PEO-PPO-PEO) en etanol y se añadió a la solución de alúmina y agitado a temperatura ambiente durante 1 hora hasta obtener una disolución homogénea. El catalizador CZA fue añadido (en proporciones 1:1 en masa) a continuación y agitado durante 18 horas, para posteriormente secarse en un horno a 60°C por dos días, y luego calcinarse con aire a 750°C por 6 horas. El catalizador resultante fue denominado CZA-MA.

En las pruebas de actividad llevadas a cabo por Karaman et al. (2022) sobre el catalizador bifuncional CZA-MA se obtuvo una conversión de CO₂ + CO y una selectividad respecto al DME del 65% y del 73,2% respectivamente, con una corriente de alimentación con proporciones de CO/CO₂/H₂ de 1/4/5, lo cual convierte a este tipo de catalizador en una opción prometedora para la conversión de gas de síntesis con un contenido considerable de CO₂ en DME.

4.2. En dos etapas

En este apartado se evalúan las capacidades de los distintos catalizadores empleados individualmente en la producción de metanol a partir de CO₂, y de DME producido a partir de metanol. El objetivo de este análisis es evaluar y comparar la capacidad de producción del proceso en dos etapas frente al proceso que transcurre en una sola etapa y determinar si existe una alternativa a los catalizadores empleados comúnmente en estos procesos.

4.2.1 Obtención de metanol.

La etapa de hidrogenación del CO₂ es cinéticamente desafiante debido a la estabilidad de la molécula de CO₂. Tal y como enuncia Xu et al., 2023 en su estudio sobre los distintos catalizadores disponibles y los desafíos fisicoquímicos que supone llevar a cabo la reacción, el proceso de romper el doble enlace C-O presente en la molécula de CO₂ requiere una cantidad elevada de energía. Esto implica que es fundamental disponer de un catalizador que sea capaz de disminuir la energía de activación de dicha reacción para la posterior deshidratación del metanol, que a su vez se convertirá en DME.

A modo de resumen, se recoge en la Tabla 4 los catalizadores enunciados en este trabajo, junto con los valores de selectividad hacia el metanol y conversión de CO₂ encontrados en la literatura, y las condiciones de reacción que los hacen máximos.

Catalizador	Condiciones de reacción óptimas	Selectividad	Conversión de CO ₂
CuO/ZrO ₂	T= 275 °C, P= 50 bar	83,60%	32%
CuO/SiO ₂	T= 250 °C, P= 30 bar	79%	5,20%
Cu/Zn/Zr	T= 220 °C, P=30 bar	80,20%	18,20%
ZnO-ZrO ₂	T= 315 °C, P= 50 bar	91%	10%
Pd-IO ₂	T= 290 °C, P= 30 bar	81%	8%
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	T= 275 °C, P= 50 bar	32%	83,60%

Tabla 4. Recopilación de catalizadores para la obtención de metanol y sus propiedades generales.

4.2.1.1. CZA.

El catalizador CZA ha sido ampliamente estudiado y utilizado en la producción de metanol por décadas, tal y como expone Laudenschleger et al. (2020), debido a las

notables propiedades de esta combinación de metales, las cuales lo convierten a su vez en un catalizador viable para la producción de DME, tal y como ya se ha enunciado en apartados anteriores. La fase activa en este catalizador empleado en la síntesis de metanol es el cobre metálico, junto con otras sustancias denominadas promotores, cuya utilidad es mejorar la actividad de los catalizadores basados en Cu. La adición de ZnO a los catalizadores de síntesis de metanol promueve la dispersión de Cu, mientras que la adición de Al₂O₃ en un catalizador hace que presenten una alta actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de CO para la síntesis de MeOH. La adición de estos óxidos metálicos a la estructura en proporciones adecuadas mejora la actividad térmica del catalizador y previene la sinterización del cobre a altas temperaturas.

En un estudio llevado a cabo por Karaman et al. (2022) se estudió el comportamiento de este catalizador en conjunto con ácido silicotúngstico (STA) para la obtención de DME de forma directa. En él se evaluó también el rendimiento del CZA en la obtención de metanol. Karaman et al. (2022) prepararon el catalizador mediante un método de coprecipitación. La relación entre Cu/Zn/Al en la composición fue 6/3/1 y se usó carbonato de sodio (Na₂CO₃) como precipitador. Tras la precipitación, los materiales se lavaron, secaron y calcinaron. La operación de calcinación se llevó a cabo con aire seco a 350°C durante 6 horas.

Durante las pruebas de actividad del catalizador llevadas a cabo para la obtención de metanol se determinó que, en las condiciones de operación óptimas de presión y temperatura (275°C y 50 bar), la selectividad del catalizador para la obtención de metanol fue de un 83,6%, con una conversión de CO₂ del 32%.

4.2.1.2. CuO/ZrO₂.

Según numerosos estudios, los catalizadores a base de Cu son muy activos en la hidrogenación de CO₂ a metanol. La inclusión de ZrO₂ mejora la dispersión de cobre y la basicidad superficial, lo cual favorece la adsorción de CO₂ y aumenta la selectividad hacia la producción de metanol (Wang et al., 2019). En particular, la combinación de

especies de Cu con óxidos metálicos genera una gran cantidad de centros activos (Wang et al., 2017). Tada et al. (2018) estudió la actividad específica de los catalizadores de Cu/ZrO₂ para la hidrogenación de CO₂ a metanol. En su estudio, afirma que la presencia Zr en el catalizador produce sitios vacantes de oxígeno en los catalizadores, lo que proporciona estabilidad a los cationes Cu⁺. Estos cationes, al estar próximos a los sitios vacantes de oxígeno actúan como centros ácidos activos para la producción de metanol.

Tada et al. (2018) realizó una serie de pruebas sobre este catalizador, el cual fue preparado mediante impregnación de ZrO₂ (a su vez obtenido mediante neutralización) con una solución acuosa de Cu(NO₃)₂·3H₂O. La sustancia resultante se secó a 110°C durante la noche y luego se calcinó a una temperatura entre 110 y 800°C durante 5 horas. Como muestra de referencia, se preparó además otro catalizador mediante un método de coprecipitación. Se añadió gota a gota una solución acuosa de NH₃ (10%) a la solución precursora que contenía Cu(NO₃)₂·3H₂O y ZrO(NO₃)₂·3H₂O en presencia de agitación. El pH de la solución se ajustó a aproximadamente 8 durante la agitación, para posteriormente envejecer a 70°C durante 1 hora con agitación. Luego, el precipitado se filtró y se lavó con agua desionizada. Finalmente, el material obtenido se secó a 80°C durante 12 horas.

Los resultados de las pruebas de actividad llevadas a cabo por Tada et al. (2018) mostraron una relación de selectividad hacia metanol respecto a conversión de CO₂ prometedora, pudiendo alcanzar valores de selectividad superiores al 60% para conversiones superiores al 5%. Los resultados de las diferentes muestras se recogen en la Figura 3.

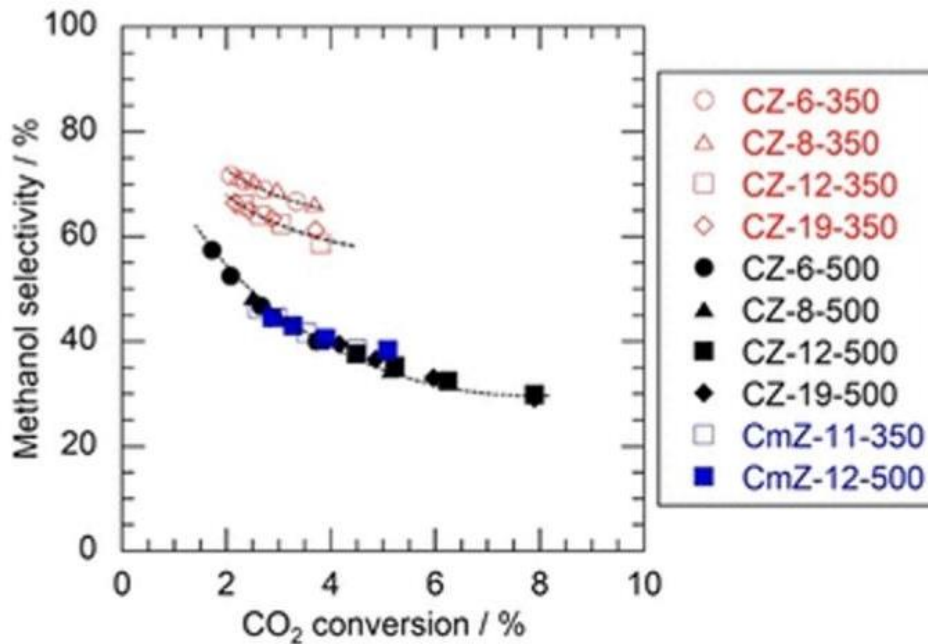


Figura 3. Resultado de las pruebas de actividad.

Estas pruebas se llevaron a cabo en condiciones de temperatura y presión de 230°C y 10 bar, respectivamente.

4.2.1.3. CuO/SiO₂.

La adición de SiO₂ ha demostrado, entre otros comportamientos, contribuir a estabilizar las partículas de cobre, evitando la sinterización y manteniendo la longevidad del catalizador. Esto lo convierte en una elección adecuada en la preparación de catalizadores para la obtención de metanol. Yu et al. (2020) analizaron la influencia de esta sustancia en la reacción para obtener metanol a partir de CO₂ y los resultados señalaron que las capacidades del catalizador CuO/SiO₂ eran comparables a las del catalizador conformado por CuO/ZrO₂, especialmente cuando la estructura del catalizador CuO/SiO₂ se asemeja a la del mineral denominado “shatukkita”.

En su estudio, Yu et al. (2020) sintetizaron dos catalizadores para las pruebas de actividad, el primero mediante métodos de evaporación de amoníaco (AE), el método convencional, y un segundo catalizador por pirólisis por pulverización de llama (FSP),

un método para producir nanopartículas en un tiempo extremadamente corto (milisegundos) y a alta temperatura (2000°C).

La preparación del catalizador FSP-Cu/SiO₂ comenzó con la preparación de una disolución de 1,5 g de acetilacetonato cúprico (II) y 11,2 ml de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) en 100 ml de xileno a una concentración final de 0,5 M de Cu y Si. La disolución se alimentó a la llama con un caudal de 5 ml/min usando una bomba de jeringa y se dispersó con oxígeno. Las nanopartículas se recogieron mediante aire, para más tarde ser filtrado en un filtro de fibra de vidrio.

Para la preparación del catalizador AE-Cu/SiO₂ se partió de una solución acuosa de amoníaco al 28 %, la cual se añadió lentamente sobre una solución acuosa de Cu(NO₃)₂·3H₂O 0,3 M con agitación hasta que el valor del pH se estabilizó en torno a 11. Luego se agregaron 12 g de SiO₂ a la solución y se continuó agitando a 35°C durante 4 horas. La evaporación del amoníaco se llevó a cabo hirviendo la suspensión a 90°C hasta que el valor del pH disminuyó a 6-7. La muestra obtenida se lavó con agua desionizada y se secó durante la noche a 120°C. En el siguiente paso se realizó un tratamiento de calcinación a 450°C durante 4 horas con aire.

Yu et al. (2020) llevaron a cabo pruebas de actividad sobre ambos catalizadores en condiciones de presión y temperatura en torno a los 30 bar y 250°C, y obtuvieron como resultado que el catalizador FSP-Cu/SiO₂ presentaba una mayor conversión de CO₂ y una mayor selectividad hacia la producción de metanol, incluso mejores que las de AE-Cu/SiO₂. Respectivamente, los valores obtenidos para la selectividad de metanol fueron 79,3% y 31,5%, diferencia más que considerable, trabajando ambos a valores de conversión de CO₂ próximos al 5%.

4.2.1.4. CuO/ZnO/ZrO₂.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la presencia de ZrO₂ mejora la dispersión del cobre, así como la basicidad de la superficie, lo que contribuye a la adsorción de CO₂ y

la selectividad del metanol (Wang et al., 2019). Además, la combinación de especies de Cu con óxidos metálicos genera numerosos centros activos (Wang et al., 2017). Según Tada et al. (2018), los catalizadores Cu/ZrO₂ muestran alta actividad para la hidrogenación de CO₂ a metanol debido a la presencia de Zr. Este elemento crea vacantes de oxígeno, estabilizando los cationes Cu⁺. Estos cationes, situados cerca de las vacantes, funcionan como centros ácidos activos, cruciales para la producción eficiente de metanol.

Wang et al. (2019) realizaron un análisis sobre las interacciones ternarias de Cu/ZnO/ZrO₂ en la adsorción de CO₂ y activación para la síntesis de metanol comparando catalizadores macroporosos ordenados tridimensionalmente (denominado en inglés como 3DOM) con diferentes tamaños de partículas de ZnO. En dicho estudio, se prepararon diferentes muestras del catalizador mediante diversos métodos, A pesar de no especificar las condiciones, Wang et al. (2019) enuncian que en su mayoría se empleó la coprecipitación con amoníaco o carbonato de sodio como agentes precipitantes, con el posterior secado y calcinado.

Tras las pruebas de actividad se encontró que este tipo de catalizador 3DOM mostró una actividad muy alta (18,2% de conversión de CO₂ y 80,2% de selectividad de metanol obtenida a 220°C y 30 bar).

4.2.1.5. ZnO/ZrO₂.

Con la finalidad de evitar los problemas que presenta el catalizador en base de cobre convencional empleado en la reacción de obtención de metanol a partir de CO₂, Wang et al. (2017) propusieron un catalizador de solución sólida de ZnO-ZrO₂, el cual no tiene las desventajas de presentar baja selectividad al metanol causada por la reacción de desplazamiento inverso agua-gas (RWGS) o la rápida desactivación que provoca el agua producida, que acelera la sinterización del componente activo Cu durante la hidrogenación de CO₂.

Para estudiar el nivel de actividad de este catalizador, Wang et al. (2017) prepararon mediante el método de coprecipitación una serie de muestras del mismo con distintas relaciones molares entre Zn y Zr, y se investigaron sus rendimientos catalíticos. El catalizador ZnO-ZrO₂ se preparó disolviendo Zn(NO₃)₂ · 6H₂O y Zr(NO₃)₄ · 5H₂O en un matraz con agua desionizada, empleando como agente precipitante (NH₄)₂CO₃, el cual se añadió a la solución antes mencionada, en presencia de agitación, a una temperatura de 70°C durante 2 horas. A continuación, se dejó enfriar la solución hasta temperatura ambiente, se filtró y lavó con agua desionizada. La muestra filtrada se secó a 110°C durante 4 horas y se calcinó a 500°C en aire estático durante 3 horas. Se prepararon otros catalizadores de ZnO-ZrO₂ siguiendo el mismo método.

El catalizador de ZnO/ZrO₂ soportado se preparó mediante impregnación húmeda. El soporte de ZrO₂ se sintetizó según el método de coprecipitación descrito anteriormente. Se sumergió ZrO₂ en una solución acuosa de Zn(NO₃)₂ en cantidad estequiométrica y se agitó a 110°C hasta secarse y luego se calcinó a 500°C en presencia de aire durante 3 horas.

Los análisis llevados a cabo por Wang et al. (2017) demostraron que la actividad catalítica alcanza el máximo de conversión de CO₂ cuando la relación molar entre Zn/(Zn + Zr) es cercana al 13%. Los resultados muestran además una selectividad de metanol de entre el 86% y el 91% con una conversión de CO₂ de más del 10% en condiciones de 50 bar y 315°C. El catalizador muestra también buena estabilidad durante más de 500 horas en funcionamiento y es prometedor para la conversión de CO₂ en metanol en la industria.

4.2.1.6. Pd/In₂O₃.

El In₂O₃, descubierto recientemente como alternativa de catalizador para la hidrogenación de CO₂ a metanol, (Gao et al., 2017) resultó ser un óxido reducible muy selectivo y duradero, especialmente cuando está soportado sobre ZrO. Se demostró que

el Pd/In₂O₃ parece ser especialmente activo en la reacción RWGS cuando se aplicaba en fase gaseosa como soporte de nanopartículas sobre sílice. (Frei et al. 2019).

En su estudio, Frei et al. (2019) prepararon muestras de catalizadores de In₂O₃ promovido por paladio mediante coprecipitación (CP) e impregnación (DI) para evaluar cómo afecta el proceso de preparación del catalizador a su desempeño.

Para obtener catalizadores de In₂O₃ promovidos por paladio mediante coprecipitación (CP), In(NO₃)₃·xH₂O y Pd(NO₃)₂·xH₂O fueron disueltos en agua desionizada en un matraz. Se disolvió Na₂CO₃ en agua desionizada y se añadió gota a gota a la solución de metales con agitación a temperatura ambiente para alcanzar un valor de pH de 9,2. Después de envejecer la suspensión resultante durante 1 hora, se añadió agua desionizada. Luego, el precipitado se recuperó mediante filtración a alta presión, se lavó con agua desionizada y se secó en una estufa al vacío.

Para producir catalizadores In₂O₃ que contienen paladio mediante impregnación en seco, se cargó un matraz con Pd(NO₃)₂·xH₂O y se lavó con agua desionizada. Después de agregar In₂O₃ y cinco esferas de acero inoxidable, se hizo girar el matraz usando un rotavapor a temperatura y presión ambiente. Después de 12 horas, la presión se redujo a 0,02 bar y la temperatura se elevó a 60°C durante 1 hora para permitir la evaporación del disolvente.

Los catalizadores se calcinaron durante 3 horas a 300°C en aire estático antes de la caracterización o prueba catalítica.

Las pruebas llevadas a cabo por Frei et al. (2019) dieron como resultado valores de conversión de CO₂ entre el 9,7% y el 9,2%, y selectividad hacia el metanol de entre el 75% y el 78%, permaneciendo relativamente estables durante las primeras 200 horas de operación en condiciones de presión y temperatura en torno a los 50 bar y 280°C.

4.2.2 Obtención de DME.

La obtención de DME a partir de metanol ocurre a través de una reacción de deshidratación, que en medios ácidos se ve acelerada. Los catalizadores de deshidratación de metanol pueden resumirse en tres tipos de sustancias básicas según Chmielarz, L. (2024) como se ilustra en la Figura 4.

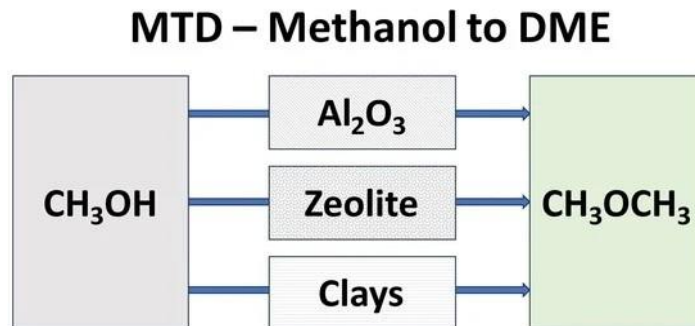


Figura 4. Esquema de tipos de catalizadores para la obtención de DME a partir de metanol.

Dentro de estos tres grupos se incluyen γ -Al₂O₃ o Al₂O₃ modificado con sílice y otras sustancias, arcillas, bohemita (AlOOH) y zeolitas, como pueden ser H-ZSM5, HY, mordenita, SAPO y ferrierita (Arady et al., 2020).

Se recoge en la Tabla 5 los catalizadores estudiados a continuación y los valores de selectividad hacia el DME y conversión de metanol encontrados en la literatura, así como las condiciones de reacción.

Catalizador	Condiciones de reacción óptimas	Selectividad	Conversión de metanol
P/ γ -Al ₂ O ₃	T= 242 °C, P= 1 bar	75%	42%
H-ZSM5	T= 160 °C, P= 1 bar	---	36%
FER	T=240 °C, P= 1 bar	99%	85%
MFI		96%	82%

Catalizador	Condiciones de reacción óptimas	Selectividad	Conversión de metanol
Zr/Clay	T=275 °C, P= 5 bar	100%	98%

Tabla 5. Recopilación de catalizadores para la obtención de DME a partir de metanol y sus propiedades generales.

La información referente a estos catalizadores se recoge y analiza a continuación.

4.2.2.1. γ -Al₂O₃

El catalizador γ -Al₂O₃ es ampliamente empleado en la producción de DME a partir de metanol debido a que posee un gran número de centros activos ácidos en su estructura. Sin embargo, el nivel de acidez de estos centros activos es demasiado elevado, por lo que es necesario disminuir la acidez del γ -Al₂O₃ para evitar la formación de subproductos no deseados, tal y como explica Ardy et al. (2020). Por lo tanto, se debe modificar este catalizador γ -Al₂O₃ para aumentar su selectividad hacia la conversión de metanol a DME. El tratamiento que se le puede dar al catalizador γ -Al₂O₃ es la adición de Si o P para que el nivel de acidez del catalizador disminuya a nivel moderado.

En un reciente estudio, Ardy et al. (2023) evaluaron el desempeño de este catalizador al añadirle Si con la finalidad de ajustar la acidez del γ -Al₂O₃. El catalizador modificado se preparó utilizando el método de impregnación húmeda en presencia de ultrasonidos. Se usó una solución de H₃PO₄ como fuente de fósforo, con la cual se impregnó la superficie de γ -Al₂O₃. La cantidad de fósforo impregnado se ajustó para que fuera del 1 al 5% en peso del catalizador sólido. La impregnación asistida por sonicación se llevó a cabo utilizando un sonicador a una temperatura de 70°C durante 30 minutos. Posteriormente, el precipitado sólido obtenido se secó en un horno a una temperatura de 105°C durante 15 horas. Finalmente, la muestra se calcinó a una temperatura de 550°C durante 3 horas.

Tras someter el catalizador a pruebas de actividad, se obtuvo una máxima selectividad con respecto al DME del 75%, así como una conversión de metanol que alcanzó el valor de 42%, en condiciones de presión y temperatura de 1 bar y 242°C.

4.2.2.2. H-ZSM5.

Este tipo de material, perteneciente a las zeolitas, es comúnmente empleado junto con el catalizador CZA en la conversión directa del CO₂ a DME debido a la actividad superior de ZSM-5 frente a otros catalizadores como γ -alúmina. Esta diferencia está relacionada con la considerable variación en la concentración de centros activos de carácter ácido, más numerosos en el H-ZSM5 (Brunetti et al., 2020). Otra ventaja que presenta este catalizador es la mesoporosidad inducida, propiedad que aumenta el número de microporos accesibles y acorta la longitud promedio del camino hacia los sitios activos, aumentando así el rendimiento catalítico y la producción de DME a partir de metanol (Dalena et al., 2021).

Dalena et al. (2021) sintetizaron H-ZSM5 con la finalidad de estudiar la capacidad de esta sustancia de mejorar el proceso de obtención de DME. Para ello utilizando la siguiente composición de gel de síntesis: 1 SiO₂ - 0,02 Al₂O₃ - 0,08 Na₂O - 0,08 TPABr - 20 H₂O. La posterior reacción de la mezcla se llevó a cabo con agitación durante 2 horas a temperatura ambiente empleando bromuro de tetrapropilamonio como agente director de estructura (SDA), hidróxido de sodio, aluminato de sodio anhidro, agua pura y gel de sílice como fuente de Si, todo en presencia de agitación. La mezcla resultante se llevó a un horno y fue calentada a 170°C durante 4 días, y calcinada a 550°C durante 6 horas. Posteriormente, se realizaron dos procesos de intercambio iónico con una solución de NH₄Cl a 80°C durante 2 horas, y la muestra fue calcinada nuevamente bajo las mismas condiciones anteriores. Finalmente, a la muestra (ZSM5_P) se le removió silicio con una solución de NaOH en una relación zeolita/solución igual a 1g/20ml a dos tiempos de contacto diferentes: 30 min (ZSM5_30) y 60 min (ZSM5_60).

Los resultados de los ensayos mostraron que la muestra ZSM-5_60 presentó una actividad catalítica superior, especialmente a temperaturas bajas/intermedias (hasta 200°C). Se registraron valores de conversión de metanol del 27 %, 26 % y 36 % para ZSM-5_P, ZSM-5_30 y ZSM-5_60, respectivamente, a 160°C y 1 bar.

4.2.2.3. Zeolitas tipo FER.

Existen diversas fuentes que han demostrado que la estructura de los sólidos de tipo zeolita influyen de forma notable en el comportamiento del catalizador durante la deshidratación del metanol, tal y como se recoge en el trabajo realizado por Catizzone et al. (2021), sobre todo en cuanto a desactivación y formación de coque. Destacan de entre la multitud de tipos de zeolita investigadas actualmente, las zeolitas de tipo MFI (como la H-ZSM5 anteriormente mencionada) y tipo FER (cuya característica principal son sus canales de anillos bidimensionales de 8/10 miembros), que cuenta con valores bastante positivos de selectividad de DME y poca deposición de coque. Algunos estudios apuntan a que la zeolita tipo MFI exhibe una buena estabilidad pero con menor productividad de DME y mayor formación de coque, debido a una estructura de poros más grande que la de la zeolita tipo FER (Catizzone et al., 2017).

En su estudio, Catizzone et al. (2021) estudió cómo afecta el tamaño del cristal a la producción de DME, y para ello prepararon una muestra de FER (M-FER) de tamaño microscópico empleando pirrolidina como agente director de estructura (SDA). El gel preparado inicialmente se hizo con la siguiente composición molar: 0,6 pirrolidina, 0,08 Na₂O, 0,05 Al₂O₃, 1 SiO₂, 20 H₂O. Se disolvieron 1,69 g de aluminato de sodio y 0,17 g de NaOH en 39,8 g de agua destilada. A continuación se añadieron 6,3 g de pirrolidina, para luego mezclarse durante 30 minutos. Posteriormente se añadieron gota a gota 22 g de sílice coloidal. Transcurrida 1 hora en presencia de agitación, el gel obtenido se cristalizó a 180°C durante 120 horas. Catizzone et al. (2021) prepararon otra muestra de FER de tamaño nanométrico (N-FER), la cual se preparó utilizando las mismas condiciones que la muestra anterior, pero con la diferencia de que a ésta se le añadió

lauril de sulfato de sodio con una relación molar SLS/Al₂O₃ igual a 0,3. El gel obtenido se secó a 80°C durante 48 horas con agitación y se cristalizó a 160°C durante 60 horas.

Catizzone et al. (2021) prepararon también muestras de zeolita tipo MFI a modo de comparación. Una primera muestra de tamaño microscópica, denominada (M-MFI), se sintetizó utilizando bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) como SDA, a partir de un gel con la siguiente composición molar: 0,1 Na₂O, 0,08 TPABr, 0,02 Al₂O₃, 1 SiO₂, 20 H₂O. Inicialmente se disolvieron 2,66 g de NaOH, 1,04 g de Al(OH)₃ y 7,1 g de TPABr en 119,3 g de agua destilada. A continuación, se agregaron 20 g de sílice precipitada y el gel resultante se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente antes llevarlo a un horno a 175°C durante 120 horas para el proceso de cristalización. Otra muestra del gel usado para preparar el M-MFI se dejó a 96 horas a 30°C en un horno, y más tarde se calentó a 170°C durante 96 horas para obtener una muestra de tipo MFI de tamaño nanométrico (N-MFI).

Después de la cristalización, los sólidos se recuperaron mediante filtración, se lavaron varias veces con agua destilada y se secaron a 105°C durante 8 horas y se calcinaron en presencia de aire a 550°C durante 8 horas. Después, se realizaron dos ciclos, de 2 horas cada uno, de intercambio iónico a 80°C con una solución NH₄Cl 1 M. Finalmente, se calcinaron con aire a 550°C durante 8 horas.

Tras los ensayos de actividad Catizzone et al. (2021) observaron que la muestra ZSM-5_60 presentó una actividad catalítica superior, especialmente a temperaturas y presiones bajas/intermedias (En torno a 240°C y 1 bar). Con respecto a la estabilidad del catalizador, en la Tabla 5 se recogen los valores de conversión de metanol y selectividad hacia el DME transcurrido cierto tiempo de operación.

Sample	Methanol Conversion [-]		DME Selectivity [-]		Carbon deposit [mg/g]
	after 15min	after 1200min	after 15min	after 1200min	
<i>M-FER</i>	0.81	0.81	0.96	0.96	61
<i>N-FER</i>	0.85	0.84	0.99	0.99	41
<i>M-MFI</i>	0.82	0.79	0.95	0.92	58
<i>N-MFI</i>	0.81	0.80	0.96	0.96	36

Tabla 6. Valores de selectividad y conversión tras 1200 minutos de operación.

Se aprecia que el catalizador N-FER no solo muestra una mayor selectividad y conversión, sino que además posee una buena resistencia a la desactivación.

4.2.2.4. Caolinita modificada.

La caolinita es un mineral de carácter arcilloso presente en el caolín, y su característica más destacable es su estructura en capas, donde una lámina de $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ dispuesta de forma octaédrica está conectada a una lámina de SiO_4 dispuesta tetraédricamente. Pese a que la caolinita no puede ser usada como catalizador de forma directa debido a sus limitaciones (como impurezas, porosidad, baja superficie específica o acidez), existen varios métodos para mejorar la actividad catalítica de la caolinita (Rosadi et al., 2020). Los métodos de modificación más importantes son la activación química y los tratamientos mecanoquímicos y térmicos. Según se informa en el estudio de El-Aal et al. (2022), la caolinita tratada con H_2SO_4 posee una acidez adecuada para la deshidratación del metanol a DME.

Para la preparación de las muestras, El-Aal et al (2022) recogió muestras de caolinita que posteriormente pasaron por un proceso de tamizado para llevarlas a un tamaño de partícula promedio de 0,25 mm. La muestra se activó térmicamente en un horno de mufla a 400°C durante 3 horas para eliminar la humedad presente. Luego fue etiquetado como K400. El caolín modificado se preparó impregnando la muestra K400 con una

solución acuosa de H_2SO_4 o ácido fosfotúngstico o nitrato de circonilo. Las muestras impregnadas se secaron en un horno a 110°C durante 24 horas y luego se calcinaron en un horno de mufla a 400°C durante 3 horas en presencia de aire. Los contenidos de H_2SO_4 , WO_3 y ZrO_2 en las muestras modificadas variaron entre 1 y 15% en peso. Las muestras modificadas se denominaron x% modificador/K400, donde x es el porcentaje en peso del modificador utilizado.

Los resultados llevados a cabo por El-Aal et al (2022) revelaron que las proporciones de los modificadores y la caolinita juegan un papel fundamental en el desempeño del catalizador, variando en gran medida tanto las propiedades ácidas del catalizador como la estructura de la caolinita. Las diferencias observadas en la actividad catalítica del caolín modificado y no modificado podrían, según la literatura, atribuirse a la acidez, hidrofobicidad y propiedades de textura de los catalizadores. El catalizador que contenía 10% en peso de ZrO_2 presentó una conversión de metanol del 98%, acompañado de una selectividad de DME del 100%, operando a una temperatura de 275°C y presión de 1 bar. Este rendimiento catalítico se debe a la formación de circonia tetragonal, lo cual favoreció a la acidez. En adición, el catalizador proporcionó gran estabilidad durante la reacción de deshidratación de metanol para obtener DME, funcionando hasta 6 días sin signos de desactivación destacables.

4.3. Propuesta de un catalizador.

Tras la revisión bibliográfica realizada en este trabajo, se ha observado que los catalizadores en los que se ha incluido zirconio (Zr) presentan una mayor resistencia a la desactivación, lo cual es crucial para aplicaciones industriales a largo plazo. La inclusión de ZrO_2 no solo ha demostrado potenciar la adsorción de CO_2 sino que también mejora la selectividad hacia el metanol y la conversión de CO_2 . La literatura revisada destaca consistentemente los beneficios del Zr en la mejora de las propiedades de los catalizadores, como la dispersión del cobre, la estabilidad térmica y la actividad catalítica.

Por tanto, se propone la incorporación de ZrO_2 en la fase activa de catalizadores en base de cobre del tipo CZA para dar CZZA, y también en las arcillas de caolinita modificada. Adicionalmente, la combinación de este CZZA, con la caolinita modificada o incluso con zeolita tipo FER, podría proporcionar un enfoque innovador y eficiente para la producción por vía catalítica en una etapa de DME a partir de CO_2 , puesto que estas sustancias han demostrado rendimientos prometedores en los estudios en los que se han analizado. Existe la posibilidad de que, aprovechando las capacidades individuales de sus componentes, se pueda sintetizar un catalizador bifuncional que sea capaz de favorecer la viabilidad, tanto técnica como económica, de la producción de DME a partir de CO_2 .

5. Conclusiones.

Tras una revisión exhaustiva de la literatura sobre catalizadores heterogéneos para la producción de bioDME a partir de CO_2 obtenido de biomasa, se pueden extraer varias conclusiones claves:

1. Los catalizadores compuestos por $CuO/ZnO/ZrO_2/Al_2O_3$ han demostrado una alta eficiencia y selectividad para la hidrogenación de CO_2 a metanol, el primer paso en la síntesis de DME. La incorporación de ZrO_2 mejora notablemente la estabilidad y dispersión de los componentes activos, además de aumentar la basicidad superficial, lo que favorece la adsorción de CO_2 .
2. El uso de zeolitas como H-ZSM5 y $\gamma-Al_2O_3$ como componentes ácidos en catalizadores bifuncionales es crucial para la deshidratación de metanol a DME. Estas zeolitas proporcionan los sitios ácidos necesarios para completar la reacción de deshidratación con alta selectividad y velocidad.
3. Los catalizadores que incluyen zirconio (Zr) han mostrado una notable resistencia a la desactivación, una característica vital para su uso en aplicaciones industriales a largo plazo. La incorporación de ZrO_2 ha

demostrado ser efectiva no solo en la mejora de la adsorción de CO_2 , sino también en aumentar la selectividad hacia el metanol y la eficiencia en la conversión de CO_2 . Por esta razón, se plantea la incorporación de ZrO_2 en la fase activa de los catalizadores basados en cobre tipo CZA para obtener CZZA, así como en arcillas de caolinita modificada con el objetivo de producir dimetil éter (DME) a partir de CO_2 . Además, la combinación de CZZA con caolinita modificada, o incluso con zeolitas tipo FER, puede representar un enfoque innovador y eficiente para la producción catalítica de DME en una sola etapa. Esta combinación no solo optimiza la eficiencia del proceso, sino que también puede ofrecer ventajas significativas en términos de costos y sostenibilidad. La capacidad de estos catalizadores mejorados para mantener su actividad durante períodos prolongados es crucial para la viabilidad de procesos industriales a gran escala, donde la durabilidad y la eficacia a largo plazo son fundamentales. La investigación y desarrollo en este campo apuntan a establecer nuevas normas para la producción eficiente y sostenible de DME a partir de CO_2 , aprovechando las ventajas que ofrece el zirconio en la mejora de las propiedades catalíticas.

4. La integración de técnicas de síntesis avanzadas como la co-precipitación y el uso de estructuras porosas tridimensionales (3DOM) ha permitido la creación de catalizadores con propiedades mejoradas, tales como una mayor superficie específica y una distribución uniforme de los componentes activos.

6. Conclusions.

After a comprehensive review of the literature on heterogeneous catalysts used to produce bioDME from CO_2 obtained from biomass, several key conclusions were drawn:

1. Catalysts composed of $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ have demonstrated high efficiency and selectivity for the hydrogenation of CO_2 to methanol, the first

step in the synthesis of DME. The incorporation of ZrO_2 significantly improves the stability and dispersion of the active components, in addition to increasing the surface basicity, which favors the adsorption of CO_2 .

2. The use of zeolites such as H-ZSM5 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as acidic components in bifunctional catalysts is crucial for the dehydration of methanol to DME. These zeolites provide the acidic sites necessary to complete the dehydration reaction with high selectivity and speed.
3. Catalysts including zirconium (Zr) have shown remarkable resistance to deactivation, a vital characteristic for their use in long-term industrial applications. The incorporation of ZrO_2 has been shown to be effective not only in improving CO_2 adsorption, but also in increasing methanol selectivity and CO_2 conversion efficiency. For this reason, the incorporation of ZrO_2 is proposed in the active phase of CZA-type copper-based catalysts to obtain CZZA, as well as in modified kaolinite clays with the aim of producing dimethyl ether (DME) from CO_2 . Furthermore, the combination of CZZA with modified kaolinite, or even with FER-type zeolites, may represent an innovative and efficient approach for the single-stage catalytic production of DME. This combination not only optimizes process efficiency, but can also offer significant advantages in terms of cost and sustainability. The ability of these improved catalysts to maintain their activity for extended periods is crucial to the viability of large-scale industrial processes, where long-term durability and effectiveness are critical. Research and development in this field aims to establish new standards for the efficient and sustainable production of DME from CO_2 , taking advantage of the advantages that zirconium offers in improving catalytic properties.
4. The integration of advanced synthesis techniques such as coprecipitation and the use of three-dimensional porous structures (3DOM) has allowed the

creation of catalysts with improved properties, such as a higher specific surface area and a uniform distribution of active components.

7. Referencias.

- Alsultan, A. G., Asikin Mijan, N., Mansir, N., Razali, S. Z., Yunus, R., & Taufiq-Yap, Y. H. (2021). Combustion and Emission Performance of CO/NO_x/SO_x for Green Diesel Blends in a Swirl Burner. *ACS Omega*, 6(1), 408–415. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04800>.
- Al-Rabiah, A. A., Alshehri, A. S., Ibn Idriss, A., & Abdelaziz, O. Y. (2022). Comparative Kinetic Analysis and Process Optimization for the Production of Dimethyl Ether via Methanol Dehydration over a γ -Alumina Catalyst. *Chemical Engineering & Technology*, 45(2), 319–328. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100441>.
- Ardy, A., Hantoko, D., Rizkiana, J., Gunawan, M. L., Yan, M., & Susanto, H. (2023). Effect of Phosphorus Impregnation on γ -Al₂O₃ for Methanol Dehydration to Dimethyl Ether. *Arabian Journal for Science and Engineering* (2011), 48(12), 15883–15893. <https://doi.org/10.1007/s13369-023-07800-1>.
- Ardy, A., Rizkiana, J., Gunawan, M. L., & Susanto, H. (2020). Characterization and Catalytic Activity of γ -Al₂O₃-ITB on Methanol Dehydration. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 778(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/778/1/012054>.
- Barnes, P. W., Robson, T. M., Neale, P. J., Williamson, C. E., Zepp, R. G., Madronich, S., Wilson, S. R., Andrady, A. L., Heikkilä, A. M., Bernhard, G. H., Bais, A. F., Neale, R. E., Bornman, J. F., Jansen, M. A. K., Klekociuk, A. R., Martinez-Abaigar, Robinson, J. S. A., Wang, Q.-W., Banaszak, A. T., ... Young, A. R. (2022). Environmental effects of stratospheric ozone depletion, UV radiation, and interactions with climate change: UNEP Environmental Effects Assessment Panel, Update 2021. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 21(3), 275–301. <https://doi.org/10.1007/s43630-022-00176-5>.

- Batidzirai, B., E.M.W. Smeets, A.P.C. Faaij, Harmonising bioenergy resource potentials—Methodological lessons from review of state of the art bioenergy potential assessments, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(9), 1364–0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.09.002>.
- Brunetti, A., Migliori, M., Cozza, D., Catizzone, E., Giordano, G., & Barbieri, G. (2020). Methanol Conversion to Dimethyl Ether in Catalytic Zeolite Membrane Reactors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(28), 10471–10479. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02557>.
- Catizzone, E., Aloise, A., Giglio, E., Ferrarelli, G., Bianco, M., Migliori, M., & Giordano, G. (2021). MFI vs. FER zeolite during methanol dehydration to dimethyl ether: The crystal size plays a key role. *Catalysis Communications*, 149, 106214-. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106214>.
- Catizzone, E., Aloise, A., Migliori, M., & Giordano, G. (2017). From 1-D to 3-D zeolite structures: performance assessment in catalysis of vapour-phase methanol dehydration to DME. *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.022>.
- Catizzone, E., Bonura, G., Migliori, M., Frusteri, F., & Giordano, G. (2017). CO₂ recycling to dimethyl ether: State-of-the-art and perspectives. *Molecules* (Basel, Switzerland), 23(1), 31-. <https://doi.org/10.3390/molecules23010031>.
- Chen, Z., Yun, S., Wu, L., Zhang, J., Shi, X., Wei, W., Liu, Y., Zheng, R., Han, N., & Ni, B.-J. (2023). Waste-Derived Catalysts for Water Electrolysis: Circular Economy-Driven Sustainable Green Hydrogen Energy. *Nano-Micro Letters*, 15(1), 4–4. <https://doi.org/10.1007/s40820-022-00974-7>.

- Chmielarz, L. (2024). Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether—Current State and Perspectives. *Catalysts*, 14(5), 308-. <https://doi.org/10.3390/catal14050308>.
- Dalena, F., Giglio, E., Giorgianni, G., Cozza, D., Marino, A., & Aloise, A. (2021). DME production via methanol dehydration with H form and desilicated ZSM-5 type zeolitic catalysts: Study on the correlation between acid sites and conversion. *Chemical Engineering Transactions*, 84, 211–216. <https://doi.org/10.3303/CET2184036>.
- DeCicco, J. M. (2018). Methodological issues regarding biofuels and carbon uptake. *Sustainability*, 10(5), 1581-. <https://doi.org/10.3390/su10051581>.
- Dubey, A., & Arora, A. (2022). Advancements in carbon capture technologies: A review. *Journal of Cleaner Production*, 373, 133932-. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro>.
- Duma, Z. G., Moma, J., Langmi, H. W., Louis, B., Parkhomenko, K., & Musyoka, N. M. (2022). Towards High CO₂ Conversions Using Cu/Zn Catalysts Supported on Aluminum Fumarate Metal-Organic Framework for Methanol Synthesis. *Catalysts*, 12(10), 1104-. <https://doi.org/10.3390/catal12101104>.
- El-Aal, M. A., Said, A. E. A. A., Abdallah, M. H., & Goda, M. N. (2022). Modified natural kaolin clay as an active, selective, and stable catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether. *Scientific Reports*, 12(1), 9407–9407. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-13349-0>.
- Fan, X., Jin, B., He, X., Li, S., & Liang, X. (2023). Ultra-thin ZrO₂ overcoating on CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst by atomic layer deposition for improved catalytic performance of CO₂ hydrogenation to dimethyl ether. *Nanotechnology*, 34(23). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/acc036>.

- Fasihi, M., Efimova, O., & Breyer, C. (2019). Techno-economic assessment of CO₂ direct air capture plants. *Journal of Cleaner Production*, 224, 957–980. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.086>.
- Frei, M. S., Mondelli, C., García-Muelas, R., Kley, K. S., Puértolas, B., López, N., Safonova, O. V., Stewart, J. A., Curulla Ferré, D., & Pérez-Ramírez, J. (2019). Atomic-scale engineering of indium oxide promotion by palladium for methanol production via CO₂ hydrogenation. *Nature Communications*, 10(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11349-9>.
- Gao, P., Li, S., Bu, X., Dang, S., Liu, Z., Wang, H., Zhong, L., Qiu, M., Yang, C., Cai, J., Wei, W., & Sun, Y. (2017). Direct conversion of CO₂ into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst. *Nature Chemistry*, 9(10), 1019–1024. <https://doi.org/10.1038/nchem.2794>.
- Giuliano, A., Catizzone, E., & Freda, C. (2021). Process simulation and environmental aspects of dimethyl ether production from digestate-derived syngas. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(2), 1–21. <https://doi.org/10.3390/ijerph18020807>.
- Glanemann, N., Willner, S. N., & Levermann, A. (2020). Paris Climate Agreement passes the cost-benefit test. *Nature Communications*, 11(1), 110–110. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13961-1>.
- Harris, K., Grim, R. G., Huang, Z., & Tao, L. (2021). A comparative techno-economic analysis of renewable methanol synthesis from biomass and CO₂: Opportunities and barriers to commercialization. *Applied Energy*, 303, 117637-. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117637>.

- Holmgren, K. M., Berntsson, T., Andersson, E., & Rydberg, T. (2012). System aspects of biomass gasification with methanol synthesis – Process concepts and energy analysis. *Energy* (Oxford), 45(1), 817–828. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.07.009>.
- Hu, Y., Zhang, Y., Du, J., Li, C., Wang, K., Liu, L., Yu, X., Wang, K., & Liu, N. (2018). The influence of composition on the functionality of hybrid CuO–ZnO–Al₂O₃/HZSM-5 for the synthesis of DME from CO₂ hydrogenation. *RSC Advances*, 8(53), 30387–30395. <https://doi.org/10.1039/c8ra04814b>.
- Jawaid, M., & Khan, A. (2023). CO₂ Conversion via Catalytic Hydrogenation to Methanol, DME and Syngas. In *Sustainable Utilization of Carbon Dioxide* (pp. 37–59). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-99-2890-3_2.
- Karaman, B. P., Oktar, N., Doğu, G., & Dogu, T. (2022). Heteropolyacid Incorporated Bifunctional Core-Shell Catalysts for Dimethyl Ether Synthesis from Carbon Dioxide/Syngas. *Catalysts*, 12(10), 1102-. <https://doi.org/10.3390/catal12101102>.
- Kouzehli, A., Kazemeini, M., & Ashrafi Moghaddam, A. (2024). A robust kinetic modeling of CO₂ hydrogenation to methanol over an industrial copper–zinc oxide catalyst based on a single-active site mechanism. *International Journal of Hydrogen Energy*, 60, 756–768. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.176>.
- Krim, K., Sachse, A., Le Valant, A., Pouilloux, Y., & Hocine, S. (2023). One Step Dimethyl Ether (DME) Synthesis from CO₂ Hydrogenation over Hybrid Catalysts Containing Cu/ZnO/Al₂O₃ and Nano-Sized Hollow ZSM-5 Zeolites. *Catalysis Letters*, 153(1), 83–94. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-03949-w>.

- Kumar, K. D. P. L., Naidu, B. N., Saini, H., Ghosh, K., Prasad, V. V. D. N., & Mondal, P. (2022). Insights of precursor phase transition of (Cu-Zn-Al)/ γ -Al₂O₃ hybrid catalyst for one step dimethyl ether synthesis from syngas. *Catalysis Today*, 404, 169–181. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.03.018>.
- Kyriakou, V., Garagounis, I., Vourros, A., Vasileiou, E., & Stoukides, M. (2020). An Electrochemical Haber-Bosch Process. *Joule*, 4(1), 142–158. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.10.006>.
- Laudenschleger, D., Ruland, H., & Muhler, M. (2020). Identifying the nature of the active sites in methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. *Nature Communications*, 11(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17631-5>.
- Li, M. M.-J., & Tsang, S. C. E. (2018). Bimetallic catalysts for green methanol production via CO₂ and renewable hydrogen: a mini-review and prospects. *Catalysis Science & Technology*, 8(14), 345–3464. <https://doi.org/10.1039/c8cy00304a>.
- Liu, W.-C., Baek, J., & Somorjai, G. A. (2018). The Methanol Economy: Methane and Carbon Dioxide Conversion. *Topics in Catalysis*, 61(7–8), 530–541. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-0907-4>.
- Mota, N., Millán Ordoñez, E., Pawelec, B., Fierro, J. L. G., & Navarro, R. M. (2021). Direct Synthesis of Dimethyl Ether from CO₂: Recent Advances in Bifunctional/Hybrid Catalytic Systems. *Catalysts*, 11(4), 411-. <https://doi.org/10.3390/catal11040411>.
- Nunes, L. J. R. (2023). The Rising Threat of Atmospheric CO₂: A Review on the Causes, Impacts, and Mitigation Strategies. *Environments (Basel, Switzerland)*, 10(4), 66-. <https://doi.org/10.3390/environments10040066>.

- Oh, G., Ra, H. W., Yoon, S. M., Mun, T. Y., Seo, M. W., Lee, J. G., & Yoon, S. J. (2018). Gasification of coal water mixture in an entrained-flow gasifier: Effect of air and oxygen mixing ratio. *Applied Thermal Engineering*, 129, 657–664. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.10.055>.
- Ren, S., Fan, X., Shang, Z., Shoemaker, W. R., Ma, L., Wu, T., Li, S., Klinghoffer, N. B., Yu, M., & Liang, X. (2019). Enhanced catalytic performance of Zr modified CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol and DME synthesis via CO₂ hydrogenation. *Journal of CO₂ Utilization*, 36(C). <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.11.013>.
- Rosadi, I., Athikaphan, P., Chantanachat, P., Neramittagapong, A., & Neramittagapong, S. (2020). The catalytic activity of Co/kaolinite catalyst for dimethyl ether synthesis via methanol dehydration. *Energy Reports*, 6, 469–473. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.11.212>.
- Rosado Anastacio, J. A. (2018). Usando el método de control sintético para analizar la efectividad del Protocolo de Kioto para reducir las emisiones de CO₂, CH₄ y N₂O en España. *Revista de Economía Del Rosario*, 21(2), 341–379. <https://doi.org/10.12804/revistas.urosario.edu.co/economia/a.7203>.
- Tada, S., Kayamori, S., Honma, T., Kamei, H., Nariyuki, A., Kon, K., Toyao, T., Shimizu, K., & Satokawa, S. (2018). Design of Interfacial Sites between Cu and Amorphous ZrO₂ Dedicated to CO₂-to-Methanol Hydrogenation. *ACS Catalysis*, 8(9), 7809–7819. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01396>.
- Tan, K. B., Tian, P., Zhang, X., Tian, J., Zhan, G., Huang, J., & Li, Q. (2022). Green synthesis of microspherical-confined nano-Pd/In₂O₃ integrated with H-ZSM-5 as bifunctional catalyst for CO₂ hydrogenation into dimethyl ether: A carbonized alginate templating strategy. *Separation and Purification Technology*, 297, 121559-. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121559>.

- Tan, K. B., Zhan, G., Sun, D., Huang, J., & Li, Q. (2021). The development of bifunctional catalysts for carbon dioxide hydrogenation to hydrocarbons via the methanol route: from single component to integrated components. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, 9(9), 5197–5231. <https://doi.org/10.1039/D0TA09607E>.
- Wang, J., Li, G., Li, Z., Tang, C., Feng, Z., An, H., Liu, H., Liu, T., & Li, C. (2017). A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Science Advances*, 3(10), e1701290–e1701290. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701290>.
- Wang, Y. H., Gao, W. G., Wang, H., Zheng, Y. E., Na, W., & Li, K. Z. (2017). Structure-activity relationships of Cu-ZrO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol: interaction effects and reaction mechanism. *RSC Advances*, 7(14), 8709–8717. <https://doi.org/10.1039/c6ra28305e>.
- Wang, Y., Kattel, S., Gao, W., Li, K., Liu, P., Chen, J. G., & Wang, H. (2019). Exploring the ternary interactions in Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts for efficient CO₂ hydrogenation to methanol. *Nature Communications*, 10(1), 1166–1166. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09072-6>.
- Wang, Y., Shi, J., Jin, Z., & Xie, Z. (2018). Focus on the Chinese revolution of catalysis based on catalytic solutions for the vital demands of society and economy. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(7), 1147–1156. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63051-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63051-7).
- Xu, L., Chen, X., Deng, C., Hu, K., Gao, R., Zhang, L., Wang, L., & Zhang, C. (2023). Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol over Non-Noble Catalysts: A State-of-the-Art Review. *Atmosphere*, 14(8), 1208-. <https://doi.org/10.3390/atmos14081208>.

- Yu, C. H., Huang, C. H., & Tan, C. S. (2012). A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5), 745–769. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>.
- Yu, J., Yang, M., Zhang, J., Ge, Q., Zimina, A., Pruessmann, T., Zheng, L., Grunwaldt, J.-D., & Sun, J. (2020). Stabilizing Cu⁺ in Cu/SiO₂ Catalysts with a Shattuckite-Like Structure Boosts CO₂ Hydrogenation into Methanol. *ACS Catalysis*, 10(24), 14694–14706. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04371>.
- Zhang, Q., & Guan, J. (2022). Applications of single-atom catalysts. *Nano Research*, 15(1), 38–70. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3479-8>.