



**Escuela de Doctorado
y Estudios de Posgrado**
Universidad de La Laguna

Trabajo Fin de Máster

Diseño a escala laboratorio de un reactor para la obtención de BioDME a partir de CO₂

MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

Autora: Almudena Chocho Cabrera

Tutores:

Douglas Jimmy Escalante Ayala

Luis Antonio González Mendoza

Septiembre 2019

Contenido

Resumen	5
1. Introducción	9
1.1. Situación energética actual.....	11
1.1.1. Cambio climático – Efecto invernadero.....	12
1.1.2. Emisiones totales de CO ₂ la Unión Europea	14
1.2. DME.....	17
1.3. Proceso de producción de DME (Hidrogenación de CO ₂).....	19
1.3.1. Síntesis indirecta	19
1.3.1.1. Síntesis de metanol.....	19
1.3.1.2. Deshidratación de metanol a DME	20
1.3.2. Síntesis directa.....	20
1.4. Catalizadores para la síntesis de DME a partir de gas de síntesis	21
1.4.1. Tipos de catálisis	22
1.4.2. Técnicas de caracterización de catalizadores sólidos.....	22
1.4.2.1. Propiedades físicas	23
1.4.2.1.1. Volumen de poros	23
1.4.2.1.2. Tamaño de los poros	24
1.4.2.1.3. Área superficial específica (S _{BET}).....	24
1.4.2.2. Microscopía electrónica de barrido combinada con espectroscopía de rayos X (SEM/EDX).....	25
1.4.2.3. Difracción de rayos X (XRD)	27
1.4.2.4. Espectroscopía Infrarroja (IR).....	29
1.5. Sistemas de reacción para obtención de DME	30
2. Objetivos	33
3. Material y Métodos	37
3.1. Productos químicos	39
3.2. Instalación experimental	39
3.2.1. Preparación de catalizadores	40
3.2.1.1. Fase ácida.....	40
3.2.1.2. Polimetálicos	41
3.2.1.3. Bifuncionales.....	42
3.2.2. Caracterización de los catalizadores.....	43
3.2.3. Montaje del sistema de reacción	44
3.2.4. Sistema de reacción para obtener DME por hidrogenación de CO ₂	46
3.2.4.1. Cromatógrafo	48

4. Resultados y Discusión.....	49
4.1. Caracterización de los catalizadores.....	51
4.1.1. Área superficial específica (S_{BET}).....	51
4.1.2. Microscopía electrónica de barrido combinada con espectroscopía de rayos X (SEM/EDX).....	52
4.1.3. Difracción de rayos X (XRD).....	53
4.1.4. Espectroscopía infrarroja (IR)	54
4.2. Estudio de la obtención de BioDME	56
5. Conclusiones y Recomendaciones.....	61
6. Bibliografía.....	67
Anexo	75

Resumen

La dependencia energética de los combustibles fósiles, junto con el agotamiento de sus reservas y sus emisiones, han hecho que las energías renovables se hayan elevado en las últimas décadas como una alternativa a estas fuentes de energía convencional. Por ello, el desarrollo de los biocombustibles y productos derivados de la biomasa se han convertido en una línea de investigación clave en el ámbito científico. En este sentido, el dimetil éter (DME) está recibiendo gran atención como combustible limpio, pudiendo ser obtenido a partir de fuentes renovables y sustituir a las naftas ligeras. El DME y sus derivados son, además, menos dañinos para el medioambiente.

En este trabajo se estudia el diseño a escala laboratorio de un reactor para la obtención de BioDME a partir de la hidrogenación de CO_2 .

En primer lugar, se lleva a cabo la preparación de diferentes catalizadores, en fase ácida (Al_2O_3 y zeolita HY), en fase metálica, que consisten en catalizadores sólidos polimetálicos (Cu:Mg:Al, Cu:Mn:Al, Cu:Zn:Al y Cu:Zn:Ga), y bifuncionales (Cu:Mg:Al y HY-756, en diferentes relaciones 1:1, 3:1 y 5:1). Posteriormente se caracterizan dichos catalizadores mediante el análisis del área superficial específica (S_{BET}), microscopía electrónica de barrido combinada con espectroscopía de rayos X (SEM/EDX), difracción de rayos X (XRD), y espectroscopía infrarroja (IR).

En segundo lugar, se realiza la preparación del sistema de reacción para la obtención de DME a partir de H_2 y CO_2 , empleando los catalizadores elaborados en un reactor de lecho fijo a 265°C . El producto obtenido en la reacción es analizado en un cromatógrafo de gases para estudiar su selectividad a DME y su conversión de CO_2 .

SUMMARY

Energy dependence on fossil fuels, together with the depletion of their reserves and their emissions, have caused renewable energies to rise in recent decades as an alternative to these conventional energy sources. Therefore, the development of biofuels and products derived from biomass has become a key line of research in the scientific field. In this sense, dimethyl ether (DME) is receiving great attention as a clean fuel, which can be obtained from renewable sources and replace light gasoline. DME and its derivatives are also less harmful to the environment.

This work studies the laboratory scale design of a reactor to obtain BioDME from the hydrogenation of CO₂.

First, different catalysts are prepared, in acid phase (Al₂O₃ and zeolite HY), in metal phase, consisting of solid polymetallic catalysts (Cu:Mg:Al, Cu:Mn:Al, Cu:Zn:Al and Cu:Zn:Ga), and bifunctional (Cu:Mg:Al and HY-756, in different ratios 1:1, 3:1 and 5:1). These catalysts are subsequently characterized by specific surface area analysis (SBET), scanning electron microscopy combined with X-ray spectroscopy (SEM / EDX), X-ray diffraction (XRD), and infrared spectroscopy (IR).

Secondly, the reaction system is prepared to obtain DME from H₂ and CO₂, using catalysts produced in a fixed-bed reactor at 265°C. The product obtained in the reaction is analysed in a gas chromatograph to study its selectivity to DME and its conversion of CO₂.

1. Introducción

Las nuevas tecnologías basadas en la captura y el almacenamiento de CO₂ han recibido recientemente mucha atención, ya que la reducción de las emisiones de efecto invernadero representa el principal desafío en el cambio climático [1]. Aunque proporciona más sostenibilidad desarrollar nuevos absorbentes, estables y capaces de capturar el CO₂ atmosférico, existen alternativas destinadas a reciclar CO₂ para la producción de nuevos productos químicos como dimetil éter (DME), que puede ser transportado fácilmente y se utiliza como combustible o como un intermedio para producir otros productos químicos [2-4]. Desde este punto de vista, la producción de DME a partir de la hidrogenación catalítica de CO₂ aparece como una tecnología capaz de hacer frente a la creciente demanda de combustibles y vectores energéticos alternativos y respetuosos con el medio ambiente [5]. A pesar de la naturaleza de las fases y las vías de reacción de la formación de DME a partir de las mezclas CO₂-H₂, sigue siendo materia de debate [6,7], y para mejorar la actividad, la selectividad o el tiempo de tales sistemas novedosos, se han adoptado varias rutas de preparación no convencionales de sólidos catalíticos.

1.1. Situación energética actual

La Unión Europea (UE) consume menos energía que hace 10 años, debido, principalmente, al aumento de la eficiencia energética. Europa también depende menos de los combustibles fósiles gracias al ahorro de energía y la utilización de energías renovables. En la década de 2005-015, la proporción de energías renovables en el consumo de energía de la UE prácticamente se duplicó, pasando del 9% al 17%. Algunos sectores y países están marcando la pauta con lo que energía limpia se refiere. Sin embargo, a pesar de que su cuota de mercado se está reduciendo, los combustibles fósiles siguen siendo la fuente de energía dominante en Europa [8].

En la *Figura 1.1* se muestra el consumo de energía primaria en Europa en 2017. Las energías renovables representaron un 13% de la energía primaria consumida durante dicho año. Mientras que los combustibles fósiles supusieron un 75,9% de la energía total, situándose en primer lugar el petróleo (38,2%), seguido del gas natural (23,8%) y el carbón (13,9%).

Para disminuir la dependencia de combustibles fósiles y, además, ayudar a combatir el cambio climático y la contaminación del aire, la UE propuso en 2011 un paquete integrado por medidas sobre cambio climático y energía que prevé nuevos y ambiciosos objetivos para 2020 [9].

Los compromisos de la UE para lograrlo son:

- Reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en un 20%.

- Ahorrar el 20% del consumo de energía mediante una mayor eficiencia energética, además, en cada país el 10% de las necesidades del transporte deberán cubrirse mediante biocombustibles.
- Promover las energías renovables hasta el 20%.

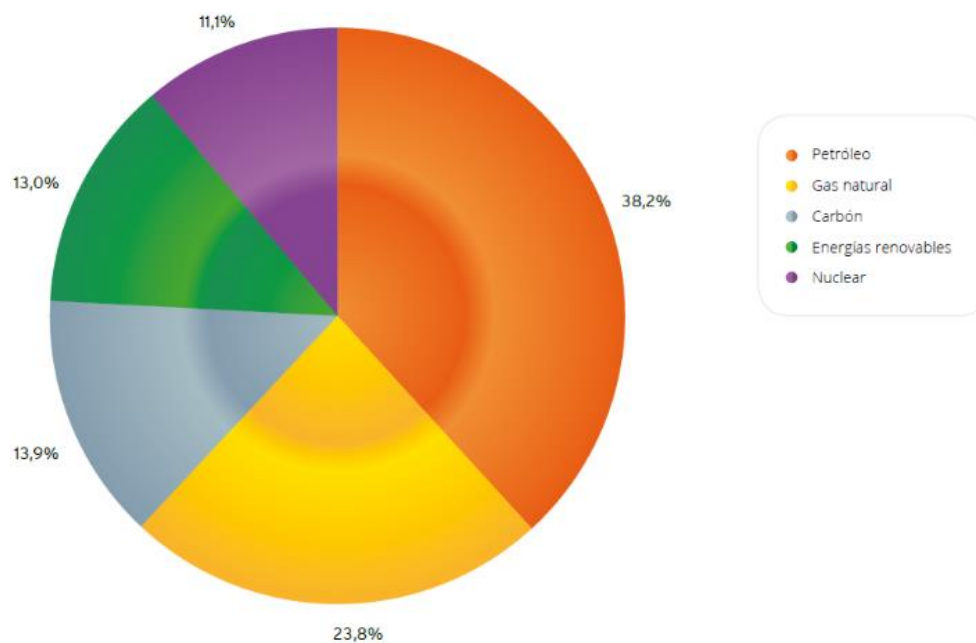


Figura 1. 1. Consumo de energía primaria en Europa en 2017. Fuente: <https://www.appa.es/energias-renovables/renovables-en-el-mundo-y-en-europa/>

La estrategia energética para garantizar que la UE pueda afrontar sus desafíos se centra en cinco áreas claves [10]:

- Asegurar suministros.
- Expandir el mercado interior de la energía.
- Aumentar la eficiencia energética.
- Reducir las emisiones.
- Investigar e innovar.

1.1.1. Cambio climático – Efecto invernadero

El estudio del clima es un campo de investigación complejo y en rápida evolución, debido a la gran cantidad de factores que intervienen. El clima de la Tierra siempre ha estado sometido a variaciones en todas las escalas temporales como consecuencia de alteraciones en el balance energético. Entre las variaciones climáticas más destacables que se han producido a lo largo de la historia figura el ciclo de unos 100.000 años, de períodos glaciares, seguido de períodos interglaciares [11].

Es el fenómeno natural que permite a nuestro planeta mantener las condiciones necesarias para albergar vida. La atmósfera captura algunos de los rayos del sol que llegan a la corteza terrestre, manteniéndolos dentro para conseguir una temperatura media de 15°C , los rayos que no son capturados se reflejan de nuevo en el espacio (como se observa en la *Figura 1.2*). La atmósfera está compuesta por diversos gases naturales siendo el Nitrógeno (78,1%), Oxígeno (20,9%) y Argón (0,93%) los que constituyen el 99,93% del total. Sin embargo, son otros gases como el vapor de agua, el dióxido de carbono, el metano, el óxido de nitrógeno y el ozono, los que tienen los que tienen una mayor incidencia en el efecto invernadero. Además, en la atmósfera también están presentes gases artificiales denominados clorofluorocarbonos.

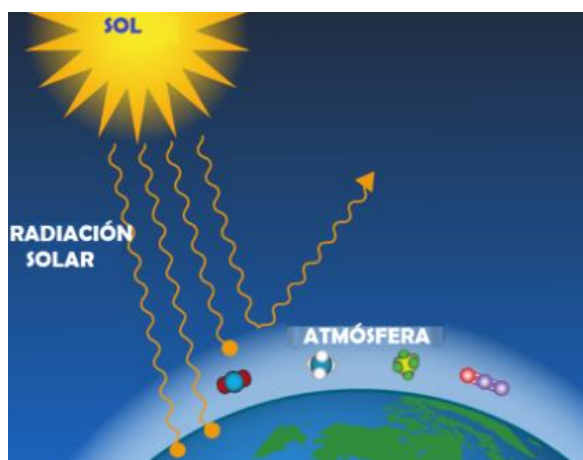


Figura 1. 2. Efecto invernadero [Fuente: <https://technoteonel.com/efecto-invernadero-la-actividad-humana/>]

En la proporción adecuada estos gases cumplen su cometido, pero al elevar su concentración por obra del hombre, se produce un aumento de la temperatura del planeta. El calentamiento global y un clima cambiante tienen un rango de posibles impactos ecológicos, físicos y de salud, incluidos los fenómenos meteorológicos extremos (como inundaciones, sequías, tormentas y olas de calor); aumento del nivel del mar; y, alteración del crecimiento de los cultivos [12-13].

Existen tres motivos por los que aumentan los gases de efecto invernadero. Entre ellos, la quema de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) en la generación de electricidad transporte, industria y hogar. La agricultura y los cambios en el uso de la tierra como la deforestación de bosques y destrucción de ecosistemas marinos que absorben el CO_2 . Y, por último, el uso de gases fluorados en la industria y el aumento de una población que cada vez consume más recursos naturales [14-15].

Tal y como se muestra en la *Figura 1.3*, desde la Revolución Industrial (1850), el consumo de combustibles fósiles impulsado por la energía ha provocado un aumento rápido de las emisiones de CO_2 . La línea roja representa la tendencia anual promedio de la temperatura a través del

tiempo. Se observa que, en las últimas décadas, las temperaturas han aumentado considerablemente a nivel mundial, aproximadamente 0,8°C más que en 1960. En general, el aumento total de la temperatura desde tiempo preindustriales equivale a 1,2°C.

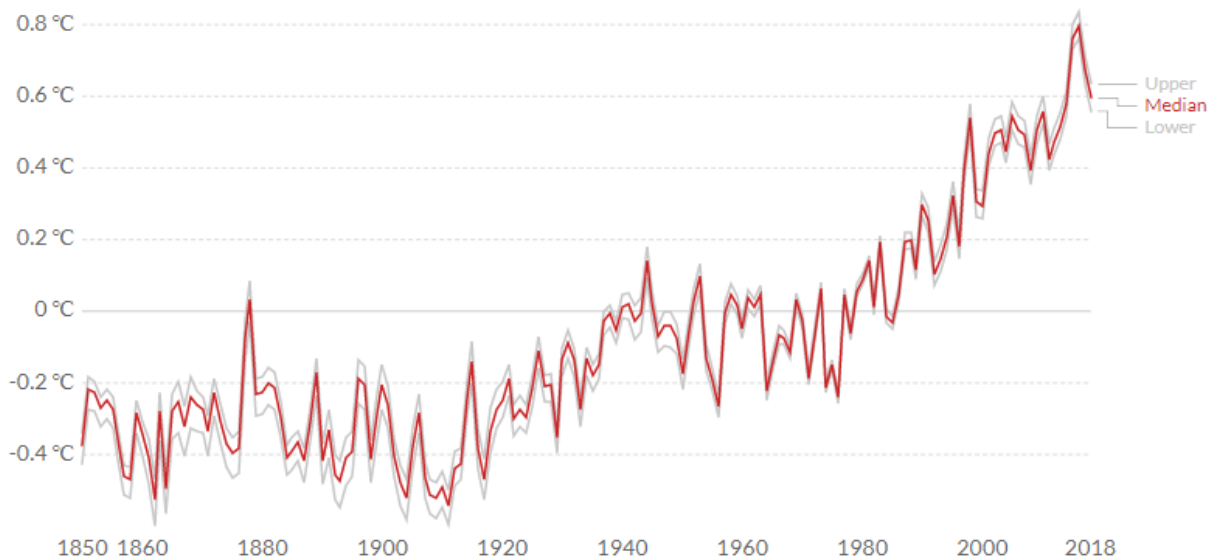


Figura 1. 3. Temperatura media global. Fuente: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>

1.1.2. Emisiones totales de CO₂ la Unión Europea

En los países miembros de la Unión Europea, el desarrollo general de las emisiones totales de gases de efecto invernadero está claramente en el camino correcto, puesto que, como se muestra en la *Figura 1.4*, en 2017 se ha disminuido aproximadamente un 22% con respecto a 1990 [16].

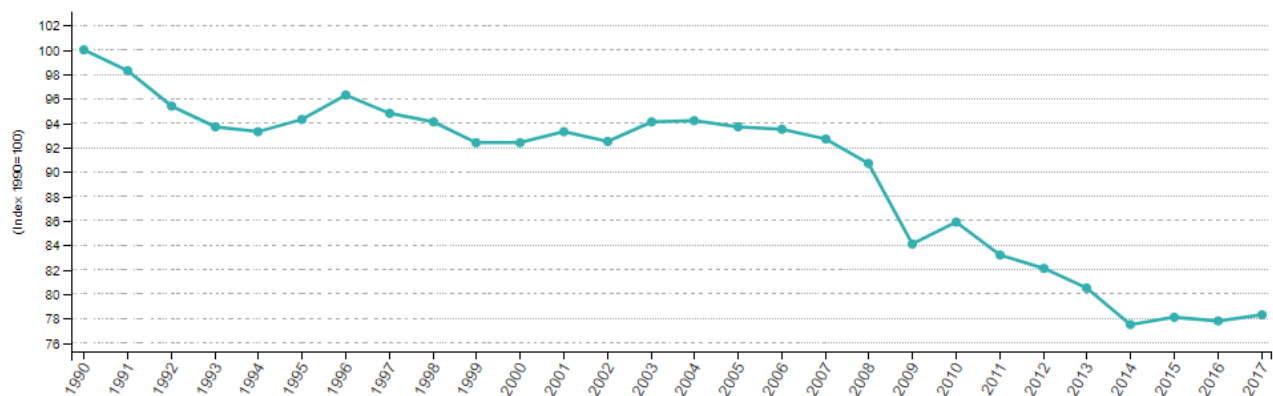


Figura 1. 4. Emisiones de gases de efecto invernadero, UE, 1990-2017. Fuente: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Greenhouse_gas_emission_statistics_-_emission_inventories

Durante el período 1990-1999 ha habido una tendencia general a la disminución de emisiones de GEI, aunque cabe destacar que hubo un pico en 1996 debido a un invierno frío que provocó un aumento de las necesidades de calefacción. De 1999 a 2006 la evolución de los GEI se mantuvo relativamente inalterada, aunque comenzó a descender a un ritmo moderado hasta

2008. En 2009 se produjo un fuerte descenso de las emisiones como consecuencia de la crisis financiera y económica a nivel mundial y, por consiguiente, la reducción de la actividad industrial. Las emisiones aumentaron en 2010 y volvieron a disminuir a partir de 2011. En 2015, las emisiones de GEI aumentaron ligeramente en comparación con 2014. Entre 2016 y 2017 las emisiones aumentaron un 0,7% lo que corresponde a 30 millones de toneladas de CO₂.

Tabla 1. 1. Total de emisiones de GEI por país 1990-2017 (millones de toneladas de CO₂ equivalente)

	1990	1995	2000	2005	2010	2015	2017	Participación en la UE-28*
UE-28	5722,9	5397,8	5287,2	5362,0	4917,5	4470,3	4483,1	100,0%
Bélgica	149,7	157,6	154,5	148,9	137,1	121,6	119,4	2,7%
Bulgaria	102,6	75,5	59,8	64,5	61,1	62,2	62,1	1,4%
República Checa	199,8	158,7	151,1	149,5	141,7	129,5	130,5	2,9%
Dinamarca	72,1	80,1	73,2	68,8	65,5	50,8	50,8	1,1%
Alemania	1263,2	1138,1	1064,7	1016,5	967,0	931,	936,0	20,9%
Estonia	40,5	20,3	17,4	19,3	21,3	18,3	21,1	0,5%
Irlanda	56,5	60,3	70,3	72,0	63,4	61,7	63,8	1,4%
Grecia	105,6	111,8	128,9	138,9	121,0	98,2	98,9	2,2%
España	296,3	335,3	397,1	452,6	370,1	351,8	357,3	8,0%
Francia	556,6	553,8	567,0	570,7	528,0	477,3	482,0	10,8%
Croacia	32,4	23,2	26,1	30,3	28,4	24,6	25,5	0,6%
Italia	522,1	538,3	562,1	589,2	514,7	443,7	439,0	9,8%
Chipre	6,4	7,9	9,2	10,2	10,3	9,1	10,0	0,2%
Letonia	26,5	13,0	10,6	11,6	12,7	11,6	11,8	0,3%
Lituania	48,6	22,5	19,6	23,0	20,9	20,5	20,7	0,5%
Luxemburgo	13,1	10,7	10,6	14,3	13,4	11,6	11,9	0,3%
Hungría	94,2	75,9	73,9	76,2	65,7	61,3	64,5	1,4%
Malta	2,3	3,0	3,1	3,2	3,2	2,5	2,6	0,1%
Países Bajos	226,4	239,3	229,8	225,8	224,1	207,5	205,8	4,6%
Austria	79,6	80,9	82,1	94,5	86,8	81,0	84,5	1,9%
Polonia	475,0	445,7	396,3	404,3	413,1	392,3	416,3	9,3%
Portugal	60,8	70,8	84,3	88,1	71,7	71,1	74,6	1,7%
Rumanía	248,9	187,8	143,6	151,7	124,4	117,2	114,8	2,6%
Eslovenia	18,7	18,8	19,1	20,6	19,7	16,9	17,5	0,4%
Eslovaquia	73,4	53,3	49,2	51,3	46,4	41,8	43,5	1,0%
Finlandia	72,3	72,8	71,3	71,2	77,4	57,2	57,5	1,3%
Suecia	72,7	74,7	70,4	68,6	66,4	55,7	55,5	1,2%
Reino Unido	809,9	767,6	741,9	726,2	642,1	541,5	505,4	11,3%
Islandia	3,8	3,7	4,4	4,4	5,2	5,4	5,9	0,1%
Liechtenstein	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,0%
Noruega	51,9	51,8	55,7	56,3	56,8	56,1	54,4	1,2%
Suiza	56,7	56,1	57,2	58,3	58,5	52,9	52,6	1,2%
Turquía	219,8	248,4	300,5	340,6	404,6	483,4	537,4	12,0%

* Participación en el total de la UE en el año 2017

Fuente: http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_air_gge&lang=en

En 2017, los países miembros de la UE con valores más elevados de emisiones de GEI fueron Alemania (el 21% del total de la UE, es decir, 936 millones de toneladas equivalentes de CO₂), seguida por Reino Unido y Francia. Las mayores disminuciones con respecto a 1990 se registraron en Lituania (-57%), Letonia (-56%), Rumanía (-54%) y Estonia (-48%). Por el contrario, los mayores aumentos se registraron en Chipre (+56%), Portugal (+23%) y España (+22%) [17]. (Ver *Tabla 1.1*).

La *Figura 1.5*, muestra las emisiones de GEI de la UE desglosada por sectores. La quema de combustible y las emisiones fugitivas de combustible fueron responsables del 54% de las emisiones de GEI en 2017. En 1990, este sector era aún más dominante, con un 62%. La combustión de combustible para el transporte (incluida la aviación internacional) fue el segundo sector más importante, con un 25% en 2017, y ha aumentado significativamente su contribución desde 1990 (15%). Las emisiones de GEI procedentes de la agricultura contribuyeron en un 10% al total de emisiones de gases de efecto invernadero de la UE. Los procesos industriales y el uso de productos contribuyeron con otro 8%, y la gestión de residuos con un 3%.

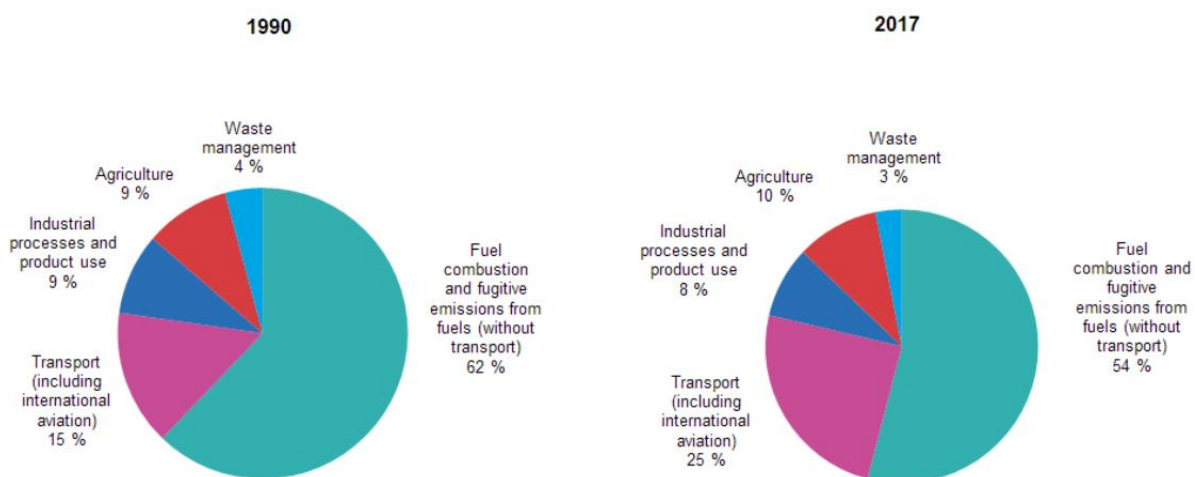


Figura 1. 5. Emisiones de GEI, por sector, EU 1990-2017. Fuente: <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/pdfscache/1180.pdf>

El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) y la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) han hecho hincapié en la necesidad de reducir las emisiones de CO₂ al menos a la mitad del valor actual para 2050, con el objetivo de limitar al máximo el aumento de la temperatura media mundial de 2°C [18]. Con el objetivo de reducir las emisiones de CO₂, se ha propuesto un impuesto sobre el carbono en varios países como una estrategia capaz de equilibrar los costes incrementales de la reducción de las emisiones de carbono con los beneficios incrementales para limitar los daños debidos a los cambios climáticos que causan costes adicionales para la industria [19].

Durante las últimas décadas, se han desarrollado varias estrategias y tecnologías relativas a la captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CAC) y, para 2020, se espera que el número de proyectos que traten este tema se duplique [20]. Por otro lado, en los últimos años, la comunidad científica ha empezado a considerar el CO₂ como una fuente potencial de carbono, que es una alternativa a los combustibles fósiles. Por lo tanto, las perspectivas futuras de reducción de las emisiones de dióxido de carbono no sólo se referirán al desarrollo de tecnologías de CAC más eficientes, sino que implicarán el desarrollo de nuevas estrategias para el reciclado de CO₂ en vectores energéticos e intermediarios químicos. En este sentido la conversión de CO₂ en DME ha recibido una nueva atención, ya que el DME puede utilizarse como producto intermedio para producir varios productos de valor añadido (gasolina, aromáticos y olefinas) o como combustible alternativo [21].

1.2. DME

El dimetil éter (CH₃OCH₃) es un compuesto orgánico, cuya estructura se muestra en la *Figura 1.6*, y es el éter más simple. Bajo condiciones ambientales es un gas incoloro y transparente altamente inflamable, con un leve aroma dulzón similar al del dietiléter. Su punto de ebullición a presión normal es de 25,1°C y su presión de vapor saturado a 25°C es de 0,6 MPa [22]. Por lo tanto, se licua fácilmente y puede manipularse con la misma facilidad que los gases licuados del petróleo (GLP).

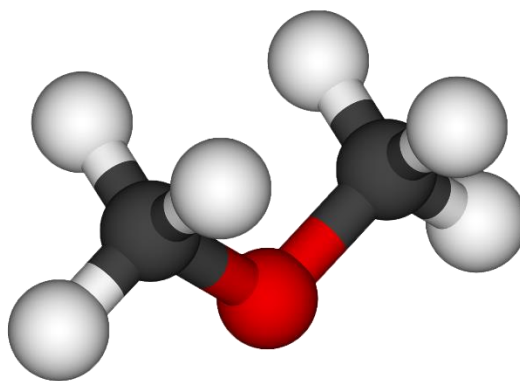


Figura 1. 6. Estructura del DME

En cuanto a la salud humana, el principal peligro es el efecto narcótico. En concentraciones menores puede causar mareos y pérdida de la conciencia, mientras que exposiciones prolongadas pueden provocar asfixia. En estado líquido, el contacto puede causar quemaduras por congelamiento [23].

El DME no es perjudicial para el medioambiente ya que no conduce a la formación de ozono ni es un gas de efecto invernadero. Su tiempo de vida medio en la atmósfera es muy bajo (de 5

días aproximadamente), y, además, tiene un impacto medioambiental mucho menor que el CO₂, CH₄ y N₂O [24]. La *Tabla 1.2* muestra las principales características fisicoquímicas del DME.

Hoy en día, el DME se utiliza principalmente como aerosol propulsor en latas de aerosol, que sustituye a los compuestos de clorofluorocarburo (CFC) que destruyen la capa de ozono, pero, en las últimas décadas está recibiendo una atención creciente también como combustible alternativo y ecológico.[25]. Concretamente como una alternativa al diésel debido a su alto índice de cetano y genera menos emisiones de NO_x y SO_x que la combustión de diésel. Por estas razones, el DME tiene un gran interés industrial. Puede producirse a partir de diferentes tipos de fuentes como el gas natural, el petróleo crudo, el petróleo residual, el carbón, los productos de desecho y la biomasa [26-27].

Tabla 1. 2. Propiedades del DME

Característica	Unidades	Valor
Masa molecular	g/mol	46,069
Punto de ebullición (1atm)	°C	-24,84
Punto de fusión	°C	-141,49
Entalpía de vaporización	kJ/mol	21,5089
Entalpía de fusión	kJ/mol	1,17918
Entalpía de combustión	kJ/mol	-1328,4
Viscosidad (gas, 25°C, 1atm)	kg/m·s	0,125
Densidad (gas, 25°C, 1atm)	kg/m ³	647,85
Presión crítica	atm	52,9978
Temperatura crítica	°C	126,95
Punto triple	°C	-141,5
Número de cetanos		55-60

El principal mercado de DME era la mezcla de DME con GLP para aplicaciones de automoción, mientras que las otras perspectivas de mercado futuras del uso de DME como combustible son [28]:

1. Combustible alternativo para motores diésel.
2. Combustible para la generación de energía en plantas de turbinas de gas.
3. Intermediario químico para la producción de olefinas y gasolina sintética.

Por lo tanto, en lugar de metanol, el dimetil éter puede considerarse como el vector energético fiable del futuro y como sustancia química intermedia en los procesos con bajas emisiones de

carbono. En este sentido, el CO₂ puede ser utilizado como reactivo para producir metanol y luego DME [5].

1.3. Proceso de producción de DME (Hidrogenación de CO₂)

Actualmente, son dos las vías primordiales de producción de DME, las denominadas síntesis indirecta, o en dos pasos, y la directa, o en un paso. Esta distinción hace referencia al número de reactores que se emplean para llegar al producto final. En ambos casos el material de partida suele ser el mismo, generalmente gas de síntesis. Se pasa por la producción de metanol y su deshidratación da lugar al DME [29].

1.3.1. Síntesis indirecta

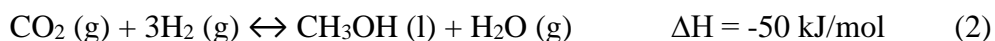
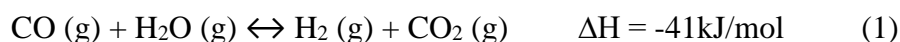
La síntesis indirecta para la obtención de DME es el método que se suele emplear de manera tradicional, y consiste en un método de dos etapas que comprende la producción de metanol a partir de gas de síntesis, su purificación, y su posterior deshidratación a DME.

1.3.1.1. Síntesis de metanol

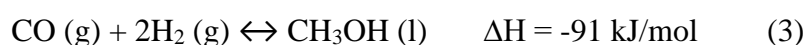
El metanol se produce generalmente, a partir del gas de síntesis por medio de una reacción reversible exotérmica en fase gas que emplea un catalizador metálico. El equilibrio de la reacción del metanol se ve favorecido por las bajas temperaturas y la alta presión. Las condiciones óptimas para un reactor de metanol son 50-100 atm y 200-280°C [30].

Durante la producción de metanol, ocurren dos tipos de reacciones. La primera reacción es entre el agua y el monóxido de carbono y la segunda es entre el dióxido de carbono y el hidrógeno. Como resultado de estas dos reacciones, se genera un mol de metanol por mol de monóxido de carbono y dos moles de hidrógeno [31].

Las reacciones que se producen en el reactor son las siguientes:



Y la reacción global es:



El catalizador es la parte más importante de la síntesis de metanol porque puede ser envenenado por pequeñas cantidades de compuestos de azufre o cloro. Por lo tanto, es necesario prestar

cierta atención al catalizador para mantener una alta actividad y selectividad. Como bien se dijo antes, esta reacción es exotérmica por lo que, para aumentar la conversión se debe eliminar el calor [32].

1.3.1.2. Deshidratación de metanol a DME

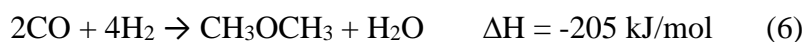
En esta etapa ocurre la deshidratación de metanol a DME sobre un catalizador heterogéneo de carácter ácido, que da lugar a la formación de DME y H₂O. Es una reacción exotérmica y de equilibrio. Las condiciones óptimas de reacción para el reactor son 10-20 atm y 220-280°C [30].



Esta etapa puede llevarse a cabo mediante diferentes catalizadores ácidos en fase gaseosa: alúmina de sílice ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), zeolitas ácidas (HZSM-5, HZSM-22, HY o H-SAPO), heteropoliácidos o compuestos óxidos ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$); o bien en fase líquida con ácido sulfúrico [33].

1.3.2. Síntesis directa

La síntesis de DME puede realizarse directamente a partir de gas de síntesis con o sin reacción de desplazamiento:



Las reacciones generales implican inicialmente, la conversión de gas de síntesis en metanol (7) y luego, la deshidratación de metanol en DME (8). Estas dos reacciones químicas se realizan en un reactor [34].



Adicionalmente, para disminuir el nivel de agua y aumentar la tasa de deshidratación de metanol en el sistema, se produce una reacción de desplazamiento agua-gas.



La conversión de gas de síntesis en dimetil éter se realiza en reactores de lodo o de lecho fijo mediante el uso de un catalizador bifuncional, que se obtiene por mezcla mecánica del catalizador de fase metálica para la síntesis de CH₃OH y el catalizador ácido, que realiza la

reacción de deshidratación de CH_3OH , lo que da como resultado un alto nivel de actividad para las reacciones químicas [35].

Este método de síntesis directa de DME puede dar una alta pureza (95%), y al utilizar sólo un reactor resulta más económico que la síntesis indirecta. Sin embargo, dado que el proceso global es demasiado exotérmico, requiere un control de temperatura constante. Y, además, el proceso de separación de DME y CO_2 es difícil y costoso debido a la presencia de metanol en el sistema [36].

Asimismo, son pocas las plantas basadas en el proceso directo de síntesis de DME a gran escala. Por otro lado, el método indirecto tiene ventajas en términos de control de operación debido a los tipos de reactores que se utilizan y las condiciones óptimas de operación para cada paso pueden ser fácilmente seleccionadas. Como resultado, es más fácil eliminar el calor del reactor debido a la menor generación de calor en comparación con la síntesis directa.

1.4. Catalizadores para la síntesis de DME a partir de gas de síntesis

La catálisis es el proceso por el cual varía la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador. El catalizador es una sustancia que cambia la velocidad de una reacción química pero no se consume durante el curso de la reacción [37].

Los catalizadores son complejos, esto se debe a que pueden estar formados por diversas sustancias, cada una de las cuales aporta unas características especiales al conjunto. En general, los catalizadores están formados por varios componentes, entre los cuales, destacan los que se describen a continuación [38]:

- Agente activo: es la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química. Los agentes catalíticos pueden ser conductores metálicos, aislante y semiconductores.
- Soportes: sustancias que sirven principalmente de estructura sobre la que se deposita el agente activo. Suelen ser sustancias de resistencia mecánica adecuada, pero que en sí misma no poseen ningún efecto catalítico, pero aportan al conjunto otras cualidades. Mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la alta temperatura; facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas, evitando la acumulación de calor y la elevación de temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador; y mejora las características mecánicas.

- **Promotores:** aditivos que no poseen propiedades catalíticas en sí mismos, pero aumenta la actividad del catalizador. Pueden evitar la pérdida de superficie durante el uso del catalizador, acelerar una etapa lenta o inhibir una reacción desfavorable. También pueden distorsionar la red cristalina del catalizador, aumentando el número de defectos de red o la superficie entre cristales.
- **Inhibidores:** aditivos que reducen la actividad del catalizador actuando generalmente por adsorción sobre la superficie catalíticas y bloqueando los centros activos. Suelen utilizarse cuando se desea que el catalizador actúe sobre la selectividad de la reacción, más que sobre su velocidad. También pueden producirse de forma indeseable durante el transcurso de la reacción, provocando la desactivación del catalizador.

1.4.1. Tipos de catálisis

De acuerdo con las condiciones en la que se llevan a cabo las reacciones, se puede realizar la siguiente clasificación:

- **Catálisis homogénea:** tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, ya sea líquida o gaseosa. Suele ser poco específica, y la velocidad de reacción es función de la concentración del catalizador [39].
- **Catálisis heterogénea:** el catalizador está presente en la reacción en una fase diferente a la de los reactivos. Generalmente el catalizador es sólido y los reactivos son gaseosos [40]. Como los sólidos a menos que sean porosos son comúnmente impenetrables, las reacciones catalíticas ocurren en la superficie [41].
- **Catálisis enzimática:** las enzimas son proteínas que funcionan como catalizadores en los sistemas vivos. Estas enzimas tienen componentes llamados sitios activos, donde las moléculas involucradas en la reacción bajo catálisis se unen. Los componentes de todas las proteínas son aminoácidos, y cada uno de estos ácidos individuales tiene una distribución de carga desigual de un extremo al otro. Esta propiedad es la principal razón por la que las enzimas poseen capacidades catalíticas [42].

1.4.2. Técnicas de caracterización de catalizadores sólidos

El conocimiento de la composición química de un catalizador no suele ser suficiente para entender su actividad catalítica. Es necesario un conocimiento profundo de sus propiedades físicas y químicas, las cuales están determinadas en gran medida por el método que se haya seguido para su preparación. La caracterización de los materiales catalíticos es necesaria para correlacionar su comportamiento catalítico con la estructura del sólido.

En la actualidad existe una gran variedad de técnicas que se pueden emplear en la caracterización de catalizadores, las cuales proporcionan información diferente y complementaria. En las últimas décadas existen un gran número de técnicas modernas de análisis instrumental que han sido desarrolladas y sumadas a las técnicas tradicionales y han contribuido significativamente a la comprensión del fenómeno catalítico [43].

1.4.2.1. Propiedades físicas

Tanto la cinética como el transporte de materia en las reacciones catalíticas heterogéneas están influidos por las propiedades físicas de las partículas individuales del catalizador. Estas propiedades determinan la actividad catalítica, por lo que es imprescindible su conocimiento detallado.

1.4.2.1.1. Volumen de poros

El volumen de los poros de un catalizador se expresa como volumen específico, V_g , es decir, referido a la masa del catalizador [38].

El procedimiento más preciso para medir el volumen de los poros es el método de penetración helio-mercurio. Se mide el volumen de helio desplazado por una muestra de catalizador; después se elimina el helio y se mide el volumen de mercurio desplazado. Puesto que el mercurio no llena los poros de la mayoría de los catalizadores a presión atmosférica, debido a su alta presión superficial, la diferencia de volúmenes dará el volumen de poros del catalizador, mientras que el volumen de helio desplazado dará el volumen ocupado por el sólido.

Así se puede calcular en primer lugar la densidad del sólido, ρ_s :

$$\rho_s = \frac{\text{masa de catalizador}}{\text{volumen de He desplazado}} \quad [\text{Ec. 1}]$$

O la densidad de las partículas porosas, ρ_p (incluidos los poros):

$$\rho_p = \frac{\text{masa de catalizador}}{\text{volumen de Hg desplazado}} \quad [\text{Ec. 2}]$$

Para obtener el volumen de los poros se aplica la definición de “porosidad”, ϵ_p , de forma que, siendo m la masa de la partícula:

$$\epsilon_p = \frac{\text{volumen de poros de la partícula}}{\text{volumen total de la partícula}} = \frac{V_g \cdot m}{V_g \cdot m + \frac{m}{\rho_s}} \quad [\text{Ec. 3}]$$

De donde:

$$V_g = \frac{\epsilon_p}{\rho_s \cdot (1 - \epsilon_p)} \quad [\text{Ec. 4}]$$

1.4.2.1.2. Tamaño de los poros

El tamaño de los poros puede influir mucho en la posibilidad de acceso de los reactivos al interior de los poros y, por tanto, para poder estudiar el desarrollo de la reacción en su interior será necesario conocer, además, el radio medio del poro, su distribución de tamaños y su forma de interconexión [38,44].

La forma más simple de determinar el radio medio de los poros es utilizando el modelo de poros cilíndricos individuales propuesto por Wheeler (1955). El radio medio de los poros, \bar{r} , puede calcularse planteando las ecuaciones para la superficie y el volumen de los poros, es decir:

$$S_g = \frac{2 \cdot \pi \cdot \bar{r} \cdot L}{m} \cdot n \quad [\text{Ec. 5}]$$

$$V_g = \frac{\pi \cdot \bar{r}^2 \cdot L}{m} \cdot n \quad [\text{Ec. 6}]$$

Donde m es la masa de la partícula, n su número de poros y L la longitud media de los mismos.

1.4.2.1.3. Área superficial específica (S_{BET})

El área superficial de un material es una propiedad muy importante para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. Esta área determina lo rápido que se quema un sólido, lo pronto que se disuelve un polvo dentro de un solvente, si se elimina un contaminante o si el catalizador promueve la reacción [45].

El área superficial se obtiene por medio de medidas de adsorción física (fisisorción), por el llamado método BET, desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller. Este método se basa en la medida de sucesivos volúmenes de un gas no polar, generalmente nitrógeno, adsorbidos sobre la superficie interna de los poros del sólido a la vez que se mide la presión de las moléculas que se adsorben, hasta lograr la saturación de la superficie [46].

De acuerdo con el tipo de superficie y porosidad del catalizador en cuestión, se presentan diferentes formas de isothermas de adsorción (*Figura 1.7*). El tipo I, se asocia con los sólidos microporosos (tamaño de poro $< 2\text{nm}$) que tienen superficies externas relativamente pequeñas. La cantidad limitante de adsorción es gobernada por el volumen accesible de microporos en lugar del área superficial interna. El tipo II, es la forma normal de una isoterma obtenida con un material adsorbente no poroso o macroporoso (tamaño de poro $> 5\text{nm}$). El punto B representa la formación completa de la monocapa y el inicio de una adsorción en multicapas. El tipo III, indica interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero no es una isoterma muy común. El tipo IV, se caracteriza por una curva de histéresis causada por condensación capilar en mesoporos. El tipo V, está relacionada con el tipo III. Y el tipo VI, representa una adsorción en multicapas sobre una superficie uniforme no porosa [47].

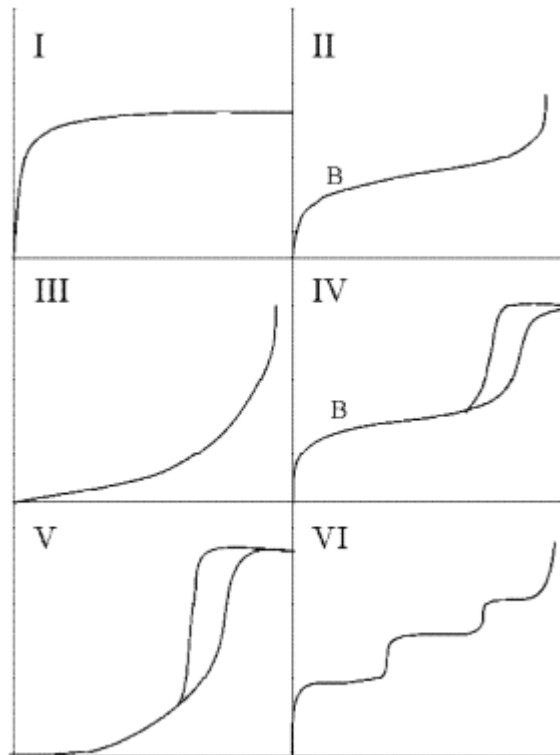


Figura 1. 7. Isothermas típicas de adsorción BET. Fuente: <http://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/123456789/2144/5/CAP%202.pdf>

1.4.2.2. Microscopía electrónica de barrido combinada con espectroscopía de rayos X (SEM/EDX)

La microscopía electrónica de barrido combinada con espectroscopía de energía de dispersión de rayos X o SEM/EDX por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), es la más conocida y más ampliamente utilizada de las técnicas analíticas de superficie. Escanea un haz de electrones enfocado de alta energía sobre una superficie para generar una variedad de señales en la superficie de las muestras sólidas. La interacción electrones-muestra genera una variedad de señales que transportan información diferente sobre la muestra (*Figura 1.8*), incluyendo la morfología externa (textura), la composición química y la estructura y orientación cristalina de los materiales que componen la muestra. Además, puede detectar y analizar fracturas de superficie, proporcionar información en microestructuras, examinar contaminaciones de superficie, revelar variaciones espaciales en composiciones químicas, proporcionar análisis químicos cualitativos e identificar estructuras cristalinas. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recogen en un área seleccionada de la superficie de la muestra y se genera una imagen bidimensional que muestra las variaciones espaciales de estas propiedades [48].

Las áreas de aproximadamente de 1cm a 5micras de ancho pueden ser visualizadas en modo de escaneo usando técnicas SEM convencionales (ampliación de 20X a, aproximadamente, 30000X, resolución espacial de 50 a 100nm). El análisis de los rayos X característicos emitidos por la muestra proporciona información elemental más cuantitativa. Este tipo de análisis de rayos X puede limitarse a volúmenes analíticos tan pequeños como $1\mu\text{m}^3$ [49-50].

Los componentes principales de SEM son los siguientes:

- Fuentes de electrones.
- Columna por la que viajan los electrones con lentes electromagnéticas.
- Detector de electrones.
- Cámara de muestras.
- Ordenador y pantalla para ver las imágenes.

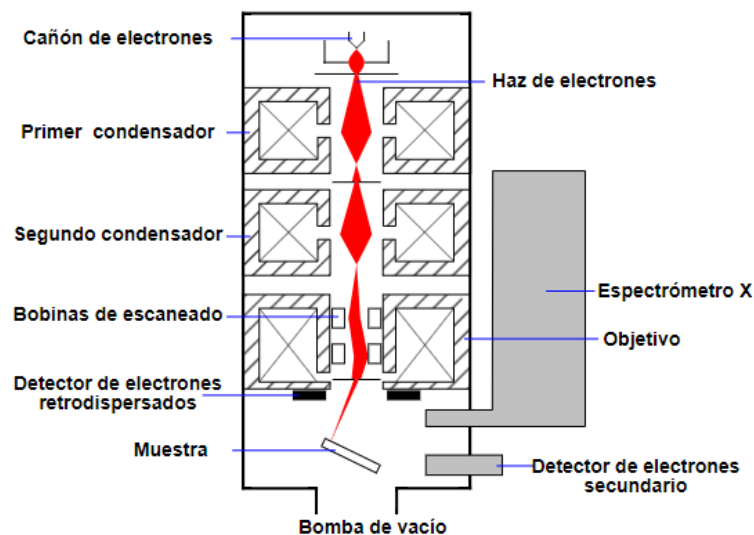


Figura 1. 8. Esquema de un SEM. Fuente: https://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido

Los electrones se producen en la parte superior de la columna, se aceleran hacia la parte inferior y pasan a través de una combinación de lentes y aberturas para producir un haz de electrones enfocado que golpea la superficie de la muestra. La muestra se monta en un escenario en el área de la cámara y, a menos que el microscopio esté diseñado para funcionar con bajo vacío, tanto la columna como la cámara son evacuadas por una combinación de bombas. El nivel del vacío dependerá del diseño del microscopio.

La posición del haz de electrones en la muestra se controla mediante bobinas de exploración situadas por encima de la lente del objetivo. Estas bobinas permiten escanear el haz sobre la superficie de la muestra. Este barrido del haz permite recoger información sobre un área

definida de la muestra. Como resultado de la interacción electrón-muestra, se producen una serie de señales. Estas señales son detectadas por los detectores correspondientes [51].

1.4.2.3. Difracción de rayos X (XRD)

El análisis de difracción de rayos X o XRD (X-ray diffraction), se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Los rayos X son producidos mediante la aceleración de electrones desde un cátodo hacia un blanco metálico (ánodo), por medio de alto voltaje. Los electrones acelerados chocan con los átomos del metal utilizado como blanco, removiendo electrones de niveles internos y ocasionando que electrones de niveles superiores cubran los lugares vacantes, emitiendo así, fotones de rayos X. Los rayos X que se generan de esta forma, se utilizan para bombardear muestras cristalinas y así obtener su patrón de difracción de rayos X [52].

En una muestra cristalina, los átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, por lo que, al recibir esta radiación, son dispersados en todas direcciones, produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva. La mayor parte de las dispersiones son del tipo destructivo, cancelándose entre sí, pero en determinadas ocasiones, debido a la periodicidad de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen, dando origen al fenómeno de difracción. Esto se cumple cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia “d”, presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero de la longitud de onda del haz incidente. Lo cual se traduce como la ley de Bragg [Ec. 7]. Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y la separación de la red en una muestra cristalina [53].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad [\text{Ec. 7}]$$

Donde:

n = orden de la difracción.

d = distancia interplanar del cristal.

θ = ángulo de incidencia.

Los requisitos para la XRD son que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular [54].

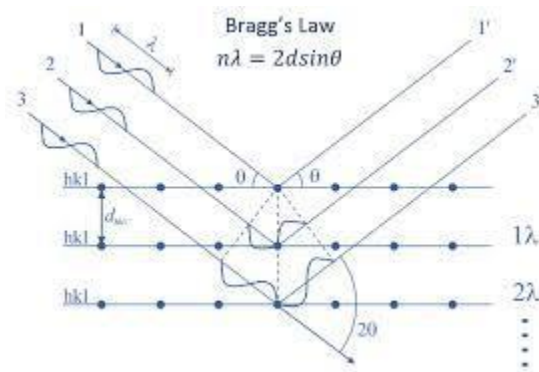


Figura 1. 9. Ley de Bragg. Fuente: http://www.linan-ipicyt.mx/XRD_Bruker_D8_Advance.html

El patrón característico de difracción de rayos X generado en un análisis típico de XRD proporciona una “huella dactilar” única de los cristales presentes en la muestra, lo que corresponde con un análisis cualitativo. Cuando se interpreta correctamente, en comparación con los patrones y mediciones de referencia estándar, esta huella dactilar permite la identificación de la forma cristalina [55].

Un análisis de XRD puede proporcionar, además del análisis cualitativo, la siguiente información [56]:

- Análisis cuantitativo: si la muestra no es una sustancia pura, sino que consta de varios componentes, es posible calcular las cantidades relativas de las fases individuales.
- Parámetros del entramado celular de la unidad: los materiales cristalinos están dispuestos regularmente. El bloque de construcción más pequeño de esta disposición regular es la célula unitaria del material. El análisis XRD permite caracterizar las dimensiones de esta célula unitaria. Esto puede ser especialmente interesante en condiciones no ambientales.
- Tamaño, microtensión y deformación del material cristalino: de la forma de los picos se puede estimar los tamaños de las partículas. También se pueden estudiar las microtensiones que produce la presencia de diversos defectos lineales o gradientes composicionales en muestras que son disoluciones sólidas como aleaciones. Estos defectos originan un ensanchamiento de los picos de difracción debido a la naturaleza real de la muestra. Por último, estudiando el difractograma de un compuesto conocido se puede determinar las deformaciones de la estructura como respuesta a una carga mecánica aplicada.

1.4.2.4. Espectroscopía Infrarroja (IR)

La espectroscopía puede definirse como la interacción entre la materia y la luz. La espectroscopía infrarroja (IR) es una técnica muy potente que utiliza radiación electromagnética en la región infrarroja para la determinación e identificación de la estructura molecular, además de tener varias aplicaciones cuantitativas dentro de la química analítica [57].

Es importante tener en cuenta que los átomos pueden absorber energía de la radiación electromagnética; y dicha energía altera el estado de los átomos dentro de la molécula. Estos cambios suelen manifestarse en alteraciones de la frecuencia y amplitud de las vibraciones moleculares, que pueden medirse y trazarse para producir un espectro infrarrojo [58].

La espectroscopía infrarroja (IR), proporciona información molecular detallada de la naturaleza de las especies absorbidas en la superficie de un catalizador, su fuerza de interacción y su evolución bajo atmósferas y temperaturas controladas. Utilizando moléculas de sonda específicas, permite extraer información relevante de la naturaleza de los sitios de superficie en un catalizador, tales como sitios ácidos, básicos y redox, defectos de superficie y el comportamiento dinámico de esos sitios en condiciones de reacción. Además, se pueden obtener con precisión datos termodinámicos, como la entropía y la entalpía de la absorción molecular en un sitio de superficie específico y datos cinéticos [59]. En conjunto, y comparando los datos IR con los datos catalíticos macrocinéticos, ayuda a definir correlaciones precisas entre la estructura y la actividad de un catalizador en funcionamiento, lo que es crucial en los nuevos diseños de catalizadores. Por otro lado, la espectroscopía IR puede aplicarse en un conjunto diverso de entornos: en aire, en vacío o en presencia de reactivos a baja presión controlada, a temperaturas criogénicas o altas, y bajo condiciones catalíticas más relevantes, incluyendo gases a la atmósfera o incluso a presiones más altas (20-30 bar) y líquidos, lo que permite que la investigación del catalizador se realice en un amplio rango de condiciones de reacción [60].

Existen tres regiones de IR bien diferenciadas: IR cercano, IR medio e IR lejano, cuyos límites se pueden observar en la *Tabla 1.3*. Donde la longitud de onda consiste en el número de ciclos de onda que pasan a través de un punto en un segundo, y al número de ondas es la duración de un ciclo de onda completo [61].

Cada una de estas regiones proporciona diferente información:

- **IR cercano:** vibraciones de moléculas que contienen átomos pesados, vibraciones de la estructura molecular y vibraciones de la red cristalina.
- **IR medio:** útil para el análisis orgánico.
- **IR lejano:** armónicos; muy útil para el análisis cuantitativo.

Tabla 1. 3. Regiones espectrales de IR

Región	Longitud de onda (μm)	Número de ondas (cm^{-1})	Frecuencias (Hz)
Cercana	0,78 – 2,5	12800 – 4000	$3,8 \cdot 10^{14}$ – $1,2 \cdot 10^{14}$
Media	2,5 – 50	4000 – 200	$1,2 \cdot 10^{14}$ – $6,0 \cdot 10^{12}$
Lejana	50 – 100	200 – 10	$6,0 \cdot 10^{12}$ – $3,0 \cdot 10^{11}$
Más utilizada	2,5 – 15	4000 – 670	$1,2 \cdot 10^{14}$ – $2,0 \cdot 10^{13}$

El principio de funcionamiento de esta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el IR, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros [62].

Para que el campo eléctrico alterno pueda interactuar con la molécula y, además, provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos es necesario que ésta sufra un cambio neto en el momento dipolar debido a su movimiento de vibración o de rotación. Cuando la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula se produce una transferencia neta de energía que ocasiona un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación.

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro IR de sólidos y líquidos la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales-rotacionales desaparecen, quedando sólo bandas vibracionales algo ensanchados [54].

1.5. Sistemas de reacción para obtención de DME

Un reactor químico es un equipo en cuyo interior tiene lugar una reacción química, estando éste diseñado para maximizar la conversión y selectividad de esta con el menor coste posible. Si la

reacción es catalizada por una enzima purificada o por el organismo que la contiene hablamos de reactores catalíticos [63].

El reactor catalítico es el equipo donde una reacción química catalítica tiene lugar de manera controlada. El objetivo de dicho reactor es poner en contacto el catalizador con los reactantes para que la reacción progrese de forma idónea en el proceso químico que lo incorpora. El catalizador puede estar en la misma fase que los reactores, o en una fase diferente. Este hecho permite clasificar los reactores catalíticos en homogéneos, heterogéneos y enzimáticos [64].

El proceso de hidrogenación de CO_2 para la obtención de DME consiste en una reacción heterogénea. En esta reacción el proceso es un fluido, pero el catalizador empleado es un sólido, y existen distintas configuraciones para llevar a cabo tal efecto. Generalmente, el sólido se distribuye a lo largo de un lecho en forma de partículas de pequeño tamaño. El fluido circula a través del lecho, donde tomará contacto con el sólido. Son muchos los procesos de la industria química que emplean reactores con lecho de catalizador [65].

Según la configuración y disposición del lecho se distinguen los siguientes:

- Reactores de lecho fijo: consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador, que operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de tamaño y forma: granulares, cilíndricas, esféricas, etc. En algunos casos, especialmente con catalizadores metálicos, no se emplean partículas de metal, sino que éste se presenta en forma de mallas de alambre. El lecho catalizador está constituido por un conjunto de capas de este material [66].
- Reactores de lecho fluidizado: se puede emplear para llevar a cabo una variedad de reacciones químicas multifásicas. En este tipo de reactor, un fluido (gas o líquido) pasa a través de un material granular sólido (generalmente, un catalizador, posiblemente en forma de pequeñas esferas) a velocidades suficientemente altas para suspender el sólido y hacer que se comporte como si fuera un fluido [67].
- Reactor de lecho móvil: es un caso intermedio entre el reactor de lecho fijo y el fluidizado.

El reactor más empleado en el proceso de síntesis directa para la obtención de DME, que es el caso que se trata en esta memoria, es el reactor de lecho fijo.

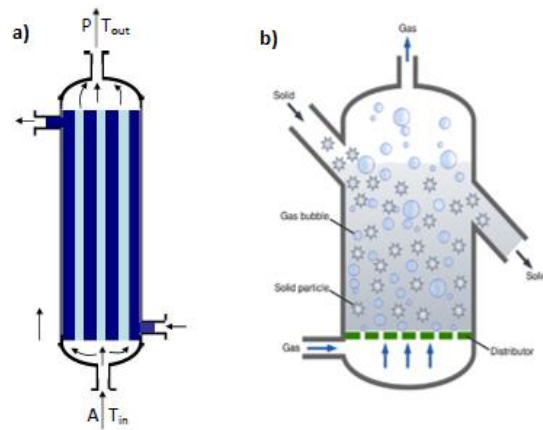


Figura 1. 10. Reactor a) lecho fijo, b) lecho fluidizado

2. Objetivos

El objetivo general de este Trabajo de Fin de Máster es realizar un diseño a escala laboratorio de un reactor para la obtención de BioDME a partir de la hidrogenación de CO₂. Para ello se van a emplear distintas fases metálicas, ácidas y catalizadores bifuncionales, además, se estudiará la conversión y selectividad obtenida del producto deseado (DME).

Los objetivos específicos planteados en este trabajo se citan a continuación:

1. Preparación de diferentes funciones metálicas y ácidas a estudiar.
2. Preparación de catalizadores bifuncionales.
3. Caracterización de las funciones metálicas, ácidas y catalizadores bifuncionales a estudiar mediante diferentes técnicas: el análisis de sus propiedades físicas, tales como volumen de poros, tamaño de poros y área superficial específica; microscopía electrónica de barrido combinada con espectroscopía de energía de dispersión de rayos X, difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja.
4. Realización de estudios de conversión y selectividad de BioDME mediante hidrogenación de CO₂.
5. Selección de un catalizador óptimo para maximizar la producción de DME a partir de CO₂.

3. Material y Métodos

En este apartado se detallan los productos químicos y los procedimientos experimentales empleados para la realización de este Trabajo de Fin de Máster, TFM, junto con las instalaciones donde se han realizado.

3.1. Productos químicos

Los productos químicos empleados en este estudio son lo que se nombran a continuación:

- Acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$).
- Ácido clorhídrico (HCl).
- Ácido nítrico (HNO_3).
- Agua destilada.
- Alúmina (Al_2O_3).
- Aluminato de sodio (NaAlO_2).
- Carbonato de sodio (Na_2CO_3).
- Dióxido de carbono (CO_2).
- Hidrógeno (H_2).
- Nitrato de aluminio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).
- Nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).
- Nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
- Nitrato de manganeso tetrahidratado ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).
- Nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
- Nitrógeno (N_2).
- Tolueno (C_7H_8).
- Tricloruro de Galio (GaCl_3).
- Zeolita Y-530.
- Zeolita Y-756.

3.2. Instalación experimental

En este trabajo se realizaron estudios de caracterización de catalizadores sólidos, en fase ácida, en fase metálica (polimetálicos) y bifuncionales; para emplearlos en un sistema de reacción para obtener DME a partir de la hidrogenación de CO_2 . En primer lugar, se llevó a cabo la preparación de dichos catalizadores para, posteriormente, caracterizarlos mediante el análisis del número de poros, el volumen de los poros, el área superficial específica; y las técnicas de

microscopía electrónica de barrido combinada con espectroscopía de energía de dispersión de rayos X, difracción de rayos X, y espectroscopía infrarroja.

En segundo lugar, se realizó la reacción catalítica directa para la obtención de DME por hidrogenación de CO₂ empleando los catalizadores preparados, y la comprobación a la selectividad y conversión de la reacción hacia el producto deseado.

A continuación, se describen los procedimientos seguidos y los equipos utilizados por cada una de las valorizaciones estudiadas.

3.2.1. Preparación de catalizadores

Se han preparado una serie de catalizadores sólidos en fase ácida, y en fase metálica, que son los catalizadores sólidos polimetálicos, y catalizadores sólidos bifuncionales, para obtener DME a partir de la hidrogenación de CO₂. Se han utilizado como fase ácida Al₂O₃ y zeolita (HY-756 y 530); y como fase metálica óxidos polimetálicos conteniendo los siguientes metales: cobre (Cu), magnesio (Mg), manganeso (Mn), aluminio (Al), zinc (Zn), y galio (Ga). Los metales se han combinado en tríos, siempre conteniendo en casi todos los casos Cu y Al, y solo variando el tercer metal, con una relación molar 2:4:0,5 de la siguiente manera:

- Cu:Mg:Al.
- Cu:Mn:Al.
- Cu:Zn:Al.
- Cu:Zn:Ga.

Cabe destacar que el catalizador polimetálico Cu:Zn:Al también se ha preparado con la relación molar 2:4:1.

Seguidamente se explican los procesos llevados a cabo para preparar los diferentes catalizadores. En primer lugar, se expondrán los pasos empleados para las fases ácidas seguido de los catalizadores polimetálicos y posteriormente los bifuncionales.

3.2.1.1. Fase ácida

La alúmina se encontraba en el estado deseada, por lo que sólo fue necesario modificar las zeolitas, ya que se encontraban ende su forma sódica. Ambas zeolitas se llevaron a la forma ácida de la misma manera. En primer lugar, se disolvieron 20 g de zeolita sódica en 600ml de la solución de CH₃COONH₄ (1M) a 60°C [68], con agitación y se mantuvo durante 3 horas. Una vez transcurrido el tiempo se deja que la disolución llegue a temperatura ambiente para

poder realizar la filtración a vacío. A continuación, se lleva a la estufa y se deja durante 15 horas a 80°C. Por último, se calcina a 550°C durante 5h (Figura 3.1), de esta forma se consigue la forma ácida de las zeolitas Y (HY) [69].

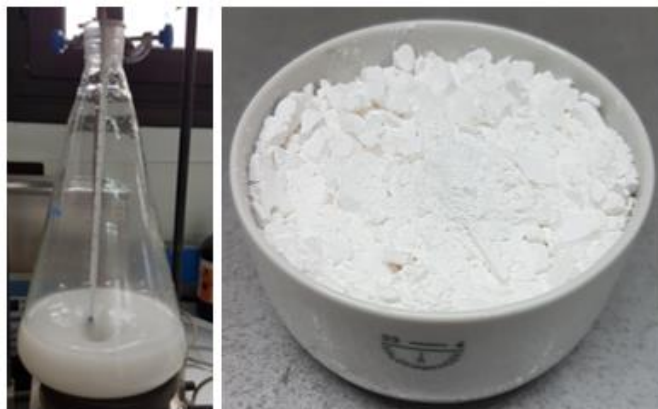


Figura 3. 1. Zeolita HY-756 (calcinada).

3.2.1.2. Polimetálicos

Para preparar las funciones metálicas se empleó un método de precipitación convencional a pH neutro, partiendo de una solución acuosa de los metales correspondientes (1M), y una solución de Na_2CO_3 (1M), que se añaden gota a gota en agua destilada con agitación vigorosa a 70°C [70]. Como ya se mencionó anteriormente, la relación molar de los metales es 2:4:0,5. Una vez añadidas ambas disoluciones se deja agitando a la misma temperatura durante 1h.

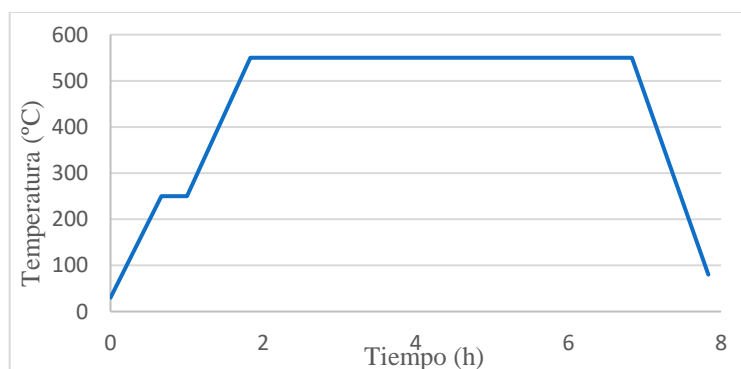


Figura 3. 2. Calcinación de los catalizadores en fase ácida y polimetálicos.

A continuación, se filtra a vacío la disolución a temperatura ambiente, se realizan cinco lavados con agua destilada, para eliminar los nitratos y, posteriormente se seca a 80°C durante 24h, obteniéndose policarbonatos de los metales, y se calcina a 550°C durante 5h, para obtener los óxidos polimetálicos [69]. En la Figura 3.2, se muestra la rampa de calentamiento usada durante

el proceso de calcinación, por otra parte, en las Figuras 3.3 a 3.5 se muestran imágenes del proceso de reacción, muestra luego de ser secada y muestra luego de la calcinación.



Figura 3. 3. Catalizador polimetálico Cu:Mg:Al (seco).

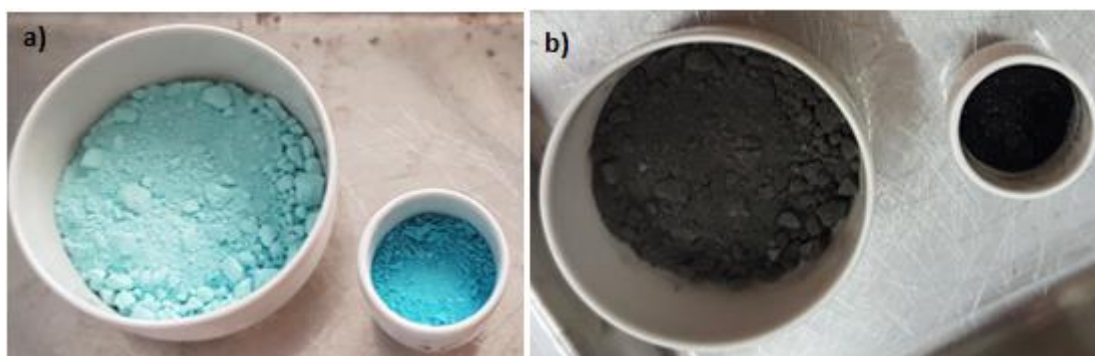


Figura 3. 4. Catalizadores polimetálicos Cu:Mg:Al y Cu:Zn:Ga: a) seco; b) calcinado.

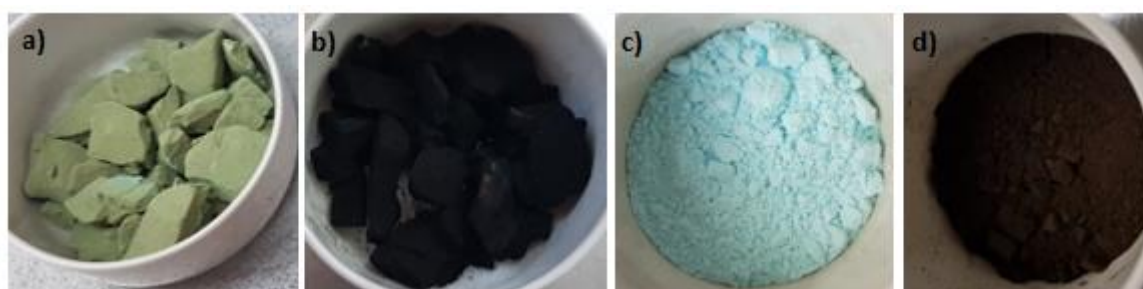


Figura 3. 5. Catalizadores polimetálicos: a) Cu:Mn:Al (seco), b) Cu:Mn:Al (calcinado), c) Cu:Zn:Al (seco), d) Cu:Zn:Al (calcinado).

3.2.1.3. Bifuncionales

La preparación de los catalizadores bifuncionales se realizó de forma directa. La fase metálica empleada fue Cu:Mg:Al, y la fase ácida HY-756, estos se mezclaron en diferentes relaciones 1:1, 3:1 y 5:1. Se vertió agua destilada en un vaso de precipitado y se mantuvo a temperatura ambiente con agitación vigorosa. Luego, se introdujo de forma directa las cantidades correspondientes de la fase metálica y de la fase ácida y se mantuvo en agitación durante 30

minutos. Una vez transcurrido el tiempo se realiza una filtración a vacío y un lavado con agua destilada. Se seca a 120°C durante 24h [71] y se calcina a 450°C durante 4h (Figura 3.6) [72].

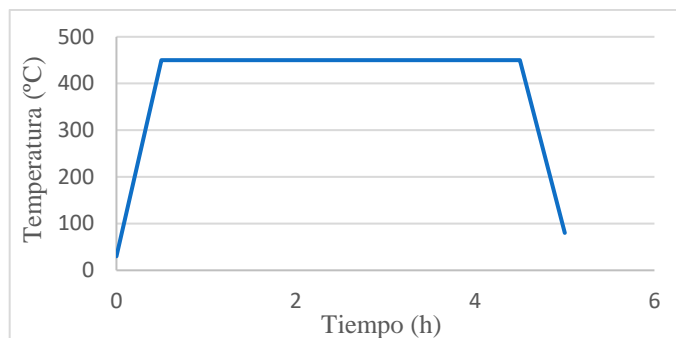


Figura 3. 6. Calcinación de los catalizadores bifuncionales.

En la Figura 3.7 se muestra la imagen de los tres catalizadores bifuncionales preparadas después de ser secados y calcinados

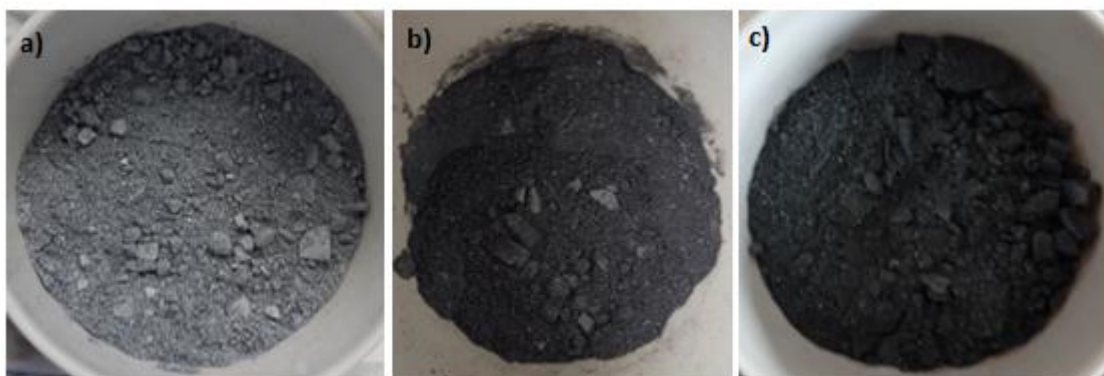


Figura 3. 7. Catalizadores bifuncionales Cu:Mg:Al-HY(756) en diferentes relaciones: a) 1:1, b) 3:1, c) 5:1.

3.2.2. Caracterización de los catalizadores.

Para llevar a cabo la caracterización de los catalizadores elaborados, se enviaron muestras de cada uno de los catalizadores elaborados al Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI), de la Universidad de La Laguna (ULL). El SEGAI oferta varios servicios de los cuales, en este TFM se necesitaron los siguiente:

- Laboratorio de caracterización de partículas y microsuperficies. Se empleó un analizador rápido de fisisorción (Micromeritics, GEMINI) para el análisis de las muestras, que proporciona la superficie específica, la distribución y el volumen de poros del sólido.
- Servicio de microscopía electrónica (SEM/EDX). Permite estudiar la morfología de la fase cristalina y analizar su composición atómica.

- Servicio integrado de difracción de rayos X (XRD). Identifica las fases cristalinas presentes en los diferentes materiales catalíticos elaborados en este trabajo.
- Servicio de espectroscopía infrarroja (IR). Permite conocer la existencia o no de fases cristalinas y la identidad de las mismas en cada uno de los catalizadores obtenidos.

3.2.3. Montaje del sistema de reacción

Para llevar a cabo el sistema de reacción para obtener DME a partir de CO₂ y H₂, se ha empleado el sistema mostrado en las Figuras 3.8-3.9. Este sistema está compuesto por líneas de acero inoxidable que soportan 25 bar de presión, aunque el sistema completo está diseñado para soportar como máximo 15 bar. Además, en dicho sistema se pueden diferenciar las siguientes zonas:

1. Zona de gases de reacción.
2. Zona de gases auxiliares.
3. Zona de mezcla.
4. Zona de reacción.
5. Zona de calentamiento.
6. Zona de control de temperatura.
7. Zona de salida.

A la entrada del sistema se encuentran las zonas de gases de reacción, en la cual las líneas de CO₂ y H₂ entran en el sistema, y también la zona de gases auxiliares, en este caso es N₂. Cada una de estas líneas tiene un controlador de flujo másico para poder registrar el caudal que se desea circular. Se han empleado controladores de la marca “Bronkhorst”, y un controlador “Mass Flow Valve Controller”, que ha sido aportado por el servicio de electrónica del SEGAI.

Al final de las líneas de gases de reacción se encuentra la zona de mezcla, donde se unen los gases correspondientes para poder llevar a cabo la reacción.

Como se desea obtener la síntesis directa para la producción de DME, en la zona de reacción, se ha utilizado un reactor tubular catalítico de lecho fijo en el cual el catalizador sólido está dispuesto en un lecho de partículas de tamaño relativamente pequeño, orientadas de forma aleatoria mientras que el fluido se mueve a través de los espacios entre partículas. Alrededor del reactor se encuentra la manta calefactora (zona 5) con un controlador PID, “Eurotherm”, el cual permite controlar la temperatura a la que se precisa que esté el reactor.

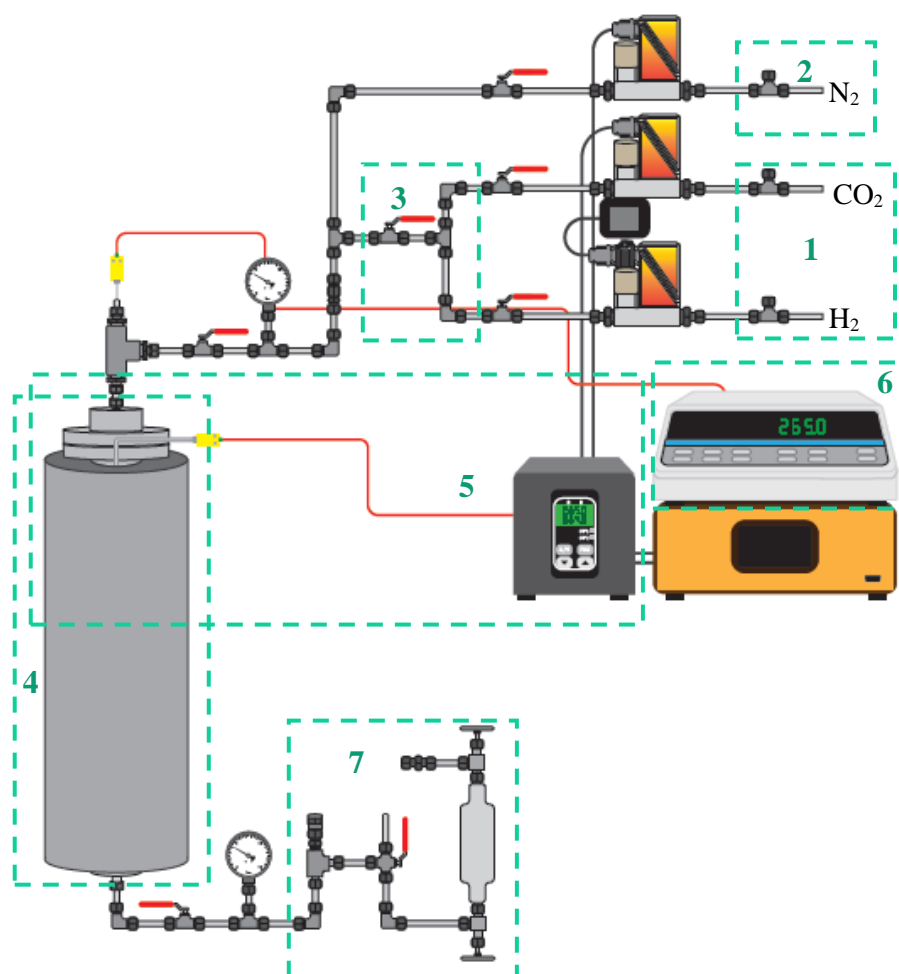


Figura 3. 8. Esquema sistema obtención DME por hidrogenación de CO₂.

Para poder tener una lectura de la temperatura de operación se emplea un lector “*Digi-Sense Scanning thermocouple thermometer*” que permite supervisar dicha magnitud en el interior del reactor, en la manta calefactora y en el exterior del sistema para controlar la temperatura ambiente.

Finalmente, en la zona de salida, hay un separador que, en el caso de que se haya formado agua, permite separarla, puesto que supondría un problema a la hora de tomar la muestra. A continuación, se encuentra un regulador de presión o válvula de alivio, cuya función es establecer y mantener la presión constante, con un valor algo superior al de la presión ambiente para poder inyectar la muestra en el cromatógrafo. Y, para terminar el sistema, se encuentra el tomamuestra que, como su nombre indica, se usa para tomar una muestra del producto de la reacción para poder analizarlo posteriormente.



Figura 3. 9. Sistema obtención DME por hidrogenación de CO₂.

3.2.4. Sistema de reacción para obtener DME por hidrogenación de CO₂

En este apartado se describe cómo se ha llevado a cabo el sistema de reacción para obtener DME a partir de H₂ y CO₂, desde el montaje del reactor, pasando por la reducción del catalizador, la reacción y, finalmente, la toma de muestra para el análisis del producto en el cromatógrafo.

En primer lugar, es necesario preparar el reactor. Para ello, se introduce una capa de lana de vidrio en la parte inferior, seguido del relleno (*Figura 3.10*), y se añaden dos capas de lana de vidrio en medio de las cuales se colocan 2g del catalizador correspondiente. Una vez relleno el reactor, se cierra y se sella. Para comprobar que ha sellado correctamente se presuriza con N₂, y se sumerge en agua en busca de posibles fugas. Una vez sellado, se monta el reactor en el sistema y se presuriza todo el sistema.

A continuación, es necesario llevar a cabo la reducción del catalizador. Se pone a calentar el horno del reactor con un flujo de N₂ constante e igual a 50ml/min, hasta llegar a 300°C. Seguidamente se deja de circular N₂ y comienza a circular H₂. Cuando el flujo de H₂ es constante se mantiene el sistema con esa circulación durante 3 horas. Transcurrido este tiempo, se vuelve a circular nitrógeno con el mínimo caudal (7ml/min).



Figura 3. 10. Relleno.

Para llevar a cabo la reacción, se cambia el flujo de N₂ hasta llegar a 10ml/min, y se pone a calentar el reactor hasta 265°C. En ese momento, se deja de circular N₂ y comienza a circular CO₂ y H₂. La reacción dura 6 horas durante las cuales se toman muestras del producto (DME), aproximadamente cada 20 minutos.

Las condiciones de ambos procesos se muestran en la *Tabla 3.1*.

Tabla 3. 1. Condiciones de los procesos de reducción y reacción.

Reducción		Reacción	
Flujo de H ₂	51 ml/min	Relación H ₂ /CO ₂	5
Temperatura	300 °C	Temperatura	265 °C
Presión	6 bar	Presión	6 bar
Masa catalizador	2 g	Velocidad espacial	1860 ml/(h·g)
		Masa catalizador	2 g



Figura 3. 11. Tomamuestra.

Las muestras se toman con el tomamuestras mostrado en la *Figura 3.11*, y se llevan al cromatógrafo para analizar la producción debida a la hidrogenación de CO₂ por los diferentes catalizadores empleados

3.2.4.1. Cromatógrafo

Respecto al análisis de las muestras se utilizó la cromatografía de gases como técnica de laboratorio. Para ello, se empleó un cromatógrafo de gases, Agilent Technologies 7820A, disponible en la línea de investigación y adquirido expresamente para el estudio de biocombustibles. Resaltar de este cromatógrafo, cuya imagen se muestra en la *Figura 3.12*. (a), la existencia de dos columnas cromatográficas, una empacada y otra capilar para la detección, entre otros, del CO₂, CO, DME y MeOH presentes en la reacción, y sus condiciones de operación especificadas en la *Figura 3.12* (b).

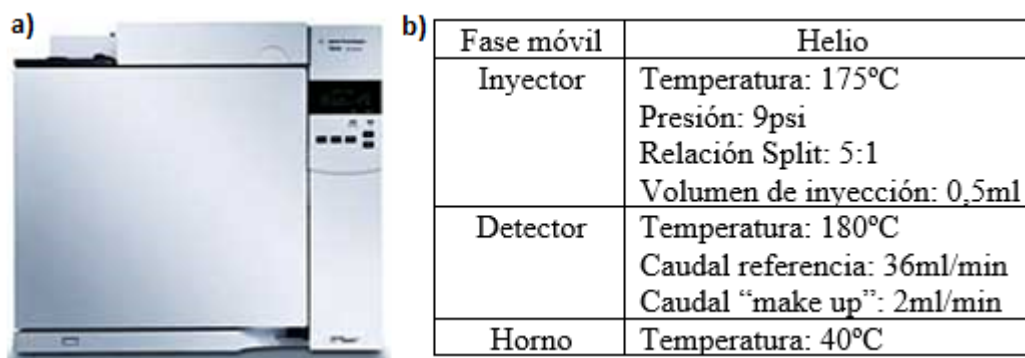


Figura 3. 12. a) cromatógrafo de gases; b) condiciones de operación.

Este equipo se encuentra acoplado a un ordenador para procesar los datos mediante el software de análisis y control "OpenLab CDS ChemStation", el cual integraba los picos correspondientes a los gases que están presentes en la reacción, y que han sido mencionados anteriormente, generando posteriormente un cromatograma especificando las áreas de cada compuesto ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$) y su correspondiente composición.

Con este análisis se estudia la conversión y la selectividad que tiene el catalizador hacia ciertos compuestos.

4. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados y discusión de este Trabajo Fin de Máster que ha consistido en el diseño a escala laboratorio de un sistema de reacción para la obtención de BioDME a partir de la hidrogenación de CO₂. En primer lugar, se realizará el análisis de los catalizadores mediante distintos análisis mencionados anteriormente, que permiten caracterizarlos. Y, en segundo lugar, se estudiará la obtención de BioDME en el sistema de reacción explicado en el apartado anterior, empleando diferentes tipos de catalizadores.

4.1. Caracterización de los catalizadores

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de cada prueba a la que fueron sometidos los catalizadores elaborados. Dichas pruebas son la determinación del área superficial específica (BET), la microscopía electrónica de barrido (MEB/SEM), difracción de rayos X (XRD), y espectroscopía infrarroja (IR). Como se comentó en el apartado de 3. *Material y Métodos*, estos análisis fueron realizados en el SEGAI.

4.1.1. Área superficial específica (S_{BET})

En la *Tabla 4.1*, se recogen los datos de volumen y tamaño de poro, y de área superficial de los diferentes catalizadores preparados. Respecto al volumen de poros, las fases ácidas son las que presentan valores mayores (alrededor de 0,39 cm³/g), mientras que las fases metálicas presentan los menores (~ 0,05 cm³/g). Dentro de las fases metálicas, es necesario destacar que, a pesar de que dan valores bajos, el catalizador Cu-Zn-Al presenta mayor volumen de poros (0,18 cm³/g), que la alúmina (0,17 cm³/g).

En el caso del tamaño de poros, no hay tanta diferencia entre fases. La alúmina posee el mayor tamaño de poro, igual a 124,54 Å, seguida de las fases polimetálicas Cu-Mg-Al, Cu-Mn-Al y Cu-Zn-Al, cuyo tamaño se encuentra entre 80 y 100 Å. Los catalizadores que presentan en menor tamaño de poro son las zeolitas con un valor de 26 Å.

Con respecto al área superficial, las fases ácidas presentan mayor área superficial específica que los catalizadores polimetálicos. Dentro de las fases ácidas, cabe destacar que las zeolitas presentan un área que es aproximadamente, diez veces superior a la de alúmina. En cuanto a los catalizadores bifuncionales, cuanto menor es la relación entre las fases mayor es área, esto podría ser debido a que la fase metálica bloquea los poros de la fase ácida.

Tabla 4. 1. Caracterización de partículas y microsuperficies.

Catalizador	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)	Área superficial específica (S _{BET}) (m ² /g)
Al ₂ O ₃	0,170275	124,5444	54,6874
HY:530	0,390463	25,2441	618,7009
HY:756	0,396848	26,5271	598,4029
Cu:Mg:Al	0,049547	93,0233	21,3051
Cu:Mn:Al	0,059368	80,144	29,6306
Cu:Zn:Al	0,182761	98,6115	74,1338
Cu:Zn:Ga	0,03122	67,656	18,4579
Cu:Mg:Al/HY (1:1)	0,23826	27,587	345,4671
Cu:Mg:Al/HY (3:1)	0,135201	33,8426	159,7993
Cu:Mg:Al/HY (5:1)	0,120764	61,0578	79,1142

4.1.2. Microscopía electrónica de barrido combinada con espectroscopía de rayos X (SEM/EDX)

El análisis SEM/EDX permite estudiar la proporción de cada elemento presente en el catalizador, aportando un valor de medida cualitativo. En la *Tabla 4.2*, se muestran las relaciones molares que se han preparado de cada uno de los catalizadores polimetálicos y las relaciones obtenidas mediante dicho análisis.

Tabla 4. 2. Análisis SEM/EDX de los catalizadores polimetálicos.

Catalizador	Componentes	Concentración	
		Preparación (M)	Análisis (M)
Cu:Mg:Al	CuO	2	2
	MgO	4	2
	Al ₂ O ₃	0,5	0,4
Cu:Mn:Al	CuO	2	2
	MnO	4	4,1
	Al ₂ O ₃	0,5	0,2
Cu:Zn:Al	CuO	2	2
	ZnO	4	3,8
	Al ₂ O ₃	0,5	0,4

Se observa que el catalizador Cu:Zn:Al, presenta en el análisis una relación molar bastante similar a la preparada, mientras que los demás catalizadores no presentan relaciones tan iguales aunque, en todos ellos, la relación molar que presenta el CuO es siempre igual a la preparada. Por lo general, esta diferencia puede atribuirse a una etapa incompleta a la hora de la preparación de los precursores, (compuestos Carbonatos) donde posiblemente el tiempo de

precipitación no fue el adecuado, o la cantidad de agente precipitante fue insuficiente, también se debe tener en consideración el pH del medio, ya que el control de este debía ser aproximadamente 7.0 para satisfacer la condición de precipitación máxima.

4.1.3. Difracción de rayos X (XRD)

Los estudios de difracción de rayos X permiten conocer la existencia o no de fases cristalinas y la identidad de estas en cada uno de los catalizadores obtenidos. La *Figura 4.1*, presenta los difractogramas de los catalizadores en fase ácida (Al_2O_3 , HY-530 y 756). Las zeolitas HY muestran una estructura típica de las zeolitas [73] mientras que la alúmina presenta una estructura amorfa a la que se encuentra en bibliografía [70].

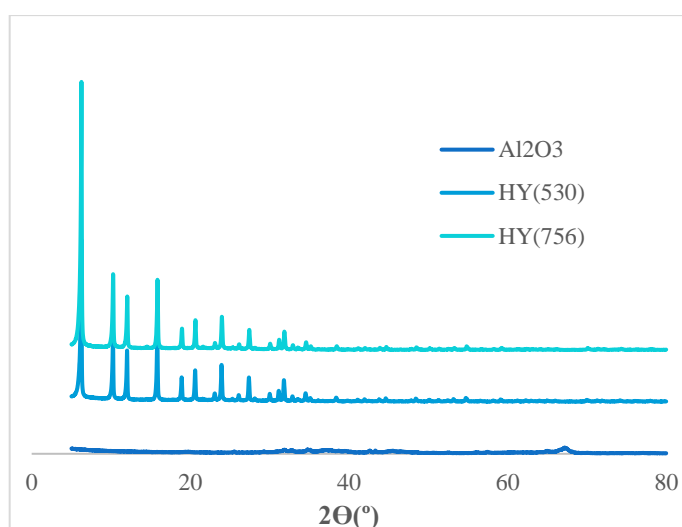


Figura 4. 1. Análisis XDR de las fases ácidas.

La *Figura 4.2*, muestra los resultados del análisis XRD de los catalizadores polimetálicos. Puesto que todos ellos están formados por Cu, se pueden observar picos claros de CuO. Lo mismo pasa con Al_2O_3 que está presente en tres de los catalizadores. Cabe destacar que no se han encontrado picos de MnO, ni Ga_2O_3 solos, sino asociados con otros elementos como: CuMn_2O_4 y $\text{Ga}_2\text{O}_4\text{Zn}$.

Finalmente, la *Figura 4.3*, expone los resultados de los catalizadores bifuncionales junto con las fases ácidas y metálica para poder realizar la comparativa. Dichos catalizadores exhiben amplias y solapadas difracciones correspondientes a la zeolita HY-756, en el tramo de 5 a 30° que muestran mayores picos en los catalizadores de relación 1:1 y 3:1. Y a medida que aumentan la fase metálica van apareciendo los picos referentes al Cu:Mg:Al y van disminuyendo los que corresponden a la zeolita.

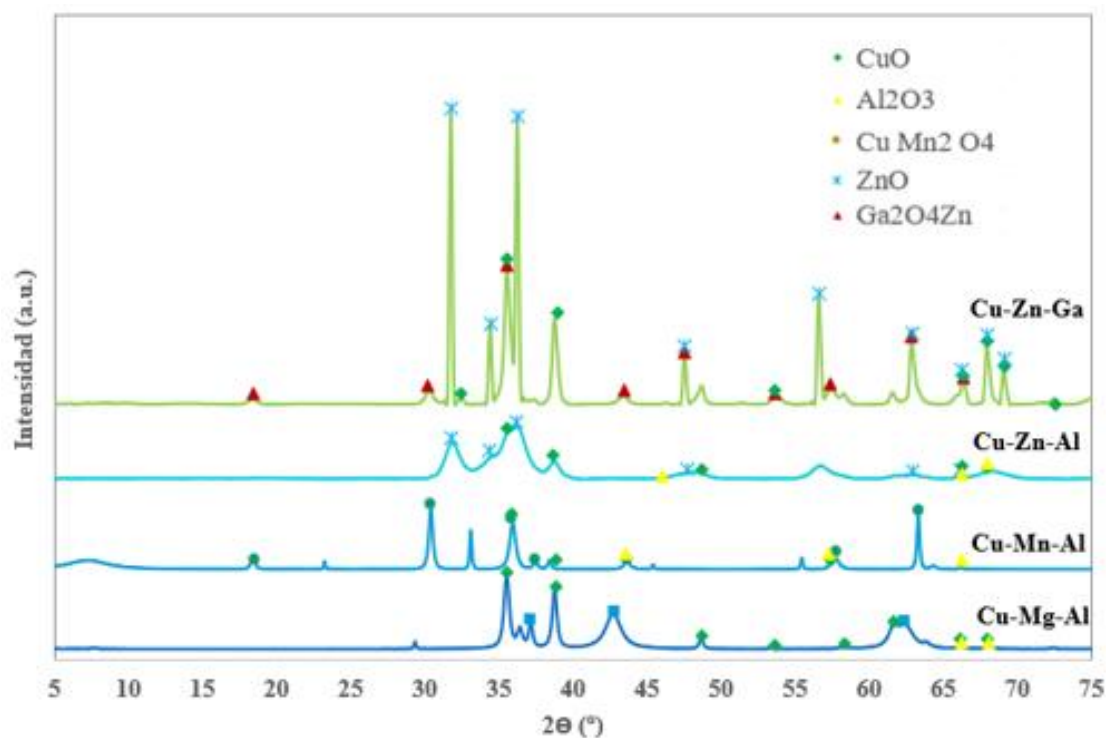


Figura 4. 2. Análisis XRD de los catalizadores polimetálicos.

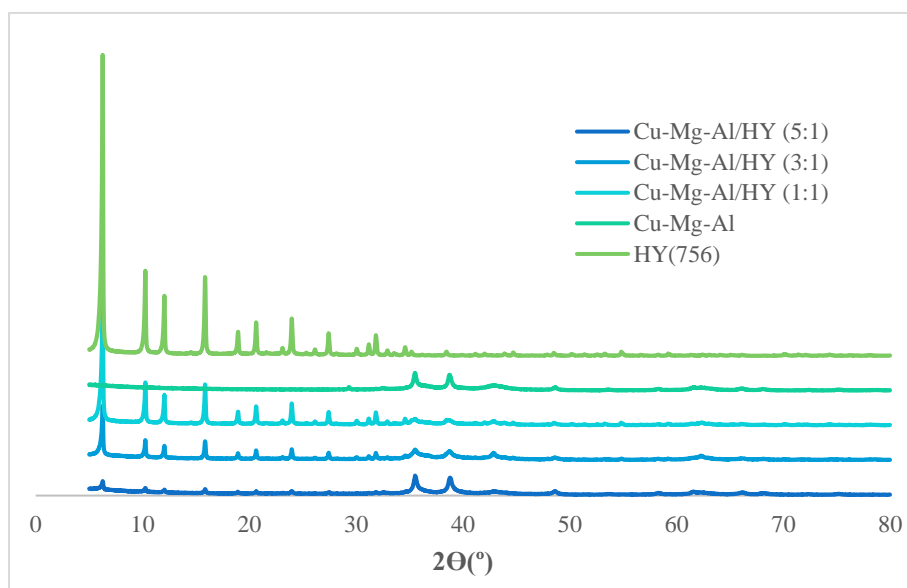


Figura 4. 3. Análisis XRD de los catalizadores bifuncionales.

4.1.4. Espectroscopía infrarroja (IR)

El último análisis realizado a los catalizadores es espectroscopía infrarroja. Dicho análisis permite conocer la existencia o no de fases cristalinas y la identidad de estas en cada uno de los catalizadores obtenidos.

La Figura 4.4, muestra el análisis IR de los catalizadores en fase ácida. Los espectros IR de las zeolitas son prácticamente iguales. En el espectro se puede observar que este material se hidrata

fácilmente, lo cual se corrobora con las señales de 2359 y 1200 cm^{-1} (tensión y flexión del enlace O-H respectivamente) de las moléculas de agua asociadas con los iones Na^+ y Ca^{++} contenidos en los canales de la zeolita. Otras señales correspondientes a la estructura de las zeolitas son en 1047 cm^{-1} una señal de fuerte intensidad, correspondiente a vibraciones de estiramiento asimétrico del Si-O, además de las bandas en 831 y 454 cm^{-1} asignadas a vibraciones de estiramientos y de flexión respectivamente de los grupos O-Si-O. Por último, el espectro presenta una banda en 607 cm^{-1} asignada a las vibraciones de torsión de los enlaces Al-O-Si.

Respecto a la Al_2O_3 , aparecen vibraciones debidas a grupos orgánicos en las bandas 950 cm^{-1} y 800 cm^{-1} correspondientes a vibraciones C-O y C-C, respectivamente; lo que probablemente supone que la muestra está contaminada.

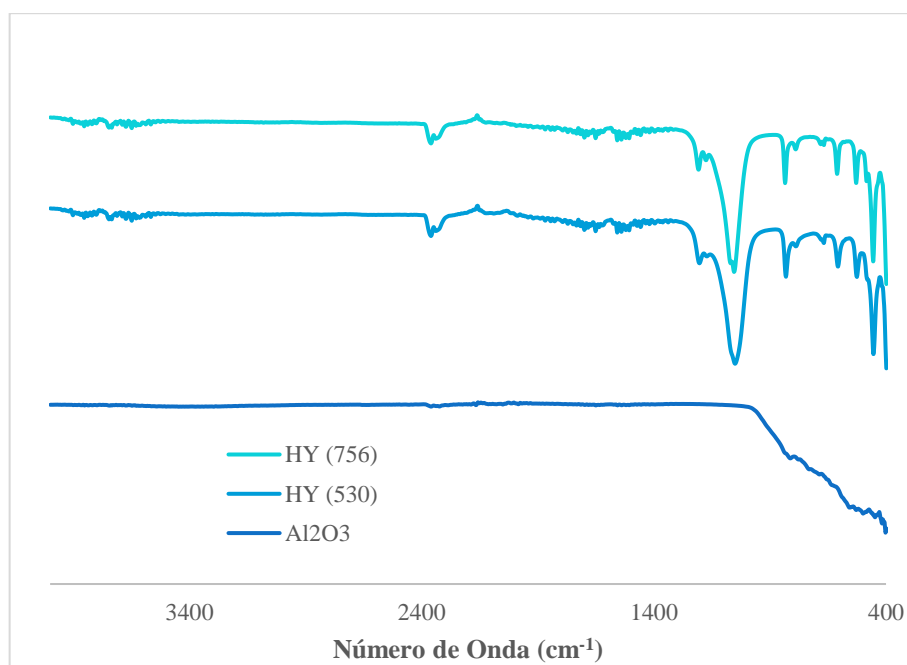


Figura 4. 4. Análisis IR de las fases ácidas.

En la *Figura 4.5*, se exponen los resultados del análisis IR para los catalizadores polimetálicos elaborados. Todos los catalizadores muestran la banda 2400 cm^{-1} características del estiramiento de los grupos M-H, al igual que presentan una banda en 1400 cm^{-1} que corresponde a los carbonatos. El Cu:Mg:Al, presenta una banda en torno a 800 cm^{-1} que puede identificarse como una tensión simétrica del grupo M-O. Por debajo de la banda de 800 cm^{-1} deberían verse las interacciones M-O del Cu, pero no se ven debido a la resolución del espectro.

La *Figura 4.6*, representa los valores obtenidos en el análisis IR de los catalizadores bifuncionales. Como es de esperar, estos catalizadores presentan bastantes similitudes al

espectro de la zeolita y, a medida que aumenta el valor de la fase metálica disminuyen los picos referentes a la fase ácida.

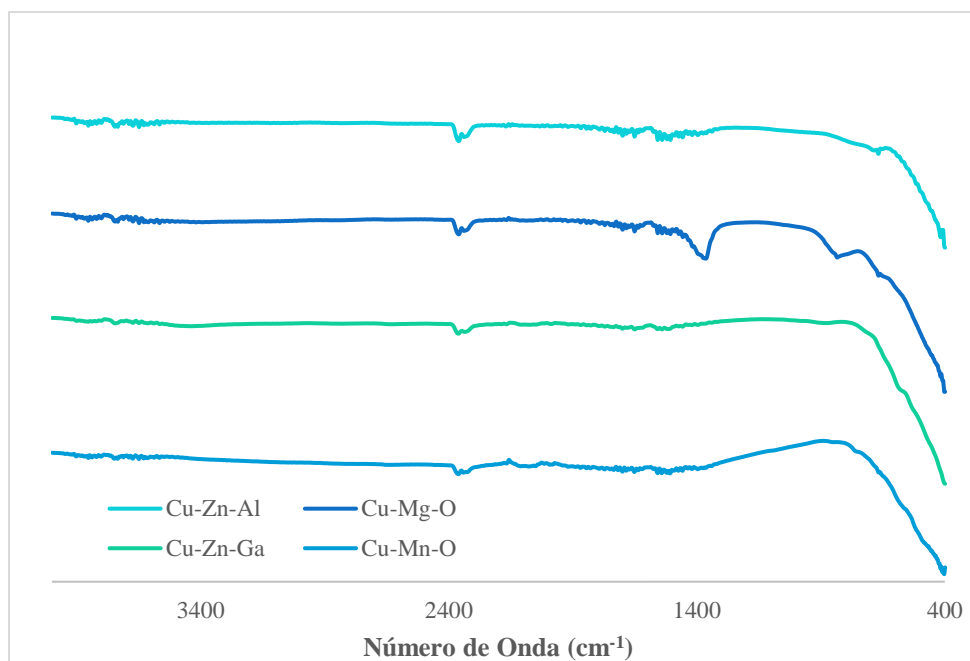


Figura 4. 5. Análisis IR de los catalizadores polimetálicos.

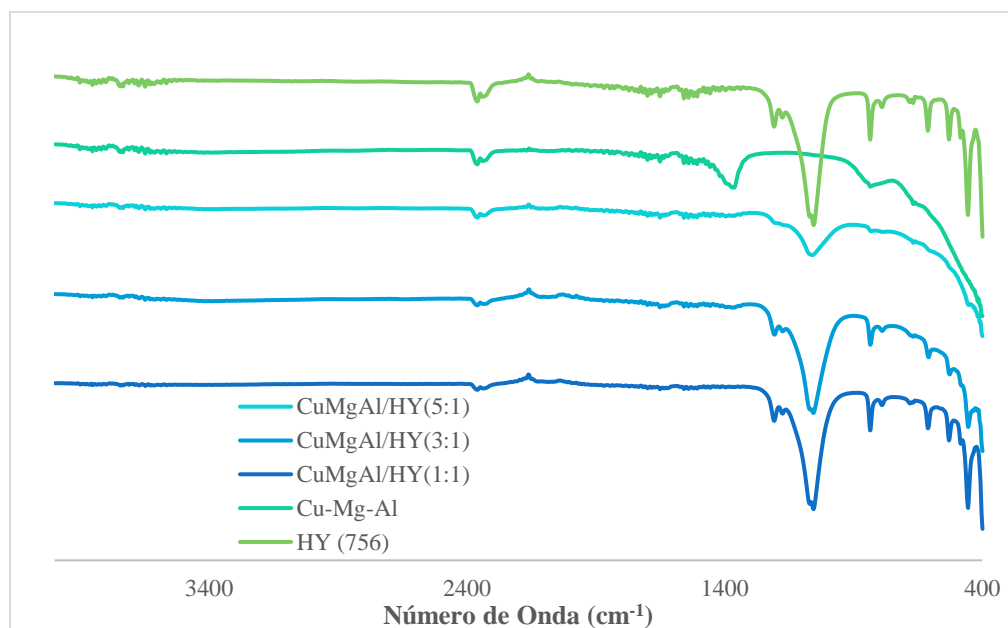


Figura 4. 6. Análisis IR de los catalizadores bifuncionales.

4.2. Estudio de la obtención de BioDME

En este apartado se muestran los resultados obtenidos del estudio de la obtención de BioDME a partir de la hidrogenación de CO_2 , en el sistema definido previamente en el apartado 3. *Material y Métodos*, y empleando los catalizadores descritos en dicho apartado.

Como ya se mencionó en el apartado anterior, para llevar a cabo el análisis de la conversión y la selectividad de los catalizadores a ciertos productos se utilizó un cromatógrafo de gases, Agilent Technologies 7820. En la *Tabla 4.3*, se muestran los valores promedio de conversión y selectividad, y en el *Anexo* se muestran todos los valores de conversión y selectividad de los catalizadores (*Tabla A.1-A.10*). Todos los valores que se señalan a continuación son valores promedio, tanto para conversión como para selectividad.

Se observa que el catalizador que mayor conversión del reactivo permite es el polimetálico Cu:Zn:Al seguido de Cu:Mn:Al. El Cu:Zn:Ga, presenta una conversión bastante baja lo que podría ser debido a la presencia del Ga, ya que sustituyendo este por Al se obtiene una buena conversión. En el caso de los catalizadores bifuncionales el que mejor resultado da es la relación fase polimetálica – fase ácida 5:1, puesto que presenta mayor cantidad de la fase metálica.

Tabla 4.3. Valores promedio de conversión y selectividad de los catalizadores hacia los productos.

Catalizadores	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		DME	MeOH	CO
Al ₂ O ₃	7,90	5,90	51,17	42,93
HY (756)	2,72	1,76	42,51	55,74
Cu:Mg:Al	11,78	0,06	31,11	68,83
Cu:Mn:Al	21,20	0,15	20,42	79,43
Cu:Zn:Al (2:4:0,5)	23,54	0	9,13	90,87
Cu:Zn:Al (2:4:1)	26,91	0,19	6,64	93,17
Cu:Zn:Ga	1,76	14,63	37,64	47,73
Cu:Mg:Al/HY (1:1)	12,37	0,05	11,39	88,56
Cu:Mg:Al/HY (3:1)	13,54	0	14,63	85,37
Cu:Mg:Al/HY (5:1)	22,54	0	20,28	79,72

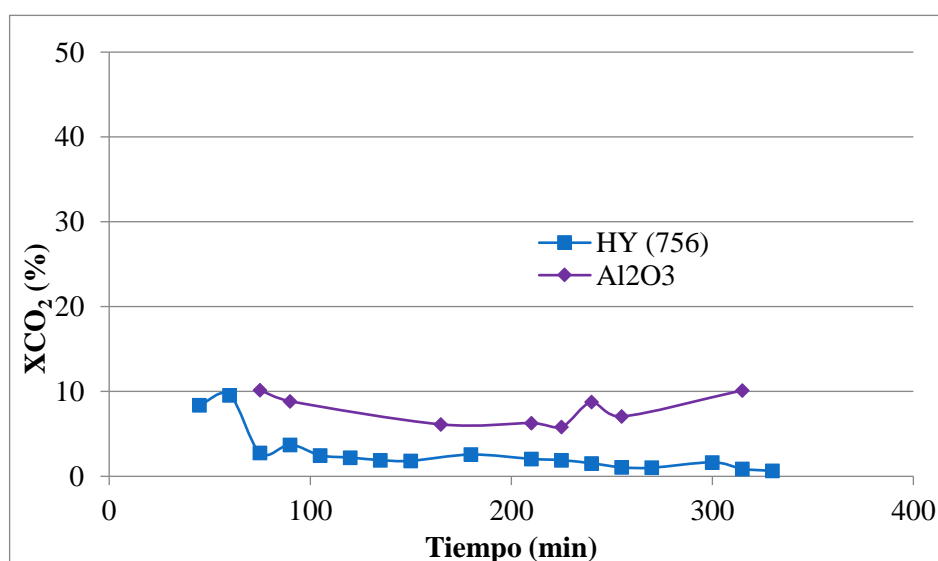


Figura 4.7. Conversión de CO₂ de los catalizadores en fase ácida.

Con respecto a la selectividad, la producción de DME es mínima mientras que la producción de MeOH es considerable, esto es a consecuencia de utilizar una presión en el sistema, inferior a la reportada en la literatura, en una magnitud 10 veces menor. Por ello, a partir de este punto los resultados se centrarán en la producción de MeOH, el cual es un producto intermedio para la obtención de DME a partir de su deshidratación. También se tendrá en cuenta que el sistema empleado presenta mejores resultados de selectividad a CO, como se observa en la *Tabla 4.3*.

Los catalizadores en fase ácida tienen mejor selectividad a MeOH, entre el 42-51%. Seguidamente el catalizador Cu:Mg:Al, presenta el mejor valor de selectividad a MeOH dentro de los catalizadores polimetálicos. Los bifuncionales presentan los valores más bajos siendo el de relación 5:1 el que mejor resultado presenta.

En las *Figuras 4.7-4.10*, se muestra la conversión de CO₂ para los distintos catalizadores utilizados. Respecto a los catalizadores en fase ácida se observa que la Al₂O₃ presenta mejores resultados (7,9%), mientras que la zeolita HY muestra unos valores de conversión de CO₂ en torno al 2,7%.

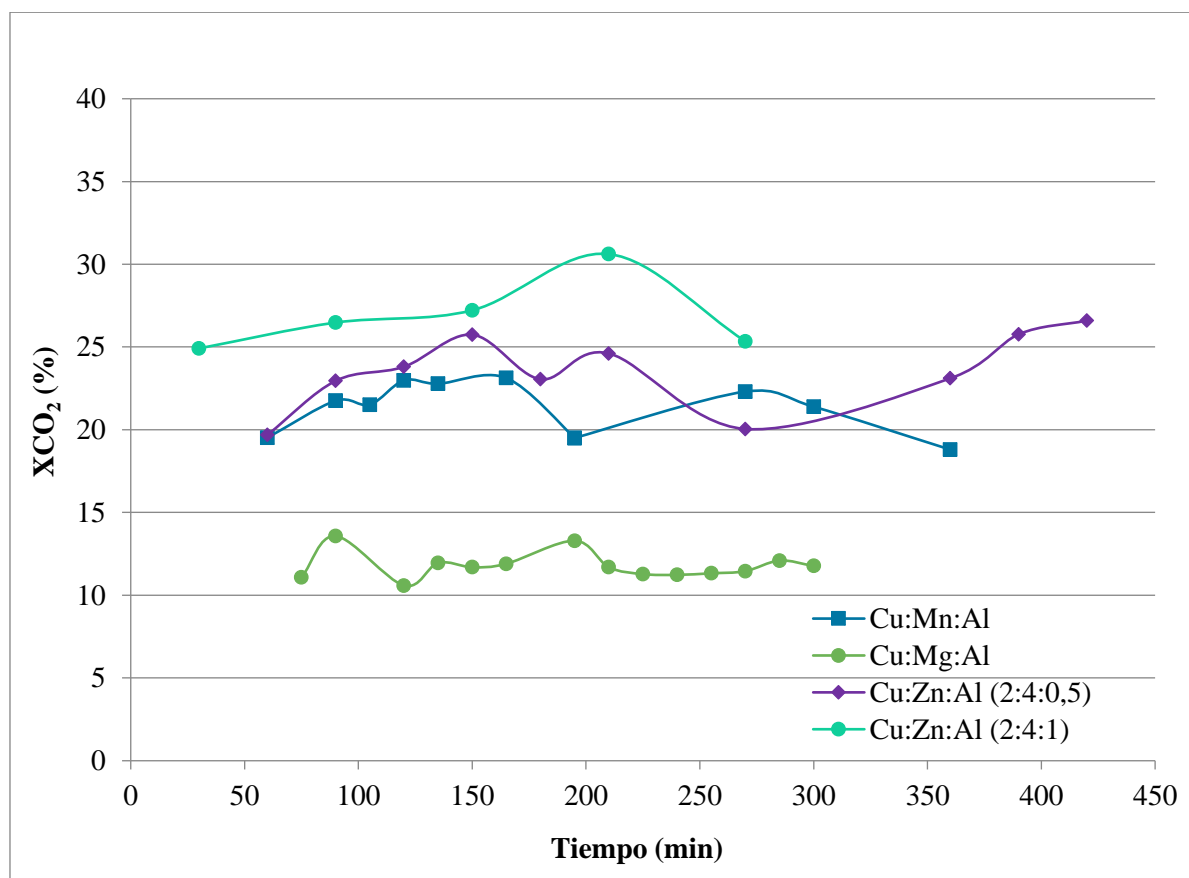


Figura 4. 8. Conversión de CO₂ de los catalizadores polimetálicos

En el caso de los catalizadores polimetálicos, el Cu:Zn:Ga muestra unos resultados tan bajos de conversión que no se han representado en la *Figura 4.8*. Sin embargo, al cambiar Ga por Al, se obtienen muy buenos resultados tanto en la relación Cu:Zn:Al 2:4:1 como 2:4:0,5, aunque cuanto mayor es el valor de Al, mejor resultado se obtiene, como se muestra en la *Figura 4.9*. La combinación Cu:Mn:Al da unos resultados bastante similares a los de Cu:Zn:Al, por lo que estos dos catalizadores polimetálicos son los más notorios, con valores en torno al 22%. Mientras que el Cu:Mg:Al da una conversión del 12%, pero este catalizador es el que da mejores valores de selectividad a MeOH, por tal motivos fue el utilizado para preparar catalizadores bifuncionales.

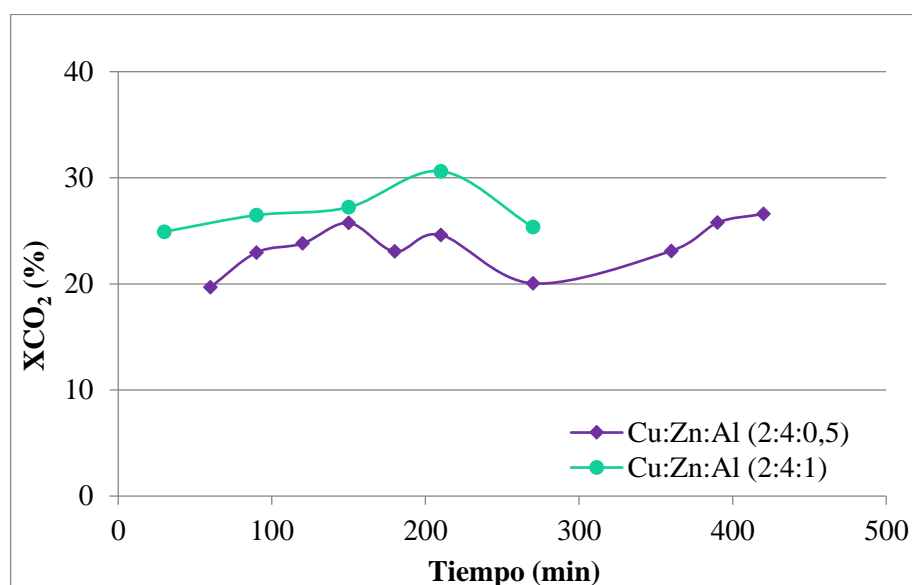


Figura 4. 9. Conversión de CO₂ de los catalizadores Cu:Zn:Al.

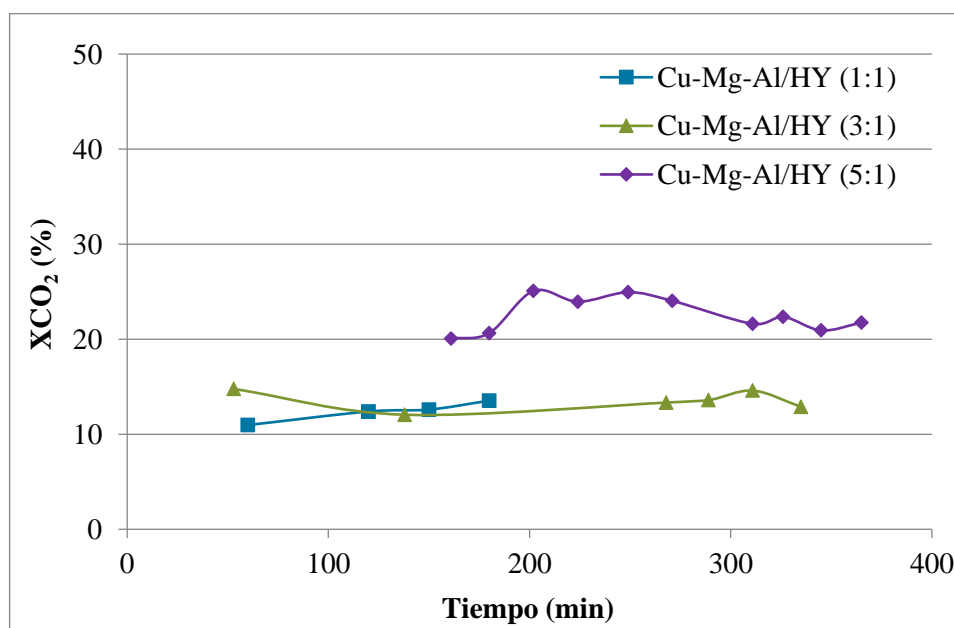


Figura 4. 10. Conversión de CO₂ de los catalizadores bimetalicos.

En cuanto a los catalizadores bifuncionales, como ya se ha comentado anteriormente la relación 5:1 muestra mejores resultados (22,5%). Las relaciones 1:1 y 3:1 presentan valores similares, alrededor de un 13%.

Por último, en el *Anexo* de esta memoria se muestran los resultados de la selectividad obtenida para CO y MeOH. De la observación de estos resultados y a la espera de futuros experimentos que mejores los resultados obtenidos fundamentalmente en la producción de DME tal como se indica en el apartado de 5. *Conclusiones y Recomendaciones* de esta memoria, se concluye que, uno de los catalizadores que mejor conversión ha mostrado, es el catalizador polimetálico Cu:Mn:Al, tal como se muestra en la Figura 4.11. Si se desea ver más acerca de la selectividad obtenida por el resto de los catalizadores se encuentran en el *Anexo*.

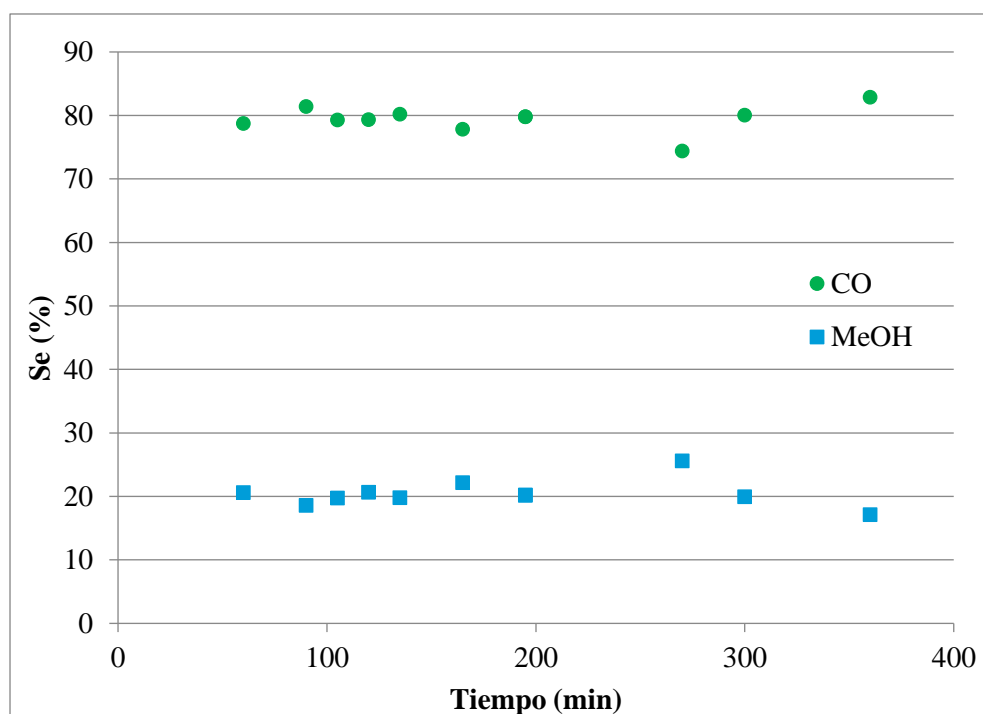


Figura 4. 11. Selectividad a CO y MeOH del catalizador polimetálico Cu:Mn:Al.

5. Conclusiones y Recomendaciones

Como resultado de este estudio se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. Atendiendo a las propiedades físicas de los catalizadores, las zeolitas, tienen un área superficial específica y volumen de poros similar, a su vez, son los valores más elevados dentro de los catalizadores analizados.
2. Según el análisis de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX), la distribución elemental del catalizador Cu:Zn:Al es similar a la composición utilizada en su preparación. Para el resto de los catalizadores polimetálicos, se observa diferencia en la composición.
3. En el análisis de rayos X (XRD), Al₂O₃ presenta una estructura amorfa y HY una estructura cristalina típica de la zeolita Y. En el caso de los catalizadores bifuncionales, la estructura cristalina que presentan es similar a la de la zeolita, cuando la relación molar entre las fases ácidas y metálicas es baja, mientras que a una relación alta, se observan los picos del catalizador polimetálico Cu:Mg:Al.
4. A las condiciones de trabajo del sistema se obtiene MeOH como uno de los productos mayoritarios. MeOH es un producto intermedio para la obtención de DME.
5. Los resultados parciales obtenidos indican que los sólidos polimetálicos que ofrecen los mejores resultados son aquellos que presentan las fases metálicas Cu, Al en su composición.
6. Los catalizadores que presentan mayor selectividad a MeOH son las fases ácidas, y entre los sólidos polimetálicos estudiados, el que obtiene el mejor resultado de selectividad para MeOH es Cu: Mg: Al.

RECOMENDACIONES:

1. Preparar catalizadores bifuncionales con la fase metálica Cu:Mn:Al, ya que se ha obtenido una conversión de CO₂ y una selectividad a MeOH en torno al 20%, en ambos casos.
2. El Cu como una fase metálica única se debe analizar para obtener MeOH, así como el sólido bimetálico Cu: Al.
3. Aumentar la presión del sistema estudiado para poder obtener el producto deseado, DME.
4. Conectar la salida del sistema, es decir, donde se encuentra el tomamuestras, directamente con el cromatógrafo de gases para asegurarse de que la muestra se mantiene a una presión constante y no se pierde producto durante el tiempo que requiere desplazar la muestra hasta el equipo.

ENGLISH VERSION

1. Considering the physical properties of the catalysts, the acidic functions of zeolite have a specific surface area and similar pore volume which, in turn, are the most limited values within the catalysts analysed.
2. According to the X-ray spectroscopy analysis (EDX), the elemental distribution of the Cu: Zn: Al catalyst is like the composition used in its preparation. And in all polymetallic catalysts the composition of Cu analysed corresponds to that used for its elaboration.
3. In X-ray analysis (XRD), Al₂O₃ presents an amorphous structure and HY a crystalline structure typical of Zeolite Y. In the case of bifunctional catalysts, the crystalline structure they present is like that of zeolite, when the molar relation between acidic and metallic phases is low, while at a high ratio, the peaks of the catalyst Polymetallic Cu:Mg:Al are observed.
4. Under the working conditions of the system, MeOH is obtained as one of the majority products. MeOH is an intermediate product for obtaining DME.
5. The partial results obtained indicate that the polymetallic solids that offer the best results are those that present the metal phases Cu, Al in their composition.
6. The catalysts with the highest selectivity to MeOH are the acidic phases, and among the polymetallic solids studied, the one that obtains the best result of selectivity to MeOH is Cu: Mg: Al.

RECOMMENDATIONS:

1. Prepare bifunctional catalysts with the metallic phase of Cu: Mn: Al, since a conversion of CO₂ and a selectivity to MeOH around 20% has been obtained, in both cases.
2. Cu as a single metal phase should be tested to obtain MeOH, as well as the bimetallic solid Cu: Al.
3. Increase the pressure of the studied system to obtain the desired product, DME.
4. Connect the output of the system, that is, where the sampler is located, directly with the gas chromatograph to ensure that the sample is maintained at a constant pressure and no product is lost during the time required to move the sample to the equipment.

6. Bibliografía

- [1] Aresta, M., et al., *Carbon Dioxide Capture and Storage*. Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Granta Park, Cambridge, CB21, 6AH, UK 2009.
- [2] Centi, G., et al., *Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries*. Energy and environmental Science 6:1711-1731 (2013).
- [3] Centi, G., Perathoner, S., *Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels*. Catalysis Today 148:191-205 (2009).
- [4] Masih, S., et al., *Low-temperature methanol dehydration to dimethyl ether over various small-pore zeolites*. Applied Catalysis B 206:704-711 (2017).
- [5] Catizzone, E., et al., *CO₂ Recycling to Dimethyl Ether: State-of-the-Art and Perspectives*. Department of Environmental and Chemical Engineering, University of Calabria, Italy (2017).
- [6] Wang, W., et al., *Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide*. Chemical Society Reviews 40:3703-3727 (2011).
- [7] Ostrovskii, V.E., *Mechanisms of methanol synthesis from hydrogen and carbon oxides at Cu-Zn-containing catalysts in the context of some fundamental problems of heterogeneous catalysis*. Catalysis Today 77:141-160 (2002).
- [8] Agencia Europea de Medio Ambiente, *La energía en Europa: situación actual*. Disponible en la URL: <https://www.eea.europa.eu/es/senales/senales-2017-configuracion-del-futuro/articulos/la-energia-en-europa-situacion-actual>
- [9] Eco inteligencia, *La apuesta 20/20/20 para 2020*. Disponible en la URL: <https://www.ecointeligencia.com/2011/03/la-apuesta-202020-para-2020/>
- [10] European Commission, *The EU and energy union and climate action*. Disponible en la URL: <http://publications.europa.eu/webpub/com/factsheets/energy/en/>
- [11] Gobierno de España Ministerio para la Transición Ecológica, *¿Qué es el cambio climático y cómo nos afecta?* Disponible en la URL: <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/que-es-el-cambio-climatico-y-como-nos-afecta/>
- [12] Acciona, *Descubre qué es el cambio climático y cómo te afecta*. Disponible en la URL: <https://www.acciona.com/es/cambio-climatico/>

- [13] Australian Government, Department of the Environment and Energy, *Greenhouse effect*. Disponible en la URL: <https://www.environment.gov.au/climate-change/climate-science-data/climate-science/greenhouse-effect>
- [14] European Environment Agency, *Climate change mitigation*. Disponible en la URL: <https://www.eea.europa.eu/themes/climate/intro>
- [15] European Environment Agency, *Total greenhouse gas emission trends and projections*. Disponible en la URL: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/greenhouse-gas-emission-trends-6/assessment-2>
- [16] Eurostat Statistics Explained, *Climate change-driving forces*. Disponible en la URL: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Climate_change_-_driving_forces#Total_emissions.2C_main_breakdowns_by_source_and_general_drivers
- [17] Eurostat Statistics Explained, *Greenhouse gas emission statistics-emission inventories*. Disponible en la URL: <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/pdfscache/1180.pdf>
- [18] Zhou, P., Wang, M., *Carbon dioxide emissions allocation: A review*. Ecological Economics 125:47–59 (2016).
- [19] Tseng, S.-C.; Hung, S.-W., *A strategic decision-making model considering the social costs of carbon dioxide emissions for sustainable supply chain management*. Journal of Environmental Management 133:315–322 (2014).
- [20] De Conik, H., Benson, S., *Carbon dioxide capture and storage: Issues and prospects*. Annual Review of Environment and Resources 39:243-270 (2014).
- [21] Olah, G.A., *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. Angewandte Chemie International Edition 44:18 (2005).
- [22] Arcoumanis, C., et al., *The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review*. Fuel 87:7:1014-1030 (2008).
- [23] Oxiquim S.A., *Hoja de datos de seguridad de productos*. Disponible en la URL: http://www.asiquim.com/nwebq/download/HDS/Dimetil_eter.pdf
- [24] Duarte, M., *Preparación, caracterización y discriminación de nuevos catalizadores en el proceso de síntesis de DME*. Facultad de ciencia y tecnología, Universidad del País Vasco, 2014.

- [25] Torato, O., et al., *New direct synthesis technology for DME (dimethyl ether) and its application technology*. Jfe Technical Report 8 (2006).
- [26] Farsi, M., et al., *Modeling and Optimization of MeOH to DME in Isothermal Fixed-bed Reactor*. International Journal of Chemical Reactor Engineering 8 (2010).
- [27] Lasse, C., *Design of novel DME/methanol synthesis plants based on gasification of biomass*. DTU library (2011).
- [28] Trippe, F., *Comprehensive techno-economic assessment of dimethyl ether (DME) synthesis and Fischer-Tropsch synthesis as alternative process steps within biomass-to-liquid production*. Fuel Processing Technology 106:577-586 (2013).
- [29] Muñoz, C., *Análisis y diseño del proceso de obtención de dimetiléter por vía directa*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Universidad Politécnica de Madrid (2018).
- [30] Karagoz, S., *Process design, simulation and integration of dimethyl ether (DME) production from shale gas by direct and indirect methods*. Texas University (2014).
- [31] Pérez, L.M., *Producción de dimetil éter por deshidratación catalítica de metanol*. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria. Universidad Nacional de Cuyo (2018).
- [32] Cheng, Wh., *Methanol production and use*. New York (1994).
- [33] Peláez, R., *Diseño de un proceso catalítico para la obtención de dimetil éter a partir de gas de síntesis en una sola etapa*. Universidad de Oviedo (2016).
- [34] Peng, X.D., et al., *Single-step syngas-to-dimethyl ether processes for optimal productivity, minimal emissions, and natural gas-derived syngas*. Industrial & Engineering Chemistry Research 38:11:4381-4388 (1999).
- [35] Bakytzhanova, A., et al., *Synthesis of dimethyl ether*. Bachelor of Chemical Engineering. Nazarbayev University (2015).
- [36] Azizi, Z., *Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 82:150-172 (2014).
- [37] Apuntes Científicos, *Catálisis* Disponible en la URL: <http://apuntescientificos.org/catalisis-ibq2.html>

- [38] Friedrich, J., et al., *Conceptos básicos de cinética química aplicada*. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de La Laguna (2006).
- [39] Alonso, F.T., Ruiz, J., *Catálisis Heterogénea*. Servicio de Publicaciones Universidad de Murcia (1996).
- [40] Contreras, R., *Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos Pd-Ni en una matriz de CeO₂ para la generación de H₂ mediante la reacción de reformado de metanol*. Universidad de México (2016).
- [41] Chorkendorff, Niemantsverdriet, J.W., *Concepts of modern catalysis and kinetics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2003).
- [42] Sciencing. *Different Types of Catalysts*. Disponible en la URL: <https://sciencing.com/different-types-catalysts-6824467.html>
- [43] Emelick, B., Vedrine, J.C., *Catalyst Characterization Physical Techniques for Solid Materials* (1992).
- [44] González, J.R., et al., *Cinética Química aplicada*. Ciencias Químicas: Ingeniería Química. Editorial Síntesis (1999).
- [45] Curia, M.V., *Estudio Físicoquímico y Catalítico del Sistema Mn-O-V*. Universidad Nacional de La Plata (2010).
- [46] Carballo, L.M., *Introducción a la catálisis heterogénea*. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia (2002).
- [47] Zubieta, C.E., *Materiales mesoporosos ordenados en la eliminación de contaminantes en efluentes textiles*. Universidad Nacional del Sur (2010).
- [48] Surface Science Western, *Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-ray (SEM/EDX) Spectroscopy*. Disponible en la URL: <https://www.surfacesciencwestern.com/analytical-services/scanning-electron-microscopy-coupled-with-energy-dispersive-x-ray-semedx-spectroscopy/>
- [49] Geochemical Instrumentation and Analysis, *Scanning Electron Microscopu (SEM)*. Disponible en la URL: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html

- [50] Microscope Master, *Scanning Electron Microscope*. Disponible en la URL: <https://www.microscopemaster.com/scanning-electron-microscope.html>
- [51] Nano Science, *Scanning Electron Microscopy*. Disponible en la URL: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/#how>
- [52] Particle Analytical, *X-Ray diffraction*. Disponible en la URL: <https://particle.dk/methods-analytical-laboratory/xrd-analysis/>
- [53] Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología, *Difractómetro de Rayos-X*. Disponible en la URL: http://www.linan-ipcicyt.mx/XRD_Bruker_D8_Advance.html
- [54] Skoog, D.A., et al., *Principios de análisis instrumenta*. Cengage Learning, México (2007).
- [55] Ampliación de Química Inorgánica, *Métodos Difractométricos*. (2004). Disponible en la URL: http://webdeptos.uma.es/qicm/Doc_docencia/Tema13_dif.pdf
- [56] Anton Paar, *X-Ray diffraction (XRD)*. Disponible en la URL: <https://wiki.anton-paar.com/en/x-ray-diffraction-xrd/>
- [57] Harvey, D., *Modern Analytical Chemistry*. MCGRawHill. United States of America (2000).
- [58] Fifield, F.W., Kealey, D., *Principles and Practice of Analytical Chemistry*. Wiley-Blackwell. United Kingdom (2000).
- [59] Areán, C.O., et al., *Variable-temperature IR spectroscopic and theoretical studies on CO₂ adsorbed in zeolite K-FER*. ChemPhysChem 12:8:1435-43 (2011).
- [60] Concepción, P., *Application of Infrared Spectroscopy in Catalysis: Impacts on Catalysts' Selectivity*. Universidad Politécnica de Valencia (2018).
- [61] CHROMacademy, *Introduction to Infrared Spectroscopy*. Disponible en la URL: http://chromacademy.com/lms/sco533/Introduction_To_Infrared_Spectroscopy.pdf
- [62] Campos, A.M., *Técnicas de Caracterización*. Disponible en la URL: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n._Conceptos_generales.pdf?sequence=8&isAllowed=y

- [63] Fleitas, C.J., *Diseño de Reactores Catalíticos*. Universidad Nacional Experimental de la Fuerza Armada Bolivariana (2012).
- [64] Ruiz, J.E., *Reactores Catalíticos* (2017). Disponible en la URL: <https://es.scribd.com/document/366860825/Reactores-Cataliticos>
- [65] De Santiago, C., *Estudio de viabilidad de una unidad de producción de metanol a partir de gas de síntesis*. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial (2018).
- [66] Hernández, M.O., *Clasificación de Reactores Catalíticos Heterogéneos*. Reactores Químicos (2016).
- [67] Hill, C., *An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design*. New York: Wiley (1977).
- [68] Tang, X. J., et al., *Characterization of Cu-Mn/Zeolite-Y Catalyst for One-Step Synthesis of Dimethyl Ether from CO-H₂*. Energy and Fuels 22:2877-2884 (2008).
- [69] Naik, S. A., et al., *Synthesis of DME from CO₂/H₂ gas mixture*. Chemical Engineering Journal 167:362-368 (2011).
- [70] Ateka, A., et al., *Performance of CuO-ZnO-ZrO₂ and CuO-ZnO-MnO as metallic functions and SAPO-18 as acid function of the catalyst for the synthesis of DME co-feeding CO₂*. Fuel Processing Technology 152:34-45 (2016).
- [71] Ereña, J., et al., *Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al₂O₃/NaHZSM-5 bifunctional catalyst*. Catalysis Today 107-108:467-473 (2005).
- [72] Tang, X.J., et al., *Characterization of Cu-Mn/Zeolite-Y Catalyst for One-Step Synthesis of Dimethyl Ether from CO-H₂*. Energy & Fuels 22:2877-2884 (2008).
- [73] Jin D., et al., *Dimethyl ether synthesis via methanol and syngas over rare earth metals modified zeolite Y and dual Cu-Mn-Zn catalysts*. Fuel 86:2707-2713 (2007).

Anexo

En este anexo se muestran los resultados obtenidos del estudio de obtención de bioDME a partir de la hidrogenación de CO₂. Dichos resultados muestran la conversión del CO₂ y la selectividad a CO y MeOH que presentan los catalizadores elaborados en el apartado 3.2.1. *Preparación de catalizadores*. Las Tablas A.1-A.10, muestran los valores de conversión y selectividad de los cada uno de los catalizadores empleados en el sistema de reacción.

Tabla A. 1. Valores de conversión y selectividad de Al₂O₃.

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		DME	CO	MeOH
75	10,17	0	34,78	65,22
90	8,86	0	27,17	72,83
165	6,13	1,94	41,36	56,69
210	6,27	2,17	48,70	49,13
225	5,83	3,67	44,96	51,37
240	8,77	39,45	47,94	12,61
255	7,06	0	54,29	45,71
315	10,14	0	44,26	55,74

Tabla A. 1. Valores de conversión y selectividad de HY-756

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		DME	CO	MeOH
45	8,41	0	13,81	86,19
60	9,58	0	17,61	82,39
75	2,75	0	34,09	65,91
90	3,73	0	42,89	57,11
105	2,47	0	48,81	51,19
120	2,21	4,87	51,40	43,73
135	1,91	1,39	59,33	39,27
150	1,83	0	63,58	36,42
180	2,57	0	61,92	38,08
210	2,06	0	64,56	35,44
225	1,91	0	67,76	32,24
240	1,54	0	68,45	31,55
255	1,06	2,24	69,93	27,83
270	1,02	0	75,41	24,59
300	1,65	7,88	67,36	24,76
315	0,88	13,46	65,52	21,02
330	0,65	0	75,13	24,87

Tabla A. 2. Valores de conversión y selectividad de Cu:Mg:Al.

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		DME	CO	MeOH
75	11,08	0	55,91	44,09
90	13,58	0	62,19	37,81
120	10,59	0	62,70	37,30
135	11,95	0	66,12	33,88
150	11,69	0	71,63	28,37
165	11,90	0	70,52	29,48
195	13,29	0,91	69,33	29,76
210	11,70	0	71,18	28,82
225	11,28	0	73,64	26,36
240	11,23	0	72,75	27,25
255	11,33	0	72,63	27,37
270	11,46	0	71,45	28,55
285	12,09	0	70,93	29,07
300	11,77	0	72,68	27,32

Tabla A. 3. Valores de conversión y selectividad de Cu:Mn:Al.

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		DME	CO	MeOH
60	19,52	0,64	78,74	20,62
90	21,75	0	81,43	18,57
105	21,51	1,01	79,27	19,72
120	22,99	0	79,36	20,64
135	22,78	0	80,18	19,82
165	23,13	0	77,84	22,16
195	19,50	0	79,80	20,20
195	19,50	0	79,80	20,20
270	22,31	0	74,38	25,62
300	21,39	0	80,04	19,96
360	18,80	0	82,85	17,15

Tabla A. 4. Valores de conversión y selectividad de Cu:Zn:Al (2:4:0,5).

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)	
		CO	MeOH
60	19,68	84,23	15,77
90	22,96	90,28	9,72
120	23,80	92,72	7,28
150	25,74	92,05	7,95
180	23,05	91,54	8,46
210	24,61	93,86	6,14
270	20,05	94,60	5,40
360	23,11	89,85	10,15
390	25,76	91,50	8,50
420	26,59	88,10	11,90

Tabla A. 5. Valores de conversión y selectividad de Cu:Zn:Al (2:4:1).

Tiempo (min)	Selectividad (%)	Selectividad (%)		
		DME	CO	MeOH
30	24,92	0	83,40	16,60
90	26,48	0	93,24	6,76
150	27,22	0	95,78	4,22
210	30,62	0	96,41	3,59
270	25,35	0,97	97,02	2,01

Tabla A. 6. Valores de conversión y selectividad de Cu:Zn:Ga.

Tiempo (min)	Selectividad (%)	Selectividad (%)		
		DME	CO	MeOH
45	2,88	47,66	30,40	21,94
90	1,69	24,39	45,78	29,83
135	1,20	30,37	46,04	23,60
240	2,89	0	53,12	46,88
300	1,28	0	57,52	42,48
345	1,05	0	47,67	52,33
360	1,32	0	53,60	46,40

Tabla A. 7. Valores de conversión y selectividad de Cu:Mg:Al/HY (1:1).

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)	
		CO	MeOH
60	10,97	85,52	14,48
120	12,39	90,89	9,11
150	12,59	-	-
180	13,54	89,27	10,58

Tabla A. 8. Valores de conversión y selectividad de Cu:Mg:Al/HY (3:1).

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)	
		CO	MeOH
53	14,77	64,38	35,62
138	12,05	86,79	13,21
268	13,33	85,96	14,04
289	13,59	88,84	11,16
311	14,59	87,67	12,33
335	12,89	98,60	1,40

Tabla A. 9. Valores de conversión y selectividad de Cu:Mg:Al/HY (5:1).

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		DME	CO	MeOH
161	20,07	0	76,80	23,20
180	20,65	0	83,52	16,48
202	25,08	0	81,55	18,45
224	23,95	0	77,97	22,03
249	24,94	0	77,62	22,38
271	24,04	0	80,37	19,63
311	21,61	0	77,36	22,64
326	22,36	0	78,16	21,84
345	20,93	0	78,52	21,48
365	21,74	0	85,30	14,70

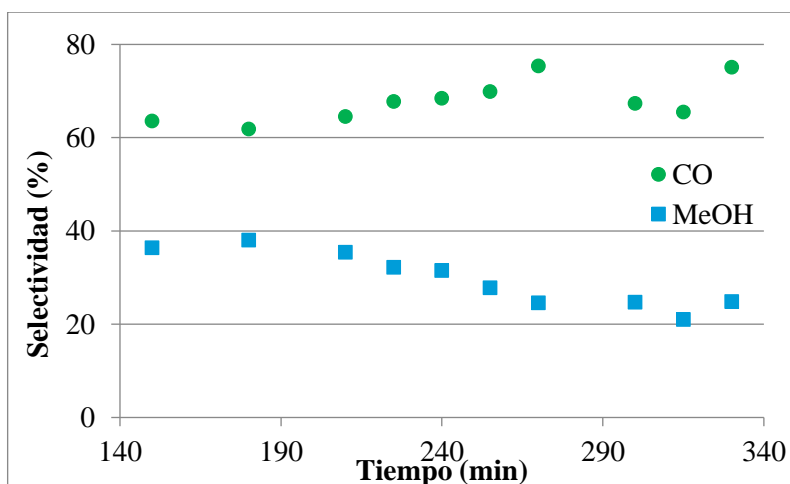


Figura A. 1. Selectividad a CO y MeOH de la zeolita (HY-756).

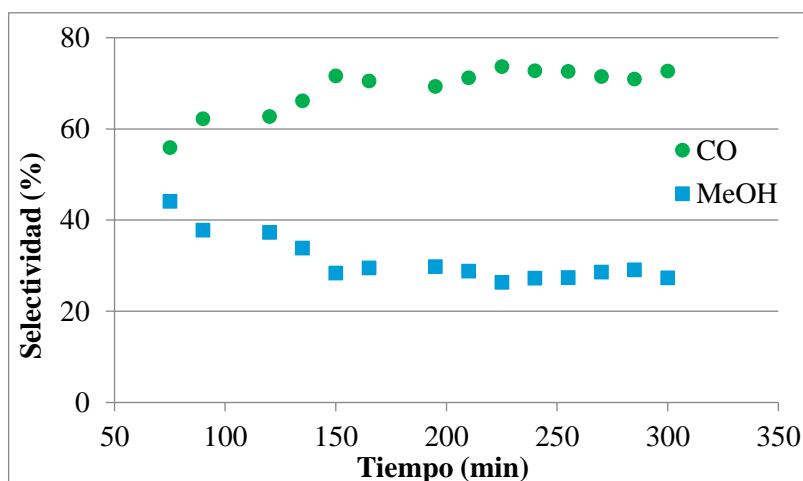


Figura A. 2. Selectividad a CO y MeOH del Cu:Mg:Al.

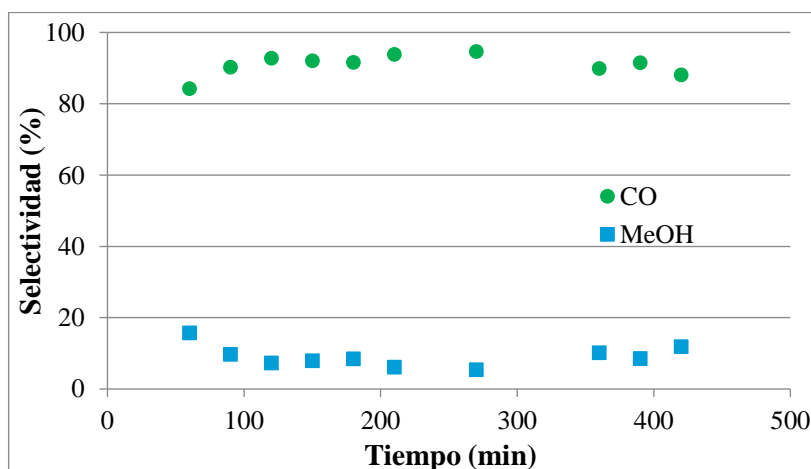


Figura A. 3. Selectividad a CO y MeOH del Cu:Zn:Al (2:4:0,5).

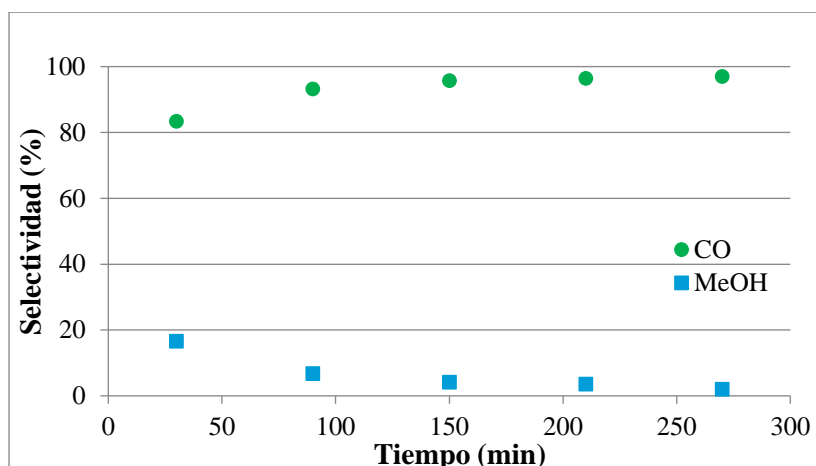


Figura A. 4. Selectividad a CO y MeOH del Cu:Zn:Al (2:4:1).

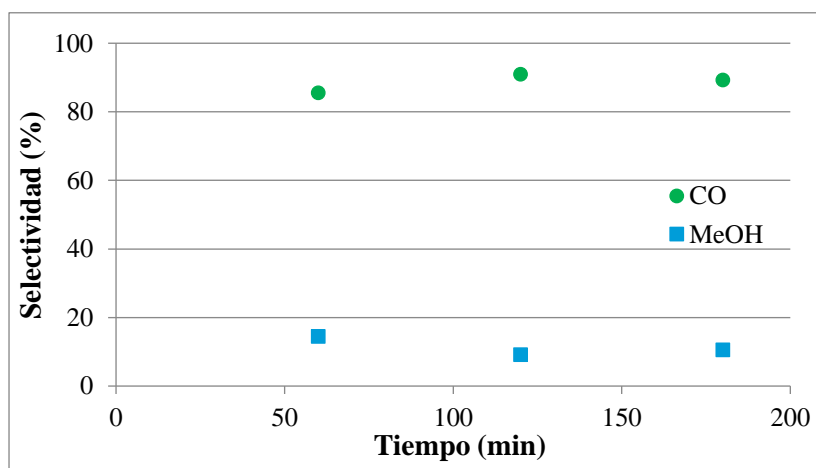


Figura A. 5. Selectividad a CO y MeOH del catalizador bifuncional (1:1).

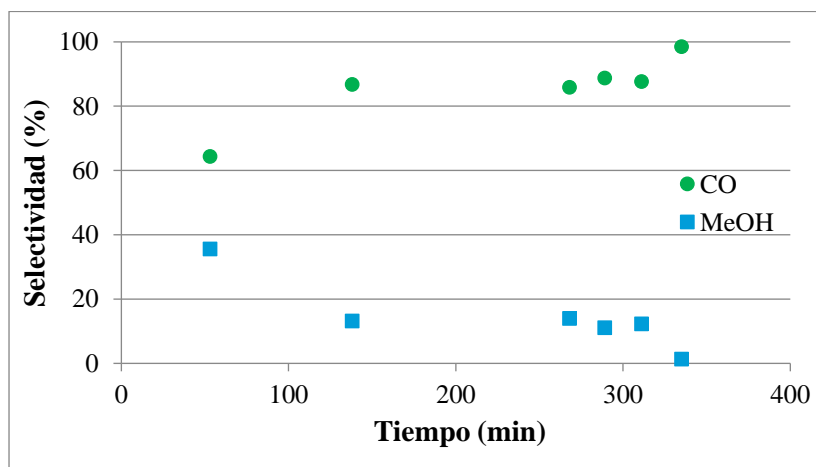


Figura A. 6. Selectividad a CO y MeOH del catalizador bifuncional (3:1).

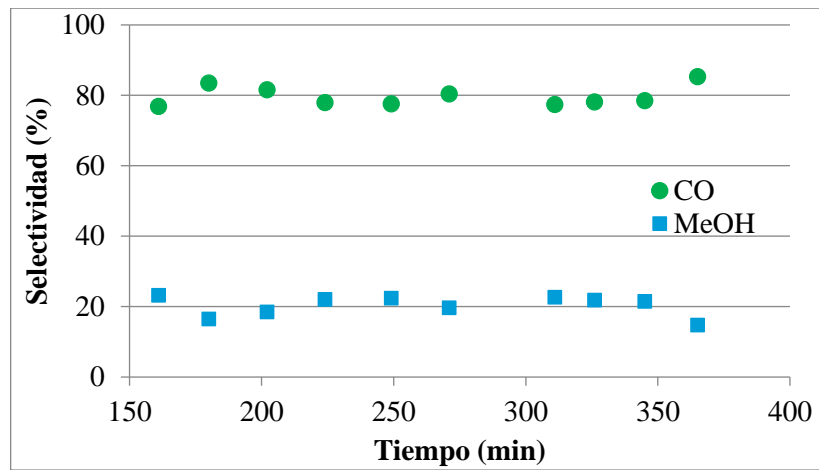


Figura A. 7. Selectividad a CO y MeOH del catalizador bifuncional (5:1).