



SÍNTESIS Y
CARACTERIZACIÓN DE
CATALIZADORES
BIFUNCIONALES EN
EL PROCESO DE BIODME A
PARTIR DE CO₂



CURSO 2021/2022

Índice de contenido

Índice de contenido	ii
Índice de figuras	i
Índice de tablas	i
RESUMEN:	2
ABSTRACT	3
1 Introducción	4
1.1 Proceso internacional de lucha contra el cambio climático:	4
1.2 Calentamiento global y sus principales causantes:	7
1.3 Mercado de las renovables en España:	8
1.4 Estrategias económicas y tecnologías relacionadas con la captura y el almacenamiento de dióxido de carbono y posibles utilidades	10
1.4.1 Utilización de CO ₂ en la síntesis de DME	11
1.4.2 Economía mundial del DME	11
1.4.3 Dimetiléter y Metanol como vectores energéticos e intermediarios químicos 12	
1.5 DME y Metanol	13
1.5.1 DME	13
1.5.2 Metanol	16
1.6 Métodos de obtención de DME y Metanol:	17
1.6.1.1 Método directo	18
1.6.1.2 Método indirecto	19
1.6.2 Catalizadores para la producción de DME (Contexto histórico)	19
1.7 Catálisis en sistemas homogéneos y heterogéneos:	21
1.8 El Catalizador	23
1.8.1 Definición	23
1.8.2 Componentes de un catalizador:	23

1.8.3	Características físicas de los catalizadores:	25
1.9	Óxidos Metálicos:	26
1.10	Hidrotalcitas:	27
1.11	Zeolitas – Tamices moleculares.....	28
1.11.1	Acidez en Tamices Moleculares tipo $AlPO_4$	31
1.11.2	Silicoaluminofosfatos (SAPO-11):	33
1.11.3	Métodos de Incorporación de Silicio en la estructura de los Aluminofosfatos. 34	
1.11.4	Estructura de los Silicoaluminofosfatos, SAPO's.....	36
1.11.5	Selectividad de los Silicoaluminofosfatos, SAPO's.	38
1.11.6	Síntesis de los Silicoaluminofosfatos.	39
1.11.7	Factores que influyen en la síntesis de SAPO's.	39
1.12	Catalizadores Bifuncionales:	42
1.12.1	Mecanismos para la mezcla de las fases metálica y acida:	43
1.12.1.1	Intercambió iónico	43
1.12.1.2	Impregnación a humedad incipiente	44
1.12.2	Desactivación	45
1.13	Caracterización de los catalizadores:	48
1.13.1	Métodos de caracterización:	48
1.13.1.1	Área Superficial Específica (S_{BET}).....	48
1.13.1.2	Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).....	50
1.13.1.3	Difracción de rayos X.....	51
1.13.1.4	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) - Scanning Electron Microscopy (SEM) 52	
2	Objetivos	55
3	Metodología experimental.....	56
3.1	Síntesis de los catalizadores.....	56
3.1.1	Preparación de Hidrotalcitas:	56

3.1.2	Preparación de las zeolitas:	57
3.1.3	Síntesis de catalizador bifuncional (Cu:Zn)/SAPO-11:	58
3.2	Descripción del sistema de trabajo:.....	59
3.2.1	Zona de entrada de los reactivos:	60
3.2.2	Zona de mezcla:.....	61
3.2.3	Zona de recirculación:	61
3.2.4	Zona de calentamiento:	61
3.2.5	Zona de reacción:	61
3.2.6	Zona de control de flujo:	62
3.2.7	Zona de control de la temperatura:	62
3.2.8	Zona de separación:.....	62
3.2.9	Zona de salida:	63
3.2.10	Zona de análisis cromatográfico:	63
3.3	Condiciones de operación para obtención de productos a partir de la hidrogenación de CO ₂ :.....	64
4	Resultados y Discusiones:	66
4.1	Caracterización	66
4.1.1	Difracción de Rayos X (DXR)	66
4.1.2	Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).....	69
4.1.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)	70
4.1.4	Área Superficial Específica (S _{BET})	71
4.2	Reacción:	71
4.2.1	Análisis de los resultados para los catalizadores tipo Hidrotalcitas y óxido mixto 72	
4.2.2	Análisis de los resultados para los catalizadores con estructura AEL (SAPO-11) 74	
4.2.3	Análisis comparativo de H-CZA (2:1:1), SAPO-11 (18h) y el catalizador bifuncional Cu:Zn/SAPO-11 (18h)	76
5	Conclusiones.....	78

6 Referencia Bibliográficas..... 79

Índice de figuras

FIGURA 1.1. DIAGRAMA DEL CAMBIO CLIMÁTICO, CAUSAS Y CONSECUENCIAS. FUENTE: IPCC. TERCER REPORTE DE EVALUACIÓN, 2001.	6
FIGURA 1.2. EFECTO INVERNADERO NATURAL Y CALENTAMIENTO GLOBAL PRODUCIDO POR EL AUMENTO DEL EFECTO INVERNADERO CAUSADO PRINCIPALMENTE POR LA HUMANIDAD [3].	8
FIGURA 1.3. AHORROS PRODUCIDOS POR EL USO DE ENERGÍAS RENOVABLES. FUENTE APPA RENOVABLES.	9
FIGURA 1.4. ESTRUCTURA MOLECULAR DEL DME.....	14
FIGURA 1.5. ESTRUCTURA MOLECULAR DEL METANOL.	16
FIGURA 1.6. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA ALÚMINA.	27
FIGURA 1.7. REPRESENTACIÓN DE LAS CELDAS UNITARIAS FUENTE:	28
FIGURA 1.8. FAMILIAS DE TAMICES MOLECULARES BASADOS EN ALUMINOFOSFATOS.	30
FIGURA 1.9. RED ESTRUCTURAL DE LOS ALUMINOFOSFATOS.....	30
FIGURA 1.10. TIPOS DE GRUPOS OH PRESENTES EN LAS ZEOLITAS (SILICOALUMINATOS).	31
FIGURA 1.11. POSIBLES DEFECTOS ESTRUCTURALES EN LOS ALUMINOFOSFATOS.	33
FIGURA 1.12. GENERACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS POR LA INCORPORACIÓN DE SILICIO EN LA ESTRUCTURA $AlPO_4$	33
FIGURA 1.13. MECANISMOS DE INCORPORACIÓN DEL SILICIO.	36
FIGURA 1.14. ESTRUCTURA DEL SAPO-11 (AEL).	37
FIGURA 1.15. ESTRUCTURA DE UNA DE LAS LÁMINAS DE LA ZEOLITA ITQ-2.....	47
FIGURA 1.16. REFLEXIÓN DE RAYOS X DE PLANOS DE ÁTOMOS	52
FIGURA 1.17. COMPONENTES DE UN SISTEMA ÓPTICO DE REFLEXIÓN.	52
FIGURA 1.18. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.	53
FIGURA 1.19. A) IMAGEN DE BARRIDO DE UNA MUESTRA DE SÍLICE SOPORTADA SOBRE ALÚMINA. B) MAPA DE COMPOSICIÓN, DONDE EL CONTRASTE CLARO CORRESPONDE A LAS ZONAS DE COMPOSICIÓN RICA EN SÍLICE	54
FIGURA 3.1. RAMPA DE TEMPERATURA PARA CALCINACIÓN DE SÓLIDOS CATALÍTICOS. FUENTE:	57
FIGURA 3.2. ESQUEMA DEL SISTEMA DE SÍNTESIS DE LAS HIDROTALCITAS	57
FIGURA 3.3. DIAGRAMA DE SISTEMA DE HIDROGENACIÓN CO_2	60
FIGURA 3.4. FOTO DE SISTEMA DE HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE CO_2	60
FIGURA 3.5. SISTEMA DE CROMATOGRAFÍA DE GASES	63
FIGURA 3.6. SISTEMA DE COLUMNAS EMPLEADAS EN EL CROMATÓGRAFO DE GASES.	64
FIGURA 4.1. PATRÓN DE DRX PARA LA HIDROTALCITA H-CZA (2:1:1) SIN CALCINAR.	66
FIGURA 4.2. PATRÓN DE DRX PARA LA HIDROTALCITA H-CFA (2:1:1) SIN CALCINAR	67
FIGURA 4.3. PATRÓN DE DRX DE CATALIZADOR H-CZA (2:1:1) TIPO HIDROTALCITA, FASES DETERMINADAS EN CADA MUESTRA. (A) HIDROTALCITA SIN CALCINAR Y (B) HIDROTALCITA CALCINADA.....	68
FIGURA 4.4. COMPARACIÓN DE PATRONES DE DRX DE LAS MUESTRAS SAPO-11 A DIFERENTE TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN ANTES DE CALCINAR	68

FIGURA 4.5. COMPARACIÓN DE PATRONES DE DRX DE LAS MUESTRAS SAPO-11 A DIFERENTE TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN DESPUÉS DE CALCINAR.	69
FIGURA 4.6. ESPECTROS DE INFRARROJO (FT-IR) DE LAS PARA HIDROTALCITA H-CZA (2:1:1) Y H-CFA (2:1:1).	70
FIGURA 4.7. FIGURA 5. IMÁGENES SEM PARA HIDROTALCITA H-CZA (2:1:1)	70
FIGURA 4.8. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂ PARA HIDROTALCITA H-CZA (2:1:1) CALCINADA.	71
FIGURA 4.9. COMPARACIÓN DE LOS VALORES DE CONVERSIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO, PARA LOS CATALIZADORES TIPO HIDROTALCITAS Y ÓXIDO METÁLICO EMPLEADOS.	72
FIGURA 4.10. COMPARACIÓN DE LA SELECTIVIDAD A CO PARA LOS CATALIZADORES TIPO HIDROTALCITAS Y ÓXIDO METÁLICO.	73
FIGURA 4.11. COMPARACIÓN DE LA SELECTIVIDAD A DME PARA LOS CATALIZADORES TIPO HIDROTALCITA Y ÓXIDO METÁLICO.	73
FIGURA 4.12. COMPARACIÓN DE LA SELECTIVIDAD A MeOH PARA LOS CATALIZADORES TIPO HIDROTALCITAS Y ÓXIDO METÁLICO.	74
FIGURA 4.13. COMPARACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO DE LOS TRES CATALIZADORES TIPO AEL SINTETIZADOS.	74
FIGURA 4.14. COMPARACIÓN DE LA SELECTIVIDAD A MeOH DE LOS TRES CATALIZADORES TIPO AEL SINTETIZADOS.	75
FIGURA 4.15. COMPARACIÓN DE LA SELECTIVIDAD A DME DE LOS TRES CATALIZADORES TIPO AEL SINTETIZADOS.	75
FIGURA 4.16. COMPARACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE LOS CATALIZADORES H-CZA (2:1:1), SAPO-11 (18H) Y Cu:Zn/SAPO-11 (18H).	76
FIGURA 4.17. COMPARACIÓN DE LA SELECTIVIDAD A CO SOBRE LOS CATALIZADORES H-CZA (2:1:1), SAPO-11 (18H) Y Cu:Zn/SAPO-11 (18H).	77
FIGURA 4.18. COMPARACIÓN DE LA SELECTIVIDAD A MeOH SOBRE LOS CATALIZADORES H-CZA (2:1:1), SAPO-11 (18H) Y Cu:Zn/SAPO-11 (18H).	77

Índice de tablas

TABLA 1.1. PROPIEDADES DEL DME Y DE COMBUSTIBLE DIÉSEL. [25]	15
TABLA 1.2. PROPIEDADES DEL METANOL.....	16
TABLA 1.3. COMPARACIÓN DE PROPIEDADES DEL METANOL Y DME. FUENTE: IDA.....	17
TABLA 1.4. ENLACES EN LOS TAMICES MOLECULARES TIPO ALUMINOFOSFATOS.	35
TABLA 1.5. ESTRUCTURA DE ALGUNOS SILICOALUMINOFOSFATOS.	37
TABLA 1.6. NOMENCLATURA EMPLEADA POR LA IZA Y POR LA UNIÓN CARBIDE.....	38
TABLA 1.7. COMPOSICIONES TÍPICAS DE LAS MEZCLAS DE REACCIÓN PARA LOS TAMICES MOLECULARES BASADOS EN ALPO ₄	40
TABLA 1.8. LIMITES APROXIMADOS DE LAS REGIONES DEL ESPECTRO INFRARROJO	50
TABLA 4.1. RENDIMIENTO CATALÍTICO PARA LA HIDROGENACIÓN DE CO ₂ DE LOS DIFERENTES CATALIZADORES ESTUDIADOS .	72

RESUMEN:

La actualidad está marcada por el contexto de Transición Energética que estamos llevando a cabo. Esta Transición está basada en los ambiciosos objetivos europeos y las políticas de Cambio Climático, unos compromisos ratificados por abrumadora mayoría en el Parlamento Europeo y que cuentan con un fuerte respaldo social. Todo ello con la finalidad de mitigar el calentamiento global, que consiste en el incremento gradual de la temperatura del planeta como consecuencia del aumento de la emisión de ciertos Gases de Efecto Invernadero, como por ejemplo el CO₂.

Una posible solución para esto podría ser el empleo de CO₂ como materia prima para la síntesis de hidrocarburos, concretamente de DME. Esta se contempla como una de las vías más eficaces para reducir la concentración de este gas a gran escala. Para realizar esta síntesis de la forma más viable posible, se busca la síntesis de determinadas estructuras catalíticas donde los aspectos más importantes a tener en cuenta en su formación son la actividad y la selectividad del catalizador, donde entra también el grado de acidez y las características estructurales de distribución y tamaño de los poros. Normalmente, la actividad se incrementa con una mayor acidez, sin embargo, si esta es demasiado elevada provocaría la conversión del DME en otros hidrocarburos, por lo que hay que buscar un catalizador adecuado, que ofrezca los mejores resultados atendiendo a las características anteriores.

Para ello se prueban distintas estructuras catalíticas como son:

- Dos catalizadores tipo hidrotalcitas, Cu:Zn:Al (H-CZA) y Cu:Fe:Al (H-CFA), que presentan una relación molar de 2:1:1
- Una zeolita tipo AEL (SAPO-11) con tres tiempos de cristalización diferentes (12, 18 y 24 horas)
- Un catalizador bifuncional obtenido por la mezcla de una fase metálica mixta al 15% en masa de los metales Cu:Zn, en relación (2:1), con la zeolita SAPO-11 (18 h)

Tras su síntesis, las estructuras fueron sometidas a distintos métodos de caracterización, como son: difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido y Área Superficial Específica. Con la finalidad de confirmar que en la síntesis se conseguía la estructura deseada.

Todos estos catalizadores se prueban en la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono, para el posterior análisis de resultados.

Como resultados más relevantes se obtiene que el catalizador que presento mejor conversión fue el catalizador bifuncional (10,31%), mientras que el que presento mejor selectividad a MeOH fue el SAPO-11 (18h) (19,14%) mientras que la mejor selectividad a DME se observó con el catalizador H-CFA (2:1:1) (7,66%)

ABSTRACT

The current situation is marked by the context of the Energy Transition that we are carrying out. This Transition is based on ambitious European objectives and Climate Change policies, commitments ratified by an overwhelming majority in the European Parliament, and which have strong social support. All this to mitigate global warming, which consists of the gradual increase in the temperature of the planet because of the increase in the emission of certain Greenhouse Gases, such as CO₂.

A possible solution for this could be the use of CO₂ as a raw material for the synthesis of hydrocarbons, specifically DME. This is seen as one of the most effective ways to reduce the concentration of this gas on a large scale. To carry out this synthesis in the most viable way possible, the synthesis of certain catalytic structures is sought where the most important aspects to consider in their formation are the activity and selectivity of the catalyst, where the degree of acidity and the structural characteristics of distribution and size of the pores also enter. Normally, the activity increases with a higher acidity, however, if this is too high it would cause the conversion of DME into other hydrocarbons, so it is necessary to look for a suitable catalyst, which offers the best results according to the above characteristics.

To do this, different catalytic structures are tested, such as:

- Two hydrotalcite-type catalysts, Cu:Zn:Al (H-CZA) and Cu:Fe:Al (H-CFA), which have a molar ratio of 2:1:1
- An AEL zeolite (SAPO-11) with three different crystallization times (12, 18 and 24 hours)
- A bifunctional catalyst obtained by mixing a mixed metallization phase at 15% by mass of the metals Cu:Zn, in ratio (2:1), with the zeolite SAPO-11 (18 h)

After their synthesis, the structures were subjected to different characterization methods, such as: X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and Specific Surface Area. To confirm that the desired structure was achieved in the synthesis.

All these catalysts are tested in the carbon dioxide hydrogenation reaction, for the subsequent analysis of results.

As most relevant results, it is obtained that the catalyst that presented the best conversion was the bifunctional catalyst (10.31%), while the one that presented the best selectivity to MeOH was the SAPO-11 (18h) (19.14%) while the best selectivity to DME was observed with the H-CFA catalyst (2:1:1) (7.66%)

1 INTRODUCCIÓN

En el presente apartado se realizará una contextualización que abarca el actual problema del cambio climático, seguido de los principales causantes de éste, atendiendo a los principales aspectos químicos, sociales y económicos. Seguidamente se hará hincapié en las posibles soluciones para mitigar este cambio, proponiendo soluciones tales como la obtención de biocombustibles como el Dimetil éter (DME) o Metanol (MeOH) a partir de distintas rutas y materias primas. Y, por último, se realizará una especial indagación en los sistemas catalíticos para la obtención de estas moléculas, así como, en los catalizadores utilizados con tal finalidad, ya que ese, tal y como se detallará posteriormente, es el objetivo de este trabajo.

1.1 Proceso internacional de lucha contra el cambio climático:

La actualidad está marcada por el contexto de Transición Energética que estamos llevando a cabo. Esta Transición está basada en los ambiciosos objetivos europeos y las políticas de Cambio Climático asumidas desde la COP 25 de Madrid, unos compromisos ratificados por abrumadora mayoría en el Parlamento Europeo y que cuentan con un fuerte respaldo social.

España, como parte de la UE, y como país firmante de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre Cambio Climático y su Protocolo de Kioto, tiene la obligación de aplicar las diferentes normas que se acuerdan tanto a nivel internacional como a nivel europeo.

En el contexto UE, destaca la aprobación, en 2008, del Paquete Europeo de Energía y Cambio Climático 2013-2020, por medio del cual se establecen los objetivos del 20/20/20 en materia de energías renovables, eficiencia energética y reducción de emisiones de gases de efecto invernadero a alcanzar para 2020.

En las Conclusiones del Consejo Europeo de octubre de 2014, se aprobó el Marco de Políticas de Energía y Cambio Climático 2021-2030 (“Marco 2030”), con el fin de aportar continuidad al Paquete Europeo de Energía y Cambio Climático. Posteriormente, en 2018, se revisaron al alza los objetivos de energías renovables y eficiencia energética, de forma que los objetivos europeos en materia de clima y energía son [1]:

- Un objetivo vinculante para la UE en 2030 de, al menos, un 40% menos de emisiones de gases de efecto invernadero en comparación con 1990.
- Un objetivo vinculante para la UE en 2030 de, al menos, un 32% de energías renovables en el consumo de energía.
- Un objetivo indicativo para la UE en 2030 de, al menos, un 32,5% de mejora de la eficiencia energética.

- La consecución urgente, a más tardar en 2020, del actual objetivo de interconexiones de electricidad del 10%, en particular para los Estados Bálticos y la península ibérica, y del objetivo de alcanzar el 15% de aquí a 2030.

Para conseguir los objetivos anteriormente mencionados han de participar tanto las empresas, como los organismos públicos y sin olvidarnos del papel que desempeña la sociedad.

Las empresas han de comprometerse innovando o mejorando en la medida de lo posible aspectos de su funcionamiento interno. Estas mejoras abarcan los métodos de producción, pasando por la adaptación o sustitución de materias primas nocivas, tanto para el ser humano como para el medio ambiente, hasta la reutilización de los subproductos o desechos. La mayor parte de estas medidas traen consigo una inversión en investigación (que puede delegarse en otras empresas o en la universidad) y en el equipo necesario para adaptarse a ésta. Ambas recuperables si se consiguen métodos más eficientes para la obtención del producto final, así como el uso de materias primas nuevas, menos perjudiciales y baratas y la reutilización de subproductos o desechos.

El papel de los organismos públicos de gobierno es el de facilitar y ayudar en la medida de lo posible de forma económica el desarrollo o adquisición de tecnologías renovables en la empresa, ya sea de forma directa (subvenciones, ayudas, proyecto clima, etc.) o indirectamente (impuestos aplicados a la industria o a equipos, apuestas por la educación, etc.) consiguiendo una idílica sinergia en la que disminuye el desempleo a la vez que se consigue cumplir con los objetivos anteriormente mencionados.

Por último, el papel de la sociedad es entender el problema que supone el cambio climático, adaptarse a las medidas propuestas por el estado. Un ejemplo sería, aprovechar las oportunidades de formación o adoptando medidas como el reciclaje. Todo ello se puede simplificar a modo de esquema, donde partiendo del cambio climático vemos que se genera un determinado impacto social y natural al que la sociedad debe adaptarse, desarrollando para ello distintas formas de mitigarlo, tanto de forma económica como social, como gubernamental. lo que repercutirá a su vez en las causas que producen este cambio, es decir, las emisiones y resultando a su vez de nuevo en el cambio climático. Con ello cerramos el ciclo que se muestra en la Figura 1.1.

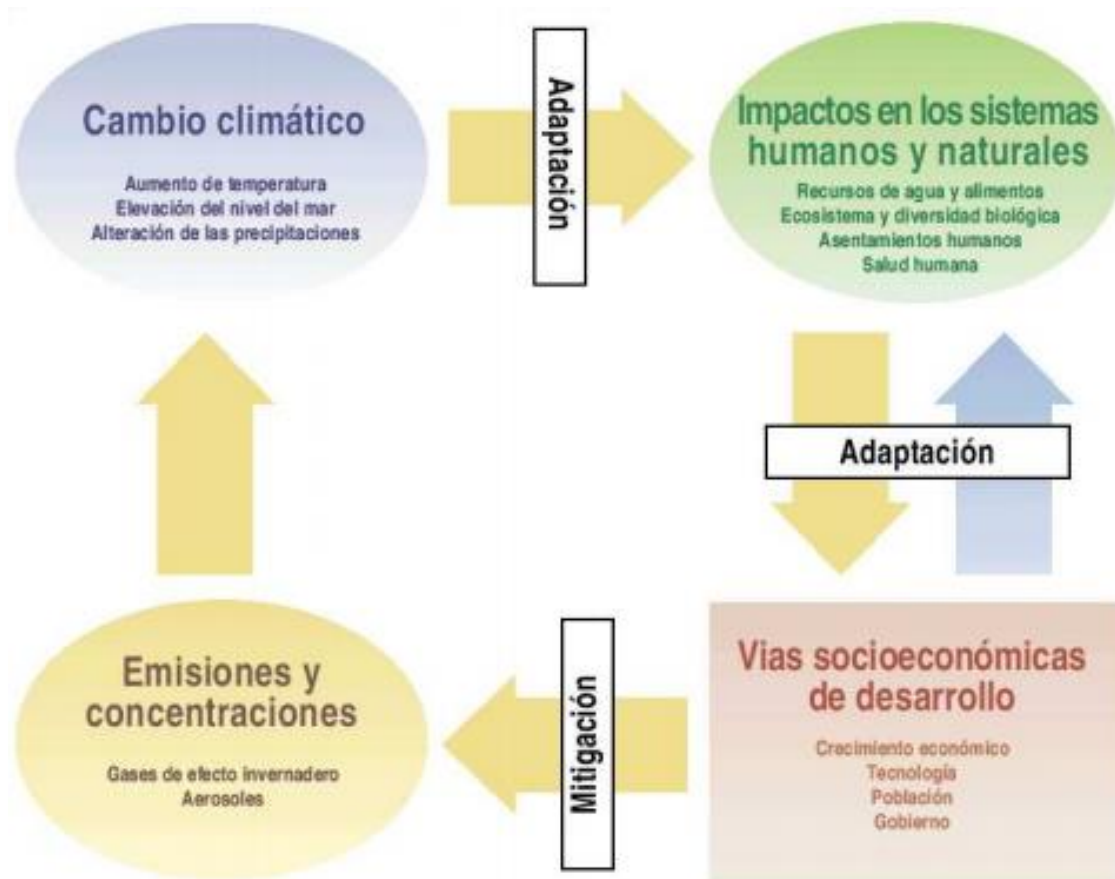


Figura 1.1. Diagrama del cambio climático, causas y consecuencias. Fuente: IPCC. Tercer Reporte de Evaluación, 2001.

Cabe destacar que las fuentes renovables han alcanzado una competitividad económica frente a las fuentes tradicionales por las constantes mejoras tecnológicas, así como el abaratamiento de costes y por la fuerte expansión de su desarrollo que se está produciendo en el ámbito mundial y sobre todo porque son fuentes que no se explotan lo suficiente, aun siendo prácticamente inagotables.

La lucha contra el cambio climático, una mejor calidad del aire, o el abaratamiento a largo plazo de los costes de producción, no son los únicos motores de la apuesta global por las energías renovables. Entre los beneficios que traen consigo la apuesta por la creación e innovación en tecnologías, para obtener energías renovables, se encuentran la creación de empleo, el asegurar un suministro energético con costes controlados, la reducción de la dependencia energética, descongestión de los núcleos poblacionales, gestión de residuos agrícolas, ganaderos y urbanos, etc. Hoy muchas tecnologías renovables son competitivas y rentables cuando se analizan los beneficios generados en su conjunto [2].

1.2 Calentamiento global y sus principales causantes:

El calentamiento global se puede entender de forma simplificada como el incremento gradual de la temperatura del planeta como consecuencia del aumento de la emisión de ciertos Gases de Efecto Invernadero, ocasionando un aumento de su concentración en las capas atmosféricas, e impidiendo que la radiación ultravioleta e infrarroja producida por el sol salga de la tierra, bajo condiciones normales, es decir que la función de la atmosfera al fin y al cabo es mantener una temperatura moderada en el planeta, pero al producirse un aumento excesivo de estos gases estos retienen más radiación de la que debería, pudiendo producir a la larga distintos efectos adversos.

Por otro lado, es un término utilizado habitualmente en dos sentidos, atendiendo a los fenómenos advertidos hasta la actualidad y por otro lado en las previsiones a futuro basadas en simulaciones, que prevén un continuo crecimiento de las temperaturas. La opinión científica mayoritaria sobre el cambio del clima dice que “la mayor parte del crecimiento de la temperatura observado en los últimos 100 años es atribuible a la actividad humana”. Las simulaciones parecen indicar que la principal causa del componente se debería al aumento de la cantidad de dióxido de carbono (CO_2). Calentamiento global y efecto invernadero no son sinónimos. El efecto invernadero acrecentado por la contaminación, puede ser, según las teorías, la causa del calentamiento global observado, como se puede observar en la Figura 1.2.

Entre las moléculas que intervienen en el efecto invernadero encontramos: el vapor de agua (H_2O), el dióxido de carbono (CO_2), el óxido nitroso (N_2O), el metano (CH_4) y el ozono (O_3). Hay además en la atmósfera una serie de gases de efecto invernadero (GEI) creados íntegramente por el ser humano, como los halocarbonos (compuestos que contienen cloro, bromo o flúor y carbono, estos compuestos pueden actuar como potentes gases de efecto invernadero en la atmósfera y son también una de las causas del agotamiento de la capa de ozono en la atmósfera) regulados por el Protocolo de Montreal. Además del CO_2 , el N_2O y el CH_4 , el Protocolo de Kyoto establece normas respecto al hexafluoruro de azufre (SF_6), los hidrofluorocarbonos (HFC), los clorofluorocarbonos (CFC) y los perfluorocarbonos (PFC) [3]. Estos gases se utilizan, entre otras muchas cosas como propelentes y en apartados posteriores serán mencionados, ya que una de las utilidades del dimetiléter (DME) es su uso como propelente.

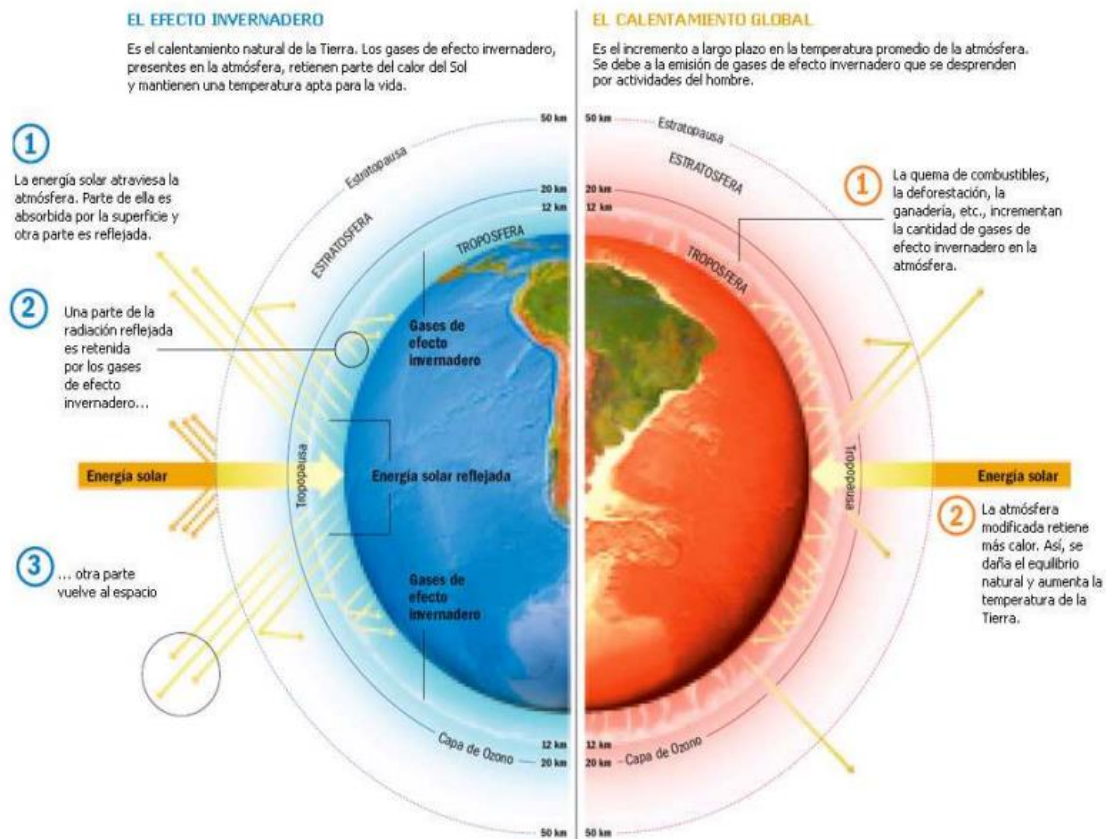


Figura 1.2. Efecto invernadero natural y calentamiento global producido por el aumento del efecto invernadero causado principalmente por la humanidad [3].

1.3 Mercado de las renovables en España:

El mercado de las energías renovables en España se ha incrementado en los últimos años, ocasionando con ello: tipos de interés mínimos que facilitan dinero para los proyectos, bajada exponencial de los costes para el desarrollo de instalaciones, mecanismos flexibles y novedosos de financiación como los contratos a largo plazo de suministro energético (PPA's), etc. Todo ello, junto a la política de implantación de renovables, derivada de la voluntad de cumplimiento de los objetivos europeos, ha influido positivamente en el desarrollo de las renovables en el país.

Algunas voces han comenzado a advertir de la potencial burbuja financiera y sectorial que se puede crear. La Asociación de Empresas de Energías Renovables (APPA) solicita la necesidad de planificación a largo plazo y certeza en los desarrollos, que nos la dará la necesaria estabilidad regulatoria, con el fin de evitar posibles burbujas.

En segundo lugar, las renovables nos permitirán reducir por fin la dependencia energética, veinte puntos porcentuales superior a la media europea. Este será uno de los objetivos que vamos a conseguir con estos planteamientos, reduciendo la vulnerabilidad de nuestra economía ante decisiones externas.

El PNIEC contempla bajar nuestra dependencia energética del 74% actual al 59 % en 2030, este será uno de los retos más ambiciosos y, también, más beneficiosos para la economía española.

Es necesario que esta reducción de dependencia exterior se realice con inteligencia. Al elegir nuestra ruta cuyo destino es un futuro renovable, no sólo debemos considerar las tecnologías que son más económicas en la actualidad sino también aquellas tecnologías que nos aseguren la correcta gestión del sistema eléctrico futuro.

Gracias al impacto en la generación eléctrica, energía térmica y los biocarburantes, el Sector de las Energías Renovables evitó en 2018 la importación de 20.732.240 toneladas equivalentes de petróleo (tep), que generó un ahorro económico equivalente de 8.547 millones de euros. El aumento del ahorro (22%) se debe a dos razones: una mayor sustitución de toneladas de combustible fósil y un aumento del coste de las materias primas de origen fósil (Figura 1.3) [2].

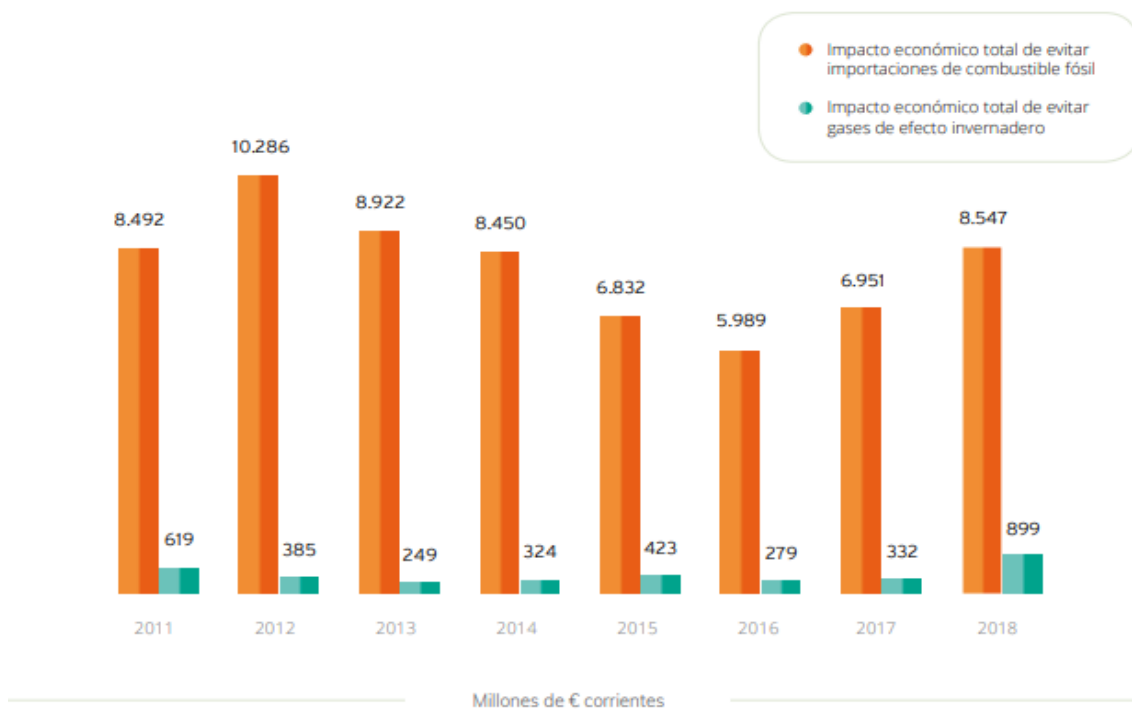


Figura 1.3. Ahorros producidos por el uso de energías renovables. Fuente APPA Renovables.

Las tecnologías renovables también evitaron que se emitieran a la atmósfera 56.659.226 toneladas de CO₂, lo que permitió ahorrar pagos en concepto de derechos de emisión por valor de 899 millones de euros. El ahorro económico ha aumentado en un 171%, fruto del fuerte incremento del 168% del precio medio de los derechos de emisión por tonelada de CO₂ evitada [2].

1.4 Estrategias económicas y tecnologías relacionadas con la captura y el almacenamiento de dióxido de carbono y posibles utilidades

Con el objetivo de reducir las emisiones de CO₂, se ha propuesto medidas como el Proyecto Clima en España, que establece una estrategia en la que las empresas con capaces de equilibrar los costos de los equipos y los medios para la reducción de las emisiones de carbono. Al mismo tiempo en muchos países se han empleado impuestos a las industrias que emiten grandes cantidades de esta molécula al medio, con el fin de que se desarrollen tecnologías que mitiguen cada vez más estas emisiones.

Durante las últimas décadas, se han desarrollado varias estrategias y tecnologías relacionadas con la captura y el almacenamiento de dióxido de carbono (CCS) y, para 2020, se espera que el número de proyectos que aborden este tema se duplique, aunque estén funcionando pocas plantas de CAC a gran escala [4]. Por otro lado, durante los últimos años, la comunidad científica considera el CO₂, no como un desperdicio costoso (especialmente en los países donde se aplican los impuestos al carbono), sino como una fuente potencial de carbono, alternativa a los fósiles. En el 2010 las toneladas producidas de CO₂ rondaron los 34000000000, con un crecimiento desde el 2004 de un 17% a nivel mundial. Cabe destacar que en la unión europea se ha mantenido prácticamente constantes. Los países que más emisiones producen siguen siendo EE. UU. y China, también son los países más productivos y en los que menor control medioambiental existe para dichas emisiones. Por estas razones es fundamental el desarrollo de tecnologías atractivas que hagan interesante a todos los países el uso de este tipo de tecnologías [5].

En el contexto del debate sobre el cambio climático global, la motivación detrás de la investigación sobre la utilización de CO₂ parece obvia: si hay posibilidades de utilizar las emisiones industriales de CO₂, que son una de las principales causas del calentamiento global, deberían aprovecharse. Si las emisiones de CO₂ recuperadas pueden utilizarse como materia prima para los procesos de producción industrial, la base de recursos existente podría ampliarse. Especialmente en el contexto del pensamiento de la economía circular promovido por el Foro Económico Mundial (2014), hacer uso de las emisiones de desechos ofrece una nueva perspectiva prometedora [6].

Por lo tanto, las perspectivas futuras de la reducción de las emisiones de dióxido de carbono no solo se referirán al desarrollo de tecnologías CCS más eficientes, sino que incluirán el desarrollo de nuevas estrategias para el reciclaje de CO₂ a vectores energéticos e intermedios químicos. En esta preocupación, la conversión de CO₂ a DME ha recibido una atención renovada ya que el DME puede usarse como un intermedio para producir varios productos de valor añadido

(gasolina, aromáticos y olefinas) o como un combustible alternativo como se detalla a continuación [7].

1.4.1 Utilización de CO₂ en la síntesis de DME

El empleo de CO₂ como materia prima para la síntesis de hidrocarburos, concretamente de DME, se contempla como una de las vías más eficaces para reducir el CO₂ a gran escala [8], ya que mejora los rendimientos de la síntesis a partir de metano.

La preparación de catalizadores para la síntesis de DME a partir de mezclas de (H₂+CO₂) y de (H₂+CO+CO₂) proporciona mejores resultados desde el punto de vista termodinámico, que la síntesis a partir de metanol [9] y ha sido estudiado de la misma manera que la preparación de catalizadores para la síntesis de DME a partir únicamente de CO [10]. Para alimentaciones de (H₂+CO₂), los niveles de conversión, rendimiento y selectividad de DME obtenidos son inferiores a los obtenidos con alimentaciones de (H₂+CO), motivado por las limitaciones termodinámicas de la hidrogenación de CO₂ a metanol [9,11].

Al emplear alimentaciones de CO₂ es importante que el catalizador sea estable ante la presencia de agua y al ensuciamiento por coque en el medio de reacción, así como a las altas temperaturas y presiones. Al utilizar γ -Al₂O₃ (estructura catalítica comercializada más común) como función ácida del catalizador, esta sufre una desaluminización, así como una cristalización de la fase metálica, debido a la elevada concentración de agua en el medio de reacción, que favorece la reacción inversa de vapor de agua [12]. Esta desactivación por la presencia de agua se ha tratado de atenuar mediante la adición de Cr₂O₃ a la fase metálica y empleando como función ácida el material zeolítico HZSM-5, que se caracteriza por tener una estructura con una relación SiO₂/Al₂O₃ de 80/1, así como diversos silicoaluminofosfatos [13].

Cabe destacar que los modelos cinéticos propuestos para la síntesis de DME a partir de CO₂+H₂ sobre un catalizador bifuncional de CuO-ZnO-Al₂O₃ sobre γ -Al₂O₃, resaltan la importancia de la concentración de H₂O en el medio de reacción, ya que, aunque atenúa la velocidad de reacción, también ayuda a disminuir la deposición de coque, al desfavorecer la formación de iones metoxi, intermedios activos en la formación de los primeros hidrocarburos precursores del coque [14].

1.4.2 Economía mundial del DME

A partir del año 2000 la capacidad de producción global de DME ha aumentado de manera notable, junto con la formación de grupos promotores del mismo como “Japan DME Forum” (2001), “International DME Association” (2001) o “China DME Association” (2009). De esta forma, se ha pasado de una capacidad de producción de 30.000 toneladas al año en 2003 a una

capacidad de producción mundial de DME de casi 7 millones de toneladas al año en 2010, con proyecciones de futuro que marcaban que entre los años 2015 y 2018 esta capacidad podría aumentar hasta los 15 millones de toneladas al año. La mayor parte de la producción global de DME se concentra en China, que en el año 2012 poseía una capacidad de producción de 12 millones de toneladas al año, aunque la producción real que se realizaba era de un 35% de esa cantidad [15]. Japón también cuenta con importantes instalaciones para su producción, además, está prevista la construcción de nuevas plantas o aumentos de capacidad en regiones como Trinidad y Tobago, América del Norte, Indonesia y Uzbekistán. En Suecia se encuentra la primera planta del mundo de producción de BioDME [16]. Este BioDME es producido a partir de la gasificación de residuos de la agricultura y forestales, del licor negro formado como coproducto en la fabricación de papel o de residuos municipales, en sustitución de la gasificación de carbón y el reformado de gas natural. De esta forma, el gas de síntesis que sirve como materia prima procedería de fuentes renovables, disminuyendo el impacto ambiental. En la actualidad, más de 9 millones de toneladas de DME son producidas en el mundo a partir de fuentes renovables, tales como la biomasa, como de carbón y gas natural, y, principalmente, a través del proceso de deshidratación de metanol.

Una gran cantidad de compañías internacionales cuentan con líneas de producción de DME, algunas de ellas son Volvo, Korea Gas Corporation, Methanex y Oberon Fuels [17].

1.4.3 Dimetiléter y Metanol como vectores energéticos e intermediarios químicos

Hoy en día, el DME se utiliza principalmente como propulsor de aerosoles, en sustitución de los compuestos clorofluorocarbonos (CFC), pero, en las últimas décadas, está recibiendo una atención creciente también como combustible alternativo y ecológico. En 1995, un extenso esfuerzo de investigación colaborativo de Amoco (actualmente BP), Haldor Topsøe y Navistar International Corporation, demostró que el DME podría ser un combustible alternativo confiable para motores diésel, con bajas emisiones de NO_x , SO_x y partículas, sintetizándolo a través de la deshidratación de metanol [18]. Estos estudios renovaron la atención sobre el desempeño del DME como combustible alternativo al diésel y mostraron un cumplimiento total con las regulaciones de vehículos de emisiones ultrabajas (ULEV) de California para vehículos de servicio mediano [18]. Debido a los cambios a gran escala en la infraestructura de combustible, la implementación global de DME para propulsar vehículos sigue siendo un desafío abierto. De hecho, el mercado primario de DME fue la mezcla de DME con LPG propuesta por Amoco [19], el cual patentó una mezcla de DME/LPG para aplicaciones automotrices, mientras que las otras perspectivas futuras del mercado del uso de DME como combustible son:

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

Por lo tanto, en lugar del metanol, el dimetiléter se puede considerar como vector energético confiable del futuro y como intermedio químico en procesos con bajas emisiones de carbono. En este sentido, el dióxido de carbono se puede utilizar como reactivo para producir metanol y luego DME.

El DME es considerado como uno de los productos que puede desempeñar un papel clave en el desarrollo sostenible de energía en el futuro, puesto que su obtención a partir del gas de síntesis hace posible su producción en aquellas zonas geográficas sin reservas petrolíferas mediante otras fuentes fósiles, materiales residuales (como plásticos y neumáticos usados) o biomasa. El hecho de que exista la posibilidad de obtener DME a partir de biomasa [20, 21, 22], resulta muy atractivo desde el punto de vista medioambiental, puesto que ésta es considerada como una de las mejores fuentes para la obtención de energías renovables, dado que el CO₂ generado durante el posterior uso del DME, es compensado con el CO₂ que utiliza la materia prima de origen para realizar el proceso de fotosíntesis [23]. Además, el DME sirve como combustible y materia prima para la obtención de otros carburantes como la gasolina, el diésel con un índice de cetano 55-60 [24] y de otros productos intermedios de gran consumo en la industria petroquímica, como son las olefinas y aromáticos.

1.5 DME y Metanol

Como se mencionó anteriormente, el dimetiléter (DME) y el metanol, son compuesto de gran interés, tanto para su uso como combustibles alternativos como su uso en química fina, en esta sección se reseñarán las características de ambos, uso y forma de obtener.

1.5.1 DME

El DME, de fórmula química CH₃-O-CH₃, es el éter más simple. Es un gas químicamente estable, con un punto de ebullición de -25.1°C a presión atmosférica. Sus propiedades son similares a la de la fracción licuada del petróleo (LPG: propano y butano) [24, 25]. Su estado a temperatura ambiente es gaseoso, pero se maneja como líquido; es fácil de licuar y su almacenamiento y transporte pueden realizarse de manera similar a la de los gases transportables de uso doméstico. Su estructura molecular se muestra en la Figura 1.4.

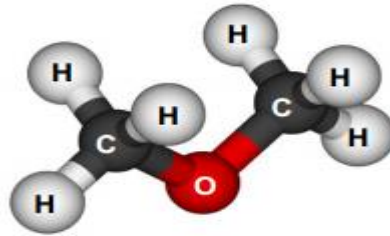


Figura 1.4. Estructura molecular del DME

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) [26] y, además, tiene un impacto medioambiental mucho menor que el CO_2 , CH_4 y N_2O . En cuanto a su efecto sobre la salud, el DME no es tóxico, incluso en altas concentraciones (por encima del 10% en volumen), aunque puede provocar un ligero efecto anestésico tras largos periodos de exposición, pudiendo ser reconocido previamente por su olor. En lo referente a la seguridad, es importante mencionar que, aunque durante su combustión el DME da lugar a una llama azul (similar a la del gas natural), la operación del DME requiere de medidas de seguridad rigurosas, dada su elevada inflamabilidad. Además, su presión de vapor es similar a la de los LPG, por lo que se debe tener un especial cuidado con su almacenamiento y transporte.

El DME puede emplearse como combustible con una eficiencia térmica similar a la del combustible Diesel tradicional mediante pequeñas modificaciones en los motores Diesel convencionales. Además, el DME en comparación con el Diesel convencional, presenta las siguientes ventajas: Menor emisión de NO_x , CO y SO_x , emisión de partículas y humo prácticamente nula -debido a que la molécula del DME no posee enlaces carbono-carbono-, y tiene un alto contenido de oxígeno. Asimismo, la contaminación acústica del motor que utiliza DME es menor [24, 27]. Por otra parte, la baja temperatura de vaporización y el alto índice de cetano (55-60) del DME, ofrecen una mayor consistencia de ignición en motores de compresión [25].

En lo que respecta a las desventajas del DME en comparación con el Diesel convencional, cabe destacar su baja entalpía de combustión, debido a su alto contenido de oxígeno, que obliga a que el volumen de DME inyectado al motor sea mayor, con un período de inyección más largo y una menor viscosidad que el Diesel convencional, lo que puede ocasionar fugas y problemas de lubricación. Para mejorar las propiedades lubricantes y de viscosidad se utilizan aditivos, tales como el Hitec 560, Lubrizol e Infineum R655 [26]. Al mismo tiempo, el bajo módulo de elasticidad hace que la compresibilidad del DME en un sistema cerrado sea entre cuatro y seis veces mayor que la del gasóleo, provocando que el trabajo de compresión de la bomba de combustible deba

ser mayor [26]. Otro de los principales problemas que presenta su uso es que no es compatible con la mayoría de los elastómeros debido a su corrosividad, siendo necesaria una selección cuidadosa de los materiales con los que se va a poner en contacto para evitar el deterioro de las juntas después de una exposición prolongada. Por su parte, el uso de DME como aditivo en el gasóleo tradicional genera una reducción en el valor del poder calorífico inferior y en el de la viscosidad cinemática, así como un descenso de la fracción de compuestos originados en el motor. Simultáneamente, el número de cetano, la relación C/H y el contenido de oxígeno de las mezclas se incrementan, lo que tiene efectos favorables sobre la combustión y las emisiones producidas [28]. Para entender mejor las ventajas que ofrece el uso del DME como aditivo, pueden observarse los resultados obtenidos en los diferentes estudios realizados con este tipo de mezclas [29], donde se concluye que los efectos que provocan la adición de distintas cantidades de DME sobre las emisiones dependen de las condiciones de funcionamiento del motor.

En condiciones de alta carga, las emisiones de humo se reducen en un 58-68% con respecto a las que emite un motor Diesel. Comparándolo con el combustible Diesel tradicional, Tabla 1.1, el DME tiene una baja relación carbono/hidrógeno, es incoloro en condiciones normales de presión y temperatura (1atm y 298K), condensa al presurizarse a 5atm y tiene un olor dulce, propio de los éteres.

Tabla 1.1. Propiedades del DME y de combustible diésel. [25]

Propiedad (unidad/condición)		DME	Diésel
Peso molecular	g mol ⁻¹	46	170
Contenido de carbono	% masa	52,2	86
Contenido de hidrógeno	% masa	13	14
Contenido de oxígeno	% masa	34	0
Relación carbono/hidrógeno		0,337	0,516
Temperatura crítica	K	400	708
Presión crítica	Mpa	5,37	3,00 ^a
Densidad crítica	kg m ⁻³	259	-
Densidad del líquido	kg m ⁻³	667	831
Densidad relativa del gas (aire = 1)		1,59	-
Índice de cetano		>55	40-50
Temperatura de autoignición	K	508	523
Relación estequiométrica aire/combustible	En masa	9,0	14,6
Punto de ebullición a 1 atm	K	248,1	450-643
Entalpía de vaporización	kJ kg ⁻¹	467,13	300
Potencia calorífica inferior	MJ kg ⁻¹	27,6	42,5
Capacidad calorífica del gas	kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	2,99	1,7
Límites de ignición	% vol. En aire	3,4/18,6	0,6/6,5
Módulo de elasticidad	N m ⁻²	6,37x10 ⁸	14,86x10 ⁸
Tensión superficial	N m ⁻¹	0,012	0,027
Presión de vapor	kPa	530	<<10

^a Estimación basada en la fórmula química equivalente.

1.5.2 Metanol

El metanol (MeOH, CH₃-OH, alcohol metílico) es el alcohol más sencillo. Su estructura también es parecida a la del agua, sustituyendo en este caso uno de los átomos de hidrógeno por un grupo metilo. El átomo de oxígeno presenta hibridación sp³ y al ser el grupo metilo mucho más voluminoso que el hidrogeno el ángulo de enlace es mayor que en el agua, con un valor de 108,9° [30]. En la Figura 1.5 se muestra su estructura molecular:

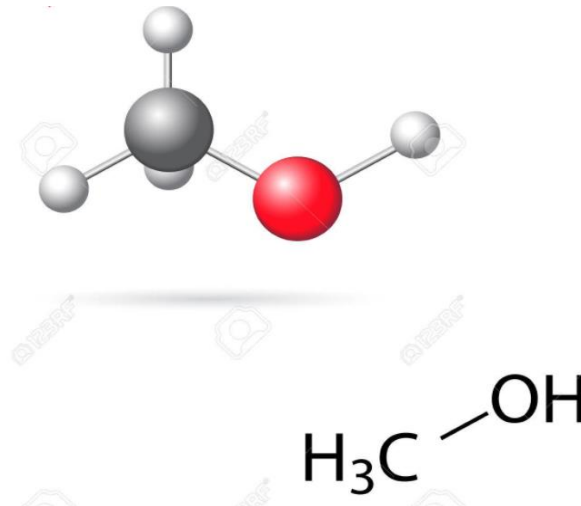


Figura 1.5. Estructura molecular del Metanol.

Sus propiedades a temperatura y presión ambiente se muestran a continuación en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Propiedades del Metanol

Peso Molecular	32,04 g/mol
Densidad	786,3 kg/m ³
Temperatura de saturación	65 °C
Presión de saturación	0.1657 bar
Calor específico	2.535 kJ/kg K
Viscosidad	0.5455 cp
Solubilidad en agua	Si

Inicialmente, el metanol se producía por destilación destructiva de madera astillada en ausencia de aire. En la actualidad, la mayor parte del metanol se sintetiza mediante reacción catalítica de monóxido de carbono con hidrogeno (gas de síntesis) a altas presiones y temperaturas.

El metanol es uno de los disolventes industriales más comunes ya que es barato, menos tóxico que los disolventes halogenados y disuelve una gran cantidad de sustancias polares y no polares. También es una sustancia de partida para la obtención de una amplia variedad de compuestos orgánicos como éter metílico, éster metílico, plásticos, medicamentos y otros productos industriales.

El metanol es un buen combustible para los motores de combustión interna. Tiene un alto índice de octano, emisiones poco contaminantes e inflamabilidad más baja a la de la gasolina, sin embargo, presenta un contenido energético menor que esta, requiriéndose un 70 % más para conseguir la misma energía.

Otros efectos desfavorables del metanol como combustible es que, al ser un buen disolvente, ataca a las juntas, los elementos de sellado y las piezas de plástico del sistema de alimentación de combustible en los motores, además da lugar a una llama casi imperceptible, por lo que puede dar lugar a fuegos peligrosos por no ser detectados [30].

Una comparativa de las propiedades de ambos compuestos puede observarse en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Comparación de propiedades del metanol y DME. Fuente: IDA

Propiedad	Metanol	Dimetiléter
Apariencia (25 °C), color	Líquido, incoloro	Gas, incoloro
Peso Molecular	32,04 g/mol	46,068 g/mol
Punto de fusión	-97,8 °C	-141,49 °C
Calor Latente de fusión (1,013 bar, en el Punto. De fusión)	**	107,168 kJ/kg
Densidad relativa del líquido	**	0.73
Densidad del líquido (1,013 bar, en el Punto de ebullición)	0.7918 g/cm ³	735,2 kg/m ³
Punto de Ebullición	64,5 °C	-24,81 °C
Calor Latente de vaporización (1,013 bar, en el Punto. De ebullición)	37,43 kJ/kg	461,55 kJ/kg
Presión de vapor (a 20 °C o 68 °F)	12,3 kPa	5,0924 bar
Temperatura crítica	240 °C	127,15 °C
Presión crítica	73,76 bar	53,4 bar
Densidad del gas (1,013 bar y 15 °C)	**	2,3622 kg/m ³
Factor de compresibilidad (1,013 bar y 15 °C)	0,224	0,97735
Gravedad específica	0,7915	1,59
Volumen específico (1,013 bar y 25 °C)		0,5207 m ³ /kg
Capacidad calórica @ presión constante (1,013 bar y 25 °C)	81,08 J/(mol.K)	0,0681 kJ/(mol.K)
Capacidad calórica @ volumen constante (1,013 bar y 25 °C)	**	0,0588 kJ/(mol.K)
Viscosidad (1,013 bar y 0 °C)	0,808 mPa-s	8,2865E-05 Poise
Conductividad térmica (1,013 bar y 15 °C)	200 mW/(m.K)	15,616 mW/(m.K)

1.6 Métodos de obtención de DME y Metanol:

Para la utilización del DME como combustible, este debe ser producido en grandes cantidades con un coste de producción mínimo, el cual asegure su rentabilidad a largo plazo. Asegurándonos de los reactivos necesarios para su producción puedan conseguirse de forma que no afecte a la larga al medio ambiente, ni al desarrollo social.

En la actualidad el DME se produce mediante dos procesos diferentes y a partir de cinco materias primas diferentes, las cuales son:

- Metanol
- Carbón
- Gas natural
- En Residuos orgánicos
- Biomasa

Industrialmente se utilizan dos métodos: el proceso de dos pasos (Método Indirecto) de adición de un paso de deshidratación a la última parte del procesamiento industrial del metanol, y el proceso de un paso (Método Directo) de síntesis del DME directamente a partir del gas de síntesis (H_2 , CO).

1.6.1.1 Método directo

La formación directa se refiere a la reacción en una sola etapa a partir de gas de síntesis el cual resulta de una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono o dióxido de carbono; obtenido a partir del reformado de gas natural, gasificación de carbón, biomasa o residuos orgánicos.

En este proceso la formación de DME es lograda mediante dos reacciones catalíticas diferentes, que se llevan a cabo en un mismo reactor de manera simultánea: la hidrogenación del monóxido de carbono para formar metanol y la deshidratación de este para formar DME.

Las reacciones involucradas en este proceso son:

Reacción de conversión agua-gas:



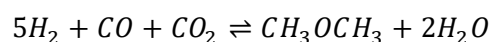
Reacción de formación de metanol:



Reacción de deshidratación del metanol:



Puede expresarse entonces, en la siguiente reacción global:



1.6.1.2 Método indirecto

Se basa en la formación de DME a partir de metanol como materia prima, se realiza mediante la deshidratación de este último bajo el efecto de un catalizador ácido. El alcohol primario es protonado por el efecto del catalizador ácido, lo que lo hace susceptible de ser atacado por otra molécula de alcohol, de esta forma se crea el éter.

La reacción puede llevarse a cabo tanto en un sistema de lecho fluido como en un lecho fijo. El lecho fluido muestra una mayor transferencia de masa y calor, pero es más caro y complejo.

Por otra parte, el lecho fijo es más sencillo en cuanto a diseño y operación, además conlleva menores costos.

La reacción química que se produce con este método es:



En este caso, los únicos productos que abandonan la superficie del catalizador son el dimetil éter y el agua, por lo que se obtendría una corriente de productos mucho más sencilla de purificar.

1.6.2 Catalizadores para la producción de DME (Contexto histórico)

La síntesis o la ruta más estudiada para la producción de DME es la que se obtiene de deshidratar metanol. Los principales factores que influyen en la actividad y la selectividad del catalizador en la reacción de deshidratación de metanol son: el grado de acidez y las características estructurales de distribución y tamaño de los poros. Normalmente, la actividad se incrementa con una mayor acidez, sin embargo, si esta es demasiado elevada provocaría la conversión del DME en otros hidrocarburos, por lo que hay que buscar un catalizador adecuado, que ofrezca los mejores resultados en cuanto a actividad y selectividad. En un primer momento se utilizaba ácido sulfúrico o fosfórico como medio ácido para la reacción de deshidratación, dando lugar a un producto gaseoso compuesto por el éter, agua, alcohol y ácido sulfuroso. Posteriormente fueron sustituidos por catalizadores sólidos.

Generalmente, la deshidratación del metanol se produce sobre catalizadores tales como zeolitas, γ -alúmina o mezclas sílice-alúmina, siendo las primeras las que mejor resultado consiguen y las más ampliamente utilizadas. A partir de los años 80 se introduce el uso de zeolitas comerciales ZSM-5 en procesos heterogéneos en fase vapor, ya que tienen mejores características que los catalizadores usados hasta la fecha, ya que pueden ser regenerados, selectivos, no corrosivos y de fácil manipulación. Los catalizadores zeolíticos con base de ZSM-5

son aluminosilicatos cristalinos hidratados de estructura abierta constituida por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos entre sí por los átomos de oxígeno, con formula general:

- $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ con ($0 < n < 27$)

Son considerados los mejores catalizadores ácidos por tener gran área superficial, capacidad de adsorción, alta estabilidad térmica e hidrotérmica, fuerte acidez y una estructura que le permite la creación de sitios activos, produciendo con ello una buena selectividad de forma [31]. Sin embargo, la selectividad para la formación de DME se aleja del 100% al aumentar la temperatura, formándose hidrocarburos y coque, cuya deposición además provoca la rápida desactivación del catalizador. Esta baja selectividad es debida a dos factores, en primer lugar, su superficie presenta una acidez demasiado elevada, y, en segundo lugar, su estructura microporosa, formada por poros profundos y estrechos de tamaños del orden de Å, hace que la difusión en su interior sea muy lenta y esté demasiado expuesto a la acidez del catalizador [34] y a la obstrucción por deposición de coque. Para solucionar esto pueden emplearse zeolitas mesoporosas (con tamaño de poro de 2-50 nm), de forma que se combina la fuerte acidez y la estabilidad hidrotérmica de las zeolitas microporosas, con la rápida transferencia de masa de los materiales mesoporosos, obteniendo un rendimiento mejorado de la reacción catalítica.

Estas zeolitas mesoporosas pueden obtenerse modificando las anteriores, dando lugar a las zeolitas tipo ZSM5/MCM-41, con una actividad similar a las ZSM-5 y una selectividad del 100% en la formación de DME, mucho mayor que con las zeolitas ZSM-5 [32, 33].

Como mencionábamos con anterioridad existen dos métodos de obtención de DME, los aspectos influyentes en la deshidratación del metanol desempeñan un papel clave en la longevidad del catalizador, la productividad de DME y los costos de producción. Además, la deshidratación de metanol prefiere el entorno de reacción a baja temperatura, ya que es una reacción exotérmica. Por lo tanto, en vista de la termodinámica de reacción y economía de producción de DME, baja temperatura, alta actividad y estabilidad son esenciales para desarrollar un catalizador ácido sólido para el proceso MTD (siglas de proceso de deshidratación de metanol) o para el proceso que se adapta bien con el catalizador de síntesis de metanol como $\text{Cu}/\text{ZnO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ [34], en el proceso de ETS.

Hasta ahora, se han examinado muchos catalizadores de deshidratación de metanol, por ejemplo, γ -alúmina [35, 36, 37, 38], mezclas de alúmina-sílice [39], fosfato de aluminio [40], tamices moleculares [41], etc. En general, se consiente que los lugares en los que ocurre la deshidratación del metanol a DME, son aquellas zonas en la estructura del catalizador en las que existe acidez de Brønsted o acidez de Lewis [42]. Cuanto más fuerte es la acidez de los sitios

activos, mayor es la actividad catalítica para la deshidratación. Sin embargo, si se produce una distribución no uniforme de la fuerza ácida en la superficie de los ácidos sólidos pueden ocurrir reacciones secundarias indeseadas, tales como la formación de coque, dando como resultado la disminución de la selectividad a DME y la desactivación del catalizador [43, 44].

Otro tipo de catalizadores son los tamices moleculares, estos han sido ampliamente utilizados en la catálisis heterogénea, ya que numerosas investigaciones han determinado que los tamices moleculares H-ZSM-5 son excelentes catalizadores de deshidratación a baja temperatura, con una actividad superior a la γ -Al₂O₃. Son numerosos los resultados de investigaciones [41, 45, 46] que muestran que los H-ZSM-5 junto al SiO₂/Al₂O₃ con una relación de 15-25 respectivamente, presentan una buena actividad catalítica y estabilidad para el proceso MTD. Además, la actividad catalítica disminuye mientras que la selectividad DME muestra una tendencia al alza a medida que aumenta la relación Si/Al.

El envenenamiento selectivo del H-ZSM-5 con Na [47] o la modificación con Ti [48] o P [49] puede mejorar efectivamente la selectividad a DME.

Para un material zeolítico dado, la estrategia básica para mejorar la difusión es acortar la longitud de los canales de microporos o ensanchar el diámetro de poro [50]. Zheng et al. [51] combinaron zeolita β y zeolita mordenita para formar tamices moleculares compuestos (BMZ) con estructuras microporosas y mesoporosas, junto con el ácido de Lewis/Brønsted controlable mediante cristalización hidrotermal en dos etapas para mejorar la deficiencia del tamiz molecular microporoso. El resultado llamado H-BMZ, muestra un excelente rendimiento obteniéndose un 90% de conversión de metanol y 100% de selectividad de DME para el rango de temperatura entre 197–275°C, y más de un 80% de conversión de metanol y 100% de selectividad de DME a 275°C después de 72 h. Los autores atribuyeron la alta actividad de H-BMZ a la alta cantidad de ácido total y a la estructura mesoporosa secundaria. La alta selectividad hacia DME se atribuyó a la alta proporción de zonas donde existe acidez de Lewis/Brønsted en H-BMZ. Tang y col. [52] investigaron tamices moleculares compuestos (micro-mesoporosos, H-ZSM-5/MCM-41) mediante autoensamblaje a nanoescala, mostrando una alta conversión de metanol, 100% de selectividad y una larga vida útil en un amplio rango de temperaturas.

1.7 Catálisis en sistemas homogéneos y heterogéneos:

Una vez vistos los métodos de obtención de DME, junto a un contexto histórico de la evolución de los medios catalíticos utilizados para ello, pasamos a hablar de la catálisis y los elementos más importantes que la componen.

La catálisis se refiere generalmente a procesos químicos en los que las velocidades de las reacciones químicas están sujetas a la influencia de las sustancias que pueden o no cambiar su naturaleza química durante la reacción. Esta sustancia se conoce con el nombre de catalizador. Básicamente, se considera que el catalizador forma un compuesto intermedio con algunos de los reactivos que, a su vez, interactúan con los otros reactivos para formar los productos deseados y regenerar el catalizador. De esta manera, el catalizador permite el desarrollo de una reacción a una velocidad mayor, siguiendo un mecanismo que requiere una menor energía de activación que la que se necesita en una reacción no catalizada. Un catalizador también puede modificar el mecanismo de trayectorias múltiples de un sistema reaccionante, para lograr una distribución deseada del producto [53].

La catálisis se clasifica comúnmente en dos clases generales, esto es, reacciones catalíticas heterogéneas y homogéneas. En la primera, el catalizador forma una fase homogénea con la mezcla de reacción, mientras que, en la segunda, dicho catalizador se encuentra en una fase distinta a la mezcla de reacción [53].

Características básicas de la catálisis:

Estas se resumen como sigue:

- En una reacción catalítica, el catalizador no sufre ningún cambio al concluir la reacción, pero puede participar en las etapas intermedias para acelerar la velocidad de reacción.
- Cuando la reacción puede seguir más de un mecanismo, el catalizador manifiesta a veces cierta selectividad favoreciendo uno sobre los demás. Esta situación genera por lo común una distribución de productos diferente a la que se observa en otros mecanismos. La aplicación correcta de la selectividad de catalizadores permite acelerar la reacción deseada en tanto que se desmoronan las indeseadas.
- La velocidad de reacción es generalmente proporcional a la concentración del catalizador. en el caso de una reacción catalizada con un sólido, el área superficial del catalizador y la concentración de los llamados centros activos o sitios catalíticos (regiones de gran actividad química en la superficie) adquieren una importancia preponderante.
- En una reacción reversible, el catalizador acelera la reacción inversa al igual que la directa. Por ende, la composición en el equilibrio del sistema reaccionante será la misma que la del sistema no catalizado.
- En una reacción autocatalítica, en donde uno de los productos de reacción actúa como catalizador, debe estar presente una cantidad pequeña de producto para iniciar la

reacción. Una gráfica de conversión en función del tiempo para este tipo de reacción genera una curva característica en forma de S.

Por último, mencionar la catálisis enzimática. Las enzimas son proteínas que funcionan como catalizadores en los sistemas vivos. Estas enzimas tienen componentes llamados sitios de unión al sustrato, o sitios activos, donde las moléculas involucradas en la reacción bajo catálisis se unen. Las partes que conforman la estructura de todas las proteínas son los aminoácidos y cada uno de estos ácidos individuales tiene una distribución de carga desigual de un extremo al otro. Esta propiedad es la razón principal por la que las enzimas poseen capacidades catalíticas [54].

1.8 El Catalizador

La situación más común en la práctica, de la catálisis heterogénea, es que el catalizador corresponda a un material sólido y los reactantes a fluidos que entran en contacto con la superficie externa del catalizador [55].

1.8.1 Definición

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción que avanza hacia el equilibrio, sin ser consumido en el proceso. El concepto fundamental, derivado desde el punto de vista químico de un catalizador, es que una reacción involucra procesos cíclicos en los cuales sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactantes y productos intermedios, a partir del cual se desprenden los productos y así se restaura el sitio activo original y continua el ciclo.

Es de vital importancia aclarar que un catalizador no puede cambiar la conversión al equilibrio, determinada por la temperatura química, y su papel está restringido a la aceleración de la velocidad de una determinada reacción, o a la inhibición de reacciones no deseadas [55].

1.8.2 Componentes de un catalizador:

Aunque algunos catalizadores solo presentan el agente activo, la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales están [55]:

El agente activo: es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química. Los agentes catalíticos pueden ser: conductores metálicos, aislante y semiconductores.

Los agentes activos depositados sobre la superficie de un soporte son por lo general metales y semiconductores, mientras que los catalizadores no conductores son comúnmente no soportados.

Los catalizadores metálicos son principalmente metales que pueden formar óxidos, los cuales son factibles de reducir. Estos catalizadores funcionan con gran efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación.

Los aislantes (óxidos metálicos no conductores, que actúan con un mecanismo muy diferente al de conductores o semiconductores, debido a su falta de conductividad, se caracterizan por su acidez y son afectivos para catalizar reacciones de craqueo, polimerización, alquilación, isomerización y deshidratación-hidratación. En general, los aislantes son irreductibles. Los semiconductores presentan variación proporcional en su conductividad eléctrica de acuerdo con la temperatura; catalizan efectivamente reacciones similares a las catalizadas por metales nobles o de transición.

El soporte: es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte puede tener otras virtudes valiosas entre las cuales cabe destacar las siguientes: mejora de 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 (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador; mejora las características mecánicas.

Los soportes sólidos usados en catálisis poseen en el interior de las partículas unitarias, cavidades que reciben el nombre de poros. Estos poros se clasifican de acuerdo con su tamaño en tres grandes grupos:

- Poros de diámetros superior a 50 nm (500 Å), que se denominan macroporos.
- Poros de diámetros inferior a 2 nm (20 Å), que se denominan microporos.
- Poros de diámetros intermedio o mesoporos.

El promotor: es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar sus propiedades catalíticas. Dichas sustancias son poco activas, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación. No siempre es posible explicar exactamente la acción del promotor; si bien en algunos casos se ha observado intervención de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido, en otros casos ha sido de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactantes y catalizador. Los promotores se clasifican como promotores físicos o químicos. Los aditivos que se utilizan la integridad física del soporte y/o del agente catalítico depositado se llaman promotores físicos. Cuando el aditivo

aumenta la actividad intrínseca del agente catalítico se denomina promotor químico. Existen también promotores químicos negativos; es decir, inhibidores de reacciones químicas laterales no deseadas. Los promotores se pueden agregar durante la preparación del catalizador o durante la reacción.

1.8.3 Características físicas de los catalizadores:

Salvo algunas excepciones, los catalizadores sólidos se emplean como partículas porosas en lecho fijo o en lecho fluidizado. Las características físicas de mayor importancia para estas partículas son las siguientes [56]:

El tamaño de partícula: es una de característica de relevante importancia. Las formas son principalmente esféricas, de cilindros cortos o irregulares. Las formas especiales se emplean, preferentemente, en equipos para llevar a cabo operaciones de transferencia de materia, ya que este tipo de partículas permiten minimizar la pérdida de presión. Los factores determinantes del diámetro medio de partícula de trabajo son la caída de presión y el nivel de accesibilidad a la superficie interna, los cuales varían en direcciones opuestas con la variación del diámetro. Cuando la conductividad térmica de las partículas sólidas presenta valores bajos, diámetros de partícula grandes favorecen la aparición de importantes gradientes de temperatura y puntos calientes que pueden dar lugar a un control deficiente de la reacción y a la aparición de reacciones colaterales no deseadas, tales como oxidaciones parciales.

La superficie específica: al margen de otras consideraciones, una superficie específica elevada puede considerarse beneficiosa, ya que la velocidad de reacción es proporcional a la cantidad de superficie accesible. Por otra parte, las superficies específicas grandes normalmente conllevan diámetros de poro pequeños.

El diámetro de poro y su distribución son factores determinantes. Los poros pequeños limitan la accesibilidad de las moléculas a la superficie interna debido al aumento de la resistencia a la difusión interna de los reactantes. La difusión de los productos formados hacia el exterior de los poros también se retarda, pudiendo tener lugar la degradación de estos. Cuando el catalizador es caro, resulta obligatorio evitar la inaccesibilidad de la superficie interna, siendo necesario un tamaño de reactor más grande. En general, es deseable un diámetro de poro más o menos uniforme, pero eso es viable solo en el caso de tamices moleculares. Los catalizadores fabricados por extrusión, compactando partículas más pequeñas, presentan una distribución bimodal de tamaños de poro, consiguiéndose tanto micro como macro poros. Los macro poros proporcionan velocidades de transferencia de materia elevadas en los intersticios que conducen a los microporos, en los que tiene lugar la reacción química.

La difusividad y la tortuosidad: afectan directamente a la resistencia a la difusión causada por la colisión de unas moléculas con otras (difusión molecular) o por colisión de las moléculas con las paredes del poro (difusión de Knudsen). Normalmente, la difusividad real en catalizadores porosos es intermedia entre los dos tipos citados. La estimación de valores de las difusividades de los dos tipos, a través de medidas o correlaciones, es ampliamente conocida. La difusión se expresa referida a la unidad de sección atravesada y a la unidad de espesor de la partícula catalítica. La velocidad de difusión a través de la partícula depende, por tanto, de la porosidad ρ y del factor de tortuosidad τ , que considera el aumento de resistencia para las zonas curvadas de los poros, así como para las zonas donde tiene lugar una variación de diámetro. Debido a esto, se define el coeficiente de difusión eficaz como $D_{\text{Eff}} = D_{\text{eórico}} \rho / \tau$. Los valores empíricos de porosidad van de 0,3 a 0,7, mientras que los valores para la tortuosidad son de 2 hasta 7.

1.9 Óxidos Metálicos:

Los óxidos metálicos con fórmula general M_xO_y se encuentran en forma de cristales sencillos (puros o con defectos), en polvo (gran cantidad de cristales), como materiales policristalinos (con cristales orientados en diferentes sentidos) o en capa fina [87]. Las propiedades físicas y químicas de los óxidos metálicos varían en un amplio abanico, dependiendo de la posición del elemento metálico en la Tabla Periódica y su estado de oxidación. Así, nos encontramos, por ejemplo, con óxidos con propiedades aislantes como MgO, CaO, Al_2O_3 o SiO_2 ; óxidos de metales que se encuentran en el centro de la Tabla Periódica (desde Sc hasta Zn) y poseen propiedades de semiconductores o conductores. Como ejemplo de estos materiales podemos destacar los óxidos ZnO, TiO_2 , NiO, Fe_2O_3 y Cr_2O_3 . Otro grupo interesante son los óxidos de metales de transición, como por ejemplo los óxidos de Ru, Mo, W, Pt, Au y V.

Los metales de transición se caracterizan por tener las subcapas “d” incompletas en su estructura atómica y pueden tener varios estados de oxidación. Por ello, los óxidos de metales de transición poseen unas propiedades físicas y químicas únicas, entre ellas destacamos las propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas, ácido-base de Lewis y redox. En general, los óxidos metálicos son ampliamente utilizados en el campo de la catálisis. Se emplean directamente como catalizadores en reacciones químicas, como soportes para la dispersión de especies metálicas activas o también como aditivos o promotores para aumentar la velocidad de la reacción [57].

La alúmina u óxido de aluminio (Al_2O_3) puede adquirir diferentes fases cristalinas (α , γ , η , θ , δ). Los óxidos de aluminio se obtienen calcinando los hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio y dependiendo de la temperatura se obtienen diferentes fases cristalinas de alúmina.

Las alúminas tienen múltiples aplicaciones entre las cuales se destaca su empleo en la industria cerámica, electrónica y en la producción de aluminio. Entre todas las alúminas existentes, la γ - Al_2O_3 es la que más se utiliza en el campo de catálisis como soporte o como catalizador. Esto se debe a una combinación favorable de sus propiedades texturales como área superficial, volumen y tamaño de los poros, sus propiedades ácido/base, que están relacionados con la composición química de la superficie, y la estructura microcristalina. El óxido de aluminio es anfótero, ya que puede actuar como ácido o como base. Se utiliza también como soporte en muchos procesos catalíticos industriales como por ejemplo en los procesos de reformado, en la hidrodesulfurización, la reacción de deshidratación de metanol a DME, etc. [57]

En lo referente a propiedades físicas como catalizador presenta una superficie específica de entre 100 y 300 cm^2/g , un volumen de poros de 0,4 a 0,5 cm^3/g y un tamaño de poro de entre 6 y 40 nm. Su estructura cristalina se representa en la siguiente Figura 1.6 [58]:

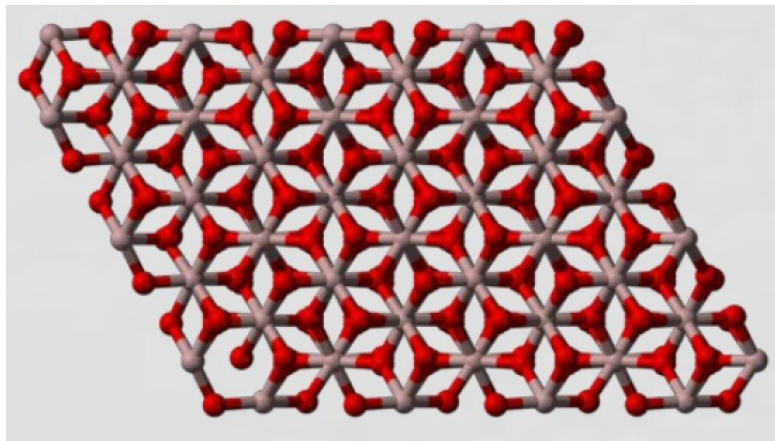
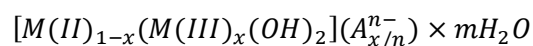


Figura 1.6. Estructura cristalina de la alúmina.

1.10 Hidrotalcitas:

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) o compuestos del tipo hidrotalcita (HTLc) pertenecen al tipo de arcillas aniónicas que poseen una estructura representada por la siguiente fórmula:



Donde M(II) y M(III) corresponden a metales con cargas 2+ y 3+, respectivamente: el término $A_{x/n}^{n-}$ corresponde a la presencia de un anión que estabiliza la carga positiva, generada por la incorporación del metal en estado de oxidación 3+ en la red de un hidróxido de un metal divalente [58, 59].

Los cationes M^{2+} más estudiados en la literatura son Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} , mientras que los cationes M^{3+} más comunes son Al^{3+} , Cr^{3+} y Fe^{3+} , pudiendo ser usados todos los cationes con radios iónicos entre 0,5 y 0,8 Å [58, 60]. Las hidrotalcitas no se limitan a poseer en su

estructura solo un catión divalente y otro trivalente, ya que estas cantidades pueden variar siempre y cuando la suma de los iones divalentes y trivalentes esté en el límite de los valores de x necesarios para que ocurra la formación de la estructura.

Las hidrotalcitas están constituidas por celdas unitarias ortorrómbicas (ver Figura 1.7) con una simetría $R-3m$ y un valor del parámetro c , que es tres veces la distancia entre dos láminas sucesivas. El parámetro de celda c es determinado por el tamaño y por la cantidad de aniones presentes entre las láminas, mientras que el parámetro de celda a , depende del tipo y de la cantidad de los cationes presentes [56]. En cuanto a los aniones, el más estudiado es el carbonato, debido a su estabilidad y a que se descompone en dióxido de carbono por efecto de la temperatura. Otros aniones empleados en la síntesis de hidrotalcita son: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(ClO_4)^-$, $(NO_3)^-$, $(IO_3)^-$, $(CrO_4)^{2-}$, OH^- , así como polioxometalatos y aniones orgánicos [61-67].

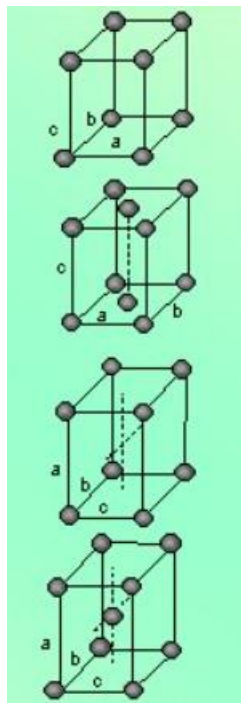


Figura 1.7. Representación de las celdas unitarias Fuente:

1.11 Zeolitas – Tamices moleculares

El término de “tamices moleculares” fue introducido en el año 1932 por Mc Bain, para definir sólidos microporosos que presentan la propiedad de separar sustancias químicas de acuerdo con su forma y tamaño. En general los tamices moleculares aluminofosfatos ($AlPO_4$) son una nueva clase de sólidos microporosos cuyo diámetro de poro oscila entre 3 y 20 Å, con una gran diversidad de estructuras cristalinas y composición química, siendo estas de gran interés en el campo de la ciencia e industria química [68].

El origen de la química de los aluminofosfatos, para la preparación de una nueva familia de tamices moleculares se basó fundamentalmente en la extensa literatura sobre síntesis hidrotérmica de aluminofosfatos, y las similitudes estructurales que existen entre las fases aluminofosfatos (AlPO_4) y la sílice (SiO_2).

Esto trajo como consecuencia que a finales de los años 70 se iniciara una línea de investigación con miras de explorar nuevas estructuras de tamices moleculares sintetizados a partir de geles en presencia de agentes orgánicos como las aminas o sales de amonio cuaternario.

Los primeros intentos de síntesis de tamices moleculares tipo aluminofosfatos, fueron realizados después que los métodos de preparación de los tamices moleculares de sílice bajo condiciones hidrotérmicas usando agentes orgánicos, estuviesen establecidos [69].

Los tamices moleculares presentan una estructura cristalina ordenada, que le permite mantener uniformidad en las dimensiones de sus poros, razón por la cual, son capaces de seleccionar (tamizar) las moléculas que, a partir de su forma y tamaño, podrán acceder al interior de su sistema poroso. La alta accesibilidad a la superficie interna de los tamices moleculares permite realizar modificaciones sustanciales en la composición intra y extrarreticular de los mismos. Para el año 1982, se inicia el estudio de tamices moleculares basados en los aluminofosfatos por Wilson y sus colaboradores. Los silicoaluminofosfatos, denominados SAPO's, miembros derivados de la familia AlPO_4 , mediante la incorporación de silicio a la estructura original, se reportaron por primera vez en 1984.

Adicionalmente, se podrían incorporar isomórficamente en las posiciones ocupadas por los átomos de Al en la estructura AlPO_4 original, cationes divalentes o trivalentes tales como: Mg^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} y Zn^{+2} para generar nuevos sólidos denominados MeAPO (metal aluminofosfato). En el caso de que este tipo de sustitución se lleve a cabo con un metal divalente, se crearía una estructura con carga negativa en exceso y por ende, con capacidad de intercambio catiónico. Los MeAPO se reportaron por primera vez en 1985. En los años posteriores, se han preparado estructuras más complejas, mixtas, tales como los MeAPSO (metal silicoaluminofosfatos) [66].

En la Figura 1.8 se presentan de forma esquemática las diferentes familias de tamices moleculares basados en los aluminofosfatos [69].

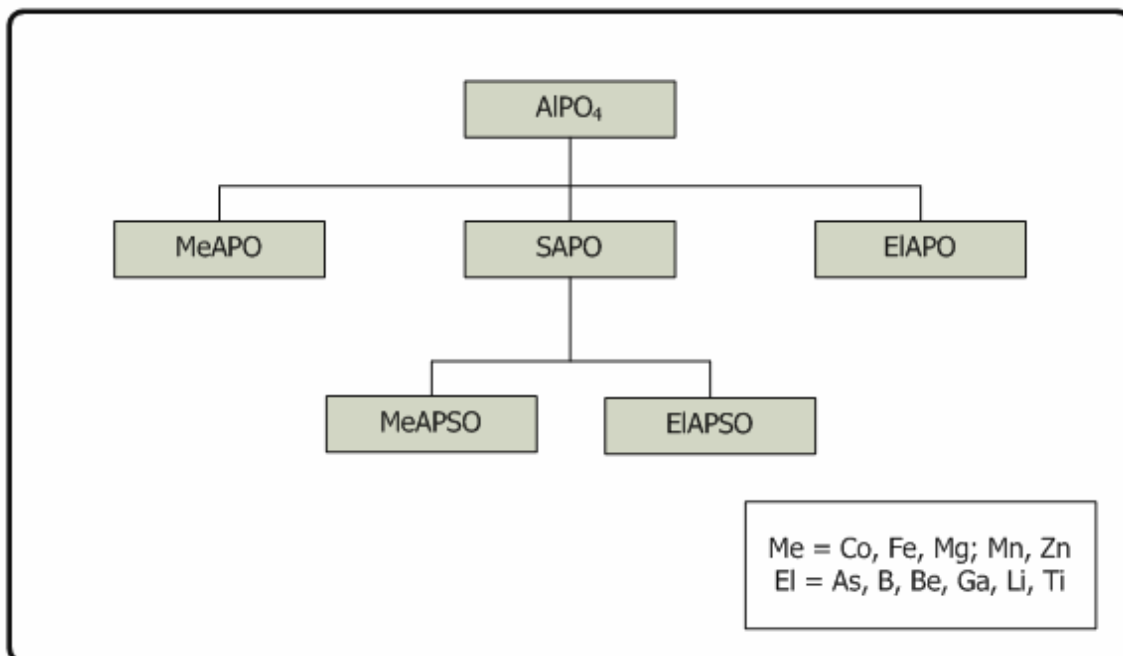


Figura 1.8. Familias de tamices moleculares basados en aluminofosfatos.

Los tamices moleculares tipo MeAPSO y EIAPSO, implican la presencia de cationes metálicos (Me) y de los denominados en la figura 1.8 como elementos (El), así como de Al, P y Si en la estructura, pudiendo estar hasta seis elementos diferentes conformando la estructura cristalina. Estas estructuras presentan propiedades químicas distintas, porque sus composiciones químicas son diferentes y algunos tienen nuevas tipologías cristalográficas. Las mismas incluyen materiales con poros extragrandes (> 0,8 nm), poros grandes (0,7 – 0,8 nm) poros medios (0,6 nm), poros pequeños (0,4 nm) y poros muy pequeños (0,3 nm) [66]. Se han reportado varios tamices moleculares tipo aluminofosfatos con diferentes grados de coordinación de tetraédrica a octaédrica [70].

Los tamices moleculares $AlPO_4$ están compuestos por tetraedros TO_4 , a base de óxido de aluminio y fósforo, unidos entre sí a través de átomos de oxígeno que conforman la red estructural, como se muestra a continuación en la Figura 1.9.

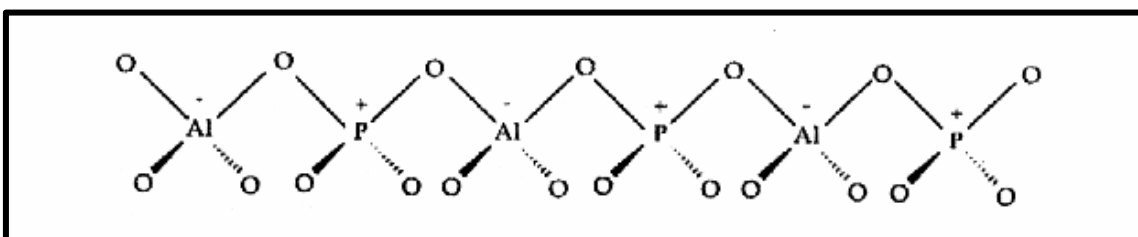


Figura 1.9. Red estructural de los aluminofosfatos.

La característica común de todos los tamices moleculares basados en aluminofosfatos, es que requieren el uso de agentes orgánicos como medio templante para poder dar forma a la

estructura del sólido, actuando como una plantilla moldeadora que a su vez modifica las propiedades químicas del gel, ya sea por cambios en el pH o por interacciones con las especies químicas del gel [71].

Existen diferentes tipos de plantillas, los cuales en su mayoría son aminas o iones alquilamonio. Uno de los más utilizados en la síntesis de tamices moleculares es la Dipropilamina (DPA) ya que favorece la formación de canales continuos dentro de la estructura del sólido.

1.11.1 Acidez en Tamices Moleculares tipo $AlPO_4$

La acidez Brönsted para ácidos inorgánicos en soluciones acuosas, se define como la propiedad que tiene una sustancia para ceder un protón. De esta forma, se consideran como ácidos fuertes, aquellos que en solución acuosa se disocian completamente. De una manera similar los sólidos ácidos, mientras mayor es la labilidad del protón asociado a un grupo $-OH$ mayor es la fuerza ácida (mayor carácter iónico).

En las zeolitas, la acidez Brönsted está relacionada con la carga neta de la celda unitaria, que a su vez depende del número de átomos de Al estructurales que la conforman. Para compensar la carga negativa sobre la celda unitaria, se necesitan cationes de compensación, los cuales pueden ser protones, siendo estos la fuente principal de la acidez tipo Brönsted. En la Figura 1.10, se muestran los grupos $-OH$ tipo puente generados al incluir los protones como cationes de compensación. Otra fuente de sitios Brönsted son los grupos $-OH$ terminales o silanoles originados por defectos [72]. Los $-OH$ tipo silanol se consideran sitios ácidos débiles (poco lábiles) mientras que los $-OH$ tipo puente presentan una labilidad del protón mayor que depende del entorno y en algunos casos del tipo de estructura.

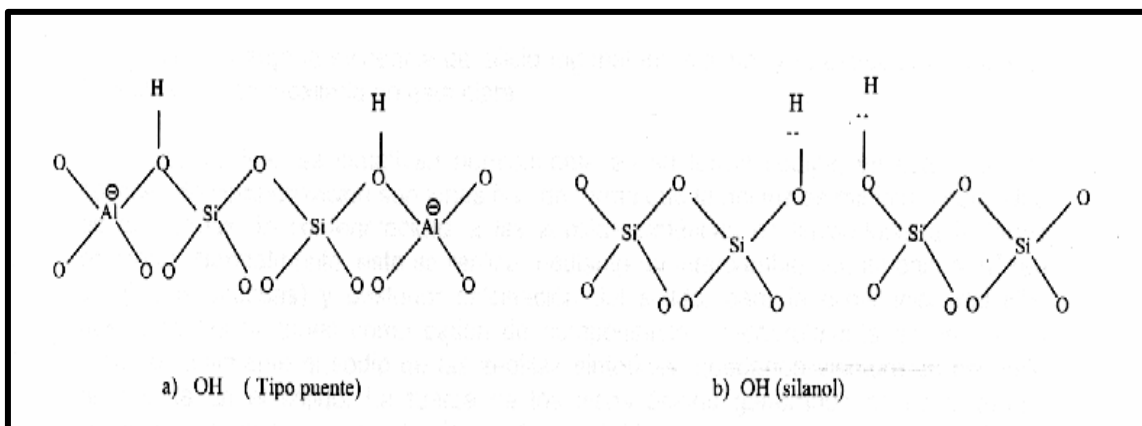


Figura 1.10. Tipos de grupos OH presentes en las zeolitas (silicoaluminatos).

La acidez Lewis se define como la propiedad que tiene una sustancia para aceptar electrones. La fuente de acidez Lewis en zeolitas está menos clara. Se asocia generalmente a átomos de Al

tricoordinados deficientes de electrones, o a especies catiónicas (posiblemente especies de Al extra-red) igualmente deficientes de electrones.

En los AlPO_4 , el esqueleto cristalino está formado por una combinación estrictamente periódica de átomos de Al (elemento trivalente) y P (elemento pentavalente) en posiciones tetraédricas, (relación Al/P = 1), lo cual genera estructuras neutras que no presentan capacidad de intercambio, es decir, carecen de acidez Brönsted potencial. No obstante, experimentalmente se ha observado que estos tamices tras su calcinación pueden presentar acidez Brönsted débil, como Lewis moderada y fuerte. Una explicación para esta observación se basa necesariamente en la generación de defectos estructurales que permitan la existencia de grupos OH terminales tipo P-OH y Al-OH de débil fuerza ácida. A continuación, en la Figura 1.11, se puede observar lo anteriormente expuesto [73].

La incorporación de otros elementos adicionales, diferentes al fósforo y aluminio (hasta 15 elementos hoy día, cuyas valencias pueden variar desde +1 hasta +5), en la red cristalina de la estructura hipotética AlPO_4 puede generar cargas negativas netas en la estructura que deben ser compensadas por cationes (protones) intercambiables, generando, de esta manera, acidez tipo Brönsted. [73, 74]

Una forma de generar acidez en los tamices moleculares tipo AlPO_4 , es por la incorporación de Si en los sitios ocupados por P, esto genera un exceso de carga negativa, que al igual que en las zeolitas, debe ser compensado por cationes. La fuente de estos cationes generalmente son protones provenientes de la eliminación de la amina usada en la síntesis, durante el proceso de calcinación.

El origen de los sitios ácidos Lewis en los silicoaluminofosfatos podría explicarse de igual forma que para las composiciones AlPO_4 , como se aprecia en la Figura 1.12.

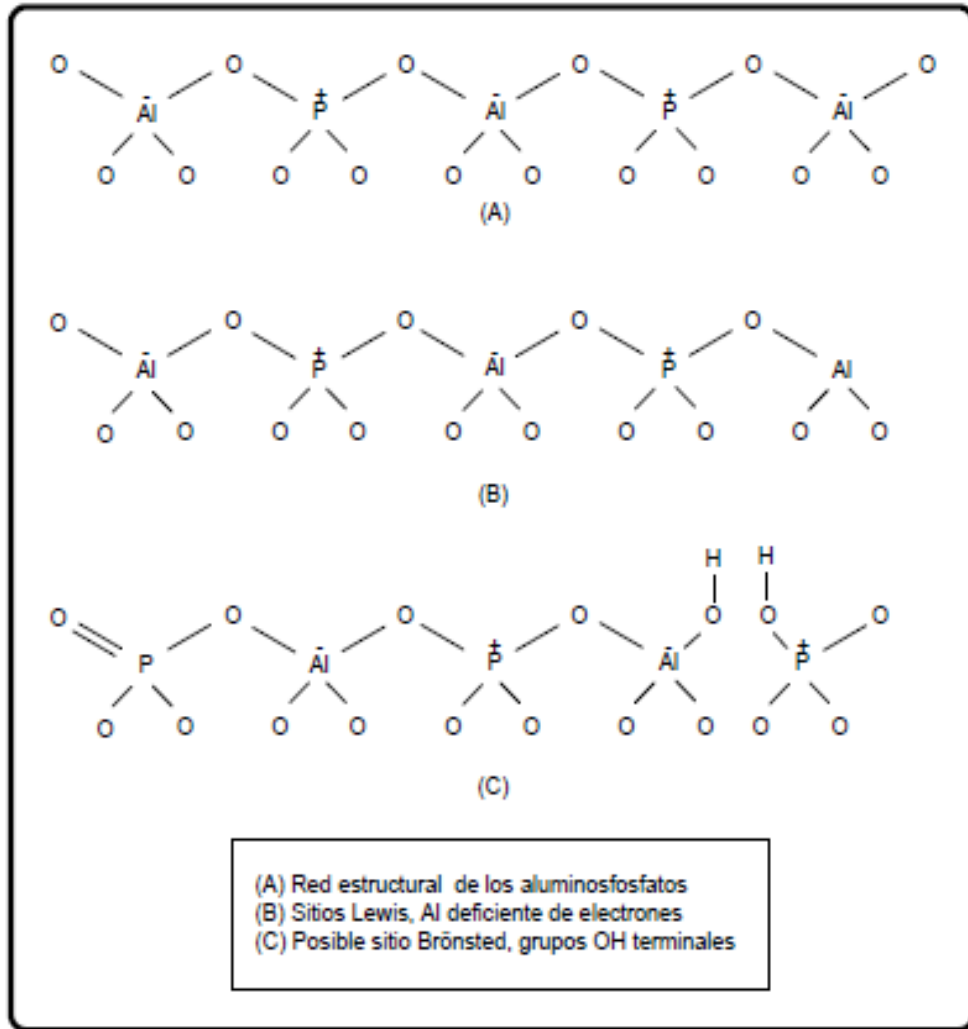


Figura 1.11. Posibles defectos estructurales en los aluminofosfatos.

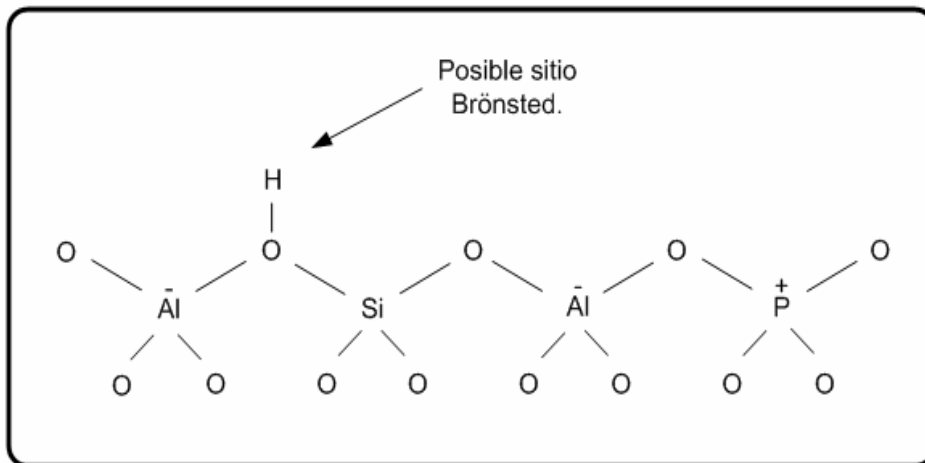


Figura 1.12. Generación de sitios ácidos por la incorporación de silicio en la estructura $AIPO_4$.

1.11.2 Silicoaluminofosfatos (SAPO-11):

Los silicoaluminofosfatos (SAPO's), son tamices moleculares derivados de la familia de los AIPO's originados por la incorporación de silicio tetravalente (Si^{+4}) en la estructura de los

aluminofosfatos. Si la incorporación de silicio implica la sustitución del P, esto origina un desbalance de carga que conlleva a una estructura con exceso de carga negativa, requiriéndose la presencia de cationes compensatorios tales como protones, los cuales, se unen a los tetraedros SiO_4 pudiendo moverse de un oxígeno a otro. Esta nueva familia de tamices moleculares tiene la capacidad de realizar intercambios catiónicos, también son empleados como adsorbentes para purificar especies moleculares, así como catalizadores o soporte de estos. Como en el caso de los AlPO_4 , los SAPO's exhiben buena estabilidad térmica e hidrotérmica [75].

Los silicoaluminofosfatos (SAPO's) son sólidos microporosos, que presentan una gran diversidad de estructuras cristalinas y composición química. En particular la estructura del SAPO-11 muestra una actividad catalítica (ácida) para diversas reacciones de refinación de petróleo y petroquímica.

1.11.3 Métodos de Incorporación de Silicio en la estructura de los Aluminofosfatos.

La formación de los tamices moleculares tipo silicoaluminofosfatos consiste en la incorporación de silicio en la estructura de los aluminofosfatos, tal como se mencionó anteriormente, la misma se basa en ciertos lineamientos de la química cristalina, entre los cuales se encuentran la regla de Pauling y la de Lowenstein. La primera establece que las fuerzas de unión sobre el oxígeno en el enlace T-O, no debe exceder su valencia 2, donde T es el elemento incorporado (El, Si, Al) [76]. La segunda establece que un átomo de aluminio no puede tener otro átomo de aluminio en coordinación secundaria, basando su planteamiento en la estabilidad de los enlaces, teniendo que la adyacencia de las cargas negativas en Al-O-Al-O-Si, son menos estables que en Al-O-Si-O-Al-O-Si.

La incorporación de silicio en la estructura de los aluminofosfatos se puede realizar mediante tres mecanismos [77]:

a) Mecanismo SM1: Donde un átomo de aluminio es sustituido por un átomo de silicio, sin embargo, el enlace P-O-Si, en coordinación tetraédrica no se observa por lo tanto la sustitución de Al por Si en la red tridimensional de los AlPO_4 no es posible. Esto se explica por la regla del enlace de Pauling la cual indica que la fuerza de enlace de los aniones de oxígeno no puede exceder la valencia de 2. Sin embargo, en coordinación octaédrica el silicio pudiera formar enlace con el fósforo, ya que cumple con la regla de Pauling. A continuación, se presenta la Tabla 1.4, en la cual se muestran los enlaces permitidos y no permitidos en los tamices moleculares tipo aluminofosfatos en coordinación tetraédrica.

Tabla 1.4. Enlaces en los tamices moleculares tipo aluminofosfatos.

OBSERVADO	FUERZA DE ENLACE	NO OBSERVADO	FUERZA DE ENLACE
Al – O – P	2,00	P – O – P ¹	2,50
Si – O – Si ²	2,00	P – O – Si ²	2,25
Si – O – Al ¹	1,75	Al – O – Al	No cumple regla de Lowestein

¹ Estructuras cargadas positivamente

² Estructuras cargadas positivamente

Además, si se sustituye un tetraedro negativo de Al por uno neutro de Si implica un exceso de carga positiva que debe ser neutralizada por un intercambiador aniónico que no ha sido reportado.

b) Mecanismo SM2: Donde un átomo de fósforo es sustituido por un átomo de silicio generándose un desbalance de carga que conlleva a una estructura con exceso de carga negativa requiriéndose la presencia de cationes de compensación. De esta manera el sólido adquiere la capacidad de intercambio catiónico y, consecuentemente, acidez Brönsted potencial.

c) Mecanismo SM3: Cuando los átomos de silicio se intercambian en la estructura AlPO₄ por pares, sustituyendo un par Al-P, el sólido resultante será como el AlPO₄ original, de carácter neutro. Este tipo de sustitución origina también enlaces Si-O-P por lo tanto este tipo de sustitución debe ir obligatoriamente acompañada de una sustitución adicional de silicio por fósforo (SM2), a fin de evitar los enlaces Si-O-P ya que violan los principios básicos del enlace químico (fuerza total de enlace sobre los puentes de oxígeno mayor que 2).

A continuación, se presenta la Figura 1.13, en la cual se pueden observar los diferentes mecanismos de incorporación del silicio en la estructura de los aluminofosfatos.

Debido a la incorporación de silicio dentro de la estructura de los aluminofosfatos por los mecanismos combinados SM2 y SM3, se originan las llamadas islas de silicio que son constituidas únicamente de SiO₄ en forma tetraédrica. El tamaño de la isla de silicio lo determina el número de Si o Al incluidos y el mismo no es arbitrario, sino que depende de la topología de la estructura en la cual los elementos que rodean al Si son Al y no P. En todo caso la generación de acidez viene determinada por el mecanismo SM2.

De estas islas de silicio se tienen evidencias experimentales por Resonancia Magnética Nuclear de ángulo mágico (MAS-N.M.R) de ²⁹Si, donde se han encontrado señales asignadas a Si rodeado por 4 Al, Si rodeado por un Si y 3 Al, Si rodeado por 2 Si y 2 Al, Si rodeado por 3 Si y un Al y Si rodeado por 4 Si, a diferentes desplazamientos químicos [78,79].

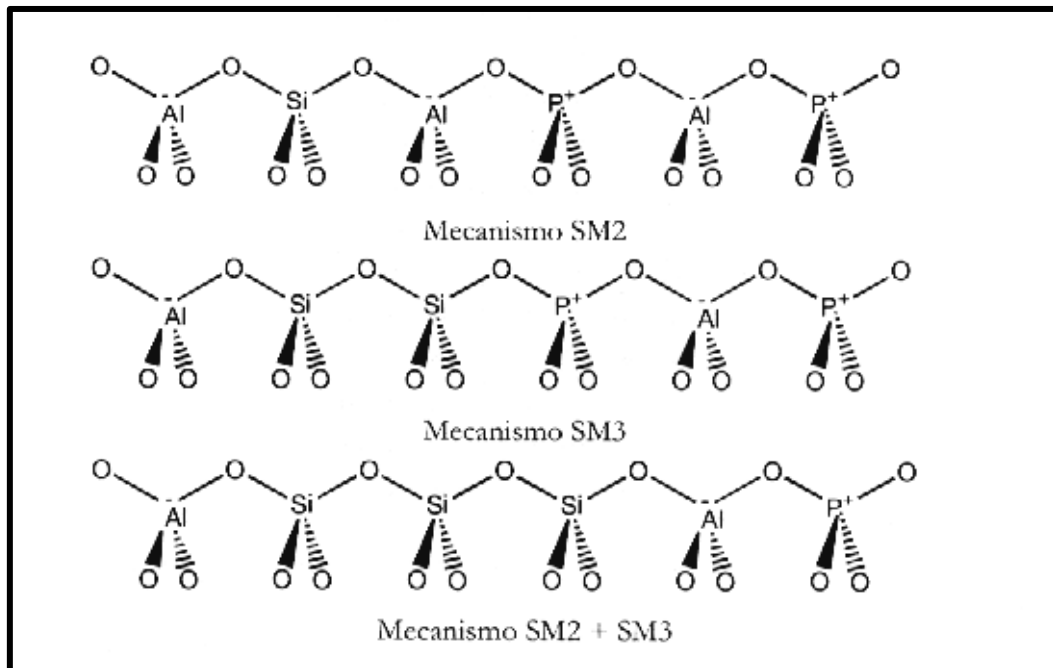


Figura 1.13. Mecanismos de incorporación del silicio.

1.11.4 Estructura de los Silicoaluminofosfatos, SAPO's.

La estructura de los silicoaluminofosfatos es similar a la de los aluminofosfatos. La estructura $\text{AlPO}_4\text{-11}$ o AEL pertenece al sistema ortorrómbico y sus parámetros de celda típicos son: $a = 13.5 \text{ \AA}$; $b = 18.7 \text{ \AA}$; $c = 8.45 \text{ \AA}$. Su sistema poroso está constituido por anillos elípticos de 10 miembros y dimensiones de poro de $6.3 \times 3.9 \text{ \AA}$ de diámetro [80], (Ver Figura 1.14).

El tipo de estructura de los aluminofosfatos y sus derivados es indicado normalmente por un número entero antecedido de un acrónimo composicional. Por ejemplo, el SAPO-5 es un tamiz molecular que contiene Si, Al y P y que presenta una estructura tipo 5. La numeración de la estructura es arbitraria y está relacionada con los tamices moleculares basados en AlPO_4 . Así, AlPO_5 , SAPO-5, CoAPO-5 y GaAPSO-5 presentan la misma estructura cristalina. El número no tiene ninguna relación con el utilizado previamente para definir otros tipos de zeolitas, como por ejemplo la ZSM-5.

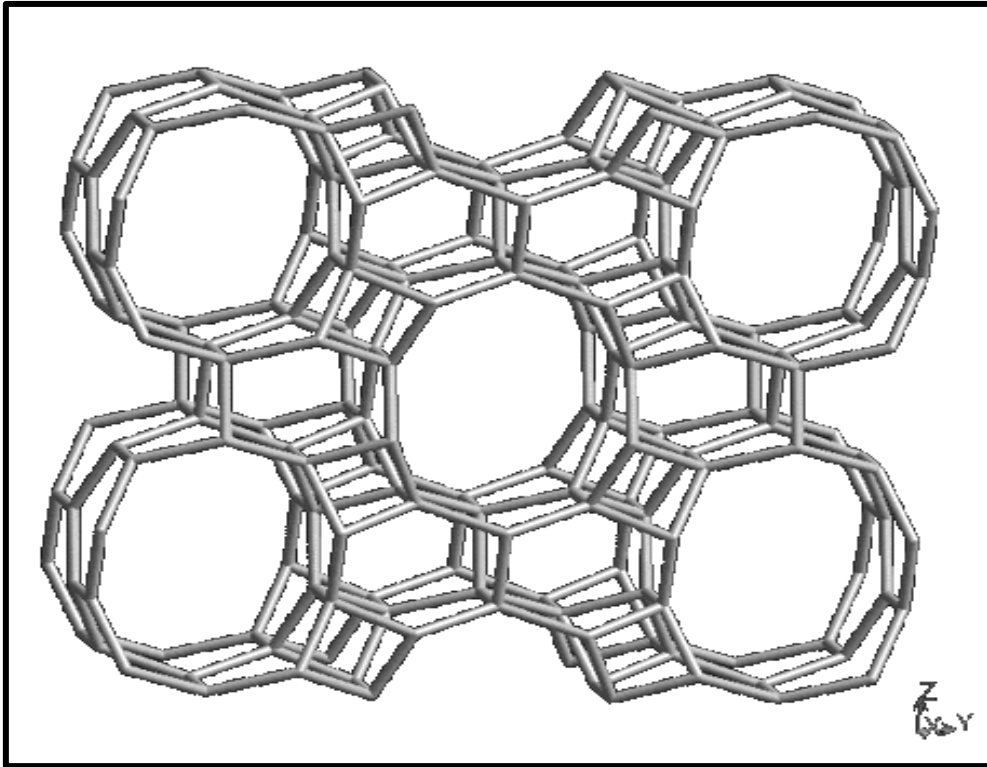


Figura 1.14. Estructura del SAPO-11 (AEL).

A continuación, en la Tabla 1.5 se listan las estructuras de algunos silicoaluminofosfatos.

Tabla 1.5. Estructura de algunos silicoaluminofosfatos.

Especie SAPO	Tipo de estructura	Tamaño de poro (nm)	Porosidad*
5	AlPO ₄ -5	0,80	Grande
11	AlPO ₄ -11	0,60	Media
16	AlPO ₄ -16	0,30	Pequeña
17	Heroinita	0,43	Pequeña
31	AlPO ₄ -31	0,70	Media
34	Chabazita	0,43	Pequeña
35	Levitita	0,43	Pequeña
37	Faujasita	0,80	Grande
40	Nueva	0,70	Media
41	Nueva	0,60	Media
42	Zeolita A	0,43	Pequeña
44	Nueva	0,43	Pequeña

**Referida al tamaño de poro*

Desde el año 1986 la Internacional Zeolita Association (IZA), para eliminar posibles confusiones, asigna un código de tres letras a los tamices moleculares aceptados por la misma. En la Tabla 1.6 se muestran algunos ejemplos de la nueva y las anteriores nomenclaturas.

Tabla 1.6. Nomenclatura empleada por la IZA y por la Unión Carbide.

Nomenclatura de la Unión Carbide	Nomenclatura IZA
AlPO₄-5	API
SAPO-47	CGA
CoAPO-50	AFY
ZSM-11	MEL
AlPO₄-11	AEL
MAPO-36	ATS
ZSM-5	MFI
AlPO₄-54	VFI
SAPO-40	AFR

1.11.5 Selectividad de los Silicoaluminofosfatos, SAPO's.

Los tamices moleculares aluminofosfatos y sus derivados poseen una estructura cristalina conformada por la combinación tridimensional de tetraedros TO₄ unidos entre sí por medio de átomos de oxígeno, lo que le confiere una selectividad geométrica o de forma. Esta combinación de tetraedros origina los canales o cavidades accesibles a través de los poros de formas y tamaños variados. Por estas razones, los silicoaluminofosfatos presentan en la selectividad de forma, tres tipos de selectividades ya conocidas: hacia los reactivos, los productos y estados de transición.

La selectividad hacia los reactivos está ligada hacia la dificultad de ciertas moléculas para alcanzar los sitios activos del sólido. La selectividad hacia los productos se encuentra relacionada con la imposibilidad que poseen ciertas moléculas de producto en su difusión hacia el exterior de los poros del sólido, lo cual conduce a la formación preferencial de moléculas más pequeñas. Finalmente, la selectividad hacia los estados de transición está vinculada con la dificultad de formación de ciertos estados de transición como consecuencia del impedimento estérico, ocasionado por el espacio limitado en las cercanías de los centros activos.

De igual manera, estos sólidos también presentan una selectividad de naturaleza energética o electrostática, originada por las fuerzas de interacción entre la estructura del sólido y las moléculas que penetran al espacio intracristalino. Esta selectividad es la responsable de la adsorción tanto de moléculas polares como moléculas insaturadas, además depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos y de los gradientes de campo dentro de las cavidades del sólido.

1.11.6 Síntesis de los Silicoaluminofosfatos.

Los tamices moleculares basados en $AlPO_4$, en especial los silicoaluminofosfatos, se obtienen hidrotérmicamente a presión autógena a partir de un gel de síntesis que contiene aluminio, fósforo, silicio, agua y un agente orgánico que además de direccionar la estructura a sintetizar, juega un rol esencial en la compensación de carga en la estructura y el pH.

Una síntesis típica de estos tamices comienza con la combinación de cantidades equimolares de una solución acuosa de ácido fosfórico a la fuente de aluminio. Luego se agrega la fuente de silicio a la mezcla anterior y finalmente el agente orgánico. La preparación del gel se realiza a temperatura ambiente con agitación constante midiendo el pH en cada etapa de preparación.

Una vez obtenido el gel, es calentado entre 100 y 200 °C durante cierto tiempo para promover su cristalización. Esta etapa se puede ver afectada por varios parámetros, entre ellos, la naturaleza de los reactivos, la concentración de los compuestos del gel de síntesis, la temperatura, el tiempo y la agitación [69, 75].

Culminado el tiempo de cristalización, el sólido es recuperado por centrifugación y lavado con agua hasta alcanzar un pH neutro. Seguidamente se calcina con la finalidad de remover completamente el agente templante.

1.11.7 Factores que influyen en la síntesis de SAPO's.

La síntesis de los tamices moleculares, tipo SAPO, se puede ver influenciada por varios factores, entre los cuales destacan la naturaleza de los reactivos, la composición de la mezcla reaccionante, el modo de preparación de la mezcla reaccionante, el pH de la mezcla reaccionante, el agente templante, la temperatura de cristalización, el tiempo de cristalización y el tratamiento de los sólidos obtenidos entre otros [69].

a) Naturaleza de los reactivos:

La naturaleza de los reactivos puede afectar significativamente el resultado de la síntesis. El uso de sales de aluminio o aluminato como la fuente de aluminio y de fosfatos como la fuente de fósforo, no es conveniente para la síntesis de aluminofosfatos microporosos. La fuente más utilizada de fósforo es el ácido ortofosfórico, una forma esencialmente monomérica de PO_4 .

Las fuentes más estudiadas de aluminio son la alúmina en su forma pseudobohemítica, y el alcóxido, los cuales no introducen cationes extraños evitando así la formación de los aluminofosfatos de estos cationes. Como fuente de silicio han sido empleadas

satisfactoriamente todas las formas de sílice, como lo son la sílice coloidal, precipitada, calcinada y alcóxido.

La mezcla de síntesis contiene un agente templante en la forma de una amina o hidróxido de amonio cuaternario, el cual contribuye con la formación de la estructura, así como con la estabilidad de esta a través de los enlaces formados.

Finalmente, el solvente más utilizado es el agua, el cual colabora con la solvatación de las especies sólidas involucradas, favoreciendo el transporte y el mezclado de estas, interviniendo en la formación de la estructura y contribuyendo con la estabilidad térmica y termodinámica del sólido.

b) Composición de la mezcla reaccionante [69]:

La composición de la mezcla reaccionante queda definida a través de una serie de relaciones molares cada una de las cuales tendrá una influencia específica en la síntesis del tamiz [74]. A continuación, se presentan las composiciones típicas de mezclas de reacción para los tamices moleculares basados en aluminofosfatos.

Tabla 1.7. Composiciones típicas de las mezclas de reacción para los tamices moleculares basados en $AlPO_4$.

ALPO₄	1,0 R: Al_2O_3 : P_2O_5 : 40 H_2O
SAPO	1,0 R: Al_2O_3 : P_2O_5 : 40 H_2O : 0,3 SiO_2
MeAPO	1,0 R: 0,8 Al_2O_3 : P_2O_5 : 40 H_2O : 0,4 MeO
MAPSO	1,0 R: 0,9 Al_2O_3 : P_2O_5 : 40 H_2O : 0,2 MeO : 0,3 SiO_2

En cada una de las composiciones presentadas en la Tabla 1.7, el agente templante (R) se encuentra en exceso de los requerimientos del producto, lo cual permite controlar el pH de la mezcla de síntesis. El contenido de silicio en el producto se puede incrementar manipulando el tipo y concentración de agente orientador utilizado, la temperatura y el tiempo de cristalización.

c) pH de la mezcla reaccionante:

A lo largo de la cristalización el pH de la mezcla varía entre 3 y 10 con tendencia a estabilizarse en valores neutros. El pH inicial de la mezcla depende de la cantidad de H_3PO_4 y del agente templante. Generalmente en la síntesis, el pH se incrementa a medida que se consume el ácido fosfórico.

En la síntesis de los silicoaluminofosfatos se requiere un medio ácido con la finalidad de incrementar el efecto mineralizante del agua, logrando así solvatar fácilmente la sílice y la alúmina presente en el gel de síntesis.

d) Preparación de la mezcla reaccionante:

En la literatura se han presentados diferentes métodos para la preparación de los tamices moleculares microporosos. En el caso de los silicoaluminofosfatos se mezclan inicialmente la fuente de fósforo con el agua, luego se agrega la fuente de aluminio seguida de la fuente de silicio y finalmente el agente templante. El efecto que genera el orden de adición de los reactivos no está bien definido, sin embargo, está claro la influencia que ejerce el mismo sobre la reología de la mezcla, así como en el pH de esta.

e) Temperatura y tiempo de cristalización:

El tiempo de cristalización varía considerablemente dependiendo de la temperatura, la estructura y la composición de la mezcla de síntesis, entre otras variables. Las temperaturas de cristalización varían entre 100 y 200 °C. El aumento tanto del tiempo como de la temperatura de cristalización puede causar la formación de fases diferentes a las deseadas.

Generalmente, la cristalización se realiza en condiciones estáticas, sin embargo, la agitación durante la misma permite utilizar temperaturas de cristalización más bajas acelerando el proceso, además de compensar la heterogeneidad de la mezcla de reacción, pero puede afectar la formación de la estructura deseada.

f) Tratamiento del sólido sintetizado:

Los tamices moleculares basados en aluminofosfatos son recuperados típicamente por centrifugación o filtración. En el primero, el producto es sedimentado y separado del sobrenadante por decantación, y luego lavado con agua. Este proceso puede ser repetido varias veces para alcanzar un lavado adecuado del sólido. Por otro lado, con la filtración y lavado continuo con agua se tiene un mejor método para remover las trazas del licor madre del producto, sin embargo, a pesar de recuperarse todo el producto sólido no se logran separar las fases que difieren significativamente en densidad o morfología del producto.

Adicionalmente, estos tamices, son sometidos a un proceso de calcinación en corriente de aire, vía pirólisis y combustión con la finalidad de remover de la forma más fácil y completa el agente templante ocluido dentro del sólido.

1.12 Catalizadores Bifuncionales:

Los catalizadores bifuncionales para la síntesis de DME están constituidos por las siguientes funciones:

- Una función metálica responsable de la hidrogenación de CO y CO₂ a metanol.
- Una función ácida sobre la que tiene lugar la deshidratación selectiva del metanol a DME, siendo la moderación de la fuerza ácida clave para la selectividad a DME.

El desarrollo de catalizadores bifuncionales para el proceso STD con gas de síntesis como alimentación ha recibido una gran atención, teniendo como base general la función metálica de CuO-ZnO-Al₂O₃ convencionalmente utilizada como catalizador en la síntesis de metanol y en la reacción de conversión agua-gas, denominada también como Water Gas Shift (WGS) y cuyo comportamiento depende de la composición y método de preparación [89]. Algunos investigadores determinaron un mejor comportamiento (tanto en la síntesis de metanol como al ser utilizado en el catalizador bifuncional) del catalizador por impregnación sol-gel [81], debido a la mayor dispersión del Cu (para lo que también es importante el contenido de Al₂O₃). La función ácida debe ser elevada, pero con centros con moderado nivel de fuerza ácida, suficiente para la deshidratación del metanol, pero no para la transformación de metanol o DME en olefinas e hidrocarburos superiores (reacción relacionada con la formación de coque). La función ácida más utilizada es la γ -Al₂O₃ y también se han estudiado sílice-alúminas, zeolitas HZSM-5 (con alta relación SiO₂/Al₂O₃), NaHZSM-5, mordenitas, HY, ferrierita, HMCM-22, SAPOs y ZrO₂, catalizadores preparados limitando la fuerza ácida [82]. El ensayo de métodos de preparación del catalizador bifuncional, respecto a otros métodos de preparación, ha puesto de manifiesto la sinergia del comportamiento de las dos funciones. Se ha comprobado que esta sinergia es mayor con la mezcla de los precursores de la función metálica (CuO-La₂O₃-ZrO₂) y ácida (γ -Al₂O₃) que posteriormente es secada y calcinada [83]. El estudio de la reacción con catalizadores base de CuO-ZnO-Al₂O₃/ γ -Al₂O₃ ha permitido un conocimiento aceptable de aspectos fundamentales como la relación función ácida/metálica adecuada y los orígenes de la desactivación del catalizador, uno de las mayores condicionantes de la viabilidad del proceso. La composición más adecuada del catalizador bifuncional corresponde a un exceso de la función ácida, que garantiza el desplazamiento de la etapa de deshidratación de metanol a DME. En estas condiciones, la etapa controlante del proceso es la síntesis de metanol sobre la función metálica, ecuación de síntesis de metanol y, en consecuencia, la desactivación del catalizador es propia de la función metálica, que también afecta a la reacción WGS. Por otro lado, las causas de la desactivación son la sinterización del Cu y la deposición de coque. Para atenuar la desactivación por sinterización, es necesario atender la estabilidad de los centros activos de Cu,

favorecida por su dispersión en Al_2O_3 y aumentada por la presencia de Zn, merced a la interacción Cu-Zn [84], de forma que la sinterización es insignificante por debajo de $300\text{ }^\circ\text{C}$. La desactivación por coque de los centros metálicos de Cu-ZnO es un fenómeno complejo que es atenuado por la retención del coque en crecimiento en la Al_2O_3 soporte de la función metálica. Se considera que el origen de la formación de coque es la condensación de los iones metoxi [85], intermedios tanto de la síntesis de metanol como de la deshidratación de éste. La deposición de coque en la función ácida es más lenta y esta función (que está en exceso) puede aceptar notables contenidos de coque sin desactivación apreciable del catalizador. Se postula, que el coque que se deposita sobre la función metálica se forma inicialmente sobre los centros ácidos externos de los cristales de zeolita HZSM-5 que están en contacto con los centros metálicos [86]. Es destacable que la importancia de la desactivación del catalizador reside principalmente en la dificultad de la regeneración, debido a la limitación de la temperatura de combustión del coque, que debe ser inferior a $300\text{ }^\circ\text{C}$ para evitar la sinterización del Cu del catalizador, lo que requiere un tiempo elevado [87]. Como ejemplo de la capacidad de los nuevos catalizadores propuestos para la síntesis de DME, desde gas de síntesis (sin co-alimentar CO_2), con un catalizador de CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 [88], se obtiene un rendimiento de DME del 36 %, con una selectividad del 95 %, una conversión del 39% a $275\text{ }^\circ\text{C}$ y presión de alrededor de 30 bar. Además, a una temperatura adecuada ($275\text{ }^\circ\text{C}$) y con un tiempo espacial suficiente ($> 5\text{ g h mol}^{-1}\text{ de C}$), después de un periodo inicial en el que disminuye la conversión, el catalizador alcanza un estado pseudo-estacionario en el que mantiene su actividad casi constante (con una desactivación muy lenta). Esta situación es consecuencia de que se alcanza un estado de pseudo-equilibrio en la deposición de coque, al igualarse las velocidades de condensación y de hidrogenación de los precursores del coque depositados en los centros metálicos del catalizador.

1.12.1 Mecanismos para la mezcla de las fases metálica y ácida:

1.12.1.1 Intercambió iónico

El intercambio iónico es una de las técnicas que se emplea extensamente para la preparación de catalizadores bifuncionales con soportes que requieren iones de compensación de carga, como es el caso de los aluminosilicatos. Como se ha mencionado anteriormente, los cationes de compensación del soporte aluminosilicatos porosos, en este caso los protones H^+ , son externos, es decir, no son parte integrante en la red estructural del soporte inorgánico. Están débilmente unidos a la estructura tetraédrica, por lo que esta labilidad hace que sean fácilmente intercambiables por otros cationes. Por lo tanto, cuanto mayor sea el grado de sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} mayor será la presencia de grupos hidroxilos puente Si-OH-Al y mayor

será la capacidad máxima de intercambio iónico del material. A través del método de intercambio iónico los H^+ del soporte se reemplazan por los cationes metálicos presentes en la sal precursora. Cabe resaltar que, al incorporar un catión metálico divalente, como es el caso de Ni^{2+} , éste compensará la carga de dos Al de red cercanos (es decir, se intercambiará por dos especies univalentes H^+) [90].

Para llevar a cabo esta técnica se sumerge el sólido en un exceso de disolución que contiene la sal del precursor de la fase metálica que se quiere incorporar, y se mantiene en agitación constante a una temperatura determinada durante el tiempo necesario hasta alcanzar el equilibrio. Seguidamente, el sólido se filtra a vacío y se lava la torta resultante varias veces, con el fin de eliminar el contraión que acompaña al catión metálico y el exceso de disolución, y se seca el sólido en una estufa. Si se desea aumentar el grado de intercambio se puede repetir el proceso de intercambio varias veces, aunque, la cantidad de máxima de metal que se puede incorporar por esta técnica está limitada a la capacidad máxima de intercambio iónico del soporte ácido empleado. Finalmente, una vez alcanzado el contenido metálico deseado, el sólido se calcina. A pesar de que la cantidad máxima de metal a introducir en el catalizador en posiciones de intercambio iónico está limitada por el grado de sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en la red, esta técnica permite obtener una elevada dispersión metálica, lo que minimiza la sinterización durante el proceso de calcinación. Generalmente, los cationes metálicos se mantienen aislados y presentan una elevada interacción electrostática con el soporte. No obstante, cabe mencionar que mediante esta técnica no solo se generan centros catiónicos dispersos en posiciones de intercambio iónico, también puede ocurrir la incorporación de cationes metálicos aislados en otro tipo de centros presentes en estos soportes y que pueden actuar como ligandos en la superficie, como por ejemplo grupos OH de silanoles ácidos.

1.12.1.2 Impregnación a humedad incipiente

La impregnación a humedad incipiente, es decir, hasta saturación del volumen de poro del soporte, es uno de los métodos más simples y extendidos para llevar a cabo la incorporación de fases activas metálicas en soportes porosos. Con este método se puede conseguir incorporar un mayor contenido metálico que por el método de intercambio iónico, ya que esta técnica no está limitada por la capacidad de intercambio iónico del soporte aluminosilicato. No obstante, la dispersión de la fase activa metálica es menor que con la técnica anterior y la interacción de ésta con el soporte es más débil, favoreciendo así la aglomeración de los átomos metálicos y por tanto a la obtención de partículas de óxidos metálicos tras la calcinación [90].

Para esta técnica, se realiza una disolución en la que está presente el catalizador que actuara como soporte, éste será disuelto en la mínima cantidad de disolvente (agua destilada) posible, es decir, añadir agua poco a poco hasta que se aprecie que todo el catalizador este húmedo adquiriendo una textura pastosa. Una vez hecho esto se realiza la misma operación, pero con la sal, o sales del metal precursor atendiendo a la proporción que se desea del metal/soporte. Seguidamente se mezclarán ambas disoluciones mediante agitación vigorosa y se someterá la mezcla a ultrasonido, con el fin de que el contacto entre fases sea el más íntimo posible, llenando los poros mediante fuerzas capilares, ocasionando que el metal precursor se introduzca en la estructura del soporte [90]. A continuación, separamos el producto obtenido del disolvente mediante un secado, quedando así impregnada la sal del precursor metálico y seguidamente se someterá a calcinación.

1.12.2 Desactivación

La desactivación del catalizador es uno de los factores limitantes de la implantación del proceso y sin embargo ha recibido una atención limitada [89]. Las causas de la desactivación son:

- La oxidación de los centros de Cu
- La deposición de coque
- La migración
- La sinterización de los cristales de Cu y reacciones de intercambio con la función ácida

Las dos primeras causas son reversibles y por lo tanto tienen menos importancia para la viabilidad del proceso, si bien cabe señalar que la oxidación del Cu^0 se ve favorecida por la mayor concentración de CO_2 y H_2O en el medio de reacción. La desactivación por deposición de coque es debida al bloqueo (completo o parcial) de los centros activos y/o poros. Siendo el coque el material carbonoso, de diversa composición, que se deposita sobre la superficie e interior de los canales del catalizador, formado por la descomposición o condensación de hidrocarburos siguiendo diferentes mecanismos, y por tanto de diferente naturaleza, en función de la ubicación donde se deposita [91]. Al contrario que en la oxidación de Cu^0 , la deposición de coque es desfavorecida co-alimentando CO_2 lo que ciertos investigadores atribuyen al efecto del mayor contenido de H_2O en el medio de reacción, porque el H_2O atenúa la velocidad de formación de iones metoxi, al desplazar el equilibrio de su formación por adsorción de metanol y DME en los centros de la función ácida [14]. Mediante estudios de oxidación a temperatura programada (TPO) del coque depositado, se han determinado en el catalizador tres tipos de coque sobre el catalizador de $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, depositados en tres ubicaciones [85]:

- i) Sobre los centros metálicos (coque que quema a baja temperatura);

- ii) En la interfase entre las especies de CuO-ZnO y de Al₂O₃ de la función metálica (que quema a temperatura intermedia);
- iii) Sobre la función ácida (que quema por encima de 500 °C, como es habitual en el coque depositado sobre estructuras microporosas y en una combustión no activada por metales).

La evolución del contenido de estos coques con el tiempo de reacción ha llevado a estos autores a sostener que el contenido de coque alcanza una cantidad límite en la función metálica porque la deposición es atenuada por la hidrogenación de los precursores del coque (reacción también activada por los centros metálicos), o mientras que el contenido en la función ácida aumenta ilimitadamente. Se ha determinado la presencia de los tres tipos de coque antes comentados en la estructura catalítica bifuncional de CuO-ZnO-MnO/SAPO-18, así como que el coque sobre la función metálica es eliminado completamente por combustión del éste con aire a 300 °C durante 48 h [92]. Tras esta regeneración el catalizador ha sufrido una ligera sinterización del Cu, bien en la etapa de reacción o en la regeneración, pero alcanza un estado estructural estable porque se mantiene en sucesivos ciclos de reacción-regeneración. Sin embargo, esta estrategia tiene la limitación de que a esta baja temperatura solo se elimina parcialmente el coque depositado en la función ácida (SAPO-18). Aunque la función ácida está en exceso, esto es un problema para un elevado número de ciclos. Los esfuerzos para aumentar la estabilidad de los centros de Cu⁰, evitando su aglomeración durante la reacción, consisten en la incorporación de promotores que aumenten la dispersión y disminuyan el tamaño de cristal de Cu. Se ha determinado un contenido óptimo de CeO₂ del 3 % en masa en el catalizador bifuncional final (con zeolita HZSM-5 como función ácida), atribuyendo el aumento de la estabilidad del catalizador a la formación de una solución estable Cu-Ce-Cu [93]. Se atribuye una responsabilidad importante de la sinterización del Cu a la exotermicidad de la reacción, proponiendo la incorporación de MgO para aumentar la capacidad calorífica y facilitar la eliminación del calor generado sobre los centros activos [94]. Se hace hincapié en el efecto sinérgico de la función ácida para favorecer la aglomeración del Cu⁰, al determinar la migración de las especies de Al del exterior de los cristales de la zeolita ácida (ITQ-2), hacia la interfase Cu-ZnO, mediante un mecanismo asistido por el H₂O [95]. La zeolita ITQ-2 [96] pertenece al grupo de las zeolitas deslaminadas que combinan las ventajas de las zeolitas en cuanto a su fuerza ácida, elevada estabilidad térmica y química, junto con la accesibilidad de los aluminosilicatos mesoporosos. La estructura de la ITQ-2 consiste en láminas individuales de ≈2.5 nm aleatoriamente dispuestas en el espacio, confiriendo a la zeolita una alta superficie externa (≥700 m² g⁻¹) [57]. Cada lámina está constituida por una distribución hexagonal de copas

extendiéndose de parte a parte de la lámina. Cada copa se compone de 2 semicavidades formadas por anillos de 12 MR y se encuentran conectadas con las copas de la otra cara de la lámina a través de un doble anillo de 6 MR que las une por su base. La unión de las copas a lo largo de la lámina define canales de 10 MR sinusoidales, tal y como se aprecia en la Figura 1.15

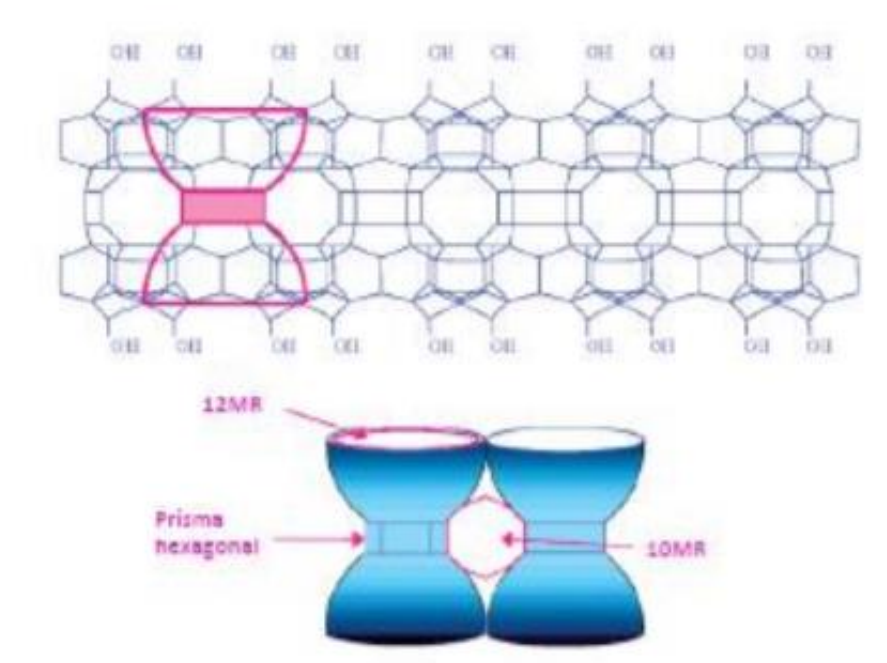


Figura 1.15. Estructura de una de las láminas de la zeolita ITQ-2.

Esta migración altera la interacción entre estos metales y favorece la sinterización del Cu^0 . En un estudio de ciclos de reacción-regeneración con un catalizador de $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ como función metálica y diferentes funciones ácidas ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin dopar y dopada con SiO_2 , con AlPO_4 , y zeolita HZSM-5) se ha determinado que el fenómeno de la sinterización del Cu^0 es atenuado al limitar la fuerza de los centros de la función ácida mediante pasivación, lo que ratifica el efecto sinérgico de la acidez en la sinterización [97]. En consecuencia, queda patente la complejidad de la solución al problema de la sinterización de los centros de Cu^0 y que la estabilidad del catalizador dependerá de numerosas variables en la composición y preparación del catalizador. Así, una variable clave para la estabilidad es el propio estado de los cristales de Cu del catalizador fresco, condicionado por otras variables en la preparación además de la presencia de promotores, como la temperatura de la calcinación de los carbonatos metálicos (utilizando carbonato sódico como agente en la coprecipitación) para obtener el combinado de óxidos de la función metálica (CuO y otros incorporados como promotores).

1.13 Caracterización de los catalizadores:

1.13.1 Métodos de caracterización:

La caracterización tiene un aspecto fundamental en el trabajo, ya que gracias a ello podremos determinar cualitativa y cuantitativamente aspectos fundamentales en su estructura, tanto interna como externamente y las posibles alteraciones producidas por tratamientos térmicos, como, por ejemplo, una reacción química [98].

La caracterización nos proporciona tres tipos de información:

- Composición química y estructura (Interna y superficial).
- Textura y propiedades mecánicas.
- Actividad y selectividad catalítica.

Composición química y estructura. Se refiere al estudio de la composición, estructura y proporciones de las fases individuales presentes, la composición en el interior de la estructura y en la superficie; la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes.

Textura y propiedades mecánicas. Trata de la forma y tamaño de las unidades de catalizador, estructura de poro, área superficial total, disposición de las fases individuales entre sí. El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a aquellas que son de importancia a nivel industrial, tales como: resistencia a la abrasión, dureza, resistencia al choque térmico, etc.

Actividad catalítica. Es una medida cuantitativa de la habilidad de un catalizador de acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. Se habla entonces de velocidad de reacción, o alguna cantidad relacionada con la velocidad de reacción por unidad de cantidad de catalizador, además de incluir selectividad a productos.

Existe una amplia variedad de técnicas usadas para la caracterización de sólidos y superficies. A continuación, se presentarán las técnicas más comunes.

1.13.1.1 Área Superficial Específica (S_{BET})

La caracterización de un catalizador incluye también la determinación de la superficie específica. El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos.

El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller [99,100] es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de

multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son las fuerzas impulsoras en la adsorción. Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{P(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C - 1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0}$$

donde V es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mmHg y 273,15 K) a una presión parcial P del adsorbato, P₀ es la presión de saturación del N₂ a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción. Una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene el área de la superficie (S) de la muestra a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m AN}{M}$$

donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida (0,162 nm²) [101] [98].

1.13.1.2 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0,78 a 1000 μm . según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región infrarroja total puede subdividirse en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano; en la Tabla 1.8 se muestran los límites aproximados de cada una de ellas:

Tabla 1.8. Límites aproximados de las regiones del Espectro Infrarrojo

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda ($\bar{\nu}$)	Intervalo de frecuencia (ν), Hz
Cercano	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Medio	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Lejano	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Las más	2,5 a 15	4000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

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 infrarrojo, 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.

Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación [98].

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 infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados [100].

1.13.1.3 Difracción de rayos X.

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal con un determinado ángulo, una porción es reflejada por la capa de átomos de la superficie. La porción no reflejada penetra hasta la segunda capa de átomos donde, nuevamente, solo una porción es reflejada. El efecto acumulativo de estas reflexiones sobre los centros de los cristales provoca interferencias, tanto constructivas como destructivas. Cuando se dan simultáneamente las siguientes dos condiciones, se tiene como resultado la difracción del haz incidente:

- La distancia entre las capas de átomos debe ser coincidente con la longitud de onda de la radiación incidente.
- Los centros que provocan las reflexiones deben estar uniformemente distribuidos.

A partir de estas dos condiciones y consideraciones geométricas, la ecuación de Bragg permite predecir el ángulo de incidencia del haz del rayo requerido para que se produzca la interferencia constructiva de los rayos X:

$$\text{sen } \theta = \frac{n \lambda}{2d}$$

Donde:

- **θ** : ángulo de incidencia.
- **n** : número entero.
- **λ** : longitud de onda de la radiación.
- **d** : distancia entre planos del cristal

Con cualquier otro ángulo de incidencia se produce interferencia destructiva. En esta tesis, los análisis de DRX se realizaron con el fin de identificar las diferentes fases presentes en los catalizadores y determinar el tamaño de cristal (Figura 1.16) [102].

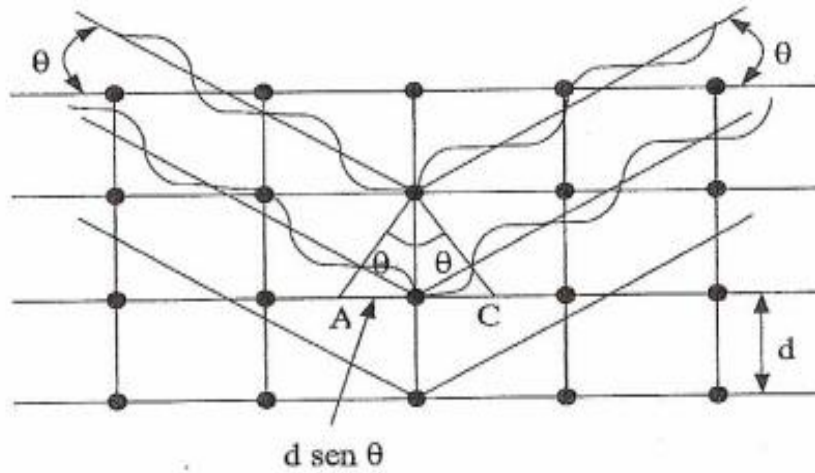


Figura 1.16. Reflexión de rayos X de planos de átomos

1.13.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) - Scanning Electron Microscopy (SEM)

Siguiendo los principios básicos de óptica que han gobernado el desarrollo de la microscopía electrónica durante casi cuatrocientos años, el sistema de formación de una imagen en microscopía electrónica de barrido está basado en el sistema óptico de reflexión (Figura 1.17). Según este, el objeto se ilumina frontalmente, siendo los haces reflejados los responsables de la información final.

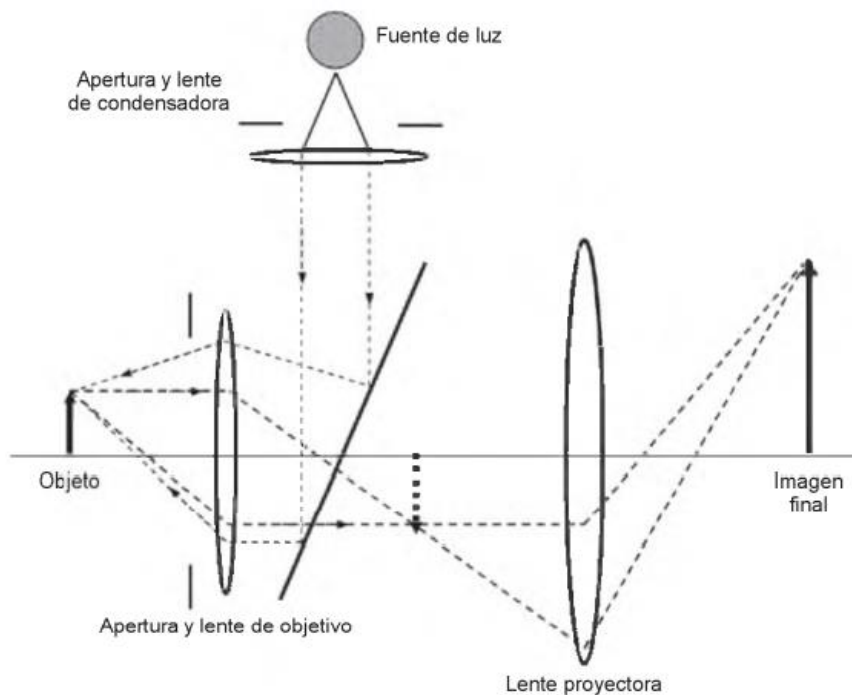


Figura 1.17. Componentes de un sistema óptico de reflexión.

En un microscopio electrónico de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un

detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. La Figura 1.18, muestra los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido, que básicamente consiste en un haz fino de electrones con energía de hasta 40 kV que es enfocado y barrido sobre la superficie de una muestra.

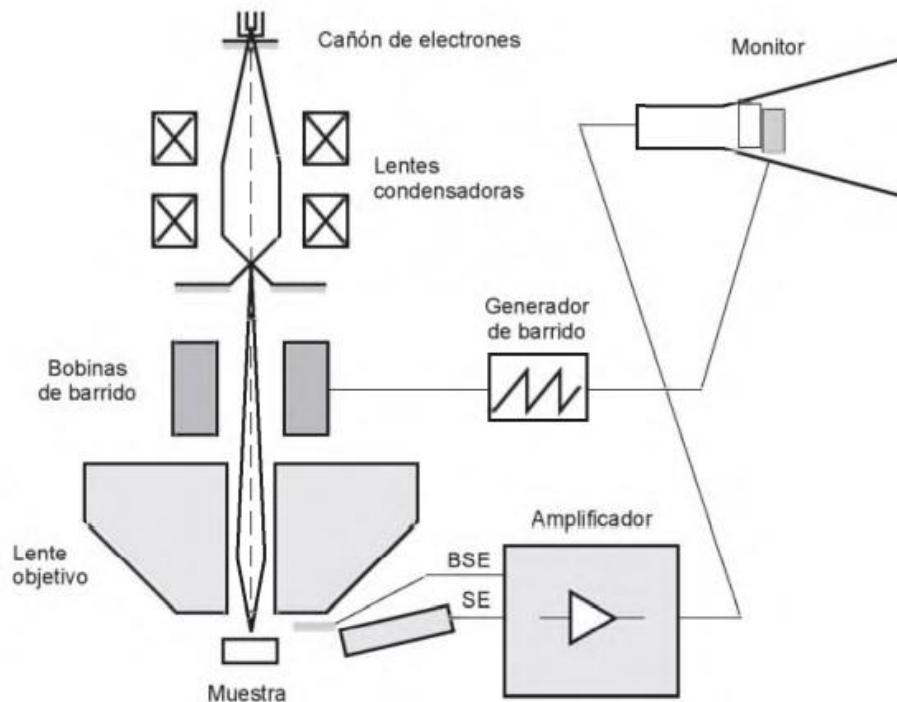


Figura 1.18. Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido.

Las lentes en SEM no son parte del sistema de formación de la imagen, sino que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Estas son, precisamente las dos grandes ventajas del microscopio de barrido: el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. La profundidad de campo es la propiedad por la cual las imágenes de SEM pueden enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas. La profundidad de campo depende de la divergencia del haz de electrones, el cual viene definido por el diámetro de la apertura del lente objetivo y la distancia entre la muestra y dicha apertura.

La señal procedente del detector de electrones secundarios (o retrodispersados) se usa para modular la intensidad de haz de electrones del monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor de manera sincronizada con el barrido del haz de electrones sobre la muestra, formándose así la imagen. No existen lentes proyectoras y en realidad el lente objetivo, no es más que una lente condensadora. El voltaje de aceleración generalmente se encuentra entre 20 y 40 kV, y su resolución entre 50 y 20 Å. Aunque hoy en día se llega a 15 Å gracias al empleo de fuentes de electrones de emisión de campo (FEG). La mayor ampliación es función

del sistema de barrido más que de las lentes, es decir, cuanto menor sea el área barrida mayor es la ampliación, y por tanto una superficie en foco puede ser ampliada entre 3x y 150,000x.

Dentro de los fenómenos que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones, el más importante en SEM es la emisión de electrones secundarios con energías de unas cuantas decenas de eV, seguido de la emisión de electrones retrodispersados con mayores energías. Hay detectores adecuados que discriminan los electrones en función de su energía, permitiendo por tanto formar imágenes tanto con electrones secundarios como retrodispersados.

Otra emisión importante que tiene lugar cuando el haz de electrones interacciona inelásticamente con la muestra, tanto en SEM como en TEM, es la de fotones de rayos X con energía y longitud de onda característicos de los elementos que forman la muestra. Con un detector adecuado, se puede formar una imagen empleando los rayos X emitidos, usando el mismo principio de formación de imagen que con electrones secundarios. La imagen final será un mapa de distribución elemental en el cual la variación de contraste refleja la concentración del elemento elegido, Figura 1.19 [103].

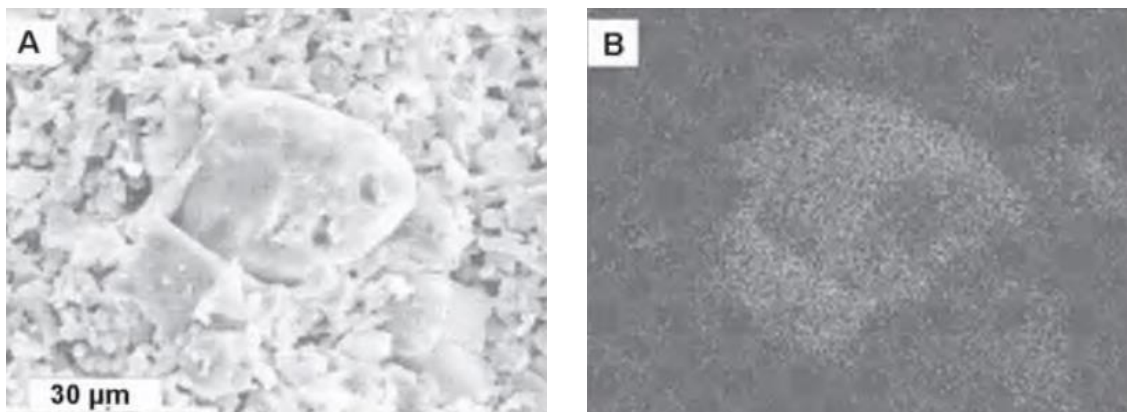


Figura 1.19. A) Imagen de barrido de una muestra de sílice soportada sobre alúmina. B) Mapa de composición, donde el contraste claro corresponde a las zonas de composición rica en sílice.

2 OBJETIVOS

El presente trabajo tiene como finalidad el estudio de los distintos catalizadores empleados en la hidrogenación de CO_2 para la obtención, tanto de DME, como de metanol, utilizando para ello la bibliografía existente. A partir de esto se verá cuáles son las características físicas, químicas y estructurales, así como su comportamiento dentro de una determinada configuración de reactor catalítico heterogéneo de lecho fijo, en el que no varían las condiciones de operación, centrándonos en el estudio de la conversión, selectividad y producción.

Una vez obtenidos los datos necesarios se procederá a la síntesis de catalizadores silicoaluminofosfatos (SAPO-11), seguidamente a su caracterización y a su posterior ensayo.

El último paso es el del dopaje de estos catalizadores con una fase metálica o bimetálica, consiguiendo así un catalizador bifuncional, tras lo cual se procederá a su caracterización y seguidamente a su prueba, comprobando así el efecto de este dopaje sobre nuestro sistema.

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este apartado se expone todo lo relacionado con la parte experimental del proyecto, abarcando la síntesis de catalizadores, la instalación experimental donde se llevaron a cabo los ensayos de estos y todos los elementos utilizados tanto para la caracterización de los catalizadores, como para el análisis del producto de salida del sistema de reacción.

3.1 Síntesis de los catalizadores

Una de las partes fundamentales del trabajo es la preparación de los catalizadores, por ello a continuación se detallará cual fue el procedimiento que se realizó paso por paso para la síntesis de las estructuras catalíticas. Además, se realizaron pruebas de distintas estructuras catalíticas (óxidos metálicos, hidrotalcitas, zeolitas, etc.).

3.1.1 Preparación de Hidrotalcitas:

La hidrotalcitas fueron preparadas por coprecipitación de las correspondientes sales de los distintos metales ensayados (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}) disueltos en agua y con concentración 1 molar (1M), junto a una solución de carbonato de sodio (1M) en agitación constante y vigorosa. La adición de los compuestos anteriores al reactor tanque agitado se realiza con un caudal aproximado de 1 gota por segundo. Mientras transcurre la síntesis se ha de controlar que el valor del pH no varíe de 10, usando para ello una solución de hidróxido de sodio (1M), ya que la reacción tiende a disminuir dicho valor (acidificándose). Una vez finalizada la precipitación se deja envejecer la solución final un periodo de 24 h. Posteriormente se filtra la mezcla resultante a vacío para separar la estructura aun sin terminar, junto a los nitratos secundarios formados. Tras esto se realiza un lavado, que consiste en añadir agua destilada a nuestra mezcla resultante, mezclándolos de forma homogénea y separando la mezcla posteriormente mediante centrifugación, consiguiendo con ello extraer las impurezas formadas (nitratos). Los sólidos obtenidos fueron secados en una estufa a 100 °C durante toda la noche y posteriormente calcinados a 550 °C durante aproximadamente 6 horas, siguiendo la siguiente rampa de temperatura, mostrada en la Figura 3.1.

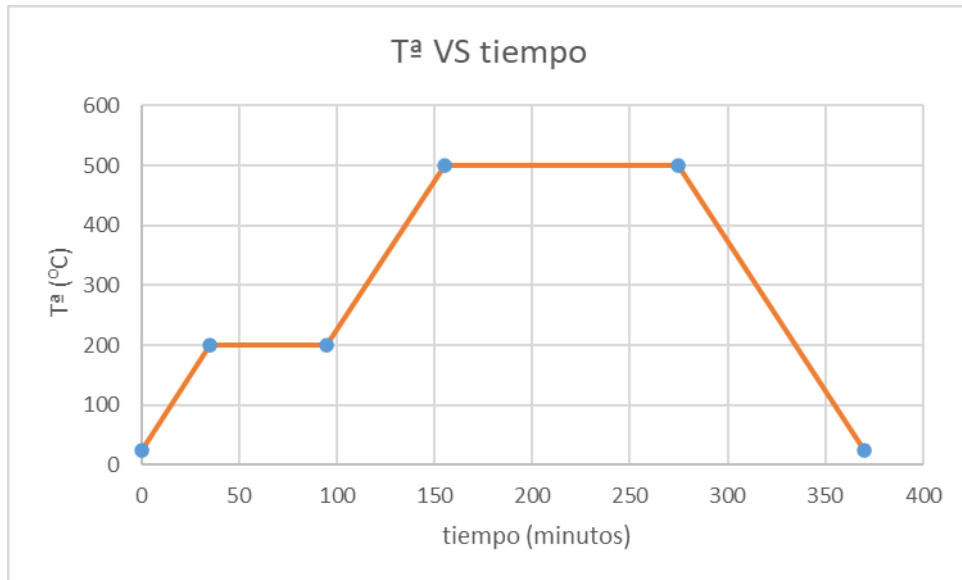


Figura 3.1. Rampa de Temperatura para calcinación de sólidos catalíticos. Fuente:

Las hidrotalcitas preparadas presentaban una relación molar de 2:1:1. Se prepararon las siguientes hidrotalcitas: Cu:Zn:Al y Cu:Fe:Al. En la Figura 3.2, se muestra el diagrama del equipo de síntesis empleado.

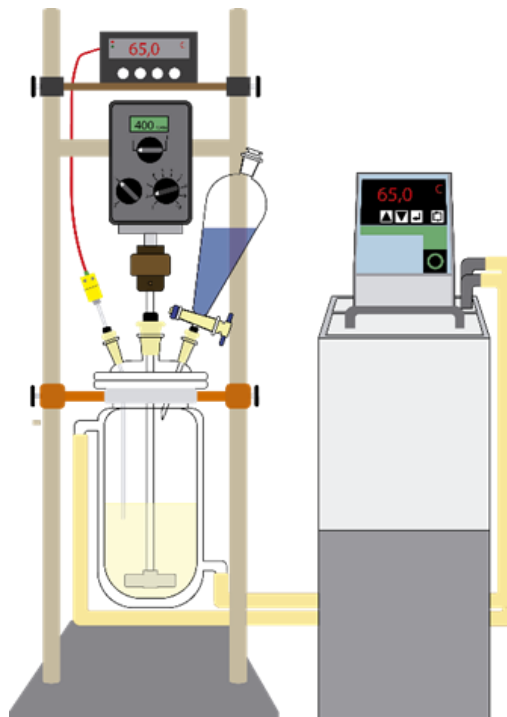


Figura 3.2. Esquema del sistema de síntesis de las Hidrotalcitas

3.1.2 Preparación de las zeolitas:

En la síntesis de los materiales zeolíticos podemos diferenciar 4 etapas, que son:

- Etapa 1. Preparación del precursor:

Primero se añade la fuente de aluminio a una solución de ácido fosfórico diluido, luego se añade la amina y finalmente se añade la fuente de sílice a temperatura ambiente bajo agitación vigorosa durante una hora por cada paso hasta obtener una mezcla homogénea. El tiempo total de agitación es de 3 horas. El gel se transfiere a un reactor autoclave de acero inoxidable con vaso de teflón.

La composición del gel resultante según las cantidades utilizadas debería ser $Al_2O_3 : P_2O_5 : DPA : 0,3SiO_2 : 50H_2O$

- Etapa 2. Cristalización:

Para la síntesis de este catalizador, como se mencionó anteriormente, se utilizó un reactor autoclave de acero inoxidable con vaso de teflón, en cuyo interior se introduce la mezcla de la etapa anterior. Seguidamente se aísla el reactor, se introduce en un horno y se le coloca la consigna de 195 °C conseguido con ello la formación de la estructura cristalina. Este proceso se repitió tres veces para tiempos de reacción distintos, que fueron 12, 18 y 24 horas, con la finalidad de conseguir el mejor sólido cristalino, con estructura tipo AEL (SAPO-11)

- Etapa 3. Separación del precursor:

Para esta etapa se ha de separar la fase sólida de la fase líquida, para ello se centrifuga a 4500 revoluciones por minuto (rpm) durante diez minutos. Una vez realizada la primera centrifugación se procede al lavado del sólido separado, para lo cual se añade al sólido agua destilada, agitaremos con una varilla de forma manual y se volverá a introducir en la centrifugadora bajo las mismas condiciones. Este proceso se repetirá 5 veces, consiguiendo un sólido blanco, libre de impurezas.

- Etapa 4. Secado y calcinación de la función ácida

El último paso consiste en coger el sólido resultante de la etapa anterior e introducirlos en una estufa a 80 °C durante toda la noche para secarlo y posteriormente calcinar a 500 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min con una parada intermedia a 200 °C durante 2 horas, con la finalidad de eliminar la amina del sólido.

3.1.3 Síntesis de catalizador bifuncional (Cu:Zn)/Sapo-11:

Para la síntesis de este catalizador se emplea el método de impregnación incipiente sustituyendo agua por etanol y utilizando como fuentes metálicas, nitrato de cobre y nitrato de zinc, los cuales se disuelven en la mínima cantidad de etanol. La cantidad de cada una de las sales se ha calculado previamente teniendo en cuenta que se desea probar una mezcla del 15%

en masa de los metales Cu:Zn, en proporción (2:1), sobre el SAPO-11. Teniendo en cuenta lo anterior, así como los pesos moleculares de las sales, obtenemos una cantidad de:

$$m \text{ Cu } (\text{NO}_3) \times 3\text{H}_2\text{O} = 2,4113 \text{ g}$$

$$m \text{ Zn } (\text{NO}_3) \times 6\text{H}_2\text{O} = 1,4846 \text{ g}$$

Una vez este todo preparado, se añaden en un vaso de precipitado las disoluciones de las sales sobre una dispersión del SAPO-11 previamente diluida en la mínima cantidad de etanol. Tras ello se mezclan para asegurar un estado de saturación. Seguidamente se coloca en un ultrasonido y se calienta la mezcla a 40 °C, dejándolo durante un tiempo de tres horas y media, con el fin de que las moléculas de los metales se introduzcan en los poros del SAPO-11 por capilaridad. Una vez conseguida la mezcla final se colocará en el horno a 80 °C, toda la noche, con el fin de evaporar el etanol.

El último paso consiste en introducir el sólido resultante en la mufla, donde se calcinará a 500 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min con una parada intermedia a 200 °C durante 2 horas, consiguiendo así que la estructura del SAPO-11 contenga en su interior y superficie las moléculas de Cu y Zn.

3.2 Descripción del sistema de trabajo:

El sistema que utilizaremos para realizar los ensayos con los catalizadores pertinentes se compone de varias zonas, tal y como aparece en la Figura 3.3 y Figura 3.4:

- 1- Zona de entrada de los reactivos
- 2- Zona de mezcla
- 3- Zona de recirculación
- 4- Zona de calentamiento
- 5- Zona de reacción
- 6- Zona de control de flujo
- 7- Zona de control de la temperatura
- 8- Zona de separación
- 9- Zona de salida
- 10- Zona de análisis (cromatografía)

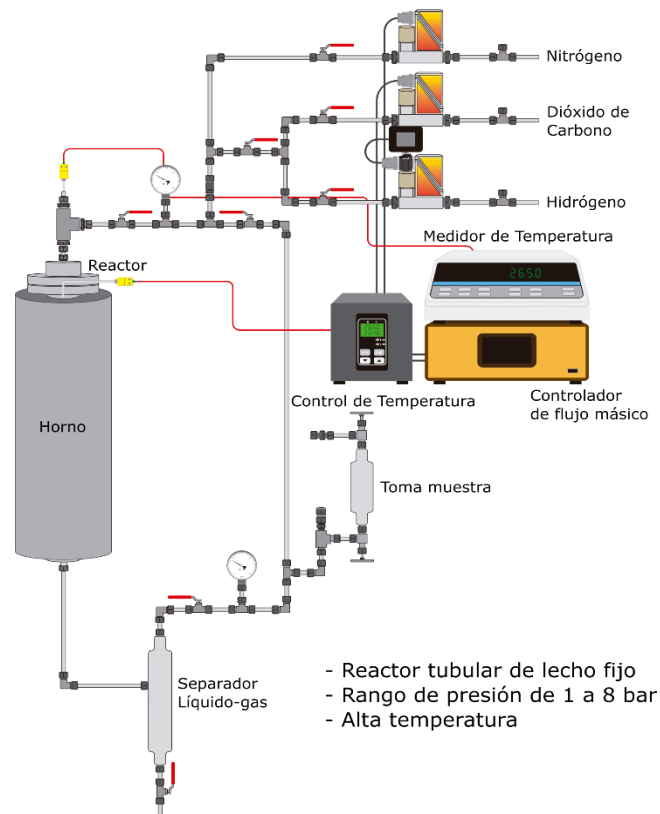


Figura 3.3. Diagrama de sistema de hidrogenación CO₂



Figura 3.4. Foto de sistema de hidrogenación catalítica de CO₂

3.2.1 Zona de entrada de los reactivos:

Tanto la zona de entrada de los reactivos como la conexión entre las distintas zonas están constituidas por tuberías de acero inoxidable de 6 mm, capaces de soportar presiones de hasta

25 bar. Esta zona presenta dos líneas independientes, una de H₂ y otra de CO₂. En ambas líneas a modo de seguridad hay válvulas de globo con el fin de controlar que al sistema no entre nada por error.

3.2.2 Zona de mezcla:

Las dos líneas de reactivos convergen en una “T” del mismo material y dimensiones que las tuberías del sistema. Es de ese lugar de donde sale la mezcla de gases, la cual se asegura posteriormente con una válvula de globo para evitar entradas indeseadas y seguidamente con una válvula antirretorno, evitando con ella la circulación de los gases a la zona de entrada. A continuación, nos encontramos con otra “T” cuyo objetivo es regular la entrada de la mezcla hacia la zona de reacción o hacia la zona de recirculación, ambas zonas aseguradas a la entrada con válvulas de globo.

3.2.3 Zona de recirculación:

Esta zona se utiliza para hacer pasar las corrientes de gas de los reactivos mezclados cuando no interesa que entren en la zona de reacción. El interés principal de esta línea es controlar cuando comienza el experimento y poder realizar el blanco, es decir, analizar la corriente de mezcla pura en la zona de análisis a fin de contrastar los resultados con los obtenidos de la reacción.

3.2.4 Zona de calentamiento:

Esta zona la constituye un horno tubular, provisto de una resistencia eléctrica. Sobre esta resistencia actúa el controlador PID que recibe la señal de los termopares y actúa encendiendo o apagando la resistencia para mantener la temperatura de operación deseada.

3.2.5 Zona de reacción:

La zona de reacción la establece un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable, que presenta un diámetro interno de 25mm y una longitud de 500 mm.

El reactor es la parte primordial de los ensayos y ha de ser montado siguiendo siempre la misma metodología, asegurándonos así la fiabilidad de los datos obtenidos para nuestros experimentos. Para su montaje, describiremos a continuación los pasos empleados para ello:

- En primer lugar, se coloca la lana de vidrio en el fondo, para evitar que el relleno que se sitúa posteriormente se cuele a la tubería de salida.
- En segundo lugar, se coloca el relleno cerámico de alúmina de forma aleatoria, cuya función es soportar el catalizador que ira sobre él, a la vez que asegura un calentamiento homogéneo en toda la zona interna del reactor.

La bola de soporte cerámico ofrece ventajas como alta intensidad, excelente estabilidad química y estabilidad térmica, excelente resistencia a las altas temperaturas y presión, y resiste la corrosión de varios compuestos que van desde ácidos alcalinos a disolventes orgánicos, además de mejorar la difusión de las corrientes internas. Por lo tanto, es ampliamente usado como materias de cobertura, de apoyo y relleno aleatorio para la catálisis en el reactor.

- En tercer lugar, se pone de nuevo lana de vidrio que nos servirá de base para que el catalizador no se nos cuele al relleno.
- En cuarto lugar, se introduce 2,00 g del catalizador correspondiente al que se le hará el ensayo, de forma que quede lo más disperso posible sobre la lana.
- En quinto y último lugar, pondremos otra capa de lana de vidrio para proteger del todo nuestro catalizador. Seguidamente colocaremos el sello de teflón circular y la cabeza del reactor para que quede aislado del medio y no haya intrusiones de gases indeseados, ni fugas de nuestros reactivos.

3.2.6 Zona de control de flujo:

Dentro de esta zona podemos encontrar dos tipos de controlador, uno de flujo volumétrico y otro de flujo masico.

El controlador volumétrico empleado es de la marca “Bronkhorst” y se utiliza para medir el flujo de H₂ que entra al sistema.

El controlador masico es un “Mass Flow Valve Controller”, aportado por el servicio de electrónica del SEGAI y controla la entrada de CO₂ al sistema.

3.2.7 Zona de control de la temperatura:

El controlador que se utiliza para regular la temperatura de la resistencia eléctrica que envuelve al reactor es un “Eurotherm” que utiliza un PID al que le llegan dos señales de los termopares dispuestos para ello, uno colocado en el interior del reactor y otro en la pared de la resistencia; actuando en consecuencia para llegar y mantenerse en la temperatura de trabajo deseada en el interior del sistema de reacción.

3.2.8 Zona de separación:

Esta zona se encuentra justo a la salida del reactor y tiene la finalidad de separar el agua que pueda formarse en la reacción de formación del DME. Esta molécula puede afectar a las diferencias de presión en el interior del sistema ocasionando con ello errores en la zona de control de flujo o en la zona de análisis.

3.2.9 Zona de salida:

En la zona de salida se pueden distinguir varias partes. En primer lugar, nos encontramos con una T en la que se unen las corrientes de recirculación y la salida del reactor. A continuación de la T se encuentra la válvula de alivio o reguladora de presión, cuya función es mantener la presión constante en todo el sistema, dejando circular la corriente de gas de salida cuando el sistema alcanza la presión deseada, 6 bar para todos los experimentos. Por último, se encuentra la válvula de aguja que permite o restringe la salida de productos del sistema hacia la campana extractora, hacia el medidor de flujo o hacia él toma muestras. Dicho esto, cabe destacar el último elemento mencionado, él toma muestras, pues a partir de él se tomará un volumen determinado de la corriente de salida de los productos, al que posteriormente se le realizará un análisis cromatográfico.

3.2.10 Zona de análisis cromatográfico:

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 3.5, posee un detector de conductividad térmica (TCD), y dos columnas cromatográficas (ver Figura 3.6), una del tipo Molsieve para detectar gases permanentes, como H_2 , N_2 , O_2 , CO CH_4 y, otra del tipo PPQ para la detección de hidrocarburos $C_1 - C_6$, H_2S , CO_2 , DME y MeOH.



Figura 3.5. Sistema de Cromatografía de gases

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 antes, generando posteriormente un cromatograma especificando las áreas de cada compuesto ($\mu V \cdot s$) y su correspondiente composición.

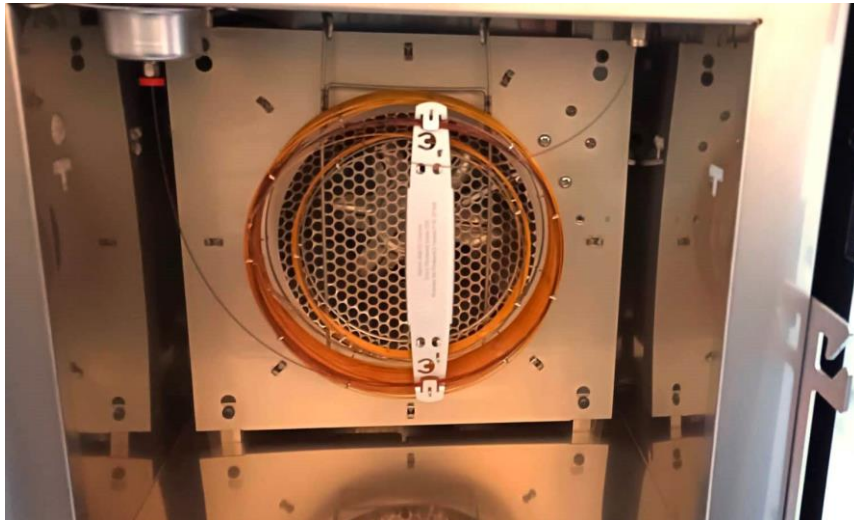


Figura 3.6. Sistema de Columnas empleadas en el cromatógrafo de gases.

Con este análisis se estudia el catalizador correspondiente, atendiendo a la conversión y selectividad, tanto a metanol como a DME.

3.3 Condiciones de operación para obtención de productos a partir de la hidrogenación de CO_2 :

Como se comenta anteriormente la zona de reacción es la zona clave de este sistema y es en ella donde se ensayarán los distintos catalizadores para el posterior análisis de resultados. En este apartado se describirá con detalle en qué consisten estos ensayos.

Para estos estudios se utiliza el método directo en el que se pueden distinguir dos pasos:

En primer lugar, el catalizador requiere una etapa de reducción, proceso que fue perfeccionado previamente [9] y que tiene como propósito la reducción del Cu^{2+} de la función metálica a Cu^0 y Cu^+ , ambos estados de oxidación activos en la hidrogenación catalítica de CO y CO_2 a metanol [104]. Para ello se coloca en el controlador de temperatura la consigna de $325\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez comience a calentar, se hace circular por la línea de hidrogeno un flujo de $43,5\text{ ml}_{\text{CN}}/\text{min}$, hasta que la resistencia alcance el valor de la consigna. Una vez realizado esto, comenzará el proceso de reducción como tal, cambiando el valor del flujo de $42,5$ a $62,5\text{ ml}_{\text{CN}}/\text{min}$ y dejando que transcurran 3 horas y media.

Una vez pasadas las tres horas y media, se cierra la válvula de salida del sistema, ocasionando con ello que el flujo de hidrogeno disminuya hasta llegar a cero, consiguiendo que el sistema quede con la presión deseada y se deja que el reactor se vaya enfriando. El objetivo de esto es dejar el sistema reaccionante en una atmosfera de hidrogeno para realizar la reacción cuando proceda.

Para el proceso de reacción, se colocará la consigna a 268 °C, al mismo tiempo que se establecen los flujos de entrada de los reactivos H₂ y CO₂, con el fin de estabilizar la mezcla de gases de síntesis. Esta corriente la haremos circular por la línea de recirculación, ya que es la muestra base de gases frescos que utilizaremos para analizar los resultados.

Una vez conseguida la temperatura de la consigna en la resistencia, se ha de llevar la muestra de gases frescos a la zona de análisis cromatográfico mediante el toma muestras. Para asegurar que siempre obtenemos el mismo volumen de muestra, hemos de dejar que el medidor de flujo caiga a "0", es decir, que se alcance la presión de seguridad del sistema.

Tras conocer el procedimiento, las muestras se tomarán de la siguiente manera:

- Mezcla H₂/CO₂ (Blanco). Min 0. Cuando proceda se cerrará la recirculación y se hará pasar la mezcla de gases por la zona de reacción, comenzando así el experimento.
- La siguiente toma de muestras se hará a la media hora.
- Tras la segunda toma, se procederá a realizar las sucesivas cada hora, hasta obtener los suficientes puntos para realizar un buen tratamiento de datos, mínimo 5 tomas más.

4 RESULTADOS Y DISCUSIONES:

4.1 Caracterización

En este apartado se analizarán todos los resultados de las distintas caracterizaciones, para las distintas muestras, aunque solo se pudieron realizar las caracterizaciones de las muestras que se presentan a continuación.

4.1.1 Difracción de Rayos X (DXR)

En este apartado se estudiará todo lo relacionado con la estructura interna de los sólidos catalíticos mediante difracción de rayos X, más concretamente en las fases en las que se encuentran los metales que componen la estructura dentro de esta, siendo los picos de las figuras que aparecen a continuación, los indicativos de la presencia de dichas fases. Para asegurarnos de que la estructura obtenida es la adecuada se acude a la bibliografía para realizar una comparativa con otras figuras. A continuación, se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX) correspondientes a las distintas estructuras estudiadas.

En la Figura 4.1 se muestra el patrón de DRX para el catalizador (Cu:Zn:Al) (2:1:1) [H-CZA (2:1:1)] sin calcinar, mientras que en la Figura 4.2 se muestra el patrón de DRX del Cu:Fe:Al (2:1:1) [H-CFA (2:1:1)], sin calcinar.

El patrón de DRX de catalizador H-CZA (2:1:1) sin calcinar, muestra los picos característicos de este tipo de estructura tipo Hidrotalcita, sin embargo, para el catalizador H-CFA (2:1:1) no se observa los picos característicos a ángulos pequeños, pero a partir de $2\theta = 30^\circ$ si se muestran esos picos, dando a entender que la estructura está presente.

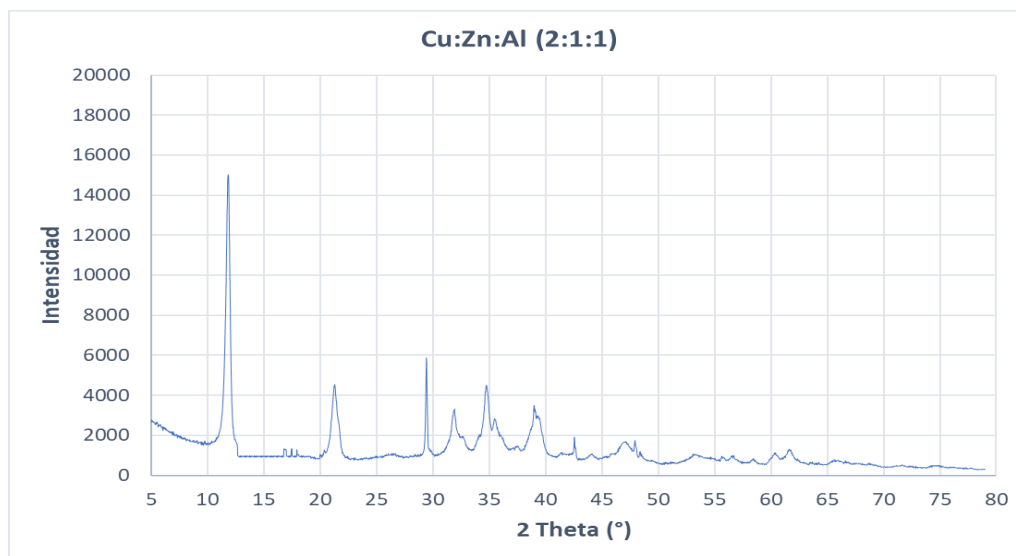


Figura 4.1. Patrón de DRX para la Hidrotalcita H-CZA (2:1:1) sin calcinar.

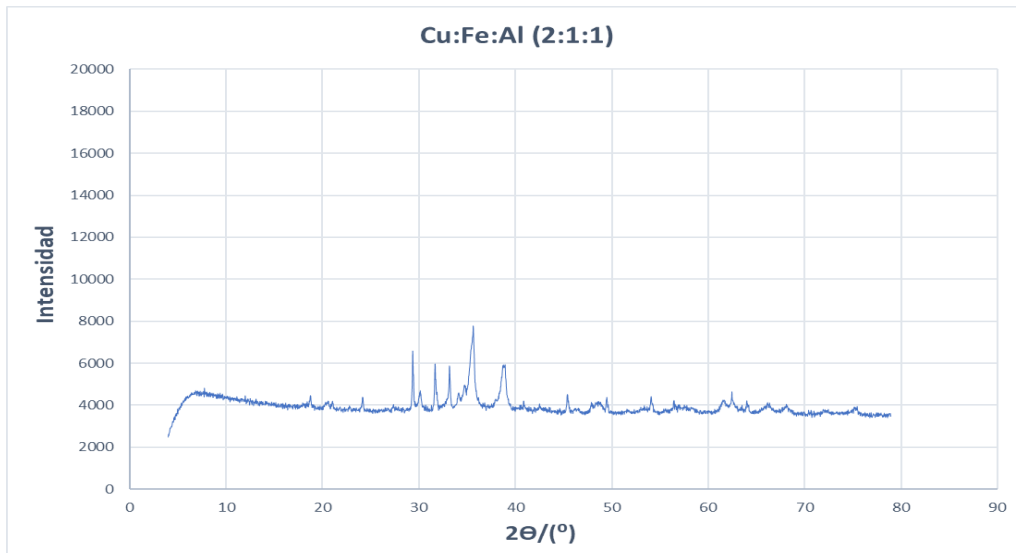


Figura 4.2. Patrón de DRX para la Hidrotalcita H-CFA (2:1:1) sin calcinar

Los patrones XRD de los catalizadores tipo hidrotalcita no calcinados y calcinados se mostraron en la Figura 4.3.

Como se ve en los patrones DRX de catalizador H-CFA (2:1:1) tipo hidrotalcita no calcinado (Figura 4.3.a), una serie de picos de reflexión agudos y simétricos alrededor de $2\theta = 11,5; 22,2; 34,7$ y $61,1^\circ$, asignados al plano de difracción (0 0 3), (0 0 6), (0 0 9) y (1 1 0) [105], respectivamente, mostraron características típicas del hidroxicarbonato de cobre-zinc-aluminio similar a la hidrotalcita [106]. Esto indica que la H-CFA (2:1:1) obtenido tiene una estructura en capas regular con simetría 3R de HTLC [107].

La Figura 4.3.b, muestra el patrón DRX del catalizador H-CFA (2:1:1) tipo hidrotalcita después de la calcinación a 320°C , se observaron CuO y ZnO cristalinos en el patrón DRX. Los picos medios de CuO se observan a $2\theta = 35,6^\circ$ y $38,8^\circ$ y los asignados a ZnO se pueden ver a $2\theta = 31^\circ$ y 36° [108, 109].

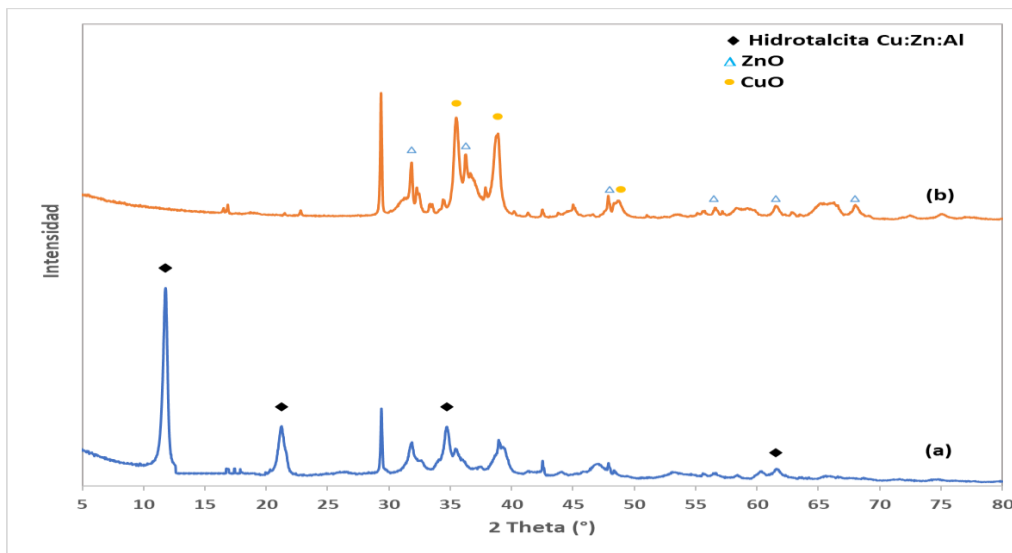


Figura 4.3. Patrón de DRX de catalizador H-CZA (2:1:1) tipo Hidrotalcita, fases determinadas en cada muestra. (a) Hidrotalcita sin calcinar y (b) Hidrotalcita calcinada.

En la Figura 4.4, se muestra la comparación de los diferentes patrones de DRX obtenidos para los tres SAPO-11 sintetizados, antes de calcinar. En los tres casos no se logra obtener una estructura cristalina de SAPO-11, donde solo se aprecie esta fase de forma mayoritaria, solo se tiene constancia de la estructura por los picos mostrados a los ángulos entre 20 y 30°

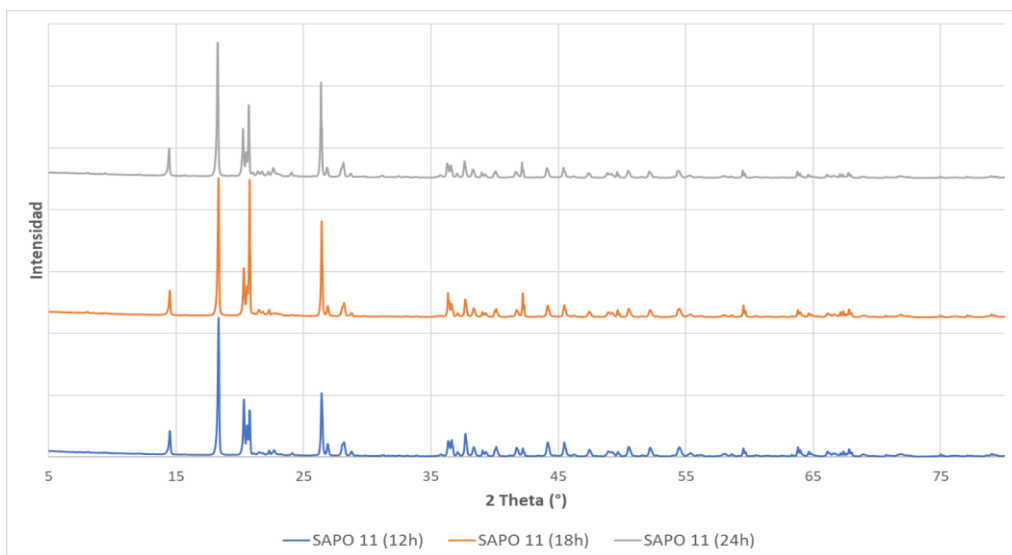


Figura 4.4. Comparación de patrones de DRX de las muestras SAPO-11 a diferente temperatura de cristalización antes de calcinar

En la Figura 4.5, se muestra la comparación de los diferentes patrones de DRX obtenidos para los tres SAPO-11 sintetizados, después de calcinar. En el caso de los patrones de DRX para las muestras calcinadas la estructura no se aprecia, ya que desaparecen los picos característicos del SAPO-11.

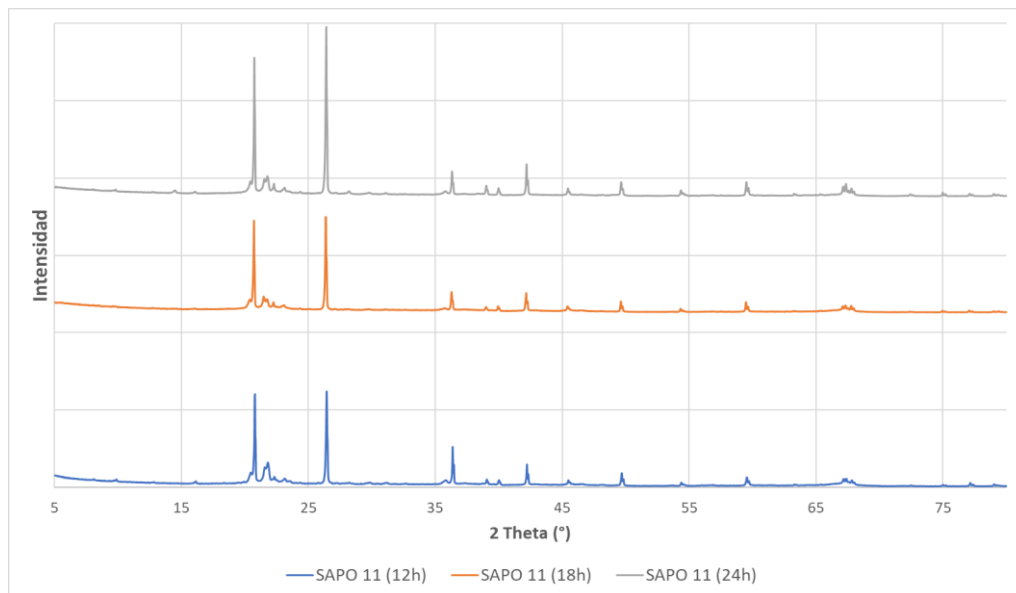


Figura 4.5. Comparación de patrones de DRX de las muestras SAPO-11 a diferente temperatura de cristalización después de calcinar.

4.1.2 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

En la Figura 4.6 se muestran los espectros de FT-IR de las hidrotalcitas sintetizadas obtenidos por calcinación. En general, los espectros de FT-IR no son una herramienta diagnóstica para las hidrotalcitas, pero estos pueden ser usados para identificar la presencia de aniones en las intercapas de la brucita o la formación de óxidos correspondientes. Ambas hidrotalcitas presentaron espectros muy similares.

Una banda ancha ubicada entre 3700 y 3000 cm^{-1} con un máximo alrededor de 3400 cm^{-1} se debe a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilos asignados a las capas de la brucita y a moléculas de agua localizadas en el espacio interlaminar. El hombro entre 3000 y 3100 cm^{-1} es atribuido a las interacciones entre los aniones carbonatos y las moléculas de agua entre las láminas de la hidrotalcita ($\text{HOH} - \text{CO}_3$). Todos los espectros señalan una banda entre 1630 cm^{-1} la cual ha sido relacionada con la deformación angular de las moléculas de agua adsorbidas en los sólidos. La banda a 1750 cm^{-1} se debe a moléculas de agua entre las capas de la hidrotalcita; mientras que la señal cerca de 1380 cm^{-1} es atribuida a las vibraciones de estiramiento de las moléculas de carbonato. Esta señal está ligeramente desplazada a bajas frecuencias cuando existe un mayor contenido de aluminio y de carbonato. Esta banda también alrededor de 1380 cm^{-1} podría estar solapada con bandas correspondientes a los iones nitratos que de igual forma

se incorporan en las láminas de la hidrotalcita junto con los iones carbonatos [110]. Estos iones nitratos proceden de los reactivos usados durante la síntesis de estos materiales.

Las bandas por debajo de 783 cm^{-1} son adjudicadas a enlaces vibracionales metal-oxígeno o metal-metal-oxígeno en las capas de la brucita [111, 112]

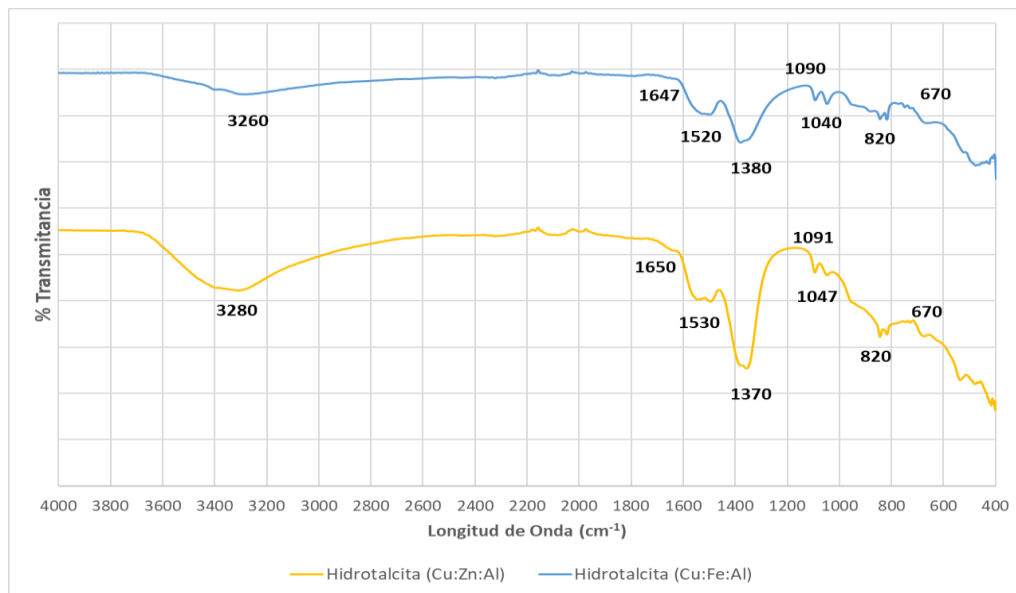


Figura 4.6. Espectros de infrarrojo (FT-IR) de las para Hidrotalcita H-CZA (2:1:1) y H-CFA (2:1:1).

4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)

Como se muestra en la Figura 4.7, para la Hidrotalcita H-CZA (2:1:1), esta presenta cristales cuasi cúbicos con un límite claro, lo que sugiere que las nanopartículas del catalizador Hidrotalcita H-CZA (2:1:1) son de alta cristalinidad.

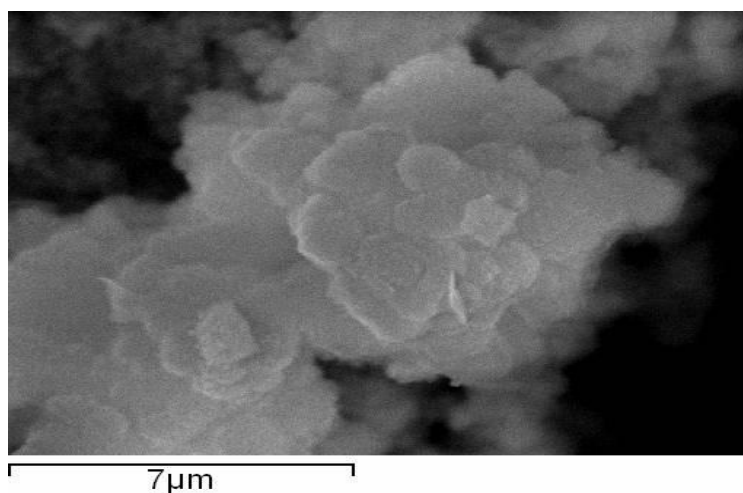


Figura 4.7. Figura 5. Imágenes SEM para Hidrotalcita H-CZA (2:1:1)

4.1.4 Área Superficial Específica (S_{BET})

La Figura 4.8 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para la hidrotalcita H-CZA (2:1:1) calcinada. Este catalizador presenta una isoterma típica de tipo IV, que generalmente se observa para materiales de partículas en forma de placa con mesoporos en forma de hendidura [113], lo que indica que la morfología en forma de placa y la estructura en capas del precursor de HTLC se conservan en el catalizador calcinado.

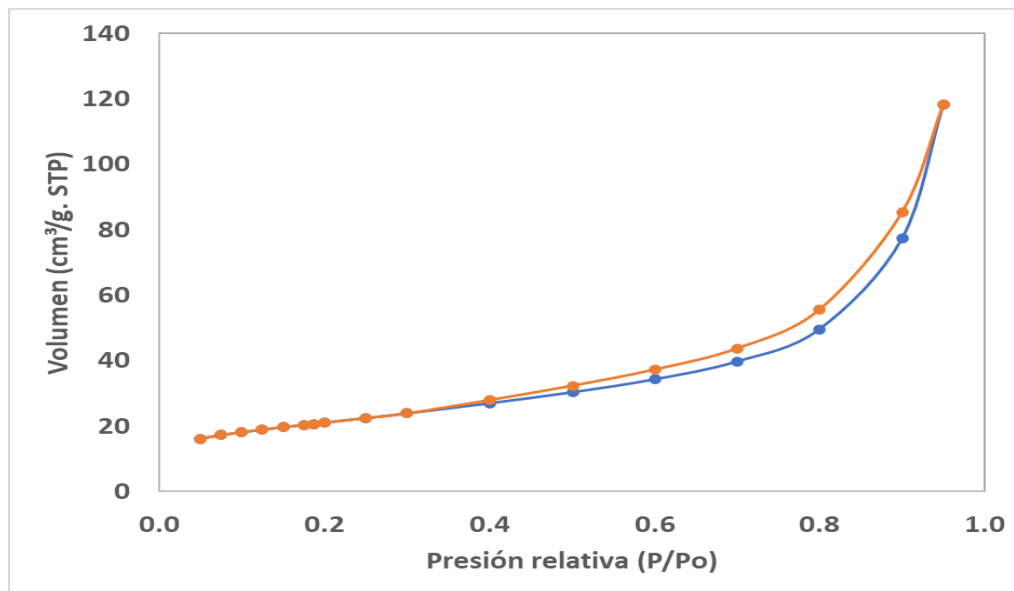


Figura 4.8. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para Hidrotalcita H-CZA (2:1:1) calcinada.

Las propiedades texturales de la hidrotalcita H-CZA (2:1:1) calcinada que se obtuvieron del análisis de adsorción-desorción N_2 muestran un área de superficie BET (S_{BET}) de 74,1338 m^2/g , un volumen total de poros de 0,182761 cm^3/g , a volumen de microporos 0,003882 cm^3/g y diámetro medio de los poros de 9,86 nm. Estos valores obtenidos son comparables con los reportados por otros autores [114].

4.2 Reacción:

En este apartado se analizará la conversión de CO_2 , es decir, cuanto reactivo se ha consumido en la reacción, independientemente de en qué se ha transformado, así como la selectividad, que se basa en la cantidad de producto deseado, frente a los demás productos obtenidos, esto se aplicara al metanol, al DME y al monóxido; este último es de interés puesto que el monóxido forma parte de la reducción a metanol y por tanto tiene valor añadido.

En la Tabla 4.1 se muestra los resultados obtenidos de conversión y selectividad de todos los catalizadores empleados en este trabajo de grado.

Tabla 4.1. Rendimiento catalítico para la hidrogenación de CO₂ de los diferentes catalizadores estudiados

Catalizadores	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		DME	MeOH	CO
H-CZA (2:1:1)	3,53	0,42	12,47	87,53
OM-CZA (2:4:1)	19,02	0,00	6,88	93,12
H-CFA (2:1:1)	6,78	7,66	5,86	79,11
SAPO-11 (12h)	2,54	0,00	10,63	89,37
SAPO-11 (18h)	3,59	3,87	19,14	80,86
SAPO-11 (24h)	1,89	0,00	14,52	85,48
Cu:Zn/SAPO-11 (18h)	10,31	0,00	3,59	96,41

4.2.1 Análisis de los resultados para los catalizadores tipo Hidrotalcitas y óxido mixto

En esta sección se realiza la comparación entre las dos hidrotalcitas H-CZA (2:1:1), H-CFA (2:1:1) empleadas y el óxido mixto, (OM-CZA) (2:4:1).

En lo referente a la conversión de CO₂ (XCO₂), se ve que el que más destaca es el OM-CZA (2:4:1) con un valor medio de 19,02%, la H-CFA (2:1:1) con un valor medio de 6,78%, mientras que la hidrotalcita H-CZA (2:1:1) presenta la más baja conversión de 3,53% en promedio, tal y como aparece en la Figura 4.9.

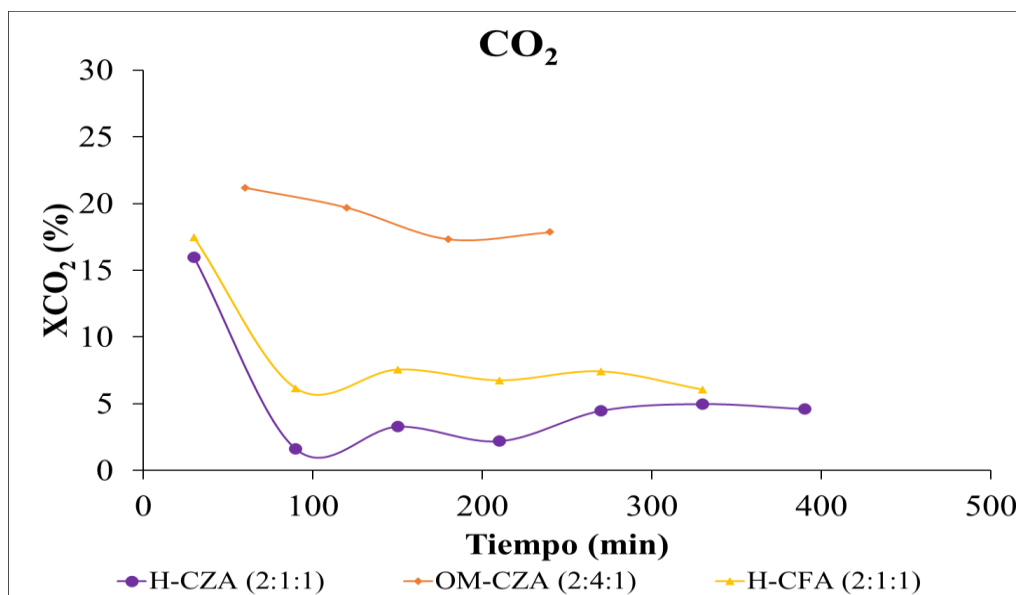


Figura 4.9. Comparación de los valores de conversión del dióxido de carbono, para los catalizadores tipo Hidrotalcitas y Óxido metálico empleados.

Analizando los datos obtenidos de selectividad (Se) a CO se distingue que prácticamente todos presentan valores altos, entre el 87 y el 93 %, siendo la que más destaca, el OM-CZA (2:4:1) con un valor medio de 93,12%, seguida de la H-CZA (2:1:1), tal y como se muestra en la Figura 4.10.

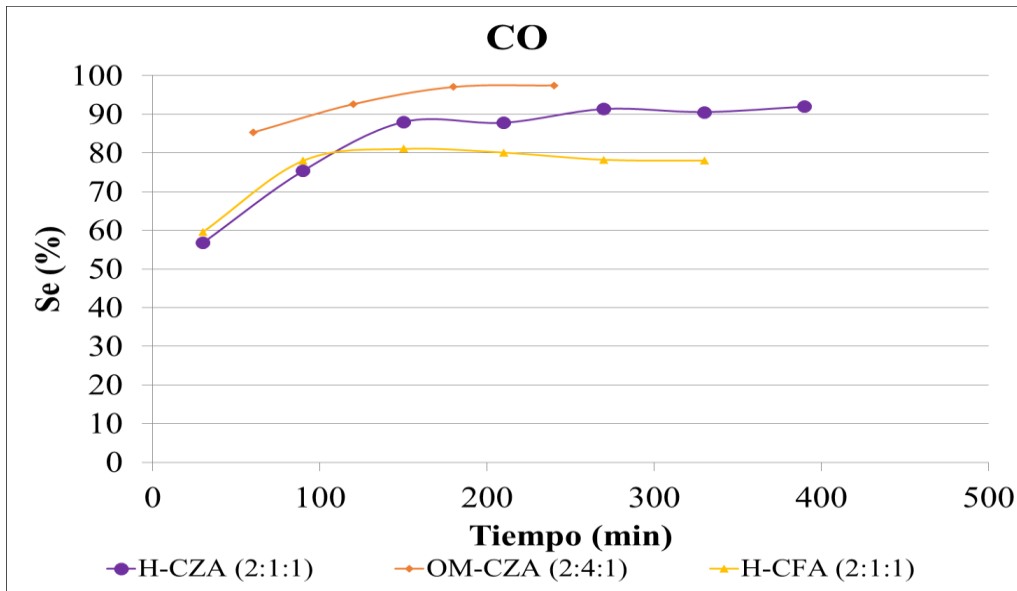


Figura 4.10. Comparación de la selectividad a CO para los catalizadores tipo Hidrotalcitas y Óxido metálico.

A continuación, se analizará la selectividad a DME, para ello se observa la Figura 4.11, donde podemos apreciar que los valores de selectividad obtenidos no son notables, pero la H-CFA (2:1:1) destaca sobre los demás con un valor medio de 7,66%, seguido de la H-CZA (2:1:1), que llega a presentar un valor de 0,42%.

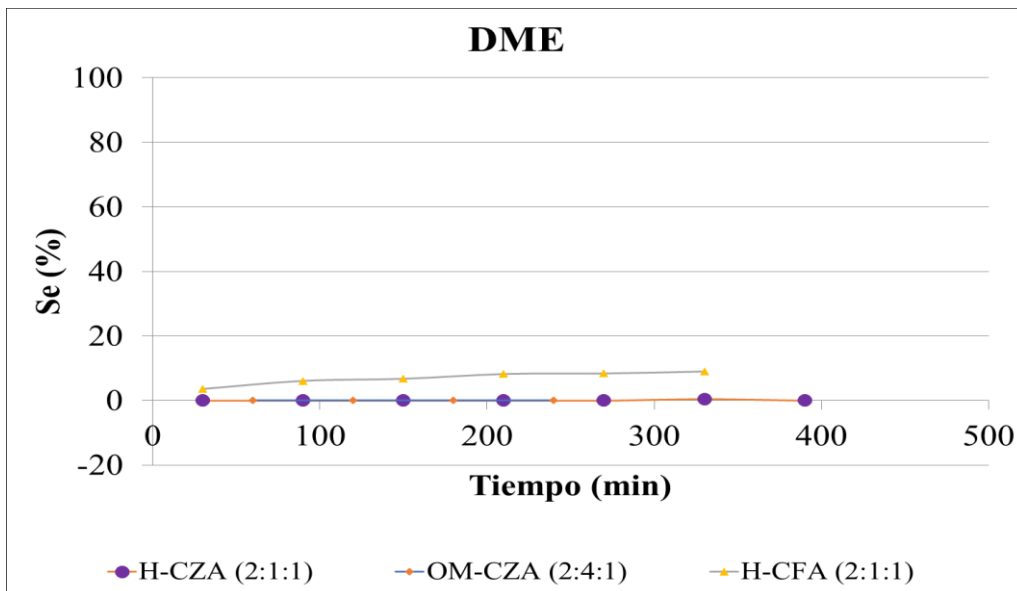


Figura 4.11. Comparación de la selectividad a DME para los catalizadores tipo Hidrotalcita y Óxido metálico.

En lo que concierne a la selectividad a metanol, los valores de las estructuras varían entre el 5,8 y el 12,5%, siendo la que más destaca la hidrotalcita H-CZA (2:1:1) con un valor medio de 12,47%, como se puede observar en la Figura 4.12.

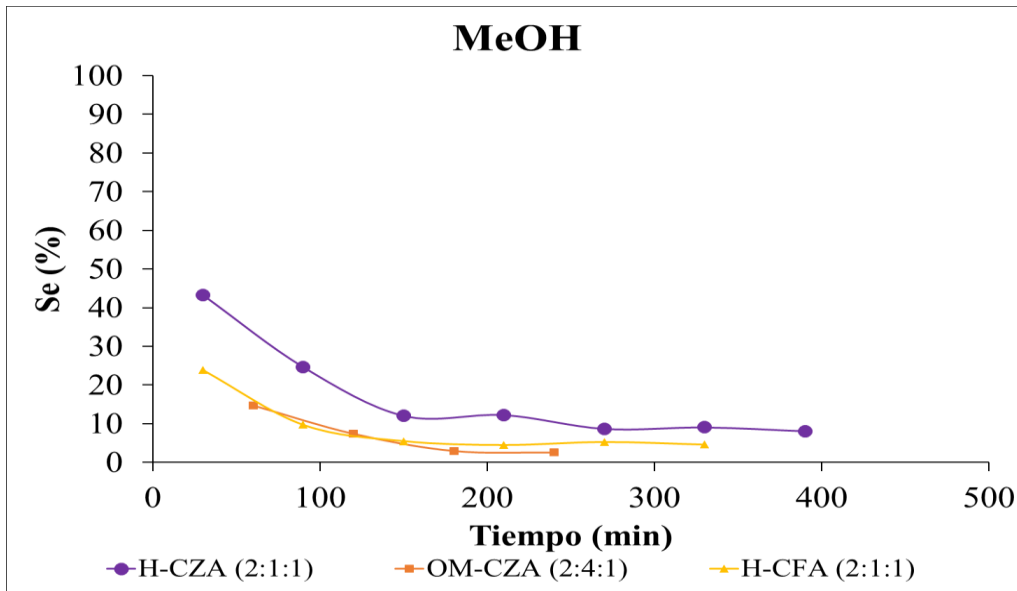


Figura 4.12. Comparación de la selectividad a MeOH para los catalizadores tipo Hidrotalcitas y Óxido metálico.

4.2.2 Análisis de los resultados para los catalizadores con estructura AEL (SAPO-11)

En esta sección se realiza una comparación de las zeolitas con estructura AEL (SAPO-11), con diferentes tiempos de cristalización. Donde se aprecia una mayor conversión (3,59%) es en el de 18 h de cristalización, tal y como aparece en la Figura 4.13, el cual tiene además mayores valores de selectividad a metanol (19,14%), como se aprecia en la Figura 4.14.

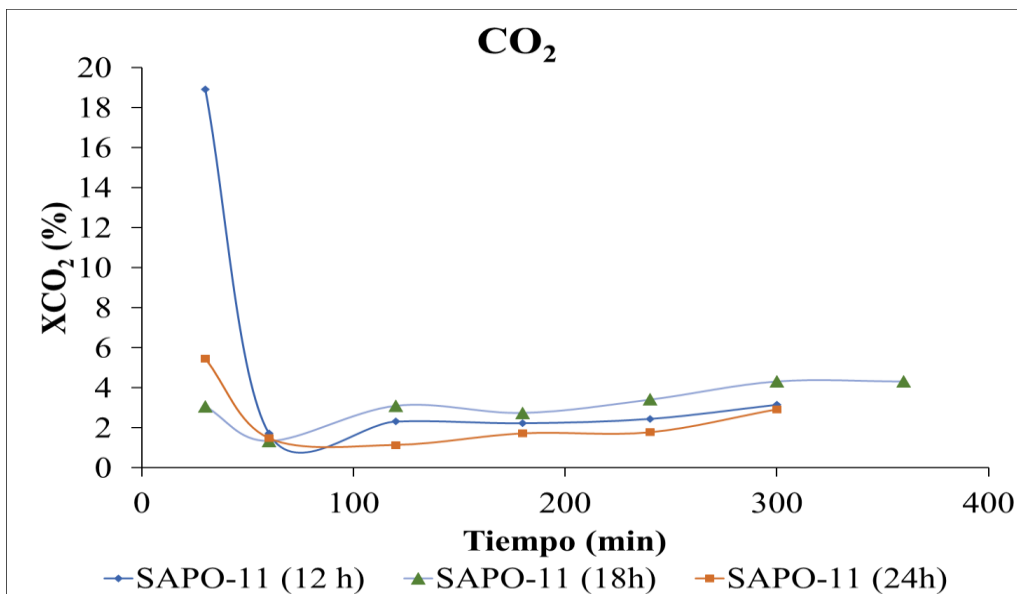


Figura 4.13. Comparación de la conversión de dióxido de carbono de los tres catalizadores tipo AEL sintetizados.

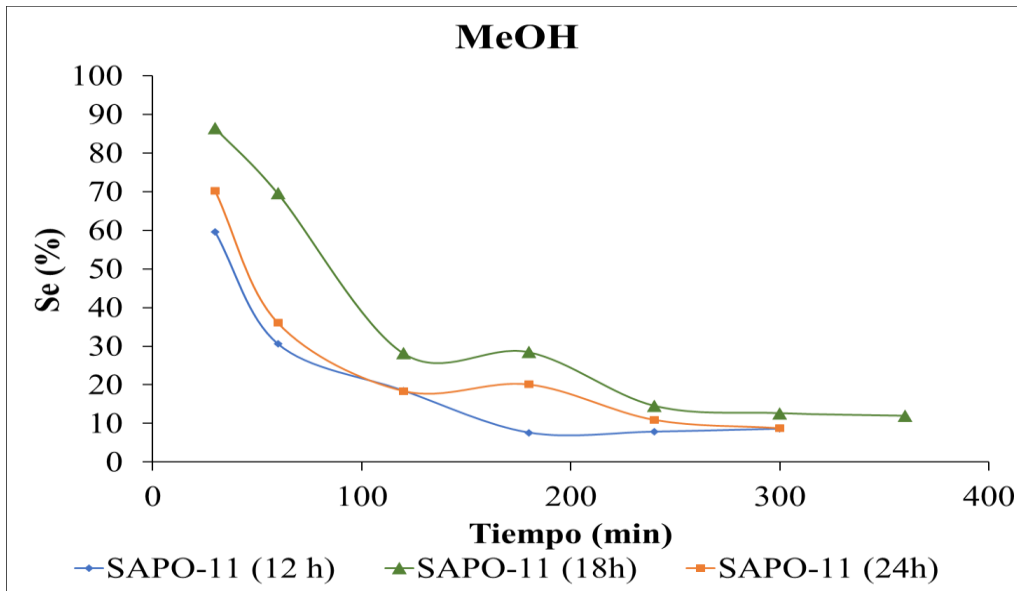


Figura 4.14. Comparación de la selectividad a MeOH de los tres catalizadores tipo AEL sintetizados.

De esta comparación, se extrajo la zeolita que mejores resultados obtuvo para realizar una mezcla incipiente con los metales Cu:Zn, al 15% en masa. Cabe destacar que en lo referente a selectividad hacia DME no se obtuvieron resultados relevantes, pero es la zeolita de 18 h de cristalización la que destaca con un valor de 3,7% de selectividad a DME al inicio de la reacción, aunque luego tiende a no formarse nuevamente este compuesto, como se aprecia en la Figura 4.15.

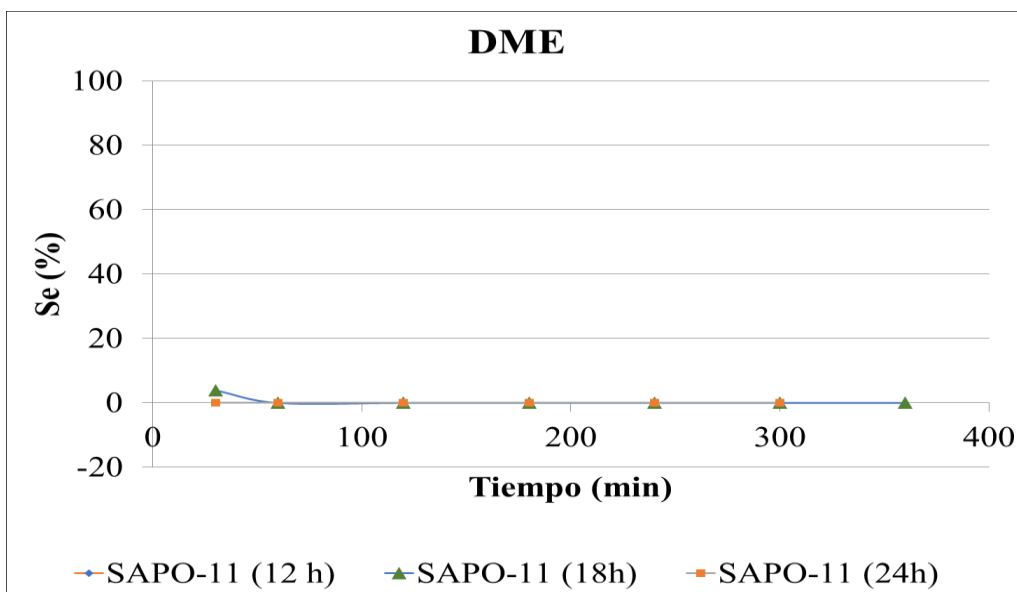


Figura 4.15. Comparación de la selectividad a DME de los tres catalizadores tipo AEL sintetizados.

4.2.3 Análisis comparativo de H-CZA (2:1:1), SAPO-11 (18h) y el catalizador bifuncional Cu:Zn/SAPO-11 (18h)

A partir de lo anteriormente mencionado, se realiza otra comparativa entre la hidrotalcita H-CZA, la zeolita SAPO-11 (18h) y el catalizador bifuncional cuyos metales incorporados fueron Cu:Zn en proporción (2:1). En la comparativa se aprecia una mayor conversión de CO_2 (10,31%), para el catalizador bifuncional como se refleja en la Figura 4.16.

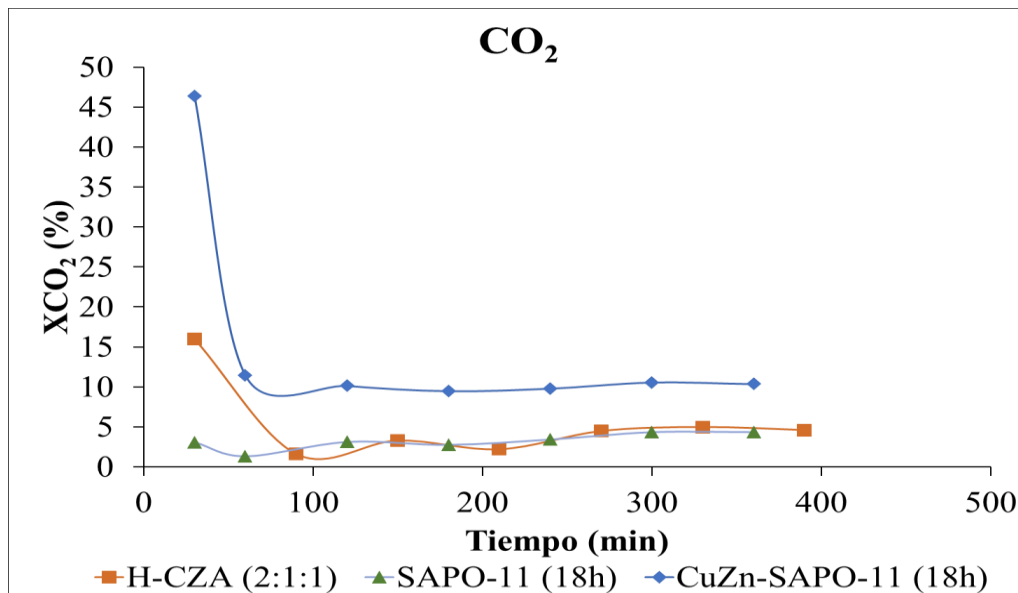


Figura 4.16. Comparación de la conversión de dióxido de carbono sobre los catalizadores H-CZA (2:1:1), SAPO-11 (18h) y Cu:Zn/SAPO-11 (18h).

En cuanto a la selectividad a monóxido el catalizador bifuncional presenta el mayor valor (96,41%), mientras que el SAPO-11 (18h) muestra el valor más bajo (80,86%), como se muestra en la Figura 4.17.

Por otra parte, la selectividad a metanol la cual pensábamos se incrementaría en el catalizador bifuncional se ve disminuida con respecto a la hidrotalcita H-CZA (2:1:1), y el SAPO-11 (18h), como se muestra en la Figura 4.18.

Para el caso del catalizador bifuncional no se observa la formación de DME durante el transcurso de la reacción, lo que nos hace pensar que la función ácida se ve impedida, o de alguna manera se desactiva muy rápidamente, con lo cual no le da tiempo al metanol que se forma a reaccionar y deshidratarse para formar el DME.

También hay que tener en cuenta que los catalizadores del tipo AEL, presentan selectividad de forma hacia los productos y del estado de transición, y esto también pudiera estar jugando un papel importante a la hora de difundir los productos de interior del catalizador.

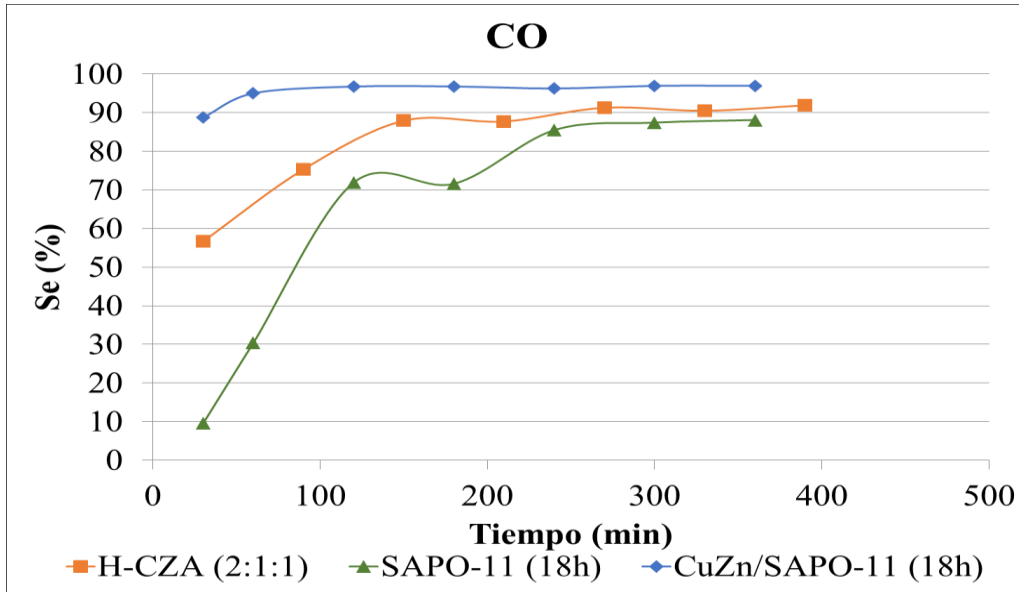


Figura 4.17. Comparación de la selectividad a CO sobre los catalizadores H-CZA (2:1:1), SAPO-11 (18h) y Cu:Zn/SAPO-11 (18h).

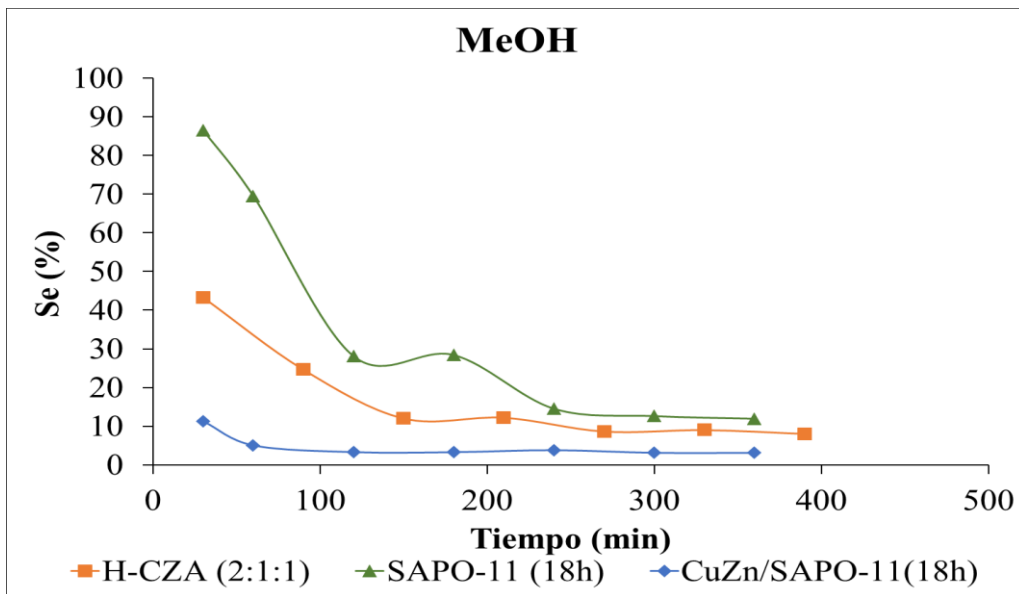


Figura 4.18. Comparación de la selectividad a MeOH sobre los catalizadores H-CZA (2:1:1), SAPO-11 (18h) y Cu:Zn/SAPO-11 (18h).

5 CONCLUSIONES.

A modo de conclusión podemos decir que se esperaban mejores resultados de selectividad a metanol e incluso que se formase DME en el ensayo con el catalizador bifuncional, respecto a los otros catalizadores, por lo que es probable que el anclaje de los metales en la estructura zeolítica no fuese la adecuada o que la proporción de los metales con respecto a la zeolita, de un 15 %, fuese muy baja.

Por último mencionar que un buen objeto de estudio sería comprobar cómo afectaría una mayor proporción de los metales a la zeolita y también la introducción de la combinación de metales Cu:Fe en el SAPO-11, que tal y como se menciona anteriormente la H-CFA, presenta selectividad a DME y a metano.

6 REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS

1. Concejo Europeo, EUCO 169/14, NOTA DE TRANSMISION. Bruselas, 24 de octubre de 2014 (OR. en)
2. Asociación de Empresas de Energía Renovables (APPA), Estudio del Impacto Macroeconómico de las Energías Renovables en España, 2018
3. Benavides Ballesteros, H. O., León Aristizábal, G. E.S., Información técnica sobre Gases de Efecto Invernadero y El Cambio Climático, Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales – ADEAM – Subdirección de Meteorología, 2007.
4. H. De Conik, S.M. Benson, Carbon dioxide capture and storage: Issues and prospects. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 2014, 39, 243–270. [CrossRef].
5. O. M. Irene, C. R. Ricardo, Análisis de sistemas de captura de CO₂ y de conversión a Syngas en sistemas integrados para ciclo combinado. 2013. [En línea]. Available: <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/5463/fichero/pfc.pdf>
6. Naims Henriette, Economics of carbon dioxide capture and utilization—a supply and demand perspective, *Environ Sci Pollut Res.* 2016, 23, 22226–22241
7. G.A. Olah, Beyond oil and gas: The methanol economy. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2636–2639. [CrossRef] [PubMed].
8. P. Naik, V. Bui, T. Ryu, J. Miller, W. Zmierczak, Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 183-190.
9. Garoña, R., Síntesis de Dimetiléter en una Etapa. Diseño del Catalizador Bifuncional, Condiciones de Operación y Modelado Cinético, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao (2006).
10. M. Hirano, T. Yasutake, K. Kuroda, Dimethyl ether synthesis from carbon dioxide by catalytic hydrogenation. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2004, 197-203.
11. J. Ereña, R. Garoña, J.M. Arandes, A.T. Aguayo, J. Bilbao, Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al₂O₃/NaHZSM-5 bifunctional catalyst, *Catal. Today*, 2005, 107-08, 467-473.
12. A. Sofianos, M. Scurrall, Conversion of synthesis gas to DME over bifunctional catalytic systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 2372-2378.
13. J. Tao, C. Liu, M. Rao, C. Yao, G. Fan, A novel synthesis of diesel fuel additives from DME using dielectric barrier discharges. *Fuel Processing Technology*, 2001, 143-152.
14. I. Sierra, J. Ereña, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, M. Olazar, J. Bilbao, Co-feeding water to attenuate deactivation of the catalyst metallic function (CuO-ZnO-Al₂O₃) by coke in the direct synthesis of dimethyl ether, *Appl. Catal. B*, 2011, 106, 167-173.
15. International DME Association, DME: 21st Century Energy, [En línea]. Available: http://www.icatconf.com/Sunumlar/SESSION1/4_Jean%20Alain%20Taupy.pdf. [Último acceso: 16 Julio 2015].
16. European Technology and Innovation Platform, [En Línea] <https://www.etipbioenergy.eu/value-chains/products-end-use/products/biodme>. [Último acceso: 14 de julio 2021]
17. Internation DME Association, [En línea]. Available: <https://www.aboutdme.org>. [Último acceso: 14 Julio 2015]
18. T. Fleisch, C. McCarthy, A. Basu, C. Udovich, S.E. Mikkelsen, J. McCandless, A New Clean Diesel Technology: Demonstration of ULEV Emissions on a Navistar Diesel Engine Fueled with Dimethyl Ether, *Journal of Fuels & Lubricants*, 1995 104(4), 42-53.
19. T.H. Fleisch, A. Basu, M.J. Gradassi, J.G. Masin, Dimethyl ether: A fuel for the 21st century, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, 107, 117-125.
20. M.A. Peña, J.P. Gomez, J.L.G. Fierro, New catalytic routes for syngas and hydrogen production, *Appl. Catal. A: General*, 1996, 144, 7-57.

21. G.A. Olah, A. Goepfert, G.K.S. Prakash, Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons, *J. Org. Chem.*, 2009, 74, 487-498.
22. G. Genti, E.A. Quadrelli, S. Perathoner, Catalysis for CO₂ conversion: A key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries, *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 1711-1731.
23. T. Hanaoka, Y. Liu, K. Matsunaga, T. Miyazawa, S. Hirata, K. Sakanishi, Bench-scale production of liquid fuel from Woody biomass via gasification, 2010, 859-865.
24. T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel, *J. Power Sources*, 2006, 156, 497-511.
25. C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review, *Fuel*, 2008, 87, 1014-1030.
26. D.A. Good, J.S. Francisco, Atmospheric chemistry of alternative fuels and alternative chlorofluorocarbons, *Chem. Rev.*, 2003, 103, 4999-5023.
27. J. Song, Z. Huang, X.Q. Qiao, W.L. Wang, Performance of a controllable premixed combustion engine fueled with dimethyl ether, *Energy Convers. Manage*, 2004, 45, 2223-2232.
28. L. Wang, D. Fang, X. Huang, S. Xhang, Y. Qi, Z. Liu, Influence of reaction conditions on methanol synthesis and WGS reaction in the syngas-to-DME process, *J. Natural Gas Chem.*, 2006, 15, 38-44.
29. L. Wang, C. Weller, D. Jones, M. Hanna, Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production, *Biomass Bioenergy*, 2008, 32, 573-581.
30. J. L. G. Wade, *Química Orgánica*, Quinta ed., Pearson Prentice Hall, 2004.
31. D. Delmás, P. Muñoz y J. Lizardo, «Síntesis de ZSM-5 para uso catalítico y caracterización por DRX y FTIR,» *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 2009, 12(2), 49-53.
32. Y. Sang, H. Liu, S. He, H. Li, Q. Jiao, Q. Wu y K. Sun, Catalytic performance of hierarchical HZSM5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether, *Journal of Energy Chemistry*, 2013, 22, 769-777.
33. Q. Tang, H. Xu, Y. Zheng, J. Wang, H. Li y J. Zhang, Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro-mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves, *Applied Catalysis A: General*, 2012, 36-42.
34. JC Fan, W Huang, SJ Wu, *Chin J Catal (Cuihua Xuebao)*, 2011, 32(1), 139
35. SD Kim, SC Baek, YJ Lee, KW Jun, MJ Kim, IS Yoo, Effect of γ -alumina content on catalytic performance of modified ZSM-5 for dehydration of crude methanol to dimethyl ether, *Appl Catal A*, 2006, 309(1), 139-143.
36. F. Raloof, M. Taghizadeh, A. Eliassi, F. Yaripour., Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over gamma-alumina, *Fuel*, 2008, 87(13-14), 2967-2971.
37. R.K. Ahmad, R. Mehran, Y. Fereydoon, Preparation of nanocrystalline γ -Al₂O₃ catalyst using different procedures for methanol dehydration to dimethyl ether, *J Nat Gas Chem*, 2011, 20(3), 334-338.
38. R.F. Nie, J.H. Wang, J.H. Fei, Z.Y. Hou, X.M. Zheng, *Chin J Catal (Cuihua Xuebao)*, 2011, 32(2), 379
39. M.T. Xu, J.H. Lunsford, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya, Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts, *Appl Catal A*, 1997, 149(2), 289-301.
40. W.L. Dai, W.B. Kong, G.J. Wu, N. Li, L.D. Li, N.J. Guan, Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over aluminophosphate and silico-aluminophosphate molecular sieves, *Catal Commun*, 2011, 12(6), 535-538.

41. J.L Tao, K.W. Jun, K.W. Lee, Co-production of dimethyl ether and methanol from CO₂ hydrogenation: development of a stable hybrid catalyst, *Appl Organomet Chem*, 2001, 15(2), 105-108.
42. N. Khandan, M. Kazemeini, M. Aghaziarati, Determining an optimum catalyst for liquid-phase dehydration of methanol to dimethyl ether, *Appl Catal A*, 2008, 349(1-2), 6-12.
43. J.M. Campelo, F. Lafont, J.M. Marinas, M Ojeda, Studies of catalyst deactivation in methanol conversion with high, medium and small pore silicoaluminophosphates, *Appl Catal A*, 2000, 192(1), 85.
44. J.H. Fei, Z.Y Hou, B. Zhu, H. Lou, X.M. Zheng, Synthesis of dimethyl ether (DME) on modified HY zeolite and modified HY zeolite-supported Cu–Mn–Zn catalysts, *Appl Catal A*, 2006, 304(1), 49-54.
45. K.W. Jun, H.S. Lee, H.S. Roh, S.E. Park, Highly Water-Enhanced H-ZSM-5 Catalysts for Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether, *Bull Korean Chem Soc*, 2003, 24(1), 106-108.
46. H.S. Roh, K.W. Jun, J.W. Kim, V. Vishwanathan, Superior dehydration of CH₃OH over double layer bed of solid acid catalysts - A novel approach for dimethyl ether (DME) synthesis, *Chem Lett*, 2004, 33(5), 598-599.
47. S.P. Naik, V. Bui, T. Ryu, J.D. Miller, W Zmierczak, Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst, *Appl Catal A*, 2010, 381(1–2), 183-190.
48. T. Jin, Y.K. Hwang, D.Y. Hong, S.H. Jhung, J.S. Hwang, S.E. Park, Y.H. Kim, J.S. Chang, Microwave synthesis, characterization and catalytic properties of titanium-incorporated ZSM-5 zeolite, *Res Chem Intermed*, 2007, 33(6), 501-512.
49. Y.J. Lee, J.M. Kim, J.W. Bae, C.H Shin, K.W. Jun, Phosphorus induced hydrothermal stability and enhanced catalytic activity of ZSM-5 in methanol to DME conversion, *Fuel*, 2009, 88(10), 1915-1921.
50. M.S. Holm, E. Taarning, K. Egeblad, CH Christensen, Catalysis with hierarchical zeolites, *Catal Today*, 2011, 168(1), 3-16.
51. J.J. Zheng, J.H. Ma, Y. Wang, Y.D. Bai, X.W. Zhang, R.F. Li, Synthesis and Catalytic Property of a Zeolite Composite for Preparation of Dimethyl Ether from Methanol Dehydration, *Catal Lett*, 2009, 130(3–4), 672-678.
52. Q. Tang, H. Xu, Y.Y. Zheng, J.F. Wang, H.S. Li, J. Zhang, Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro–mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves, *Appl Catal A*, 2012, 413–414, 36-42.
53. Robert H. Perry, Don W. Green James, O. Maloney - Perry Manual del Ingeniero Químico 6ª edición Tomo 1 Sección 4 Pagina 13
54. SCIENCING, [En Línea] <https://sciencing.com/different-types-enzymes-4968363.html> [Ultimo acceso: 14 de julio 2021]
55. L. Carballo Suárez, Introducción a la catálisis heterogénea. [en línea] Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería, 2002 ISBN ISBN: 9587012070. [Fecha consulta: 01 de julio 2021].
56. Perry manual del ingeniero químico 7ª edición volumen 4 capítulo 23 página 36 [55])
57. A. Rapeyko, Materiales Metalorgánicos estructurados (MOFs) y óxidos metálicos como catalizadores heterogéneos para la obtención de compuestos de química fina y valorización de biomasa, Tesis doctoral, Universitat Politècnica de València, (2017), [En línea]: <https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/90473>
58. M. Jobbágy, Síntesis, caracterización y propiedades de hidróxidos dobles laminares, Tesis Doctoral, Buenos Aires: Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales- Universidad de Buenos Aires, 2003.

59. C. Sánchez Jiménez y G.G. Carbajal Arízaga, Sistema de síntesis de hidróxidos bodles laminares con nitrato para reducir contaminación con carbonato y monitoreo de intercambio de nitrato interlaminar, *Avances en Química*, 2016, 11(1), 11-16.
60. M.A. Ocaña Zarceño, Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: Aplicación en catálisis básica, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2005.
61. C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Gheho, 2006. LAYERED DOUBLE HYDROXIDES, In: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, (Eds.), *Handbook of Clay Science, Development in Clay Science*.
62. S. Mandal, S. Tripathy, T. Padhi, M. K. Sahu, R. K. Patel, Removal efficiency of fluoride by novel Mg-Cr-Cl layered double hydroxide by batch process from water, *J. Environ Sci.* 2013, 25, 993-1000.
63. K-H. Goh, T-T. Lim, Z. Dong, *Water Res. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review*, 2008, 42(6-7), 1343-1368
64. S. Miyata, T. Kumura, *Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. Chem.Letters*, 1973, 2(8), 843-848.
65. R. Otero, J.M. Fernandez, M.A. Ulibarri, R. Celis, F. Bruna, Adsorption of non-ionic pesticide S-Metolachlor on layered double hydroxides intercalated with dodecylsulfate and tetradecanedioate anions, *Appl. Clay Sci.* 2012, 65–66, 72–79.
66. I. Pavlovic, M.R. Pérez, C. Barriga, M.A. Ulibarri, Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2, 3-dimercaptosuccinate, *Appl. Clay Sci.* 2009, 43(1), 125–129
67. O.C. Wilson, T. Olorunyolemi, A. Jaworski, L. Borum, D. Young, A. Siriwat, E. Dickens, C. Oriakhi, M. Lerner, *Surface and interfacial properties of polymer-intercalated layered double hydroxide nanocomposites*, *Appl. Clay Sci.* 1999, 15(1-2), 265–279.
68. F. Machado, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Capítulo I, Pág. 1. Ediciones Técnicas Intevep. Caracas, 1993
69. C. M. López, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Capítulo V, Pág. 87. Ediciones Técnicas Intevep. Caracas, 1993.
70. Catalytic, Inc. Nonalumisilicate Molecular Sieves, Multident Study Number 4192 M.S. Catalytic Studies Division: Mountain View, C.A (1992).
71. E.M. Flanigen, R.L. Patton, ST. Wilson, *Structural, Synthetic and Physicochemical Concepts in Aluminophosphate-Based Molecular Sieves. Studies in Surface Science and Catalysis.* 1988, 37,13-27.
72. S. Batmanian, D. M. Clark, J. Dwyer, A. Hinchcliffe, A. G. Ashton, F. R. Fitch, F. Machado, *Acidity in Zeolites, Studies in Surface Science and Catalysis*, 1985, 20, 101-109.
73. F. Machado. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Ediciones Técnicas Intevep. Caracas, 1998.
74. G. Gianneto. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo". Ediciones Técnicas Intevep, Caracas, 1993.
75. S.T. Wilson, B. *Synthesis of Alpo, -Based Molecular Sieves4, Studies in Surface Science and Catalysis*, 1991, 58, 137-151.
76. M. David, *Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalysts, Industrie & Engineering Chemical Production R & D.* 1991, 30, 8, 1675–1683.
77. M. Mertens, J. Martens, P. Grobet and P. Jacobs, *Effects of substitution in SAPO-n Frameworks on their Properties as Acid Catalysts.* In: Barthomeuf D., Derouane E.G., Hölderich W. (eds) *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves.* NATO ASI Series (Series B: Physics), 1990, 221, 1-52.
78. D Barthomeuf, *Topological model for the compared acidity of SAPOs and SiAl zeolites, Zeolities*, 1994, 14(6), 394-401.

79. D. Arias, I. Campos, D. Escalante, J. Goldwasser, C. M. López, F.J. Machado, B. Méndez, D. Moronta, M. Pinto, V. Sazo, M.M. Ramirez de Agudelo, On the nature of acid sites in substituted aluminophosphate molecular sieves with the AEL topology, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997, 122(2-3), 175-186.
80. C. M. López, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Ediciones Técnicas Intevep. Caracas, 1998.
81. Moradi, G. R., Nosrati, S., Yaripor, F. Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas. *Catal. Commun.*, 2007, 8, 598-606.
82. Sun, J., Yang, G., Yoneyama, Y., Tsubaki, N. Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis. *ACS Catal.*, 2014, 4, 3346-3356.
83. Li, Z., Li, J., Dai, M., Liu, Y., Han, D., Wu, J. The effect of preparation method of the Cu-La₂O₃-ZrO₂/γ-Al₂O₃ hybrid catalysts on one-step synthesis of dimethyl ether from syngas. *Fuel*, 2014, 121, 173-177.
84. Kim, J. H., Park, M. J., Kim, S. J., Joo, O. S., Jung, K. D. DME synthesis from synthesis gas on the admixed catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5. *Appl. Catal. A Gen.*, 2004, 264, 37-41.
85. Ereña, J., Sierra, I., Olazar, M., Gayubo, A. G., Aguayo, A. T. Deactivation of a CuO - ZnO - Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst in the synthesis of dimethyl ether. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 2238-2247.
86. García-Trenco, A., Martínez, A. Direct synthesis of DME from syngas on hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalysts: new insights into the role of zeolite acidity. *Appl. Catal. A Gen.*, 2012, 411-412, 170-179.
87. Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A. T., Arandes, J. M., Bilbao, J. Regeneration of CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst in the direct synthesis of dimethyl ether. *Appl. Catal. B Environ.*, 2010, 94, 108-116.
88. Ateka, A., Pérez-Uriarte, P., Sánchez-Contador, M., Ereña, J., Aguayo, A. T., Bilbao, J. Direct synthesis of dimethyl ether from syngas on CuOZnOMnO/SAPO-18 bifunctional catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, 41, 18015-18026.
89. Sánchez-Contador, M., Diseño y comportamiento de un catalizador core-shell en la síntesis directa de dimetil éter con valorización de CO₂, Tesis Doctoral del departamento de Ingeniería Química de la facultad de ciencia y tecnología de la Universidad del País Vasco., 2007., Documento On-Line: <https://core.ac.uk/download/pdf/154232682.pdf>
90. Moussa Martí, S., Desarrollo de catalizadores bifuncionales basados en Ni disperso en aluminosilicatos porosos ácidos para la oligomerización heterogénea de etileno, Tesis doctoral. Universitat Politècnica de València. (2020), Documento On-line: <https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/149397>
91. Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl. Catal. A Gen.*, 2001, 212, 17-60.
92. Ateka, A., Pérez-Uriarte, P., Sierra, I., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A. T. Regenerability of the CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 catalyst used in the synthesis of dimethyl ether in a single step. *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2016, 119(2), 655-670.
93. Zhou, X., Su, T., Jiang, Y., Qin, Z., Ji, H., Guo, Z. CuO-Fe₂O₃-CeO₂/HZSM-5 bifunctional catalyst hydrogenated CO₂ for enhanced dimethyl ether synthesis. *Chem. Eng. Sci.*, 2016, 153, 10-20 (2016).
94. Asthana, S., Samanta, C., Bhaumik, A., Banerjee, B., Voolapalli, R. K., Saha, B. Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over Cu-based catalysts: Enhanced selectivity in the presence of MgO. *J. Catal.*, 2016, 334, 89-101.

95. García-Trenco, A., Vidal-Moya, A., Martínez, A. Study of the interaction between components in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas-to-DME reaction. *Catal. Today*, 2012, 179(1), 43-51.
96. Corma, A., Fornés, V., Guil, J.M., Pergher, S., Maesen, T.L.M., Buglass, J.G., *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000. 38(2-3), 301-309.
97. Ahmad, R., Arnold, U., Deutsch, D., Döring, M., Sauer, J. Passivation and reactivation of catalyst systems for the single step synthesis of dimethyl ether from CO-rich synthesis gas. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2016, 422, 207-215.
98. Curia, M.V., Gambaro, L.A., Sambeth, J.E., *Estudio Físicoquímico y Catalítico del Sistema Mn-O-V.*, Tesis Doctoral del departamento de Química., Universidad de la Plata., 2010.
99. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309.
100. Gregg, S.J., Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: Academic Press, 2ed., 1982.
101. Skoog, D.A., West, D.M. *Análisis Instrumental*. Madrid: Mc Graw Hill, 2001.
102. Ocsachoque, M.A., Gonzalez, M.G., *Desarrollo de Catalizadores Metálicos para la Obtención de gas de Síntesis.*, Tesis Doctoral del Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, Dr. J. Ronco., Universidad de la Plata., 2012.
103. *TECNICAS DE ANALISIS Y CARACTERIZACION DE MATERIALES.*, CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS. 2ª edición, capítulo 13, sección 13.3, página 556
104. Fierro, G., Lo Jacono, M., Inversj, M., Porta, P., Cioci, F., Lavecchia, R. Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction. *Appl. Catal., A*, 1996, 137, 327-348.
105. Rives V, Kannan S. Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu²⁺, Ni²⁺ and Al³⁺. *J Mater Chem*. 2000; 10:489-95.
106. Kowalik P, Konkol M, Kondracka M, Próchniak W, Bicki R, Wiercioch P. Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor—In situ XRD studies. *Appl Catal A*. 2013; 464-465:339-47.
107. Allmann R. The crystal structure of pyroaurite. *Acta Crystallogr A*. 1968; B24, 972-7.
108. Kang SH, Bae JW, Sai Prasad PS, Oh JH, Jun KW, Song SL, Min KS. Influence of Ga addition on the methanol synthesis activity of Cu/ZnO catalyst in the presence and absence of alumina. *J Ind Eng Chem*, 2009; 15, 665-669.
109. Bae JW, Kang SH, Dhar GM, Jun KW. Effect of Al₂O₃ content on the adsorptive properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ for removal of odorant sulfur compounds. *Int J Hydrogen Energy*. 2009; 34(20), 8733-8740.
110. [8] Nora A Comelli, María L Ruiz, Nora A Merino, Ileana D Lick, E Rodriguez-Castellon, A Jimenez-Lopez, and Marta I Ponzi. Preparation and characterisation of calcined Mg/Al hydrotalcites impregnated with alkaline nitrate and their activities in the combustion of particulate matter. *Applied Clay Science*, 80:426-432, 2013.
111. [9] S Velu, V Ramkumar, A Narayanan, and CS Swamy. Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc-aluminium hydrotalcite-like compounds. *Journal of Materials Science*, 32(4):957-964, 1997.
112. [10] RV Prikhod'ko, MV Sychev, IM Astrelin, K Erdmann, A Mangel, and RA Van Santen. Synthesis and structural transformations of hydrotalcite-like materials MgAl and Zn-Al. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74(10):1621-1626, 2001.
113. Reichle WT, Kang SY, Everhardt DS. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. *J Catal* 1986; 101(2), 352-9.

114. Pasupulety N, Al-Zahrani AA, Daous MA, Podila S, Driss H. A study on highly active Cu-Zn-Al-K catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021; 14(2), 102951; 1-10.