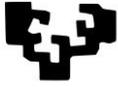
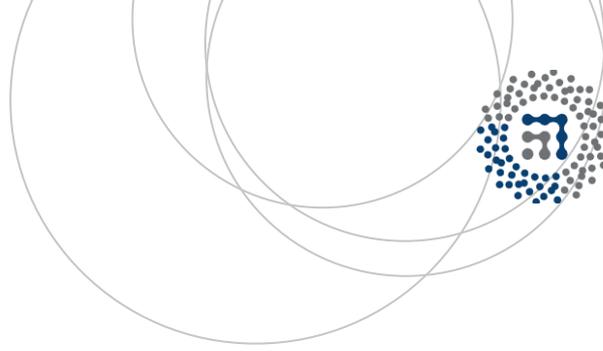


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Innovaciones en el desarrollo del catalizador para la captura de CO₂ en la síntesis de DME

Autor:

Mikel Fernández Herrero

Director:

Andrés Tomás Aguayo Urquijo

© 2016, Mikel Fernández Herrero

Leioa, 27 de Junio de 2016

ÍNDICE

1. OBJETIVOS.....	1
2. INTRODUCCIÓN	2
2.1 DME.	2
2.1.1. Propiedades del DME.	2
2.1.2. Interés del DME.....	3
2.2 SÍNTESIS DE DME.....	5
2.2.1 Síntesis directa de DME.....	5
2.2.2 Catalizador convencional vs encapsulado “core-shell”	7
3. EXPERIMENTAL	8
3.1 EQUIPO DE REACCIÓN Y SISTEMA DE CONTROL.....	8
3.1.1 Equipo de reacción.....	8
3.1.2 Sistema de Control.....	10
3.2 ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE REACCIÓN	11
3.3 ÍNDICES DE REACCIÓN.....	13
3.4 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	14
3.4.1 Síntesis de la función metálica.....	14
3.4.2 Síntesis de la función ácida.....	17
3.4.3 Síntesis del catalizador bifuncional	20
3.4.4 Nomenclatura.....	21
3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	22
3.5.1 Propiedades físicas y morfológicas.....	22
3.5.2 Propiedades químicas y estructurales	22
3.5.3 Propiedades metálicas.....	23
3.5.4 Propiedades ácidas	24
4. RESULTADOS	26
4.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES FRESCOS.....	26
4.1.1 Propiedades físicas y morfológicas.....	26
4.1.2 Propiedades químicas y estructurales	29
4.1.3 Propiedades metálicas.....	31
4.1.4 Propiedades ácidas	33
4.2 SELECCIÓN DE LA FUNCIÓN METÁLICA	36
4.3 SELECCIÓN DE LA FUNCIÓN ÁCIDA	37

4.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN.....	39
4.5 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN EN LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES	40
4.5.1 Efecto de la temperatura de calcinación en los catalizadores core-shell	40
4.5.2 Efecto de la relación másica entre las funciones del catalizador	41
4.6 COMPARATIVA ENTRE CATALIZADORES CON ESTRUCTURA DE MEZCLA FÍSICA FRENTE AL CORE-SHELL.....	43
5. RESUMEN.....	46
6. CONCLUSIONES	47
7. NOMENCLATURA	49
8. BIBLIOGRAFIA.....	51

1. OBJETIVOS

Este Trabajo de Fin de Grado esta englobado dentro de un proyecto de investigación cuyo objetivo general es la valorización de CO₂ a través de la síntesis directa de dimetil éter. Por ello este trabajo se ha centrado en el desarrollo de un catalizador para potenciar la transformación de CO₂ en DME. Con el fin de obtener dicho catalizador se han fijado los siguientes objetivos secundarios:

- Mejora de la función metálica para la transformación de CO₂ a metanol.
- Mejora de la función ácida para la transformación de MeOH a DME con alta inhibición de parafinas.
- Desarrollo de un catalizador encapsulado (“core-shell”) con alta selectividad hacia DME empleando una alimentación con alto contenido en CO₂.

Para la obtención de cada uno de los objetivos anteriormente descritos es necesario el desarrollo de las siguientes etapas:

- Establecimiento de un protocolo de síntesis.
- Caracterización de los catalizadores sintetizados.
- Evaluación cinética de los diferentes catalizadores.
- Discriminación de los catalizadores bajo el criterio de actividad y selectividad hacia los productos de interés.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 DME.

El importante incremento de la población mundial y su demanda para unos niveles de vida más altos, suponen que los recursos energéticos son consumidos a una velocidad cada vez mayor planteando grandes desafíos en la industria. Actualmente, la mayor parte de los recursos energéticos que consumimos provienen de combustibles fósiles, lo que nos lleva a una situación insostenible debido a la escasez de los mismos y a un continuo deterioro de la calidad ambiental que nos rodea. Por estos motivos, se ha convertido en una tarea importante el desarrollo de alternativas limpias a partir de recursos energéticos con el fin de encontrar una sostenibilidad energética y ambiental que permita, a su vez, conseguir una estabilidad económica.

El dimetil éter (DME) se postula como una alternativa a los combustibles convencionales de origen fósil ya que puede obtenerse a partir de fuentes alternativas al petróleo como gas natural, carbón, residuos (como plásticos o neumáticos usados) o biomasa (Azizi y cols., 2014).

2.1.1. Propiedades del DME.

El DME es el éter más sencillo con una baja relación Carbono Hidrógeno (C:H) cuya fórmula química es $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ y con la estructura química que se muestra en la Figura 1.

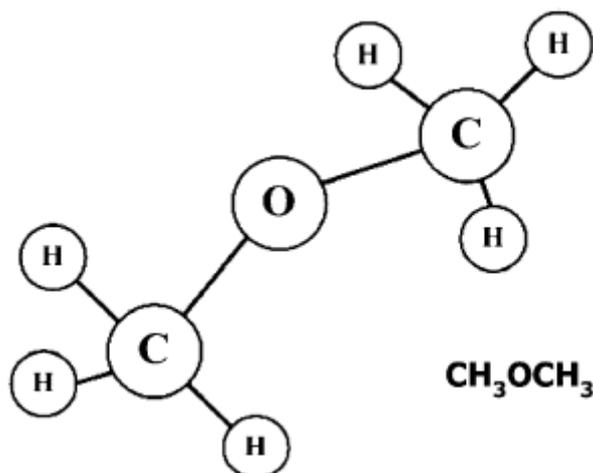


Figura 1.- Estructura química del Dimetil éter, CH_3OCH_3 .

En condiciones atmosféricas estándares (1 atm y 298 K) se encuentra en estado gaseoso, condensando a fase líquida cuando se presuriza por encima de 5 atm. La densidad del DME en estado gaseoso es mayor que la del aire, en cambio, en estado líquido su densidad es dos tercios la del agua. Tiene una presión parcial similar a la de los gases licuados del petróleo (LPG) y requiere de las mismas precauciones para su manipulación y almacenamiento. Debido a su incompatibilidad con la mayoría de los elastómeros a causa de su corrosividad, se ha de tener extrema precaución a la hora de seleccionar materiales con los que esté en contacto para prevenir su deterioro después de una exposición prolongada. El sellado de los recipientes que contienen DME, por ejemplo, se puede lograr con materiales tales como el politetrafluoroetileno (PTFE).

No causa ningún efecto negativo en la salud, siendo inodoro a bajas fracciones molares y en altas concentraciones (> 10% en vol.) tiene ligeros efectos narcóticos después de una larga

exposición y esta puede ser reconocida por el olor. El DME arde con una llama azul visible (característica de seguridad importante) en un amplio intervalo de relación de aire-combustible, similar a la del gas natural (Semelsberger y cols., 2006).

Sin embargo, el funcionamiento del sistema de combustión DME necesita la adopción de procedimientos rigurosos para que la operación de combustión sea segura debido a los anchos límites de inflamabilidad.

En la Tabla 1 se resumen las propiedades tanto del diésel como del DME.

Tabla 1.- Propiedades clave del dimetil éter y diésel (Arcoumanis y cols., 2008).

Propiedad	Unidad	DME	Diésel
Estructura Química		CH ₃ -O-CH ₃	-
Peso Molecular	g/mol	46	170
Contenido de Carbono	% masa	52.20	86
Contenido de Hidrogeno	% masa	13	14
Contenido de Oxigeno	% masa	34,80	0
Relación de Carbono / Hidrogeno		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 cetanos		>55	40-50
Temperatura de auto-ignición	K	508	523
Relación estequiométrica aire/combustible en masa		9	14,60
Temperatura de ebullición a 1 atm	K	248.1	450-643
Entalpia de vaporización	kJ/kg	467.13	300
Potencia calorífica inferior	MJ/kg	27.60	42.50
Capacidad calorífica específica del gas	kJ/kg K	2.99	1.70
Límites de ignición	% vol. en aire	3.40/18.60	0.60/6.50
Módulo de elasticidad	N/m ²	6.37E+08	1.49E+09
Viscosidad cinemática del líquido	cSt	<0.10	3
Tensión superficial a 298 K	N/m	0.012	0.027
Presión de Vapor a 298 K	kPa	530	<<10

^a Estimado sobre la base de la fórmula química equivalente.

2.1.2. Interés del DME

Teniendo en cuenta la ya mencionada problemática energética, el DME, debido a su baja emisión de NO_x, despreciable cantidad de humos y su bajo ruido de motor en comparación con el diésel convencional, ha demostrado ser una alternativa limpia al diésel (Sun y cols., 2003). Como especifican Arcoumanis y cols. (2008) el DME es un potencial combustible alternativo al diésel utilizado en motores de encendido por compresión debido a su alto número de cetanos que varía entre 55 y 60 (Yoon y Han, 2009) y su baja temperatura de auto-ignición 235 °C en comparación al del diésel, cuyo número de cetanos oscila entre 40 y 50 y su temperatura de

arranque es de 250 °C. Las propiedades físicas del DME son cercanas al de los LPG, por lo que podría ser su sustituto de estos, así como emplearse de forma conjunta, con fines domésticos e industriales (Arya y cols., 2016).

El DME también demuestra tener excelentes propiedades para la generación eléctrica al poderse emplear como combustible de turbinas de gas con emisiones similares a las del gas natural. Asimismo y haciendo hincapié en el problema medioambiental el DME tiene una gran cabida en el mercado de los aerosoles y refrigerantes.

A estas aplicaciones podemos sumar el interés en la industria petroquímica al ser un intermedio en la producción de olefinas ligeras (etileno, propileno y butenos) a través del proceso DTO o DME a olefinas (Zhao y cols., 2006) y como fuente de H₂ ya que sus características, facilitan el uso en celdas de combustible PEM para diversos medios de transporte (Semelsberger y cols., 2006). Por lo tanto el DME ha demostrado y demuestra ser un producto muy útil para la obtención de productos de alta valía en la industria química.

Otro gran interés que muestra el DME es que permite valorizar el CO₂ ya que debido a la gran cantidad de combustibles fósiles consumidos por la sociedad, la concentración de CO₂ ha crecido en un 20 % en los últimos 50 años (Pontzen y cols., 2011). En 2005, se emitieron aproximadamente unas 28 Gt de CO₂ a la atmosfera, debido al consumo de combustibles fósiles de procesos tanto industriales como no industriales.

Debido a las leyes impuestas por los gobiernos con el fin de reducir los niveles de gases de efecto invernadero, se han estudiado diferentes vías de valorización del carbono dióxido que se muestran en la Figura 2, de las cuales el empleo del CO₂ como materia prima para la síntesis de hidrocarburos, y en concreto de DME, se presenta como una de las vías más eficaces para reducir la generación de CO₂ a gran escala (Naik y cols., 2011), al mejorar los rendimientos de la síntesis de metanol (Rahimpour, 2008).

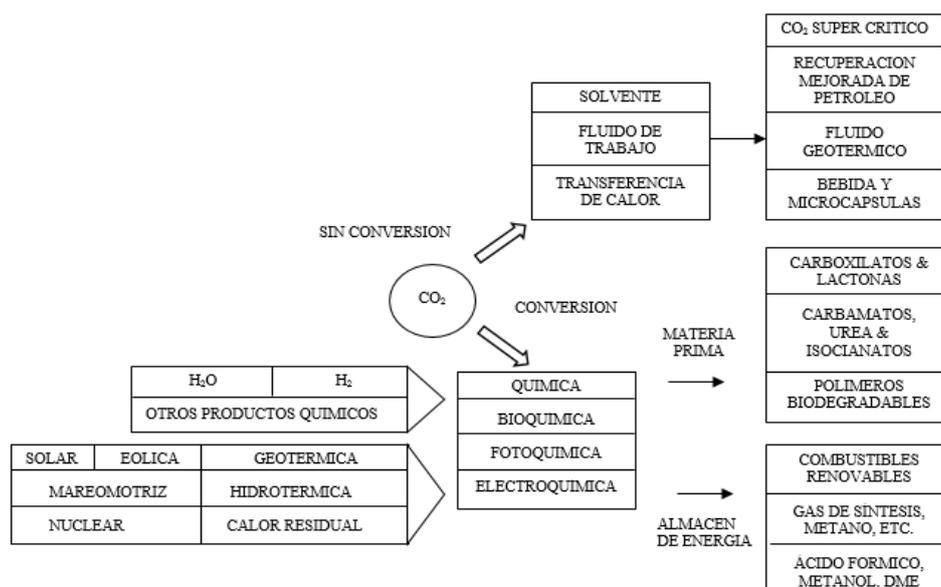


Figura 2.- Diferentes vías de valorización de CO₂ (Olajire, 2013).

Los resultados obtenidos por Ereña y cols. (2005) y Garoña (2006) referentes al efecto de la relación molar H_2/CO_2 en la alimentación sobre la conversión de CO_2 , selectividad y rendimiento de DME y sobre la distribución de productos para el catalizador $CuO-ZnO-Al_2O_3/NaHZSM-5$, evidencian que la síntesis de DME es un proceso viable desde el punto de vista de valorización del CO_2 .

2.2 SÍNTESIS DE DME.

Para la síntesis de DME se emplean catalizadores bifuncionales, con una función metálica que suele ser con base de cobre para la síntesis del metanol y una función ácida para su deshidratación y producción de DME, ya que la síntesis en una única etapa (proceso STD o Síntesis de DME en una etapa a partir de gas de síntesis) muestra evidentes ventajas, especialmente termodinámicas y de costes de instalación, frente a la síntesis en dos etapas, en dos reactores independientes para la síntesis de metanol y la deshidratación.

En este proyecto se ha empleado como fase metálica un catalizador compuesto por óxidos de $Cu/Zn/Zr$. La razón de utilizar circonio en el catalizador es que según Ateka (2014) muestra una buena respuesta que muestra frente a la hidrogenación tanto del CO como del CO_2 . Así mismo se puede decir que el Zr fomenta no solo la producción de metanol sino que también la estabilidad de los iones de Cu^+ durante la reducción del catalizador, lo que según Sun y cols. (2003) parece ser crucial para la alta selectividad de DME y la conversión de CO .

2.2.1 Síntesis directa de DME

La síntesis de DME, como se ha mencionado previamente, se puede dar mediante dos formas distintas, la ruta indirecta o la directa. En la ruta indirecta, la síntesis se da en dos etapas y se emplea el metanol producido en la primera etapa para la obtención del DME. En cambio, la ruta directa que es mucho más eficiente, el DME se obtiene en una única etapa mediante catalizadores bifuncionales (Azizi y cols., 2014). En la síntesis directa de DME, se han combinado la etapa de síntesis de metanol y de deshidratación con el fin de sintetizar el DME directamente del gas de síntesis ($CO + H_2$) en un único reactor. Las reacciones globales de síntesis de DME a partir de H_2 , CO y CO_2 son las siguientes:



La Ecuación (1) involucra 4 reacciones, síntesis del $MeOH$ a partir de $CO + H_2$ y $CO_2 + H_2$, reacción de gas de agua (WGS) y deshidratación del metanol, que se muestran a continuación:



La Ecuación (2) muestra la síntesis del metanol a partir del CO e H_2 , esta reacción es exotérmica, $\Delta H_{298 K}^\circ = -90.4$ kJ/mol.



La Ecuación (3) muestra la síntesis del metanol a partir del CO_2 e H_2 , esta reacción es exotérmica, $\Delta H_{298 K}^\circ = -49.4$ kJ/mol.

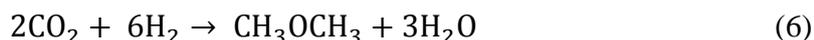


La Ecuación (4) muestra la reacción de WGS, siendo esta reacción exotérmica, $\Delta H_{298 K}^\circ = -41.0$ kJ/mol.



La Ecuación (5) muestra la deshidratación del metanol, esta reacción es exotérmica, $\Delta H_{298\text{ K}}^\circ = - 23.0 \text{ kJ/mol}$.

La reacción de WGS, Ecuación (4), tiene lugar en los centros metálicos del catalizador, por lo que cuando se da esta reacción la reacción de síntesis de metanol se ve perjudicada, Ecuación (2). La reacción de WGS produce, CO_2 , este gas puede ser recirculado y mezclado con la alimentación, obteniendo de este modo una mayor cantidad de DME (Shen y cols., 2000):



La Ecuación (6) muestra la síntesis del DME mediante la recirculación del CO_2 producido en la reacción de WGS, Ecuación (3), esta reacción es exotérmica, $\Delta H_{298\text{ K}}^\circ = - 29.4 \text{ kJ/mol}$.



Además de las reacciones descritas, se produce la indeseada formación de parafinas, en su mayoría metano, tal y como podemos observar en la Ecuación (7).

La combinación de ambas etapas se consigue empleando un catalizador bifuncional que integra una función metálica y una ácida. La función metálica, compuesta de CuZnO o CrZnO entre otros, se encarga de la síntesis del metanol debido a la alta selectividad y rendimiento que ofrecen los catalizadores con base de Cu para dicha síntesis (Huang & cols., 2015). Durante los últimos años se han publicado diversos artículos en los que se busca la mejoría de la función metálica (Sun y cols. y Sloczynski y cols., 2003). Los catalizadores a base de óxido de Cu-Zn han sido ampliamente investigados y modificados con diversos óxidos metálicos tales como Zr, Cr Ce o Ti. Así mismo, Sloczynski y cols. (2003) estudiaron el efecto que tienen los promotores, Magnesio y Manganeso, en la actividad del catalizador Cu/ZnO/ZrO_2 . Los resultados de dicho experimento concluyeron que las propiedades de adsorción que favorecen la síntesis de metanol y la actividad catalítica aumenta con el empleo de los promotores, obteniendo mejores resultados con el Mn y que estos además llevaban a un aumento de la dispersión de cobre en el catalizador reducido. No solo el empleo de promotores o especies como el Zr tienen un gran impacto en el rendimiento del DME, según Wang y cols. (2006) la relación atómica Cu/Zn afecta de forma considerada al rendimiento de dimetil éter. Los valores bajos de relación atómica Cu/Zn (1/4 o 1/2) favorecen la reacción de gas de agua, Ecuación (6), mientras que con relaciones más altas (4/1, 2/1 o 1/1) se favorece la síntesis de metanol, Ecuación (4).

Por otra parte, una función ácida permite la conversión del metanol a DME. Estas funciones ácidas en su mayoría están compuestas por Al_2O_3 , pero también se encuentran algunas compuestas por zeolitas HZSM-5 o silicoaluminofosfatos (SAPOs). Estas últimas, están suscitando un mayor interés de estudio debido a que la débil acidez y buena estabilidad catalítica de algunos SAPOs (Yoo y cols., 2007), como son el caso del SAPO-11 y SAPO-5, muestra un gran rendimiento en la deshidratación de metanol. En estos catalizadores, con centros ácidos más débiles en comparación con los que pueden mostrar tanto el SAPO-34 o SAPO-18, se ve favorecida la deshidratación del metanol ya que no permiten la formación del coque que bloquea los poros del catalizador dando lugar a la pérdida de actividad del mismo. Además, la estructura de poros es un factor indispensable para mantener la actividad catalítica. La escasez de expansión de poro que muestran tanto el SAPO-11 y SAPO-5 previene hasta cierto punto la formación de grandes materiales carbonosos.

2.2.2 Catalizador convencional vs encapsulado “core-shell”

El catalizador de mezcla física, con las funciones metálica y ácida distribuidas homogéneamente a lo largo de la partícula, es el catalizador convencional que se ha venido utilizando para la síntesis del DME.

En la reacción de STD de síntesis directa, tanto la síntesis de metanol como su deshidratación ocurren en el catalizador convencional. Sin embargo, este tipo de montaje, en el que dos tipos de catalizadores diferentes (función ácida y función metálica en este caso) son simplemente mezclados, no permite el control sobre las dos reacciones que ocurren en la reacción de STD. Los distintos centros activos de los catalizadores bifuncionales convencionales se distribuyen aleatoriamente en su superficie proporcionando un medio de reacción sin restricciones en la que las reacciones acopladas ocurren de forma independiente y aleatoria aunque la distancia entre los dos centros activos sea muy corta. Esto significa que los productos desorbidos de la primera reacción pueden atravesar y abandonar el catalizador sin reaccionar en otros centros activos. Con el fin de superar este problema que presenta el catalizador de mezcla física, se presenta una nueva de estructura de núcleo-coraza en los que una reacción se lleva a cabo en el núcleo en la que los reactivos reaccionan dando unos productos intermedios que obligatoriamente atravesaran la coraza dando así lugar a los productos finales en los centros activos. Esto da lugar a una mayor selectividad en un tándem de procesos catalíticos ya que mejora la probabilidad de colisión entre los reactivos y productos intermedios tanto con los centros activos del núcleo como con el encapsulado respectivamente. Además permite suprimir la formación de subproductos no deseados a través de reacciones secundarias, permitiendo así dirigir las reacciones hacia los productos deseados. No solo eso, sino que también permite proteger el catalizador que se encuentra en el núcleo del entorno de reacción.

El proceso de síntesis hidrotérmica generalmente empleado para la preparación de los catalizadores de núcleo-coraza es bastante complejo y se debe preparar con cuidado, ya que la alta temperatura de cristalización y las disoluciones alcalinas necesarias para la síntesis hidrotérmica suele dañar el núcleo, las partes metálicas activas presentes en el núcleo para ser exactos, además, la preparación mediante esta técnica da lugar a una pérdida de actividad de la función ácida (Pinkaw y cols., 2013; Phienluphon y cols., 2015). Estos hechos limitan claramente la producción industrial de dichas corazas y sus aplicaciones. Para ello Phienluphon y cols., (2015), han propuesto una alternativa más sencilla que permite la producción a escala industrial, esta técnica se denomina adhesión física y permite preparar un catalizador de tipo núcleo-coraza bien organizado, sin ser necesaria la utilización de ningún equipo especial ni la síntesis hidrotérmica directa.

Esta estructura de núcleo-coraza, o core-shell, ha demostrado tener diversas aplicaciones, por ejemplo, Zhang y cols. (2014) prepararon un catalizador core-shell para emplearlo en el reformado interno directo de las pilas de combustible de carbonato fundido (DIR-MCFC), esta estructura permitía mostrar resistencia ante compuestos base, mejorando así el rendimiento de la pila. Lin y cols. (2014) emplearon dicha estructura para crear un catalizador con propiedades que previenen el envenenamiento, la lixiviación y que además hacen que sea selectivo para la hidrogenación de alquenos. Bao y cols. (2007), prepararon un catalizador core-shell mostrando un excelente rendimiento para la síntesis directa de isoparafinas basada en el proceso de síntesis Fischer-Tropsch (FTS). Se suprimió por completo la formación de hidrocarburos C_{12+} convirtiendo a las isoparafinas medias en el producto principal y se obtuvo una deseable baja selectividad de Metano.

3. EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPO DE REACCIÓN Y SISTEMA DE CONTROL

3.1.1 Equipo de reacción

Los experimentos realizados en este trabajo de fin de grado, se han llevado a cabo en un equipo automatizado de reacción (PID Eng. & Tech. Microactivity-Reference), cuyo esquema se puede observar en la Figura 3. El equipo está provisto de un reactor de lecho fijo acoplado a un micro-cromatógrafo (Varian CP-4900) cuya función es el análisis en línea de los productos de reacción. El control de las variables de operación se lleva a cabo mediante un software diseñado específicamente para este sistema de reacción de nombre Process@.

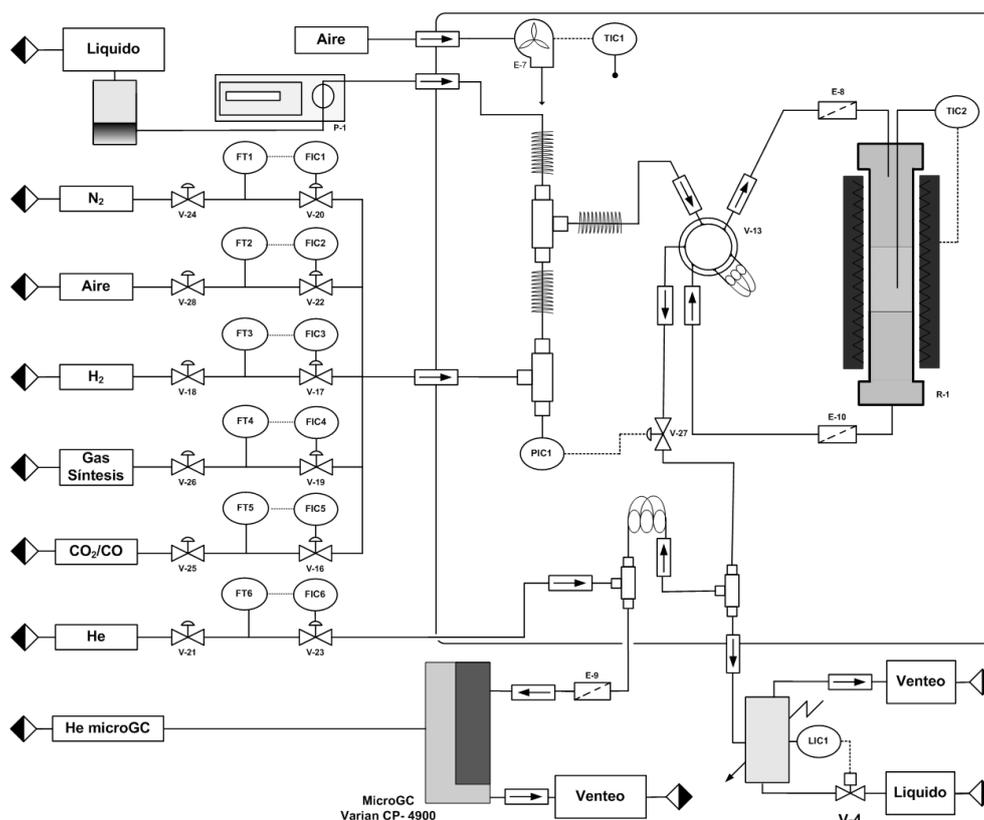


Figura 3.- Esquema del sistema de reacción.

Los gases, a la izquierda de la Figura 3, se alimentan al sistema mediante un conjunto de medidores de flujo másico (Bronkhorst High-Tech B.V. Series) independientes a los cambios de presión y temperatura complementados con válvulas de corte y antirretorno (como protección frente a los cambios de dirección del flujo de gases), y un sistema de lectura para medir y controlar los caudales desde 10 hasta 100 ml_{CN}/min.

Las corrientes alimentadas al sistema de reacción son las explicadas a continuación:

- Gases inertes: N₂ o He para el arrastre de muestra al cromatógrafo.
- Gases oxidantes para la regeneración: aire.
- Gases reactivos: H₂, Gas de síntesis (H₂/CO) y diferentes proporciones de CO₂/CO.

La alimentación de líquidos, en los casos en los que se ha requerido, se ha llevado a cabo a través de una bomba de jeringa de alta presión (Harvard Apparatus PHD Ultra) y una jeringa de alta presión de acero inoxidable de 8 ml, que permite operar con caudales desde 29.5 $\mu\text{l}/\text{min}$ hasta 31.2 ml/min.

Las corrientes de alimentación, líquidas y gaseosas, se introducen en un sistema de caja caliente, donde se homogenizan y precalientan a 150 °C con la idea de evitar posibles condensaciones. Estas corrientes llegan a una válvula de actuación neumática de 6 puertos que nos permite o bien direccionar los reactantes al reactor o por el contrario enviar la alimentación hacia la salida de gases y al sistema de análisis en modo bypass. Esta última configuración es imprescindible para el análisis de alimentación.

El reactor, (Autoclave Engineers) está fabricado de acero inoxidable 316, con 9.1 mm de diámetro interno y 305 mm de longitud, siendo 100 mm la longitud efectiva del reactor. Capaz de soportar 800 °C, una presión de 100 bar y trabajar con una masa de catalizador de hasta 5 g. Está situado en el interior de una cámara cilíndrica de acero inoxidable calentada mediante una resistencia eléctrica cubierta de cerámica.

El lecho catalítico está constituido por una mezcla de catalizador e inerte (carborundum con un diámetro de partícula inferior a 0.063 mm y siendo 0.035 mm el diámetro medio de partícula) y una capa de adicional con el objetivo de garantizar que sea una reacción isotérmica, evitar rutas preferenciales del flujo de gas (con objeto de que siga una ruta descendente introduciéndose los reactivos por la parte superior y obteniéndose los productos por la parte inferior) y mantener una altura suficiente de lecho en las reacciones que se empleen un tiempo espacial bajo. Con el fin de proteger el sistema de válvulas de posibles finos de catalizador y/o inertes la unidad dispone de filtros a la entrada y salida del reactor.

La temperatura del reactor se controla y monitoriza mediante los controladores digitales de temperatura (TOHO TTM-005 Series), y se mide con la ayuda de termopares de tipo K. Uno de los termopares situado en el reactor, se extiende desde la parte superior del mismo atravesando el lecho del catalizador y el otro, se sitúa en la pared de la cámara del reactor. Además se disponen de otros dos controladores más, uno para la cámara del horno, y otro para la línea de transferencia entre el reactor y el micro-cromatógrafo.

La presión se mide a la salida del reactor mediante un medidor de presión de tipo Sensor-Technik-Wiedemann, con capacidad para medir sobrepresiones entre 100 mbar y 100 bar. Por otro lado, el controlador de presión (TOHO TTM-005) actúa sobre una válvula de aguja en función del flujo de gas a través del reactor.

Una fracción de los productos de reacción, aproximadamente 1 cm^3 , se diluye en una corriente de He (18 ml/min) y se envía en continuo, cada 4 minutos, al micro-cromatógrafo de gases para su análisis, mientras que el resto de la corriente atraviesa una célula Peltier, a 0 °C, donde los compuestos de mayor peso molecular se condensan y el resto de gases no condensables son enviados a venteo. El sistema dispone también de un sensor de nivel, y un controlador que actúa sobre una válvula de aguja para la extracción controlada de los líquidos condensados.

3.1.2 Sistema de Control

Las variables de operación se controlan mediante un ordenador central acoplado al sistema que consta de un software de control de procesos denominado Process@. Esta aplicación permite crear y configurar sesiones para ejecutarlas secuencialmente. En este caso han sido 2 las secuencias, una para la etapa de reducción y otra para la etapa de reacción.

3.1.2.1 Sesiones para la etapa de reducción

Sesión 1: Establecimiento de la comunicación entre el reactor y el software de control de procesos (Process@), y arranque del proceso.

Sesión 2: Reducción durante 14 h con baja concentración de H₂ (10 %) diluido en N₂ a 200 °C.

Sesión 3: Reducción de 1.5 h con alta concentración de H₂ (20 %) a 250 °C.

Sesión 4: Barrido con N₂ durante 20 min.

Sesión 5: Estabilización, en bypass, de las variables de operación para la posterior etapa de reacción (temperatura del reactor y caja caliente y presión).

3.1.2.2 Sesiones para la etapa de reacción

Sesión 1: Establecimiento de comunicación y de las variables de operación (Temperatura de reactor y de caja caliente, presión y configuración del sistema en modo Bypass).

Sesión 2: Estabilización del caudal de N₂ (caudal de N₂ equivalente a la suma de caudales de los reactivos) y acondicionamiento de alimentación de He, que actúa como carrier de la muestra de gases de salida hacia el micro-cromatógrafo.

Sesión 3: Estabilización del caudal del primer reactivo de alimentación reduciendo el caudal de N₂ a 0.

Sesión 4: Estabilización del caudal del resto de reactivos de alimentación.

Sesión 5: Reacción en las condiciones de operación preestablecidas (T y P) y cambio de configuración de la válvula de actuación neumática de 6 puertos de Bypass a modo reactor.

Sesión 6: Fin de la reacción y etapa de Barrido con N₂ en condiciones de operación.

Sesión 7: Enfriamiento de la temperatura del horno del reactor a 200 °C y disminución de la presión.

Sesión 8: Enfriamiento de la temperatura del horno y caja del reactor a temperatura ambiente.

Sesión 9: Parada total del reactor.

3.2 ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE REACCIÓN

Para el análisis de los productos de reacción se ha utilizado un micro-cromatógrafo de gases micro-GC Varian CP-4900 con 2 módulos analíticos, los cuales están compuestos por un inyector fijo y detector TCD. Además, cada uno de los módulos dispone de una de las siguientes columnas para la separación de los productos:

- Porapak Q (PPQ): (10 m x 20 μm) donde se separan el metano, CO_2 , etano, agua, propano, metanol, dimetil éter y butano.
- Tamiz molecular (MS-5): (10 m x 12 μm) donde se separan el H_2 , O_2 , N_2 y CO .

Los dos módulos analíticos, PPQ y MS5 disponen de un microinyector con reflujo (Backflush) con volumen de inyección variable.

A continuación, a modo de ejemplo, se muestran dos cromatogramas obtenidos en las columnas PPQ Figuras 4 y MS-5 en la Figura 5.

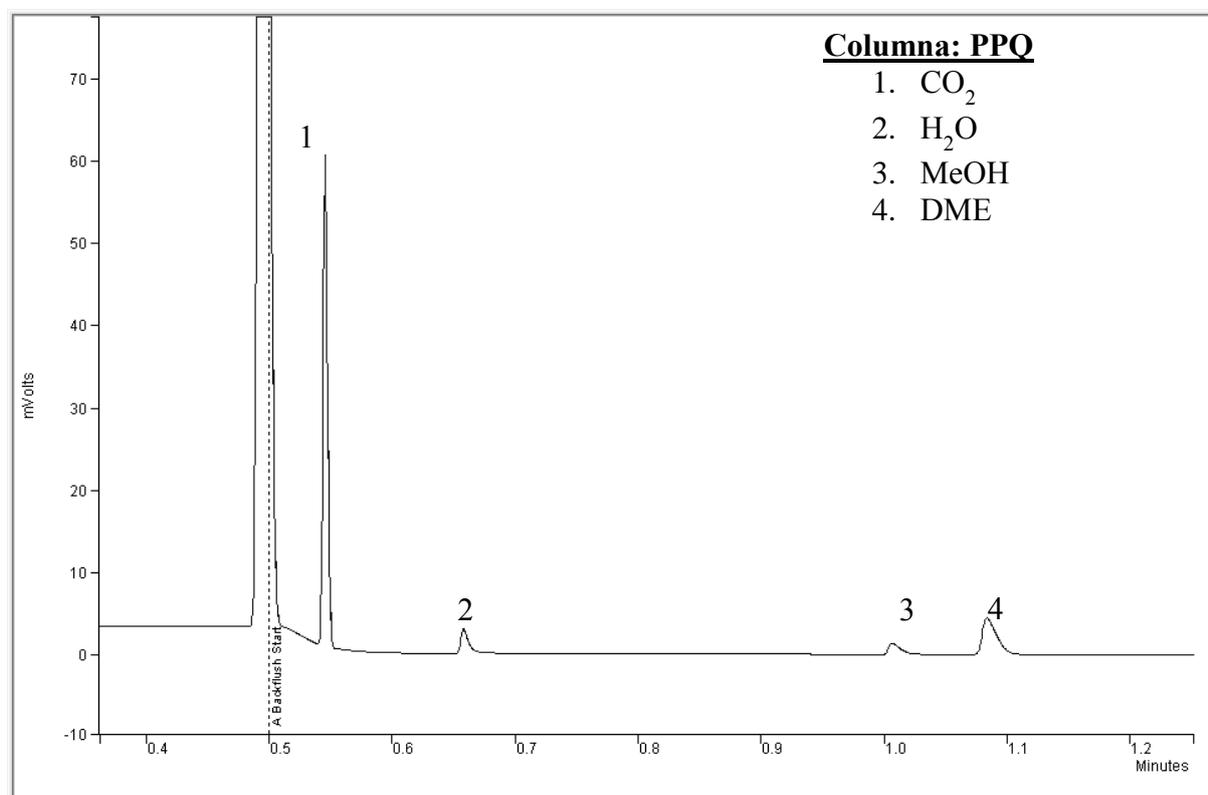


Figura 4.- Cromatograma de la columna Poparak Q (PPQ) del micro-GC Varian CP-4900.

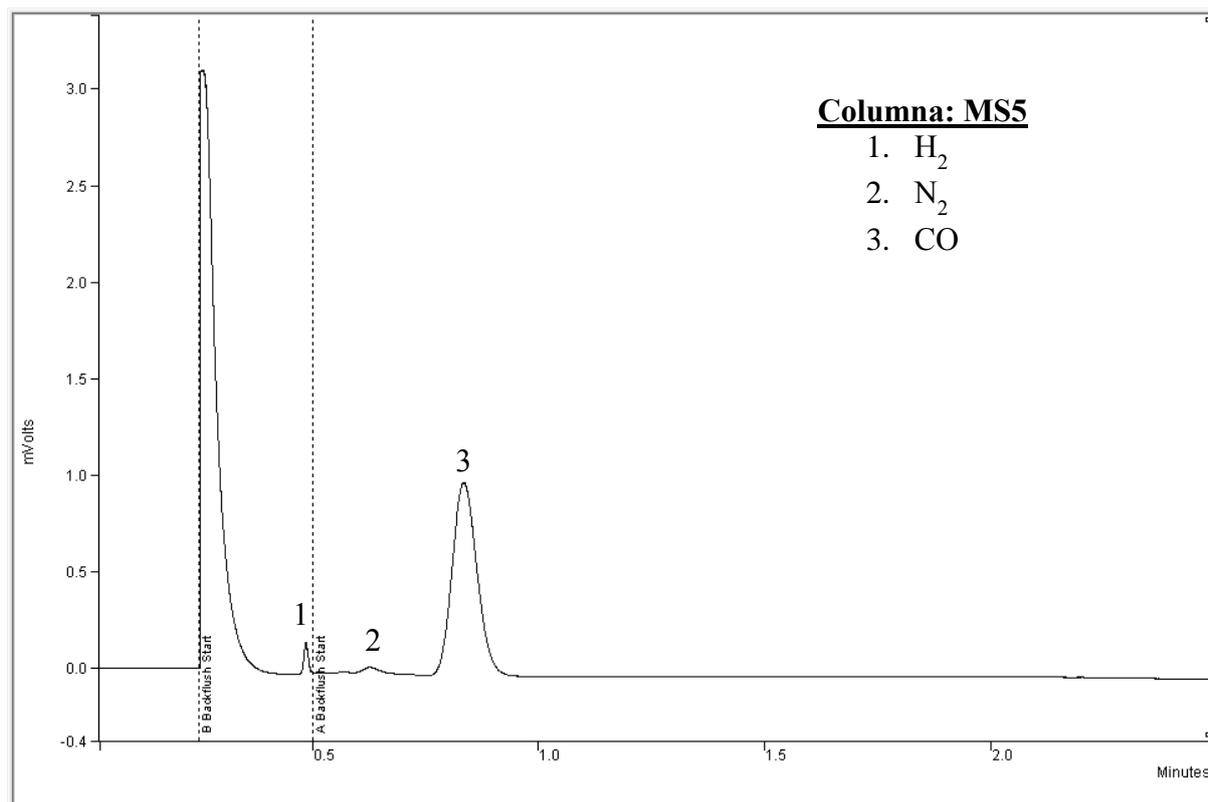


Figura 5.- Cromatograma de la columna Tamiz molecular (MS-5) del micro-GC Varian CP-4900.

En la Tabla 2 se indican las condiciones de análisis del micro-cromatógrafo.

Tabla 2.- Condiciones de los dos módulos del micro-GC Varian CP-4900.

	PPQ	MS5
Temperatura de columna (°C)	95	120
Temperatura inyector(°C)	110	110
Tiempo inyección (ms)	20	3
Tiempo de backflush (s)	30	15
Tiempo de muestreo (s)	10	10
Tiempo de análisis (s)	200	200
Presión (psi)	20	20

El área de cada uno de los picos cromatográficos es proporcional a la cantidad molar de ese compuesto presente en la muestra, debiendo tenerse en cuenta, además, los factores de respuesta específicos de las áreas cromatográficas de cada compuesto obtenidos mediante un calibrado con patrones de concentración conocida (Tabla 3).

Para la adquisición y tratamiento de los datos se dispone de un software Star Toolbar, que permite integrar las áreas cromatográficas mediante un método previamente definido por el usuario.

Tabla 3.- Factores de calibrado del micro-GC Varian CP-4900.

Columna	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Factor
PPQ	Metano	0.52	0.95
	CO ₂	0.55	1.00
	Etano	0.61	1.17
	Agua	0.66	2.25
	Propano	0.93	0.93
	Metanol	1.01	1.07
	DME	1.09	0.83
MS-5	H ₂	0.48	1315
	N ₂	0.63	11.06
	CO ₂	0.83	11.55

3.3 ÍNDICES DE REACCIÓN

La cuantificación de los resultados obtenidos en las diferentes operaciones de reacción se ha llevado a cabo mediante los siguientes índices de reacción: i) conversión de CO_x; ii) rendimiento del compuesto i; iii) selectividad del compuesto i; iv): secuestro de CO₂.

i) La conversión de CO_x (X_{CO_x}) se define como la fracción de moles de CO y CO₂ alimentados que se han convertido, siendo $F_{CO_x}^0$ el caudal molar de CO_x (CO + CO₂) en la corriente de alimentación y F_{CO_x} el caudal molar en la corriente de productos.

$$X_{CO_x} = \frac{F_{CO_x}^0 - F_{CO_x}}{F_{CO_x}^0} \cdot 100 \quad (8)$$

ii) El rendimiento de cada producto de reacción i (R_i) se define como la relación entre el caudal molar de dicho compuesto en las corrientes de productos (F_i) y el caudal molar en la alimentación (F_0), siendo n_i el número de átomos de C que contiene el compuesto i.

$$R_i = \frac{n_i \cdot F_i}{F_0} \cdot 100 \quad (9)$$

iii) La selectividad (S_i) se define como la relación entre el caudal molar de dicho compuesto i en las corrientes de productos (F_i) y el caudal molar total en los productos orgánicos (F_j), DME, metanol y lump de parafinas (metano, etano, propano), en la corriente de salida del reactor, en unidades de C contenidas.

$$S_i = \frac{n_i \cdot F_i}{\sum_j (n_j \cdot F_j)} \cdot 100 \quad (10)$$

iv) El secuestro de CO₂ (Sec_{CO_2}) se define como la fracción molar de CO₂ que se transforma en productos.

$$Sec_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}}{F_{CO_2}^0} \cdot 100 \quad (11)$$

3.4 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

En la síntesis de DME en una etapa se emplean catalizadores bifuncionales constituidos por una función metálica sobre la que tiene lugar la formación de metanol por hidrogenación de CO y CO₂; y una función ácida responsable de la deshidratación selectiva del metanol formado a DME.

En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio de diferentes funciones, tanto metálicas como ácidas, así como la disposición de éstas en el catalizador bifuncional.

3.4.1 Síntesis de la función metálica

Como ya se ha señalado anteriormente, en la función metálica es donde tiene lugar la hidrogenación de CO y CO₂ a metanol. En este caso, y basándose en estudios previos, la función metálica empleada está compuesta por cobre, zinc y circonio (Cu/Zn/Zr) en la que se ha variado el contenido de Zr para reducir el coste del catalizador, en la medida de lo posible, sin perjuicio de la actividad.

La razón de utilizar circonio en el catalizador es la buena respuesta que muestra frente a la hidrogenación tanto del CO como del CO₂. Asimismo, se puede decir que fomenta no solo la estabilidad de los iones de Cu⁺ durante la reducción del catalizador sino que también su formación, lo que parece ser crucial para la alta selectividad de DME y la conversión de CO (Sun y cols., 2003). En base a los resultados obtenidos por Sun y cols. (2003) se puede concluir que con la presencia del ZrO₂ el cobre presente en la superficie del catalizador tras la etapa de reducción, estará en su mayoría en forma de cobre metálico y una pequeña cantidad en forma de Cu⁺. Además, la concentración de iones de cobre en la superficie es mayor en un catalizador con ZrO₂ ya que limita la migración de estos iones hacía la matriz. Así mismo, a pesar de las numerosas investigaciones llevadas a cabo aún existe cierta controversia acerca del rol del ZnO en el catalizador. A pesar de ello se puede afirmar que la coexistencia del ZnO con el Cu aumenta la capacidad de este último para adsorber las especies CO, aparte de proporcionar un aumento sinérgico de la hidrogenación para la formación de metanol.

La síntesis de la función metálica se ha llevado a cabo siguiendo la metodología que se detalla a continuación:

En primer lugar se prepararán las disoluciones de nitrato de cobre, zinc y circonio hidratados. Estas disoluciones se prepararán siempre con el fin de que la concentración total de nitratos en la disolución nunca supere el 1 M, para permitir la correcta coprecipitación de los metales, de manera que la disolución de los nitratos contenga la cantidad de nitratos necesarias para que la relación atómica Cu:Zn:Zr sea la deseada. En este caso, se han preparado relaciones Cu:Zn:Zr de 2:1:0 (CZZr0), 2:1:1 (CZZr1), y 2:1:2 (CZZr2).

Tras preparar la disolución de nitratos (ácida) se preparará la disolución de carbonatos (básica). Como agente precipitante se empleará el carbonato sódico de concentración igual o menor a 1 M y más o menos de igual volumen que la disolución de nitratos.

Después de preparar las disoluciones se dispondrá el montaje de síntesis Figura 6, para ello cogerá un vaso de precipitado donde llevar a cabo la coprecipitación y dos buretas, una para la disolución de nitratos y otra para la de carbonato. En el vaso se añadirá agua que será calentada hasta los 70 °C.

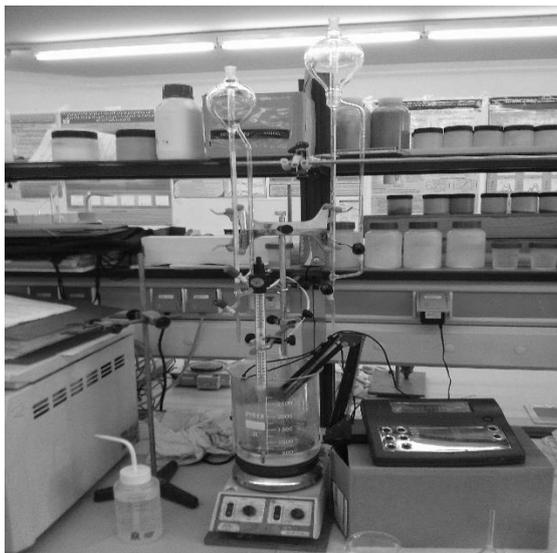


Figura 6.- Montaje empleado en la etapa de coprecipitación.

Como el pH durante la coprecipitación debe mantenerse en torno a un valor fijo (entre 6.8 y 7.2), se ha de calibrar el pHmetro con las disoluciones tampón (buffer) de pH= 4, 7 y 10. Cada vez que se cambie de buffer, se debe introducir el pHmetro en agua destilada para mantener limpio el electrodo, ya que la membrana tiene que estar siempre húmeda para que no se deteriore.

Una vez calibrado el pHmetro, y con el baño de agua a 70 °C y agitación correcta (en torno a 300 rpm), se han de añadir las disoluciones ácidas y básicas lentamente para mantener el pH en el intervalo requerido, 6.8 y 7.2.

Se mantiene el sistema a 70 °C y bajo agitación durante 1 h manteniendo de forma constante el pH añadiendo puntualmente disolución ácida. De este modo, tiene lugar la coprecipitación completa de los metales y se obtiene el precursor metálico con la relación Cu:Zn:Zr deseada.

Una vez transcurrida la etapa de envejecimiento, se cesan tanto la aportación de calor como de agitación. Posteriormente, se separa el precipitado por centrifugación. El sólido se lava durante 12 h con agua destilada.

Este proceso se debe repetir hasta que se eliminen los iones Na^+ procedentes de los carbonatos. Los iones Na^+ se detectan de forma cualitativa en función de los iones nitrato (NO_3^-) presentes en el clarificado, para lo que se emplea el test de brucina. Para realizar el test, se añaden, en un tubo de ensayo, 1-2 ml de clarificado y la misma cantidad de H_2SO_4 concentrado (96 %) y brucina dando un color rojizo-anaranjado que torna amarillo al disminuir la presencia de nitratos y transparente al no detectarse estos tal y como se muestra en la Figura 7.

Jun y cols., (1998), han demostrado que el sodio residual que aparece en forma de NaNO_3 inhibe la iteración entre CuO y ZnO aumentando su cristalinidad. Este aumento hace que la dispersión de Cu se vea empobrecida y por lo tanto el área de la superficie se ve reducida. Asimismo, la presencia de Na en el catalizador empeora la reducción del CuO , y reduce notablemente la actividad de hidrogenación de CO_2 para dar metanol.

Una vez que el test de negativo, se filtra sólido en un embudo Buchner, para retirar la máxima cantidad agua posible.

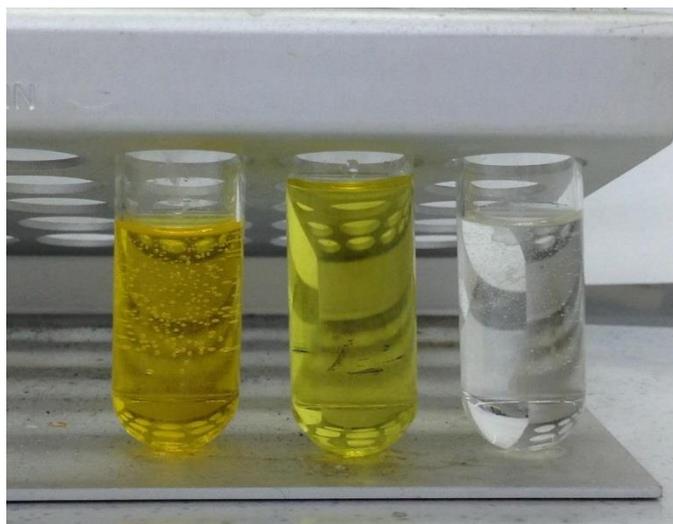


Figura 7.- Evolución de los test de brucina realizados en el catalizador. El tubo de ensayo con el líquido transparente muestra la ausencia de nitratos en el catalizador.

Tras lavar bien el sólido y que el test de brucina de negativo, se seca en varias etapas para asegurar una evaporación adecuada y controlada que no estropee la estructura del precursor metálico. El sólido obtenido se seca a temperatura ambiente durante unas 12 h y después otro mínimo de 12 h en estufa a una temperatura de 110 °C. Antes de introducirlo en la estufa y para asegurar secado correcto y homogéneo, se reduce el tamaño de partícula. Finalmente, se procede a calcinar progresivamente la muestra en la mufla a 300 °C durante 10 h y con una rampa de 1 °C/min, transformando los carbonatos en óxidos metálicos, obteniendo la función metálica que se observa en la Figura 8.

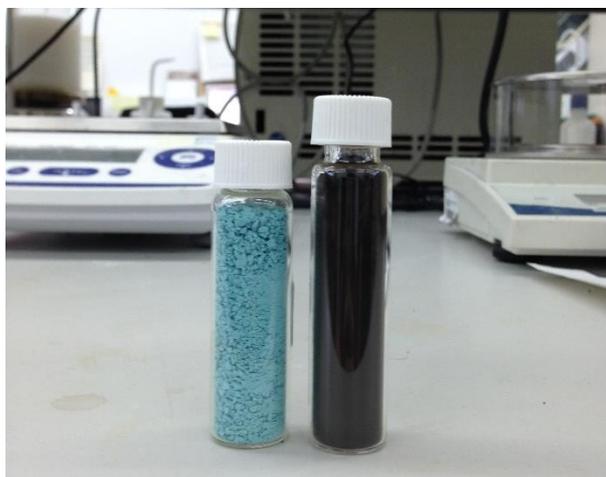


Figura 8.- Precursor de función metálica en forma de carbonatos de Cu/Zn/Zr, previo a la calcinación (azul) y la función metálica final en forma de óxidos (marrón oscuro).

3.4.2 Síntesis de la función ácida

Para la etapa de deshidratación de metanol a DME, se precisan catalizadores de acidez moderada, suficiente para conseguir la una deshidratación selectiva del metanol formado a DME, y minimizar así, las reacciones secundarias de formación de hidrocarburos y coque.

En este trabajo de fin de grado se ha optado por emplear funciones ácidas ampliamente utilizadas en para la síntesis de DME como las zeolitas HZSM-5 (con distinta relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) así como silicoaluminofosfatos (SAPO-11 y SAPO-18).

3.4.2.1 Síntesis de SAPOs

Los silicoaluminofosfatos (SAPOs) están constituidos por grupos óxidos tetraédricos de Si, Al y P, y presentan una gran estabilidad térmica e hidrotérmica (Lutz y cols., 2010; Ateka, 2014) lo que resulta adecuado para la síntesis de DME.

- SAPO-11.

El SAPO-11 es un tamiz molecular de tamaño de poro medio con canales no entrecruzados y cadenas de anillos unidimensionales de 10 átomos con una abertura de poro elíptica de $3.8 \times 3.8 \text{ \AA}$ y estructura ortorrómbica observable en la Figura 9.

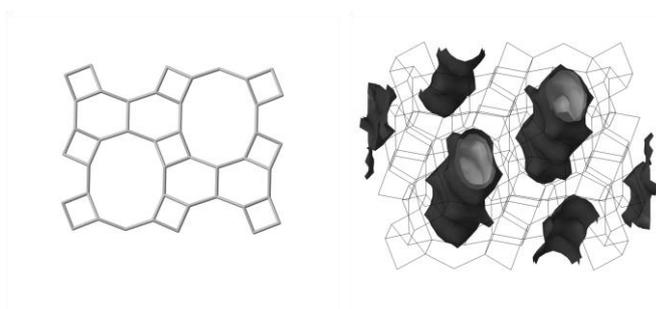


Figura 9.- Estructura y canales del SAPO-11

La síntesis de esta función ácida se ha llevado a cabo diferentes etapas que se especifican en los siguientes puntos:

Con la ayuda de una varilla de teflón a agitación media y usando un baño refrigerante, como se muestra en la Figura 10, se añade el Ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85 % a un volumen determinado de agua destilada. Seguido se añade la Bohemita (Disperal) lentamente para conseguir un producto homogéneo.



Figura 10.- Montaje de preparación de SAPO-11. Etapa de homogenización de H_3PO_4 , y pseudobohemita.

Una vez homogenizada la mezcla se añade la solución de Sílice (SiO_2) al 40 % (Ludox) y la N-dipropilamina ($C_6H_{15}N$). Tras esto, dejar agitando 1 h para conseguir un gel homogéneo.

Transcurrido ese tiempo, se introduce el gel resultante en el reactor de síntesis y se mantiene con una agitación de 600 rpm y $195\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. Tras la cristalización, se centrifuga y retira el clarificado para el lavado del precipitado. Con agua destilada a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2-3 h (al menos 2 lavados), seguido de un lavado en frío, y finalmente se separa el sólido mediante por decantación y filtrado.

Tras estas etapas, se deja secando a temperatura ambiente en una cestilla de papel durante 12 h para eliminar el mayor contenido de agua posible, seguido de un secado en estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante no menos de 12 h. Finalmente, se calcina a $575\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y durante 8 h.

- SAPO-18.

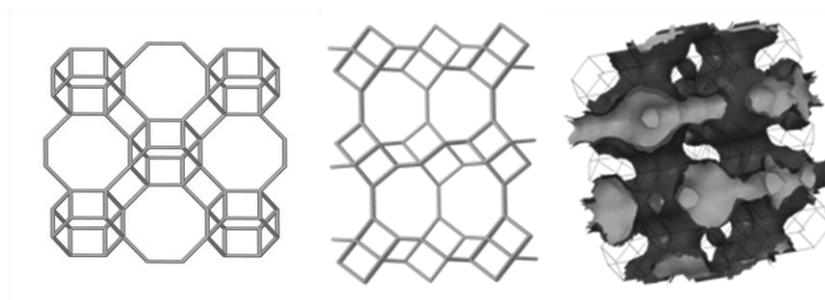


Figura 11.- Estructura y canales del SAPO-18.

La síntesis de esta función ácida se ha llevado a cabo diferentes etapas que se especifican en los siguientes puntos:

Con la ayuda de una varilla de teflón a agitación media y usando un baño refrigerante, se añade el Ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85 % a un volumen determinado de agua destilada. Tras ello, se añade poco a poco el $Al_2O_3 \times H_2O$ y se deja agitando hasta obtener una fase homogénea.

Una vez homogenizada la mezcla y tras aumentar la velocidad de agitación, se añade lentamente la N, N-diisopropiletilamina ($C_8H_{19}N$) y la solución de Sílice (SiO_2) al 40 % (Ludox). Tras esto, dejar agitando 3 h con el objeto de conseguir un gel homogéneo.

Transcurrido ese tiempo, se introduce el gel resultante en el reactor de síntesis y se mantiene con una agitación de 600 rpm y 170 °C durante 6 días. Tras la cristalización, se lleva a cabo la etapa de envejecimiento, con una agitación de 600 rpm, a temperatura ambiente y durante 1 día. Una vez transcurrida esta etapa, se centrifuga y retira el clarificado. El lavado del precipitado, se llevará a cabo con agua destilada durante 2-3 h (al menos 4 lavados), finalmente se separa el sólido mediante por decantación y filtrado.

Tras estas etapas, se deja secando a temperatura ambiente en una cestilla de papel durante 12 h para eliminar el mayor contenido de agua posible, seguido de un secado en estufa a 110 °C durante no menos de 12 h. Finalmente, se calcina a 550 °C con una rampa de 5 °C/min y durante 10 h.

3.4.2.2 Preparación de zeolitas comerciales

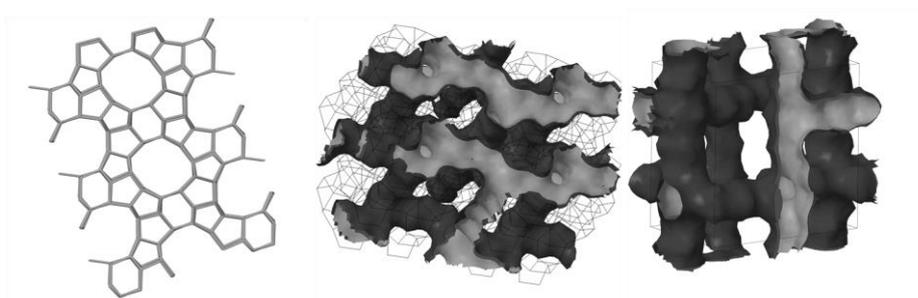


Figura 12.- Estructura y canales de la Zeolita HZSM-5.

Las funciones ácidas de zeolita se han preparado a partir de zeolitas HZSM-5 comerciales (Zeolyst International) suministradas en forma amónica. Estas zeolitas han sido sometidas a un tratamiento térmico para obtener la forma ácida de la zeolita, HZSM-5 (Figura 12), y se han denominado HZ80 y HZ280 en base a su relación molar SiO_2/Al_2O_3 . El tratamiento ha consistido en una calcinación en 7 etapas en una mufla (Thermicon P de Heraeus) siguiendo la secuencia optimizada por Benito (1995), y mostrada en la Figura 13, por el cual, se consigue obtener una mayor estabilidad de la fase ácida, y la pérdida de centros Brønsted fuertemente ácidos y posiblemente inestables hidrostáticamente.

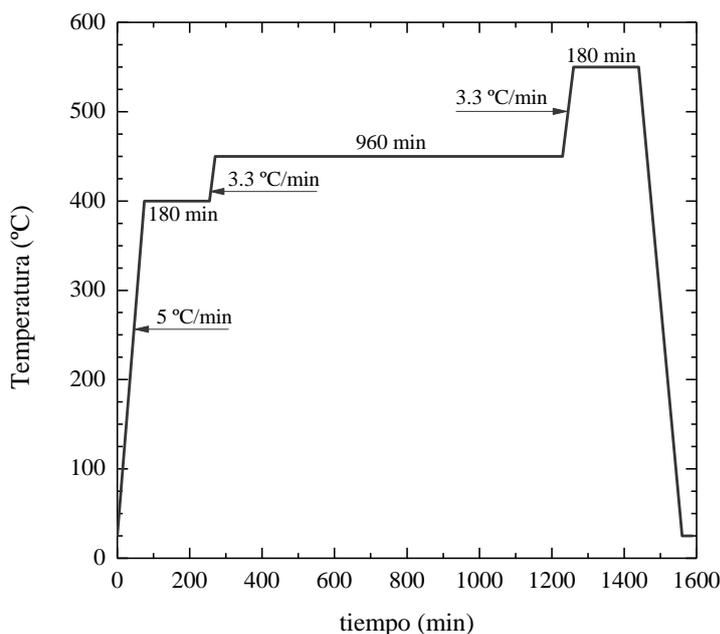


Figura 13.- Secuencia de calcinación en 7 etapas.

3.4.3 Síntesis del catalizador bifuncional

3.4.3.1 Catalizadores convencionales

Los catalizadores bifuncionales convencionales, con una distribución homogénea de las funciones que las integran, se han obtenido mediante Mezcla Física en seco (MF) de las funciones individuales (metálica y ácida). Para ello, se mezclan ambas funciones, en forma de polvo, en la relación másica deseada hasta obtener una mezcla homogénea que posteriormente se prensa en forma de pastillas (30 mm x 1 mm aproximadamente), se muele y se tamiza en el intervalo de tamaño de partícula deseado (125 – 800 μm).

3.4.3.2 Catalizadores con estructura core-shell

Los catalizadores core-shell para la síntesis de DME están formados por un núcleo (core) compuesto por la función metálica, y una coraza (shell) de función ácida. Esta disposición de fases permite restringir el área donde las distintas reacciones tienen lugar, facilitando la transferencia de H_2O , alejándola de la función metálica, favoreciendo la síntesis de DME y reduciendo la formación de hidrocarburos no deseados (Phienluphon y cols., 2015).

La preparación de catalizadores se ha llevado a cabo mediante una técnica denominada adhesión física, Figura 14, la cual consiste en la adhesión de las partículas de la función ácida sobre núcleos previamente formados de función metálica empleando una solución de sílice como adhesivo (Phienluphon y cols., 2015). El proceso de síntesis llevado a cabo se detalla a continuación:

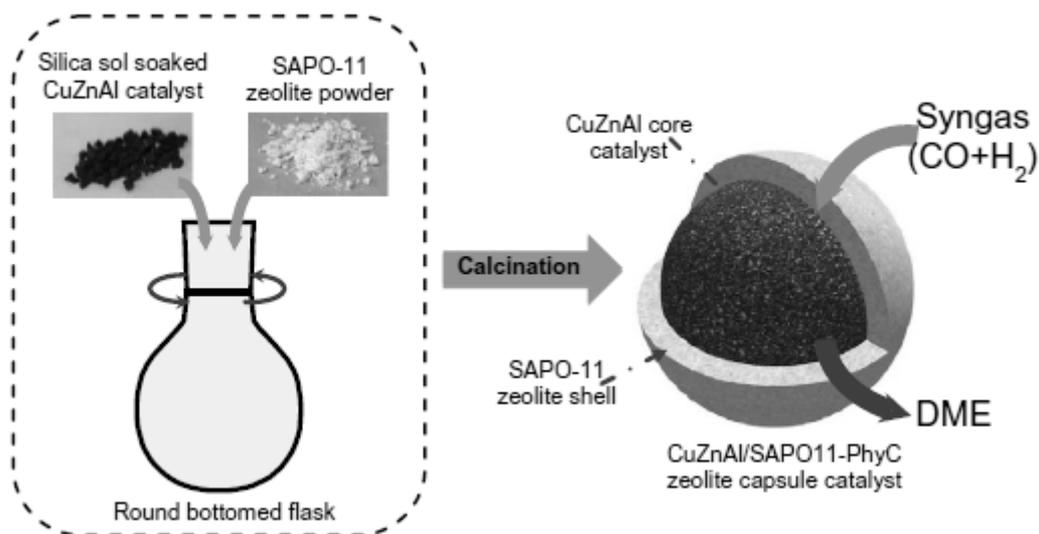


Figura 14.- Técnica de Adhesión Física (Phienluphon y cols., 2015).

En primer lugar, se forman los núcleos metálicos para lo que se muele bien la fase metálica, con el fin de mejorar aglomeración, con la ayuda de un mortero. Una vez molida, se prensa con una prensa hidráulica y el producto que se obtiene en forma de pastilla se muele y se tamiza hasta obtener núcleos de tamaño entre 90 – 120 μm .

Los núcleos metálicos se humedecen con la disolución de sílice que hace la función de adhesivo, preparada a partir de sílice coloidal (Ludox) diluida hasta obtener una solución de SiO_2 al 16 %. A continuación, los núcleos húmedos se mezclan con la función ácida, en un matraz de fondo redondo, mediante movimientos vigorosos hasta obtener partículas uniformemente recubiertas.

Las partículas recubiertas se secan a temperatura ambiente 12 h, y posteriormente a 110 $^{\circ}\text{C}$ durante otras 12 h para finalmente calcinarlas a 400 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 h.

Las partículas de catalizador obtenidos se tamizan en el intervalo 125 – 800 μm .

3.4.4 Nomenclatura

En la Figura 15 se muestra las denominaciones simplificadas de los catalizadores bifuncionales según la función metálica y función ácida empleada y la estructura del catalizador bifuncional.



Figura 15.- Esquema de denominación del catalizador bifuncional.

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Durante este trabajo de fin de grado, se han utilizado diferentes equipos de caracterización con el fin de estudiar las propiedades físicas, morfológicas, químicas, estructurales, ácidas y metálicas del catalizador empleado. Los equipos empleados para cada técnica y el procedimiento empleado se explican en los siguientes apartados.

3.5.1 Propiedades físicas y morfológicas

3.5.1.1 Propiedades físicas

La determinación de las propiedades físicas, área específica superficial BET, volumen de poros, distribución del tamaño de poro y diámetro medio de poro, de las distintas funciones ácidas y metálicas, y de los catalizadores bifuncionales sintetizados se han llevado a cabo en un equipo de adsorción-desorción de gases con nombre ASAP 2010 de Micromeritics.

El procedimiento experimental consiste en una primera etapa de desgasificación de la muestra a 150 °C y a vacío de $2 \cdot 10^{-3}$ mmHg durante 8 h para eliminar cualquier impureza y retirar el contenido de agua facilitando la adsorción de N₂, y una segunda etapa de análisis. Esta última consiste en una adsorción-desorción de N₂ en múltiples etapas de equilibrio hasta conseguir saturar la muestra a temperatura de criogenización del N₂ líquido (77 K) y en un intervalo de presiones relativas que van desde 0.01 a 1. La cantidad de muestra a utilizar debe garantizar no menos de 10 m² de superficie específica, pero introduciendo un mínimo de 0.1 gramos de muestra (Epelde, 2013).

3.5.1.2 Propiedades morfológicas

El estudio morfológico de las funciones individuales se ha llevado a cabo mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta técnica permite obtener imágenes con una resolución del orden de angstroms debido al empleo de una menor longitud de onda del haz de electrones en comparación con el haz de luz de los microscopios ópticos. Con una preparación de muestra sencilla se adquieren como resultado imágenes que suministran información tanto de la morfología de la superficie como de la estructura interna de la muestra.

Las mediciones se han llevado a cabo en el Servicio de Microscopía Electrónica y Microanálisis de Materiales de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido del tipo JEOL/JSM-7000F, con filamento W.

3.5.2 Propiedades químicas y estructurales

Las propiedades químicas de las funciones metálicas, y estructurales, tanto de funciones metálicas como ácidas, han sido estudiadas mediante las técnicas de caracterización, espectrometría de emisión óptica de plasma con acoplamiento inductivo (ICP-OES) y difracción de rayos X (DRX), respectivamente.

3.5.2.1 Propiedades químicas

El análisis para determinar cuantitativamente la composición de la fase metálica, y comprobar así, la correcta coprecipitación de los metales se ha llevado a cabo en el servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica de los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU (SGIker). Para ello se ha utilizado un espectrómetro de emisión óptica con fuentes de plasma (ICP-OES) marca Perkin Elmer, modelo 8300. El calibrado se ha llevado a cabo a

partir de soluciones monoelementales de 1000 ppm diluidas al entorno esperado para la muestra, empleando Y como estándar interno.

El pretratamiento de la muestra empleado ha consistido en la disolución de la misma por ataque multi-ácido en recipientes cerrados. Para ello se realiza un primer ataque ácido con una mezcla de $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$, sobre una muestra de 50 mg, colocando el recipiente cerrado en una placa calefactora a $190\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h, tras lo cual se realiza una evaporación completa de la disolución. El residuo obtenido se retoma en HNO_3 concentrado para su posterior dilución y se comprueba visualmente la correcta disolución de la muestra.

Para el control de la calidad de los resultados se han empleado soluciones multielementales (QC), preparadas de manera análoga a las de calibración. El margen de error ha sido establecido en base a la medida repetida de las muestras de control.

3.5.2.2 Propiedades estructurales

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica fundamental para analizar las propiedades estructurales del catalizador. Esta técnica nos permite evaluar la naturaleza de la fase cristalina, su concentración en la fase sólida y los tamaños de cristales (Leofanti, 1997).

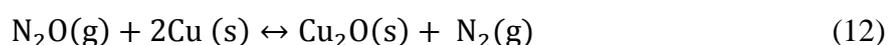
Los análisis han sido realizados en los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU. Para ello se ha utilizado un difractómetro Bruker D8 Advance equipado con monocargador primario de Ge, geometría Bragg-Brentano y longitud de onda λ de 1.5406 \AA .

3.5.3 Propiedades metálicas

El tipo de especies metálicas reducibles presentes en el catalizador y la temperatura a la que dicha reducción tiene lugar se determina por reducción a temperatura programada (TPR), mientras que la superficie metálica específica se determina mediante quimisorción selectiva de N_2O . Ambos análisis se han combinado con el fin de reducir la cantidad de muestra necesaria para la caracterización de las propiedades metálicas del catalizador.

La TPR, es una técnica de análisis térmico utilizada para el estudio cualitativo de los óxidos metálicos que consiste en exponer el sólido metálico a un flujo de gas reductor (H_2 diluido en inerte, en este caso He) sometiendo el sistema a un aumento lineal de temperatura. La medida continua del contenido de H_2 , a partir de la extensión de la reducción, permite determinar la velocidad de reducción.

En cambio, la superficie metálica se define como la fracción de átomos metálicos superficiales disponibles, diferenciando entre la superficie metálica específica ($m_{\text{Cu}}^2/\text{g}_{\text{metal}}$), definidos como la superficie ocupada por los centros metálicos por unidad de masa de metal; y la superficie metálica total ($m_{\text{Cu}}^2/\text{g}_{\text{cat}}$), definida por unidad de masa de catalizador. Esta propiedad se ha medido por quimisorción selectiva de moléculas sonda sobre la superficie del metal. La técnica más extendida para valorar el área superficial de Cu es la adsorción por pulsos de N_2O , según la siguiente reacción:



Mediante la espectrometría de masas se ha determinado numéricamente la cantidad de N_2O quimisorbida, calculada como la diferencia entre el volumen de gas inyectado y el volumen de gas desorbido. Así, una vez determinado el volumen de gas reaccionado y asumiendo una

estequiometría de dos átomos de Cu por átomo de oxígeno y una densidad superficial de $1.63 \cdot 10^{19}$ átomos_{Cu}/m², se calcula la superficie activa de cobre (Evans y cols., 1983).

Los ensayos del análisis combinado se han llevado a cabo en un equipo Autochem II 2920 RS232 status, de Micromeritics, acoplado a un espectrómetro de masas Omnistar, de Pfeiffer Vacuum y el ensayo se lleva a cabo de la siguiente manera:

Se comienza realizando una etapa de barrido con He con un caudal de 40 cm³/min, durante 1 h a 200 °C con el objeto de eliminar impurezas. Después, se procede a la estabilización de la muestra, a temperatura ambiente en una corriente de H₂ diluido en Ar (10 % H₂) durante unos 15 minutos. Finalizada la estabilización, utilizando la misma corriente de carácter reductor, se calienta la muestra hasta 260 °C, con una velocidad constante de calentamiento de 2 °C/min, se mantiene la corriente de H₂ a 260 °C durante 2 h. Durante este tiempo, se registran las señales de H₂, mediante un detector TCD, y temperatura de forma continua, con el fin de reducir completamente el cobre para la posterior etapa de quimisorción de N₂O.

Transcurrido ese tiempo y tras alcanzar la temperatura de 60 °C, la muestra se satura con inyecciones consecutivas (20 repeticiones) de N₂O diluido en He (10 % de N₂O).

Finalmente, se evalúa la cantidad de N₂ formado, y N₂O no reaccionado, a partir de la señal registrada en el espectrómetro de masas acoplado, relacionando directamente la cantidad de N₂ formado con el área activa de cobre.

3.5.4 Propiedades ácidas

La acidez total, y la distribución de fuerza ácida de las funciones ácidas sintetizadas se han determinado mediante la combinación del análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido aplicada a la adsorción de NH₃.

El análisis se ha llevado a cabo en un calorímetro Setaram TG-DSC 111, unido a una bomba de inyección Harvard, donde se mide simultáneamente el flujo de calor y la variación de masa absorbida y acoplado a un espectrómetro de masas Thermostat de Balzers Instruments. De este modo la relación directa entre ambas señales proporciona una medida de la distribución de fuerza ácida de los centros en función del grado de recubrimiento del catalizador (Epelde, 2013). La cantidad total de base retenida químicamente corresponde a la acidez total o cantidad de centros ácidos por unidad de masa de la muestra.

En cuanto al procedimiento experimental (Ateka, 2014) llevado a cabo, consta de las siguientes etapas. Primero se hace un barrido de la muestra con He (60 ml/min) a 550 °C para eliminar las impurezas durante 30 minutos aproximadamente, seguido de una estabilización a 150 °C con un caudal de He de 20 ml/min; tras ello se continuará con la saturación de la muestra a 150 °C mediante la inyección continua de NH₃ con una jeringa (50 µl/min) tras lo cual, se vuelve a barrer con He (20 ml/min) a 150 °C con el fin de eliminar el adsorbato físicamente. Finalmente, se procede a la desorción de la base mediante el calentamiento de las muestras a 5 °C/min hasta 550 °C en corriente de He (20 ml/min), registrándose en el espectrómetro de masas en línea la intensidad de las señales del NH₃. La razón de utilizar una velocidad de calentamiento de 5 °C/min se debe a que resulta adecuada para distinguir claramente, los centros débilmente ácidos, de los que desorbe el NH₃ a menor temperatura, y posteriormente los centros más fuertemente ácidos, de los que desorbe el NH₃ a mayor temperatura. La cantidad total de amoníaco retenida químicamente (la que permanece adsorbida tras la etapa de desorción física a 150 °C) corresponde a la acidez total o cantidad de centros ácidos de la muestra (mmol_{NH₃}/g_{catalizador}).

La naturaleza de los centros ácidos, cuando estos presentan polaridad, se analiza mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica permite obtener información sobre la naturaleza de los centros ácidos (Brönsted, Br o Lewis, Lw) a partir de los espectros de absorbancia de una base adsorbida. La molécula sonda más utilizada es la piridina (Datka y cols., 1988), ya que sus modos de vibración son más nítidos. La interacción del grupo piridinio (Py) con centros ácidos produce dos modos de vibración diferentes: Brönsted-Py a 1545 y 1634 cm^{-1} y Lewis-Py a 1450 y 1610 cm^{-1} , tomándose, por lo general, los primeros valores de cada vibración.

La adsorción de piridina se ha llevado a cabo en una cámara catalítica, conectada en serie con un espectrofotómetro FTIR Nicolet 6700 de Thermo Scientific equipado con un detector MCT (Mercurio, Cadmio, Teluro) refrigerado con nitrógeno líquido. Esta cámara permite operar hasta una temperatura de 700 °C, gracias a un controlador Specac Eurotherm 2216e, y a un vacío de hasta $4 \cdot 10^{-4}$ mbar, alcanzado por una bomba rotatoria RZ2 de Vacuubrand.

El procedimiento experimental (Ateka, 2014) empleado consta de las siguientes etapas: Primero la preparación de una pastilla prensada de catalizador (20 mg) previamente seco a 110 °C y molido para evitar que disperse la radiación incidente. Posteriormente se procede al calentamiento de la cámara catalítica hasta 150 °C con una rampa de 5°C/min y a vacío. Tras ello se calienta la muestra hasta 380 °C con una rampa de 5°C/min, a vacío, para la eliminación de cualquier impureza. A continuación se disminuye la temperatura de la muestra hasta 150 °C para conseguir un “blanco” previo a la adsorción a esa temperatura. Por último se da la dosificación de piridina durante 1 min, 15 min de equilibrio para la adsorción de piridina, seguido de 3 min a vacío para llevar a cabo la desorción de la piridina que haya quedado fisisorbida y, finalmente, toma de muestra de espectros. Este paso se repite hasta saturación de la muestra. Las bandas de vibración a diferentes longitudes de onda corresponden a los distintos tipos de centros ácidos.

4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES FRESCOS

4.1.1 Propiedades físicas y morfológicas

4.1.1.1 Propiedades físicas

Las propiedades físicas (Figura 16) de las funciones metálicas, ácidas y de los catalizadores bifuncionales se han determinado mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 . Tal y como se observa, las isotermas de las funciones metálicas (a, b y c) muestran histéresis a presiones relativas superiores a 0.5, característica de materiales mesoporosos, también observable en las funciones ácidas (d y e) y en los catalizadores bifuncionales (f). Cabe destacar el escalón que se forma en la isotermas a bajas presiones relativas de las funciones ácidas (Figura 16d y 16e) es indicativo de la presencia de microporosos (Wang, 2010). Las diferentes propiedades físicas obtenidas han sido agrupadas en la Tabla 4.

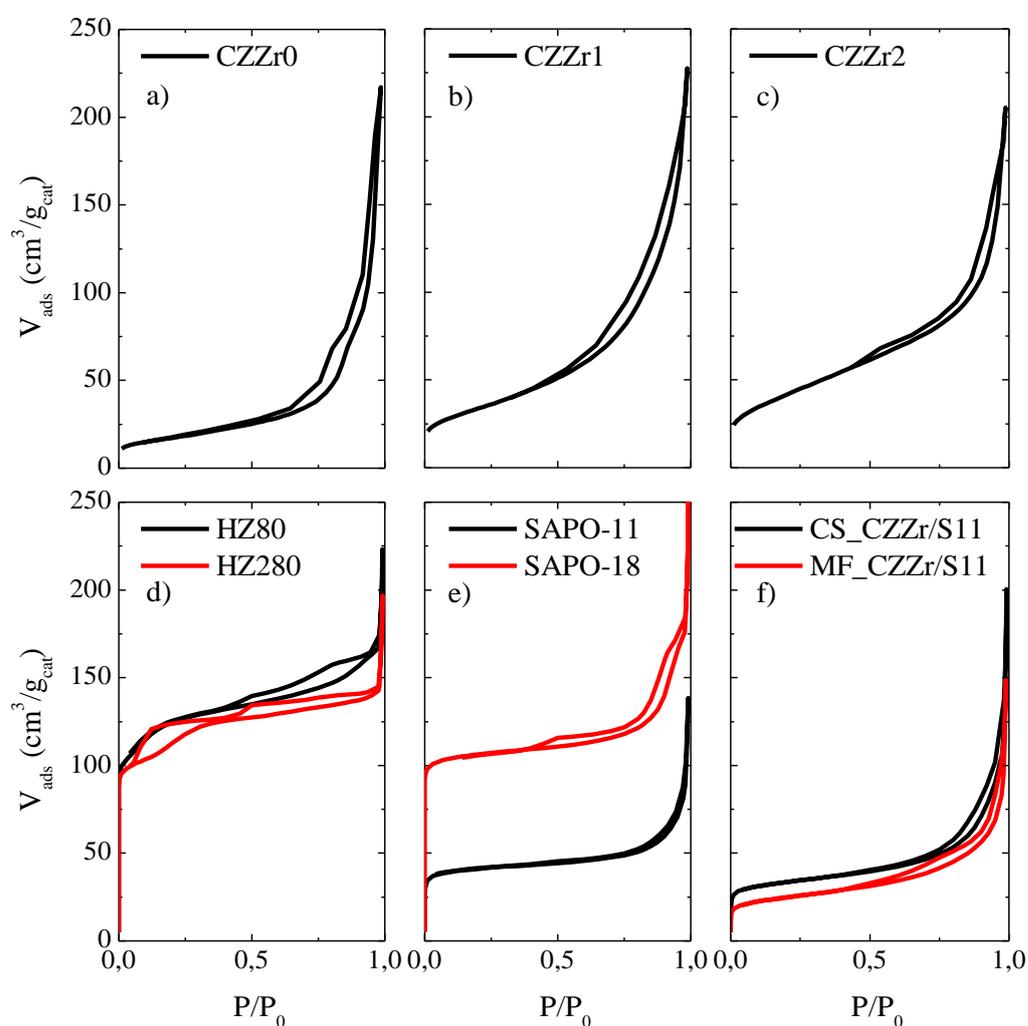


Figura 16.- Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las diferentes funciones metálicas, CZZr0 (a), CZZr1 (b) y CZZr2 (c), ácidas, zeolitas HZ80 y HZ280 (d) y SAPO-11 y SAPO-18 (e) y bifuncionales (f), core-shell y mezcla física.

Tabla 4.- Propiedades físicas de las diferentes funciones metálicas, ácidas y catalizadores bifuncionales.

	S_{BET} (m²/g)	V_{microporo} (cm³/g)	V_{Total} (cm³/g)	dp(Å)
CZZr0	61	0.004	0.340	197.4
CZZr1	118	0.003	0.352	106.7
CZZr2	144	0.004	0.306	86.2
HZ80	448	0.129	0.295	111.6
HZ280	408	0.092	0.241	71.8
SAPO-11	155	0.050	0.206	265.5
SAPO-18	416	0.146	0.383	268.6
CS_CZZr1/S11	123	0.031	0.300	53.2
MF_CZZr1/S11	88	0.017	0.220	187.5

La superficie BET de las fases metálicas aumenta el contenido de Zr, siendo CZZr2 la de mayor superficie específica. Las funciones ácidas basadas en la zeolita HZSM-5 y el SAPO-18 muestran elevadas superficies específicas en comparación con las funciones metálicas, siendo la zeolita HZ80 la de mayor superficie específica (448 m²/g), mientras que el SAPO-11 muestra una superficie mucho menor al resto de las funciones ácidas (155 m²/g). Atendiendo al volumen de poros, se observa que es mayor en las funciones metálicas que en las ácidas a excepción del SAPO-18, siendo ésta la que más volumen de poros tiene. Este volumen total de poros corresponde mayoritariamente a mesoporos, aumentando el volumen de microporos en las funciones ácidas respecto de las metálicas, siendo el SAPO-18 el material con mayor volumen de microporo. Como se observa en la Tabla 4, en las funciones metálicas el diámetro medio de poro disminuye cuando aumenta la cantidad de circonio. En cuanto a las funciones ácidas vemos que en los SAPOs, el diámetro de poros es mucho mayor que en los catalizadores HZ80 y HZ280.

En los catalizadores bifuncionales, preparados a partir de la función metálica CZZr1 y de la ácida SAPO-11, se observa que el catalizador core-shell tiene una mayor superficie específica, volumen de microporo, volumen de poro total y diámetro de poro que el preparado por mezcla física, si bien ambos muestran una menor superficie específica y volumen de microporo que las correspondientes a la suma de las fracciones de las funciones individuales que las integran. Esta variación, es más acusada en el caso del catalizador preparado por mezcla física con el que se obtiene un 40 % menos de superficie específica que con el catalizador con estructura core-shell.

4.1.1.2 Propiedades morfológicas

La Figura 17 se muestra las imágenes obtenidas por SEM junto con el espectro de EDX de las funciones metálicas con distinta relación Cu:Zn:Zr; CZZr0, CZZr1 y CZZr2. Las imágenes muestran que la función metálica está compuesta por aglomerados de partículas pequeñas.

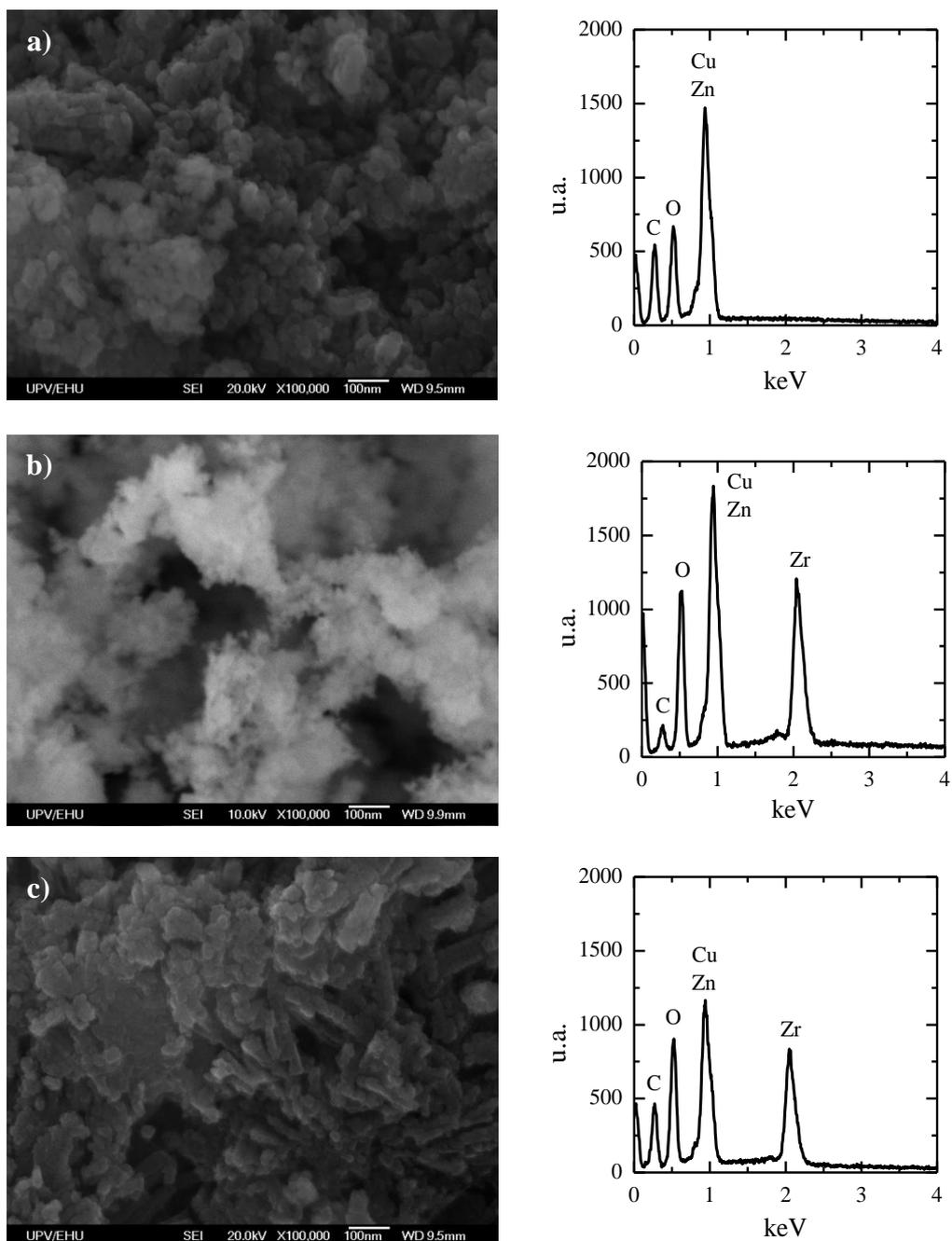


Figura 17.- Imágenes de SEM y EDX de las funciones metálicas CZZr0 (a), CZZI (b) y CZZr2 (c).

La Figura 18 muestra imágenes de SEM la función ácida SAPO-11 (a), SAPO-18 (b) y la zeolita HZ280 (c). Las imágenes muestran que las partículas de SAPO-11 y de zeolita HZSM-5 son de menor tamaño (Figura 18a y 18b), con diámetros de partículas en tonos a $1\ \mu\text{m}$, respecto del SAPO-18 (Figura 18b), donde las partículas pueden llegar a tener un diámetro mayor de $5\ \mu\text{m}$. Así mismo, se observa como los SAPOs presentan una forma poliédrica, de prisma monoclinico en el caso del SAPO-11 y prisma dihexagonal en el SAPO-18, mientras que la zeolita HZSM-5 presenta una forma irregular.

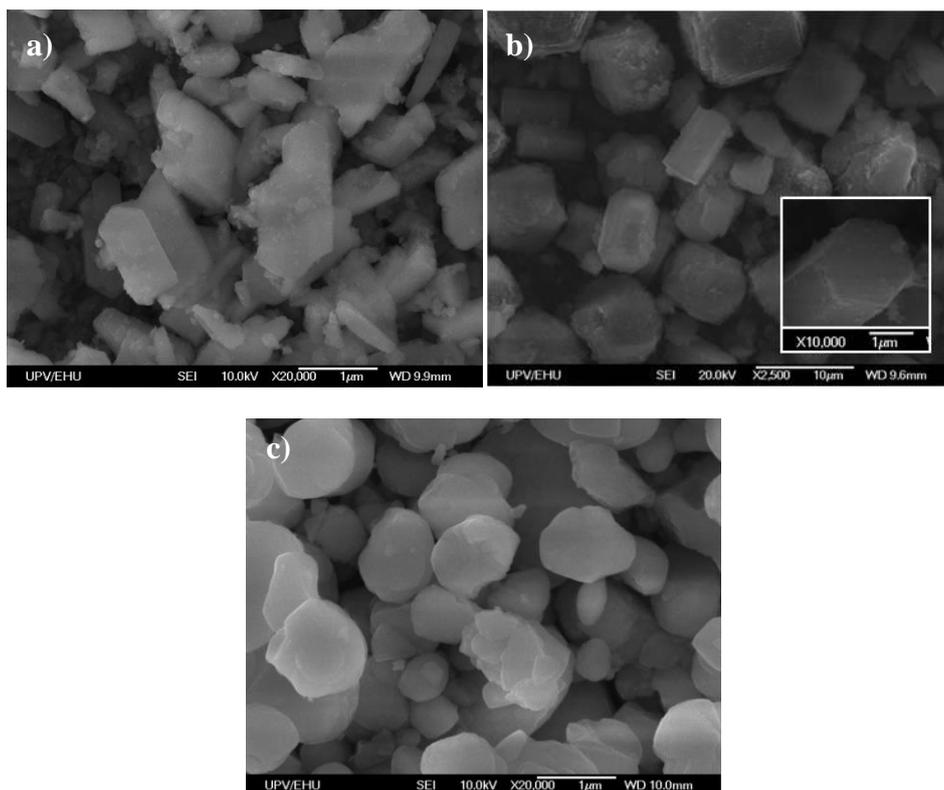


Figura 18.- Imágenes de SEM de las funciones ácidas, SAPO-11 (a), SAPO-18 (b) y Zeolita HZ280 (c).

4.1.2 Propiedades químicas y estructurales

4.1.2.1 Propiedades químicas

Mediante ICP-OES se han determinado la composición de las funciones metálicas con diferente relación Cu:Zn:Zr (CZZr0, CZZr1 y CZZr2) obteniéndose valores cercanos a los nominales, indicando que la precipitación de los metales ha sido adecuada durante la síntesis de la fase metálica. En la Tabla 5 se muestran los valores normalizados de las diferentes funciones sintetizadas.

Tabla 5.- Resultados normalizados análisis ICP-OES, de las muestras de fase metálica con diferente contenido de Circonio.

Muestra		Contenido normalizado (Teórico)			Contenido normalizado (Experimental)		
		Cu	Zn	Zr	Cu	Zn	Zr
		CZZr0	2	1	-	2	0.7
CZZr1	2	1	1	2	0.7	0.9	
CZZr2	2	1	2	2	0.8	2.0	

4.1.2.2 Propiedades Estructurales

En la Figura 19 se han representado los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X (XRD), de las diferentes fases metálicas. En ella se observa que el aumento del contenido de

Zr implica una menor intensidad de los picos característicos de ZnO (32.0 y 56.7 °), CuO (35.7 y 39.0 °) y Cu+ZnO (35.7 °), esto se debe a una disminución gradual del tamaño de cristal con el aumento de circonio (Li y cols., 2015), por lo que se evidencia que el contenido de circonio afecta a la estructura cristalina de la fase metálica siendo este cambio muy evidente, en la muestra de CZZr2.

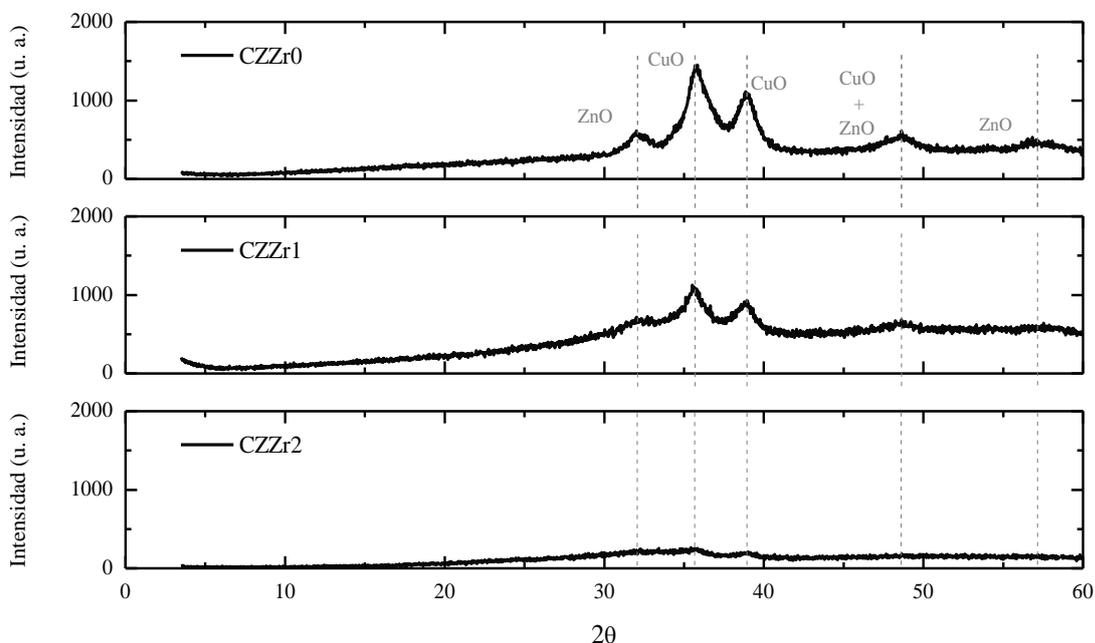


Figura 19.- Difractograma de Rayos X de las diferentes fases metálicas.

En la Figura 20 se han agrupado los difractogramas de las diferentes fase ácidas, por un lado se han agrupado los SAPOs, SAPO-11 (Figura 20a) y SAPO-18 (Figura 20b) y por otra las zeolitas comerciales, HZ80 y HZ280 (Figura 20c). Los difractogramas de XRD de las funciones ácidas sintetizadas en el laboratorio, SAPO-11 y SAPO-18, muestran unas estructuras completamente desarrolladas (Wendelbo y cols., 1996; Yoo y cols., 2007; Chellappa y cols., 2014). Del mismo modo se observa como la estructura cristalina de las zeolitas comerciales es similar, variando los picos a ángulos bajos (8 y 9 °).

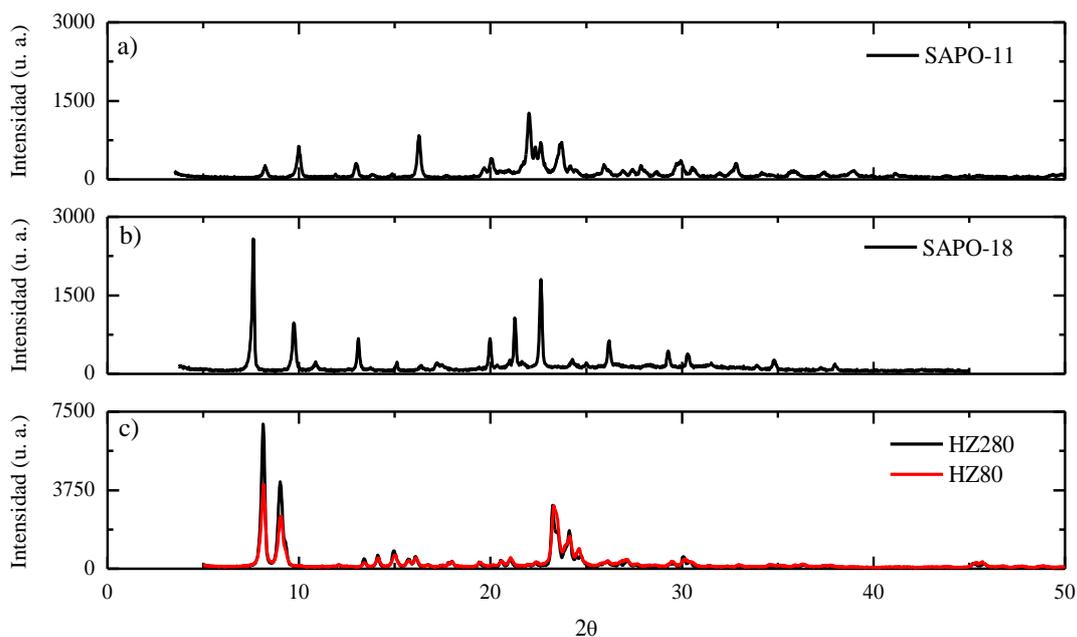


Figura 20.- Diagramas de Rayos X de las diferentes fases ácidas; SAPO-11 (a), SAPO-18 (b) y HZ80 y HZ280 (c).

4.1.3 Propiedades metálicas

En este apartado se han determinado la reducibilidad de las funciones metálicas estudiadas así como su superficie y dispersión de Cu.

La reducibilidad de las diferentes funciones metálicas, y por tanto la temperatura a la que la reducción completa del mismo tiene lugar, ha sido determinada mediante la reducción a temperatura programada (TPR), cuyos resultados se muestran en la Figura 21. En ella se observa como el contenido de Zr afecta a la forma de las curvas. Para la función CZZr0 se establecen 3 picos en el intervalo de 100-165 °C, mientras que para la función CZZr1 se advierten 2 picos prácticamente solapados en el intervalo de 100-175 °C, y para la función CZZr2 se pueden apreciar claramente 2 picos en el intervalo de 100-165 °C. Además se puede observar como por debajo de 200 °C todas las especies de todas las funciones metálicas están reducidas completamente lo que indica que una temperatura de 200-250 °C sería suficiente para la completa reducción del catalizador formado a partir de cualquiera de ellas.

Del mismo modo se ha analizado la reducibilidad de los catalizadores bifuncionales (Figura 22) observándose que ambos perfiles de TPR son semejantes al de la función metálica con la que han sido preparados (CZZr1). Claramente, se observa una reducción de la señal de TCD del catalizador core-shell frente al preparado por mezcla física.

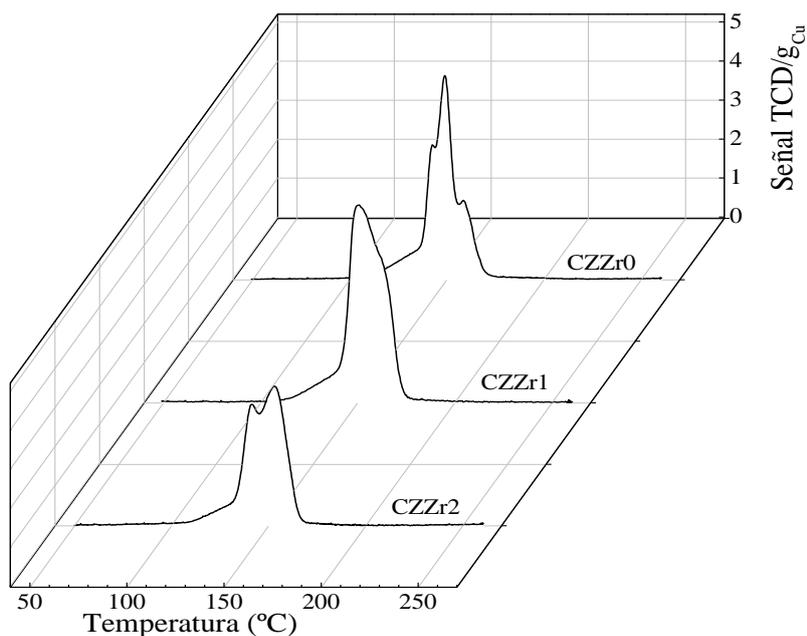


Figura 21.- Reducción a temperatura programada de las funciones metálicas CZZr0, CZZr1 y CZZr2.

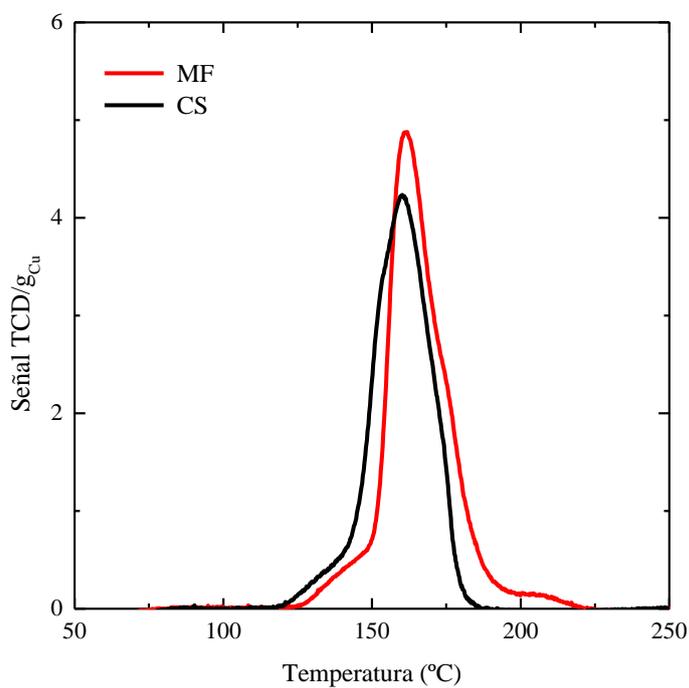


Figura 22.- Perfiles de TPR de los catalizadores bifuncionales preparados por mezcla física (MF) y con estructura core-shell (CS).

En la Tabla 6 se recogen los valores de superficie de Cu por unidad de masa de Cu, y por función metálica o catalizador, ambas determinadas mediante la quimisorción selectiva de pulsos de N_2O .

Tabla 6.- Propiedades metálicas de las funciones metálicas y catalizadores bifuncionales.

Catalizador	S _{Cu} (m ² /g _{Cu})	S _{Cu} (m ² /g _{Cat})	Dispersión (%)
CZZr0	23.17	16.03	3.57
CZZr1	40.23	14.24	6.19
CZZr2	41.38	13.33	6.37
CS_CZZr1/S11	33.33	3.93	5.13
MF_CZZr1/S11	43.94	5.19	6.76

El contenido de Zr tiene una influencia sustancial en la superficie de Cu, siendo estas mayores cuanto mayor es el contenido de Zr, llegando a superficie de Cu de 41.4 m²/g_{Cu} para la función CZZr2 mientras que la de CZZr0 es de tan solo 23.2 m²/g_{Cu}. En cuanto a la dispersión se observa la misma tendencia que la superficie de Cu. Cabe mencionar que esta mejora es muy palpable hasta el contenido de Zr 1 y luego se atenúa, ya que los valores obtenidos en la función CZZr1 y CZZr2 son muy similares. En cuanto a las propiedades metálicas de los catalizadores bifuncionales, preparados a partir de CZZr1, se puede observar que las propiedades metálicas que presenta el catalizador preparado por mezcla física son mejores que con el catalizador encapsulado debido a un ligero deterioro de este último durante la etapa de calcinación necesaria para la preparación del catalizador core-shell.

4.1.4 Propiedades ácidas

Mediante la combinación del análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido aplicada a la adsorción de NH₃ se obtienen los resultados de distribución de fuerza ácida que muestran la Figura 23. En ella se observa que las funciones ácidas SAPO-18 y HZ80 muestran una mayor fuerza ácida y acidez total que el resto de funciones ácidas, siendo el SAPO-18 la de mayor fuerza (130 kJ/mol_{NH3}) mientras que la zeolita HZ80 es la de mayor acidez total (0.427 mmol_{NH3}/g). Así, el orden de los catalizadores según su acidez total es: HZ80 > SAPO - 18 (0.417 mmol_{NH3}/g) > SAPO-11 (0.208 mmol_{NH3}/g) > HZ280 (0.103 mmol_{NH3}/g). En cuanto a la fuerza ácida, el orden es: SAPO-18 > HZ80 (116 kJ/mol_{NH3}) > HZ280 (110 kJ/mol_{NH3}) > SAPO-11 (89 kJ/mol_{NH3}). De esta forma se pone de manifiesto el importante efecto de la relación Si/Al en la acidez de las zeolitas HZSM-5, de forma que al aumentar esta relación (de 80 a 280) disminuye considerablemente la acidez total mientras que la fuerza ácida media disminuye ligeramente (Gayubo y cols., 1996; Al-Dughaiter y de Lasa, 2014).

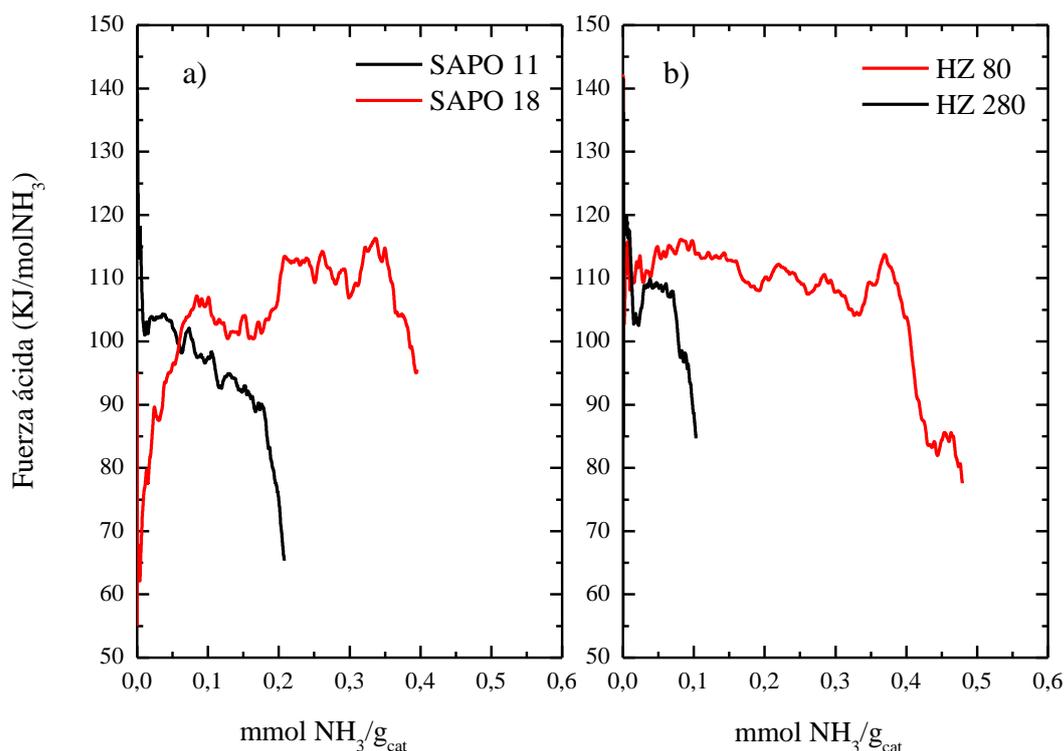


Figura 23.- Distribución de fuerza ácida de las diferentes funciones ácidas, SAPOs (a) y zeolitas HZSM-5 (b).

En la Figura 24 se muestran los perfiles de desorción de NH₃ a temperatura programada (TPD) de las funciones estudiadas. En estos perfiles la cantidad de NH₃ desorbida determina la distribución de la fuerza ácida de los centros en diferentes intervalos de temperatura. Así, los centros más ácidos desorben a mayor temperatura, 300-350 °C, y los menos ácidos a menor, 150-300 °C. En la Figura 24 se observa como el SAPO-18 tiene una acidez notablemente mayor que el SAPO-11 así como una distribución de centros dispar. El SAPO-11 muestra un único pico a 287 °C mientras que el SAPO-18 muestra dos a 269 y 336 °C. A su vez, las zeolitas estudiadas también muestran propiedades ácidas heterogéneas, donde la zeolita HZ80 es marcadamente más ácida, con picos a 227 y 395 °C, que la HZ280 con temperatura de desorción de 211 °C para los centros débilmente ácidos y 360 °C para los centros ácidos fuertes.

Los valores de acidez total, fuerza ácida media y temperaturas de los máximos de desorción de NH₃, así como la relación de naturaleza de centros ácidos, determinados por espectroscopia FTIR de piridina adsorbida a 150 °C, de las diferentes funciones ácidas estudiadas se han tabulado en la Tabla 7.

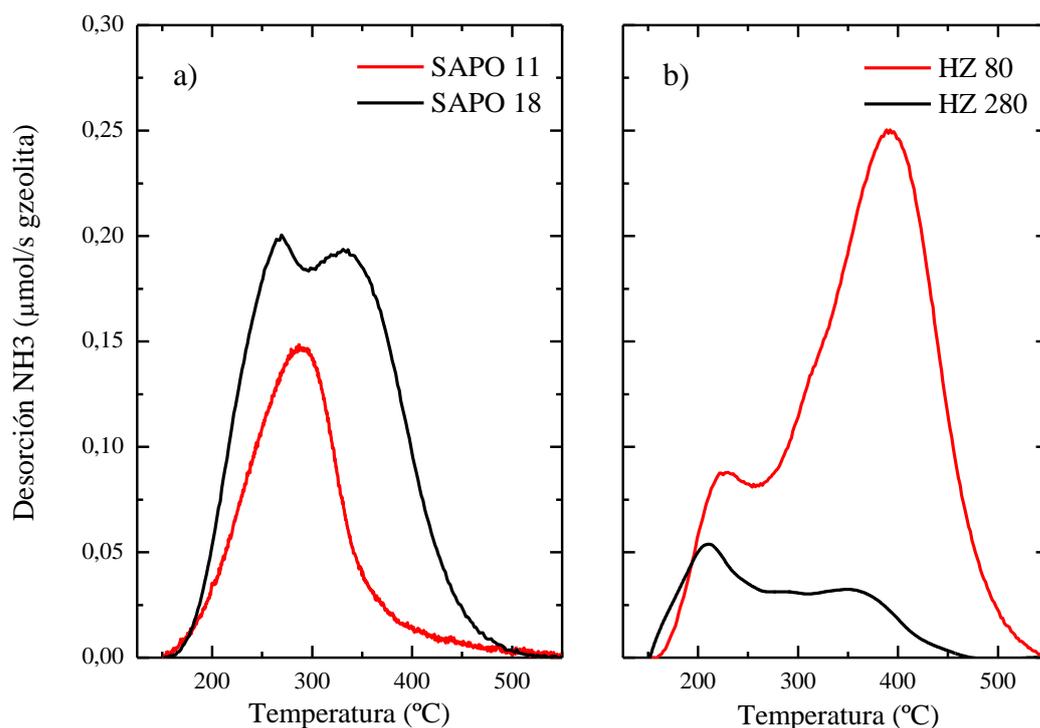


Figura 24.- Perfiles TPD de NH_3 para las diferentes funciones ácidas, SAPOs (a) y zeolitas HZSM-5 (b).

Tabla 7.- Resultados obtenidos mediante la técnica FTIR.

	Acidez total (mmolNH_3/g)	Fuerza ácida (kJ/molNH_3)	Pico en TPD		Relación Br/Lw
			$T_{\text{máx, 1}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\text{máx, 2}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	
SAPO-11	0.208	89	287	-	0.70
SAPO-18	0.417	130	269	336	0.46
HZ80	0.427	116	227	395	1.02
HZ280	0.103	110	211	360	0.97

En función de los datos expuestos en la Tabla 7 y en referencia a la naturaleza de los centros ácidos, se observa como el SAPO-11 aun teniendo menos fuerza ácida presenta una relación Br/Lw mayor, 0.70, que el SAPO-18, 0.46. Las zeolitas presentan una mayor relación de centros Brönsted/Lewis a medida que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ disminuye (Gamero y cols., 2015), de 1.02 para la HZ80 frente 0.97 de la HZ280.

Cabe destacar que debido a las dimensiones de la molécula de piridina, esta no es capaz de introducirse por completo en los microporos de los silicoaluminofosfatos de poros estrechos (Aguayo y cols., 2005) y por ello se considera que los datos expuestos de estos materiales hacen referencia a la región externa de las partículas, aunque mantienen igual relación que el resto del material. Por ello, se considera que la técnica de espectroscopia FTIR de piridina adsorbida a 150°C es adecuada para estimar la relación de centros.

4.2 SELECCIÓN DE LA FUNCIÓN METÁLICA

Para la discriminación de la función metálica óptima para la síntesis de DME, se han comparado el comportamiento cinético de las diferentes funciones metálicas en la síntesis de metanol. Para ello se han analizado la conversión de CO_x , rendimiento y selectividad de metanol. Debido al hecho de operar en condiciones de alta presión el proceso requiere de un periodo inicial de estabilización. Además el catalizador requiere un periodo inicial para alcanzar un estado pseudo-estable de oxidación-reducción del catalizador. Por ello no se consideran valores estables a aquellos obtenidos para tiempos de reacción inferiores a 28 min. Con el propósito de obtener valores reproducibles para todas las condiciones de análisis, se toman los valores obtenidos a 52 min como los valores de tiempo cero.

Los ensayos se han llevado a cabo en las siguientes condiciones de operación: 275 °C, 30 bar, relaciones molares en la alimentación de $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ y $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$.

En la Figura 25, se muestra la evolución del rendimiento de metanol respecto del tiempo en funciones metálicas con diferentes cantidades de circonio. Se ve como el rendimiento aumenta con el contenido de circonio y de las mejoras en las propiedades metálicas que el mayor contenido de Zr implica, descritas en el Apartado 4.1.3. Del mismo modo que se observó en la superficie y dispersión de Cu, los rendimientos obtenidos con CZZr1 y CZZr2 no difieren mucho entre sí lo que evidencia entre rendimiento de metanol y dispersión de cobre.

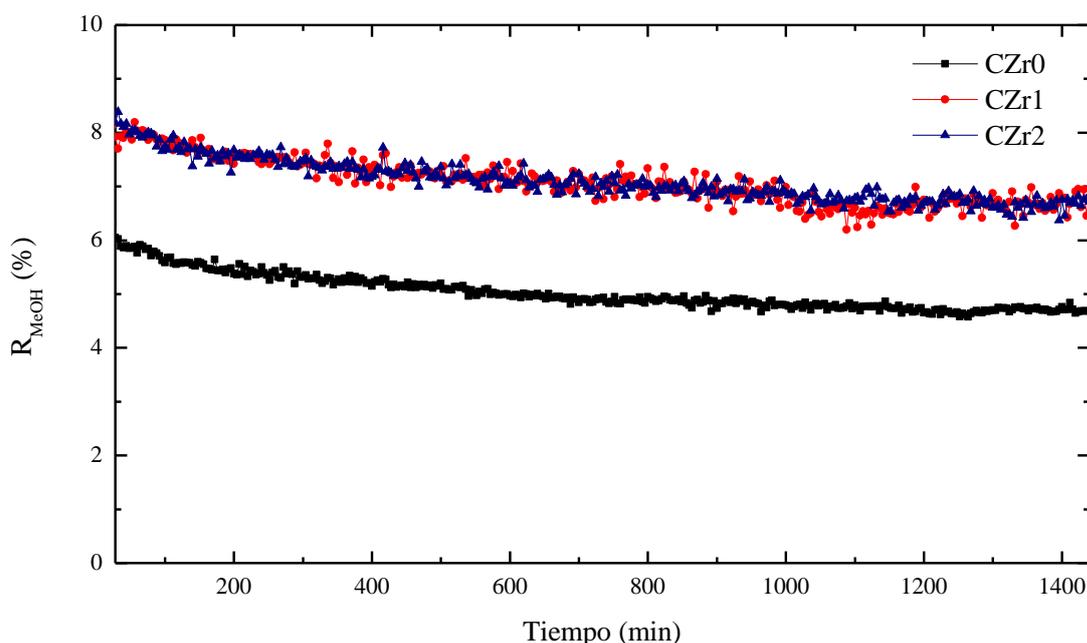


Figura 25.- Rendimiento de MeOH, respecto al tiempo en funciones metálicas con contenido de Zr 0, 1 y 2; condiciones de operación: 275 °C, 30 bar, 0.88 $\text{g}_{\text{Cu}}/\text{h}/\text{mol}_{\text{C}}$, $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ y $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$.

Por tanto, teniendo en cuenta el coste económico del nitrato de circonio, necesario para la síntesis de la función metálica, se ha seleccionado la función metálica CZZr1 como la óptima para la síntesis de metanol y, por ende, como función metálica más adecuada para la conformación del catalizador bifuncional para la síntesis de DME.

4.3 SELECCIÓN DE LA FUNCIÓN ÁCIDA

En este apartado se ha estudiado la idoneidad de las diferentes funciones ácidas, SAPOs y zeolitas HZSM-5 descritas en el Apartado 3.4.2, en la deshidratación de metanol a DME. Las reacciones se han llevado a cabo a 20 bar, 6.28 g_{cat} h/mol_c y una corriente de alimentación de 9 % de metanol diluido en N₂.

La Figura 26 muestra los rendimientos de DME (a) e HC (b) de las zeolitas HZ80 y HZ280 a diferentes temperaturas. Tal y como se aprecia, a temperaturas superiores de 275°C el rendimiento del DME cae de una forma significativa en ambos casos y la formación de hidrocarburos aumenta de forma sustancial alcanzando rendimientos del 100% a temperatura de 325°C en el caso del HZ80 y 350°C para el caso del HZ280.

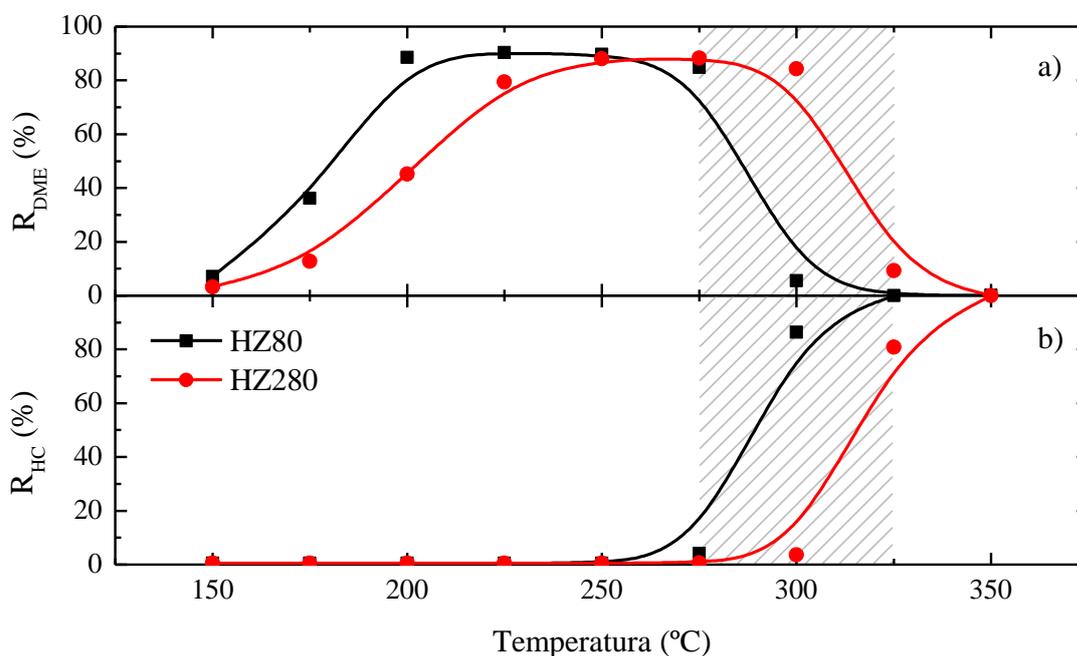


Figura 26.- Rendimientos de DME (a) e hidrocarburos (b) en función de la temperatura con las funciones ácidas HZ80 y HZ280. Condiciones de operación: 150-350 °C, 20 bar, 6.28 g_{cat} h/mol_c y una alimentación de 9 % de metanol diluido en N₂.

En la Figura 27, se muestran los rendimientos de DME (a) e hidrocarburos (b) de los SAPO-11 y SAPO-18 a diferentes temperaturas. Ambas funciones ácidas tienen un crecimiento similar hasta los 250°C, sin embargo a temperaturas superiores el SAPO-11 tiene una tendencia constante alrededor de rendimientos de DME del 80 %, con rendimiento de HC prácticamente despreciable incluso a altas temperaturas, mientras que el SAPO-18 muestra un máximo en el rendimiento de DME a 275 °C. A pesar de ello la formación de HC para el SAPO-18 sigue siendo muy baja en comparación con lo obtenido con las zeolitas.

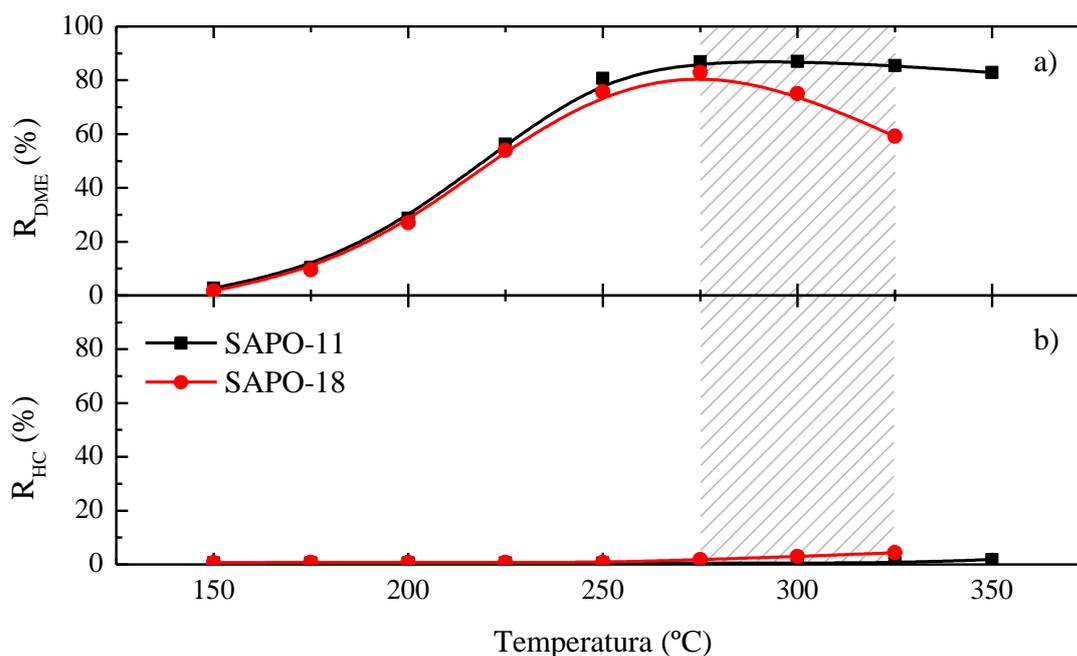


Figura 27.- Rendimientos de dimetil éter (a) e hidrocarburos (b) en función de la temperatura con las funciones ácidas SAPO-11 y SAPO-18. Condiciones de operación: 150-350 °C, 20 bar, 6.28 g_{cat} h/molc y una alimentación de 9 % de metanol diluido en N_2 .

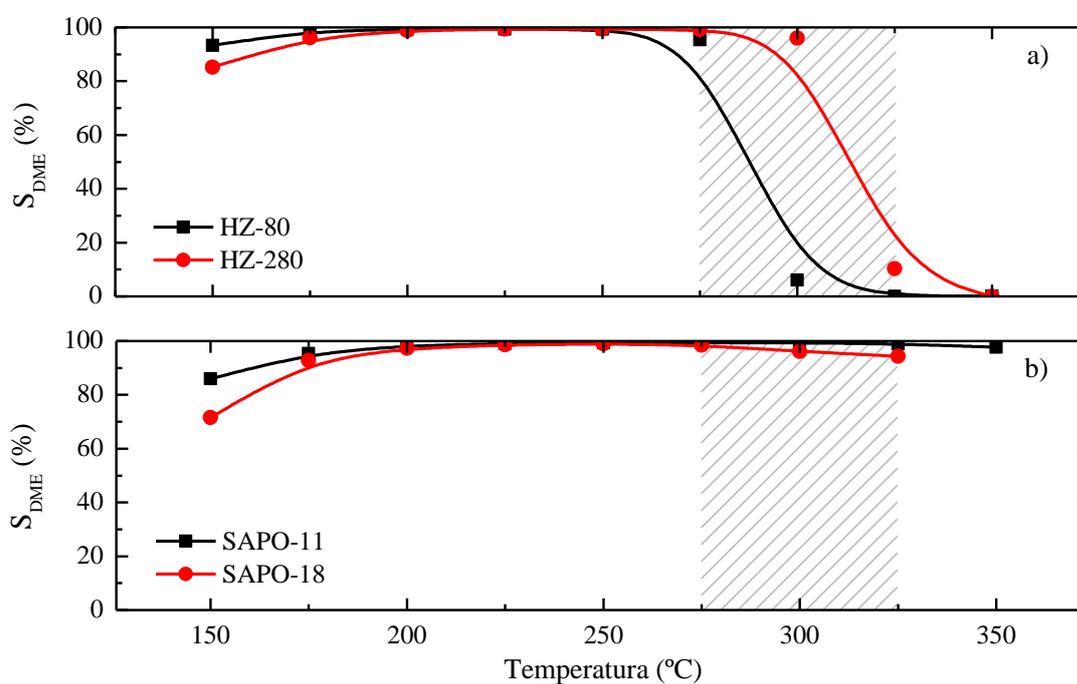


Figura 28.- Selectividad de dimetil éter a diferentes temperaturas de las funciones ácidas SAPO-11 y SAPO-18 (a) y HZ80 y HZ280 (b). Condiciones de operación: 150-350 °C, 20 bar, 6.28 g_{cat} h/molc y una alimentación de 9 % de metanol diluido en N_2 .

En la Figura 28 podemos observar que la selectividad de DME que se obtiene del SAPO-11 en el intervalo de temperaturas de operación óptimas, que comprenden entre 275°C y 325°C, es la más alta de las cuatro funciones ácidas estudiadas.

Atendiendo a los resultados obtenidos, la utilización del SAPO-11 permite conseguir un mayor rendimiento y selectividad de DME en el intervalo de temperatura óptimo de operación en comparación con las otras funciones ácidas. Por ello, se considera al SAPO-11 como la función ácida más adecuada para implementarla en el catalizador bifuncional para la deshidratación de metanol a DME.

4.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE ACTIVACIÓN

La temperatura de reducción del catalizador es un aspecto esencial, ya que la activación de este se lleva a cabo reduciendo las especies CuO resultantes de la síntesis a aquellas activas en el proceso Cu⁰ y Cu⁺ (Hoang y cols., 2011; Dong y cols., 2016). Además, ha de tenerse en cuenta, que a fin de proteger la función metálica de posibles sinterizaciones, es recomendable utilizar la temperatura de reducción más baja posible. En consecuencia, y atendiendo a los resultados obtenidos en los análisis de TPR de la función metálica (Apartado 4.1.3) que sugieren que no es necesaria una temperatura de 300 °C habitualmente utilizada para funciones metálicas de CZA (Ateka, 2014) que garantiza la completa reducción del cobre del catalizador, se ha estudiado el efecto que la temperatura de reducción tiene en el comportamiento del catalizador bifuncional. Para ello se ha preparado un catalizador MF_CZZr/S11 con una relación másica entre las funciones metálica y ácida de 1/2, y se ha sometido a diferentes protocolos de reducción. En todos los ensayos, la primera etapa del tratamiento ha consistido en una reducción a baja temperatura, 200 °C, con una corriente de H₂ con concentración del 10 % (diluida en N₂) durante 14 h; y una segunda etapa de reducción de 1.5 h de duración, con una concentración del 20 % de H₂, en la que se han estudiado dos temperaturas posibles: 250 °C y 300 °C.

Las reacciones posteriores a la reducción se han llevado a cabo en las siguientes condiciones de operación: 275 °C, 30 bar, relaciones molares en la alimentación de H₂/CO_x = 3 y CO₂/CO_x = 0.5.

En la Figura 29, se observa la que con el descenso de la temperatura de activación en 50 °C supone una clara mejora en la actividad del catalizador lo que implica un incremento en los rendimientos de DME y MeOH.

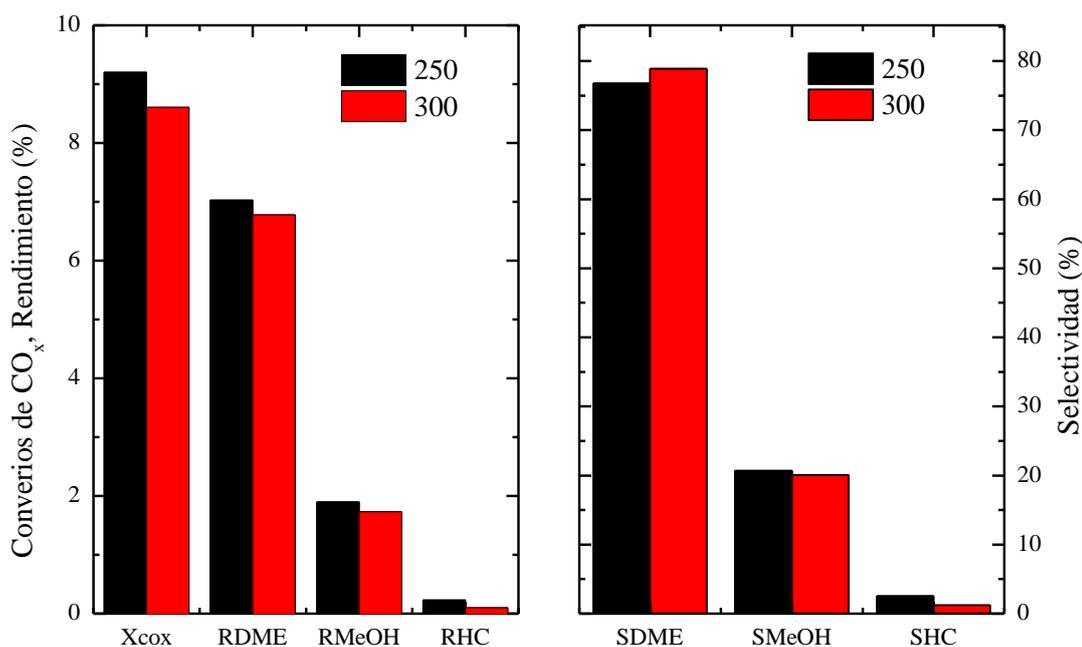


Figura 29.- Influencia de la temperatura de activación en el rendimiento y selectividad de compuestos oxigenados, hidrocarburos, metanol y DME obtenidos con catalizador MF_CZZr/S11 con M/A = 1/2 a 275 °C, 30 bar, 5.05 g_{cat} h/mol_C, H₂/CO_x = 3, CO₂/CO_x = 0.5.

4.5 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN EN LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES

Debido a la importancia del contacto entre fases en los catalizadores bifuncionales en el proceso STD, se han estudiado diferentes conformaciones de catalizador bifuncional con estructura convencional preparado por mezcla física y estructura core-shell, descritas en el Apartado 3.4.3. Se ha prestado especial atención a la influencia de las condiciones de preparación de los catalizadores bifuncionales, atendiendo a aspectos comunes a ambas estructuras como es la relación entre la función metálica y ácida, y otros específicos como el control de la temperatura de calcinación de los catalizadores core-shell.

4.5.1 Efecto de la temperatura de calcinación en los catalizadores core-shell

Una de las variables a tener en cuenta a la hora de preparar los catalizadores core-shell es la temperatura de calcinación a la que son sometidos en la última etapa de su preparación (Apartado 3.4.3.2). Los ensayos se han llevado a cabo en las siguientes condiciones de operación: 275 °C, 30 bar, relaciones molares en la alimentación de H₂/CO_x = 3 y CO₂/CO_x = 0.5.

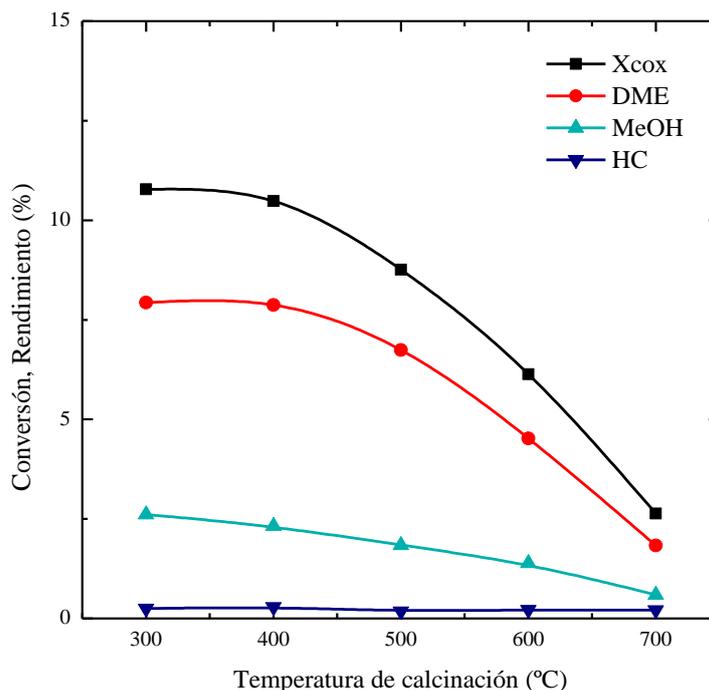


Figura 30.- Efecto de la temperatura de calcinación (300-700 °C) sobre la conversión CO_x y rendimientos de DME, MeOH e Hidrocarburos en catalizadores core-shell (CS_CZZr1/S11) con una relación función metálica a ácida de 1/1 a tiempo cero; condiciones de operación: 275 °C, 30 bar, 5.05 $g_{cat} h/mol_C$, $H_2/CO_x = 3$, $CO_2/CO_x = 0.5$.

Tal y como se observa en la Figura 30, el aumento de la temperatura de calcinación implica una reducción en la conversión de CO_x . Asimismo, se observa una caída casi lineal del rendimiento de MeOH mientras que el del DME permanece estable hasta una temperatura de calcinación de 400 °C para descender de forma progresiva a medida que la temperatura se aumenta. En cuanto al rendimiento de los hidrocarburos se mantiene casi constante. A pesar de ello, el aumento de temperatura proporciona una mayor estabilidad a la coraza de función ácida proporcionando una mayor resistencia mecánica al core-shell. Es cierto, que el aumento de la temperatura daña la función metálica, por lo que se debe buscar un punto que satisfaga todas las condiciones. En este caso, atendiendo a los resultados obtenidos se considera que la temperatura óptima de calcinación es de 400 °C, ya que a esta temperatura se obtienen valores adecuados de conversión de CO_x y rendimiento de DME, conservando la estabilidad del encapsulado ácido lo que permite obtener valores óptimos y estables de los índices de reacción en la síntesis de DME.

4.5.2 Efecto de la relación másica entre las funciones del catalizador

La proporción entre la función metálica y la función ácida (relación M/A) es una variable que afecta significativamente al comportamiento del catalizador, por lo que conocer su valor óptimo resulta clave para la conformación del catalizador final. Por ello, se ha realizado una serie de experimentos con cada una de las estructuras de catalizador bifuncional descritas en el Apartado 3.4.3, variando la relación másica de las funciones individuales, aunque en la mayoría de los experimentos manteniendo constante la cantidad de función metálica. Las condiciones de operación a las que se han llevado a cabo las reacciones son: 275 °C, 30 bar, $H_2/CO_x = 3$, $CO_2/CO_x = 0.5$, 2.54 $g_M h/mol_C$.

Ha de tenerse en cuenta, que si bien las relaciones M/A comúnmente utilizadas en los catalizadores bifuncionales utilizados en el proceso STD varían generalmente entre 3/1 y 1/1 (Azizi y cols., 2014) en este caso se prevé que la proporción de función ácida necesaria para obtener los máximos valores de los índices de reacción será mayor, como consecuencia de la menor fuerza ácida de la función ácida seleccionada, SAPO-11 (Yoo y cols., 2007).

4.5.2.1 Catalizador convencional

En la Figura 31, se puede observar el efecto de la relación M/A en los rendimientos DME, MeOH e Hidrocarburos así como la conversión de CO_x , obtenidos para relaciones M/A entre 2/1 y 1/5. Si se atiende al rendimiento de DME, las relaciones M/A 1/2 y 1/3 son las que mayor rendimiento obtienen, sin embargo se puede apreciar como la conversión y el rendimiento de metanol descienden para relaciones 1/3 frente a la 1/2. Por tanto, se considera a la relación 1/2 la óptima para emplearla en la síntesis de catalizadores convencionales preparados por mezcla física.

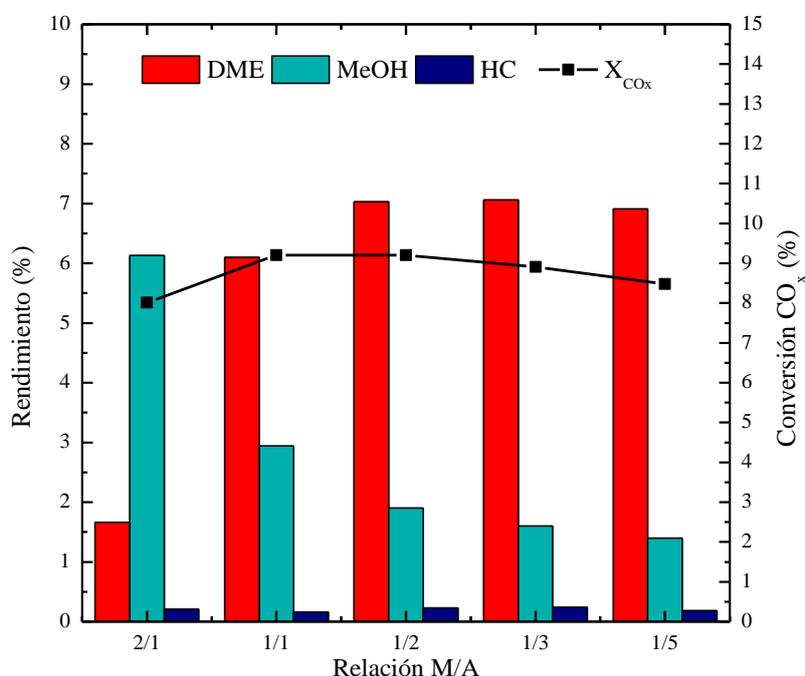


Figura 31.- Efecto de la relación másica función metálica/ácida sobre el rendimiento de productos y conversión CO_x en catalizadores de mezcla física MF_CZZr1/S11a tiempo cero; condiciones de operación: 275 °C, 30 bar, $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$, $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$, 2.54 $\text{g}_M/\text{h}/\text{mol}_C$.

4.5.2.2 Catalizador core-shell

En la Figura 32, se puede observar el efecto de la relación M/A en la conversión de CO_x y los rendimientos DME, MeOH e Hidrocarburos para relaciones M/A 2/1 a 1/2 únicamente debido a que la conformación de un catalizador bifuncional reproducible con estructura núcleo-coraza y una relación M/A mayor resulta experimentalmente inviable. Este tipo de configuración del catalizador, por tanto, está limitada por la cantidad de función ácida a utilizar como recubrimiento del núcleo, en base a componer una capa sólida relativamente uniforme y resistente sin problemas de segregación de las partículas que la componen. Por ello, los resultados de los ensayos experimentales de la relación M/A de 1/3 no se han incluido.

En este caso también se observa que los máximos valores de rendimiento de DME y la máxima conversión se obtienen para una relación másica de 1/2.

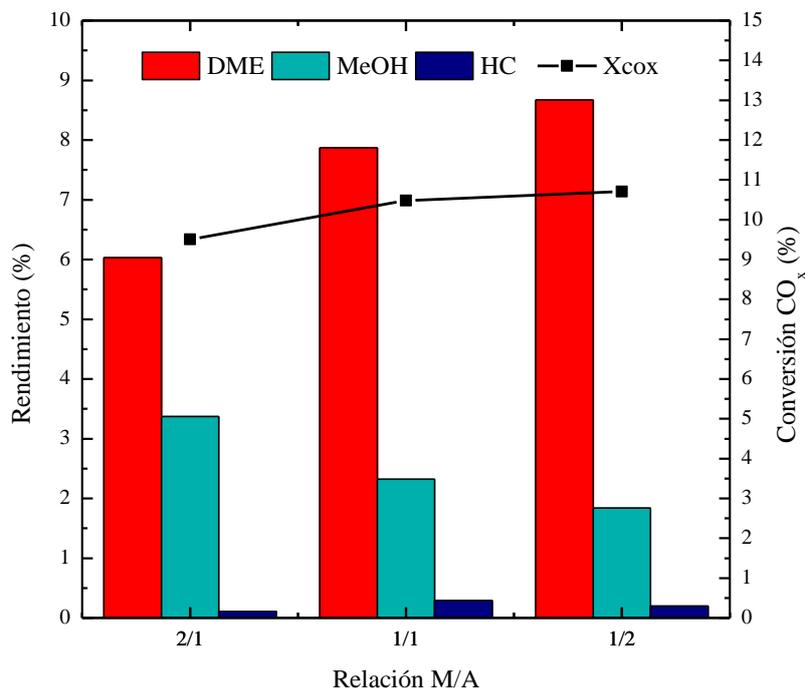


Figura 32.- Efecto de la relación másica función metálica/ácida sobre el rendimiento de productos y conversión CO_x en catalizadores core-shell CS_CZZr1/S11 a tiempo cero; condiciones de operación: 275 °C, 30 bar, $H_2/CO_x = 3$, $CO_2/CO_x = 0.5$, 2.54 g_M h/mol_C.

En virtud de los resultados obtenidos en este apartado, se ha seleccionado 1/2 como valor óptimo de relación másica entre la función metálica y la función ácida para el catalizador con conformación core-shell.

4.6 COMPARATIVA ENTRE CATALIZADORES CON ESTRUCTURA DE MEZCLA FÍSICA FRENTE AL CORE-SHELL

En este apartado se compara el comportamiento cinético de los catalizadores bifuncionales preparados con las funciones individuales óptimas (descritas en los Apartados 4.2 y 4.3) y diferentes conformaciones (convencional y encapsulado), seleccionando el de mayor interés para la síntesis de DME.

Comparando los rendimientos obtenidos con los catalizadores core-shell y convencional de mezcla física óptimos (Figura 33), ambas con relación másica M/A de 1/2, se puede observar como obtienen mejores valores de rendimiento y selectividad de DME, de 7.0 a 8.7 % de rendimiento de DME y de 76.8 a 81.0 % de selectividad de dimetil éter para catalizadores convencionales y core-shell respectivamente. Asimismo, la conversión de CO_x se ve incrementada de más de un 16 % con la conformación núcleo-coraza respecto a la convencional, de 9.2 a 10.7 %.

Las reacciones se han llevado a cabo en las siguientes condiciones de operación: 275 °C, 30 bar, 2.54 g_M h/mol_C, $H_2/CO_x = 3$ y $CO_2/CO_x = 0.5$.

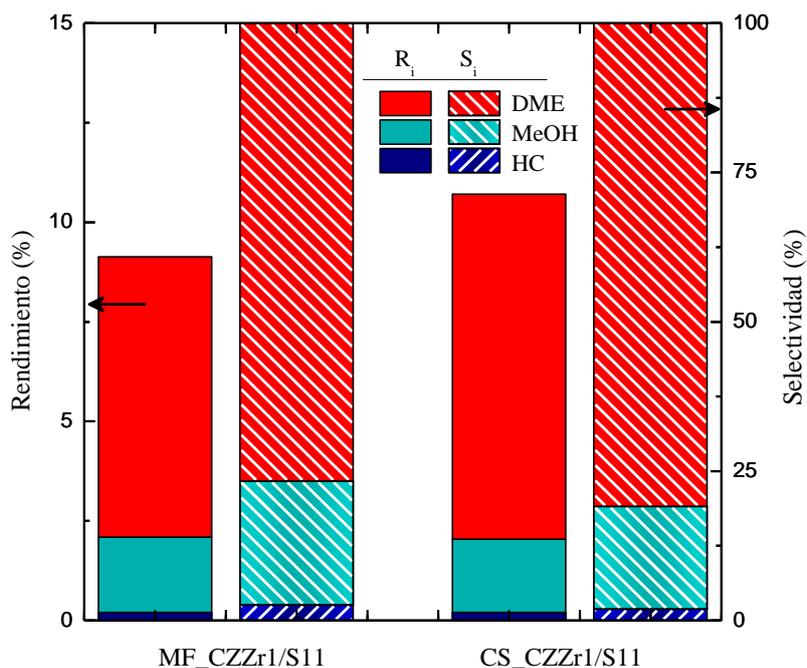


Figura 33.- Rendimiento y selectividad de DME, metanol e hidrocarburos obtenidos con los catalizadores MF_CZZr1/S11 y CS_CZZr1/S11. Condiciones de operación: 275 °C, 30 bar, 2.54 g_M h/mol_C, H₂/CO_x = 3 y CO₂/CO_x = 0.5.

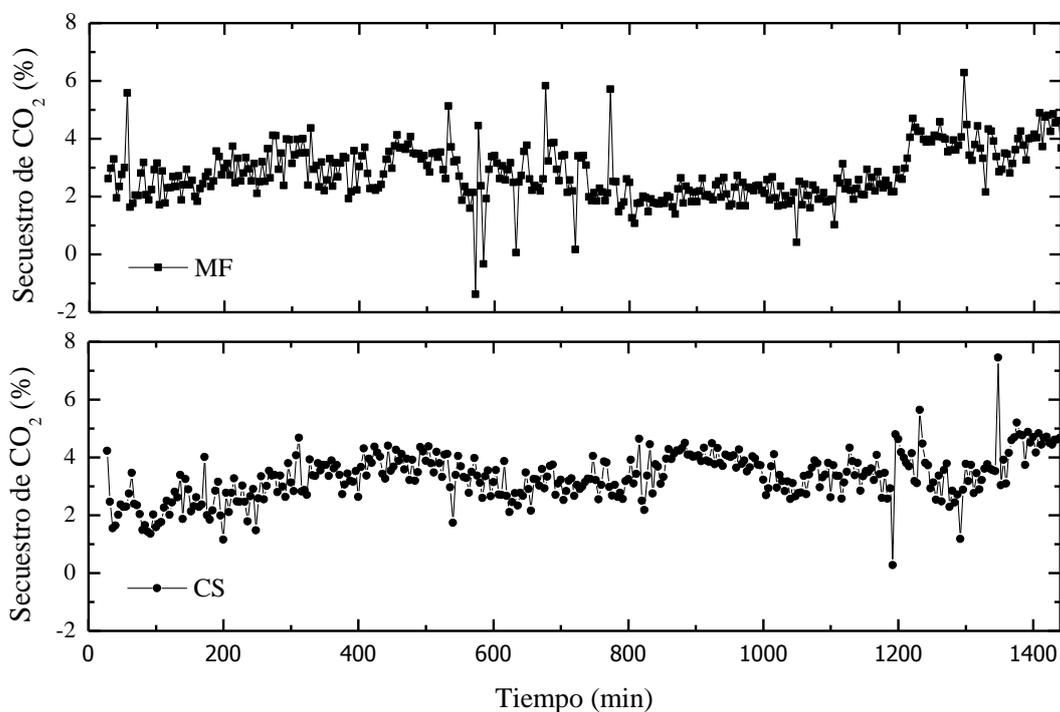


Figura 34.- Secuestro de CO₂ con los catalizadores MF_CZZr1/S11 y CS_CZZr1/S11. Condiciones de operación: 275 °C, 30 bar, 2.54 g_M h/mol_C, H₂/CO_x = 3 y CO₂/CO_x = 0.5.

La Figura 34 muestra el secuestro de CO_2 de los catalizadores de estructura convencional y encapsulado, las condiciones de operación empleadas son las siguientes: $275\text{ }^\circ\text{C}$, 30 bar, $2.54\text{ g}_\text{M h/mol}_\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ y $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$. El valor promediado para el catalizador CS_CZZr1/S11 en 24 h a partir de tiempo 0 es de 3.3 % frente al 2.8 % que muestra el catalizador MF_CZZr1/S11. Estos valores muestran una mejor respuesta del catalizador core-shell frente al convencional en el secuestro de CO_2 , demostrando que el catalizador desarrollado cumple los objetivos previamente fijados y por lo tanto es adecuado para proseguir con la línea de investigación que se está llevando a cabo, la valorización de CO_2 en la síntesis directa de DME.

5. RESUMEN

En este Trabajo de Fin de Grado se ha estudiado el empleo de un nuevo catalizador bifuncional para mejorar la síntesis de dimetil éter (DME) en una etapa a partir de una alimentación ternaria de H_2 , CO y CO_2 . Para ello primero se ha llevado un estudio de cada una de las funciones individuales (función ácida y metálica).

En la función metálica se ha estudiado la incorporación de ZrO_2 como iniciativa de mejora y con el fin de valorar su impacto en la síntesis de MeOH. En cuanto a las funciones ácidas encargadas de la deshidratación de MeOH a DME, han sido 4 los catalizadores estudiados, dos SAPOs sintetizados en el laboratorio (SAPO-11 y SAPO-18) y dos zeolitas HZSM-5 comerciales con diferente relación sílice alúmina (HZ80 y HZ280). Así mismo, se han caracterizado todas las funciones individuales empleadas obteniendo sus propiedades físicas y morfológicas, estructurales, así como las metálicas, químicas y ácidas, dependiendo de la naturaleza de las mismas.

Tras seleccionar las funciones metálicas y ácidas óptimas, atendiendo a la conversión de CO_x , rendimiento y selectividad de DME y MeOH, se han preparado los catalizadores bifuncionales tanto por mezcla física, para aquellos con disposición de fases convencional, como por adhesión física, en el caso de los catalizadores con estructura de core-shell. Además se ha determinado la relación másica óptima entre las funciones metálica y ácida óptimas, tanto en catalizador con estructura convencional como encapsulada, para la obtención directa de DME. Así mismo, se ha estudiado el efecto de la temperatura de calcinación en los catalizadores core-shell, y el efecto de la temperatura de activación de los catalizadores bifuncionales previa al proceso de síntesis.

Ambos catalizadores óptimos se han caracterizado para obtener sus propiedades y se ha comprobado su comportamiento cinético en la síntesis de DME determinado cuál de ellos es el más adecuado para emplear en la síntesis de DME en una etapa y cual muestra una mayor capacidad para el secuestro de CO_2 .

6. CONCLUSIONES

Como resultado de los experimentos llevados a cabo en este Trabajo de Fin de Grado se han sacado las siguientes conclusiones:

Sobre las propiedades de los catalizadores metálicos y selección de la función metálica óptima:

Observando los resultados obtenidos en las propiedades físicas se ha determinado que el aumento de Zr en la función metálica implica una mayor superficie específica BET y una lógica disminución del diámetro medio de poro. En cuanto a la morfología, las imágenes obtenidas por SEM muestran que la función metálica está compuesta por aglomerado de partículas pequeñas.

Del análisis por difracción de rayos X, se concluye que el contenido de Zr afecta a la estructura cristalina de la fase metálica, disminuyendo el tamaño de cristal con el aumento de circonio. Además dicho aumento tiene un efecto positivo tanto en la superficie de Cu como en su dispersión, aunque dicha mejora resulta muy evidente respecto de un catalizador sin Zr disminuye su magnitud a medida que aumenta su contenido de circonio.

Asimismo se ha concluido de los resultados del estudio cinético que la dispersión de cobre tiene una relación directa con la actividad de la función metálica. En este estudio se ha podido observar con claridad que la presencia de Zr en el catalizador mejora sustancialmente el rendimiento de metanol y que los valores obtenidos con los catalizadores CZZr1 y CZZr2 apenas difieren el uno del otro. Atendiendo a estos valores y debido al alto coste económico que supone el empleo de nitrato de circonio en la síntesis de la función metálica se ha optado como función metálica óptima la composición CZZr1.

Sobre las propiedades de los catalizadores ácidos y selección de la función ácida óptima:

Las funciones ácidas basadas en la zeolita HZSM-5 y el SAPO-18 muestran elevadas superficies específicas en comparación con las funciones metálicas, mientras que el SAPO-11 muestra valores similares a los catalizadores CZZr1 y CZZr2. Los SAPOs, muestran un diámetro de poros medio, mayor que en las zeolitas HZSM-5 así como una morfología muy diferenciada. Se observa como los SAPOs presentan una forma poliédrica, de prisma monoclinico en el caso del SAPO-11 y prisma dihexagonal en el SAPO-18, mientras que la zeolita HZSM-5 presenta una forma irregular.

Atendiendo a los resultados obtenidos a la hora de analizar las propiedades ácidas se ha demostrado la importancia de la relación sílice alúmina en las propiedades ácidas de las zeolitas HZSM-5, de modo que al aumentar dicha relación disminuye sustancialmente la acidez total mientras que la fuerza ácida media se ve reducida ligeramente. En cuanto a los SAPOs vemos que el SAPO-18 muestra tanto una acidez total como fuerza ácida mayor que el SAPO-11, sin embargo, este último presenta una mayor relación de centros Br/Lw. Las zeolitas en cambio, muestran valores muy similares, aunque esta relación también se reducen al aumentar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Con el fin de seleccionar la función ácida óptima para la síntesis de DME, se han comparado el comportamiento cinético de las diferentes funciones ácidas en la deshidratación de MeOH a DME. Se ha podido observar como con las zeolitas HZSM-5, a temperaturas superiores a 275°C el rendimiento del DME cae de una forma relevante y la indeseada formación de hidrocarburos aumenta hasta alcanzar rendimientos del 100 % a temperatura de 325°C en el caso del HZ-80 y

350°C para el caso del HZ-280. Los SAPOs sin embargo, muestran un crecimiento similar entre sí hasta los 250 °C mostrando un comportamiento dispar a partir de dicha temperatura. El SAPO-11 mantiene una tendencia constante alrededor de rendimientos de DME del 80 %, con rendimiento de HC prácticamente despreciable incluso a altas temperaturas, mientras que el SAPO-18 sin embargo muestra un máximo en el rendimiento de DME a 275 °C y luego ve este rendimiento disminuido. A pesar de ello la formación de HC sigue siendo muy baja en comparación con lo obtenido con las zeolitas. Además, atendiendo a la selectividad de DME que muestran las 4 funciones ácidas estudiadas en el intervalo de temperatura de operación óptimas para la síntesis de metanol (275-325 °C) el SAPO-11 es el que mejores resultados presenta. Por lo tanto teniendo en cuenta los resultados expuestos se considera al SAPO-11 como la función ácida más adecuada para implementarla en el catalizador bifuncional para la deshidratación de metanol a DME.

Sobre las propiedades de los catalizadores bifuncionales:

Atendiendo a la temperatura de reducción necesaria para poder operar con el catalizador bifuncional se ha observado que los valores obtenidos tanto del rendimiento de DME como del MeOH mejoran a 250 °C respecto a 300°C, temperatura habitualmente utilizada. El hecho de emplear una temperatura menor permite proteger la función metálica de posibles sinterizaciones mejorando así la actividad del catalizador.

Otra de las propiedades a tener en cuenta en los catalizadores bifuncionales, en este caso en el catalizador núcleo-coraza, es la temperatura de calcinación. Si bien es cierto que el empleo de una alta temperatura de calcinación daña la función metálica lo que da lugar a obtener rendimientos de DME y MeOH y conversión de CO_x más bajas, una alta temperatura proporciona una mayor estabilidad a la coraza de función ácida dotando de una mayor resistencia mecánica al core-shell. Por eso se ha buscado una temperatura de calcinación que satisfaga todas las necesidades siendo 400 °C la temperatura óptima.

La relación másica de las funciones metálica y ácida M/A ha demostrado ser una variable fundamental para la conformación del catalizador final óptimo. Teniendo en cuenta los rendimientos del DME, MeOH e Hidrocarburos así como la conversión de CO_x obtenidos para catalizador de CS y MF se ha llegado a la conclusión de que en ambos casos la relación másica de 1/2 es la óptima. Atendiendo a los resultados obtenidos, donde la conformación core-shell de los catalizadores bifuncionales muestra una evidente mejora respecto de los convencionales de mezcla física, se considera como óptima la estructura core-shell, compuesto por la función metálica CZZr1 y la función ácida SAPO-11, para la síntesis directa de DME así como para el secuestro de CO₂.

7. NOMENCLATURA

Å	Angstrom.
Br/Lw	Relación de centros ácidos Brönsted y Lewis.
C:H	Relación Carbono Hidrogeno.
C-C	Enlaces Carbono-Carbono.
CO ₂ /CO _x	Relación entre el CO ₂ y (CO+CO ₂) en la alimentación.
CZA	Catalizador compuesto por Cobre, Zinc y Alúmina.
CZZr	Catalizador compuesto por Cobre, Zinc y Circonio.
CS	Catalizador compuesto por estructura core-shell.
DME	Dimetil Éter.
d _p	Diámetro de poro, Å.
DIR-MCFC	Reformado Interno Directo de las Pilas de Combustible de Carbonato Fundido (Direct Internal Reforming–Molten Carbonate Fuel Cell).
DTO	Proceso de Transformación de Dimetil Éter a Olefinas (DME to Olefins).
EDX	Espectroscopia de Rayos X de energía dispersiva (Energy –Dispersive X - ray spectroscopy)
F ₀	Caudal molar de la corriente de alimentación, ml/min.
F ⁰ _{COX}	Caudal molar del CO _x en la corriente de alimentación, ml/min.
F _{COX}	Caudal molar del CO _x en la corriente de productos, ml/min.
F _i	Caudal molar en la corriente de productos del compuesto i, ml/min.
F _j	Caudal molar del total de los productos orgánicos, ml/min.
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).
FTS	Proceso de Síntesis de Fischer-Tropsch (Fischer-Tropsch Synthesis).
g _{Cat}	Masa de catalizador, g.
g _{Cu}	Masa de cobre, g.
g _M	Masa función metálica, g.
H ₂ /CO	Relación entre el hidrógeno y CO en la alimentación.
H ₂ /CO ₂	Relación entre el hidrógeno y CO ₂ en la alimentación.
H ₂ /CO _x	Relación entre el hidrógeno y (CO+CO ₂) en la alimentación.
HC	Parafinas, Hidrocarburos C ₁ -C ₃ .
ICP-OES	Espectrometría de emisión óptica de plasma con acoplamiento inductivo (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry).
LPG	Gases Licuados del Petróleo (Liquefied Petroleum Gas).
MeOH	Metanol.

Micro-GC	Micro cromatógrafo de gases.
mol _C	Moles de Carbono alimentado.
MS-5	Columna del Micro- GC Tamiz Molecular.
MF	Catalizador convencional preparado por mezcla física.
n _i	Número de átomos de C que contiene el compuesto i.
n _j	Número de átomos de C que contienen los productos orgánicos.
P	Presión, bar.
Py	Grupo Piridino.
PEM	Pilas de combustible de membranas de intercambio iónico.
PPQ	Columna del Micro-GC Porapak Q.
PTFE	Politetrafluoroetileno.
QC	Soluciones multielementales.
R _i	Rendimiento del compuesto i, %.
SAPOs	Silicoaluminofosfatos.
S _{BET}	Superficie BET, m ² /g.
S _{CU}	Superficie de cobre superficial, m ² /g _{Cu} , m ² /g _{Catalizador} .
M/A	Relación másica entre la función metálica y la función ácida.
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscope).
S _i	Selectividad del compuesto i, %.
STD	Síntesis de DME en una etapa a partir de Gas de Síntesis (Syngas to DME).
T	Temperatura, °C.
TPD	Desorción a Temperatura Programada (Temperature Programmed Desorption).
TPR	Reducción a Temperatura Programada (Temperature Programmed Reduction).
V _{microporo}	Volumen de microporos, cm ³ /g.
V _{total}	Volumen de total de poros, cm ³ /g.
WGS	Reacción de gas de agua (Water Gas Shift).
X _{COX}	Conversión de (CO+CO ₂).
XRD	Difracción de Rayos X (X-Ray Powder Diffraction).
ΔH ⁰ _{298 K}	Entalpía estándar de reacción, KJ/mol.

8. BIBLIOGRAFIA

Al-Dughaiter, A. S., de Lasa, H., 2014. HZSM-5 Zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios. Characterization and NH₃ desorption kinetics. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 53, 15303-15316.

Arcoumanis, C., Bae, C., Crookes, R., Kinoshita, E., 2008. The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. *Fuel* 87, 1014-1030.

Arya, P. K., Tupkari, S., K., S., Thakre, G. D., Shukla, B. M., 2016. DME blended LPG as a cooking fuel option for Indian household: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 53, 1591-1601.

Ateka, A., 2014. Innovaciones en el Proceso de Síntesis de Dimetil Éter en una Etapa con Secuestro de CO₂. Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco, Tesis Doctoral, Bilbao.

Azizi, Z., Rezaeimanesh, M., Tohidian, T., Rahimpour, M. R., 2014. Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 82, 150-172.

Bao, J., He J., Zhang Y., Yoneyama Y., Tsubaki N., 2007. A core/shell catalyst produces a spatially confined effect and shape selectivity in a consecutive reaction. *Angewandte Chemie* 120, 359-362.

Benito, P. L., 1995. Modelado cinético de la transformación de metanol a gasolina sobre zeolitas ZSM5. Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco, Tesis Doctoral, Bilbao.

Chellappa, T., Costa, M. J. F., Nascimento, W. A., De Lima, L. F., Bassan, Í A., Tavares, M., Fernandes, V. J. Jr., Menezes, A., Meira, L. G., Nóbrega de Medeiros, J. T., Maribondo do Nascimento, R., 2014. Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-11 molecular sieve synthesized in hydrothermal media using di-isopropylamine as template. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 62, 481-488.

Datka, J., Piwowarska, Z., 1988. Acid properties of NaHZSM-5 zeolites of various Si/Al ratios and of NaHZSM-11 zeolite studied by i.r. spectroscopy. *Zeolites*, 8, 30-34.

Dong, X., Li, F., Zhao, N., Xiao, F., Wang, J., Tan, Y., 2016. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared by precipitation-reduction method. *Applied Catalyst B: Environmental* 191, 8-17.

Epelde, E., 2013. Proceso Catalítico de Interconversión de Olefinas con intensificación de propileno. Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco, Tesis Doctoral, Bilbao.

Ereña, J., Garoña, R., Arandes, J.M., Aguayo, A.T., Bilbao, J. 2005. Direct synthesis of dimethyl ether from (H₂+CO) and (H₂+CO₂) feeds. Effect of feed composition. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3.

Evans, J. W., Wainwright, M. S., Bridgewater, A. J., Young, D. J., 1983. On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide. *Applied Catalysis* 7, 75-83.

Garoña, R., 2006. Síntesis de dimetiléter en una etapa. Diseño del catalizador bifuncional, condiciones de operación y modelado cinético. Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco, Tesis Doctoral, Bilbao.

Gayubo, A. G., Benito, P. B., Aguayo, A. T., Olazar, M., Bilbao, J., 1996. Relationship between surface acidity and activity of catalysts in the transformation of methanol into hydrocarbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 65, 186-192.

Hoang, D. L., Dang, T. T. H., Engeldinger, J., Schneider, M., Radnik, J., Richter, M., Martin, A., 2011. TPR investigations on the reducibility of Cu supported on Al₂O₃, zeolite Y and SAPO-5. *Journal of Solid State Chemistry* 184, 1915-1923.

Huang, M.-H., Lee, H.-M., Liang, K.-C., Tzeng, C.-C., Chen, W.-H., 2015. An experimental study on single-step dimethyl ether (DME) synthesis from hydrogen and CO under various catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 13583-13593.

Jun, K.-W., Shen, W.-J., Rama Rao, K. S., Lee, K.-W., 1998. Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ in methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Applied catalysis A: General* 174, 231-238.

Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S., Zecchina, A., 1997. Catalyst characterization: characterization techniques. *Catalysis Today* 34, 307-327.

Li, J.-L., Inui, T., Zhang, X.-G., 1996. Improvement in the catalyst activity for direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas through enhancing dispersion of CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General* 147, 23-33.

Li, L., Mao, D., Yu, J., Guo, X., 2015. Highly selective hydrogenation of CO₂ to methanol over CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts prepared by a surfactant-assisted co-precipitation method. *Journal of Power Sources*, 279, 394-404.

Lin, L., Zhang, T., Zhang, X., Liu, H., Yeung, K. L., Qiu, J., 2014. New Pd/SiO₂@ZIF-8 core-shell catalyst with selective, antipisoning, and antileaching properties for the hydrogenation of Alkenes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 10906-10913.

Lutz, W., Kurzhals, R., Sauerbeck, S., Toufar, H., Buhl, J.C., Gesing, T., Altenburg, W., Jäger, C., 2010. Hydrothermal stability of zeolite SAPO-11. *Microporous Mesoporous Mater.*, 132, 31-36.

Naik, P., Bui, V., Ryu, T., Miller, J., Zmierzak, W., 2011. Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 381, 183-190.

Olajire, A. A., 2013. Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes. *Journal of CO₂ Utilization*, 3-4, 74-92.

Phienluphon, R., Pinkaew, K., Yang, G., Li, J., Wei, Q., Yoneyama, Y., Vitidsant, T., Tsubaki, N., 2015. Designing core (Cu/ZnO/Al₂O₃)–shell (SAPO-11) zeolite capsule catalyst with a facile physical way for dimethyl ether direct synthesis from syngas. *Chemistry Engineering Journal*, 270, 605-611.

- Pinkaew, K., Yang, G., Vitidsant, T., Jin, Y., Zeng, C., Yoneyama, Y., Tsubaki, N., 2013. A new core-shell-like capsule catalyst with SAPO-46 zeolite shell encapsulated Cr/ZnO for the controlled tandem synthesis of dimethyl ether from syngas. *Fuel*, 111, 727-732.
- Pontzen, F., Liebner, W., Gronermann, V., Rothaemel, M., Ahlers, B., 2011. CO₂-based methanol and DME – efficient technologies for industrial scale production. *Catalysis Today*, 171, 242-250.
- Rahimpour, M. R., 2008. A two-stage catalyst bed concept for conversion of carbon dioxide into methanol. *Fuel Processing Technology*, 89, 556-566.
- Semelsberger, T. A., Borup, R. L., Greene, H. L., 2006. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources* 156, 497-511.
- Shen, W. J., Jun, K. W., Choi, H. S., Lee, K. W., 2000. Thermodynamic investigation of methanol and dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 17, 210-216.
- Sun, K., Lu, W., Qui, F., Liu, F., Xu, X., 2003. Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: Surface properties and a catalytic performance. *Applied catalysis A: General* 252, 243-249.
- Wang, L., Fang, D., Huang, X., Zhang, S., Qi, Y., Liu, Z., 2006. Influence of reaction conditions on Methanol Synthesis and WGS reaction in the Syngas-to-DME Process. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15, 38-44.
- Wang, X., Pan, X., Lin, R., Kou, S., Zou, W., Ma, J.X., 2010. Steam reforming of dimethyl ether over Cu-Ni/ γ -Al₂O₃ bi-functional catalyst prepared by deposition-precipitation method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 4060-4068.
- Wendelbo, R., Akporiaye, D., Andersen, A., Dahl, I. M., Mostad, H. B., 1996. Synthesis, characterization and catalytic testing of SAPO-18, MgAPO-18, and ZnAPO-18 in the MTO reaction. *Applied Catalyst A: General* 142, 197-207.
- Yoo, K. S., Kim, J. H., Park, M. J., Kim, S. J., Joo, O. S., Jung, K. D., 2007. Influence of solid acid catalyst on DME production directly from synthesis gas over the admixed catalyst of Cu/ZnO/Al₂O₃ and various SAPO catalysts. *Applied Catalyst A: General* 330, 57-62.
- Zhang, J., Zhang, X., Liu, W., Liu, H., Qiu, J., Yeung, K. L., 2014. A new alkali-resistant Ni/Al₂O₃-MSU-1 core-shell catalyst for methane steam reforming in a direct internal reforming molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources* 246, 74-83.