

**FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

# **DISEÑO Y COMPORTAMIENTO DE UN CATALIZADOR CORE-SHELL EN LA SÍNTESIS DIRECTA DE DIMETIL ÉTER CON VALORIZACIÓN DE CO<sub>2</sub>**

**MEMORIA**

Que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química presenta

**Don Miguel Sánchez-Contador Uria**

Leioa, Abril, 2017



A mi familia y  
amigos, por su  
paciencia y apoyo



## AGRADECIMIENTOS

Ha llegado el momento de hacer balance y poner en valor lo vivido. Y es en este momento en que tengo tanto que decir, tanto que agradecer, tanto de lo que me siento orgulloso que cuesta, sin escribir casi un nuevo capítulo, reflejar lo agradecido que me siento de haber podido vivir y compartir esta experiencia con mis compañeros, cuya calidad científica sólo se ve eclipsada por su calidad humana.

En primer lugar, quiero dar las gracias a mi director el Dr. Andrés T. Aguayo y al director del grupo PROCAT-VARES el Dr. Javier Bilbao por darme la oportunidad de realizar ésta Tesis con ellos, y por su ayuda, consejos y apoyo durante todo este tiempo.

En segundo lugar, quiero dar las gracias a mis compañeros por los buenos momentos y por la ayuda prestada en los momentos no tan buenos.

A Aitor y Rober, con los que comencé esta aventura, no puedo más que daros las gracias por todos los buenos ratos que hemos pasado, dentro y fuera del laboratorio, porque siempre he podido recurrir a vosotros en momentos de crisis y en los momentos en los que era necesario distraerse del trabajo. Os deseo toda la suerte del mundo, merecida por otra parte, en vuestros proyectos presentes y futuros.

A María e Idoia, que con tanto cariño me acogieron en Pitxutxiland cuando llegue, no os podéis hacer a la idea el giro que dabais a los días, haciendo menos malos los días duros y aún mejores lo buenos, Idoia con tus videos de Youtube y tu personalidad alocada, y María con tu sentido del humor, que a veces sólo compartimos nosotros, y tu forma de ser (eres una de las mejores personas que he conocido).

Quiero dar las gracias a Ainara y a Paula porque de ellas he aprendido gran parte de lo que sé de los reactores. Desde que fui proyectista de Paula en el Máster hasta ahora siempre me habéis enseñado, gracias por dejarme aprender de vosotras.

A Álvaro, Elena y Moni que siempre se han preocupado por como estaba, ofreciéndome su ayuda cuando la he necesitado (les pidiera ayuda o sólo me vieran con mala cara). Sois parte de los responsables de que no tirara la toalla en ningún momento durante estos 3 años y pico.

A Pablo y Tomás, que desde que llegaron han mejorado el buen ambiente, siempre con buen humor y ganas de ayudar. He podido aprender mucho de ambos y me siento muy orgulloso de haber podido trabajar mano a mano con los dos.

Y al resto de mis compañeros, Borja, Bea, Alazne, Marta, Ochoa, José, Naiara, Fran..., cuya actitud y compañerismo hacen que trabajar con ellos sea un placer. Los cafés de media mañana y de después de comer, los cumpleaños, las comidas y cenas de navidad... han sido momentos muy buenos de los que guardo un grato recuerdo gracias a tod@s vosotros.

Gracias Pedro por la inestimable ayuda que me has prestado, por tu motivación, consejos, y por darme tu punto de vista de mi trabajo, que siempre he valorado mucho.

Quiero agradecer a Gorka y a Eva por darme la oportunidad y su confianza para compartir con ellos las aulas y permitirme disfrutar de la experiencia docente.

No quiero perder la oportunidad de darles las gracias a los proyectistas que he tenido durante estos años, en especial a Ana y a Mikel, gracias por vuestra dedicación, compromiso y ganas de aprender.

Quiero, también, darle las gracias a mis amigos de toda la vida (Aitor, Diego, Mikel, Merino, Patxi...) que siempre han sido un pilar importante en mi vida, a mis compañeros de carrera, especialmente a Alain y Naiara, que siempre me han transmitido su apoyo y amistad, y a mis compañeros de equipo con los he podido quitarme el estrés acumulado en la semana.

Por ultimo, quiero darle las gracias a mi familia, a mis padres y en especial a mi madre, de cuyas canas soy en gran parte responsable; a mis hermanos Iñaki y Amaya; a mi cuñado Sergio; a Leo; y al resto de mi familia. Gracias porque nunca me habéis fallado, por creer siempre en mi aunque yo dudara de mí mismo, porque siempre me dais buenos consejos y porque no puedo pedir una familia mejor.

A tod@s los que habéis formado parte de esta inolvidable experiencia GRACIAS.

Mikel

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación de la beca predoctoral del Gobierno Vasco (PRE\_2013\_1\_841).

---

**ÍNDICE**

<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>1</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>7</b>
1.1 EL CO <sub>2</sub> COMO MATERIA PRIMA.....	8
1.2 EL DME .....	10
1.2.1 Propiedades .....	10
1.2.2 Economía del DME.....	12
1.2.2.1 <i>Interés como combustible</i> .....	13
1.2.2.2 <i>Interés como materia prima</i> .....	17
1.2.2.3 <i>Mercado e implantación industrial</i> .....	23
1.3 SÍNTESIS DEL DME EN UNA ETAPA (PROCESO STD).....	25
1.3.1 Reacciones.....	25
1.3.2 Catalizadores .....	26
1.3.2.1 <i>Catalizadores para la síntesis de metanol</i> .....	26
1.3.2.2 <i>Catalizadores para deshidratación de metanol a DME</i> .....	27
1.3.2.3 <i>Catalizador bifuncional</i> .....	27
1.3.2.4 <i>Desactivación</i> .....	29
1.3.3 Reactores .....	31
1.4 VALORIZACIÓN DE CO <sub>2</sub> EN LA SÍNTESIS DE DME.....	32
1.4.1 Termodinámica.....	32
1.4.2 Catalizadores .....	34
1.4.3 Modelado cinético .....	36
1.4.4 Reactores.....	39
<b>2 EXPERIMENTAL</b> .....	<b>43</b>
2.1 EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS.....	43
2.1.1 Equipo de reacción .....	43
2.1.2 Sistema de control.....	45
2.1.2.1 <i>Etapa de reducción</i> .....	45
2.1.2.2 <i>Etapa de reacción</i> .....	46
2.1.3 Análisis de productos de reacción .....	46
2.1.4 Índices de reacción .....	49
2.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	51

2.2.1	Síntesis de la función metálica .....	51
2.2.1.1	<i>Coprecipitación por medio de carbonatos</i> .....	51
2.2.1.2	<i>Coprecipitación por medio de aminas</i> .....	52
2.2.2	Obtención de la función ácida .....	53
2.2.2.1	<i>Funciones ácidas comerciales</i> .....	53
2.2.2.2	<i>Síntesis de SAPOs</i> .....	55
2.2.3	Preparación de los catalizadores bifuncionales .....	57
2.2.3.1	<i>Estructura convencional</i> .....	57
2.2.3.2	<i>Estructura core-shell</i> .....	57
2.2.3.3	<i>Tratamiento de estabilización</i> .....	61
2.2.4	Denominación de los catalizadores bifuncionales .....	61
2.2.5	Activación de los catalizadores metálicos y bifuncionales .....	62
2.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	63
2.3.1	Propiedades físicas y morfológicas .....	63
2.3.1.1	<i>Estructura micro y mesoporosa</i> .....	63
2.3.1.2	<i>Morfología</i> .....	63
2.3.2	Propiedades químicas y estructurales .....	64
2.3.2.1	<i>Composición química</i> .....	64
2.3.2.2	<i>Propiedades estructurales</i> .....	64
2.3.3	Propiedades metálicas .....	65
2.3.3.1	<i>Reducibilidad</i> .....	65
2.3.3.2	<i>Superficie metálica y dispersión</i> .....	65
2.3.3.3	<i>Análisis combinado; TPR + quimisorción de N<sub>2</sub>O</i> .....	66
2.3.4	Propiedades ácidas .....	66
2.3.4.1	<i>Acidez total y distribución de fuerza ácida</i> .....	66
2.3.4.2	<i>Naturaleza de los centros ácidos</i> .....	68
2.3.5	Análisis del contenido y características del coque .....	69
2.3.5.1	<i>Contenido y dureza del coque</i> .....	69
2.3.5.2	<i>Naturaleza del coque</i> .....	70
2.3.5.3	<i>Regiones de deposición del coque</i> .....	70
<b>3</b>	<b>ESTUDIO DE LAS FUNCIONES INDIVIDUALES DEL CATALIZADOR</b> .....	<b>75</b>
3.1	SELECCIÓN DE LA FUNCIÓN METÁLICA .....	75

---

3.1.1	Propiedades de la función metálica.....	75
3.1.1.1	<i>Propiedades físicas y morfológicas</i> .....	75
3.1.1.2	<i>Propiedades químicas y estructurales</i> .....	79
3.1.1.3	<i>Propiedades metálicas</i> .....	82
3.1.2	Comportamiento cinético en la síntesis de metanol .....	85
3.1.2.1	<i>Efecto del método de síntesis</i> .....	85
3.1.2.2	<i>Efecto del contenido de Zr</i> .....	87
3.1.3	Reproducibilidad de la síntesis de la función metálica .....	88
3.2	SELECCIÓN DE LA FUNCIÓN ÁCIDA .....	90
3.2.1	Propiedades de la función ácida .....	90
3.2.1.1	<i>Propiedades físicas y morfológicas</i> .....	90
3.2.1.2	<i>Propiedades estructurales</i> .....	94
3.2.1.3	<i>Propiedades ácidas</i> .....	95
3.2.2	Comportamiento cinético en la deshidratación de metanol .....	99
3.2.3	Estabilidad de las funciones ácidas.....	102
3.2.4	Reproducibilidad de la síntesis de la función ácida .....	104
<b>4</b>	<b>DISEÑO DEL CATALIZADOR BIFUNCIONAL .....</b>	<b>109</b>
4.1	CATALIZADORES PARTICULADOS ESTRUCTURADOS.....	109
4.1.1	Catalizadores core-shell.....	110
4.1.2	Adecuación de la distribución radial de fase activa en la partícula de catalizador .....	112
4.2	DISEÑO DEL CATALIZADOR CON ESTRUCTURA CONVENCIONAL .....	113
4.2.1	Optimización de la relación másica entre funciones .....	113
4.2.2	Activación del catalizador .....	115
4.3	DISEÑO Y VENTAJAS DEL CATALIZADOR CON ESTRUCTURA CORE-SHELL..	117
4.3.1	Preparación.....	117
4.3.2	Control de la temperatura de calcinación .....	118
4.3.2.1	<i>Propiedades</i> .....	119
4.3.2.2	<i>Comportamiento cinético</i> .....	121
4.3.3	Optimización de la relación másica entre funciones individuales.....	124
4.3.4	Reproducibilidad de la síntesis del catalizador .....	125
4.4	COMPARACIÓN DE CATALIZADORES CON DIFERENTE ESTRUCTURA .....	127
4.4.1	Efecto de la estructura de los catalizadores en las propiedades .....	127

4.4.2	Efecto de la estructura de los catalizadores en su comportamiento cinético .....	133
4.4.3	Discusión .....	137
<b>5</b>	<b>ESTUDIO PARAMÉTRICO .....</b>	<b>141</b>
5.1	CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS .....	141
5.2	EFEECTO DE LA TEMPERATURA.....	143
5.3	EFEECTO DE LA PRESIÓN .....	147
5.4	EFEECTO DEL TIEMPO ESPACIAL .....	150
5.5	EFEECTO DE LA RELACIÓN MOLAR CO <sub>2</sub> /CO <sub>x</sub> .....	153
5.6	EFEECTO DE LA RELACIÓN MOLAR H <sub>2</sub> /CO <sub>x</sub> .....	159
<b>6</b>	<b>DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR.....</b>	<b>165</b>
6.1	ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR.....	166
6.2	DETERIORO DE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR .....	169
6.2.1	Deterioro de las propiedades físicas .....	169
6.2.2	Deterioro de las propiedades metálicas.....	171
6.3	CONTENIDO Y CARACTERÍSTICAS DEL COQUE DEPOSITADO.....	174
6.3.1	Contenido y tipos de coque.....	174
6.3.2	Localización del coque en la partícula de catalizador.....	178
6.3.2.1	<i>El coque en las funciones individuales del catalizador .....</i>	<i>179</i>
6.3.2.2	<i>Importancia de la estructura core-shell en la deposición de coque .....</i>	<i>181</i>
6.3.2.3	<i>Posición radial del coque en la partícula .....</i>	<i>182</i>
6.3.3	Naturaleza del coque .....	186
6.3.4	Evolución del coque.....	188
6.4	MECANISMO DE FORMACION DEL COQUE.....	191
6.5	REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR.....	194
6.5.1	Estudio termogravimétrico de la combustión del coque .....	194
6.5.2	Reactivación del catalizador en ciclos de reacción-regeneración ....	195
6.5.2.1	<i>Deterioro de las propiedades del catalizador tras la regeneración.....</i>	<i>197</i>
6.5.2.2	<i>Reactivación del catalizador estabilizado .....</i>	<i>199</i>
<b>7</b>	<b>MODELADO CINÉTICO Y SIMULACIÓN DEL REACTOR CON EL CATALIZADOR CORE-SHELL .....</b>	<b>205</b>

---

7.1	MODELO CINÉTICO APARENTE .....	206
7.1.1	Antecedentes .....	206
7.1.1.1	<i>Síntesis de metanol</i> .....	206
7.1.1.2	<i>Reacción WGS</i> .....	208
7.1.1.3	<i>Deshidratación de metanol</i> .....	208
7.1.2	Metodología .....	209
7.1.2.1	<i>Análisis de datos</i> .....	209
7.1.2.2	<i>Significación y discriminación de modelos</i> .....	213
7.1.3	Modelos cinéticos propuestos .....	215
7.1.3.1	<i>Cinética de las etapas de reacción</i> .....	215
7.1.3.2	<i>Ecuación cinética de desactivación</i> .....	219
7.1.4	Discriminación de los modelos propuestos .....	221
7.2	MODELO MACROCINÉTICO PARA EL CATALIZADOR CORE-SHELL .....	229
7.2.1	Descripción del modelo .....	229
7.2.2	Parámetros del modelo microcinético .....	233
7.2.3	Programa de simulación .....	233
7.2.4	Modelo microcinético .....	234
7.3	SIMULACIÓN .....	236
7.3.1	Efecto de las condiciones de operación .....	236
7.3.2	Comparación con el catalizador convencional y core-shell .....	241
7.3.3	Importancia de la separación de las funciones en el catalizador core-shell .....	243
7.4	CONSIDERACIONES PARA EL AUMENTO DE ESCALA .....	247
<b>8</b>	<b>RESUMEN</b> .....	<b>253</b>
<b>9</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>257</b>
<b>10</b>	<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>267</b>
10.1	ABREVIATURAS .....	267
10.2	NOMENCLATURA GENERAL .....	269
<b>11</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>275</b>
<b>ANEXOS</b>	.....	<b>305</b>
A	CALIBRADO DEL MICRO-GC VARIAN CP-4900 .....	305
B	TERMODINÁMICA .....	309

---

---

C	REACCIÓN BLANCO (SIN CATALIZADOR).....	311
D	BALANCE DE MATERIA.....	313
E	INFLUENCIA DE LAS ETAPAS FÍSICAS DIFUSIONALES.....	315
E.1.	Difusión interna .....	315
E.2	Difusión externa .....	316
F	DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PORO.....	317

## Capítulo

---

# OBJETIVOS

---

*No valores el trabajo hasta que  
acabe el día y la tarea esté hecha.*

**Elizabeth Barrett Browning**



## OBJETIVOS

Esta tesis tiene como objetivo general, contribuir al desarrollo del proceso de producción de dimetil éter (DME) mediante síntesis directa y con CO<sub>2</sub> co-alimentado con el gas de síntesis. Para ello se propone la preparación y optimización de un nuevo catalizador con estructura core-shell, en aras de mejorar la actividad, selectividad, estabilidad y regenerabilidad de los catalizadores bifuncionales, preparados hasta el momento con estructura convencional, y asimismo, determinar las condiciones de operación adecuadas con este catalizador, y un modelo cinético válido para simular y optimizar la reacción en un amplio intervalo de condiciones de operación.

El interés de la síntesis directa del DME co-alimentando CO<sub>2</sub>, reside en que permite alcanzar dos objetivos estratégicos prioritarios, como son el de satisfacer la creciente demanda de energía con combustibles obtenidos desde fuentes sostenibles alternativas al petróleo, y la protección del medio ambiente, mediante la reducción de las emisiones netas de CO<sub>2</sub>. Así, la síntesis de DME es considerada de interés prioritario para la obtención a gran escala de combustibles y materias primas desde fuentes alternativas al petróleo, lo que justifica la atención internacional y la creciente implantación industrial (sustituyendo progresivamente al proceso convencional en dos etapas). Esta evolución industrial es paralela al desarrollo de la utilización del DME como combustible (doméstico, automoción, turbinas de vapor y de ciclo combinado), vector de H<sub>2</sub> en celdas de combustible, e intermedio para la obtención de hidrocarburos (olefinas, BTX).

La obtención (vía gas de síntesis) desde fuentes alternativas al petróleo (carbón, gas natural) y desde fuentes sostenibles (biomasa, y residuos industriales y de la sociedad de consumo, como plásticos y neumáticos), impulsa la implantación industrial del proceso STD en los cinco continentes, junto con otras ventajas tecnológicas económicas y de calidad de los productos, respecto a otros procesos sostenibles alternativos, como la síntesis de metanol y la síntesis Fischer-Tropsch. Ahora bien, la más favorable termodinámica de la síntesis directa de DME respecto a estos otros procesos le aporta la ventaja añadida de hacer factible la valorización de CO<sub>2</sub>, siendo considerado el proceso químico con mejores perspectivas a corto plazo para valorizar el CO<sub>2</sub> a gran escala, incorporándolo como co-alimentación con el gas de síntesis.

El desarrollo tecnológico del proceso STD se está realizando en los cinco continentes con el liderazgo de las grandes multinacionales de la energía. Las iniciativas sustituyen en Asia a los proyectos de implantación de más unidades de producción de DME con el proceso convencional (de dos etapas) y en los otros continentes, las iniciativas transcurren en paralelo con la prevista creciente implantación de la síntesis de metanol. En ambos casos, los catalizadores estudiados son bifuncionales y con estructura convencional (distribución homogénea en la partícula de las funciones metálica y ácida). Igualmente, la

tecnología prevista para el proceso STD está basada en la de síntesis de metanol (reactor multitubular de lecho fijo). El interés del proceso está sustentado en la capacidad de obtención de la materia prima, el carbón en Asia y África, mientras que en Estados Unidos el proceso ha adquirido un notable impulso con el aumento de las reservas de gas natural. En Europa, donde también el gas natural es la principal fuente potencial de gas de síntesis, emergen las iniciativas para la generación de gas de síntesis desde biomasa y residuos de la sociedad de consumo, y es Suecia el país que ha alcanzado un mayor nivel de desarrollo tecnológico del proceso STD, con la biomasa lignocelulósica como materia prima sostenible (bio-DME).

Ahora bien, el mayor impulso a la implantación del proceso STD lo está dando su demostrada capacidad para valorizar el CO<sub>2</sub>, lo que además del beneficio medioambiental, puede aportar un beneficio material al disminuir el coste de tasas de emisión asociado a la generación de otros combustibles alternativos al DME y de otras tecnologías de reacción alternativas al proceso STD. El mero hecho de que los objetivos de maximizar el rendimiento de DME y de valorización de CO<sub>2</sub>, requieran condiciones muy diferentes (prácticamente opuestas) genera un dilema a científicos e industriales, y exige de un conocimiento detallado del proceso.

El grupo de investigación en cuyo marco se realiza esta Tesis fue pionero en la investigación del proceso STD desde comienzos de este siglo, y fue también pionero en abordar el reto de adecuar el proceso para valorizar el CO<sub>2</sub>. La diferente reactividad del CO<sub>2</sub> respecto al CO en la etapa de hidrogenación y el mayor rendimiento de H<sub>2</sub>O, son algunos de los factores que caracterizan la co-alimentación de CO<sub>2</sub> y que han aconsejado trabajar en la investigación de nuevos catalizadores y nuevos reactores.

En este escenario, esta Tesis se ha centrado en el desarrollo de un catalizador bifuncional innovador, para conjugar los objetivos de alcanzar un rendimiento de DME y una elevada conversión del CO<sub>2</sub> co-alimentado con el gas de síntesis, minimizando a la vez el grave problema de la desactivación del catalizador (potencialmente por sinterización y por coque). Para estos objetivos, ya se cuenta con la experiencia de Tesis previas (Garoña, 2006; Sierra, 2009; Ateka, 2014) en las que se han desarrollado catalizadores bifuncionales convencionales, progresivamente más activos, selectivos a DME y a la valorización de CO<sub>2</sub>, estables y regenerables.

En esta tesis se ha querido dar un paso firme e innovador, conformado las partículas de catalizador con una nueva estructura, core-shell. El concepto de la estructura core-shell ya ha sido aplicado en la preparación de catalizadores para otras reacciones catalíticas, con diferentes objetivos, pero principalmente para preservar la estabilidad de la función del catalizador que es encapsulada. Durante la realización de esta Tesis ha sido también estudiada en la bibliografía esta estructura del catalizador para la síntesis directa de DME, si bien de forma incipiente y sin co-alimentar CO<sub>2</sub>. La finalidad del encapsulamiento de la función

metálica con la función ácida es múltiple, pero principalmente y además de preservar la estabilidad de la función metálica, el papel desempeñado por la función ácida es el de una membrana externa, que facilita la transferencia del H<sub>2</sub>O liberada en la deshidratación de metanol a DME, alejándola de la función metálica y favoreciendo así, además de la deshidratación de metanol, las reacciones de síntesis de metanol desde CO y CO<sub>2</sub> y la reacción WGS inversa (clave para la conversión de CO<sub>2</sub> al favorecerse la formación de CO, más activo), reacciones limitadas termodinámica y cinéticamente por la concentración de agua.

Para la consecución del objetivo general se han establecido los siguientes objetivos parciales más concretos:

- Desarrollar (en base al estudio de su preparación, caracterización y comportamiento cinético) nuevas funciones individuales, metálica (con base de Cu y composición general CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>), y ácida (ensayando Zeolitas y SAPOs) para la optimización de la síntesis de metanol y deshidratación a DME, respectivamente, en las condiciones del proceso STD.
- Poner a punto las tecnologías de laboratorio adecuadas para la preparación (reproducible) y caracterización, de catalizadores bifuncionales con la estructura core-shell, utilizando en la preparación las funciones idóneas por su compromiso entre su comportamiento cinético y adecuación a la estructura. Además, optimizar la preparación y composición del core-shell para obtener un elevado rendimiento y selectividad de DME, una elevada estabilidad del catalizador, así como su regenerabilidad tras la combustión del coque.
- Poner en valor el interés del nuevo catalizador core-shell en base a la comparación de sus prestaciones (índices de reacción, estabilidad y regenerabilidad) con las del catalizador bifuncional convencional.
- Cuantificar (mediante reacciones en un amplio intervalo de condiciones) el efecto de la temperatura, presión, tiempo espacial y tiempo de reacción, y de la composición de la alimentación (relación CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>), sobre los índices de reacción, en particular sobre el rendimiento y selectividad de DME, valorización de CO<sub>2</sub> y estabilidad.
- Identificar las causas de la desactivación del catalizador (clave para la viabilidad del catalizador) y caracterizar los catalizadores desactivados y el coque, determinando su ubicación en la estructura core-shell, las características del coque depositado en cada función y la dinámica y mecanismo de su formación, en base al cual se establecerá una ecuación cinética de desactivación. Así mismo, establecer unas condiciones óptimas para la regeneración del catalizador, en aras de recuperar su comportamiento cinético al utilizarlo en ciclos de reacción-regeneración.

- Establecer un modelo cinético para el catalizador core-shell (modelo aparente) útil para el diseño del reactor, y que permita predecir el efecto de las condiciones de reacción (temperatura, presión, tiempo espacial, relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  e  $\text{H}_2/\text{CO}_x$ ) sobre la evolución con el tiempo de reacción de la distribución de productos.
- Definir un modelo macrocinético original para la estructura de partícula core-shell, considerando las reacciones del esquema cinético en cada función (o región de la partícula), con objeto de cuantificar de forma separada las limitaciones a la difusión interna de los componentes del medio de reacción, de las cinéticas intrínsecas de las etapas de reacción. De esta forma, se determinarán los parámetros cinéticos intrínsecos (microcinética). El modelo macrocinético será utilizado para comparar las prestaciones (en cuanto a producción de DME y valorización de  $\text{CO}_2$ ) de la estructura core-shell y de la estructura convencional de la partícula de catalizador, así como para simular el comportamiento del catalizador con estructura core-shell en condiciones que pueden ser exigidas por el aumento de escala, como el mayor tamaño de partícula o la menor difusividad de los componentes del medio de reacción para dar mayor resistencia mecánica a las partículas.

# INTRODUCCIÓN

---

*Darí­a todo lo que sé, por  
la mitad de lo que ignoro.*

**René Descartes**



## 1 INTRODUCCIÓN

Como una consecuencia no deseada del desarrollo de la humanidad, y con la generación de energía eléctrica como causa principal, la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera ha aumentado desde las 280 ppm anteriores a la revolución industrial hasta las 401 ppm en 2015, con una previsión de alcanzar las 570 ppm al final del siglo XXI (EPA, 2016). Para frenar el efecto insostenible del cambio climático, son prioritarias las acciones para reducir la emisión de CO<sub>2</sub>, combinando para ello tres vectores de actuación: i) La disminución de la intensidad energética, mediante un uso más eficiente de la energía y un menor consumo; ii) la reducción de la intensidad del carbono, mediante el empleo de combustibles no fósiles, tales como el H<sub>2</sub> y las energías renovables; iii) el desarrollo de tecnologías de captura, almacenamiento y valorización del CO<sub>2</sub>.

Dada la necesidad de satisfacer una creciente demanda de energía (en particular en los países en desarrollo) y ante el coste y dificultades tecnológicas asociadas a la implantación universal y a gran escala de tecnologías renovables, urge el desarrollo de la captura, almacenamiento y valorización de CO<sub>2</sub>, temas prioritarios en los que se trabaja en un entorno multidisciplinar, que ocupa a investigadores de geología, ciencia de materiales, química, ingeniería química, ingeniería de procesos, energía, economía, etc. (Yuan y cols., 2016).

La captura desde puntos estacionarios (plantas de combustión de carbón y gas natural, y de gasificación) se puede realizar mediante tecnologías en desarrollo (Rubin y cols., 2012; Spigarelli y Kawatra, 2013): i) Absorción física en disolventes convencionales o en líquidos iónicos; ii) absorción química en aminas; iii) adsorción (física o química) en sólidos (CaO, carbones funcionalizados, zeolitas, aminas, metales soportados y compuestos organometálicos), y; iv) membranas (inorgánicas, poliméricas, mixtas, con líquidos soportados o con intercambio iónico).

El controvertido almacenamiento a gran escala se realiza en formaciones geológicas impermeables, yacimientos agotados de petróleo, carbón o gas natural, acuíferos salinos y fondos oceánicos, acciones reguladas por el organismo internacional *BP Carbon Capture Project* (CCP) que aúna los esfuerzos de Estados Unidos, Canadá, la UE y Noruega, así como el almacenamiento por carbonatación del CO<sub>2</sub>.

El almacenamiento geológico consiste en la inyección del CO<sub>2</sub> en yacimientos geológicos a grandes profundidades (800 - 1000 m), estando las técnicas de inyección de CO<sub>2</sub> condicionadas por las características del yacimiento (Cuéllar-Franca y Azapagic, 2014). Por otra parte, el almacenamiento en el lecho oceánico, que se basa en la premisa de que el lecho oceánico dispone de una enorme capacidad para almacenar CO<sub>2</sub> inyectándolo directamente a gran profundidad, es un procedimiento de almacenaje no se ha podido probar a gran

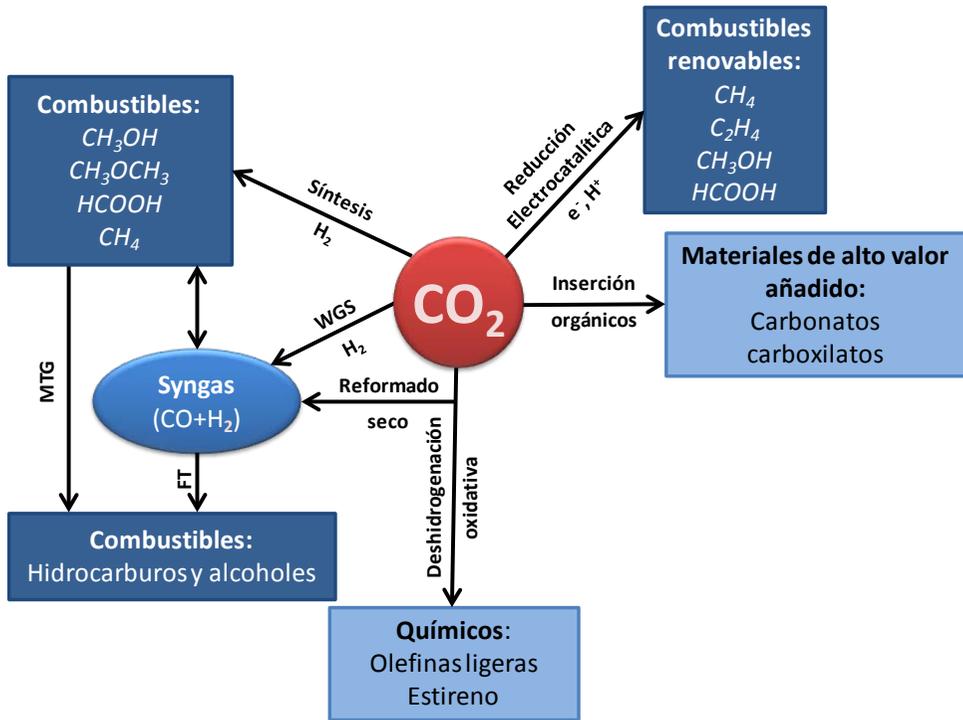
escala, realizando únicamente pruebas a pequeña escala, estudios teóricos y modelos (Li y cols., 2013).

Por último, el almacenamiento por carbonatación, también denominado secuestro mineral puede considerarse tanto almacenamiento como un procedimiento de valorización según el uso final del carbonato resultante. Este método, consiste en la conversión del CO<sub>2</sub> en carbonatos mediante la reacción de este con óxidos metálicos de magnesio o calcio.

## 1.1 EL CO<sub>2</sub> COMO MATERIA PRIMA

Además de su utilización directa (en bebidas refrescantes, como gas protector, pesticida disuelto en H<sub>2</sub>O, en extracción supercrítica y como refrigerante) la utilización razonable del CO<sub>2</sub>, para compensar el coste de su captura y almacenamiento, es la transformación en productos de valor añadido, mediante rutas capaces de activar la estable estructura del CO<sub>2</sub>, generando enlaces C-C/C-H/C-O/C-N. Atendiendo a su naturaleza, pueden distinguirse las rutas catalíticas, bioquímico/biológicas, electroquímicas y fotoquímicas, si bien las primeras tienen un mayor nivel de desarrollo tecnológico. Las rutas de transformación catalítica del CO<sub>2</sub> son muy diversas, potenciando con el catalizador y condiciones adecuadas su capacidad de reacción con hidrocarburos (formación de ácidos carboxílicos, carbonatos y lactonas) o con NH<sub>3</sub> (urea). Así mismo, el CO<sub>2</sub> se utiliza como agente oxidante en la gasificación de carbón, hidrocarburos y residuos (biomasa, plásticos y neumáticos), en la oxidación de aromáticos alquilados y en la deshidrogenación oxidativa de parafinas. Dada su capacidad de reducción (catalítica o electrocatalítica) puede utilizarse en la síntesis de formaldehído, metanol y ácidos (acético, oxálico) (Albo y cols., 2015) y en la formación de gas de síntesis mediante reformado (seco) de metano, hidrocarburos y oxigenados (Coelho y cols., 2016).

Las rutas catalíticas de valorización de CO<sub>2</sub> con mayores perspectivas de viabilidad a corto plazo son las de producción de combustibles líquidos de transporte, o de materias primas de la actual industria petroquímica (olefinas y aromáticos) y sus derivados (Figura 1.1) (Homs y cols., 2013). Cabe señalar que en el desarrollo de estos procesos prima el interés de integrarlos con los de la petroquímica actual, utilizando tecnologías conocidas, unidades ya amortizadas y en un mercado bien establecido. Se hará a continuación hincapié, por su viabilidad, en la valorización directa del CO<sub>2</sub> en la síntesis de metanol y dimetil éter (DME), si bien mediante su transformación en gas de síntesis (reacción de gas de agua inversa, cuya conversión es reducida) se abre un abanico de posibilidades de valorización, mediante diferentes reacciones (Fischer-Tropsch, formación de alcoholes C<sub>2+</sub>, de gasolina/isoparafinas, etc.) (Rauch y cols., 2013).



**Figura 1.1.** Rutas catalíticas y electrocatalíticas para la obtención de combustibles y materias primas a partir de CO<sub>2</sub> (Homs y cols., 2013).

## 1.2 EL DME

### 1.2.1 Propiedades

Las propiedades del DME (Arcoumanis y cols., 2008) se muestran en la Tabla 1.1.

El DME, con fórmula química  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , es el éter más sencillo, y sus propiedades físicas son similares a las de los gases licuados del petróleo (Liquefied Petroleum Gases, LPG). Arde con una llama azul, sin generar peróxidos, al emplearse con corrientes puras o en aerosoles.

Tiene una baja relación C/H y es incoloro en condiciones atmosféricas estándar (0.1 MPa y 298 K). En estado gas es más denso que el aire y en estado líquido tiene una densidad aproximadamente  $2/3$  la del  $\text{H}_2\text{O}$ . Su presión de vapor es similar a la de los gases licuados del petróleo (LPG: propano y butano), por lo que su almacenamiento y transporte pueden realizarse de manera similar a la de los gases transportables de uso doméstico. Para su almacenamiento y distribución debe tenerse en cuenta que es incompatible con la mayoría de los plásticos. El politetrafluoroetileno (PTFE) es uno de los pocos polímeros que no se disuelven en DME.

Además, el DME es benigno desde el punto de vista medioambiental (Ahlgren y cols., 2008). El tiempo de vida medio del DME en la atmósfera (Tabla 1.2) es muy bajo (5 días aproximadamente) y además tiene un impacto medioambiental mucho menor que el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  (Good y Francisco, 2003). No es tóxico e incluso para altas concentraciones (por encima del 10 %), no tiene un efecto sobre la salud, excepto un ligero efecto narcótico tras largos períodos de exposición, que se reconoce mediante el olfato, por un dulce olor a éter.

**Tabla 1.1.** Propiedades del DME (Arcoumanis y cols., 2008).

Propiedad (unidad/condición)	
Peso molecular, g mol <sup>-1</sup>	46
Contenido de carbono, % masa	52.2
Contenido de hidrógeno, % masa	13
Contenido de oxígeno, % masa	34.8
Relación carbono/hidrógeno	0.337
Temperatura crítica, K	400
Presión crítica, MPa	5.37
Densidad crítica, kg m <sup>-3</sup>	259
Densidad del líquido, kg m <sup>-3</sup>	667
Densidad relativa del gas (aire=1)	1.59
Índice de cetano	> 55
Temperatura de autoignición, K	508
Relación estequiométrica aire/combustible en masa	9.0
Punto de ebullición a 1 atm, K	248.1
Entalpía de vaporización, kJ kg <sup>-1</sup>	467.13
Potencia calorífica inferior, MJ kg <sup>-1</sup>	28.6
Capacidad calorífica específica del gas, kJ (kg K) <sup>-1</sup>	2.99
Límites de ignición, % vol. en aire	3.4 - 18
Módulo de elasticidad, N m <sup>-2</sup>	6.37·10 <sup>8</sup>
Viscosidad cinemática del líquido, cSt	< 0.1
Tensión superficial (a 298 K), N m <sup>-1</sup>	0.012
Presión de vapor (a 298 K), kPa	530

**Tabla 1.2.** Potenciales de impacto ambiental (Semelsberger y cols., 2006).

	Horizonte de tiempo		
	20 años	100 años	500 años
DME	1.2	0.3	0.1
CO <sub>2</sub>	1	1	1
CH <sub>4</sub>	56	21	6.5
N <sub>2</sub> O	280	310	170

### 1.2.2 Economía del DME

El DME es un compuesto que, además de cómo propelente, sustituyendo a los clorofluorocarbonos (Sciarra y Sciarra, 2000), y refrigerante (E170) equiparable al NH<sub>3</sub> por su comportamiento medioambientalmente óptimo (Restrepo y cols., 2008), puede emplearse como combustible e intermedio en la obtención de productos de alto valor añadido.

El interés del DME emerge en la década de 1990, con las primeras publicaciones que lo proponen como combustible global y materia prima intermedia alternativa al metanol (Fleisch y cols., 1997), y este interés ha ido creciendo hasta el punto que es considerado clave para el desarrollo de la humanidad en el siglo XXI (Olah y cols., 2009), en un escenario de economía globalizada, también en el sector energético, en el que el petróleo es sustituido paulatinamente, con un ritmo diferente en cada continente, en virtud de su disponibilidad y la de las fuentes fósiles alternativas (gas natural y carbón). Un aspecto relevante de la economía del DME es que puede desarrollarse, asociado a las perspectivas de la gasificación y del reformado, desde un amplio abanico de materias primas, como gas natural, carbón, biomasa lignocelulósica (independiente de la cadena de alimentación), residuos de refinería y residuos de la sociedad de consumo, como plásticos, neumáticos y lodos de depuradora.

Además, la cada vez mayor severidad en los requerimientos de la legislación sobre calidad medioambiental, paralela al desarrollo tecnológico y sociopolítico de los países, exige disminuir las emisiones de contaminantes, potenciando la implantación de nuevas unidades (hidrodesulfuración, hidrocrackeo, hidrodesnitrogenación) en refinería para obtener combustibles con la calidad requerida, y con una tendencia a ir disminuyendo la utilización de combustibles

fósiles que contribuyen a la eliminación de la capa de ozono. Como alternativa se potencia la utilización de los combustibles derivados de la biomasa lignocelulósica con el objetivo de minimizar la emisión neta de CO<sub>2</sub> (Srirangan y cols., 2012; Fox y cols., 2013). Entre los procesos de transformación de biomasa lignocelulósica en combustibles líquidos vía gasificación (procesos BTL), la síntesis de DME es una alternativa a la síntesis Fischer-Tropsch (Trippe y cols., 2013), con capacidad potencial para incorporar CO<sub>2</sub> como co-alimentación (Olah y cols., 2009). Además, la generación neta de CO<sub>2</sub> en la síntesis de DME disminuye cuando el H<sub>2</sub> utilizado en la síntesis es obtenido utilizando fuentes de energía sostenibles o no generadoras de CO<sub>2</sub> (biomasa, solar, eólica) (Pontzen y cols., 2011). Luu y cols. (2016) analizan las perspectivas del reformado de metano por reformado fotocatalítico utilizando la energía solar y Martin (2016) con una visión más ecológica, pero solo viable a más largo plazo, valora el interés de la síntesis de DME asociada a la electrolisis de H<sub>2</sub>O mediante energía solar. Es destacable, además, el aumento del interés de síntesis de DME como consecuencia del aumento de las reservas de gas natural.

### 1.2.2.1 Interés como combustible

El interés del DME como combustible está justificado por su aplicación versátil en los diferentes sectores (doméstico, de automoción y de generación de energía eléctrica), siendo una alternativa a los combustibles fósiles convencionales, ya que a diferencia de otros éteres es más seguro su manejo y almacenaje, al no formar peróxidos explosivos, y al no tener enlaces C-C, se generan menos monóxido de carbono e inquemados.

- **Combustible doméstico**

En el ámbito de los combustibles domésticos el DME al no ser cancerígeno, mutagénico ni tóxico, y poseer unas propiedades físicas similares a los gases licuados del petróleo (LPG) es una alternativa a estos, permitiendo emplear las infraestructuras de transporte y almacenaje existentes.

En la Tabla 1.3 se comparan las propiedades del DME de interés para su uso como combustible doméstico, con las del gas natural (metano) y las de los componentes del LPG (mayoritariamente propano y butano) (Parkash, 2010).

**Tabla 1.3.** Propiedades como combustible doméstico del DME y de los componentes mayoritarios del gas natural y del LPG.

	Metano	Propano	Butano	DME
<b>Fórmula química</b>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
<b>Punto de ebullición, °C</b>	-161.5	-42.07	-0.6	-24.9
<b>Límite de ignición, %</b>	5-15	2.1-9.5	1.9-8.5	3.4-17
<b>Potencia calorífica inferior, kJ kg<sup>-1</sup></b>	49900	46360	45740	28620
<b>Temperatura de autoignición, °C</b>	595	450	405	235
<b>Densidad relativa del gas (aire=1)</b>	0.55	1.53	2.01	1.6
<b>Presión de vapor a 20 °C, bar</b>	-	8.4	2.1	5.1

La utilización del DME (mezclado con LPG) como combustible doméstico, ha tenido casi dos décadas de creciente evolución en las áreas rurales de China, en las que en 2001 vivía 2/3 de la población. Esta implantación ha perseguido la sustitución de combustibles sólidos (carbón y biomasa) por el impacto medioambiental inaceptable de la emisión de CO, orgánicos volátiles (VOC), aromáticos policíclicos (PAH) y partículas sólidas (PM) (Larson y Yang, 2004). Para cumplir este objetivo, la disponibilidad de carbón ha impulsado en China y en otros países asiáticos (Corea del Sur, India, Indonesia y Japón) un notable desarrollo de la síntesis de DME, potenciada por los respectivos gobiernos. Cabe señalar que en estos países había tenido lugar un desarrollo previo de la síntesis de metanol y que la instalación de unidades de deshidratación de metanol en DME ha resultado viable económicamente, porque este proceso tiene una sencilla tecnología, con una infraestructura de bajo coste comparado con el de la unidad de síntesis de metanol.

Durante la combustión, el DME da lugar a una llama azul (similar a la de la combustión del gas natural) apreciable en un amplio intervalo de relaciones aire/combustible. Si bien el DME tiene un menor poder calorífico inferior, destacan sus menores emisiones de CO y NO (Yizhuo y cols., 2004). Por otro lado, se ha

profundizado en el diseño de combustores idóneos para el DME y en la optimización de la combustión de mezclas LPG-DME, resultando idónea la fracción 15 - 20 % en volumen de DME, sin necesitar la modificación de los combustores utilizados para LPG (Marchionna y cols., 2008; Arya y cols., 2016). La Organización Internacional para la Estandarización (ISO) ha propuesto los estándares para la comercialización del DME como combustible doméstico que se muestran en la Tabla 1.4 junto con los estándares establecidos por la distribuidora en Corea del Sur (Korea Gas Corporation, KOGAS).

**Tabla 1.4.** Estándares para el DME como combustible doméstico.

	Estándares ISO propuestos (en planta de DME)	KOGAS
Pureza de DME, % masa	> 99.5	> 99.0
Metanol, % masa	< 0.05	< 0.02
H <sub>2</sub> O, % masa	< 0.05	< 1.0
Hidrocarburos, % masa	< 0.10	< 0.5
CO <sub>2</sub> , % masa	< 0.01	< 0.1
CO, % masa	< 0.05	-
Formiato de etilo, % masa	< 0.20	< 0.01
Residuo tras evaporación, % masa	< 0.0070	0.002 mg/kg
Azufre, Mg kg <sup>-1</sup>	< 3.0	≈ 0

- **Combustible de automoción**

En la Tabla 1.5 se muestran las propiedades de interés del DME para su utilización como combustible de automoción, junto con las de los combustibles convencionales derivados del petróleo y de otros oxigenados (Arcoumanis y cols., 2008). Destaca el elevado índice de cetano del DME (55 - 60) y el reducido tiempo de retraso en la inyección, adecuados para motores diesel, y que son consecuencia de que la debilidad de los enlaces C-O (mayor que la de los C-H) facilita la disociación a baja temperatura. Al igual que los otros oxigenados (metanol y etanol, con elevado número de octano) no tiene S, y al carecer de enlaces C-H y por su elevado contenido de O (34.8 %), la emisión de humos es muy reducida, con menor emisión de partículas que los otros combustibles (Kim y cols.,

2008). Asimismo, son menores las emisiones de  $\text{NO}_x$ , lo que facilita la operación con elevada recirculación de los gases de escape, para cumplir la normativa al respecto (Song y cols., 2009). La desventaja reseñable es el menor poder calorífico respecto al de otros combustibles. Los resultados de la Tabla 1.6 ponen de manifiesto las ventajas del DME en cuanto a sus emisiones, al utilizarlo en un motor equipado con un sistema de recirculación de los gases de escape con catalizador de eliminación de  $\text{NO}_x$ . Sin embargo, cabe señalar que los resultados sobre emisión de CO son contradictorios y que algunos autores han observado una elevada emisión de hidrocarburos y en particular de formaldehído (Jie y cols., 2010).

**Tabla 1.5.** Propiedades como combustible de automoción del DME y de otros derivados del petróleo y oxigenados.

	Gasolina	Diesel	Etanol	Metanol	DME
<b>Fórmula química</b>	$\text{C}_4\text{-C}_{12}$	$\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$
<b>Temperatura de ebullición, °C</b>	38-204	125-240	78.8	64.0	-24.9
<b>Límite de ignición, %</b>	0.6-7.5	1.4-7.6	3.5-19	5.5-30	3.4-17
<b>Potencia calorífica inferior, <math>\text{kJ kg}^{-1}</math></b>	41660	43470	26870	19990	28620
<b>Temperatura de autoignición, °C</b>	246-280	210	365	385	235
<b>Número de octano</b>	82-92	25	113	123	-
<b>Número de cetano</b>	-	40-55	-	6	55-60
<b>Contenido de azufre, ppm</b>	≈200	≈250	0	0	0

Por otro lado, ha aumentado el interés de la utilización del DME en mezclas con LPG, en vehículos que ya utilizan este combustible (actualmente más de 10 millones en el mundo), por sus menores emisiones respecto a los vehículos de gasolina. Lee y cols. (2009) han comprobado que puede alimentarse una mezcla DME/butano, con un 10 % de DME a un motor para LPG. Si bien la mezcla supone una disminución del índice de octano que es casi la de su contenido en la mezcla, disminuyen en mayor proporción las emisiones de CO y de hidrocarburos.

**Tabla 1.6.** Emisiones utilizando DME como combustible de automoción y límites de diferentes regulaciones oficiales, en g kwh<sup>-1</sup>.

	NO <sub>x</sub>	CO	HC	Partículas
Japón, regulación 2009	0.7	2.2	0.17	0.010
US, regulación 2010	0.27	20.8	0.19	0.010
Euro-VI, regulación para 2013	0.4	1.5	0.13	0.010
Datos sobre DME	0.11	0.21	0.12	0.001

- **Generación de energía eléctrica**

La utilización en motores diesel puede aplicarse para la generación de electricidad a pequeña escala, con las pequeñas emisiones antes comentadas. A gran escala, el DME vapor tiene un poder calorífico inferior de 14200 kcal Nm<sup>-3</sup> y un gran potencial para ser utilizado en turbinas de gas en lugar de metano (8600 kcal Nm<sup>-3</sup>), porque puede ser manejado, almacenado y transportado con los equipos utilizados para el LPG. La eficiencia energética de la generación de potencia en una turbina de gas alimentada por DME se justifica por: i) el pequeño requerimiento energético de la vaporización del DME; ii) la recuperación de calor de los gases de combustión. En un ciclo combinado, los resultados experimentales y de simulación realizados por Amoco y Haldor Topsoe, han demostrado una eficiencia energética del 61 - 62 %, superior a la correspondiente al gas natural (Fleisch y cols., 2012). Por otro lado, la utilización del DME como combustible de turbinas de gas permite utilizar una calidad de DME de baja pureza, con el requerimiento de que el DME y los subproductos de su síntesis (H<sub>2</sub>O, metanol y otros oxigenados) constituyan una fase. De hecho una composición del 89 % en masa de DME, 8 % de metanol y 3 % de H<sub>2</sub>O se considera muy adecuada para facilitar la combustión.

### 1.2.2.2 Interés como materia prima

La economía del DME ha adquirido una mayor dimensión en la última década con el desarrollo tecnológico de la producción de olefinas ligeras (materia prima de la industria petroquímica de creciente demanda) y de H<sub>2</sub> (considerado el vector energético del siglo XXI y cuya demanda es creciente en la industria petroquímica para intensificar la valorización del petróleo. Se describen a continuación los aspectos generales de estas rutas de valorización del DME.

- **Producción de olefinas ligeras**

El interés de la transformación de DME en olefinas (proceso DTO) coincide con la fase de crecimiento de la implantación del proceso MTO (metanol a olefinas), para dar respuesta a la creciente demanda de olefinas ligeras, sustituyendo progresivamente a los dos procesos que son actualmente los mayores productores de olefinas, el craqueo con vapor de nafta (Sadrameli, 2016), y el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) de fracciones pesadas (Awayssa y cols., 2014), procesos muy desarrollados tecnológicamente, pero desde derivados del petróleo y con severos requerimientos energéticos y limitada selectividad de propileno (de mayor demanda). El proceso MTO se realiza industrialmente en reactor de lecho fluidizado burbujeante, con circulación de catalizador SAPO-34, cuya rápida desactivación exige la regeneración mediante combustión del coque con aire en un segundo lecho fluidizado, con circulación del catalizador entre ambos. Esta tecnología de reactor-regenerador (originalmente desarrollada por Mobil) ha sido implantada en la UE por UOP y en China ha sido adaptada por el Dalian Institute of Chemical Physics, con la incorporación de un segundo reactor para la valorización de la corriente de subproductos  $C_{4+}$ , lo que permite obtener un rendimiento de olefinas del 85.7 % y una capacidad de 5.6 Mt año<sup>-1</sup> de olefinas en 9 unidades instaladas en China desde 2010 (Tian y cols., 2015). Como alternativa al catalizador de SAPO-34 y para atenuar la desactivación por coque y mejorar la selectividad de propileno, se han estudiado otros catalizadores, en particular la zeolita HZSM-5, preparada con numerosas modificaciones: Adecuación de la relación  $SiO_2/Al_2O_3$ , disminución del tamaño de cristal, incorporación de metales, pasivación de los centros ácidos externos, generación de una estructura porosa jerarquizada (por la formación de mesoporos en el exterior de los cristales de zeolita y/o mediante aglomeración de la zeolita en una matriz) (Michels y cols., 2014; Jang y cols., 2014; Jiao y cols., 2014; Yaripour y cols., 2015). Algunas iniciativas innovadoras para los mismos objetivos consisten la preparación de catalizadores con nuevas conformaciones: i) mixtos, preparados mediante extrusión de dos funciones ácidas de diferentes propiedades (HZSM-5 y SAPO-34) (Chae y cols., 2010; Mohammadkhani y cols., 2016); ii) core-shell, preparados recubriendo con HZSM-5 una fibra de Al (Ding y cols., 2015) o un monolito metálico (Wen y cols., 2015).

Como alternativa al proceso MTO y para aumentar el rendimiento de propileno, el proceso MTP de Lurgi tiene como materia prima al gas natural, que es reformado autotérmicamente y el gas de síntesis es transformado en tres etapas: i) Síntesis de metanol; ii) deshidratación a DME (reactor adiabático con  $\gamma-Al_2O_3$ ; iii) transformación en olefinas de la mezcla correspondiente al equilibrio termodinámico a 380 °C (metanol, 32 % en volumen; DME, 34 % y  $H_2O$ , 34 %) con catalizador de zeolita HZSM-5. La conversión de oxigenados es superior al 90 %, con rendimientos de 70 % de propileno y 26 % de gasolina (Khadzhiev y cols., 2008). La unidad de transformación de oxigenados dispone de 6 reactores de lecho fijo adiabático (5 en operación y 1 en regeneración de la zeolita).

La transformación de DME en olefinas ha sido poco estudiada individualmente (salvo en estudios mecanísticos con técnicas espectroscópicas), y generalmente se ha considerado integrada en el proceso MTO, en el que el metanol es rápidamente deshidratado a DME, de forma que la reacción desde la entrada del reactor es la de una mezcla de metanol y DME (oxigenados) y H<sub>2</sub>O, con los tres componentes en equilibrio termodinámico y sin hacer una distinción de la reactividad de cada oxigenado. Con esta consideración generalizada, está establecido en la bibliografía que la formación de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> desde los oxigenados sigue un mecanismo que tuvo la denominación original de "pool de hidrocarburos" (Dahl y Kolboe, 1993; 1994), destacando el carácter autocatalítico de la reacción (que transcurre por la sucesiva metilación de las olefinas formadas) y la existencia de un periodo de iniciación hasta la formación de las primeras olefinas. El progreso en el conocimiento del mecanismo de reacción, adquirido con la identificación por técnicas espectroscópicas de los intermedios de reacción y de los compuestos confinados en los canales microporosos del catalizador (Bjørger y cols., 2004; Jang y cols., 2013), ha conducido a establecer el mecanismo denominado "de doble ciclo", que distingue dos rutas de formación de olefinas, relacionadas entre sí: i) Metilación-dealquilación de intermedios aromáticos (polimetilbencenos); ii) metilación-craqueo de olefinas (Bjørger y cols., 2007; Ilias y Bhan, 2013; Sun y cols., 2014b; Wang y cols., 2015). Además, tienen lugar reacciones secundarias de isomerización, ciclación y transferencia de hidrógeno, con formación como subproductos de parafinas ligeras, aromáticos BTX, alifáticos C<sub>5</sub><sup>+</sup> y coque. Debido a la complejidad del esquema de reacción, con numerosas etapas, la selectividad de cada olefina individual es muy sensible a las propiedades del catalizador (acidez y selectividad de forma) y a las condiciones de reacción.

En los pocos resultados experimentales de la bibliografía sobre la transformación de DME en olefinas (Al-Dughaiter y De Lasa, 2014b), se ha constatado que el esquema simplificado de reacción (correspondiente a una reacción en serie, A → B → C), es el mismo que ya propuesto por Chang y Silvestri (1977) para la transformación de metanol (A) en olefinas (B) como productos primarios y en el resto de hidrocarburos (C) como secundarios, si bien son mayores las velocidades de estas etapas para la transformación del DME, lo que puede atribuirse a la diferente reactividad de DME y metanol. Para justificar esta mayor reactividad puede argumentarse sobre la mayor afinidad del DME por los protones de la zeolita (Forester y Howe, 1987). Yamazaki y cols. (2012) justifican la mayor reactividad del DME por la existencia de una ruta de formación directa de propileno mediante reacción del DME con iones metoxi, para formar cationes intermedios (metoxi metilos, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub><sup>+</sup>), activos en el mecanismo de pool de hidrocarburos. Li y cols. (2014a) han comprobado mediante espectrofotometría FTIR la presencia de estos intermedios en la transformación de DME sobre SAPO-34. Sin embargo, la comparación de experimentos realizados en las mismas condiciones (catalizador, temperatura, tiempo espacial) está enmascarada por la diferente composición del medio de reacción, en particular por la diferente concentración de H<sub>2</sub>O (mayor para el metanol, que se deshidrata a DME), lo que tiene una comprobada

incidencia de atenuación de la actividad de los centros ácidos en la transformación de metanol, tanto para la formación de olefinas, como de coque (Gayubo y cols., 2002; 2003; 2005).

Si bien se puede considerar que la tecnología de reactor-regenerador de lecho fluidizado del proceso MTO, antes comentada, es adecuada para el proceso DTO, el mayor avance de la reacción y la mayor desactivación, dan lugar a que el catalizador y las condiciones óptimas de operación sean diferentes, lo que aconseja el estudio de este proceso considerando sus características particulares. Al-Dughaiter y De Lasa (2014b), han determinado el buen comportamiento de un catalizador de zeolita HZSM-5 con elevada relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (baja acidez), para obtener un elevado rendimiento de olefinas con una moderada desactivación.

Pérez-Uriarte (2015) ha estudiado los diferentes aspectos clave para el desarrollo del proceso DTO (catalizador óptimo, condiciones de reacción, esquema y modelo cinético, desactivación y regenerabilidad del catalizador) tomando como referencia el conocimiento de estos aspectos del proceso MTO en la bibliografía. Entre los resultados destacan: i) la propuesta de un modelo cinético con 11 lumps, modelo conceptualmente similar al del proceso MTO (sin la etapa de deshidratación del metanol), que pone de manifiesto la mayor reactividad del DME respecto al metanol, en las mismas condiciones de reacción, porque la constante cinética de reacción del DME es a 350 °C 20 veces superior a la del metanol, lo que permite realizar la reacción al menos 50 °C por debajo del proceso MTO (que se realiza industrialmente a 400 °C) (Pérez-Uriarte y cols., 2016b); ii) el hecho de que esta diferencia de reactividad es favorecida por el menor contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio de reacción, debido a la inexistencia de la reacción de deshidratación del metanol; iii) la más rápida desactivación por coque que en el proceso MTO, consecuencia por un lado de la mayor reactividad del DME (mayor capacidad de formación de iones metoxi precursores del coque), y por otro, del menor contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio; iv) la necesidad de un catalizador con un nivel moderado de fuerza ácida para obtener selectivamente olefinas ligeras alimentando DME puro; v) El mejor comportamiento de catalizadores de zeolita HZSM-5 respecto a otros (SAPO-34 y SAPO-18) con mayor severidad de la selectividad de forma, y con una excesiva desactivación por coque (Pérez-Uriarte y cols., 2016a); vi) las posibilidades de actuación para mejorar la selectividad de olefinas, actuando sobre las propiedades ácidas de la zeolita HZSM-5, aglomerando la zeolita en una matriz y sobre las condiciones de operación, en particular mediante la co-alimentación de  $\text{H}_2\text{O}$  con el DME (Pérez-Uriarte y cols., 2016c; 2016d); vii) el interés potencial para el proceso DTO a gran escala de la tecnología del reactor de lecho fluidizado con circulación de catalizador, si bien con menor caudal de catalizador (lo que facilitará la operación y requerirá un regenerador de menor tamaño), por la menor velocidad de desactivación y menor contenido de coque depositado en el catalizador de zeolita HZSM-5 respecto al SAPO-34 utilizado en el proceso MTO.

- **Producción de H<sub>2</sub>**

El DME es interesante como fuente de H<sub>2</sub>, porque además de las comentadas ventajas de su obtención, almacenamiento y distribución, así como no toxicidad, la no existencia de enlace C-C y el alto contenido de hidrógeno (13 % en masa frente al 12.5 % del metanol) permite el reformado con vapor (SRD) a baja temperatura (< 300 °C), ligeramente superior a la del metanol (Hocevar y Summers, 2008). Estas características facilitan el uso para celdas de combustible PEM a bordo de un vehículo. Además, dada la viabilidad de su producción a gran escala, asociada a la gasificación o a la valorización de fuentes, que como el carbón y el gas natural son disponibles a gran escala, se vislumbra una buena perspectiva de producción de H<sub>2</sub> desde DME, para usos a gran escala del H<sub>2</sub> como vector energético y como materia prima de la petroquímica.

El reformado con vapor transcurre sobre un catalizador bifuncional, mediante la hidrólisis de DME en la función ácida, seguida por el reformado de metanol en la función metálica:

Hidrólisis de DME:



Reformado de metanol:



Además tienen lugar las reacciones de gas de H<sub>2</sub>O (WGS) y la no deseada de descomposición parcial de DME (Faungnawakij y cols., 2007a):

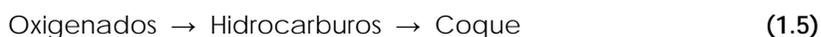


La sinergia de las etapas de hidrólisis del DME y reformado del metanol, con alto rendimiento y selectividad de H<sub>2</sub> y minimizando la formación de CO (veneno para el ánodo en las celdas de combustible PEM), se alcanza mediante la adecuada selección de las funciones metálica y ácida del catalizador. La función metálica más utilizada es la de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZA), comercial o sintetizada en el laboratorio (Kawabata y cols., 2006; Badmaev y cols., 2007; Feng y cols., 2009), la cual es la más utilizada en la reacción de síntesis de metanol. Para mejorar la estabilidad de las funciones metálicas de Cu por encima de 300 °C, se ha propuesto la utilización de espinelas, habiéndose comprobado que una espinela de CuM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Fe, Mn, Cr, Ga, Al,...) muestra una estabilidad superior a la de la función metálica comercial de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Faungnawakij y cols., 2007b; 2008a; 2008b; 2010; Shimoda y cols., 2011a). También se ha comprobado que la adición de Ni atenúa la sinterización del Cu, debido a que mejora la dispersión superficial y fortalece la interacción entre el Cu y la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Wang y cols., 2010). Cabe señalar

que también son activas en la etapa de reformado de metanol, funciones metálicas de metales nobles (Pt, Rh) si bien el mecanismo de reacción es diferente que con la función CZA, porque el metanol es deshidrogenado y los productos reformados, lo que tiene como consecuencia una notable formación de  $\text{CH}_4$  (Shimoda y cols., 2010).

Entre las espinelas con elevada estabilidad térmica ha recibido una gran atención la de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (Faungnawakij y cols., 2007b; Shimoda y cols., 2011b; Oar-Arteta y cols., 2014; 2015b). Oar-Arteta y cols. (2015a; 2016c) han comprobado que un catalizador de espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  y zeolita HZSM-5 recupera completamente su comportamiento cinético en ciclos de reacción-regeneración, realizando la regeneración mediante combustión del coque depositado con aire a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, la recuperación de la actividad de un catalizador con la función CZA tiene  $325\text{ }^\circ\text{C}$  como temperatura límite para la regeneración, para evitar la sinterización del Cu y a esta temperatura no se elimina el coque depositado en la zeolita HZSM-5 utilizada como función ácida.

Por otro lado, la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (la más utilizada en la deshidratación de metanol) es también la función ácida más utilizada para la hidroxilación del DME (Faungnawakij y cols., 2007b; 2008a; 2008b; Feng y cols., 2009; Faungnawakij y cols., 2010; Wang y cols., 2010). Destaca también el interés de la zeolita HZSM-5 como función ácida, si bien la ventaja de disminuir  $100\text{ }^\circ\text{C}$  la temperatura de reformado respecto a la correspondiente a la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , tiene como contrapartida la formación de hidrocarburos (por transformación del metanol y DME en el medio de reacción), lo que disminuye la producción de  $\text{H}_2$  (Faungnawakij y cols., 2007a; Shimoda y cols., 2011a), y potencia la formación de coque (Kawabata y cols., 2006):



Se ha comprobado (Vicente y cols., 2013) que la desilicación de la zeolita HZSM-5 mediante tratamiento alcalino, disminuye la fuerza ácida de la zeolita y genera mesoporos en su estructura, lo que resulta adecuado para minimizar la formación de coque y atenuar su efecto de bloqueo de los centros ácidos, en catalizadores con CZA como función metálica. Ereña y cols. (2013a; 2013b) han propuesto como óptima la preparación del catalizador bifuncional por extrusión húmeda de las funciones CZA y HZSM-5 desilicada, al 50 % en masa, con una relación atómica de la función CZA (preparada por precipitación):  $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Al} = 45:45:10$ . Gayubo y cols. (2014) han comprobado que la desactivación de este catalizador por debajo de  $325\text{ }^\circ\text{C}$  es por la deposición de coque que bloquea los centros metálicos, fenómeno que es atenuado por la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la función metálica,

Oar-Arteta y cols. (2016b) han desarrollado un catalizador con la espinela  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  como función metálica y con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (obtenida por calcinación de boehmita a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) como función ácida, con una relación másica óptima de 1:1. Este método de obtención de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aporta al catalizador una elevada resistencia mecánica (un déficit de la espinela incluso cuando es preparada con zeolita HZSM-5 y que es

necesaria para la utilización del catalizador en reactor fluidizado) y una moderada acidez, que limita la formación de hidrocarburos en el intervalo 300 - 400 °C. Con este catalizador se obtiene un rendimiento constante del 82 % a 350 °C, con una relación molar vapor/DME de 4 y un tiempo espacial de  $0.58 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{DME}}^{-1}$  (Oar-Arteta y cols., 2015b). Además, los mismos autores han comprobado (Oar-Arteta y cols., 2015a) que el catalizador es estable en ciclos de reacción-regeneración, si bien requiere para ello de un primer ciclo en condiciones de severa deposición de coque y posterior combustión de este coque a 500 °C. La estabilidad y elevada actividad del catalizador tras este ciclo de acondicionamiento es consecuencia de los siguientes cambios estructurales: i) La redispersión del Cu en la espinela, favorecida por la presencia de H<sub>2</sub>O en el medio en la etapa de reacción; ii) un cambio estructural de la espinela de tetragonal a cúbica y la redispersión de la espinela en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la etapa de combustión del coque.

Los mismos autores (Oar-Arteta y cols., 2016a) han propuesto un modelo cinético que cuantifica la evolución de las tres etapas de reacción (hidrólisis de DME, reformado de metanol y reacción WGS inversa) mediante expresiones de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (ya propuestas en la bibliografía para cada etapa), que consideran la adsorción de DME y de metanol en los centros activos de las funciones metálica y ácida, como factores limitantes de las cinéticas. Mediante simulación del reactor se determina que el intervalo 360 - 380 °C y una relación vapor/DME en torno a 6 son condiciones idóneas para obtener un elevado rendimiento de H<sub>2</sub> y un bajo rendimiento de CO.

### 1.2.2.3 Mercado e implantación industrial

La demanda de DME en 2015 se ha estimado en 7 millones de t y la proyección de esta demanda es de 80 millones de t para 2020, considerando que el 90 % irá destinado a su uso en Asia como combustible (mezclado con LPG). Esta demanda es cubierta con el proceso de dos etapas (síntesis de metanol y deshidratación de este a DME). Hay numerosos licenciarios de la tecnología de síntesis de metanol (Haldor Topsoe, Toyo, Lurgi, Davy Process Technology/Johnson Matthey, M.W. Kellogg, Mitsubishi, y Casale, entre otros), con decenas de plantas y una producción mundial de aproximadamente 50 millones de t año<sup>-1</sup>. Es un proceso exotérmico, favorecido a relativamente alta presión y baja temperatura y con tecnologías de reacción diferentes en función de la estrategia de eliminación del calor: reactores de lecho fijo adiabáticos en el caso de Haldor Topsoe, Toyo, Lurgi, y reactores slurry en el proceso LPMeOH de Air Products. Estas plantas son complementadas con una planta de deshidratación de metanol, que tienen también diferentes licenciarios (Haldor Topsoe, Linde/Lurgi, Toyo Engineering, Uhde, Mitsubishi Gas Chemicals Company, China Southwestern, Research Institute of Chemicals Industry, y China Energy, entre otros). La deshidratación es un proceso en fase gas, exotérmico, que se realiza en el intervalo 1 - 2 MPa en reactores de lecho fijo adiabáticos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,

con temperatura de entrada de 220 - 250 °C y de salida de 300 - 350 °C (Semelsberger y cols., 2005).

En 2011 eran 60 las unidades de producción de DME en China, con capacidad individual superior a 200 mil t año<sup>-1</sup> y bajo el control de diferentes compañías, de las cuales 5 cubren el 60 % de la capacidad (Jiuitai Energy Group, XianAo Group, Lutianhua, Tianmao y Lanhus Kechuan). En Japón se han establecido 3 agrupaciones empresariales (Japan DME Ltd. Group, DME International Ltd. y Mitsui & Co. Ltd. Group) para explorar las perspectivas de implantación de unidades de DME en regiones productoras de gas natural (Oriente Medio, Sureste de Asia y Oceanía) y con la instalación en Japón en 2009, por Japan DME Ltd. Group, de una planta de 80 mil t año<sup>-1</sup>, utilizando metanol importado.

Otros países con plantas de DME en desarrollo o recientemente instaladas son: Arabia Saudí (300 mil t año<sup>-1</sup> con tecnología de KOGAS e ingeniería de diseño de Unitel Technologies, en fase de puesta a punto); Suecia (4 t día<sup>-1</sup> en operación de bio-DME a partir de biomasa y diseño de una unidad de 300 t día<sup>-1</sup>), y previsiones de implantación en fase de estudio en Australia, Egipto, India, Indonesia, Mongolia, Oman, Vietnam, Uzbekistan,....., con capacidades entre 100 y 800 mil t año<sup>-1</sup>.

El interés comercial del DME explica la dedicación a su producción y comercialización mediante el proceso en una etapa, de agrupaciones empresariales en los cinco continentes (Fleisch y cols., 2012; Kabir y cols., 2013), con la participación de las empresas multinacionales del sector de la energía. Así, Haldor Topsoe, Japan JFE Holdings Company, y Korea Gas Corporation, entre otras, han desarrollado tecnologías para la síntesis directa de DME mediante el proceso STD, con la motivación añadida para estas empresas de que también están implicadas en el desarrollo tecnológico de la producción de gas de síntesis, en la producción del DME en dos etapas y en la valorización del DME, bien como combustible o como materia prima para la obtención de olefinas o H<sub>2</sub>. La implantación del proceso en una etapa se ha realizado con unidades de demostración y están en fase de estudio unidades industriales que frenarán la implantación de las iniciativas con el proceso de dos etapas.

## 1.3 SÍNTESIS DEL DME EN UNA ETAPA (PROCESO STD)

### 1.3.1 Reacciones

La síntesis de dimetil éter (DME) en una etapa (proceso conocido como STD, gas de síntesis a DME) ha alcanzado un notable progreso (Azizi y cols., 2014) y ofrece buenas perspectivas su implantación industrial para la valorización a gran escala del CO<sub>2</sub>, co-alimentado con gas de síntesis, el cual puede ser obtenido desde fuentes alternativas y de mayor disponibilidad que el petróleo (carbón, gas natural, biomasa lignocelulósica y residuos de la sociedad de consumo, como plásticos, neumáticos y lodos de depuradora) (Bulushev y Ross, 2011; Bhattacharya y cols., 2013), así como el empleo de energías renovables para la obtención de H<sub>2</sub>.

Las reacciones implicadas en el proceso STD son:

Síntesis de metanol:



Water gas shift inversa (rWGS):



Deshidratación de metanol a DME:



También se produce la reacción secundaria de formación de parafinas (mayoritariamente metano):



La integración en el mismo reactor y utilizando un catalizador bifuncional, de las etapas de síntesis de metanol, ecs. (1.6) y (1.7) y wáter gas shift inversa, ec. (1.8), junto con la deshidratación de metanol a DME, ec. (1.9), disminuye las restricciones termodinámicas respecto a las del proceso de dos etapas, porque al realizarse la deshidratación in situ en el mismo reactor se favorece el desplazamiento del equilibrio de las reacciones de síntesis de metanol. En consecuencia, en la síntesis de DME en una etapa se alcanza una mayor conversión del CO y CO<sub>2</sub> y se puede realizar la reacción a mayor temperatura, menor presión y con una menor relación H<sub>2</sub>/CO del gas de síntesis que en la síntesis de metanol (Guangxin y cols., 2006; Aguayo y cols., 2007). La mayor conversión de CO y de CO<sub>2</sub> "por paso" y la utilización de gas de síntesis con una menor relación H<sub>2</sub>/CO que para la síntesis de metanol (favoreciendo la valorización por gasificación de la biomasa), son sólidos

argumentos para considerar a la síntesis de DME un proceso clave para mitigar la emisión neta de CO<sub>2</sub> (Olah y cols., 2009). Por otro lado, el coste de producción del proceso STD es menor que los de la síntesis de metanol, de DME en dos etapas (la etapa de deshidratación de metanol supone 2/3 del coste total) y síntesis Fischer-Tropsch (Trippe y cols., 2013).

## 1.3.2 Catalizadores

El interés medioambiental de la co-alimentación de CO<sub>2</sub> con el gas de síntesis o la conversión de CO<sub>2</sub> puro a DME ha dado un impulso al desarrollo del proceso STD (principalmente estudiado con H<sub>2</sub> y CO como reactantes), con atención a las diferentes facetas requeridas para hacer viable su implantación a gran escala. La reducida reactividad del CO<sub>2</sub> y el cambio en la composición del medio de reacción (con una mayor concentración de H<sub>2</sub>O) son factores determinantes en la selección de catalizador, modelado cinético y diseño de reactor.

Debe tenerse en cuenta que el proceso STD es generador de CO<sub>2</sub> como subproducto y que su valorización (secuestro o conversión positiva) está condicionado por la actividad y selectividad del catalizador en un complejo sistema de reacciones (ecs. 1.6 - 1.10), así como por la desactivación del catalizador.

### 1.3.2.1 Catalizadores para la síntesis de metanol

Dado que la etapa más lenta es la síntesis de metanol, se ha prestado mayor atención al estudio de la función metálica del catalizador, considerando la necesidad de mejorar su actividad, dado que el CO<sub>2</sub> es menos reactivo que el CO. Además, el mayor contenido de H<sub>2</sub>O en el medio de reacción que en la transformación de gas de síntesis (como consecuencia de la conversión del CO<sub>2</sub>) contribuye a atenuar la velocidad de reacción de la síntesis de metanol, porque el H<sub>2</sub>O se adsorbe en los centros metálicos compitiendo con el CO<sub>2</sub>. Por otro lado, la estabilidad térmica de los centros de Cu es menor en un medio con mayor concentración de H<sub>2</sub>O. Para aumentar esta estabilidad térmica es conveniente aumentar la dispersión de los centros de Cu. Para este objetivo se ha estudiado la incorporación de diferentes promotores (óxidos de Fe, Mg, Mn, Sn, Zr) en la función de CuO-ZnO (Liu y cols., 2013; Zhang y cols., 2013; Cai y cols., 2015; Li y cols., 2015b; Oyola-Rivera y cols., 2015; Qin y cols., 2015; Asthana y cols., 2016; Ateka y cols., 2017a). La incorporación del MnO mejora la dispersión del CuO y ZnO y disminuye la temperatura de reducción del Cu, aumentando la superficie específica de la función metálica y aportando una moderada acidez (Zhang y cols., 2014), mostrando para alimentaciones de H<sub>2</sub>+CO+CO<sub>2</sub>, al igual que ocurre con el ZrO<sub>2</sub>, un mejor comportamiento (mayor rendimiento y selectividad de metanol) respecto a la función CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ateka y cols., 2016b). Además, da lugar a la formación de un óxido tipo espinela de Cu-Mn, muy activo en la reacción del gas de H<sub>2</sub>O (Arena y cols., 2009). La presencia de ZrO<sub>2</sub> mejora, además, la estabilidad de los

centros  $\text{Cu}^{\delta+}$  de la función  $\text{CuO-ZnO}$  (Peng y cols., 1999; Sun y cols., 2004; An y cols., 2008; Frusteri y cols., 2015). También ha sido sustituido el  $\text{ZnO}$  por  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Li y cols., 2014b) y por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , por su buen comportamiento en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ . Igualmente, se han obtenido buenos resultados en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  modificando la función  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$  con  $\text{CeO}_2$  como promotor, atendiendo a su capacidad para favorecer la dispersión de los centros de  $\text{Cu}$  y además modificar la acidez del catalizador resultante (Zhou y cols., 2016; Qin y cols., 2016).

### 1.3.2.2 Catalizadores para deshidratación de metanol a DME

Para la deshidratación de metanol es necesario emplear catalizadores ácidos los cuales muestran un comportamiento cinético diferentes en función de sus propiedades características: i) naturaleza de los centros (Brönsted y Lewis); ii) acidez total, o número de centros ácidos por unidad de masa; iii) densidad de centros, relacionada con la anterior y referida a la superficie específica; iv) distribución de fuerza ácida y fuerza ácida media; y v) selectividad de forma (Blasco y cols., 2006; Ibáñez, 2016).

La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es muy utilizada como función ácida por su elevada selectividad a DME, si bien tiene el inconveniente de su hidrofiliidad, lo que exige un mayor contenido en el catalizador bifuncional, con objeto de compensar la pérdida de actividad inherente al bloqueo parcial de centros ácidos con  $\text{H}_2\text{O}$ . Para minimizar este problema se han utilizado zeolitas HZSM-5 y otras funciones ácidas, como los silicoaluminofosfatos (SAPO-18, SAPO-11), menos hidrofílicas. Estas funciones requieren diferentes tratamientos para moderar su fuerza ácida y consiguiente generación de hidrocarburos que condensan a coque (preparación con diferentes relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , desaluminización, incorporación de metales en la estructura,...).

La zeolita HZSM-5 genera una sinergia notable con las funciones metálicas convencionales (García-Trenco y cols., 2012), es muy utilizada para la síntesis de DME desde  $\text{CO}_2$  puro (Zhang y cols., 2013) y su comportamiento es mejorado disminuyendo el tamaño de cristal (Cai y cols., 2016). Ateka y cols. (2016b) también han comprobado que la función ácida SAPO-18 es más activa y selectiva que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la etapa de deshidratación de metanol.

### 1.3.2.3 Catalizador bifuncional

El desarrollo de catalizadores bifuncionales para el proceso STD con gas de síntesis como alimentación ha recibido una gran atención, teniendo como base general la función metálica de  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  convencionalmente utilizada como catalizador en la síntesis de metanol y en la reacción WGS y cuyo comportamiento depende de la composición y método de preparación. Moradi y cols. (2007) determinaron el mejor comportamiento (tanto en la síntesis de metanol como al ser utilizado en el catalizador bifuncional) del catalizador por impregnación sol-gel, debido a la mayor dispersión del  $\text{Cu}$  (para lo que también es importante el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La función ácida debe tener una elevada acidez pero con

centros con moderado nivel de fuerza ácida, suficiente para la deshidratación del metanol, pero no para la transformación de metanol o DME en olefinas e hidrocarburos superiores (reacción relacionada con la formación de coque). La función ácida más utilizada es la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y también se han estudiado sílice-alúminas, zeolitas HZSM-5 (con alta relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), NaHZSM-5, mordenitas, HY, ferrierita, HMCM-22, SAPOs y  $\text{ZrO}_2$ , catalizadores preparados limitando la fuerza ácida (Sun y cols., 2014a). El ensayo de métodos de preparación del catalizador bifuncional ha puesto de manifiesto la sinergia del comportamiento de las dos funciones. Li y cols. (2014b) han comprobado que esta sinergia es mayor con la mezcla de los precursores de la función metálica ( $\text{CuO-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) y ácida ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que posteriormente es secada y calcinada, respecto a otros métodos de preparación.

El estudio de la reacción con catalizadores base de  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ha permitido un conocimiento aceptable de aspectos fundamentales como la relación función/metálica adecuada y los orígenes de la desactivación del catalizador, uno de las mayores condicionantes de la viabilidad del proceso. La composición más adecuada del catalizador bifuncional corresponde a un exceso de la función ácida, que garantiza el desplazamiento de la etapa de deshidratación de metanol a DME, ec. (1.9). En estas condiciones, la etapa controlante del proceso es la síntesis de metanol (sobre la función metálica), ecs. (1.6) y (1.7) y, en consecuencia, la desactivación del catalizador es la propia de la función metálica, que también afecta a la reacción WGS, ec. (1.8). Por otro lado, las causas de la desactivación son la sinterización del Cu y la deposición de coque. Juega un papel relevante para atenuar la desactivación por sinterización, la estabilidad de los centros activos de Cu, favorecida por su dispersión en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y aumentada por la presencia de Zn, merced a la interacción Cu-Zn (Kim y cols., 2004), de forma que la sinterización es insignificante por debajo de 300 °C. La desactivación por coque de los centros metálicos de Cu-ZnO es un fenómeno complejo que es atenuado por la retención del coque en crecimiento en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  soporte de la función metálica. Ereña y cols. (2008) consideran que el origen de la formación de coque es la condensación de los iones metoxi, intermedios tanto de la síntesis de metanol como de la deshidratación. La deposición de coque en la función ácida es más lenta y esta función (que está en exceso) puede aceptar notables contenidos de coque sin desactivación apreciable del catalizador. García-Trenco y Martínez (2012) postulan que el coque que se deposita sobre la función metálica se forma inicialmente sobre los centros ácidos externos de los cristales de zeolita HZSM-5 en contacto con los centros metálicos. Es destacable que la importancia de la desactivación del catalizador reside principalmente en la dificultad de la regeneración, debido a la limitación de la temperatura de combustión del coque, que debe ser inferior a 300 °C para evitar la sinterización del Cu del catalizador, lo que requiere un tiempo elevado, en particular para la eliminación del coque depositado en la función ácida (Sierra y cols., 2010a).

Como ejemplo de la capacidad de los nuevos catalizadores propuestos para la síntesis de DME, desde gas de síntesis (sin co-alimentar  $\text{CO}_2$ ), con un catalizador de

CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 (Ateka y cols., 2016c) se obtiene un rendimiento de DME del 36 %, con una selectividad del 95 %, con una conversión de 0.39, a 275 °C y una moderada presión (30 bar). Además, a una temperatura adecuada (275 °C) y con un tiempo espacial suficiente ( $> 5 \text{ g h mol}^{-1}$ ), después de un periodo inicial en el que disminuye la conversión, el catalizador alcanza un estado pseudo-estacionario en el que mantiene su actividad casi constante (con una desactivación muy lenta). Esta situación es consecuencia de que se alcanza un estado de pseudo-equilibrio en la deposición de coque, al igualarse las velocidades de condensación y de hidrogenación de los precursores del coque depositados en los centros metálicos del catalizador.

#### 1.3.2.4 Desactivación

La desactivación del catalizador es uno de los factores limitantes de la implantación del proceso y sin embargo ha recibido una atención limitada. Las causas de la desactivación son la oxidación de los centros de Cu, la deposición de coque, la migración y sinterización de los cristales de Cu y reacciones de intercambio con la función ácida.

Las dos primeras causas son reversibles y por lo tanto tienen menos importancia para la viabilidad del proceso, si bien cabe señalar que la oxidación del  $\text{Cu}^0$  se ve favorecida por la mayor concentración de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio de reacción.

La desactivación por deposición de coque es debida al bloqueo (completo o parcial) de los centros activos y/o poros. Siendo el coque el material carbonoso, de diversa composición, que se deposita sobre la superficie e interior de los canales del catalizador formado por la descomposición o condensación de hidrocarburos siguiendo diferentes mecanismos, y por tanto de diferente naturaleza, en función de la ubicación donde se deposita (Bartholomew, 2001). Al contrario que en la oxidación de  $\text{Cu}^0$ , la deposición de coque es desfavorecida co-alimentando  $\text{CO}_2$  lo que Sierra y cols. (2011) atribuyen al efecto del mayor contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio de reacción, porque el  $\text{H}_2\text{O}$  atenúa la velocidad de formación de iones metoxi, al desplazar el equilibrio de su formación por adsorción de metanol y DME en los centros de la función ácida. Mediante estudios de oxidación a temperatura programada (TPO) del coque depositado, Ereña y cols. (2008) han determinado en el catalizador tres tipos de coque sobre el catalizador de  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , depositados en tres ubicaciones: i) Sobre los centros metálicos (coque que quema a baja temperatura); ii) en la interfase entre las especies de  $\text{CuO-ZnO}$  y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de la función metálica (que quema a temperatura intermedia), y; iii) sobre la función ácida (que quema por encima de 500 °C, como es habitual en el coque depositado sobre estructuras microporosas y en una combustión no activada por metales). La evolución del contenido de estos coques con el tiempo de reacción ha llevado a estos autores a sostener que el contenido de coque alcanza un contenido límite en la función metálica porque la deposición es atenuada por la hidrogenación de los precursores del coque (reacción también activada por los

centros metálicos), o mientras que el contenido en la función ácida aumenta ilimitadamente.

Ateka y cols. (2016a) han determinado la presencia de los tres tipos de coque antes comentados también en un catalizador de CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 y que el coque sobre la función metálica es eliminado completamente por combustión del coque con aire a 300 °C durante 48 h. Tras esta regeneración el catalizador ha sufrido una ligera sinterización del Cu, bien en la etapa de reacción o en la regeneración, pero alcanza un estado estructural estable porque se mantiene en sucesivos ciclos de reacción-regeneración. Sin embargo, esta estrategia tiene la limitación de que a esta baja temperatura solo se elimina parcialmente el coque depositado en la función ácida (SAPO-18). Aunque la función ácida está en exceso, esto es un problema para un elevado número de ciclos.

Los esfuerzos para aumentar la estabilidad de los centros de Cu<sup>0</sup>, evitando su aglomeración durante la reacción consisten en la incorporación de promotores que aumenten la dispersión y disminuyan el tamaño de cristal de Cu. Zhou y cols. (2016) han determinado un contenido óptimo de CeO<sub>2</sub> del 3 % en masa en el catalizador bifuncional final (con zeolita HZSM-5 como función ácida), atribuyendo el aumento de la estabilidad del catalizador a la formación de una solución estable Cu-Ce-Cu. Asthana y cols. (2016) atribuyen una responsabilidad importante de la sinterización del Cu a la exotermicidad de la reacción, proponiendo la incorporación de MgO para aumentar la capacidad calorífica y facilitar la eliminación del calor generado sobre los centros activos. Garcia-Trenco y Martínez (2012) hacen hincapié en el efecto sinérgico de la función ácida para favorecer la aglomeración del Cu<sup>0</sup>, al determinar la migración de las especies de Al del exterior de los cristales de la zeolita ácida (ITQ-2) hacia la interfase Cu-ZnO, mediante un mecanismo asistido por el H<sub>2</sub>O. Esta migración altera la interacción entre estos metales y favorece la sinterización del Cu<sup>0</sup>. Ahmad y cols. (2016) en un estudio de ciclos de reacción-regeneración con un catalizador de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como función metálica y diferentes funciones ácidas ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin dopar y dopada con SiO<sub>2</sub>, con AlPO<sub>4</sub>, y zeolita HZSM-5) han determinado que el fenómeno de la sinterización del Cu<sup>0</sup> es atenuado al limitar la fuerza de los centros de la función ácida mediante pasivación, lo que ratifica el efecto sinérgico de la acidez en la sinterización. En consecuencia, queda patente la complejidad de la solución al problema de la sinterización de los centros de Cu<sup>0</sup> y que la estabilidad del catalizador dependerá de numerosas variables en la composición y preparación del catalizador. Así, una variable clave para la estabilidad es el propio estado de los cristales de Cu del catalizador fresco, condicionado por otras variables en la preparación además de la presencia de promotores, como la temperatura de la calcinación de los carbonatos metálicos (utilizando carbonato sódico como agente en la coprecipitación) para obtener el combinado de óxidos de la función metálica (CuO y otros incorporados como promotores).

### 1.3.3 Reactores

Atendiendo a los problemas asociados a la elevada exotermicidad, el proceso en fase líquida (LPDME) en un reactor slurry resulta adecuado para disipar el calor generado, mediante la utilización de un medio de reacción inerte de elevado calor específico (Wang y cols., 2008; Gao y cols., 2009; Han y cols., 2009). Se ha estudiado la simulación del proceso en este reactor y el aumento de escala hasta 100 t día<sup>-1</sup> (Ohno y cols., 2007). También se han estudiado otras configuraciones del reactor slurry como el lecho burbujeante (Chen y cols., 2006).

Para el proceso en fase gas (proceso STD), con mayor interés para operar a gran escala, el reactor más estudiado es el de lecho fijo. Lv y cols. (2009) han simulado la operación para producir 100 t año<sup>-1</sup>, analizando el aumento del rendimiento de DME al recircular los gases de salida tras separar el CO<sub>2</sub>. Hu y cols. (2008) han simulado un reactor de lecho fijo multitubular similar al utilizado en la síntesis de metanol (4177 tubos, de 5.8 m de longitud y 38 mm de diámetro interno), con refrigeración mediante H<sub>2</sub>O en ebullición, manteniendo la temperatura en el intervalo 220 - 260 °C, para la producción de 100 mil t año<sup>-1</sup>. Omata y cols. (2009) han optimizado el perfil de temperatura en el reactor, determinando que éste debe ser decreciente desde la entrada hacia la salida, como corresponde la estrategia de temperatura de una reacción exotérmica reversible. Otros autores plantean resolver el problema de la exotermicidad del proceso, integrándolo con otro endotérmico (deshidrogenación de ciclohexano) mediante la simulación de un reactor multitubular, con la síntesis en el interior de los tubos y la deshidrogenación en el exterior, alimentando las dos corrientes en paralelo (Vakili y cols., 2011; Khademi y cols., 2011).

La tecnología de Haldor Topsoe para el proceso STD es una adecuación de la establecida en la síntesis de metanol, con una bancada de reactores adiabáticos de lecho fijo. Para la economía del proceso es relevante considerar la eficiencia energética de la síntesis del DME integrada con la producción previa del gas de síntesis (Pontzen y cols., 2011; Kabir y cols., 2013). La eficiencia energética (del 64 - 68 %) para una planta de 2500 t de metanol equivalente día<sup>-1</sup>, es favorable respecto a la síntesis del metanol con un requerimiento energético menor en un 5 %. Además, el coste de capital es un 4 % menor en la producción de DME puro y de un 8 % menor para DME sin purificar (con metanol como subproducto). Para una unidad de 3 mil t día<sup>-1</sup> de DME, el sistema de reacción de Korea Gas Corporation (KOGAS) es una bancada de 4 reactores catalíticos de lecho fijo, encamisados con H<sub>2</sub>O en ebullición, para eliminar el calor de reacción. La presión es de 6 MPa y la temperatura de entrada al reactor de 230 °C, con una eficiencia energética neta del 50 %.

Desde la perspectiva de mejorar la transmisión de calor, el reactor de lecho fluidizado parece adecuado, si bien son escasos los trabajos de diseño de estos reactores para el proceso STD (Lu y cols., 2004; Kumar y Srivastava, 2010).

## 1.4 VALORIZACIÓN DE CO<sub>2</sub> EN LA SÍNTESIS DE DME

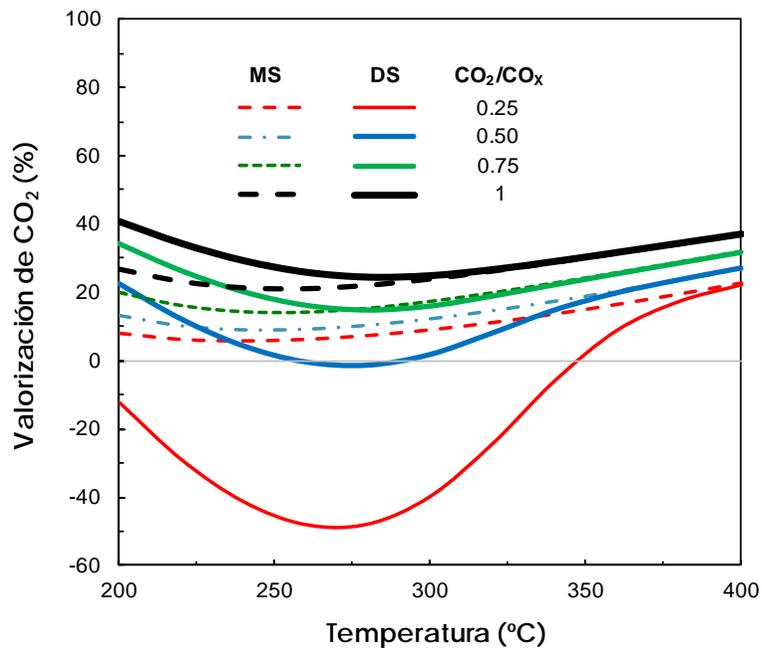
### 1.4.1 Termodinámica

El estudio de la síntesis de metanol y de DME ha estado generalmente enfocado a maximizar el rendimiento y selectividad de estos productos en los respectivos procesos. Sin embargo, en la abundante bibliografía sobre la termodinámica de la síntesis de metanol (Chang y cols., 1986; Van Bennekom y cols., 2012; Iyer y cols., 2015) y de la síntesis de DME en una etapa (Jia y cols., 2006; Moradi y cols., 2011; Chen y cols., 2013b), la alimentación estudiada ha sido gas de síntesis, y se ha prestado poca atención a la capacidad de conversión del CO<sub>2</sub>, cuyo papel ha sido restringido al de producto secundario de la reacción. Chen y cols. (2016) han comparado la termodinámica de la síntesis de DME en dos etapas y en una etapa (síntesis directa), co-alimentando CO<sub>2</sub> con el gas de síntesis. Los resultados confirman que con las dos estrategias la co-alimentación de CO<sub>2</sub> disminuye el rendimiento de DME y que además, la síntesis directa de DME tiene menores limitaciones termodinámicas y permite alcanzar una mayor conversión de CO<sub>2</sub>.

En la Figura 1.2 se muestran los resultados de Ateka y cols. (2017a) de comparación del efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de CO<sub>2</sub> en la síntesis de metanol (MS) y en la síntesis directa de DME (DS), para diferentes valores de la relación molar CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> en la alimentación. Los resultados corresponden a 30 bar y a la alimentación de mezclas ternarias (H<sub>2</sub>+CO+CO<sub>2</sub>) con una relación H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> constante de 3.

Los resultados de la Figura 1.2 ponen de manifiesto que es posible la valorización de CO<sub>2</sub> en los dos procesos en el intervalo de temperatura estudiado, para alimentaciones con elevada concentración de CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> > 0.5). Por otro lado, la conversión de CO<sub>2</sub> pasa por un mínimo en el intervalo 250 - 300 °C (a mayor temperatura al aumentar la concentración de CO<sub>2</sub>), lo cual es más pronunciado en la síntesis de DME.

Comparando los resultados de los dos procesos, se observa que las diferencias dependen notablemente de la concentración de CO<sub>2</sub> en la alimentación. Así, para la alimentación de CO<sub>2</sub> puro (resultados para CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 1), la conversión de CO<sub>2</sub> es mayor en la síntesis de DME por debajo de 300 °C. Por otro lado, al disminuir la concentración de CO<sub>2</sub> en la alimentación, la ventaja de la síntesis de DME se alcanza a menor temperatura (por ejemplo, a 275 °C para CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.75 y a 225 °C para CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5). Siguiendo esta tendencia, por debajo de la relación CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5 la conversión de CO<sub>2</sub> es mayor en la síntesis de metanol en todo el intervalo de temperatura.



**Figura 1.2.** Comparación de la evolución con la temperatura de la conversión de CO<sub>2</sub> en la síntesis de metanol (MS) y en la síntesis directa de DME (DS), para valores diferentes de la relación CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> en la alimentación. Condiciones de reacción: 30 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3 (Ateka y cols., 2017a).

Para poner en valor la importancia de estos resultados dentro de las posibilidades reales de operación, debe considerarse que hay un intervalo de temperatura en el que puede operarse atendiendo a la actividad y estabilidad de los catalizadores actuales (con Cu en la función metálica), de forma que la temperatura limite con estos catalizadores 300 °C, para evitar la sinterización del Cu catalysts (Sierra y cols., 2010a). Por otro lado, por debajo de 250 °C la velocidad de reacción con estos catalizadores es muy pequeña (Ereña y cols., 2011). En consecuencia, los resultados termodinámicos ponen de manifiesto que el intervalo 250 - 300 °C, que es el que tiene mayor interés desde el punto de vista del catalizador y para obtener elevados rendimientos de metanol y de DME, es adecuado también para alcanzar notables valores de la conversión de CO<sub>2</sub>, los cuales son mayores en la síntesis de DME que en la de metanol y mayores al aumentar la concentración de CO<sub>2</sub> en la alimentación.

## 1.4.2 Catalizadores

Los esfuerzos para el diseño del catalizador bifuncional del proceso STD se han intensificado en los últimos años para co-alimentar  $\text{CO}_2$ , con un buen compromiso de actividad, selectividad a DME, estabilidad y regenerabilidad (Sun y cols., 2014a). Dado que la etapa más lenta es la síntesis de metanol, se ha prestado mayor atención al estudio de la función metálica del catalizador, considerando la necesidad de mejorar su actividad, dado que el  $\text{CO}_2$  es menos reactivo que el  $\text{CO}$ . Además, el mayor contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio de reacción que en la transformación de gas de síntesis (como consecuencia de la conversión del  $\text{CO}_2$ ) contribuye a atenuar la velocidad de reacción de la síntesis de metanol, porque el  $\text{H}_2\text{O}$  se adsorbe en los centros metálicos compitiendo con el  $\text{CO}$  y el  $\text{CO}_2$ . Por otro lado, la estabilidad térmica de los centros de  $\text{Cu}$  es menor en un medio con mayor concentración de  $\text{H}_2\text{O}$ . Para aumentar esta estabilidad térmica es conveniente aumentar la dispersión de los centros de  $\text{Cu}$ . Para este objetivo se ha estudiado la incorporación de diferentes promotores (óxidos de  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Zr}$ ) en la función de  $\text{CuO-ZnO}$  (Liu y cols., 2013; Zhang y cols., 2013; Bonura y cols., 2014; Cai y cols., 2015; Qin y cols., 2015; Oyola-Rivera y cols., 2015; Li y cols., 2015b; Asthana y cols., 2016). La incorporación del  $\text{Mn}$  mejora la dispersión del  $\text{CuO}$  y  $\text{ZnO}$  y disminuye la temperatura de reducción del  $\text{Cu}$ , aumentando la superficie específica de la función metálica y aportando una moderada acidez (Zhang y cols., 2014). Además, da lugar a la formación de un óxido tipo espinela de  $\text{Cu-Mn}$ , muy activo en la reacción WGS (Arena y cols., 2009). La presencia de  $\text{ZrO}_2$  mejora la estabilidad de los centros  $\text{Cu}^{\delta+}$  de la función  $\text{CuO-ZnO}$  (Peng y cols., 1999; Sun y cols., 2004; An y cols., 2008; Frusteri y cols., 2015). También ha sido sustituido el  $\text{ZnO}$  por  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Li y cols., 2014b) y por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , por su buen comportamiento en la dispersión de  $\text{Cu}$  y en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ , respectivamente. Igualmente, se han obtenido buenos resultados en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  modificando la función  $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$  con  $\text{CeO}_2$  como promotor, atendiendo a su capacidad para favorecer la dispersión de los centros de  $\text{Cu}$  y además modificar la acidez del catalizador resultante (Qin y cols., 2016; Zhou y cols., 2016).

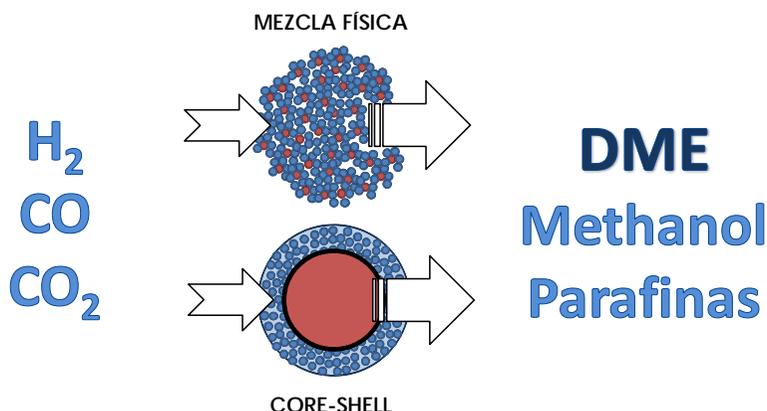
Por otro lado, como función ácida es muy utilizada la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  por su elevada selectividad a DME, si bien tiene el inconveniente de su hidrofiliidad, lo que exige un mayor contenido en el catalizador bifuncional, con objeto de compensar la pérdida de actividad inherente al bloqueo parcial de centros ácidos con  $\text{H}_2\text{O}$ . Para minimizar este problema se han utilizado zeolitas HZSM-5 y otras funciones ácidas, como los silicoaluminofosfatos (SAPO-18, SAPO-11), menos hidrofílicas. Estas funciones requieren diferentes tratamientos para moderar su fuerza ácida (y consiguiente generación de hidrocarburos que condensan a coque). La zeolita HZSM-5 genera una sinergia notable con las funciones metálicas convencionales (García-Trenco y cols., 2012), es muy utilizada para la síntesis de DME desde  $\text{CO}_2$  puro (Zhang y cols., 2013) y su comportamiento es mejorado disminuyendo el tamaño de cristal (Cai y cols., 2016).

Ateka y cols. (2016b) han comprobado para alimentaciones de  $H_2+CO+CO_2$  el mejor comportamiento (mayor rendimiento y selectividad de metanol) en la etapa de síntesis de metanol de las funciones metálicas CuO-ZnO-MnO (CZMn) y CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> (CZZr) respecto a la función CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZA). También han comprobado que la función ácida SAPO-18 es más activa y selectiva que la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la etapa de deshidratación de metanol. Además, los catalizadores bifuncionales CZZr/S y CZMn/S, preparados con una relación másica (función metálica)/(función ácida) de 2/1, dan lugar a un mayor rendimiento y selectividad de DME que el catalizador CZA, tanto en la transformación de gas de síntesis como de su mezcla con CO<sub>2</sub>. Estos nuevos catalizadores favorecen la valorización CO<sub>2</sub> en condiciones moderadas (30 bar y  $H_2/CO_x= 3$ ) y tienen una desactivación muy pequeña en 10 h. Por otro lado, por el menor coste de los reactivos, es más económico el catalizador CZMn/S, si bien para elevadas concentraciones de CO<sub>2</sub> es ligeramente mejor el comportamiento cinético del CZZr/S.

Los resultados de un estudio del efecto de las condiciones de operación para el catalizador CZMn (Ateka, 2014) ponen de manifiesto que la co-alimentación de CO<sub>2</sub> tiene como consecuencia la atenuación de la velocidad de las reacciones de síntesis de metanol desde CO y CO<sub>2</sub>. También se atenúa la desactivación del catalizador por coque, debido al aumento de la concentración de H<sub>2</sub>O en el medio de reacción. Además, la complejidad del sistema de reacción, en el que el CO<sub>2</sub> es reactante y producto, tiene como consecuencia que las condiciones de reacción adecuadas para valorizar el CO<sub>2</sub> corresponden a la menor producción de DME. Así, la conversión del CO<sub>2</sub> se favorece al disminuir la temperatura, y también al aumentar la relación  $H_2/(CO+CO_2)$  y el contenido de CO<sub>2</sub> en la alimentación. También se ha comprobado que la conversión del CO<sub>2</sub> pasa por un mínimo para una presión intermedia y por un máximo para un tiempo espacial relativamente pequeño. Por otro lado, con la desactivación de la función metálica se favorece la reacción WGS inversa, lo que disminuye el rendimiento de DME pero aumenta la conversión de CO<sub>2</sub>. El catalizador CZMn/S permite alcanzar un buen compromiso de los objetivos de valorización del CO<sub>2</sub> y la producción de DME. Este compromiso se alcanza en el intervalo 275 - 300 °C y con presiones moderadas (20 - 30 bar) lo que resulta interesante para la viabilidad económica del proceso. En los intervalos indicados se alcanzan los dos objetivos con un tiempo espacial entre 2.5 y 5 g<sub>cat</sub> h mol<sup>-1</sup> y una relación molar  $H_2/(CO+CO_2)$  en la alimentación de 3. Por otro lado, la relación molar CO<sub>2</sub>/CO en la alimentación tiene una gran incidencia, y una relación inferior a 1/3 es adecuada para potenciar la producción de DME, mientras que una relación mayor de 1 es adecuada para potenciar la valorización de CO<sub>2</sub>.

Una iniciativa innovadora para la valorización de CO<sub>2</sub> corresponde a la propuesta de catalizadores core-shell, que mejoran la sinergia de las etapas de síntesis de metanol y de deshidratación a DME, confinando cada una en una región de la partícula, la cual es preparada encapsulando (Figura 1.3) un núcleo de la función metálica con zeolita HZSM-5 (Yang y cols., 2011),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Wang y cols., 2013a;

2013b),  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Wang y cols., 2016b) o SAPO-11 (Phienluphon y cols., 2015). Con esta estructura se separa de los centros metálicos el  $\text{H}_2\text{O}$  generada en la deshidratación sobre los centros ácidos, y además se atenúa la sinergia indeseada de ambos centros en la formación de coque sobre la función metálica.

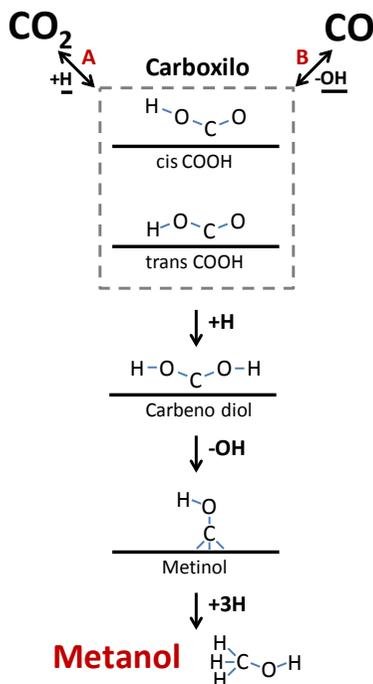


**Figura 1.3.** Estructura de un catalizador bifuncional preparado por mezcla física y con estructura core-shell.

### 1.4.3 Modelado cinético

El modelo cinético de la síntesis del DME en una etapa se ha establecido en la bibliografía para la síntesis desde  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  (Ng y cols., 1999; Moradi y cols., 2008) combinando las ecuaciones cinéticas mecanísticas (del tipo LHHW) propuestas anteriormente para las reacciones individuales principales, la síntesis de metanol (Graaf y cols., 1988; Vanden Bussche y Froment, 1996), la deshidratación a DME (Bercic y Levec, 1992; 1993) y la reacción WGS. Dado que la síntesis de metanol es la etapa más lenta su mecanismo de reacción es la que ha recibido mayor atención, en aras de favorecer las condiciones para la conversión del  $\text{CO}_2$ . Lim y cols. (2009) repasaron los mecanismos de la bibliografía, haciendo hincapié en la menor reactividad del  $\text{CO}_2$  (casi insignificante para estos autores) respecto al  $\text{CO}$ , y estableciendo un mecanismo para la síntesis del metanol en el que la adsorción de cada uno de los reactantes tiene lugar en centros activos diferentes, asociados a diferentes estados de reducción del  $\text{Cu}$ . Así, la hidrogenación de  $\text{CO}$  transcurre mediante adiciones sucesivas de átomos de hidrógeno a la molécula de  $\text{CO}$  adsorbida en centros de  $\text{Cu}^+$ , mientras que la síntesis desde  $\text{CO}_2$  transcurre por adición de hidrógenos a especies intermedias formato ( $\text{HCO}_2$ ) adsorbidas en centros de  $\text{Cu}^0$ . Otros autores discrepan sobre la mayor reactividad del  $\text{CO}$  y atribuyen la diferencia de la reactividad de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  al efecto de las condiciones de reacción y a la importancia del desarrollo de la reacción WGS.

Yang y cols. (2013b) han propuesto un mecanismo (Figura 1.4) para la síntesis de metanol con tres rutas: i) desde CO, con una especie formil intermedia; ii) desde CO<sub>2</sub> con un formato como intermedio; iii) desde un intermedio carboxilo, intermedio de la reacción WGS y que puede formarse a partir de CO<sub>2</sub> (etapa A) y de CO (etapa B). Este carboxilo intermedio se hidrogena a metanol o se isomeriza a formato, por lo que esta tercera ruta, activa desde CO y CO<sub>2</sub> puede explicar la complejidad de la interpretación de los resultados en la bibliografía (como el papel del H<sub>2</sub>O en la reactividad de CO y CO<sub>2</sub>, y el diferente origen del C en la síntesis de metanol según las condiciones de reacción).



**Figura 1.4.** El papel del carboxilo intermedio en la sinergia de las rutas de síntesis de metanol desde CO y CO<sub>2</sub> (Yang y cols., 2013b).

Ahora bien, los estudios de los mecanismos de reacción de las etapas individuales y los modelos cinéticos propuestos para ella tienen relativamente poco interés para el proceso en una etapa (proceso STD), porque éste se realiza en condiciones (presión y temperatura) diferentes a las de las reacciones individuales. Así, la presión es inferior y la temperatura superior a la de síntesis de metanol y, por otro lado, la deshidratación de metanol se realiza a presión atmosférica. Además, la composición del medio de reacción en el proceso en una etapa es diferente, como consecuencia de las sinergias entre las reacciones individuales. Para cubrir esta laguna Aguayo y cols. (2007) establecieron para un catalizador de

CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un modelo cinético específico, válido en un amplio intervalo de condiciones de operación: 225-325 °C; 10-40 bar; tiempo espacial, 1.6 - 57.0 g<sub>cat</sub> h mol<sub>H<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>. Posteriormente (Sierra y cols., 2010b), se incorporó al modelo una ecuación cinética de desactivación dependiente de la concentración de los compuestos oxigenados (DME y metanol). Esta ecuación se basa en el estudio de la naturaleza y ubicación del coque mediante combustión del coque a temperatura programada (TPO) (García-Trenco y Martínez, 2012). Atendiendo a los resultados se estableció la hipótesis de que los precursores del coque son los oxigenados, los cuales mediante los intermedios metoxi (formados en la interfase entre las funciones metálica y ácida), se degradan a coque mediante etapas de condensación, presumiblemente activadas por los centros ácidos. Ereña y cols. (2011) adaptaron el modelo de Aguayo y cols. (2007) a la co-alimentación de CO<sub>2</sub>, considerando la ecuación cinética de desactivación. Las ecuaciones individuales del modelo cinético son las siguientes:

Síntesis de metanol:

$$r_{MeOH} = \left[ k_1 \left( f_{CO} f_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH}}{K_1} \right) + k_2 \left( f_{CO_2} f_{H_2}^3 - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{K_2} \right) \right] \theta \quad (1.11)$$

Deshidratación de metanol a DME:

$$r_{DME} = k_3 \left[ f_{CH_3OH}^2 - \frac{f_{CH_3OCH_3} f_{H_2O}}{K_3} \right] \quad (1.12)$$

Reacción WGS:

$$r_{WGS} = k_4 \left[ f_{CO} f_{H_2O} - \frac{f_{CO_2} f_{H_2}}{K_4} \right] \theta \quad (1.13)$$

Formación de hidrocarburos:

$$r_{HC} = k_5 \left[ f_{CO} f_{H_2}^3 - \frac{f_{C_nH_{2n+2}} f_{H_2O}}{K_5} \right] \theta \quad (1.14)$$

Por consiguiente se consideran las reacciones individuales como reacciones individuales y en las reacciones activadas por la función metálica se considera un término  $\theta$ , que cuantifica la atenuación de la velocidad de reacción por la adsorción del H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> en los centros metálicos:

$$\theta = \frac{1}{1 + K_{H_2O} f_{H_2O} + K_{CO_2} f_{CO_2}} \quad (1.15)$$

donde  $K_{H_2O}$  y  $K_{CO_2}$  pueden asociarse a las constantes de equilibrio de adsorción de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> en los centros metálicos.

No se considera la limitación por la adsorción de estos compuestos en la reacción de deshidratación del metanol, dado que la función ácida está en exceso en el catalizador. Además, se considera en el modelo cinético la desactivación de la función metálica, con la siguiente expresión de la ecuación cinética de desactivación:

$$-\frac{da}{dt} = k_d(f_{MeOH} + f_{DME})a^d \theta_d \quad (1.16)$$

donde la actividad (que afecta a la síntesis de metanol y a la reacción WGS) es definida como cociente de velocidades de reacción, referida a la velocidad de reacción a tiempo cero (catalizador fresco):

$$a = \frac{(r_i)_t}{(r_i)_{t=0}} \quad (1.17)$$

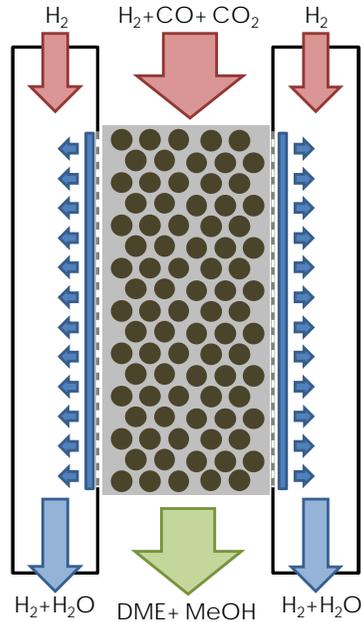
Por otro lado, el término  $\theta_d$  cuantifica la atenuación de la desactivación por la presencia de  $H_2O$  y  $CO_2$  en el medio de reacción,

$$\theta_d = \frac{1}{1 + (K_{H_2O})_d f_{H_2O} + (K_{CO_2})_d f_{CO_2}} \quad (1.18)$$

#### 1.4.4 Reactores

La iniciativa más interesante en el diseño del reactor para facilitar la conversión de  $CO_2$  es la de utilizar un reactor de membrana externa, para separar el  $H_2O$  del medio de reacción, lo que desplaza el equilibrio de las reacciones de síntesis de metanol, de deshidratación a DME, y WGS inversa favoreciendo la conversión de  $CO_2$  a  $CO$ , más reactivo, con el funcionamiento que se esquematiza en la Figura 1.5.

Las posibilidades de los reactores de membrana permeable al  $H_2O$  (hidrofílica) para diferentes procesos catalíticos (como la síntesis de metanol y la síntesis Fischer-Tropsch) han sido revisadas por Diban y cols. (2013). Iliuta y cols. (2010) realizó un estudio teórico pionero de simulación del efecto de la membrana hidrofílica en la síntesis de DME, utilizando los resultados cinéticos de un catalizador de  $CuO-ZnO-Al_2O_3/HZSM-5$ . Diban y cols. (2014) han utilizado el modelo cinético de Aguayo y cols. (2007) para un catalizador de  $CuO-ZnO-Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ , estudiando el efecto de la propiedades de permeselectividad de la membrana, y valorando la necesidad de desarrollar nuevas membranas zeolíticas, sin las limitaciones de las membranas amorfas de sílice (baja estabilidad hidrotérmica y baja permeselectividad) y de las membranas poliméricas (fácilmente bloqueables), para trabajar en las condiciones de síntesis de DME ( $> 250$  °C y elevado contenido de  $H_2O$ , en particular alimentando  $CO_2$ ).



**Figura 1.5.** Fundamentos del reactor de membrana para la síntesis de DME.

Si bien los resultados anteriores están centrados principalmente en el objetivo de aumentar el rendimiento y selectividad de DME, Ateka (2014) ha evaluado las ventajas de utilización de una membrana hidrofílica en la valorización de  $CO_2$ , en un amplio intervalo de condiciones de reacción y para diferentes estrategias de barrido externo de la membrana. Así, simulando la operación con una membrana con permeabilidad de  $H_2O$  de  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol (s m}^2 \text{ Pa)}^{-1}$  y selectividad de  $H_2O/H_2$  de 4 (valores factibles de conseguir con el desarrollo tecnológico de las membranas hidrofílicas), la valorización de  $CO_2$  aumenta en el intervalo 3.5 - 5 %, lo que es casi independiente de la relación  $CO_2/CO$  en la alimentación y aumenta al aumentar el tiempo espacial. El efecto sobre el rendimiento de DME es mayor, y este rendimiento aumenta hasta el 25 % con el reactor de membrana con una alimentación de  $CO_2 + H_2$ . Por otro lado, comparando los resultados de simulación con las cinéticas para diferentes catalizadores ( $CuO-ZnO-Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3$  y  $CuO-ZnO-MnO/SAPO-18$ ), Ateka (2014) ha comprobado que la diferencia sobre el rendimiento y selectividad de DME es importante, pero tiene un efecto menor sobre la valoración de  $CO_2$ , haciendo hincapié en que las condiciones de operación adecuadas para cada uno de los dos objetivos son notablemente diferentes.

# 2

## Capítulo

---

# EXPERIMENTAL

---

*La única fuente del conocimiento  
es la experiencia.*

**Albert Einstein**



## 2 EXPERIMENTAL

### 2.1 EQUIPO DE REACCIÓN Y ANÁLISIS

Los ensayos cinéticos se han llevado a cabo en un equipo automatizado de reacción PID Eng. & Tech. Microactivity-Reference, provisto de un reactor isotermo tubular de lecho fijo acoplado a un micro-cromatógrafo de gases Varian CP-4900, para el análisis en continuo de los productos de reacción.

#### 2.1.1 Equipo de reacción

La configuración del sistema de reacción (Figura 2.1) permite realizar estudios cinéticos heterogéneos, y operar tanto con alimentaciones líquidas o gaseosas.

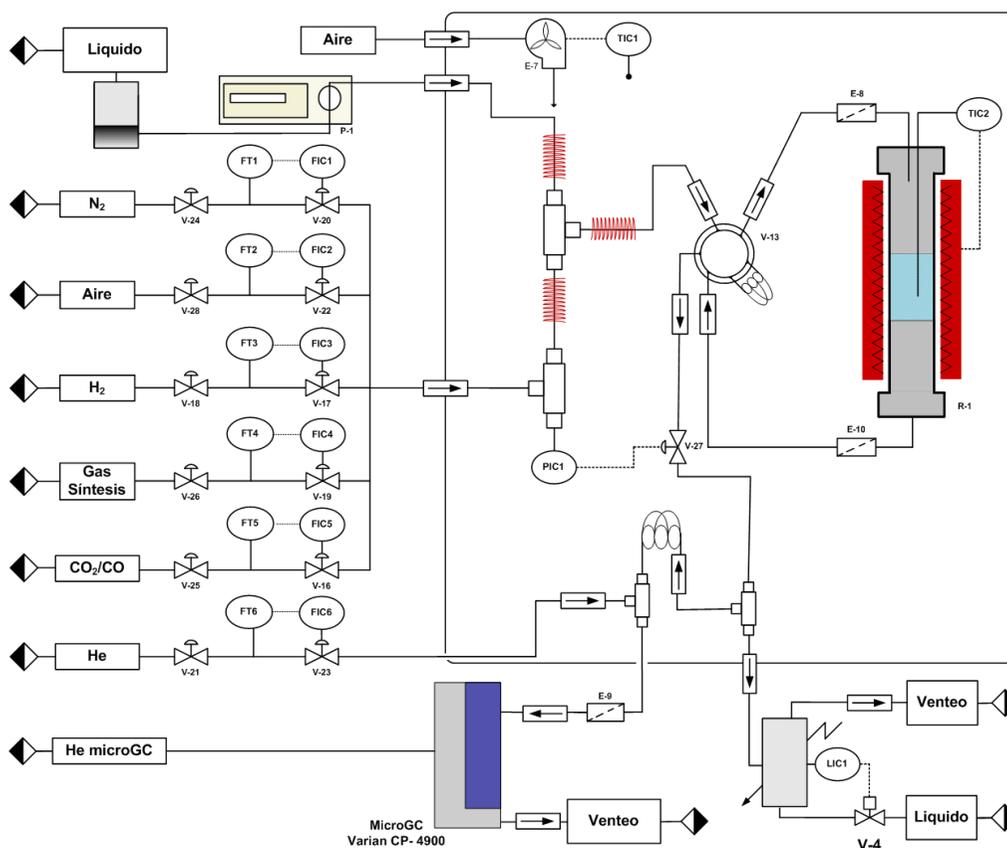


Figura 2.1. Esquema del sistema de reacción.

Los gases se alimentan al sistema mediante un conjunto de controladores de flujo másico Bronkhorst High-Tech B.V. Series, independientes a las variaciones de presión y temperatura y protegidos por válvulas antirretorno (con elastómeros de kalretz como protección frente a posibles cambios de dirección del flujo de gases). Se complementan con válvulas de corte y un sistema de lectura para medir y controlar los caudales ( $10 - 100 \text{ mL}_{\text{CN}} \text{ min}^{-1}$ ).

Las corrientes de gases alimentadas son las siguientes:

- gases inertes,  $\text{N}_2$ , o  $\text{He}$ , para el arrastre de la muestra al cromatógrafo.
- gas oxidante para la regeneración: aire.
- gases reactivos:  $\text{H}_2$ , gas de síntesis ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ) y  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$ .

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  $29.5 \mu\text{L min}^{-1}$  hasta  $31.2 \text{ mL min}^{-1}$ .

Las corrientes, líquida y gaseosa, se introducen en un sistema de caja caliente, llegando a una conexión de tipo T, donde se homogenizan y precalientan a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , con el objetivo de evitar posibles condensaciones, tras lo cual se dirigen hacia una válvula de 6 puertos. Esta válvula, permite direccionar la alimentación hacia el reactor (Reacción) o hacia la salida de gases y al sistema de análisis (Bypass), configuración necesaria para permitir el análisis de la alimentación, tal como se muestra en la Figura 2.2.

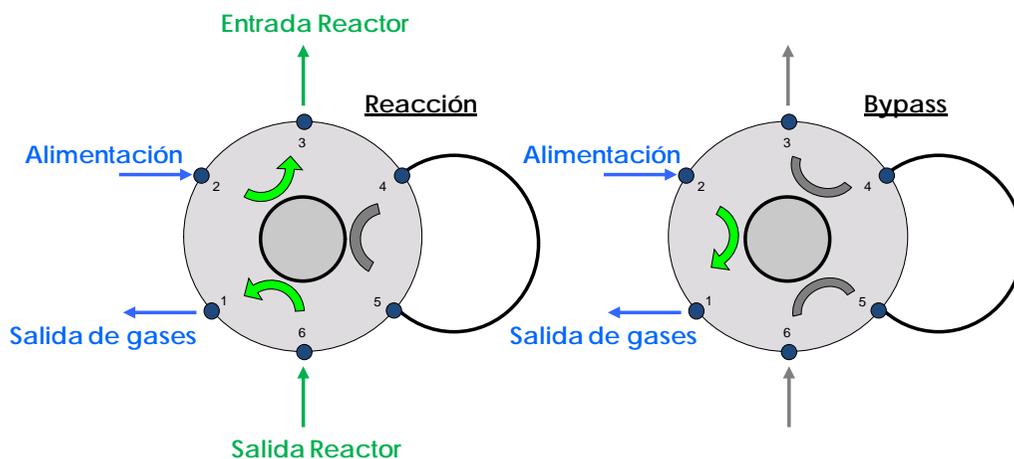


Figura 2.2. Esquema de operación de la válvula de 6 puertos.

El reactor es de acero inoxidable 316, de 9.1 mm de diámetro interno y 305 mm de longitud (10 cm de longitud efectiva), capaz de soportar  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  y 100 bar, y operar con una masa de catalizador de hasta 5 g. Está situado en el interior de una

cámara cilíndrica de acero inoxidable calentada por una resistencia eléctrica cubierta de cerámica.

El lecho catalítico está compuesto por una mezcla de catalizador e inerte (carborundum, con diámetro de partícula inferior a 0.063 mm), y sobre ella una capa adicional de inerte con objeto de garantizar la isothermicidad, evitar caminos preferenciales del flujo de gas (que sigue una ruta descendente) y mantener una altura de lecho suficiente en los experimentos de bajo tiempo espacial. Por seguridad, la unidad dispone de filtros de partículas tanto a la entrada como a la salida del reactor, con el fin de proteger el sistema de válvulas del acceso de finos de catalizador y/o inerte.

La temperatura se controla y monitoriza mediante controladores TOHO TTM-005, y se mide con termopares tipo K. En el reactor, el termopar se extiende desde la parte superior del mismo, atravesando el lecho de catalizador. Además, están dispuestos otros dos termopares, uno para la cámara del horno y otro para la línea de transferencia entre el reactor y el cromatógrafo.

La presión se mide con un medidor de tipo Sensor-Technik-Wiedemann, capaz de 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 la corriente de productos de reacción (aproximadamente 1 cm<sup>3</sup>) se diluye en una corriente de He (18 mL min<sup>-1</sup>) y se envía al micro-cromatógrafo de gases para su análisis en continuo (cada 4 min), mientras que el resto de la corriente atraviesa una célula Peltier, a 0 °C, donde condensan los compuestos de mayor peso molecular y el resto de gases no condensables son enviados a venteo. El sistema dispone también de un sensor de nivel, y de un controlador que actúa sobre una válvula de aguja para la extracción controlada de los líquidos condensados.

## 2.1.2 Sistema de control

El sistema de reacción dispone de un software de control de procesos denominado Process@ que permite controlar las variables de operación mediante un ordenador. Esta aplicación permite diseñar, configurar y operar secuencialmente con sesiones de operación.

### 2.1.2.1 Etapa de reducción

1. Establecimiento de la comunicación y arranque del proceso.
2. Reducción durante 14 h con baja concentración de H<sub>2</sub> (10 %), diluido en N<sub>2</sub>, a 200 °C.
3. Reducción durante 1.5 h con alta concentración de H<sub>2</sub> (20 %) a 250 °C.

4. Barrido con N<sub>2</sub> durante 20 min.
5. Estabilización, en Bypass, de las variables de operación para la posterior etapa de reacción (temperatura del reactor y caja caliente, y presión).

### 2.1.2.2 Etapa de reacción

1. Establecimiento de la comunicación y de las variables de operación (temperatura de reactor y de caja caliente, y presión, en configuración de Bypass).
2. Estabilización del caudal de N<sub>2</sub> (caudal de N<sub>2</sub> equivalente a la suma de caudales de reactivos) y estabilización del caudal de He (que actúa como portador de la muestra de gases de salida hacia el micro-cromatografo).
3. Estabilización del caudal del primer reactante, cortando el caudal de N<sub>2</sub>.
4. Estabilización del caudal de cada nuevo reactante que se alimente al sistema en una sesión independiente.
5. Reacción, mediante actuación de la válvula de 6 puertos (de Bypass a Reacción).
6. Fin de la reacción y barrido con N<sub>2</sub> en condiciones de reacción (temperatura y presión).
7. Enfriamiento del reactor hasta los 200 °C, a la presión de reacción.
8. Enfriamiento del reactor y caja caliente, y disminución de la presión.
9. Apagado del reactor.

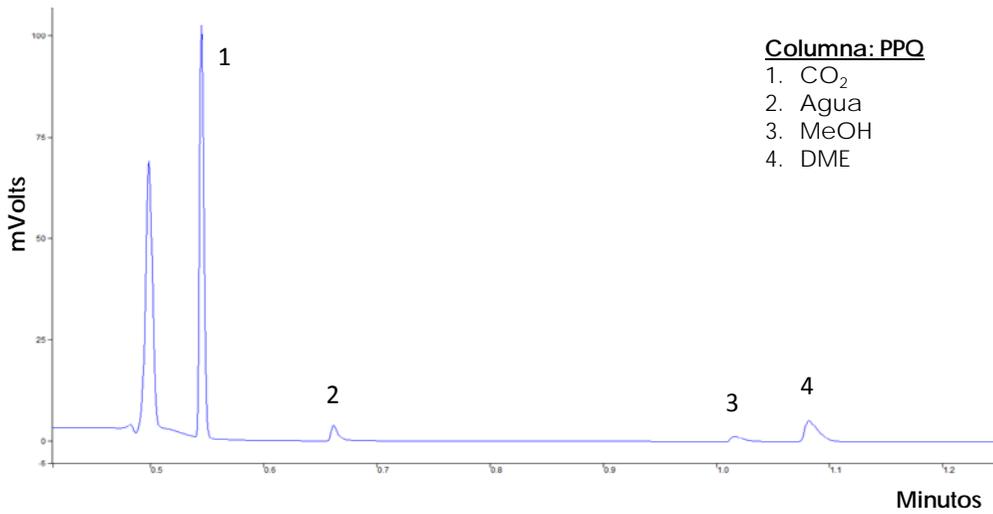
### 2.1.3 Análisis de productos de reacción

Para el análisis en continuo de los productos de reacción se ha utilizado un micro-cromatógrafo de gases (micro-GC Varian CP-4900) que dispone de dos módulos analíticos con inyector fijo y detector TCD. Cada módulo dispone de una de las siguientes columnas:

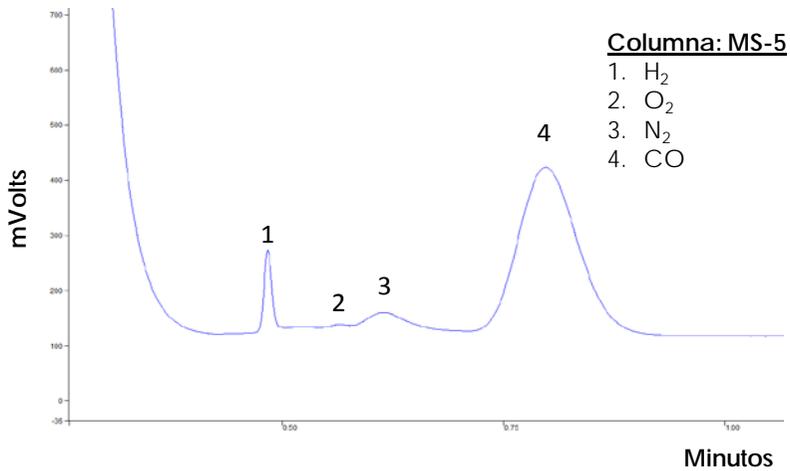
*Porapak Q (PPQ)*: (10 m x 20 μm) donde se separan el metano, CO<sub>2</sub>, etano, H<sub>2</sub>O, propano, metanol, DME y butano.

*Tamiz molecular (MS-5)*: (10 m x 12 μm) donde se separan H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CO.

En las Figuras 2.3 y 2.4 se muestran cromatogramas típicos de cada una de las columnas, y en la Tabla 2.1 se han relacionado las condiciones de operación correspondientes a cada módulo.



**Figura 2.3.** Cromatograma de la columna Porapak Q (PPO) del micro-GC Varian CP-4900.



**Figura 2.4.** Cromatograma de la columna de tamiz molecular (MS-5) del micro-GC Varian CP-4900.

**Tabla 2.1.** Condiciones en los módulos del micro-GC Varian CP-4900.

	PPQ	MS5
Temperatura 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

Ambos módulos analíticos, PPQ y MS-5, disponen de un microinyector con reflujo (backflush), con volumen de inyección variable. El sistema es automático y permite la programación de flujos, así como la inversión de flujo en cada columna para evitar la entrada en la misma de compuestos no deseados.

Para la cuantificación de los compuestos a partir de los cromatogramas, se ha llevado a cabo un calibrado previo empleando patrones de concentración conocida (Anexo A). 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 del calibrado de las áreas cromatográficas de cada compuesto (Tabla 2.2).

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 2.2.** Factores de calibrado del análisis con el micro-GC Varian CP-4900.

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

### 2.1.4 Índices de reacción

Los resultados se han cuantificado mediante los índices de reacción descritos a continuación: i) conversión de CO<sub>x</sub>; ii) rendimiento de cada producto *i*; iii) selectividad de *i*; iv) valorización de CO<sub>2</sub>.

La conversión ( $X_{CO_x}$ ) se define como la fracción de moles de CO y CO<sub>2</sub> alimentados que se han convertido:

$$X_{CO_x} = \frac{F_{CO_x}^0 - F_{CO_x}}{F_{CO_x}^0} 100 \quad (2.1)$$

donde  $F_{CO_x}^0$  es el caudal molar de CO<sub>x</sub> (CO + CO<sub>2</sub>) en la corriente de alimentación y  $F_{CO_x}$  el caudal molar en la corriente de productos.

El rendimiento de cada producto de reacción  $i$  ( $R_i$ ) se define como la relación entre el caudal molar de dicho compuesto en la corriente de productos ( $F_i$ ) y el caudal molar alimentado en unidades de C contenidas ( $F_0$ ):

$$R_i = \frac{n_i F_i}{F_0} 100 \quad (2.2)$$

donde  $n_i$  es el número de átomos de C contenidos en el compuesto  $i$ .

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

$$S_i = \frac{n_i F_i}{\sum_i (n_i F_i)} 100 \quad (2.3)$$

La valorización de  $\text{CO}_2$  ( $Val_{\text{CO}_2}$ ) se define como la fracción de moles de  $\text{CO}_2$  que se transforma en productos:

$$Val_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2}^0 - F_{\text{CO}_2}}{F_{\text{CO}_2}^0} 100 \quad (2.4)$$

## 2.2 PREPARACIÓN 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 CO<sub>2</sub>; y una función ácida responsable de la deshidratación selectiva del metanol formado a DME.

Si bien es ampliamente utilizado el catalizador Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, son numerosas las referencias bibliográficas que han estudiado alternativas y modificaciones de las funciones individuales del catalizador, como se ha comentado en el Apartado 1.3.2. En esta Tesis, se ha optado por sustituir el Al por Zr en la función metálica, estudiando varios métodos de preparación y partiendo de diferentes precursores. Igualmente, se han estudiado zeolitas comerciales y silicoaluminofosfatos como funciones ácidas alternativas. Además se ha profundizado en la conformación de los catalizadores bifuncionales, estudiando catalizadores preparados mediante mezcla de las dos funciones y con estructuras tipo *core-shell*, utilizando en este último caso además, varias técnicas para su conformación.

### 2.2.1 Síntesis de la función metálica

La función metálica CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> (CZZr) alternativa a la comúnmente utilizada Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Azizi y cols., 2014; Frusteri y cols., 2015; Li y cols., 2015b), se ha sintetizado mediante la coprecipitación de los metales desde diferentes agentes precipitantes; carbonatos o aminas, como se detalla a continuación.

#### 2.2.1.1 Coprecipitación por medio de carbonatos

La preparación de la función metálica se ha realizado por coprecipitación de los precursores metálicos con una disolución de carbonato sódico, siguiendo la metodología descrita por Ateka (2014). Para ello, se preparan disoluciones de nitratos y de carbonato con concentraciones menores de 1 M, suficientemente bajas para la correcta coprecipitación de los metales.

La disolución de nitratos, de carácter ácido, se prepara con: nitrato de Cu (Panreac), nitrato de cinc (Panreac) y oxinitrato de zirconio (Aldrich), de manera que la relación atómica Cu:Zn:Zr sea la deseada. En esta Tesis se han estudiado las relaciones Cu:Zn:Zr de 2:1:0 (catalizador CZZr0), 2:1:1 (CZZr1), 2:1:1.5 (CZZr1.5) y 2:1:2 (CZZr2).

La disolución de carbonato sódico (Panreac), de carácter básico, se prepara a partir de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 10 H<sub>2</sub>O.

Para la coprecipitación de los metales se añaden sobre H<sub>2</sub>O destilada, a 70 °C y de forma lenta y simultánea, las disoluciones de nitratos y carbonato, manteniendo el

sistema bajo agitación y controlando que el pH se mantenga en el intervalo 6.8 – 7.2.

Una vez concluida la etapa de coprecipitación de los metales se da paso a la etapa de envejecimiento, donde el sistema se mantiene en las mismas condiciones de temperatura, agitación y pH durante 1 h, añadiendo puntualmente disolución de nitratos para mantener el pH. De esta manera se obtiene una completa y correcta coprecipitación de los carbonatos metálicos.

Tras la etapa de envejecimiento, se deja de aportar calor y se cesa la agitación, dejando decantar el sólido. Posteriormente, se retira el clarificado y el sólido se centrifuga con el fin de eliminar la mayor cantidad de H<sub>2</sub>O posible. El sólido obtenido, de color turquesa, se lava sucesivamente con H<sub>2</sub>O destilada hasta eliminar por completo los iones sodio (cationes alcalinos), que envenenan el catalizador, disminuyendo su actividad (Jun y cols., 1998).

La presencia de cationes alcalinos se determina indirectamente de forma cualitativa en función de los iones nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) presentes en el clarificado, para lo que se emplea el test analítico de brucina por su sencillez. Para ello, se añade una cantidad de ácido sulfúrico concentrado a una muestra de igual cantidad del clarificado y se agrega un poco de brucina a la disolución transparente, que en presencia de nitratos vira a color naranja-amarillo.

A continuación, el sólido se seca en dos etapas, para asegurar una evaporación que no dañe la estructura del precursor de la función metálica. En primer lugar, se seca a temperatura ambiente durante 12 h, y posteriormente a 110 °C durante 12 h más. Finalmente se calcina, de forma general, en presencia de aire en una mufla a 300 °C durante 10 h, transformando los carbonatos en óxidos metálicos.

### 2.2.1.2 Coprecipitación por medio de aminas

Se utiliza una disolución de trietilamina como agente precipitante, de forma que el precursor metálico precipita en forma de hidróxidos metálicos, reduciendo la necesidad de sucesivos lavados y por tanto el tiempo de síntesis y consumo de H<sub>2</sub>O, respecto a la coprecipitación con carbonato sódico.

Al igual que en el Apartado 2.2.1.1, se parte de una disolución de nitratos de Cu, Zn y Zr (1 M), de carácter ácido, de forma que contenga las cantidades de metales necesarias para una relación atómica deseada, 2:1:1.5 (catalizador CZZr-a), y de una disolución, de carácter básico, trietilamina (Panreac).

Si bien la etapa de coprecipitación es igual a la anteriormente descrita, las etapas de envejecimiento y limpieza difieren, puesto que en este caso es necesario añadir pequeñas cantidades de solución básica para mantener el pH, y la etapa de lavado ha consistido en sucesivos lavados con H<sub>2</sub>O destilada y filtraciones a vacío del sólido precipitado para la eliminación de posibles iones nitrato y aminas.

Por último, el precursor metálico se seca y se calcina, transformando los hidróxidos metálicos en óxidos.

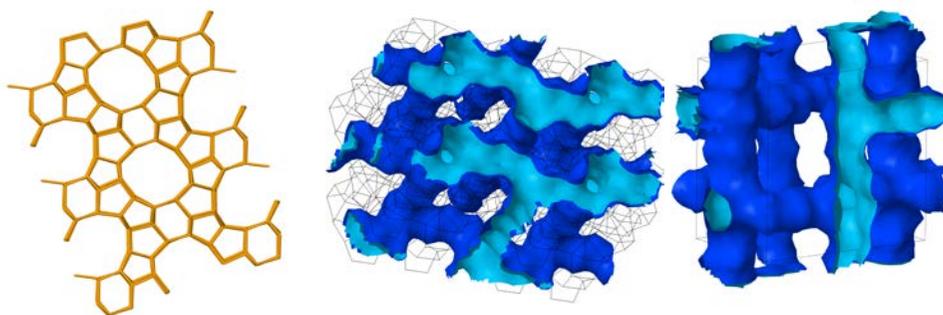
## 2.2.2 Obtención de la función ácida

Para la etapa de deshidratación del metanol, se precisan catalizadores de acidez moderada, suficiente para conseguir la deshidratación selectiva del metanol formado a DME, y minimizar las reacciones secundarias de formación de hidrocarburos superiores y por ende, la formación de coque (Spivey, 1991).

La  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es la función más utilizada en el proceso STD, si bien, debido a su limitada estabilidad hidrotérmica, también han sido utilizadas las zeolitas HZSM-5 (con distinta relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , y diferentes modificaciones), así como los silicoaluminofosfatos (SAPO-11 y SAPO-18), como es el caso de esta Tesis, entre otros materiales ácidos.

### 2.2.2.1 Funciones ácidas comerciales

La estructura tridimensional de la zeolita HZSM-5 (MFI), mostrada en la Figura 2.5, está compuesta por 5 anillos tetraédricos de 10 unidades, que forman una serie de canales elípticos (microporos) de dos tipos, rectos ( $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ ) y sinusoidales ( $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ ), que se cruzan perpendicularmente (Bleken y cols., 2011).



**Figura 2.5.** Estructura y canales de la Zeolita HZSM-5.

Las funciones ácidas de zeolita HZSM-5 se han preparado a partir de zeolitas comerciales (Zeolyst International), suministradas en forma amónica con relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  80 y 280. Estas zeolitas han sido sometidas a un tratamiento térmico para obtener la forma ácida, HZSM-5, y se han denominado HZ80 y HZ280 en base a su relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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 2.6, con la cual, se consigue una mayor

estabilidad de la fase ácida, y la eliminación de centros Brønsted fuertemente ácidos y posiblemente inestables hidrotérmicamente.

Además, se ha ahondado en el estudio de varias modificaciones de las zeolitas, someténdolas a diferentes tratamientos de desaluminización, para limitar la fuerza ácida y reducir la cantidad de centros ácidos fuertes, con el fin de de minimizar la formación de hidrocarburos. De este modo se pretende potenciar la presencia de centros ácidos débiles, selectivos para la deshidratación de metanol a DME (Xie y cols., 2015). Estos tratamientos han sido desarrollados por Epelde (2013) y consisten en las siguientes etapas:

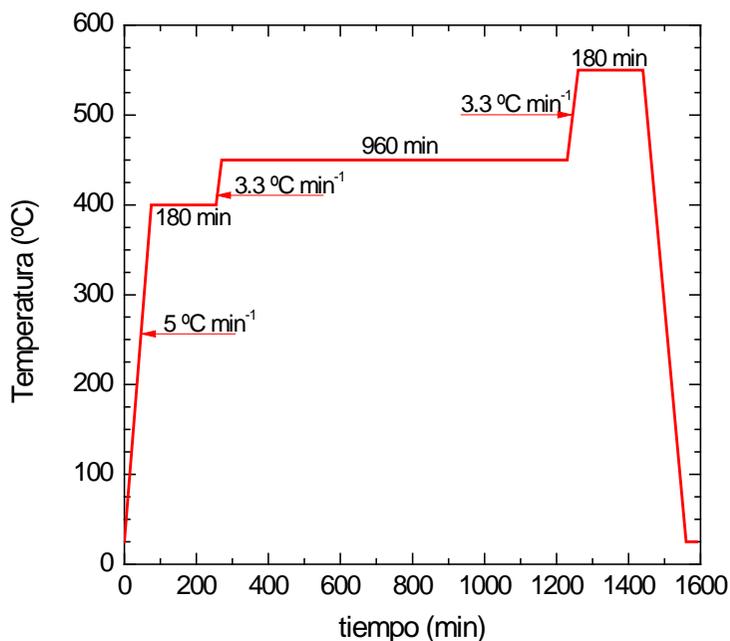


Figura 2.6. Secuencia de calcinación en 7 etapas de la zeolita HZSM-5.

- *Desaluminización seca por steaming o “dry steaming dealumination” (DSD)*

El tratamiento emplea el H<sub>2</sub>O adsorbida en la propia zeolita HZSM-5 para su desaluminización (Jin y cols., 2010). El procedimiento, consiste en introducir la zeolita en un reactor estanco y someterla a 400 °C durante 10 h, con una secuencia de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup>.

- **Desaluminización térmica**

Este tratamiento ha consistido en una segunda calcinación de la zeolita HZSM-5 a 575 °C durante un periodo de 10 h con una secuencia de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup>, en un horno de mufla Thermicon P de Heraeus.

### 2.2.2.2 Síntesis de SAPOs

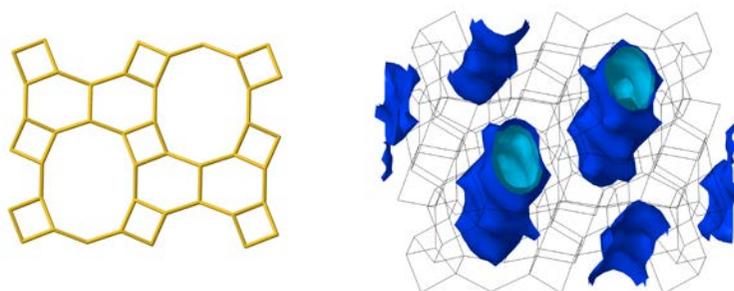
Los silicoaluminofosfatos (SAPO) son tamices moleculares constituidos por grupos tetraédricos de óxidos de Si, Al y P que presentan una gran estabilidad hidrotérmica, lo que resulta adecuado para el proceso STD.

Los dos SAPOs estudiados, SAPO-11 y SAPO-18, se han sintetizado siguiendo la metodología propuesta por Vivanco (2004) y Ateka (2014), basada en diferentes patentes (Lok y cols., 1984).

Para la síntesis de ambos SAPOs, se ha empleado H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Merck, al 85 % en peso) como fuente de fósforo y Ludox AS-40 (Aldrich) como fuente de silicio. Para la síntesis del SAPO-11 se ha empleado Disperal (Sasol) como fuente de aluminio y dipropilamina (Aldrich) como template orgánico; mientras que para el SAPO-18 se ha empleado hidróxido de aluminio (Aldrich) como fuente de aluminio y N,N diisopropilamina (Aldrich) como template orgánico.

- **SAPO-11**

La estructura porosa unidimensional del SAPO-11 (AEL), mostrada en la Figura 2.7, está formada por cavidades elípticas rectas (sin intersecciones) de 10 unidades de 3.9 x 6.4 Å (Chellappa y cols., 2014; Liu y cols., 2016). Gracias a su característica estructura porosa se facilita el acceso a los centros ácidos, de moderada acidez, del catalizador (Blasco y cols., 2006).



**Figura 2.7.** Estructura y canales del SAPO-11.

Para la precipitación del precursor, se añade lentamente la fuente de aluminio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al 79 % (disperal, Sasol), sobre una disolución de ácido ortofosfórico, manteniendo la disolución bajo agitación constante en un baño refrigerante. Una vez obtenida una disolución homogénea, se añade la fuente de silicio, solución coloidal de  $\text{SiO}_2$  al 40 % (Ludox AS-40, Aldrich), y el template orgánico, dipropilamina ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ , Aldrich), dejando que la solución se homogenice durante 1 h.

La cristalización se lleva a cabo en un reactor autoclave (Highpreactor BR-300 de Berghof), a  $195\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h, manteniendo una agitación de 600 rpm. Una vez concluida la etapa de cristalización, el precipitado se separa mediante decantación y se lava con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada repetidas veces, tras lo cual, el precipitado se mantiene en agitación leve durante 36 h más con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, para eliminar los posibles restos de template del interior de los poros. Transcurrido ese tiempo, el precipitado se separa por decantación y filtrado.

La función ácida obtenida se seca en dos etapas; a temperatura ambiente durante 24 h, y a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h, para posteriormente ser calcinada a  $575\text{ }^\circ\text{C}$  durante 8 h.

- **SAPO-18**

El SAPO-18 tiene una estructura porosa tridimensional (AEI, Figura 2.8) de alta superficie específica, formada por cavidades esféricas ( $12.7 \times 11.6\text{ \AA}$ ) conectadas a lo largo de la estructura por anillos de 8 unidades de  $3.8 \times 3.8\text{ \AA}$  (Yoo y cols., 2007).



**Figura 2.8.** Estructura y canales del SAPO-18.

En la síntesis del SAPO-18 se utiliza una metodología similar a la anteriormente descrita para el SAPO-11. Se añade lentamente hidróxido de aluminio sobre una disolución de ácido ortofosfórico, en un baño refrigerante manteniendo una agitación constante. Una vez obtenida una disolución homogénea, se añade la fuente de silicio (40 %, Ludox Aldrich) y el template orgánico, N,N diisopropiletilamina ( $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$ , Aldrich), lentamente, ya que este template

orgánico hace que la disolución se espese. Tras añadir todos los reactivos, la disolución se deja homogenizar durante 3 h.

Una vez formado el gel, se introduce en un reactor autoclave (Highpreactor BR-300 de Berghof), donde transcurre la cristalización, con una agitación de 350 rpm, a 170 °C durante 6 días. Transcurrido ese tiempo, se retira el aporte de calor dejando el reactor 1 día más con agitación, lo que corresponde a la etapa de envejecimiento.

A continuación, el precipitado se decanta y se lava con H<sub>2</sub>O destilada repetidas veces, tras lo que se mantiene bajo agitación leve con H<sub>2</sub>O destilada durante 36 h para eliminar los posibles restos de template del interior de los poros.

Después de haber separado el precipitado mediante decantación y filtrado, el sólido resultante se seca a temperatura ambiente durante 24 h y después a 110 °C durante 12 h más. Una vez seco, se calcina a 550 °C durante 10 h.

### 2.2.3 Preparación de los catalizadores bifuncionales

Está bien establecido que el contacto entre las dos funciones que componen el catalizador es de suma importancia para obtener catalizadores con elevada actividad (García-Trenco y cols., 2012). Por este motivo, se han propuesto varias opciones de conformación de los catalizadores bifuncionales, con el fin de estudiar las diferencias derivadas de la estructura: i) la convencional, consiste en la mezcla física de las funciones individuales del catalizador (Azizi y cols., 2014); ii) estructuras core-shell, para conseguir el encapsulamiento de la función metálica.

#### 2.2.3.1 Estructura convencional

Los catalizadores bifuncionales con estructura convencional, y por tanto con una distribución homogénea de las funciones en la partícula, se han preparado mediante Mezcla Física en seco (MF) de las funciones metálica y ácida, en forma de polvo, y con 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 para seleccionar el intervalo de tamaño de partícula deseado (125 – 800 µm).

#### 2.2.3.2 Estructura core-shell

Los catalizadores core-shell están formados por un núcleo central compuesto por la función metálica, que es encapsulada con un recubrimiento de la función ácida. Esta disposición permite restringir la región donde tienen lugar las distintas reacciones (síntesis de metanol en la función metálica y deshidratación de éste en la función ácida), generando una serie de efectos sinérgicos en el esquema de reacción, que favorece la síntesis de DME y atenúan la desactivación del catalizador (Phienluphon y cols., 2015).

Para conformar este tipo de estructura se han estudiado dos técnicas: i) la convencional de síntesis hidrotérmica, y ii) la denominada de *Adhesión Física* (Physically Adhesive method, PA).

A continuación se describen las etapas de preparación de los catalizadores con estructura core-shell.

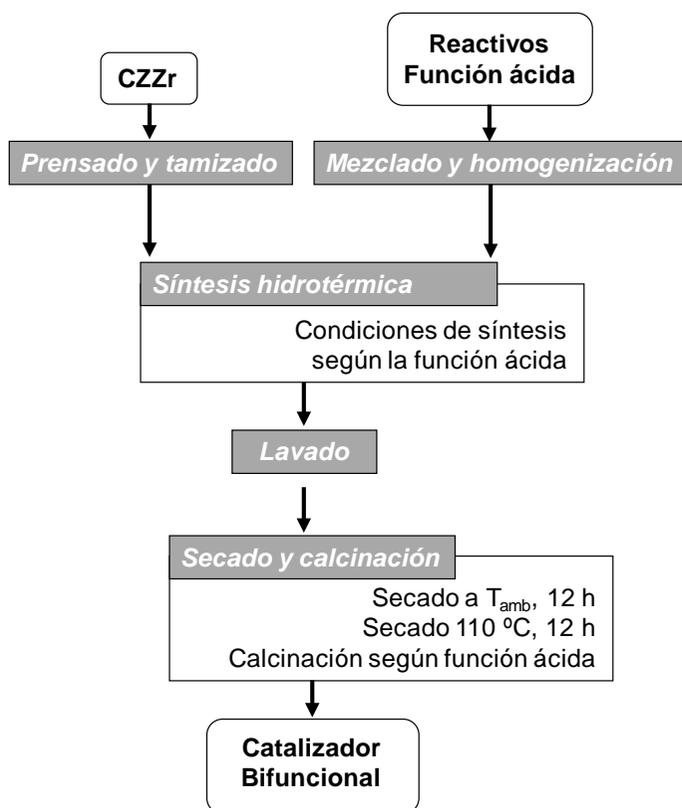
- **Preparación de los núcleos metálicos**

En esta etapa, común para la preparación de catalizadores core-shell, independientemente de la técnica escogida, la función metálica, en polvo, se prensa en forma de pastillas (30 mm x 1 mm aproximadamente), se muele y se tamiza hasta obtener núcleos de tamaño 90 – 120  $\mu\text{m}$ .

- **Síntesis hidrotérmica**

La técnica (Figura 2.9) consiste en sintetizar la fase ácida en forma de película sobre los núcleos metálicos conformados previamente (Wang y cols., 2014). Para ello, los núcleos metálicos se añaden a una solución que contiene los reactivos para la obtención de la función ácida, y el conjunto se introduce en un reactor autoclave, donde tiene lugar la síntesis hidrotérmica del encapsulado en las condiciones (de cristalización, envejecimiento y lavado) descritas en el Apartado 2.2.2.

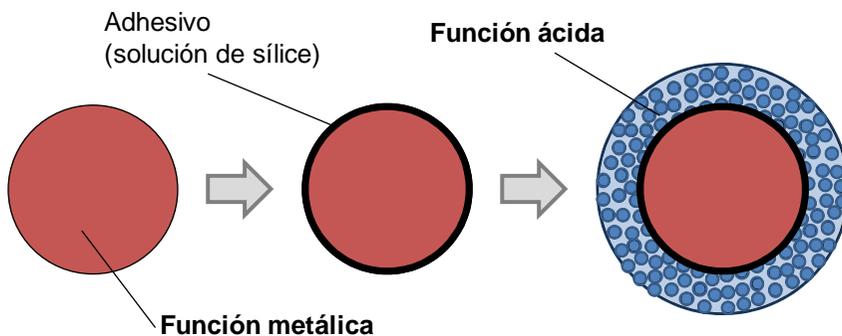
Se ha constatado que esta síntesis implica un contacto directo entre los núcleos metálicos y los precursores de la función ácida, lo que supone un deterioro de la función metálica, por el efecto de algunos reactivos, por lo que no resulta adecuada para la preparación de catalizadores bifuncionales para el proceso STD.



**Figura 2.9.** Etapas de preparación de los catalizadores bifuncionales por síntesis hidrotérmica.

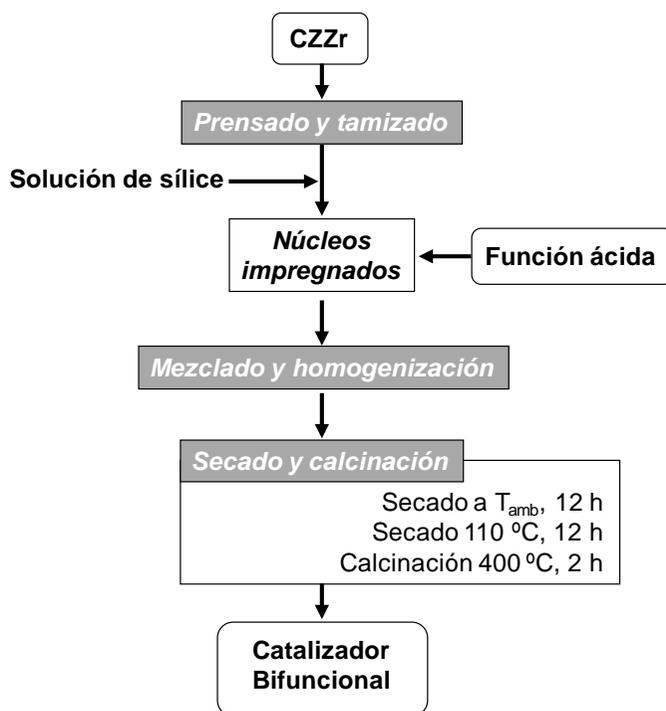
- **Síntesis por adhesión física**

La técnica de adhesión física resulta más adecuada, al respetar las propiedades de la función metálica. Consiste en la adhesión de las partículas de la función ácida directamente sobre la función metálica, empleando una solución de sílice como adhesivo, tal como se muestra en la Figura 2.10 (Pinkawee y cols., 2013; Yang y cols., 2013a; Phienluphon y cols., 2015).



**Figura 2.10.** Esquema de la preparación de la partícula core-shell del método de Adhesión Física

Las etapas de preparación son las descritas en la Figura 2.11.



**Figura 2.11.** Etapas de preparación de los catalizadores bifuncionales por adhesión física.

Los núcleos metálicos, previamente preparados, se humedecen con una disolución de sílice, preparada a partir de sílice coloidal (Ludox TMA-34, Adrich) diluida al 16 %

de SiO<sub>2</sub>, que hace la función de adhesivo. A continuación, estos núcleos metálicos se mezclan con la función ácida en polvo en un recipiente de vidrio de fondo redondo, mediante un movimiento vigoroso, hasta obtener partículas de catalizador uniformemente recubiertas, lo que requiere 2 min aproximadamente.

Las partículas encapsuladas se secan en dos etapas: a temperatura ambiente durante 12 h, y a 110 °C durante otras 12 h. Posteriormente se calcinan a 400 °C durante 2 h.

Finalmente, las partículas de catalizador obtenidas se tamizan en el intervalo deseado (125 – 800 μm).

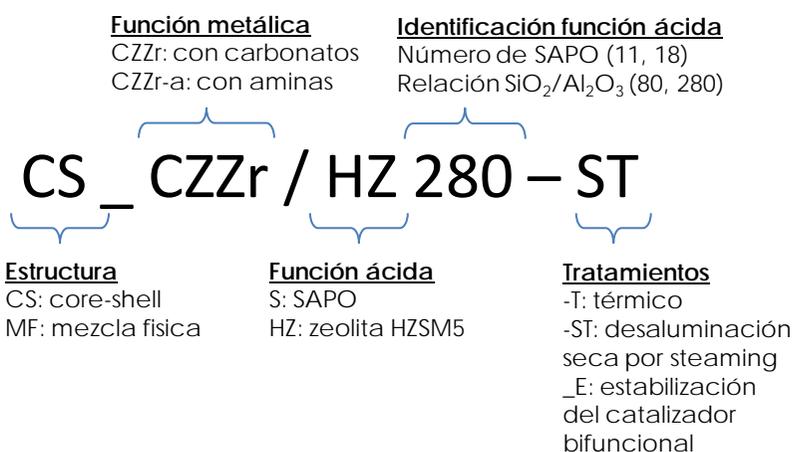
### 2.2.3.3 Tratamiento de estabilización

La aplicabilidad de los catalizadores en unidades de producción industrial está condicionada, entre otros aspectos, por el deterioro que sufre el catalizador durante los periodos de operación y en las etapas de regeneración.

Para conseguir catalizadores con una mayor estabilidad, los catalizadores preparados se han sometido a un tratamiento de estabilización consistente en una calcinación a 600 °C durante 2 h, con una secuencia de calentamiento de 3 °C min<sup>-1</sup>, en un horno de mufla Thermicon P de Heraeus. Este tratamiento de estabilización tiene la contrapartida de la disminución de la actividad inicial.

## 2.2.4 Denominación de los catalizadores bifuncionales

En la Figura 2.12 se detallan las denominaciones simplificadas de los catalizadores bifuncionales utilizados en esta Tesis, en función de la función metálica y la función ácida utilizadas, así como de los tratamientos a los que han sido sometidos y de la técnica de conformación de la partícula.



**Figura 2.12.** Esquema de la denominación de los catalizadores.

### 2.2.5 Activación de los catalizadores metálicos y bifuncionales

Previamente a los experimentos de reacción, se ha llevado a cabo una etapa de activación de los catalizadores in situ en el reactor, que consiste en una reducción con una corriente de H<sub>2</sub> (diluido en N<sub>2</sub>), a la temperatura óptima de reducción, determinada mediante análisis TPR. Esta etapa tiene como objetivo la reducción del CuO de la función metálica a Cu<sup>0</sup> y Cu<sup>+</sup>, estados de oxidación activos para la hidrogenación de metanol (Fierro y cols., 1996; Liu y cols., 2003).

## 2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Las técnicas de caracterización de las funciones individuales del catalizador, catalizadores bifuncionales y desactivados, se han agrupado según las propiedades que caracterizan e incluyen técnicas para la determinación de: i) propiedades físicas y morfológicas; ii) propiedades químicas y estructurales; iii) propiedades metálicas; iv) propiedades ácidas; y v) contenido y características del coque depositado durante la reacción.

### 2.3.1 Propiedades físicas y morfológicas

En este apartado se describe la técnica de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, utilizada para determinar las propiedades micro y mesoporosas; así como la microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizada para determinar la morfología de los catalizadores.

#### 2.3.1.1 Estructura micro y mesoporosa

La medida de la estructura micro y mesoporosa del catalizador (superficie específica BET, volumen de micro y mesoporos, distribución de tamaño de poro y diámetro medio de poro) se ha obtenido a partir de isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, con un equipo ASAP 2010 de Micromeritics.

El procedimiento de análisis consta de una etapa previa de acondicionamiento de la muestra, en la que se realiza una desgasificación a 150 °C y a vacío (10<sup>-3</sup> mmHg) durante 8 h, para la eliminación de impurezas, así como para retirar el contenido de H<sub>2</sub>O adsorbida en la superficie del sólido y facilitar la adsorción de N<sub>2</sub> en la misma; y una etapa de análisis donde se dan una serie de etapas de equilibrio de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> hasta la saturación de la muestra a temperatura criogénica del N<sub>2</sub> líquido (77 K).

#### 2.3.1.2 Morfología

La morfología de las funciones individuales y de los catalizadores bifuncionales se ha obtenido por microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy). Esta técnica permite obtener imágenes con una resolución del orden de angstroms gracias a la menor longitud de onda del haz de electrones en comparación con el haz de luz de los microscopios ópticos; con una preparación de muestras sencilla, obteniendo como resultado imágenes (tridimensionales) que proveen información tanto de la morfología de la superficie como de la estructura interna de la muestra.

Las medidas se han llevado a cabo tanto en el Servicio de Microscopía Electrónica y Microanálisis de Materiales como en el Laboratorio Singular de Multiespectroscopias Acopladas, ambos de los Servicios Generales (SGIker) de la

UPV/EHU. El primero de ellos dispone de un microscopio electrónico de barrido del tipo JEOL/JSM-7000F, con filamento de W, mientras que el segundo emplea un Carl Zeiss EVO-40, dotado de un detector de electrones secundarios (SIM) y con detector de electrones retrodispersados. Ambos equipos están equipados con un analizador EDX o EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) Pentafet de Oxford, el cual permite realizar análisis puntuales, barridos y mapeos.

## 2.3.2 Propiedades químicas y estructurales

Se ha utilizado la técnica de análisis elemental de espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), para determinar cuantitativamente la composición de la fase metálica, y comprobar así, la correcta coprecipitación de los metales; y la técnica de difracción de rayos X (XRD) para determinar las propiedades estructurales.

### 2.3.2.1 Composición química

El análisis se ha realizando en el Servicio de Geocronología y Geoquímica Isotópica de los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU, utilizando un espectrómetro de emisión óptica con fuente de plasma (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo 8300. El calibrado se ha realizado 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 placa calefactora a 190 °C durante 24 h, tras lo cual se realiza una evaporación completa de la disolución. El residuo obtenido se retoma en  $\text{HNO}_3$  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 la calibración. El margen de error ha sido establecido en base a la medida repetida de las muestras de control.

### 2.3.2.2 Propiedades estructurales

Para identificar cualitativamente las fases presentes en las funciones individuales y estudiar la estructura cristalina, se ha utilizado la técnica de difracción de rayos X (XRD). Los experimentos se han llevado a cabo en los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU, en un difractómetro Bruker D8 Advance, equipado con monocromador primario de Ge, geometría de Bragg-Brentano y longitud de onda  $\lambda$  de 1.5406 Å.

Así mismo, se ha realizado un análisis de XRD de las funciones metálicas CZZr0, CZZr1 y CZZr2 para el estudio del efecto de la temperatura de reacción en la estructura cristalina y posible sinterización del Cu. Se ha empleado un difractómetro Bruker D8 Advance, operando a 30 kV y 20 mA, equipado con un tubo de Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), un detector Vantec-1 PSD, y un horno de alta temperatura Anton Parr HTK2000. Los difractogramas se han obtenido en un paso  $2\theta$  de  $0.033^\circ$  en el intervalo  $20 \leq 2\theta \leq 78$ , con una adquisición de 0.4 s por paso (tiempo total 13 min). Los difractogramas se han tomado cada  $15^\circ\text{C}$  en el intervalo  $30 - 810^\circ\text{C}$ , con una secuencia de calentamiento de  $0.083^\circ\text{C min}^{-1}$ .

### 2.3.3 Propiedades metálicas

El tipo de especies metálicas reducibles presentes en el catalizador y la temperatura a la que dicha reducción tiene lugar, se determinan mediante reducción a temperatura programada (TPR), mientras que la superficie específica metálica se determina mediante quimisorción selectiva de  $\text{N}_2\text{O}$ . Ambos análisis se han combinado con el fin de reducir la cantidad de muestra necesaria para la caracterización de las propiedades metálicas del catalizador.

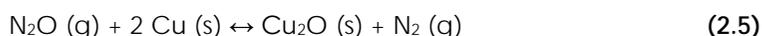
#### 2.3.3.1 Reducibilidad

La reducción a temperatura programada 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 ( $\text{H}_2$  diluido en inerte), con un aumento lineal de temperatura. La medida continua del contenido de  $\text{H}_2$ , a partir de la extensión de la reducción, permite determinar la temperatura correspondiente a la reducción de cada óxido metálico.

#### 2.3.3.2 Superficie metálica y dispersión

La superficie metálica activa se entiende como la fracción de átomos metálicos superficiales disponibles para la adsorción de los reactantes, diferenciando entre la superficie específica metálica ( $m_{\text{Cu}}^{-2} \text{ g}_{\text{metal}}^{-1}$ ), definida como la superficie ocupada por los centros metálicos por unidad de masa de metal; y la superficie metálica total ( $m_{\text{Cu}}^{-2} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), 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  $\text{N}_2\text{O}$ , según la reacción:



Mediante espectrometría de masas se ha determinado numéricamente la cantidad de  $\text{N}_2\text{O}$  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<sub>Cu</sub> m<sup>-2</sup>, se calcula la superficie activa de Cu (Evans y cols., 1983).

### 2.3.3.3 Análisis combinado; TPR + quimisorción de N<sub>2</sub>O

Los ensayos se han realizado en un equipo Autochem II 2920 RS232 Status, de Micromeritics, acoplado a un espectrómetro de masas Omnistar, de Pfeiffer Vacuum.

En primer lugar, se realiza una etapa de barrido con He (40 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, durante 1 h) a 200 °C, para eliminar impurezas. Después, se procede a la estabilización de la muestra, a temperatura ambiente en una corriente de H<sub>2</sub> diluido en Ar (10 % H<sub>2</sub>) durante 15 min. Transcurrido dicho tiempo, bajo la misma corriente reductora, se calienta la muestra hasta 260 °C, con una velocidad de 2 °C min<sup>-1</sup>, y se mantiene la corriente de H<sub>2</sub> a 260 °C durante 2 h, registrando las señales de H<sub>2</sub> (mediante un detector TCD) y temperatura, de forma continua, con el fin de reducir completamente el Cu para la posterior etapa de quimisorción de N<sub>2</sub>O.

Transcurrido ese tiempo y tras alcanzar la temperatura de 60 °C, la muestra se satura con inyecciones consecutivas (20 repeticiones) de N<sub>2</sub>O diluido en He (10 % de N<sub>2</sub>O).

Finalmente, se evalúa la cantidad de N<sub>2</sub> formado, y de N<sub>2</sub>O no reaccionado, a partir de la señal registrada en el espectrómetro de masas acoplado, relacionando directamente la cantidad de N<sub>2</sub> formado con el área activa de Cu.

## 2.3.4 Propiedades ácidas

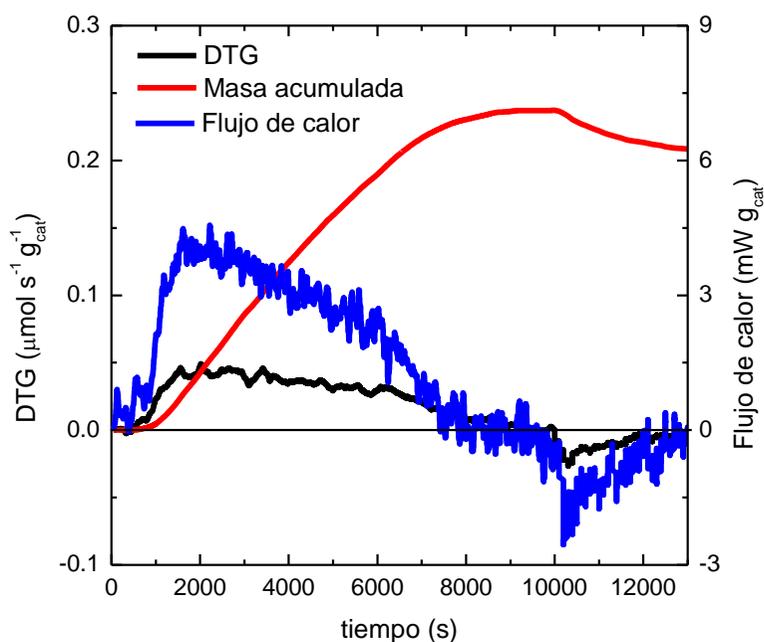
El estudio de la acidez total y distribución de fuerza ácida se ha llevado a cabo mediante el seguimiento de la adsorción-desorción de NH<sub>3</sub>, por la combinación del análisis termo-gravimétrico y de la calorimetría diferencial de barrido, seguida de la desorción de NH<sub>3</sub> a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) de la base adsorbida, que es cuantificada por espectrometría de masas. Estas técnicas aportan información cuantitativa de la cantidad de centros ácidos por unidad de masa de catalizador, y también sobre la distribución de fuerza de dichos centros, a partir del calor desprendido por unidad de masa de la base adsorbida, y de la temperatura para la que tiene lugar la desorción de NH<sub>3</sub>.

### 2.3.4.1 Acidez total y distribución de fuerza ácida

El seguimiento del flujo de calor conjuntamente con el de la variación de masa de NH<sub>3</sub> adsorbida se ha llevado a cabo empleado un calorímetro Setaram TG-DSC 111. Esta técnica permite relacionar directamente ambas señales, proporcionando así, la cantidad de calor desprendido por unidad de masa de base adsorbida. Además, la cantidad total de NH<sub>3</sub> adsorbida químicamente

corresponde a la acidez total, cuantificada por unidad de masa de catalizador. El procedimiento para llevar a cabo la calorimetría diferencial de adsorción de  $\text{NH}_3$  ha consistido en: i) pretratamiento de la muestra para la eliminación de impurezas, mediante barrido con  $\text{He}$  ( $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , 30 min) a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ; ii) estabilización de la muestra a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  con un caudal de  $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de  $\text{He}$ ; iii) saturación completa de la muestra mediante inyección continua de  $\text{NH}_3$  ( $50 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$ ) a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ; iv) barrido de la muestra con inerte para la eliminación de la base fisiorbida ( $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  de  $\text{He}$ , a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

A modo de ejemplo se muestran en la Figura 2.13 los resultados del análisis de adsorción-desorción de  $\text{NH}_3$  de la función ácida SAPO 11. Las señales recogen la evolución con el tiempo de: i) masa acumulada; ii) derivada de la masa, DTG (Derived Thermo-Gravimetry), y iii) flujo de calor, obtenido a partir de la señal DTA (Differential Thermal Analysis), donde se aprecia el pico exotérmico de adsorción de  $\text{NH}_3$ , y el pico endotérmico correspondiente a la desorción del  $\text{NH}_3$  fisiorbido en la muestra.



**Figura 2.13.** Resultados de adsorción de  $\text{NH}_3$  a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  para la función ácida SAPO-11.

De la desorción de  $\text{NH}_3$  a temperatura programada (TPD) se determina la distribución de fuerza ácida, ya que la presencia de los picos de desorción, la temperatura correspondiente al máximo de cada pico, y su intensidad, permiten determinar la fuerza ácida y la cantidad de los centros ácidos.

Para obtener la curva TPD, una vez saturada la muestra con  $\text{NH}_3$  a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , se procede a la desorción, mediante calentamiento de la muestra hasta  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , con una secuencia de  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  y un flujo de  $20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  de He. Simultáneamente, se registra en el espectrómetro de masas la intensidad de la señal correspondiente a la masa de la base utilizada. En este procedimiento experimental, se ha registrado la señal  $m/e=15$  (8 % de la señal predominante), puesto que tanto la señal predominante del  $\text{NH}_3$  (17), como la señal correspondiente a  $m/e=16$  (20 % de la señal predominante) pueden originar problemas por enmascaramiento en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  en la corriente de desorción. El hecho de utilizar una secuencia de temperatura moderada permite distinguir claramente los centros débilmente ácidos, que desorben a menor temperatura, de los centros más fuertemente ácidos, que desorben a mayor temperatura.

### 2.3.4.2 Naturaleza de los centros ácidos

La naturaleza de los enlaces presentes en la muestra sólida, cuando presentan polaridad, se analiza mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), siendo la utilización de piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) como molécula sonda el método más extendido (Datka y Piwowarska, 1988; Bedia y cols., 2010), ya que sus modos de vibración son nítidos. Esta técnica permite identificar los centros Brönsted (Br) y Lewis (Lw) con bandas de adsorción dentro de la región de vibración del anillo de piridina (intervalo  $1400 - 1700\text{ cm}^{-1}$ ), sin interferencia con las bandas de tensión y deformación de los grupos O-H presentes en la función ácida.

La relación Brönsted/Lewis se ha determinado a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  mediante el análisis de la región  $1300 - 2000\text{ cm}^{-1}$  del espectro de la piridina adsorbida, calculando el cociente de la intensidad de las bandas de adsorción de piridina en los centros Brönsted ( $1545\text{ cm}^{-1}$ ) y en los centros Lewis ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ), teniendo en cuenta los coeficientes de extinción molar de las bandas de adsorción ( $\epsilon_B = 1.67\text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$  y  $\epsilon_L = 1.67\text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ ) propuestos por Emeis (1993).

El procedimiento experimental se ha realizado en un equipo FTIR Nicolet 6700 de Thermo Scientific, equipado con un detector MCT (Mercurio, Cadmio, Teluro) refrigerado con nitrógeno líquido. Esta cámara opera hasta  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , mediante un controlador Specac Eurotherm 2216e; y alcanza hasta  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar de vacío, con una bomba rotatoria Two Stage de Edwards y una RZ2 de Vacuubrand conectadas en serie.

La primera etapa del ensayo consiste en el establecimiento de un "blanco", el cual se realiza con la cámara vacía (sin muestra). La siguiente etapa consiste en la preparación de la pastilla de catalizador ( $\pm 20\text{ mg}$ ), en una prensa Specac, que se coloca en la cámara. Posteriormente, se realiza una limpieza de posibles impurezas adsorbidas en la superficie de la muestra, mediante calentamiento a vacío hasta  $380\text{ }^\circ\text{C}$  (a  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) durante 30 min, tras lo que se desciende la temperatura hasta  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . A continuación, se dosifica piridina durante 1 min, seguido de 15 min de estabilización para la adsorción de piridina, y otros 3 min para la desorción de la

piridina fisisorbida. Finalmente, se registra el espectro, al que se resta el "blanco". Esta etapa se repite hasta la saturación de la muestra, obteniendo el espectro correspondiente.

### 2.3.5 Análisis del contenido y características del coque

Para la caracterización del coque depositado en los catalizadores desactivados se han empleado diferentes técnicas, según la propiedad a analizar; el contenido y dureza del coque se ha analizado por oxidación a temperatura programada (TPO), su naturaleza por espectroscopia FTIR, mientras que la ubicación del coque se ha determinado mediante SEM-EDX, y microscopia confocal de fluorescencia (MCF).

La descripción de las diferentes técnicas empleadas se ha desarrollado en los siguientes subapartados.

#### 2.3.5.1 Contenido y dureza del coque

Habitualmente, la medida del coque depositado en el catalizador se determina por diferencia de la masa inicial y final de la muestra durante el experimento de TPO. No obstante, este método resulta inviable en las muestras que aumentan la masa durante la combustión, como es el caso de los catalizadores en los que los metales reaccionan con el oxígeno para dar lugar a óxidos, en paralelo a la combustión, como es el caso de los catalizadores metálicos y bifuncionales utilizados en esta Tesis.

Por consiguiente, el contenido de coque depositado en los catalizadores se ha determinado mediante un método alternativo que consiste en la combustión a temperatura programada (TPO) en una termobalanza TA Instruments TGA Q5000, conectada en línea a un espectrómetro de masas ThermoStar, de Balzers Instruments, para registrar las señales de los compuestos resultantes de la combustión. En este método de análisis es necesario añadir a la muestra un patrón,  $\text{CaCO}_3$ , que se descompone a mayor temperatura ( $700\text{ }^\circ\text{C}$ ) que los compuestos del catalizador, para poder medir cuantitativamente la concentración de  $\text{CO}_2$  en los gases de combustión.

Mediante esta técnica en la que se utiliza aire como agente oxidante (Gayubo y cols., 2014), se han registrado en el espectrómetro de masas durante la combustión, las señales de masa 14, 18, 28 y 44 correspondientes al  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  respectivamente. Dado que no es posible diferenciar entre el  $\text{H}_2\text{O}$  formada en la combustión del coque respecto a la estructural de la fase ácida, y que el contenido de  $\text{CO}$  en la corriente de salida es insignificante (puesto que se oxigena inmediatamente a  $\text{CO}_2$ , activado por la función metálica), únicamente se ha tenido en cuenta la señal del  $\text{CO}_2$  para el cálculo del contenido total de coque según la siguiente ecuación (Gayubo y cols., 2014):

$$C_c(\%) = \frac{\dot{M}_{CO_2} 12}{\dot{M}_{cat}} 100 \quad (2.6)$$

Para el análisis TPO se carga una muestra y una cantidad conocida de  $CaCO_3$  en la termobalanza, y se dejan estabilizar las señales del espectrómetro de masas a 20 °C. A continuación, se calienta la muestra hasta 815 °C con una rampa de 7 °C  $min^{-1}$ , con una corriente de He puro y otra de aire, para conseguir una presión parcial de oxígeno de 0.10 atm y la completa combustión del coque. Durante todo el proceso se sigue la señal de  $CO_2$  en el espectrómetro de masas, relacionando cada punto de la señal obtenida con la temperatura de combustión y determinando, de ese modo, los distintos tipos de coque según su facilidad de combustión y estableciendo la cantidad de coque perteneciente a cada tipo, y por ende el contenido total de coque en la muestra.

### 2.3.5.2 Naturaleza del coque

El análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier permite identificar, a través de sus frecuencias vibracionales, la presencia de grupos funcionales en la muestra, determinando de esa manera, la naturaleza de los grupos del coque (alifática, aromática, poliaromática...).

El análisis se ha realizado en una cámara catalítica Specac conectada a un espectrofotómetro Nicolet 6700, de Thermo. El procedimiento experimental consiste en moler y empastillar una muestra (de aproximadamente 10 mg) con unos 150 mg de KBr (Aldrich, pureza > 99 %). La pastilla se introduce en la cámara catalítica y se aplica vacío a 100 °C durante 1 h para desorber las impurezas, tras lo cual se obtiene el espectro de la muestra.

### 2.3.5.3 Regiones de deposición del coque

Las características del coque formado, de los mecanismos que dan lugar a su formación, así como la influencia que tiene su formación en la actividad del catalizador vienen determinadas, entre otros aspectos, por la región de la partícula de catalizador donde dicho coque se forma. En estudios previos (Ateka, 2014) se ha establecido que los catalizadores bifuncionales empleados para la síntesis de DME presentan tres regiones diferenciadas de formación de coque; la función metálica, la función ácida y la zona de contacto entre ambas funciones.

El análisis de las distintas zonas de deposición del coque se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), donde se determina la presencia de diferentes elementos atómicos en la muestra (definida en el Apartado 2.3.1.2), y Microscopía Confocal de Fluorescencia (MCF).

La técnica de MCF permite obtener imágenes que proveen información de la disposición de los diferentes materiales según su fluorescencia. Las medidas se han

---

llevado a cabo en el Servicio General de Microscopía Analítica y de Alta Resolución en Biomedicina, de los Servicios Generales (SGIker) de la UPV/EHU, con un microscopio confocal Olympus Fluoview Fv500, que consta de 4 detectores confocales que permiten la captura simultánea de de 4 señales de fluorescencia más una de luz transmitida (no confocal). Para el análisis de las muestras se ha empleado un laser de Ar a 488 nm y un objetivo 20x Plan Apochromat NA : 0.7, realizando series de imágenes en XYZ cada 2.5  $\mu\text{m}$ . La imágenes capturadas, como resultado del análisis, han sido: reflexión, para observar la superficie; emisión de fluorescencia de 505 – 525 nm; emisión de fluorescencia de 560 - 600 nm; y luz transmitida.



---

# ESTUDIO DE LAS FUNCIONES INDIVIDUALES DEL CATALIZADOR

---

*Inténtalo, vuelve a fallar,  
falla mejor.*

**Samuel Beckett**



### 3 ESTUDIO DE LAS FUNCIONES INDIVIDUALES DEL CATALIZADOR

Los resultados del comportamiento cinético de los catalizadores bifuncionales son consecuencia del contenido, composición y propiedades de las funciones individuales que los integran. En este capítulo, se han estudiado las propiedades físicas y morfológicas, metálicas, estructurales y químicas de las funciones metálicas y de los catalizadores, así como las propiedades ácidas de las funciones ácidas de los catalizadores. A continuación, se estudia el comportamiento de diferentes funciones metálicas y ácidas, en la síntesis de metanol y en la deshidratación de este, respectivamente, para la selección de las funciones individuales óptimas en el catalizador bifuncional. Así el Apartado 3.1 se ocupa de la selección de la función metálica y el Apartado 3.2 de la función ácida. Cabe señalar que los experimentos de cada una de las etapas se han realizado en condiciones características de la síntesis de DME.

Por otro lado, cabe señalar que como consecuencia de operar en condiciones de alta presión y por la sensibilidad del estado de oxidación-reducción de la función metálica a las condiciones de reacción, el proceso requiere de un periodo inicial de estabilización en el que el catalizador alcanza un estado pseudo-estable de oxidación-reducción. Este periodo es en torno a 28 min, pero con el propósito de obtener valores reproducibles para todos los ensayos, se toman los valores obtenidos a 52 min como los valores para tiempo cero (catalizador fresco).

#### 3.1 SELECCIÓN DE LA FUNCIÓN METÁLICA

En este apartado se ha estudiado la influencia de las propiedades en el comportamiento cinético de la función metálica descrita en el Apartado 2.2.1, CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> (CZZr), la cual en trabajos previos del grupo de investigación (Ateka, 2014) ha demostrado un mejor comportamiento que la convencional de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CZA, (mayor actividad, estabilidad y selectividad) en la síntesis de DME en una etapa, para alimentaciones con CO<sub>2</sub> junto con el gas de síntesis.

##### 3.1.1 Propiedades de la función metálica

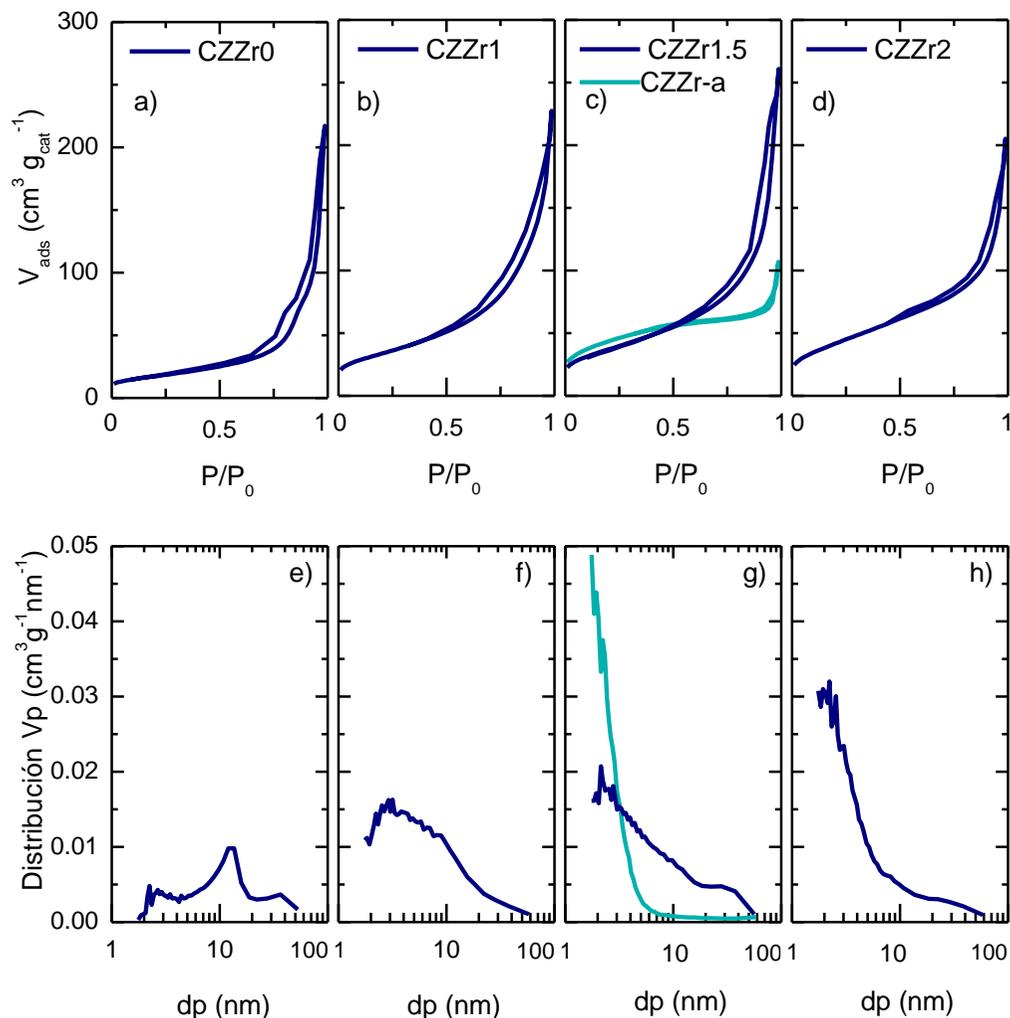
A continuación se presentan los resultados de la caracterización de las funciones metálicas, que servirán de referencia para interpretar su comportamiento cinético.

###### 3.1.1.1 Propiedades físicas y morfológicas

Se han recogido en la Tabla 3.1 las propiedades físicas de las funciones metálicas sintetizadas con diferentes relaciones Cu:Zn:Zr. Estas propiedades se han determinado desde isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. En la Figura 3.1, se

aprecia a presiones relativas superiores a 0.4, una histéresis representativa de materiales mesoporosos.

Cabe destacar que el método de síntesis afecta a las propiedades físicas y por tanto a la isoterma obtenida. Así, la función CZZr-a sintetizada por coprecipitación mediante aminas (Apartado 2.2.1.2) muestra una mayor microporosidad aunque menor meso-macroporosidad que la sintetizada a través de carbonatos (Apartado 2.2.1.1).



**Figura 3.1.** Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (a - d) y distribución de poros (e - h) de las funciones metálicas CZZr0 (a, e), CZZr1 (b, f), CZZr1.5 y CZZr-a (c, g), CZZr2 (d, h).

Además, en las Figuras 3.1e - h, en las que se muestra la distribución del diámetro medio de poros, se puede observar que el contenido de Zr influye directamente en la distribución del diámetro medio de poro. Así, al aumentar el contenido de Zr, las funciones de distribución se desplazan hacia valores menores del diámetro de poros, con la consiguiente disminución del diámetro medio de poro.

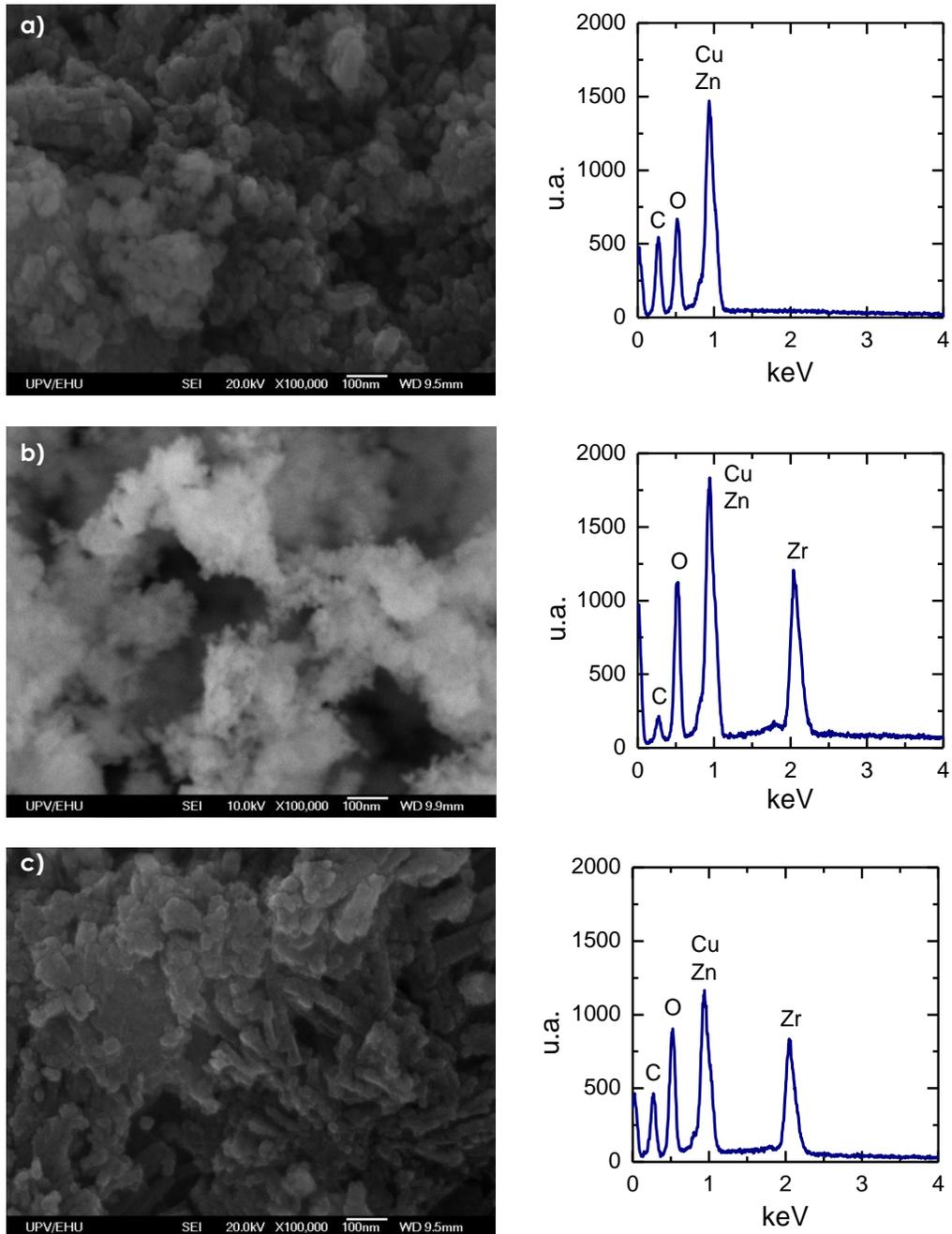
Asimismo, atendiendo a la Figura 3.1g, se observa que método de síntesis también afecta en gran medida a la distribución de poros, ya que el catalizador preparado mediante aminas muestra una distribución diferente, con un menor diámetro medio de poro.

Atendiendo a los valores recogidos en la Tabla 3.1, se observa que la superficie específica de las funciones metálicas aumenta al aumentar el contenido de Zr, mientras que el volumen de microporos y el diámetro medio de poro siguen la tendencia opuesta. Asimismo, se observa una modificación de las propiedades físicas al cambiar el método de síntesis, siendo la superficie específica y el volumen de microporos mayor en el catalizador sintetizado por medio de aminas, que en los sintetizados por medio de carbonatos, mientras que el volumen de poro total y diámetro medio de poro es menor, y ligeramente mayor el volumen de microporos.

**Tabla 3.1.** Propiedades físicas de las funciones metálicas.

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{m}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{p}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$d_{\text{p}}$ (Å)
<b>CZZr0</b>	61	0.004	0.340	197.4
<b>CZZr1</b>	118	0.003	0.352	106.7
<b>CZZr1.5</b>	123	0.000	0.301	89.6
<b>CZZr2</b>	144	0.000	0.306	86.2
<b>CZZr-a</b>	153	0.003	0.144	53.5

En la Figura 3.2 se muestran las imágenes SEM junto con el espectro EDX de las funciones metálicas con distinta relación Cu:Zn:Zr (CZZr0, CZZr1 y CZZr2). Las imágenes ponen de manifiesto que la función metálica está compuesta por aglomerados de partículas pequeñas, de tamaños inferiores a 100 nm. En los perfiles EDX se observan los picos representativos de los componentes de cada función metálica y la relación entre ellos. En la muestra de CZZr0 existe únicamente el pico característico del Cu + Zn, mientras que en las de CZZr1 y CZZr2 se observa en 2 keV el pico representativo del Zr.



**Figura 3.2.** Imagen SEM y EDX de las funciones metálicas CZr con distinta relación de Zr (2:1:X), CZZO (a), CZr1 (b) y CZr2(c)

### 3.1.1.2 Propiedades químicas y estructurales

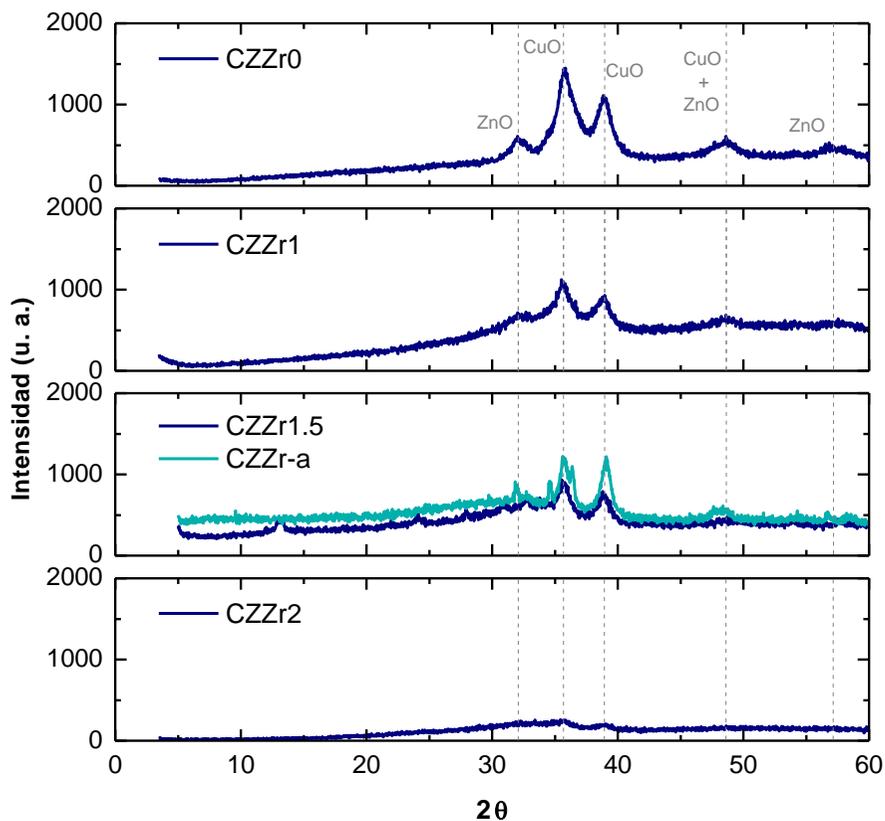
Mediante el método de ICP-OES se ha analizado el contenido metálico de las funciones metálicas con diferente relación Cu:Zn:Zr, así como el correspondiente a las diferentes tandas de una misma función metálica. Independientemente del método de síntesis, los valores obtenidos han sido cercanos a los nominales, indicando la adecuada precipitación de los metales. En la Tabla 3.2, se muestran los valores medios para las diferentes funciones metálicas sintetizadas ( $\pm 4\%$  de error).

**Tabla 3.2.** Contenido metálico de las funciones metálicas sintetizadas.

CZZr	Nominal	Cu	Zn	Zr
CZZr0	2:1:0	2	0.66	-
CZZr1	2:1:1	2	0.72	0.89
CZZr1.5	2:1:1.5	2	0.75	1.21
CZZr2	2:1:2	2	0.75	2.04
CZZr-a	2:1:1.5	2	0.82	1.22

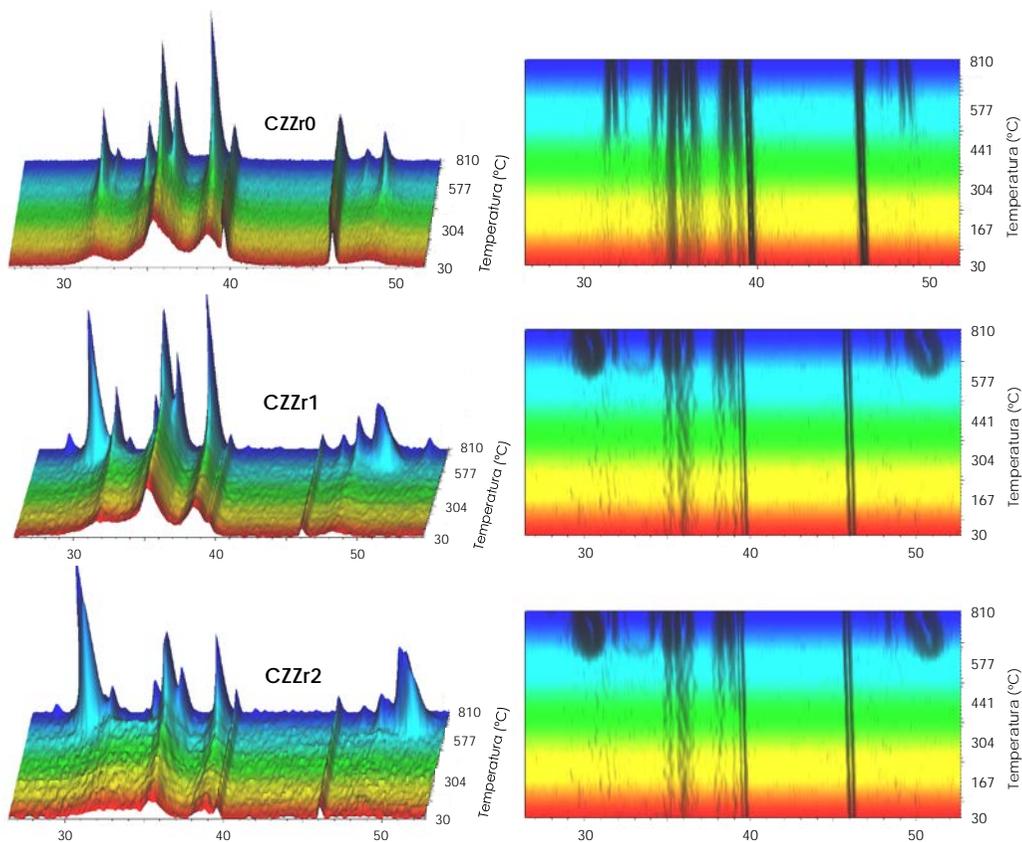
En la Figura 3.3 se muestran los patrones normalizados de difracción de rayos X para las funciones metálicas. Se observa que el aumento del contenido de Zr implica una reducción en la señal de los picos de ZnO (32.0 y 56.7 °), de CuO (35.7 y 39.0 °) y del combinado de CuO+ZnO (35.7 °), debido a un menor tamaño de cristal de ambos óxidos. Del mismo modo, la ausencia de un pico característico del ZrO<sub>2</sub> se debe a una alta dispersión, a consecuencia de su reducido tamaño de cristal (Li y cols., 2015b).

A fin de valorar el efecto del contenido de Zr en la resistencia térmica del Cu de la función metálica, se presenta en la Figura 3.4 la evolución con la temperatura de los difractogramas para las funciones CZZr0, CZZr1 y CZZr2. Se puede apreciar como al aumentar la temperatura los picos característicos de CuO y ZnO se estrechan y aumentan de intensidad, lo que indica una sinterización del metal. Del mismo modo se observa que la función metálica sin Zr (CZZr0) presenta una temperatura de sinterización más baja, 450 °C. Por el contrario las muestras CZZr1 y CZZr2 muestran una temperatura de sinterización similar y mayor que la anterior. Además, cabe destacar que con la muestra de mayor contenido de Zr se obtienen picos en las posiciones correspondientes a CuO, de menor intensidad y mayor anchura a media altura, lo que indica un menor tamaño de cristal.



**Figura 3.3.** Difractogramas de rayos X de las funciones metálicas sintetizadas.

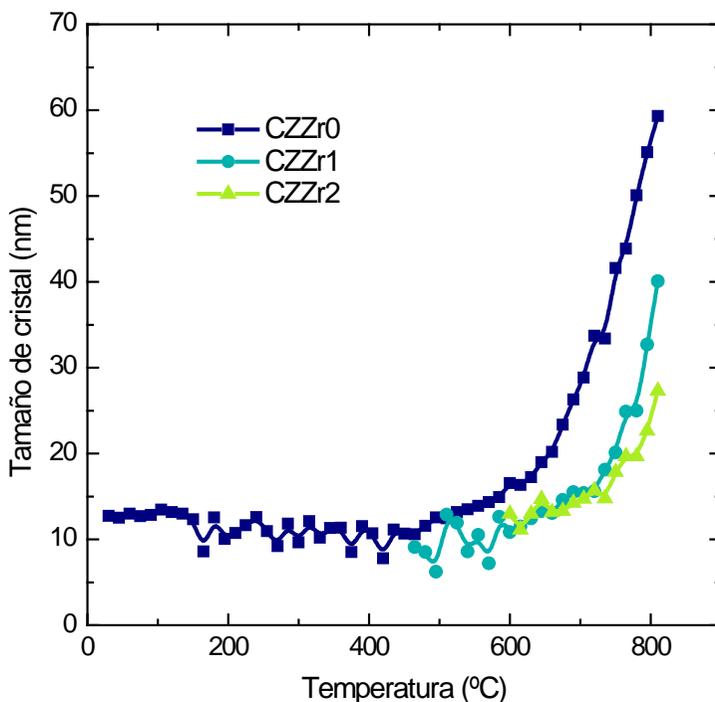
Por consiguiente, si bien las tres muestras siguen una misma tendencia, un mayor contenido de Zr conlleva un aumento de la temperatura a la que se da la sinterización del Cu en la función metálica. Así, aumentando el contenido de Zr de 0 a 1 la temperatura de sinterización aumenta en torno a 150 °C, lo que supone una mejora en la resistencia térmica del catalizador.



**Figura 3.4.** Efecto del contenido de Zr en la evolución con la temperatura de los difractogramas de rayos X de las funciones CZZr.

Para una visión más directa de la influencia de la temperatura, en la Figura 3.5 se muestra el efecto del contenido de Zr en la evolución con la temperatura del tamaño de cristal del CuO. Se observa que al aumentar el contenido de Zr, el aumento del tamaño de los cristales de CuO (indicativo de la sinterización) se produce a mayor temperatura, y da como resultado cristales de menor tamaño.

Por tanto, el Zr se puede considerar que, entre otras funciones, favorece la resistencia térmica del Cu permitiendo mitigar la desactivación irreversible por sinterización de la función metálica, lo que permite operar a mayor temperatura de reacción. Además, como se verá posteriormente, este resultado tiene un relevante interés para favorecer la regenerabilidad del catalizador.



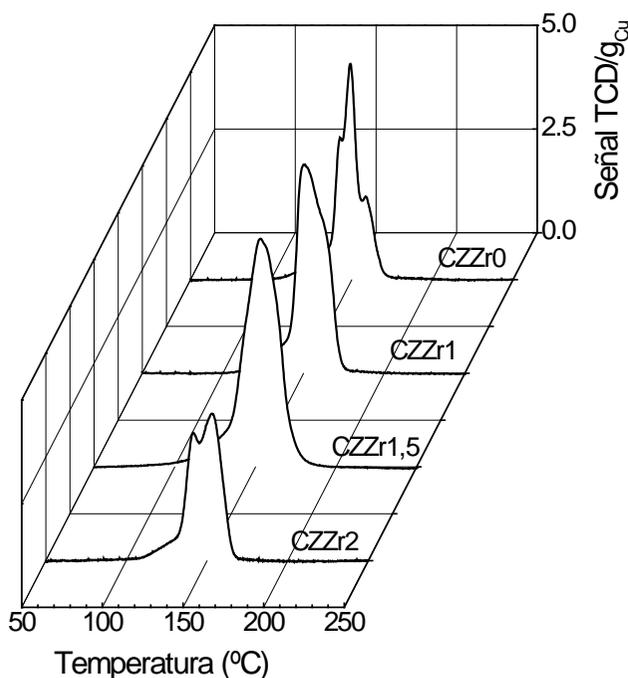
**Figura 3.5.** Efecto del contenido de Zr en la evolución con la temperatura del tamaño de cristal de CuO en las funciones metálicas CZZr.

### 3.1.1.3 Propiedades metálicas

En esta sección se han analizado la reducibilidad (Figuras 3.6 y 3.7) así como la superficie y dispersión de Cu (Tabla 3.3) de las funciones metálicas.

En la Figura 3.6 se muestran los perfiles TPR de las funciones metálicas con diferente relación Cu:Zn:Zr sintetizadas por medio de carbonatos. Se observa que todas las curvas presentan un pico mayoritario, característico de la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$ , cuya composición y amplitud depende del estado de oxidación-reducción del metal.

A la vista de las curvas, una temperatura de 200 - 250 °C es suficiente para la completa reducción de las especies de Cu, mientras que las funciones metálicas habitualmente utilizadas, CZA, requieren de temperaturas mayores, 300 °C (Ateka, 2014). De la comparación de los resultados, se puede concluir que, si bien los perfiles TPR dependen del contenido de Zr, para todos ellos se observa que el pico principal, correspondiente a la reducción de  $\text{Cu}^0$ , se sitúa en torno a 150 °C. Además, la existencia de picos secundarios solapados se pueden atribuir a la reducción secuencial del  $\text{Cu}^{2+}$  altamente disperso a  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^0$  (Agrell y cols., 2003; Liu y cols., 2005; Figueiredo y cols., 2010).



**Figura 3.6.** Efecto de contenido de Zr en los perfiles TPR de la función metálica CZZr.

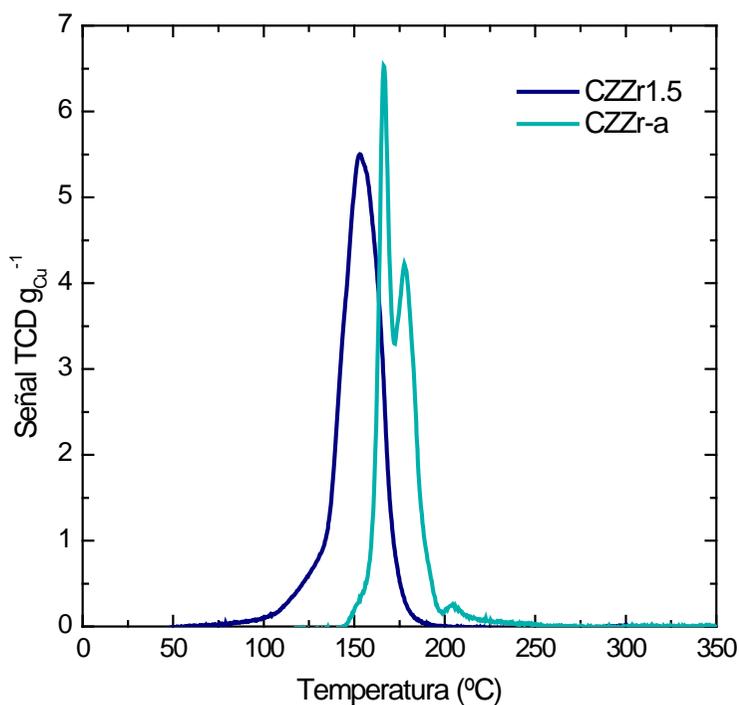
Con el fin de analizar el efecto del método de preparación, en la Figura 3.7 se compara los perfiles TPR normalizados de la función metálica con relación Cu:Zn:Zr de 2:1:1.5 preparada mediante carbonatos y mediante aminas. Se observa para la función metálica CZZr-a un desplazamiento de 25 °C del perfil hacia temperaturas superiores, así como un desdoblamiento de los picos, aumentando a 225 °C la temperatura necesaria para la completa reducción de la muestra.

En la Tabla 3.3 se han resumido los resultados de los valores de superficie específica de Cu (por gramo de Cu,  $m_{Cu^2} g_{Cu}^{-1}$ , y por unidad de masa de función metálica,  $m_{Cu^2} g_M^{-1}$ ) determinados por quimisorción de  $N_2O$ . Los resultados revelan que la función metálica sintetizada por medio de carbonatos tiene unos valores de superficie y dispersión de Cu que son aparentemente cuatro veces los correspondientes a la sintetizada a través de aminas.

Por otro lado, se observa que el aumento de la cantidad de Zr de 0 (CZZr0) a 1 (CZZr1) contribuye a aumentar la superficie específica y dispersión de Cu, llegando prácticamente a duplicar los valores de estas propiedades. Además cabe mencionar que la mejora de las propiedades metálicas no sigue una tendencia lineal con el aumentando del contenido de Zr, ya que los resultados obtenidos para

las funciones metálicas CZZr1.5 ( $39.1 \text{ m}_{\text{Cu}^2} \text{ g}_{\text{Cu}^{-1}}$ , y 6.0 % de dispersión) y CZZr2 ( $41.5 \text{ m}_{\text{Cu}^2} \text{ g}_{\text{Cu}^{-1}}$ , y 6.8 % de dispersión) son semejantes a las obtenidas para CZZr1 ( $40.8 \text{ m}_{\text{Cu}^2} \text{ g}_{\text{Cu}^{-1}}$ , y 6.3 % de dispersión).

A tenor de los resultados obtenidos, se considera que el método de síntesis de función metálica con la que se obtiene mejores propiedades metálicas es la coprecipitación por medio de carbonatos, y que el aumento del contenido de Zr permite obtener una mayor dispersión del Cu, mejora que no sigue una tendencia lineal y alcanza valores de superficie y dispersión de Cu cercanos al máximo con relaciones Cu:Zn:Zr de 2:1:1.



**Figura 3.7.** Comparación de los perfiles de TPR de la función metálica CZZr1.5 preparada mediante carbonatos y mediante aminas (CZZr-a).

**Tabla 3.3.** Efecto del contenido de Zr y del método de preparación de la función metálica en la superficie específica y dispersión de Cu.

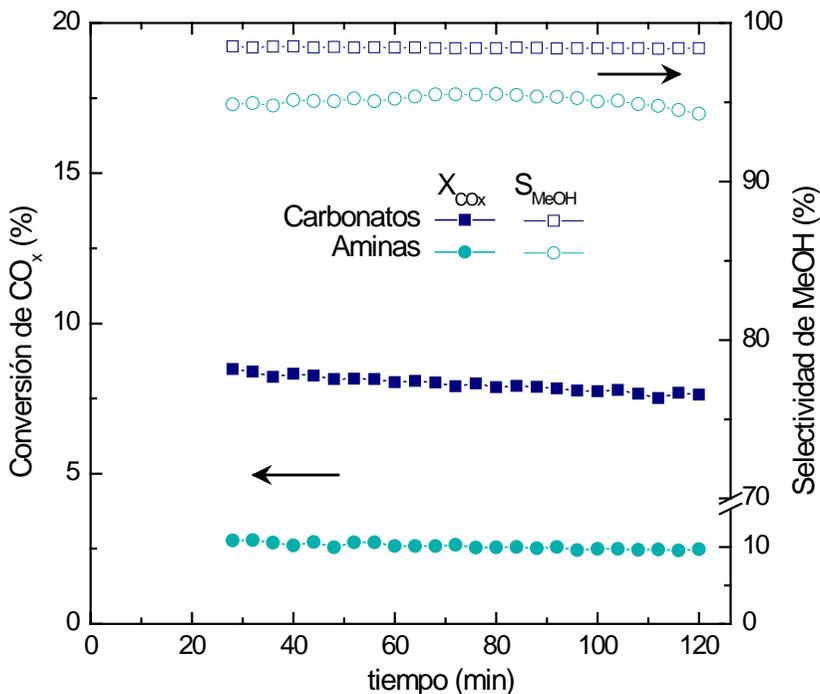
	$m_{Cu^2} g_{Cu^{-1}}$	$m_{Cu^2} g_M^{-1}$	Dispersión (%)
<b>CZZr0</b>	22.8	15.8	3.5
<b>CZZr1</b>	40.8	14.4	6.3
<b>CZZr1.5</b>	39.1	11.2	6.0
<b>CZZr2</b>	41.5	13.4	6.8
<b>CZZr-a</b>	10.6	2.9	1.6

### 3.1.2 Comportamiento cinético en la síntesis de metanol

En este apartado se ha estudiado el efecto que tienen tanto el método de síntesis como la composición de la función metálica, en la actividad, como consecuencia de las distintas propiedades, reflejadas en el Apartado 3.1.1. Para ello, se ha analizado la conversión de  $CO_x$ , el rendimiento y la selectividad de metanol a tiempo cero (índices definidos en el Apartado 2.1.4), así como la estabilidad del catalizador en la síntesis de metanol, realizada en condiciones de la síntesis de DME en una etapa. Los ensayos se han llevado a cabo en las siguientes condiciones: 275 °C, 30 bar,  $0.88 g_{Cu} h mol_C^{-1}$ , tiempo de reacción hasta 24 h, y relaciones molares en la alimentación de  $CO_2/CO_x = 0.5$  y  $H_2/CO_x = 3$ .

#### 3.1.2.1 Efecto del método de síntesis

En la Figura 3.8 se comparan los resultados experimentales de evolución con el tiempo de la conversión y selectividad de metanol, obtenidos con funciones metálicas preparadas por coprecipitación por medio de carbonatos y mediante coprecipitación a través de aminas (Apartado 2.2.1).



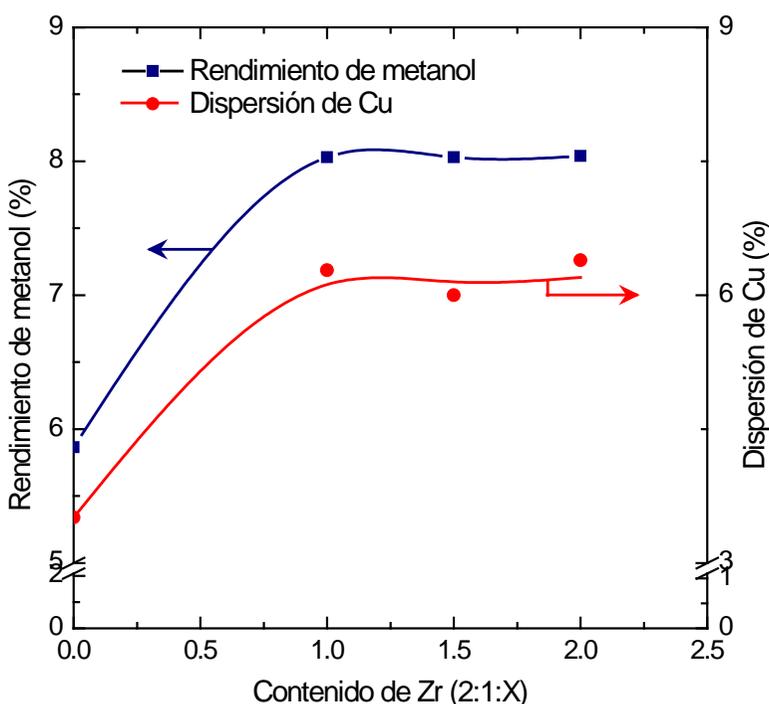
**Figura 3.8.** Efecto del método de preparación de la función metálica en la evolución con el tiempo de la conversión de  $CO_x$ , y selectividad de metanol. Relación Cu:Zn:Zr de 2:1:1.5.

Resulta notable la diferencia de resultados, siendo mayor la actividad de la función metálica sintetizada por medio de carbonatos, con la conversión de  $CO+CO_2$  del 8.2 % mientras que con la preparada con aminas es del 2.7 %. El orden de la selectividad de metanol es similar, siendo del 98.5 % con la función preparada con carbonatos y del 95.2 % con la preparada con aminas. Este mejor comportamiento del catalizador preparado con carbonatos está estrechamente ligado a sus mejores propiedades, observadas en el Apartado 3.1.1. Por tanto, se ha optado por la coprecipitación por medio de carbonatos como la metodología para la síntesis de la función metálica, que posteriormente se utiliza en la conformación de los catalizadores bifuncionales estudiados en los siguientes apartados de esta Tesis.

### 3.1.2.2 Efecto del contenido de Zr

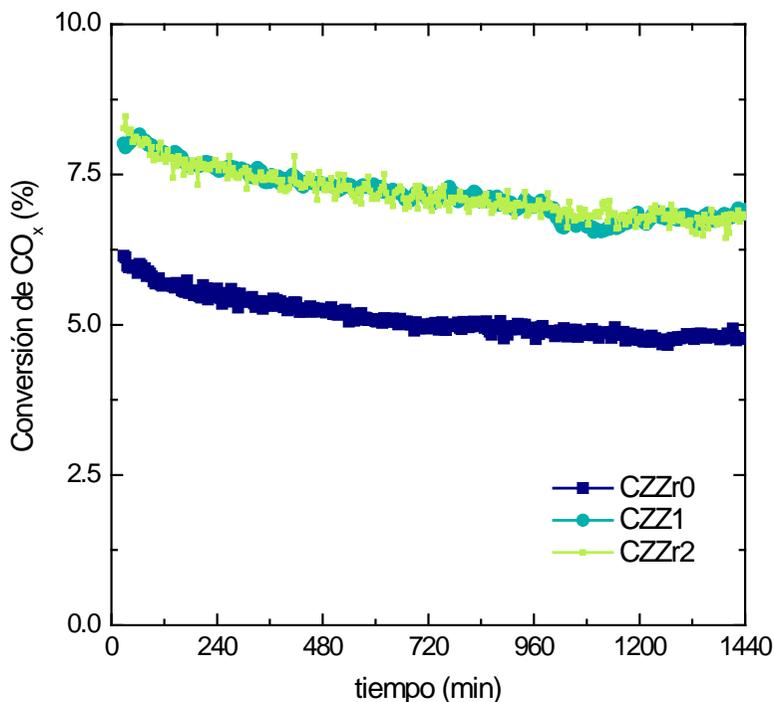
En este apartado se valora la mejora que aporta la incorporación de Zr como tercer metal en la actividad del catalizador en la síntesis de metanol.

En la Figura 3.9 se observa que la incorporación de un 25 % de Zr (función CZZr1, con contenido metálico 2:1:1) mejora sustancialmente el comportamiento cinético de la función metálica, aumentando el rendimiento de metanol más de un 30 %. Sin embargo, un mayor contenido de Zr no ofrece una mejora significativa del rendimiento de metanol, ni se observa una mayor estabilidad del catalizador (Figura 3.10).



**Figura 3.9.** Efecto del contenido de Zr en la función metálica en el rendimiento de metanol a tiempo cero y en la dispersión de Cu.

Estos resultados están estrechamente relacionados con la mejora de la dispersión y con el aumento de la superficie de Cu (Apartado 3.1.1), que tampoco aumentan al aumentar el contenido de Zr en el catalizador.



**Figura 3.10.** Efecto del contenido de Zr en la función metálica en la evolución con el tiempo de la conversión de  $\text{CO}_x$ .

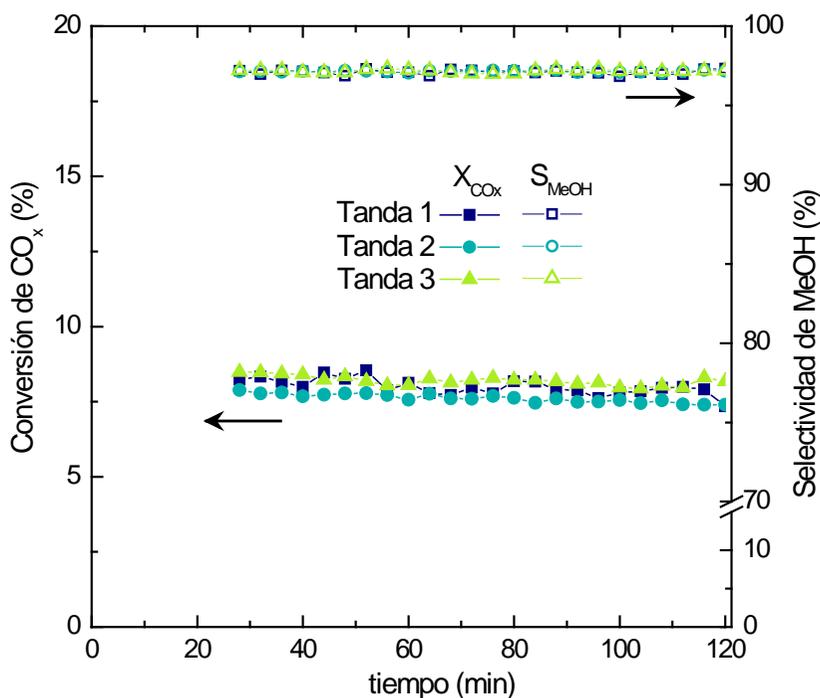
Por tanto, teniendo en cuenta el comportamiento cinético y para evitar el coste económico adicional en la síntesis de la función metálica, se ha seleccionado la función metálica CZZr1 como la adecuada para la síntesis de metanol, utilizándola para la conformación del catalizador bifuncional para la síntesis directa de DME.

Por ello, en los apartados posteriores la denominación de la función metálica CZZr1 se simplificará a CZZr.

### 3.1.3 Reproducibilidad de la síntesis de la función metálica

El grado de reproducibilidad de la síntesis se ha estudiado comparando el comportamiento cinético de diferentes tandas de la misma función metálica, sintetizada en el laboratorio según la técnica de coprecipitación mediante carbonatos (descrita en el Apartado 2.2.1). Los experimentos se han llevado a cabo en las siguientes condiciones: 275 °C, 30 bar, 2.53  $\text{g}_M \text{h mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ ,  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ , y 2 h de tiempo de reacción.

En la Figura 3.11 se muestran los resultados de la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de  $\text{CO}_x$  y de la selectividad de metanol para tres tandas de catalizador. Atendiendo a criterios de actividad (conversión de  $\text{CO}_x$ ), selectividad de metanol y estabilidad con el tiempo de reacción no se observa una diferencia significativa entre las diferentes tandas de función metálica sintetizadas en el laboratorio, lo que confirma el alto grado de reproducibilidad de la metodología de síntesis.



**Figura 3.11.** Comparación para tres tandas de catalizador de la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de  $\text{CO}_x$  y selectividad de metanol.

## 3.2 SELECCIÓN DE LA FUNCIÓN ÁCIDA

En la deshidratación de metanol las diferentes propiedades ácidas del catalizador (acidez total, fuerza ácida y naturaleza de los centros ácidos) resultan determinantes en la actividad y selectividad (Alharbi y cols., 2015), y para zeolitas y SAPOs, estas propiedades dependen de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del catalizador. Está bien establecido que el aumento de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  favorece la relación de centros Lewis/Brønsted, y en paralelo aumenta la densidad de centros débiles, activos para la deshidratación de metanol y más estables que los centros Brønsted (Gayubo y cols., 1996; Migliori y cols., 2014; Al-Dughaiter y De Lasa, 2014a).

Además, al aumentar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta la hidrofobicidad, lo que mejora la retirada de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  hacia el exterior del catalizador (Corma, 1995). En consecuencia, se favorece la adsorción de metanol, ya que se reduce la competencia entre las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y metanol en los centros ácidos, aumentando la actividad de deshidratación.

Además, las propiedades del catalizador tienen incidencia en la formación de subproductos, como parafinas, olefinas o aromáticos (Spivey, 1991), así como en la formación de coque, que desactiva el catalizador.

Con el fin de seleccionar la función ácida más adecuada que alcance un buen compromiso entre actividad, estabilidad y selectividad de DME al utilizarla con el catalizador bifuncional, se ha estudiado el comportamiento en la deshidratación de metanol de distintas funciones ácidas (de zeolita y SAPO), realizando la reacción en condiciones características de la síntesis de DME (alta presión y en un intervalo de temperaturas 150 - 350 °C), prestando especial atención al rendimiento de DME y de hidrocarburos (subproductos a minimizar), así como a la estabilidad del catalizador.

### 3.2.1 Propiedades de la función ácida

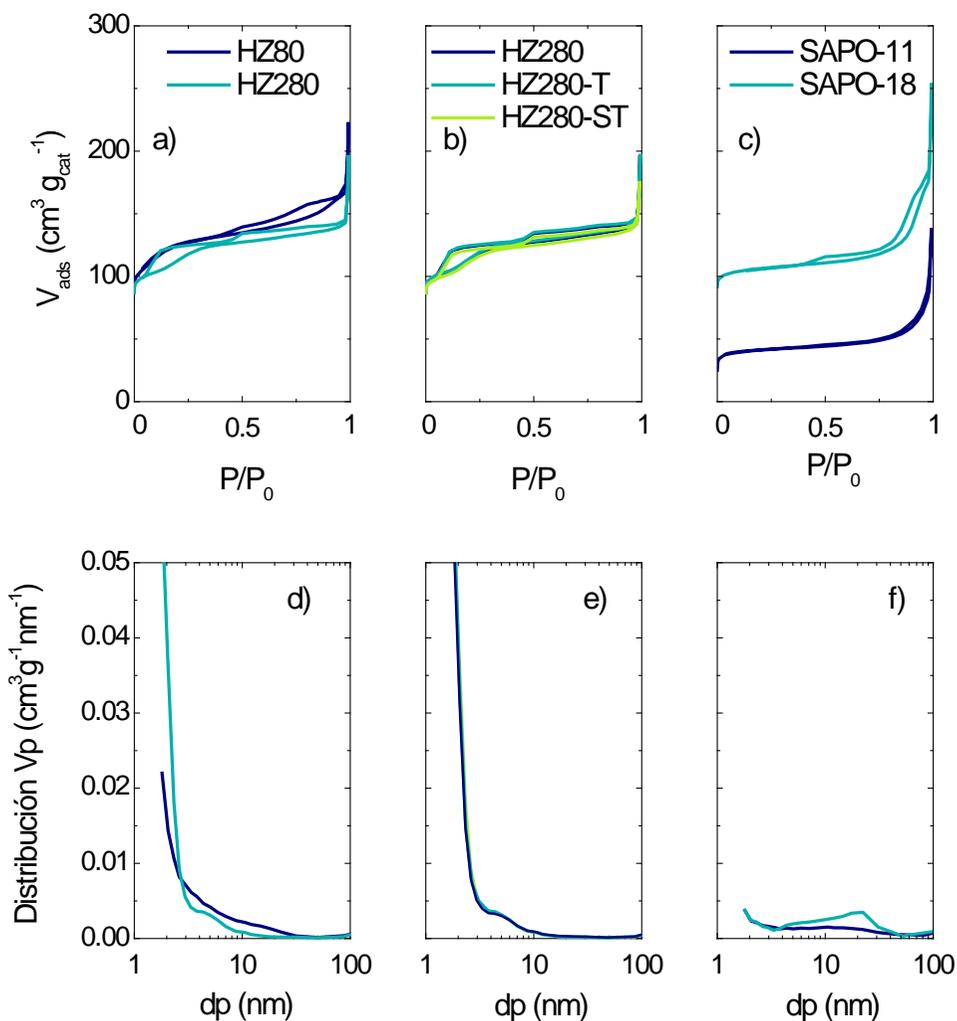
En este apartado se muestran los resultados de la caracterización de las funciones ácidas, descritas en el Apartado 2.2.2. En el Apartado 2.3 se han descrito las técnicas y métodos de análisis.

#### 3.2.1.1 Propiedades físicas y morfológicas

Se han recogido en la Tabla 3.4 las propiedades físicas de las funciones ácidas de zeolita HZSM-5 con diferente relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y sometidas a diferentes tratamientos, así como de los diferentes SAPOs estudiados. Estas propiedades se han determinado mediante isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (Figura 3.12). Las isotermas, de tipo IV según la clasificación de Brunauer, presentan una histéresis a presiones relativas superiores a 0.4. Ahora bien, para las funciones ácidas de zeolita HZSM-5 (Figuras 3.12a y b), se advierte también una histéresis a presiones

relativas inferiores a 0.4, siendo más evidentes en el caso de la HZ280 y para sus diferentes tratamientos (Figura 3.12b).

En cuanto a la distribución del diámetro de poros (Figuras 3.12d - f), las funciones de zeolita HZSM-5 muestran una distribución de diámetro de poros diferente a los SAPOs. Las zeolitas presentan un mayor volumen de poros uniformes, de diámetro medio inferior a 10 nm (microporos), mientras que los SAPO-18 presenta cavidades microporosas (entre 3 y 40 nm), y el SAPO-11 es mayoritariamente mesoporoso.



**Figura 3.12.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (a - c) y distribución de poros (d - f) de las funciones ácidas de zeolita HZSM-5 sin tratar (a, d) y tratada (b, e), y de SAPOs (c, f).

Atendiendo a los valores de las propiedades de la Tabla 3.4, se pueden distinguir tres estructuras diferentes, correspondientes a las zeolitas HZSM-5, al SAPO-18 y al SAPO-11. Las zeolitas HZSM-5 tienen unas propiedades características, consecuencia de su estructura microporosa (Figura 2.5), de forma que su superficie específica BET, volumen de microporos, volumen de poros y diámetro medio de poro disminuyen al aumentar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , tal como se ha establecido en la bibliografía (Shirazi y cols., 2008). Por otro lado, tal y como habían comprobado Jin y cols. (2010) y Epelde (2013) los diferentes tratamientos de desaluminación tienen un limitado efecto sobre las propiedades físicas, disminuyéndolas ligeramente.

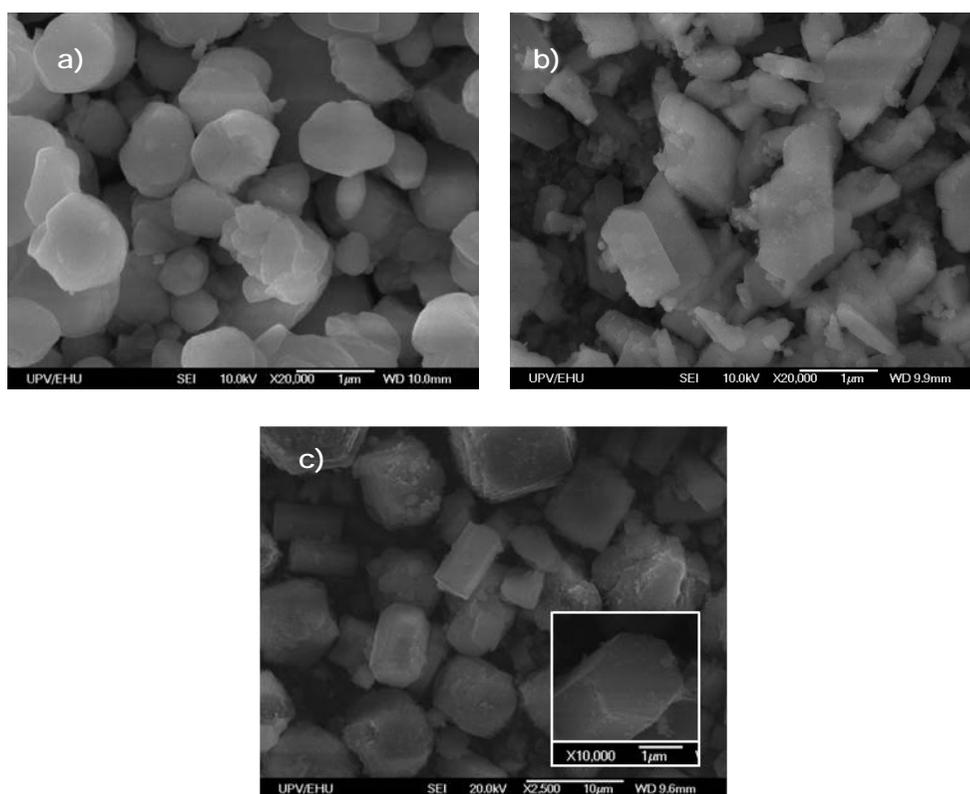
El SAPO-18, también con una estructura microporosa tridimensional, pero con cavidades en las intersecciones (Figura 2.8), tiene una superficie específica similar a la de la zeolita HZ280, pero tiene valores notablemente mayores del resto de propiedades.

Las propiedades del SAPO-11 son notablemente diferentes, lo que ya había sido determinado (Yoo y cols., 2007), lo que se explica porque su estructura porosa es muy diferente, al estar constituida por canales unidimensionales elípticos de  $0.44 \times 0.64$  nm (Figura 2.7). Así, su superficie específica y volumen de microporos son notablemente menores a los de las otras funciones ácidas, el volumen de poros es similar a la de la zeolita con menor valor de esta propiedad, y por el contrario, el diámetro medio de poros es elevado, similar al del SAPO-18. Su estructura es principalmente mesoporosa por tanto, con una contribución limitada de los microporos.

**Tabla 3.4.** Propiedades físicas de las funciones ácidas.

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_m$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$d_p$ (Å)
HZ80	448	0.129	0.295	111.6
HZ280	408	0.092	0.241	71.8
HZ280-T	410	0.095	0.242	72.7
HZ280-ST	399	0.090	0.211	62.0
SAPO-11	155	0.050	0.206	265.5
SAPO-18	416	0.146	0.383	268.6

En la Figura 3.13 se muestran imágenes SEM de las funciones ácidas HZ280 (Figura 3.13a), SAPO-11 (b) y SAPO-18 (c). Cabe señalar que se ha comprobado que la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita HZSM-5 no tiene incidencia en la morfología, tal como había sido observado por Migliori y cols. (2014), y que tampoco tiene incidencia el tratamiento de la zeolita. Las imágenes muestran que los cristales de zeolita HZSM-5 y de SAPO-11 son de menor tamaño (Figura 3.13a y b), con diámetros en torno a  $1\ \mu\text{m}$ , que las del SAPO-18 (Figura 3.13c), que pueden llegar a tener un diámetro mayor de  $5\ \mu\text{m}$ . Así mismo, los cristales de zeolita son irregulares, mientras que los SAPOs presentan una forma poliédrica característica, de prisma monoclinico en el caso del SAPO-11 y prisma dihexagonal en el SAPO-18.

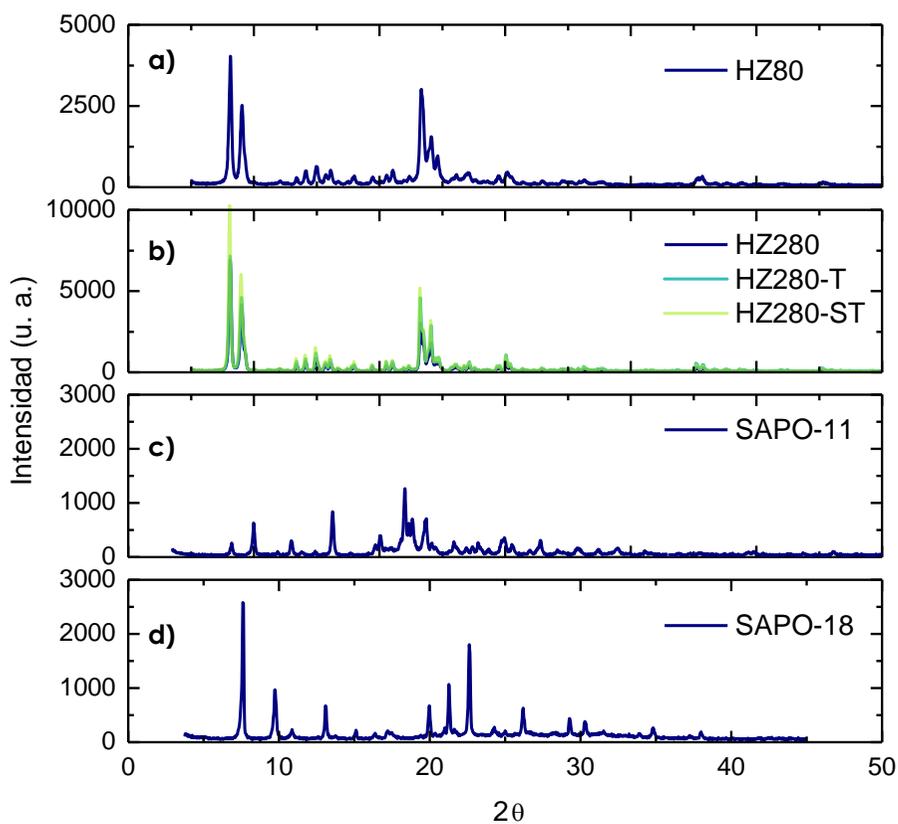


**Figura 3.13.** Imagen SEM de las funciones ácidas HZ280 (a), SAPO-11 (b) y SAPO-18 (c).

### 3.2.1.2 Propiedades estructurales

En la Figura 3.14 se muestran los patrones normalizados de difracción de rayos X para las diferentes funciones ácidas.

Los difractogramas de las zeolitas HZ280 tratadas son similares al de la zeolita HZ280 de referencia y no se advierte pérdida de cristalinidad, ya que no se observan fases adicionales ni engrosamiento de la anchura media de los picos, lo que indica que dichos tratamientos no afectan de manera significativa a la estructura cristalina de la zeolita HZSM-5. Por otro lado, los difractogramas de las funciones ácidas SAPO-11 y SAPO-18, muestran unas estructuras completamente desarrolladas y características (Wendelbo y cols., 1996; Yoo y cols., 2007; Chellappa y cols., 2014).

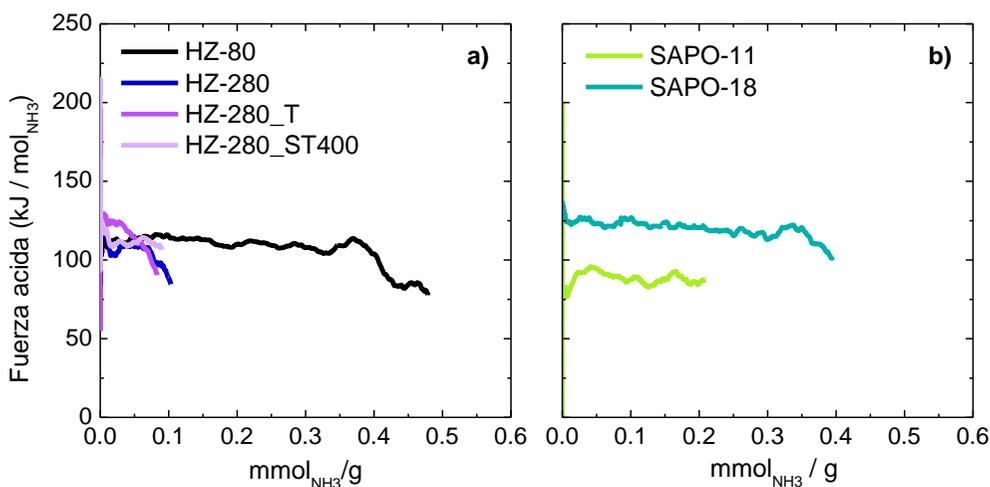


**Figura 3.14.** Difractogramas de rayos X de las funciones ácidas HZ80 (a), y HZ280, HZ280-T y HZ280-ST (b), SAPO-11 (c), y SAPO-18 (d).

### 3.2.1.3 Propiedades ácidas

Como se ha comentado, las propiedades ácidas del catalizador, estudiadas en este Apartado, son determinantes en la actividad y la selectividad de la deshidratación del metanol. Se requiere una acidez de forma suficiente para la deshidratación del metanol, pero con un valor límite para evitar la formación de hidrocarburos desde el metanol y el DME (Stiefel y cols., 2011).

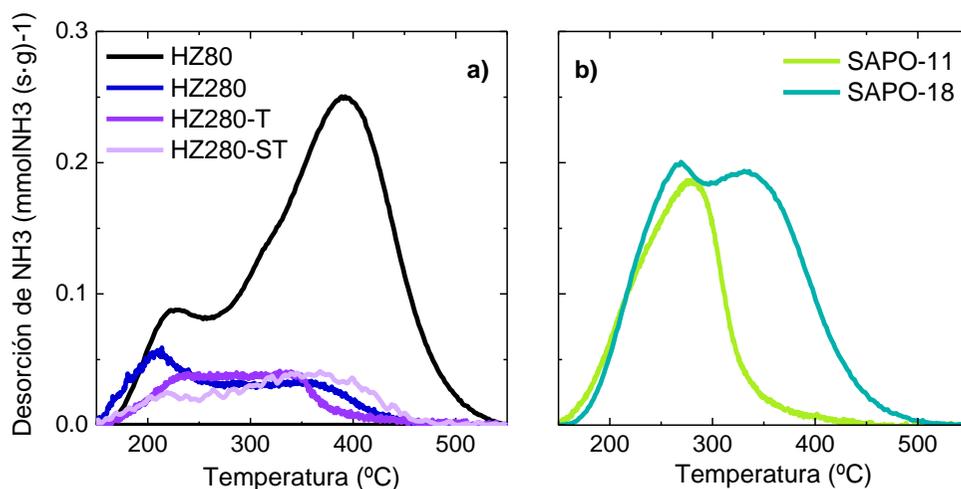
En la Figura 3.15 se muestran los resultados de la distribución de fuerza ácida (expresada como calor liberado en la adsorción por unidad de base adsorbida) y de la acidez total de las funciones ácidas estudiadas (zeolita HZSM-5, Figura 3.15a; y SAPO-n, Figura 3.15b), determinados por el seguimiento de la adsorción diferencial de  $\text{NH}_3$  (Apartado 2.3.4.1). Se pone de manifiesto que la función HZ80 es la que tiene mayor acidez total. El orden según la acidez total es: HZ80 ( $0.427 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$ ) > SAPO-18 ( $0.417 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$ ) > SAPO-11 ( $0.208 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$ ) > HZ280 ( $0.103 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$ ) > HZ280-ST ( $0.097 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$ ) > HZ280-T ( $0.083 \text{ mmol}_{\text{NH}_3} \text{ g}^{-1}$ ). Además, los resultados muestran que los tratamientos a los que se ha sometido la zeolita HZ280 únicamente conllevan una leve disminución de la fuerza ácida total del catalizador. Así, en cuanto a la fuerza ácida, el orden es: SAPO-18 ( $130 \text{ kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$ ) > HZ80 ( $116 \text{ kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$ ) > HZ280 y HZ280-ST ( $110 \text{ kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$ ) > HZ280-T ( $109 \text{ kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$ ) > SAPO-11 ( $89 \text{ kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$ ). De esta forma se ratifica el importante efecto de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en la acidez de las zeolitas HZSM-5, de forma que al aumentar esta relación (de 80 a 280) disminuye notablemente la acidez total, mientras que la fuerza ácida media disminuye ligeramente (Gayubo y cols., 1996; Migliori y cols., 2014; Al-Dughaiter y De Lasa, 2014a). Este resultado es consecuencia de la relación entre la concentración de Al tetracoordinado y la acidez de las zeolitas (Bjørgeren y cols., 2008).



**Figura 3.15.** Distribución de fuerza ácida de las funciones de zeolita HZSM-5 (a) y SAPOs (b).

En la Figura 3.16 se muestran los perfiles de desorción de  $\text{NH}_3$  a temperatura programada (TPD) de las funciones ácidas estudiadas. En estos perfiles, la cantidad de  $\text{NH}_3$  desorbida (área bajo la curva) determina la acidez total, y la distribución de la fuerza ácida se determina en base a los intervalos de temperatura de los picos de desorción. Así, los centros ácidos más fuertes requieren una temperatura más elevada para la desorción de la base, 300 - 550 °C, y los centros de acidez débil corresponden al intervalo 150 - 300 °C. Al comparar los perfiles de TPD de las zeolitas (Figura 3.16a) es evidente la diferencia entre la zeolita HZ80, más ácida y con picos a 227 y 395 °C correspondientes a los centros débiles y fuertemente ácidos respectivamente; y la zeolita HZ280, con menor acidez total, y con acidez menos fuerte, ya que los dos picos obtenidos presentan máximos a menor temperatura, 211 y 360 °C respectivamente. Esta diferencia pone de manifiesto el efecto de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita en la cantidad y fuerza de los centros ácidos.

Por otro lado, la zeolita HZ280, con una limitada cantidad de centros débilmente ácidos, aumenta la fuerza de estos centros con los diferentes tratamientos. Se observa que el tratamiento de desaluminización seca por steaming (a 400 °C), reduce la cantidad de centros débilmente ácidos, transformándolos en centros fuertes, que desorben el  $\text{NH}_3$  a una temperatura mayor (366 °C) que la correspondiente a la zeolita de referencia HZ280. Por el contrario, el tratamiento térmico tiene menor efecto en la distribución de fuerza ácida, porque son eliminados centros muy débiles y centros débiles, creándose una estructura homogénea de centros ácidos débiles.



**Figura 3.16.** TPD de  $\text{NH}_3$  de las funciones ácidas estudiadas.

En la Figura 3.16b, en la que se comparan los catalizadores de SAPO-n, se observa que el catalizador SAPO-18 tiene una acidez notablemente mayor que el SAPO-11, en consonancia con los resultados de la Figura 3.15b, teniendo ambos catalizadores menor acidez total que la indicada en la bibliografía (Yoo y cols., 2007). A su vez, los resultados obtenidos evidencian que los dos SAPOs estudiados presentan una distribución de centros ácidos muy dispar. Así, para el SAPO-18 se observan claramente dos picos, a 269 y 336 °C, correspondientes a los centros ácidos débiles y fuertes respectivamente, según la clasificación anteriormente comentada; mientras que el SAPO-11 presenta una distribución uniforme, mostrando un único pico a 287 °C, lo que implica que los centros presentes son de carácter débil.

En la Figura 3.17 se muestran los espectros de FTIR de piridina adsorbida a 150 °C. En esta Figura, la banda en el intervalo 1525 – 1550  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los centros Brønsted y la banda a 1450  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los Lewis, mientras que en 1475 – 1500  $\text{cm}^{-1}$  es una combinación de ambos (Ibáñez y cols., 2014).

Los valores de acidez total, fuerza ácida media y las temperaturas de los máximos obtenidos en las TPD de  $\text{NH}_3$ , así como la relación Br/Lw, de las diferentes funciones ácidas se han tabulado en la Tabla 3.5.

Los resultados de la Tabla 3.5 ponen de manifiesto que las zeolitas tienen una menor relación de centros Brønsted/Lewis al aumentar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (Gayubo y cols., 1996; Migliori y cols., 2014; Al-Dughaiter y De Lasa, 2014a; Gamero y cols., 2015). Así, la relación es 1.02 para la HZ80 y 0.97 para la HZ280. Asimismo, se observa que los tratamientos realizados alteran no solo la fuerza ácida y la acidez total, sino también la naturaleza de los centros. El tratamiento térmico reduce la relación Br/Lw de 0.97 a 0.31 y el tratamiento por steaming tiene el mismo efecto, pero la reducción es menos acusada, hasta 0.42.

Por otro lado, el efecto del aumento de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita y de su tratamiento, sobre la temperatura correspondiente a los máximos de los picos a baja y alta temperatura en los perfiles TPD, es acorde con los comentarios anteriores sobre el efecto en la distribución de fuerza ácida, porque al aumentar la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  disminuye la temperatura correspondientes a los dos picos, y con los tratamientos de la zeolita se desplaza el primer pico (centros débiles) a mayor temperatura y el segundo pico (centros fuertes) se desplaza a menor y a mayor temperatura, respectivamente, con los tratamientos térmico y con vapor.

Sin embargo, los resultados de la relación Br/Lw, mayor para el SAPO-11 que para el SAPO-18, a pesar de su menor fuerza ácida e inexistencia del pico correspondiente a centros fuertes, no parecen coherentes. La explicación reside en las limitaciones difusionales para la adsorción de piridina en los canales cristalinos de los SAPOs, ya observada anteriormente (Aguayo y cols., 2005b), que será presumiblemente más importante en la estructura microporosa del SAPO-18, con mayor severidad de la selectividad de forma. Para estos materiales los resultados de adsorción de piridina

probablemente darán información únicamente de las superficies exteriores de los cristales.

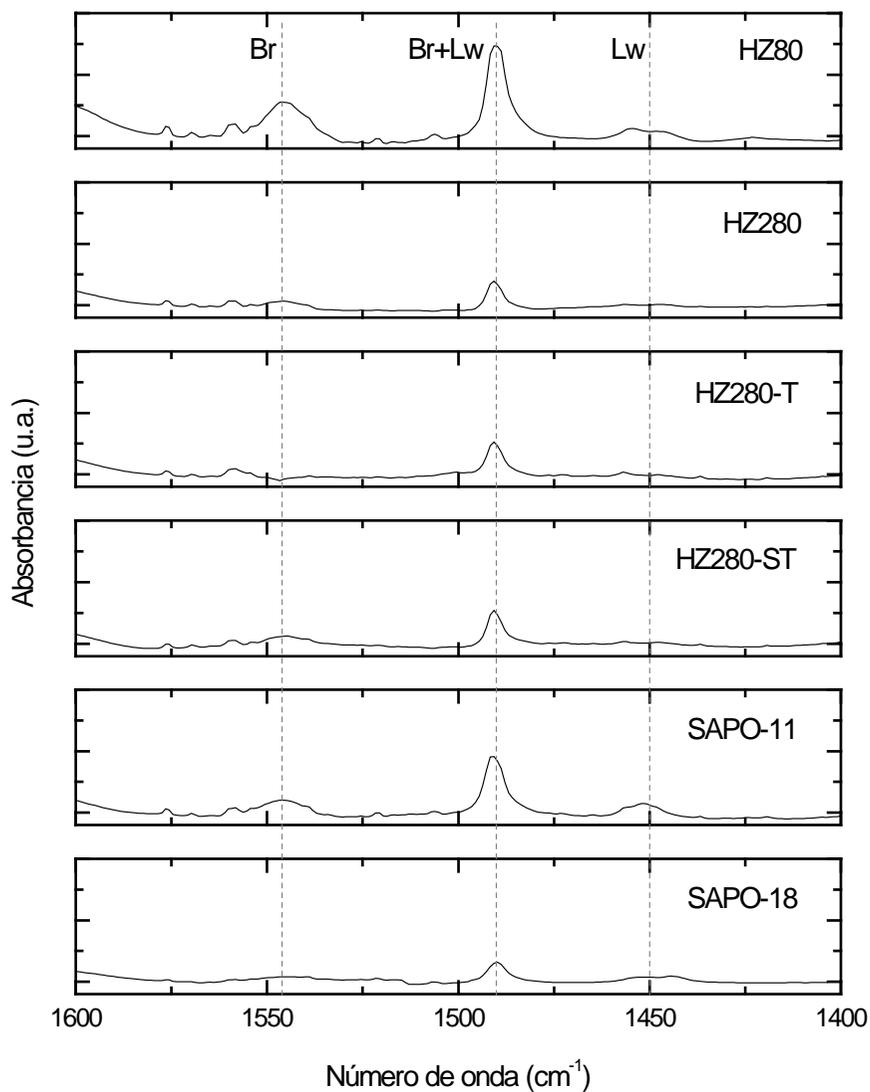


Figura 3.17. Espectros de FTIR de piridina obtenidos para las distintas funciones ácidas estudiadas.

**Tabla 3.5.** Índices de acidez de las funciones ácidas.

	Acidez total (mmol <sub>NH3</sub> g <sup>-1</sup> )	Fuerza ácida (kJ mol <sub>NH3</sub> <sup>-1</sup> )	Pico en TPD		Relación Br/Lw
			T <sub>máx, 1</sub> (°C)	T <sub>máx, 2</sub> (°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
HZ280-T	0.083	109	230	350	0.31
HZ280-ST	0.097	110	225	366	0.42

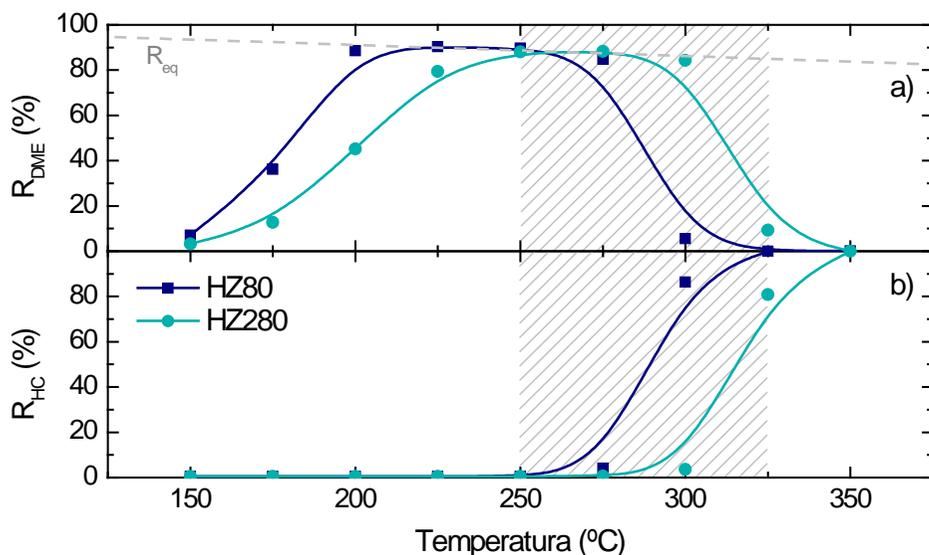
### 3.2.2 Comportamiento cinético en la deshidratación de metanol

En este apartado se ha estudiado el comportamiento de las diferentes funciones ácidas, en la deshidratación de metanol a DME. Las reacciones se han llevado a cabo con una corriente de alimentación de 9 % de metanol diluido en N<sub>2</sub>, en las siguientes condiciones; 150 - 350 °C, 20 bar, 6.28 g<sub>A</sub> h mol<sub>C</sub><sup>-1</sup>.

En las Figuras 3.18 - 3.20 se compara la evolución con la temperatura del rendimiento de DME (Figuras a) y de hidrocarburos (Figuras b) para las diferentes funciones ácidas. Se presta especial atención al intervalo 250 – 325 °C por su interés en el proceso STD (Ateka y cols., 2016c).

Comparando los resultados para la zeolita con diferente relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 3.18) se observa que la zeolita HZ80 es más activa y con ella se alcanza un rendimiento de DME del 90 % (correspondiente al equilibrio termodinámico) a 200 °C. Ahora bien, la actividad de la zeolita HZ280 es suficiente para alcanzar el rendimiento de DME de equilibrio a la menor temperatura (250 °C) del intervalo de interés. En este intervalo, puede emplearse la zeolita HZ280 hasta 300 °C y a temperaturas superiores es apreciable la formación de hidrocarburos. Este indeseado rendimiento es notable con la zeolita HZ80 por encima de 250 °C. Esta diferencia de resultados pone de manifiesto la necesidad de utilizar una zeolita HZSM-5 con centros de poca fuerza ácida, activa para la deshidratación del metanol e inactivas para el mecanismo de pool de hidrocarburos de conversión

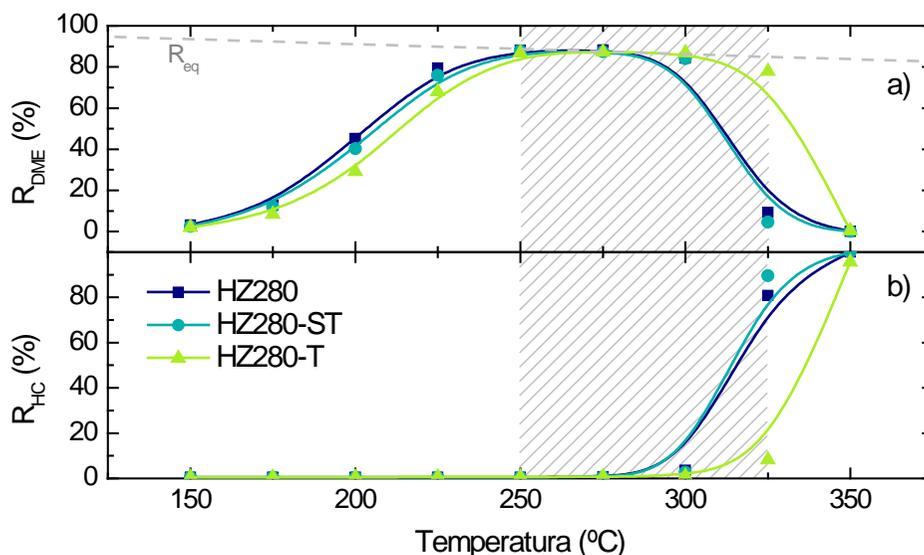
del metanol y DME en hidrocarburos, con olefinas como productos primarios (Pérez-Uriarte y cols., 2016d).



**Figura 3.18.** Efecto de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la zeolita HZSM-5 en el rendimiento de DME (a) e hidrocarburos (b) en la deshidratación de metanol a diferentes temperaturas.

Esta evidencia ha sido un incentivo para el estudio del comportamiento de las zeolitas sometidas a diferentes tratamientos de desaluminización. Las curvas de rendimiento de DME y de hidrocarburos de la Figura 3.19 evidencian la mejora aportada por el tratamiento térmico, ya que mejora la selectividad de DME de la zeolita dentro del intervalo de temperatura adecuado para el proceso STD. Por el contrario, no se observa ninguna mejora en la selectividad tras el tratamiento con vapor, sino que además, los resultados intuyen una ligero aumento de la formación de hidrocarburos a 325 °C.

La diferencia de comportamiento de la zeolita tras los tratamientos se debe a la modificación de las propiedades ácidas que se han mostrado en el Apartado 3.2.1. La acidez total y la presencia de centros ácidos fuertes han sufrido la mayor modificación en la función HZ280-T, que tiene el mejor comportamiento, en el intervalo de temperatura de interés en el proceso STD (250 - 325 °C), lo que ratifica que son las propiedades requeridas.

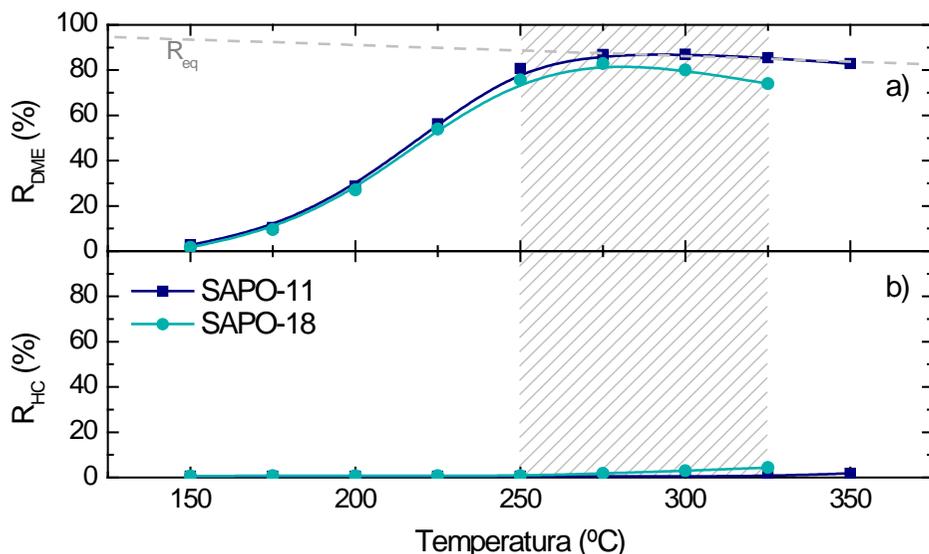


**Figura 3.19.** Efecto de los tratamientos de desaluminización de la zeolita HZSM-5 en el rendimiento de DME (a) e hidrocarburos (b) en la deshidratación de metanol a diferentes temperaturas.

En los resultados de la Figura 3.20 destaca la limitada producción de hidrocarburos obtenida con los silicoaluminofosfatos estudiados (SAPO-11 y SAPO-18) en todo el intervalo de temperatura, siendo insignificante el rendimiento de hidrocarburos con el SAPO-11 hasta 325 °C. Por otro lado, si bien el catalizador SAPO-18, satisface el reto de restringir la formación de parafinas, su actividad para la deshidratación de metanol es menor que la del SAPO-11 y el rendimiento de DME disminuye ligeramente por encima de 275 °C por la formación de hidrocarburos.

Comparando el comportamiento del SAPO-11 (Figura 3.20) con el de la zeolita HZ280-T, puede apreciarse una ligera menor actividad del SAPO-11, y una mayor selectividad a DME. Atendiendo a las propiedades físicas (Tabla 3.4) y acidez (Tabla 3.5) del SAPO-11, se puede explicar la actividad del SAPO-11 por la elevada cantidad de centros ácidos débiles, con fuerza ácida suficiente para la deshidratación de metanol, a pesar de la reducida superficie específica y por tanto elevada densidad de estos centros comparada con la de las otras funciones ácidas. Por otro lado, la pequeña fuerza ácida de los centros es clave para explicar la elevada selectividad de DME, porque estos centros no tendrán capacidad de activación del mecanismo de pool de hidrocarburos, bien establecido para la formación de olefinas desde metanol y DME, tanto sobre zeolitas HZSM-5 como sobre SAPO-18 (Pérez-Urriarte y cols., 2016a). Favorecerá la inhibición de este mecanismo en los centros ácidos del SAPO-11 el elevado contenido de H<sub>2</sub>O en el medio de reacción, que dificulta la generación de iones metoxi intermedios, por adsorción de metanol y DME en los centros ácidos.

Igualmente, el hecho de que en el SAPO-11 la estructura de poros sea unidimensional, con poros paralelos y menor presencia de microporos, es una diferencia notable con las otras funciones ácidas. Esta estructura dificulta el confinamiento de los intermedios del mecanismo de pool de hidrocarburos (polialquilbencenos) y por consiguiente el craqueo de sus cadenas laterales para formar olefinas.



**Figura 3.20.** Comparación del rendimiento de DME (a) e hidrocarburos (b) en la deshidratación de metanol a diferentes temperaturas, sobre silicoaluminofosfatos SAPO-11 y SAPO-18.

### 3.2.3 Estabilidad de las funciones ácidas

La estabilidad del catalizador es un aspecto relevante para su utilización industrial y cabe señalar que a diferencia de la actividad y selectividad, que dependen mayoritariamente de la acidez y fuerza ácida, la desactivación es también dependiente de la estructura porosa, que condiciona la cantidad y naturaleza de las especies carbonosas formadas durante la reacción (García-Trenco y cols., 2013).

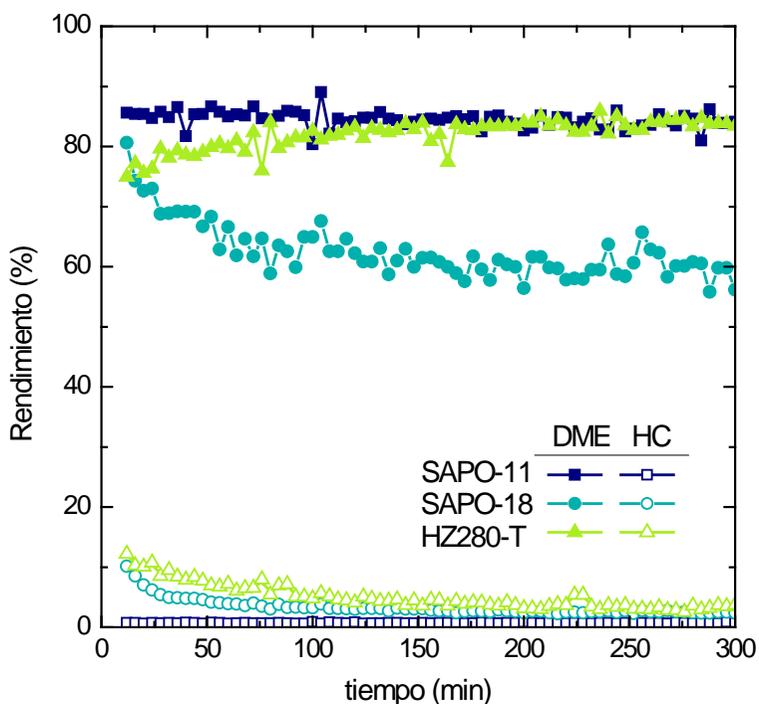
En la Figura 3.21 se muestra la evolución con el tiempo del rendimiento de DME y de parafinas, para las funciones ácidas SAPO-11 y SAPO-18, y para la zeolita HZ280-T (con mejor comportamiento entre las zeolitas HZSM-5 estudiadas). Las reacciones se han llevado a cabo con una corriente de alimentación de metanol (diluida al 9 % en N<sub>2</sub>) en las siguientes condiciones: 300 °C, 20 bar, 6.28 g<sub>A</sub> h mol<sup>-1</sup>, y 5 h.

La estabilidad de las tres funciones tiene características diferentes. Así, el SAPO-18 se desactiva notablemente, con una velocidad que se atenúa con el tiempo. Esta situación ya había sido observada por Ateka (2014), si bien esta desactivación del SAPO-18 era más lenta que las correspondientes a las otras funciones ácidas que estudió. Además, se observa que no solo disminuye con el tiempo el rendimiento de DME si no también el de hidrocarburos. Estos resultados son consecuencia del bloqueo de los centros ácidos y del bloqueo de microporos del SAPO-18 por coque. Este bloqueo es favorecido por la estructura microporosa (Figura 2.8), con cavidades que facilitan las reacciones bimoleculares de transferencia de hidrogeno, con formación de estructuras aromáticas y condensación de estas.

La zeolita HZ280-T tiene baja acidez y fuerza ácida y además una estructura tridimensional de microporos (Figura 2.5) que facilita la circulación hacia el exterior de los intermedios de formación de coque. El reducido rendimiento de hidrocarburos a tiempo cero puede atribuirse a la actividad de una pequeña fracción de centros de moderada fuerza ácida, con capacidad de formación de los polialquilbencenos intermedios de la formación de olefinas. Estos intermedios quedan inactivos al saturarse de grupos alquilo y constituyen el coque que bloquea los centros ácidos en los que están adsorbidos, lo que elimina la capacidad de formar olefinas, y tiene como consecuencia indirecta el aumento con el tiempo del rendimiento de DME que se observa en la Figura 3.21. Este rendimiento atiende a un valor estable, lo que por otro lado es una característica de la zeolita HZSM-5 en diferentes procesos (Ibáñez, 2016).

Es destacable que el SAPO-11 además de no formar hidrocarburos, mantiene constante con el tiempo el elevado rendimiento de DME, como consecuencia de que tanto la acidez (baja acidez total y fuerza ácida) y la estructura porosa (mesoporos unidimensionales) minimizan el desarrollo de los polimetilbencenos intermedios del mecanismo de pool de hidrocarburos, y por tanto la formación de estos. Igualmente, junto con la formación de polimetilbencenos contribuirá a la formación de coque, la degradación a aromáticos de los iones metoxi formados por adsorción de metanol y DME, pero dada la reducida fuerza ácida de los centros el desarrollo de estas reacciones secundarias será mínimo.

Por otro lado, el elevado contenido de H<sub>2</sub>O en el medio facilitará la circulación hacia el exterior de los cristales del SAPO-11 de los intermedios precursores del coque, lo que estará facilitado por la estructura mesoporosa de esta función.



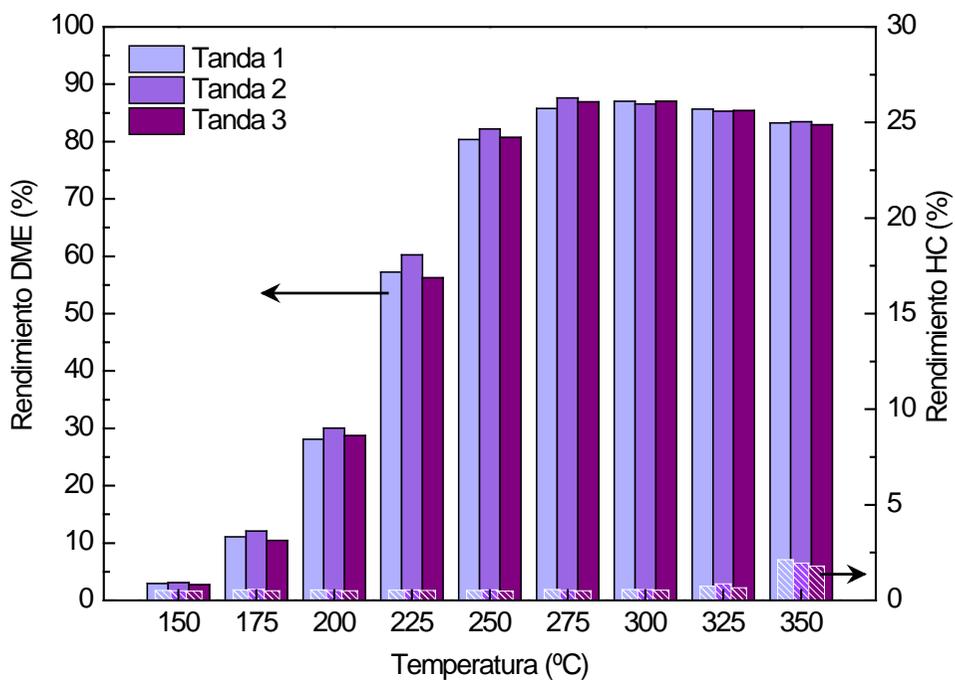
**Figura 3.21.** Comparación de la evolución con el tiempo de reacción del rendimiento de DME e hidrocarburos en la deshidratación de metanol con diferentes funciones ácidas.

De los datos obtenidos, tanto de rendimiento de DME como de la estabilidad, se ha determinado que el SAPO-11 es la función ácida más adecuada para implementarla en el catalizador bifuncional para la deshidratación de metanol a DME.

### 3.2.4 Reproducibilidad de la síntesis de la función ácida

Al igual que para la función metálica, se ha comprobado la reproducibilidad del método de síntesis de los SAPOs, analizando la capacidad de deshidratación de metanol a distintas temperaturas, de diferentes tandas sintetizadas en el laboratorio. Los experimentos se ha realizado alimentando metanol diluido al 9 % en  $N_2$ , en las siguientes condiciones: 150 - 350 °C, presión de 20 bar, y  $6.28 \text{ g}_A \text{ h mol}_C^{-1}$ .

A modo de ejemplo se muestra en la Figura 3.22 el elevado grado de reproducibilidad de los resultados (rendimiento de DME e hidrocarburos) obtenido con tres tandas de la función SAPO-11.



**Figura 3.22.** Reproducibilidad del rendimiento de DME e HC en reacciones de deshidratación de metanol con diferentes tandas de SAPO-11, para diferentes temperaturas de reacción.



---

# DISEÑO DEL CATALIZADOR BIFUNCIONAL

---

*El progreso no consiste en aniquilar hoy  
el ayer, sino, al revés, en conservar  
aquella esencia del ayer que tuvo la  
virtud de crear ese hoy mejor.*

**José Ortega y Gasset**



## 4 DISEÑO DEL CATALIZADOR BIFUNCIONAL

Para explorar la importancia de la localización de las etapas de reacción en las partículas de los catalizadores bifuncionales en la síntesis de DME en una etapa, en este Capítulo se han estudiado diferentes conformaciones de catalizador bifuncional, preparándolo con estructura convencional (mezcla física de las funciones individuales) y con estructura core-shell, descrita en el Apartado 2.2.3. Estos catalizadores se han preparado con las funciones individuales seleccionadas en el Capítulo 3. Se ha prestado especial atención a la influencia de las condiciones de preparación de los catalizadores, atendiendo a aspectos comunes a ambas estructuras, como la relación entre la función metálica y ácida y la temperatura de reducción, y otros específicos como el control de la temperatura de calcinación de los catalizadores core-shell para su estabilización, analizando las propiedades de los catalizadores resultantes.

En este capítulo también se compara el comportamiento cinético de los catalizadores con las dos conformaciones (convencional y core-shell) y el efecto de su estabilización mediante calcinación controlada.

Finalmente, en base a los resultados obtenidos se ha seleccionado el catalizador de mayor interés para los siguientes apartados de esta Tesis.

### 4.1 CATALIZADORES PARTICULADOS ESTRUCTURADOS

La preparación de catalizadores core-shell persigue mejorar el comportamiento de los catalizadores convencionales, mediante el recubrimiento de una función catalítica con un material que también puede ser activo. Esta estrategia de diseño de la partícula de catalizador puede establecerse de forma complementaria a otras, como: i) la preparación de la fase activa a escala de nanopartículas, para aumentar la superficie externa y accesibilidad de las bocas de poros, facilitar la difusión y reducir el tiempo de residencia de los productos primarios. Esta estrategia, solo presenta en general ventajas, por lo que es habitualmente utilizada; ii) utilizar un soporte de fibra o un monolito, para aumentar drásticamente la difusividad y reducir la distribución de tiempos de residencia de los componentes del medio de reacción (Wen y cols., 2016); iii) generar una estructura porosa jerarquizada, mediante la formación de mesoporos en la partícula, para facilitar la difusión interna, estrechar la distribución de tiempos de residencia y atenuar el bloqueo de las bocas de los microporos por coque (Aguayo y cols., 2010); iv) aglomerar partículas individuales microporosas (como son los cristales de zeolitas) en una matriz con meso y macroporos (de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bentonita,...), lo que permite establecer un papel específico en el esquema de reacción a cada tipo de poros, mediante reacciones "en cascada" (Elordi y cols., 2012).

### 4.1.1 Catalizadores core-shell

Los catalizadores core-shell se han utilizado en muchas reacciones, con objetivos muy diferentes, que podemos clasificar en: i) preservar la actividad del catalizador que constituye el núcleo de la partícula, ii) separar dos funciones activas, en un catalizador tandem (con funciones ácida y básica) o bifuncional (metálica y ácida), para mejorar su comportamiento individual y/o generar sinergias positivas en este comportamiento.

Así el encapsulamiento es ampliamente utilizado cuando el catalizador es poco estable y susceptible de desactivación por envenenamiento, deposición de coque, sinterización o segregación de metales. Liu y cols. (2012) atenúan la desactivación por  $\text{H}_2\text{S}$  en la reacción WGS del catalizador de Pt, cuando este es encapsulado con  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , de forma que el  $\text{H}_2\text{S}$  es acumulado en la corteza de la partícula en forma de sulfatos.

La utilización en la síntesis Fischer-Tropsch de un núcleo de Al metálico recubierto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con mesoporos y macroporos impregnada de Co (Wang y cols., 2016a), tiene el efecto combinado de aumentar la conductividad térmica de la partícula con la mayor facilidad de difusión hacia el exterior de los productos. De esta forma se favorece la disipación del calor de reacción y se evita la sinterización del Co. Igualmente, Baktash y cols. (2015) encapsulan las nanopartículas de Ni con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , para evitar la sinterización en el reformado de metano. Con el mismo objetivo, diferentes autores (Lakshmanan y cols., 2016; Lucchini y cols., 2016), encapsulan nanopartículas de Ni con  $\text{SiO}_2$  para utilizarlo en la metanación del CO. Zhang y Li (2015) han comprobado que recubriendo las partículas de Ni con  $\text{SiO}_2$  no solo se atenúa la sinterización del Ni en el reformado seco de metano, sino también la deposición de coque. Yang y cols. (2016) encapsulan nanopartículas de Cu y  $\text{CuZnO}$  con  $\text{SiO}_2$  para evitar la sinterización en la etapa de reducción y durante la reacción en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a metanol. También la estabilidad de nanopartículas de Co en la síntesis Fischer-Tropsch es mejorada mediante recubrimiento con  $\text{SiO}_2$ , lo que además atenúa el avance de las reacciones secundarias de las olefinas, aumentando la selectividad de destilados medios (Zeng y cols., 2013). También es mejorada la estabilidad de nanopartículas de Co/Ru en la síntesis Fischer-Tropsch encapsulándolas en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Haghtalab y Mosayebi, 2014).

Además, con la estructura core-shell se mejora el comportamiento de dos fases metálicas. Así, preparando el catalizador de Cu-ZnO mediante recubrimiento de polvo de Cu con ZnO, se facilita la migración del Zn en la reducción del catalizador, con formación de la fase  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{O}_y$ , activa en la síntesis de metanol desde  $\text{CO}_2$  (Tisseraud y cols., 2016). El problema de segregación del Fe en el catalizador de Fe-Ni utilizado en el reformado de metano es atenuado recubriendo el núcleo de Fe-Ni con una cápsula de Fe-Ni-Pd (Theofanidis y cols., 2017).

Abdalla y cols. (2017) pasivizan la superficie externa de los cristales de zeolita H-ZSM-5 mediante la deposición externa de  $\text{SiO}_2$ , disminuyendo la concentración de centros ácidos fuertes y en consecuencia, disminuyendo la velocidad de las reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno (con formación de alcanos y aromáticos) y de coque, en el craqueo de n-buteno, lo que resulta eficaz para aumentar la selectividad de olefinas (en particular de propileno) y minimizar la formación de coque. Este mismo objetivo es el de Miyake y cols. (2016), al pasivizar la superficie externa de los cristales de HZSM-5 dopados con Zn, utilizando un recubrimiento de silicalita-1, en la conversión selectiva de metanol a p-xileno. Khaledi y cols. (2017) mejoran la estabilidad y selectividad de olefinas en la conversión de metanol, recubriendo la zeolita HZSM-5 con  $\text{MnO}$ , que disminuye la concentración de centros Brønsted de la zeolita (responsables de las reacciones secundarias de transferencia de hidrógeno y de formación de coque).

Otra estrategia diferente es utilizar una estructura core-shell con dos funciones ácidas impregnadas con un metal, tal como se ha estudiado en el hidrocraqueo de gasóleo de vacío, preparando un catalizador con un núcleo de zeolita Y desaluminizada encapsulado en  $\text{SiO}_2$  mesoporosa, soportando en el conjunto una fase metálica de NiW (Jia y cols., 2013). Para el mismo objetivo Zhao y cols. (2014) utilizan para encapsular una zeolita  $\beta$  con elevada relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  soportando en el compuesto core-shell ácido una fase metálica de NiMo.

Otro gran objetivo de la estrategia de separación de las funciones del catalizador, ubicándolas en dos regiones de la partícula, es el de aislar mecanismos de reacción que interfieren negativamente en el avance de la reacción o en la distribución de productos, o disponiendo las funciones en un orden adecuado al transporte de materia y al avance de reacciones en serie (Sun y cols., 2015). La necesidad de separación de las funciones básica y ácida se da en el catalizador  $\text{YS-NH}_2@\text{SO}_3\text{H}$ , con un núcleo básico ( $-\text{NH}_2$ ) y una cápsula externa ácida ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) (Yang y cols., 2012). Li y cols. (2015) encapsulan un núcleo de Cr-ZnO con SAPO-34 (utilizando  $\text{SiO}_2$  como función "sandwich" intermedia), en la conversión directa de gas de síntesis en hidrocarburos, con elevada selectividad de LPG y donde la función metálica es la responsable de la síntesis de metanol, que es transformado en hidrocarburos sobre la función ácida.

En la mayor parte de los estudios comentados, las partículas preparadas son nanopartículas y es menor el número de estudios sobre la preparación de partículas con un tamaño mínimo (de décimas de mm) para su uso en el reactor de lecho fijo sin elevadas pérdida de carga y sin caminos preferenciales para el flujo de gas. Menor atención se ha prestado al requerimiento a escala industrial de partículas de diámetro superior a 1 mm. Entre estos trabajos con partículas de mayor tamaño, diferentes autores (Sartipi y cols., 2013; Yang y cols., 2013a) utilizan en la reacción Fischer-Tropsch partículas constituidas por núcleos de  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  (10 % en masa) encapsulados con zeolita HZSM-5. Chen y cols. (2013) centran su estudio en el efecto del espesor de recubrimiento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la conductividad de partículas con núcleo de carbón activo.

Los pocos antecedentes de preparación de catalizadores core-shell para la síntesis de DME en una etapa, corresponden a estudios con tamaños de partícula adecuados para su utilización en un reactor de lecho fijo de laboratorio. Pinkaew y cols. (2013) encapsulan un núcleo de Cr/ZnO con SAPO-46 y atribuyen la mayor actividad del catalizador respecto al convencional, a la mayor difusividad del gas de síntesis en el SAPO-46. Wang y cols. (2014) encapsulan un catalizador comercial de síntesis de metanol, de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (previamente triturado y tamizado), con SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfa, haciendo hincapié en la estabilidad del catalizador, al evitarse la aglomeración de cristales de Cu, durante la reacción y en la etapa de regeneración. Phienluphon y cols. (2015) diseñan la partícula encapsulando un núcleo de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con SAPO-11, y explican la elevada selectividad a DME por la supresión de las reacciones secundarias de conversión de DME en parafinas.

#### 4.1.2 Adecuación de la distribución radial de fase activa en la partícula de catalizador

La estrategia de adecuar el perfil radial de centros activos al gradiente de concentración de los componentes, ha recibido poca atención en la bibliografía reciente, que se ha centrado en los objetivos comentados en el apartado anterior, en torno a la mejora de la actividad de los centros activos y a la atenuación de la desactivación (objetivo preferente), y cuyos resultados se han analizado en base a resultados experimentales y a interpretaciones sobre los mecanismos de reacción. En estos trabajos no se han realizado consideraciones cuantitativas sobre el efecto de la estructura core-shell en la difusividad en la partícula. Ahora bien, uno de los temas clásicos del diseño de catalizadores heterogéneos es el estudio del efecto de las limitaciones difusionales en la cinéticas de la reacción principal y de desactivación (Krishnaswamy y Kittrell, 1981), y en consecuencia en la capacidad teórica (comprobada mediante cálculo para diferentes ejemplos de reacciones con esquemas de reacción complejos), de optimizar la distribución de los centros activos en una partícula de catalizador en la que existe una limitación a la difusión de los componentes. La estrategia de adecuar el perfil óptimo de función activa en la partícula puede estar dirigida a controlar la distribución de productos, o a atenuar la desactivación (por envenenamiento o formación de coque), generando distribuciones óptimas diferentes según la desactivación sea en serie (con los productos como precursores, y por tanto progresando la concentración de veneno o coque desde el centro de la partícula hacia el exterior) o en paralelo (desde los reactantes y progresando hacia el centro de la partícula). Esta estrategia implica optimizar la eficiencia del catalizador y es importante cuando la fase activa tiene un elevado coste, como es el caso de los metales nobles. En estas situaciones el perfil óptimo de la fase activa es con una concentración que disminuye con la posición radial cuando la desactivación es en paralelo con el esquema de la reacción principal, y al contrario cuando la desactivación transcurre en serie (Masamune y Smith, 1966).

## 4.2 DISEÑO DEL CATALIZADOR CON ESTRUCTURA CONVENCIONAL

Las propiedades y comportamiento cinético de los catalizadores con estructura convencional, preparados por mezcla física (Apartado 2.2.3.1), son muy sensibles a las características de las funciones individuales que los componen, así como a la relación másica entre las mismas (función metálica y ácida, M/A). Por ello, en este apartado, se ha estudiado el efecto de la relación másica M/A, y la etapa de activación de los catalizadores, en aras de determinar las condiciones óptimas.

### 4.2.1 Optimización de la relación másica entre funciones

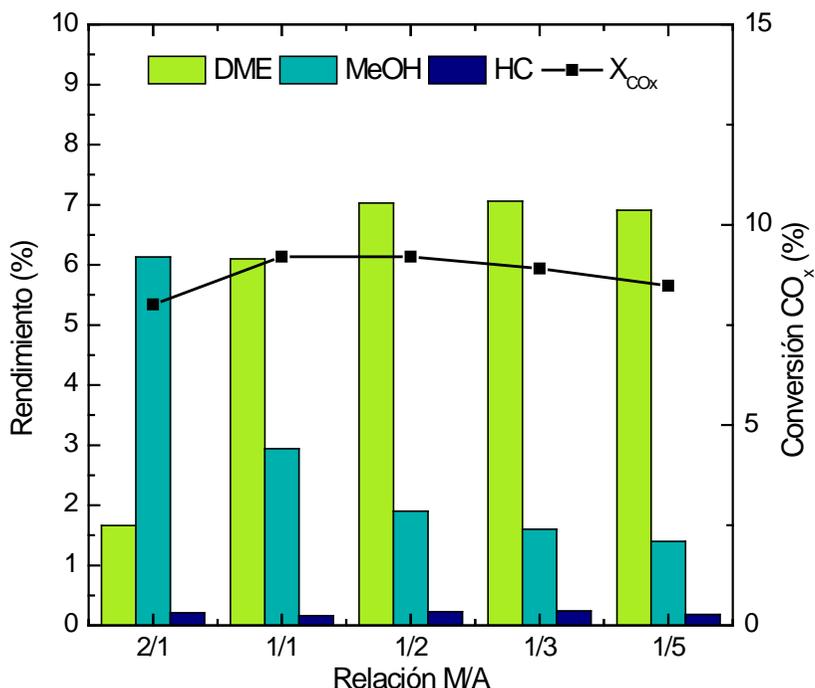
Para determinar el valor óptimo de la relación entre la función metálica y la función ácida (M/A), se han realizado una serie de experimentos con catalizadores preparados variando la relación M/A, manteniendo constante la cantidad de función metálica. Las condiciones de operación han sido: 275 °C, 30 bar, 2.54 g<sub>M</sub> h mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.

Ha de tenerse en cuenta, que si bien las relaciones M/A comúnmente utilizadas en los catalizadores bifuncionales utilizados en la síntesis de DME en una etapa varían generalmente entre 3/1 y 1/1 (Azizi y cols., 2014), en la planificación de experimentos se ha previsto que la cantidad de función ácida necesaria para obtener los máximos valores de los índices de reacción será mayor, como consecuencia de la baja fuerza ácida del SAPO-11. Por ello, se han ensayado valores de la relación M/A hasta 1/5.

En la Figura 4.1 se muestra la conversión de CO<sub>x</sub> y el rendimiento de los productos de reacción (DME, metanol e hidrocarburos) para diferentes relaciones M/A en el catalizador. Estos índices de reacción se han definido en el Apartado 2.1.4. Como se puede observar, la relación másica óptima para la síntesis de DME es de 1/2 (M/A), ya que un mayor aumento de la fracción de función ácida no supone mejora alguna sino que se observa un descenso en la conversión de CO<sub>x</sub>. El rendimiento de DME se mantiene casi constante con la disminución de la relación M/A, y el rendimiento total de oxigenados (DME + metanol) desciende ligeramente, desde 8.92 % para una relación M/A de 1/2 a 8.30 % con una relación de 1/5. Por otro lado, el efecto de la relación M/A sobre el rendimiento de parafinas es insignificante.

Los resultados ponen de manifiesto que se requiere una relación M/A de 1/2 para una adecuada sinergia de las etapas de reacción, de forma que se dispone de la cantidad de función ácida necesaria para transformar en DME el metanol sintetizado en la función metálica, lo que desplazará el equilibrio de síntesis de metanol. El hecho de que disminuya ligeramente la conversión al disminuir la relación M/A por debajo de 1/2 (función ácida en exceso) puede relacionarse con

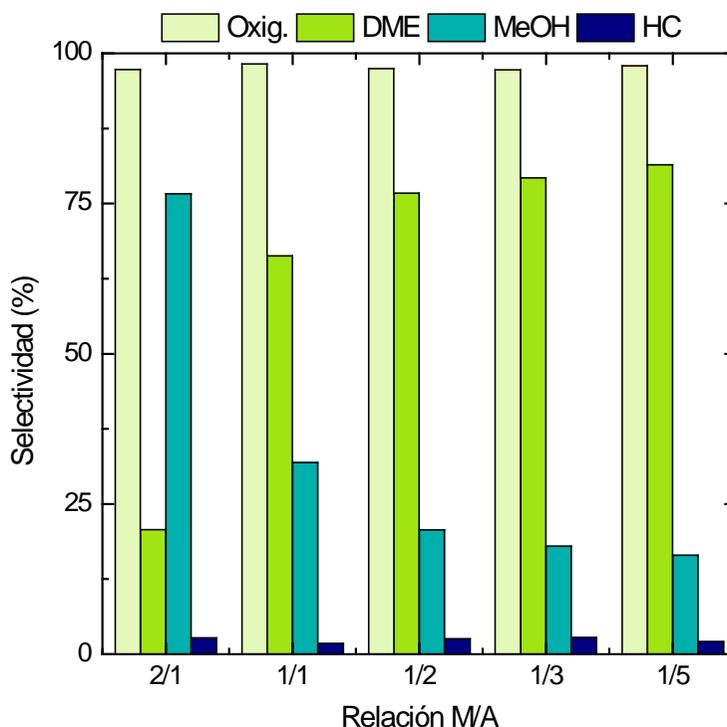
la separación de las partículas de la función metálica (aspecto que se estudiará posteriormente).



**Figura 4.1.** Efecto de la relación másica entre funciones metálica y ácida del catalizador de estructura convencional, en la conversión de CO<sub>x</sub>, y rendimiento de DME, metanol e hidrocarburos.

En la Figura 4.2 se muestra el efecto de la relación M/A en la selectividad de los productos y de los compuestos oxigenados (DME + metanol).

Se observa que al disminuir la relación M/A aumenta progresivamente la selectividad de DME y disminuye la de metanol, mientras que la selectividad de parafinas es prácticamente constante. Por otro lado, el efecto para relaciones menores de 1/2 es pequeño. Por tanto, a colación de los resultados se ha considerado que, para la síntesis de DME en una etapa, la relación másica óptima de las funciones para el catalizador convencional es 1/2, porque se maximiza tanto el rendimiento como la selectividad de DME.



**Figura 4.2.** Efecto de la relación másica entre las funciones metálica y ácida del catalizador de estructura convencional en la selectividad de productos.

## 4.2.2 Activación del catalizador

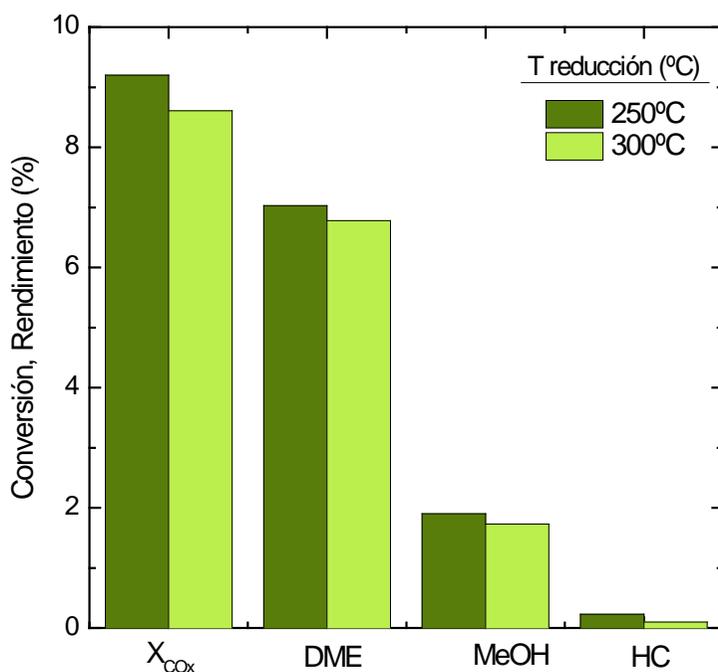
La activación de los catalizadores requiere un tratamiento en atmósfera de  $H_2$ , para la reducción de las especies de  $CuO$  generadas tras la síntesis y calcinación, como se ha mencionado en el Apartado 2.2.5 (Liu y cols., 2005; Hoang y cols., 2011; Dong y cols., 2016).

En la bibliografía son numerosos los estudios sobre la temperatura de reducción adecuada para la función metálica de  $CuO-ZnO-Al_2O_3$ , habitualmente utilizada en la síntesis de DME en una tapa. No obstante, los estudios referentes a la activación de funciones metálicas de  $CuO-ZnO-ZrO_2$  son escasos (Agrell y cols., 2003; Dong y cols., 2016; Witoon y cols., 2016). La temperatura de reducción del catalizador es esencial porque condiciona la actividad del catalizador, pero ha de tenerse en cuenta, que para evitar posibles sinterizaciones, es recomendable utilizar la temperatura de reducción más baja posible. En consecuencia, atendiendo a los resultados del análisis TPR (Apartado 3.1.1.3), no parece necesaria una temperatura de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , adecuada para funciones metálicas de CZA (Ateka, 2014), para la completa reducción del  $Cu$  del catalizador. En consecuencia se han estudiado dos temperaturas posibles de reducción,  $250$  y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , y el comportamiento cinético del

catalizador reducido. Para ello se ha preparado un catalizador (MF\_CZZr/S11) con una relación másica (M/A) 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 H<sub>2</sub> con concentración del 10 % diluida en N<sub>2</sub> durante 14 h; y una segunda etapa de reducción de 1.5 h, con una concentración del 20 % de H<sub>2</sub>, en la reducción realizada a 250 °C y a 300 °C.

Las reacciones se han llevado a cabo en las siguientes condiciones: 275 °C, 30 bar, 5.05 g h mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.

Los resultados de conversión de CO<sub>x</sub>, y rendimiento de productos (Figura 4.3) ponen de manifiesto que es innecesaria una temperatura de 300 °C para la completa reducción del Cu, como se había observado mediante análisis TPR (Apartado 3.1.1.3), porque el tratamiento a menor temperatura (250 °C) da lugar a una mayor actividad del catalizador final, con una mayor conversión de CO<sub>x</sub> y mayores rendimientos de productos oxigenados.



**Figura 4.3.** Efecto de la temperatura de reducción del catalizador convencional MF\_CZZr/S11 en la conversión de CO<sub>x</sub>, y rendimiento de DME, metanol e hidrocarburos.

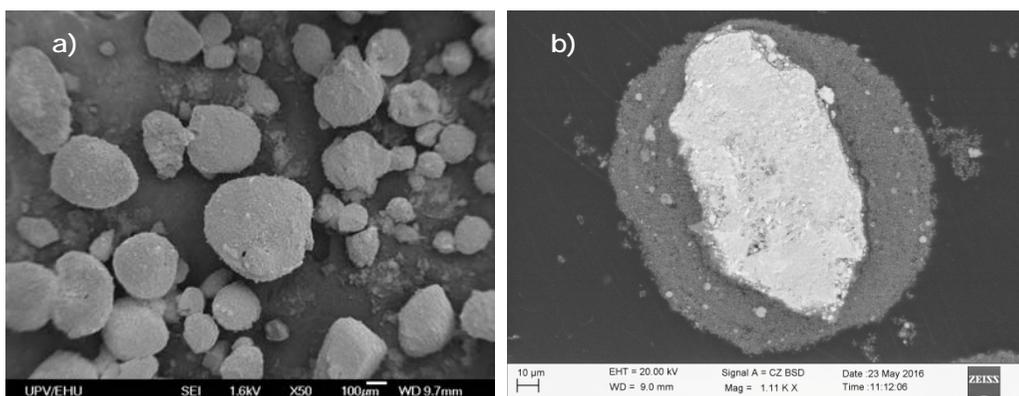
## 4.3 DISEÑO Y VENTAJAS DEL CATALIZADOR CON ESTRUCTURA CORE-SHELL

### 4.3.1 Preparación

La preparación de un catalizador con una conformación de fases separadas como es la estructura core-shell, presenta el reto de la unión de las funciones en la partícula, con el desafío añadido de no deteriorar en el proceso preparación ninguna de las dos fases que constituyen el catalizador.

Para la preparación del catalizador core-shell se han empleado las funciones metálicas y ácidas establecidas como óptimas en los Apartados 3.1 y 3.2 (CZZr y SAPO-11), mediante el procedimiento descrito en el Apartado 2.2.3.2. La preparación ha requerido una serie de ensayos de síntesis preliminares hasta obtener el tipo, la dilución y la proporción de adhesivo adecuados. Estos materiales y condiciones dependen de las características del núcleo metálico (composición, morfología, porosidad, etc.) así como del tamaño de partícula deseado.

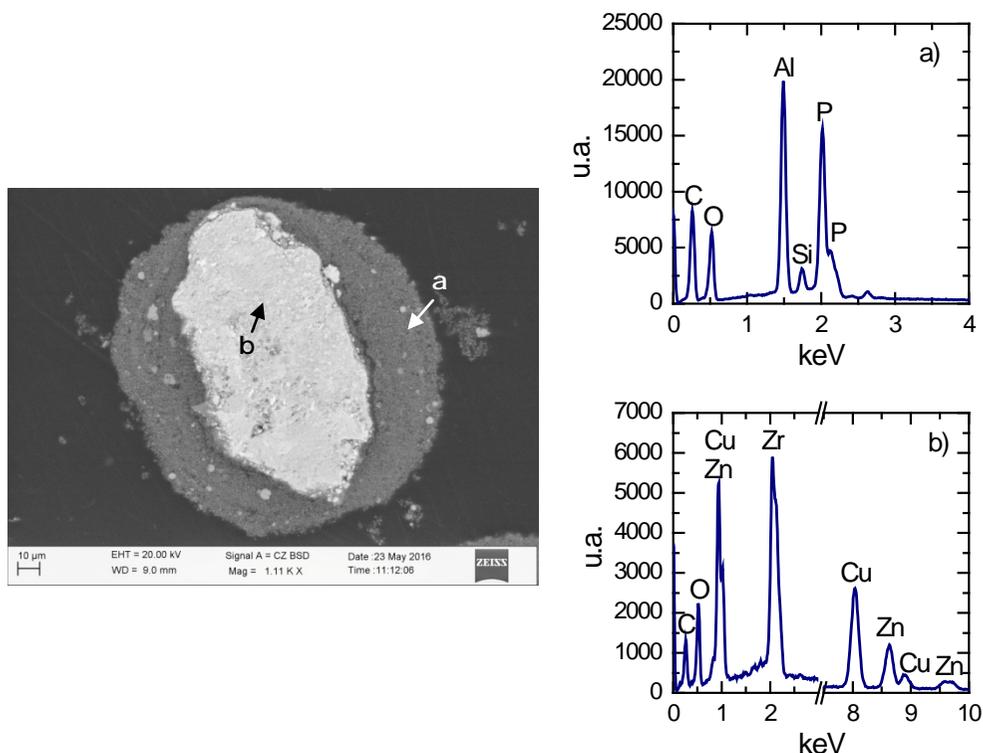
Las características generales de la estructura core-shell se muestran en las imágenes SEM de la Figura 4.4, que corresponden al exterior de la partícula de catalizador (a) y a una sección de la partícula (b).



**Figura 4.4.** Imagen SEM de la superficie externa (a) y de un corte de la partícula (b) de un catalizador con estructura core-shell, CS\_CZZr/S11.

Cabe destacar no solo la dificultad de obtener una metodología reproducible de preparación de los catalizadores con estructura core-shell, sino también la complejidad de obtener un procedimiento que permita corroborarlo.

En la Figura 4.5, se observa mediante EDX, que cada una de las regiones de la partícula de catalizador, núcleo y capsula, tienen la composición propia de la función metálica (CZZr) y ácida (SAPO-11) respectivamente, confirmando la posición de cada una de ellas dentro de una estructura core-shell, en la que las funciones están nitidamente separadas.



**Figura 4.5.** Imagen SEM y análisis EDX de las regiones, cápsula (a) y núcleo (b) de la partícula de catalizador con estructura core-shell, CS\_CZZr/S11.

### 4.3.2 Control de la temperatura de calcinación

En los ensayos de preparación de los catalizadores core-shell se ha comprobado que se necesita una temperatura de calcinación mínima (300 °C) para que las partículas tengan la resistencia mecánica adecuada para su utilización en un reactor de lecho fijo, sin problemas de fraccionamiento tal como había sido establecido en la bibliografía (Montebelli y cols., 2014; Phienluphon y cols., 2015). Por otro lado, debe tenerse en cuenta que la temperatura de calcinación a la que se ha calcinado la función metálica es 300 °C, que es la requerida para el óptimo comportamiento cinético de esta función (Apartado 2.2.1). En consecuencia, el aumento de la temperatura de calcinación por encima de 300 °C también disminuirá previsiblemente la actividad del catalizador core-shell, al provocar la sinterización parcial del Cu. Una observación similar puede hacerse respecto al efecto de la temperatura de calcinación sobre el SAPO-11 en el core-shell, porque

por encima de 575 °C (temperatura a la que se ha calcinado) sufrirá una deshidroxilación con la consiguiente disminución de su actividad.

Atendiendo a estas circunstancias, se ha estudiado el efecto de la temperatura de calcinación, en el intervalo 300 – 700 °C. En el Apartado 4.2.2.1 se valora el efecto sobre las propiedades del catalizador y en el Apartado 4.2.2.2 sobre el comportamiento cinético. Los experimentos se han llevado a cabo en las siguientes condiciones: 275 °C, 30 bar, 5 g h mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3 y CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5.

#### 4.3.2.1 Propiedades

En la Tabla 4.1 se recogen los valores de las propiedades físicas del catalizador con estructura core-shell, CS\_CZZr/S11, y con relación M/A = 1/1 calcinado a distinta temperatura. Se puede apreciar que el aumento de la temperatura de calcinación provoca una disminución en la superficie específica, con especial intensidad a partir de 500 °C. Del mismo modo se observa que el volumen de microporos aumenta con la temperatura de calcinación hasta alcanzar un máximo a 500 °C y luego desciende drásticamente a mayor temperatura. El volumen total de poros mantiene niveles aproximadamente constantes, reduciéndose ligeramente al aumentar la temperatura, salvo en el intervalo 600 - 700 °C en el que la disminución es notable. Por el contrario, el diámetro medio de poro tiene un crecimiento constante al aumentar la temperatura de calcinación, alcanzando a 700 °C casi el doble del valor correspondiente a 300 °C.

**Tabla 4.1.** Efecto de la temperatura de calcinación en las propiedades físicas del catalizador core-shell CS\_CZZr/S11 (con relación M/A = 1/1).

Temperatura Calcinación (°C)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> (Å)
300	109	0.017	0.299	162.9
400	108	0.020	0.292	178.1
500	102	0.022	0.291	210.4
600	77	0.018	0.294	280.4
700	55	0.013	0.208	319.3

Cabe recalcar que esta tendencia del catalizador bifuncional core-shell es cualitativamente similar a la observada en el Apartado 3.2.1.1 para las funciones ácidas, para las que la superficie específica, el volumen de microporos y volumen

de poros total aumentan ligeramente al aumentar la temperatura hasta 500 °C, para disminuir a temperaturas superiores.

Como se ha comentado, el aumento de la temperatura de calcinación del catalizador por encima de los 300 °C tiene un efecto adverso en las propiedades metálicas (por sinterización del Cu) y por tanto en su actividad (Li y cols., 2016). En la Tabla 4.2 se muestra este efecto sobre las propiedades metálicas (superficie metálica y dispersión) de los catalizadores bifuncionales con estructura core-shell.

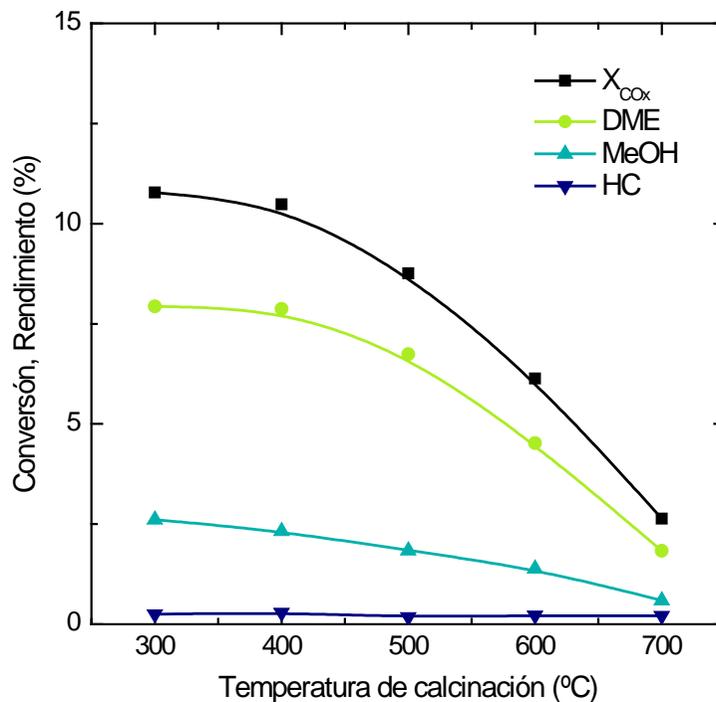
Cabe destacar que los catalizadores calcinados 400 °C sufren una pérdida de superficie metálica y de dispersión de Cu relativamente pequeña respecto a la función metálica, CZZr (Tabla 3.3). Así, se mantiene, aproximadamente, un 74 % de la superficie de Cu, en  $m_{Cu^2} g_{Cu}^{-1}$ , y un 73 % de la dispersión. Al aumentar a 500 °C la temperatura de calcinación, se mantiene únicamente un 31 % de la superficie de Cu (en  $m_{Cu^2} g_{Cu}^{-1}$ ), y solo el 19 % respecto de la función individual si la calcinación es a 700 °C.

**Tabla 4.2.** Efecto de la temperatura de calcinación en las propiedades metálicas del catalizador core-shell CS\_CZZr/S11 (con relación M/A = 1/1).

Temperatura Calcinación (°C)	$m_{Cu^2} g_{Cu}^{-1}$	$m_{Cu^2} g_{cat}^{-1}$	Dispersión (%)
300	33.8	6.0	5.2
400	30.1	5.3	4.6
500	12.6	2.2	1.9
600	10.2	1.8	1.6
700	7.6	1.3	1.2

### 4.3.2.2 Comportamiento cinético

En la Figura 4.6 se observa la evolución con la temperatura de calcinación de la conversión de  $\text{CO}_x$  y de los rendimientos de los productos; mientras que en las Figuras 4.7 y 4.8 se muestra el efecto de la temperatura de calcinación en la evolución de estos índices con el tiempo de reacción. En vista de los resultados a tiempo cero (Figura 4.6), puede concluirse que la actividad disminuye al aumentar la temperatura de calcinación, lo que resulta más acusado por encima de 400 °C. Está bien establecido que la causa es la sinterización del Cu (Li y cols., 2015b; 2016).

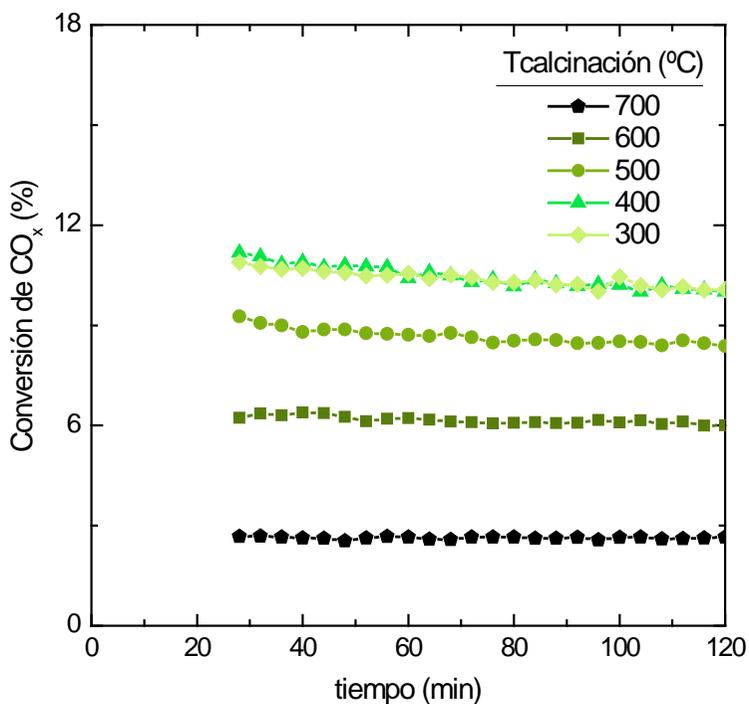


**Figura 4.6.** Efecto de la temperatura de calcinación en la conversión y rendimiento de productos con el catalizador CS\_CZr/S11 (M/A = 1/1).

Sin embargo, en las Figuras 4.7 y 4.8 se observa que la pérdida de actividad inicial al calcinar a mayor temperatura tiene la contrapartida favorable de aumentar la estabilidad del catalizador, debido a que con esta calcinación se lleva a la superficie metálica del catalizador a un estado pseudoestable en el que la actividad se mantiene constante, y por consiguiente son constantes tanto la conversión de  $\text{CO}_x$  (Figura 4.7) como la distribución de productos (Figura 4.8). Por otro lado, el resultado más interesante es que el aumento de la temperatura de calcinación desde 300 °C hasta 400 °C tiene insignificante efecto en el comportamiento cinético del catalizador (actividad, selectividad y estabilidad) y

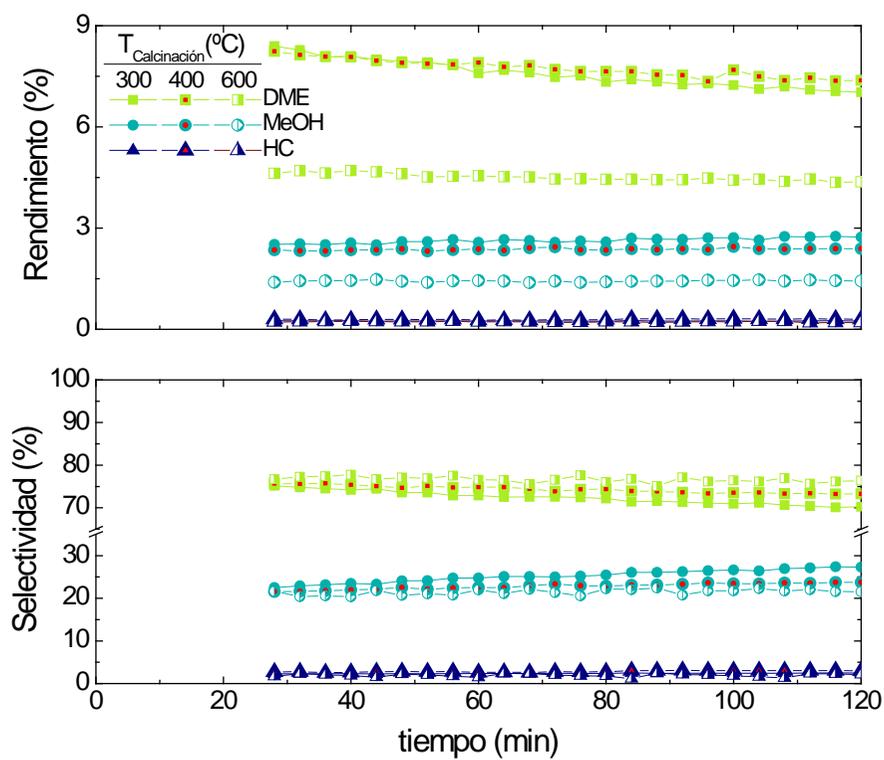
mejora sustancialmente la consistencia y resistencia mecánica. También es destacable que la selectividad de productos es casi independiente de la temperatura de calcinación, y por tanto el aumento de esta no favorece la formación de parafinas (subproductos indeseados).

Este efecto de la temperatura de calcinación sobre el comportamiento cinético es acorde con el deterioro de las propiedades físicas (Tabla 4.1) y metálicas (Tabla 4.2) del catalizador al aumentar la temperatura de calcinación. Desde 400 a 500 °C el principal deterioro es el de la función metálica y por encima de 500 °C se ven afectados las propiedades de las dos funciones en el core-shell.



**Figura 4.7.** Efecto de la temperatura de calcinación en la evolución con el tiempo de la conversión con el catalizador core-shell CS\_CZZr/S11 (M/A = 1/1).

Por otro lado, cabe señalar que en las Figuras 4.7 y 4.8 no se han considerado los resultados para los primeros minutos, debido a que la función metálica no ha adquirido aún un estado de oxidación-reducción correspondiente a la estabilidad del catalizador. Sin embargo, en todos los resultados que corresponden al efecto de otras variables diferentes al tiempo, los resultados representados son los obtenidos para 52 min, tiempo para el que el catalizador se estabiliza en todas las condiciones de reacción.



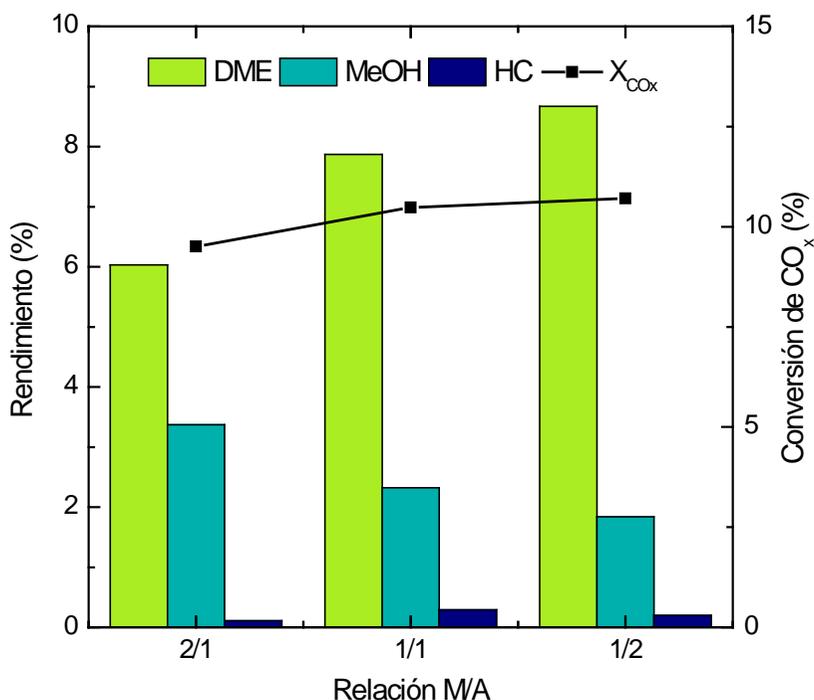
**Figura 4.8.** Efecto de la temperatura de calcinación en la evolución del rendimiento y selectividad de productos obtenidos con el catalizador core-shell CS\_CZZr/S11 (M/A = 1/1).

En conclusión, atendiendo a los resultados obtenidos se determina que la temperatura de calcinación adecuada para la conformación de catalizadores finales con estructura core-shell con la resistencia mecánica necesaria es de 400 °C. Con esta temperatura de calcinación se mantienen los valores óptimos de los índices de reacción (máxima conversión de  $\text{CO}_x$ , rendimiento y selectividad de DME, y mínima producción de parafinas).

### 4.3.3 Optimización de la relación másica entre funciones individuales

En la Figura 4.9 se muestra el efecto de la relación másica entre las funciones metálica y ácida (M/A) sobre la conversión de  $\text{CO}_x$  y el rendimiento de los productos a tiempo cero. Los resultados correspondientes a la selectividad de productos se muestran en la Figura 4.10.

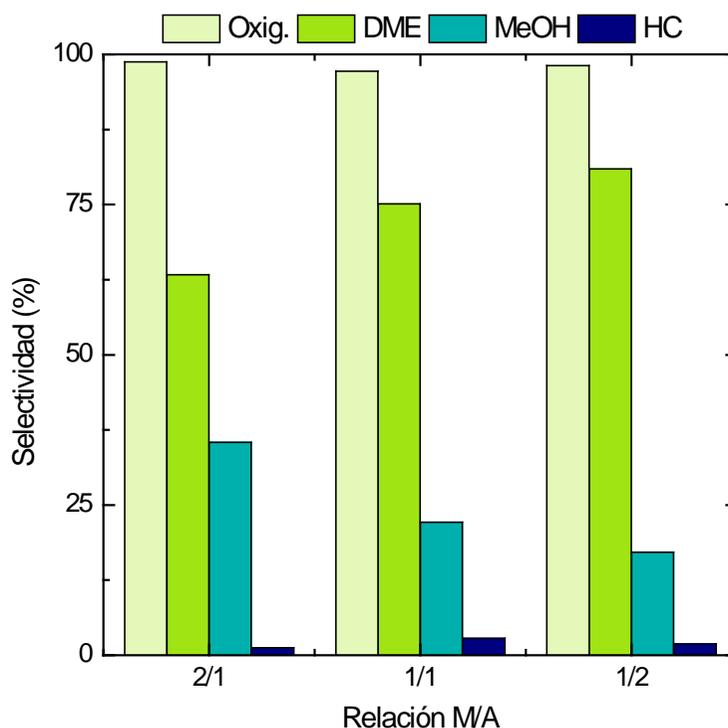
Los experimentos se han realizado con las siguientes condiciones: 275 °C, 30 bar, 2.54  $\text{g}_M \text{ h mol}_C^{-1}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ .



**Figura 4.9.** Efecto de la relación másica entre las funciones metálica y ácida del catalizador core-shell sobre la conversión de  $\text{CO}_x$  y rendimiento de productos.

Se observa que al igual que para los catalizadores convencionales, los índices de reacción mejoran al disminuir la relación M/A, hasta 1/2. Por otro lado, aunque los resultados puedan sugerir que una progresiva disminución de la relación M/A puede conllevar una mejora tanto de la conversión como de la producción selectiva de DME, esta iniciativa no es interesante porque la cantidad de función ácida a utilizar como recubrimiento del núcleo está limitada para evitar problemas de segregación de las funciones al utilizar el catalizador. Por ello, los resultados de los ensayos experimentales de la relación M/A de 1/3 no se han incluido en las

Figuras 4.9 y 4.10, y se ha considerado a la relación 1/2 como la adecuada para la preparación del catalizador core-shell activo, selectivo y estable para la síntesis de DME. En este sentido, cabe destacar que se alcanza un nivel de selectividad a oxigenados superior al 98 %, con una selectividad a parafinas muy limitada. Además, esta selectividad de parafinas es ligeramente inferior para la relación 1/2 a la determinada para la relación 1/1.

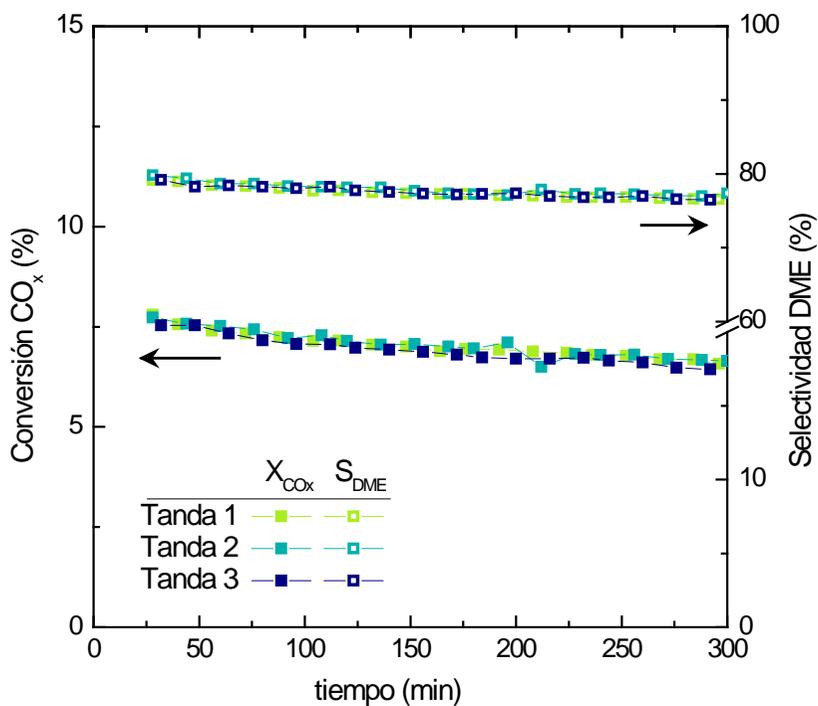


**Figura 4.10.** Efecto de la relación másica entre funciones metálica y ácida del catalizador core-shell sobre la selectividad de productos.

#### 4.3.4 Reproducibilidad de la síntesis del catalizador

En este apartado se ha comprobado el grado de reproducibilidad de la síntesis del catalizador con estructura core-shell. Para ello se han llevado a cabo experimentos empleando diferentes tandas de catalizador CS\_CZZr/S11 (con relación M/A = 1/2), en las siguientes condiciones de: 275 °C, 30 bar, 5.05 g h mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5.

En la Figura 4.11 se ha representado la conversión de CO<sub>x</sub> y selectividad de DME obtenidas con diferentes tandas de catalizador y son prácticamente iguales, evidenciando una elevada reproducibilidad del método de síntesis de los catalizadores core-shell.



**Figura 4.11.** Reproducibilidad de la evolución con el tiempo de la conversión de  $\text{CO}_x$  y selectividad de DME para diferentes tandas de catalizador CS\_CZZr/S11.

## 4.4 COMPARACIÓN DE CATALIZADORES CON DIFERENTE ESTRUCTURA

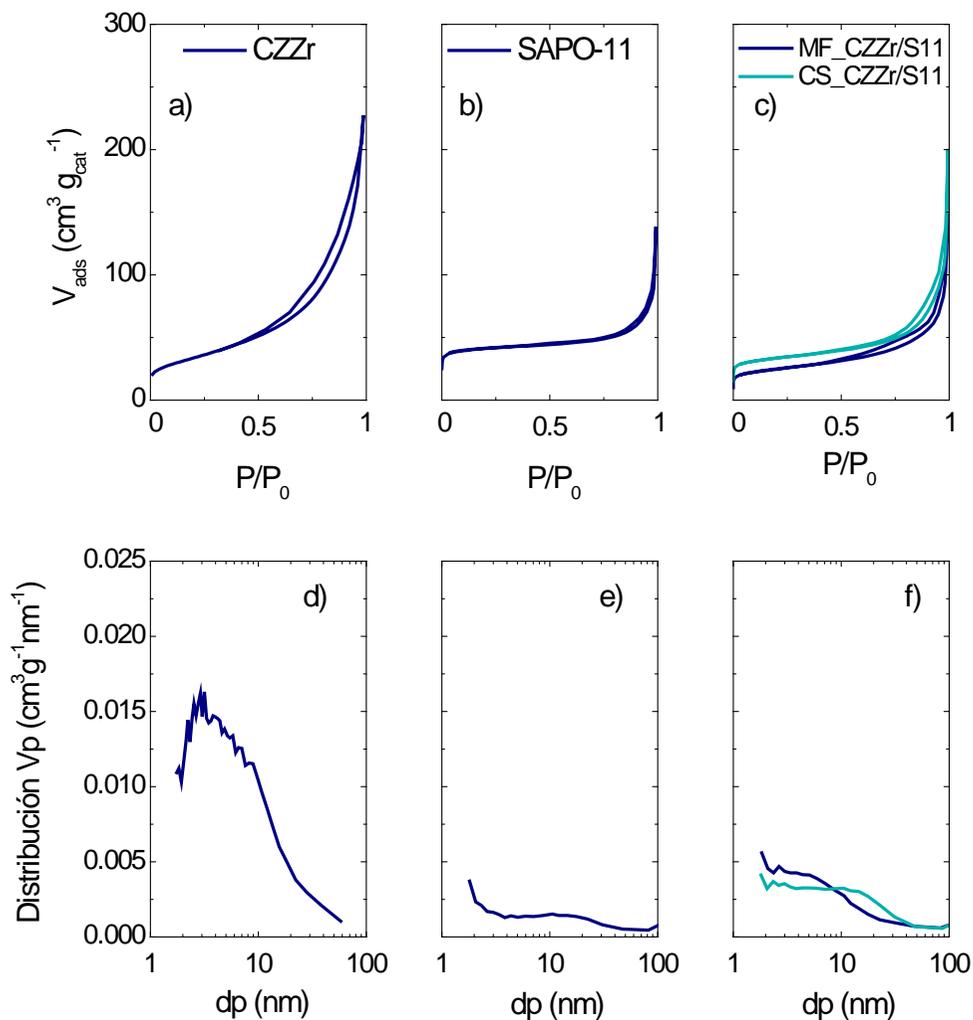
En este apartado se han comparado los catalizadores establecidos como óptimos en los Apartados 4.2 y 4.3, preparados convencionalmente (MF\_CZZr/S11) y con estructura core-shell (CS\_CZZr/S11), respectivamente, con relación M/A de 1/2 en ambos casos. Para ello, se han estudiado las diferencias en las propiedades de cada tipo de catalizador y se han relacionado estas propiedades con su comportamiento cinético.

### 4.4.1 Efecto de la estructura de los catalizadores en las propiedades

Cabe señalar que atendiendo al interés que puede tener la estabilización del catalizador core-shell por calcinación por encima de 400 °C (Apartado 4.2.2), se ha estudiado también este catalizador calcinado a 600 °C, CS\_CZZr/S11\_E. Además, con objeto de evaluar el efecto de la estabilización sobre el catalizador convencional, se ha preparado también el catalizador MF\_CZZr/S11\_E, por calcinación a 600 °C.

En la Figura 4.12 se comparan las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y la distribución de poros de las funciones individuales y de los catalizadores bifuncionales (convencional y core-shell), preparados con relación másica óptima (M/A = 1/2). En primer lugar se observa que la estructura porosa de las dos funciones individuales es muy diferente y también que es diferente la estructura porosa de los catalizadores bifuncionales preparados de forma convencional y con la conformación core-shell. Para una comparación cuantitativa, en la Tabla 4.3 se recogen los valores de las propiedades físicas de los catalizadores con las estructuras convencional y core-shell, calcinados a 400 y 600 °C (equilibrados) junto con las propiedades de las funciones individuales.

Se observa una mayor superficie específica, volumen de microporo, volumen de poro total y diámetro medio de poro en el catalizador con estructura core-shell, respecto al catalizador con estructura convencional. Además, ambos catalizadores bifuncionales tienen una menor superficie específica y volumen de microporo que los valores correspondientes a la suma de las fracciones de las funciones que los integran (descritas en el Capítulo 3, Tablas 3.1 y 3.4). Esta diferencia, es más acusada en el caso del catalizador con estructura convencional, cuya superficie específica es un 40 % menor que la del catalizador con estructura core-shell, y cuyo volumen de microporos es un 80 % menor. Estos resultados indican un efecto positivo de la estructura core-shell de evitar el bloqueo parcial de los microporos de cada función, que resulta con la mezcla de ambas.



**Figura 4.12.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (a – c) y distribución de poros (d – f) de las funciones individuales CZZr (a, d), SAPO-11 (b, e) y de los catalizadores bifuncionales CS\_CZZr/S11 y MF\_CZZr/S11 (c, f).

Por otro lado, el tratamiento de estabilización por calcinación a alta temperatura tiene un importante efecto en las propiedades físicas de los catalizadores. El catalizador convencional MF\_CZZr/S11\_E es el que muestra un efecto más acusado de la merma de las propiedades físicas, como la superficie específica y volumen de microporos, respecto a las funciones individuales, así como respecto al catalizador calcinado a 400 °C, MF\_CZZr/S11.

**Tabla 4.3.** Propiedades físicas de las funciones metálica y ácida, y de los catalizadores bifuncionales con estructuras convencional y core-shell, calcinados a 400 °C y a 600 °C (estabilizados).

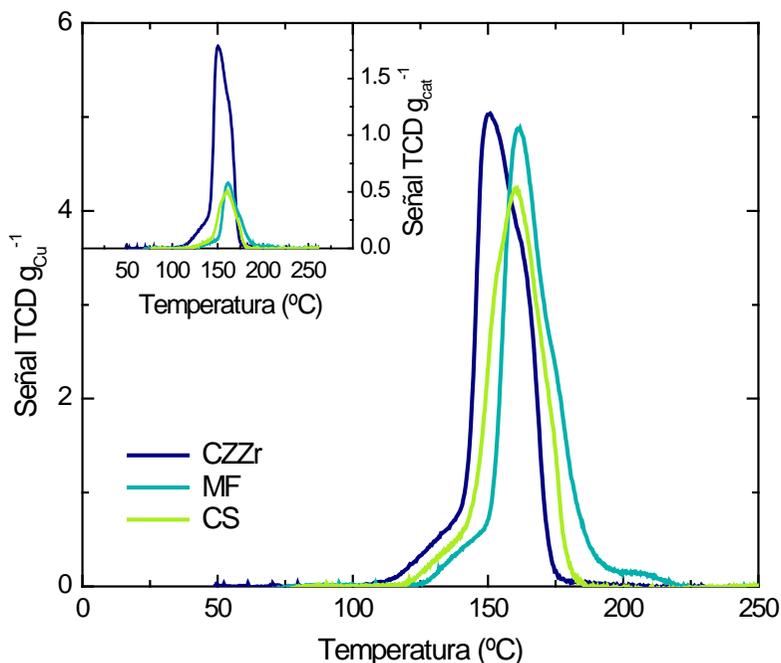
	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{m}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{p}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$d_{\text{p}}$ (Å)
<b>CZZr</b>	118	0.003	0.352	106.7
<b>S11</b>	155	0.050	0.206	265.5
<b>MF_CZZr/S11</b>	88	0.017	0.220	187.5
<b>CS_CZZr/S11</b>	123	0.031	0.300	245.1
<b>MF_CZZr/S11_E</b>	37	0.007	0.245	375.3
<b>CS_CZZr/S11_E</b>	91	0.026	0.249	306.5

Asimismo, el catalizador con estructura core-shell estabilizado, CS\_CZZr/S11\_E, también sufre, aunque en menor medida, respecto de su equivalente no estabilizado, la pérdida de superficie específica (26 %), volumen de microporos (16 %) y volumen total de poros (17 %), aumentando el diámetro medio de poros (25 %).

En conclusión, las propiedades físicas del catalizador bifuncional se ven modificadas tanto por la conformación de la partícula como por los tratamientos de calcinación a los que son sometidos. La preparación de los catalizadores bifuncionales, independientemente de su estructura, conlleva la pérdida de las propiedades físicas, si bien el grado de esta pérdida depende de la conformación. Los catalizadores con estructura convencional muestran las peores propiedades físicas, debido al taponamiento y colapso de microporos durante el proceso de preparación, aspecto que es de menor magnitud en el catalizador core-shell. Asimismo, el tratamiento de estabilización térmica (por calcinación a alta temperatura) acarrea, de forma añadida a la propia de la preparación del catalizador bifuncional, la disminución de superficie específica, volumen de microporos y volumen total de poros.

En la Figura 4.13 se muestran los perfiles de TPR normalizados (por gramo de Cu y por gramo de catalizador, cuadro pequeño en la parte superior) de los catalizadores con estructura convencional y core-shell y de la función metálica. Los resultados, tomados como ejemplo, corresponden a la relación másica óptima  $M/A = 1/2$ . En general, estos y los perfiles obtenidos con los catalizadores bifuncionales con otras relaciones  $M/A$  son semejantes a los obtenidos con la

función metálica correspondiente. Ahora bien, se observa un desplazamiento del pico de la temperatura de reducción de los catalizadores bifuncionales hacia temperaturas mayores, y este desplazamiento es de igual magnitud para las dos configuraciones del catalizador bifuncional respecto al de la función metálica. También se observa una reducción de la señal de TCD obtenida. Estas diferencias indican una mayor dificultad de hidrogenación del Cu en el catalizador bifuncional, que puede deberse a una mayor interacción metal-soporte.



**Figura 4.13.** Perfiles de TPR de la función metálica CZZr y de los catalizadores bifuncionales MF\_CZZr/S11 (convencional) y CS\_CZZr/S11 (core-shell). Relación M/A = 1/2.

En la Tabla 4.4 se han relacionado los valores de las propiedades metálicas de la función metálica de partida (CZZr) y de los catalizadores bifuncionales con estructura convencional y core-shell. En primer lugar se observa el catalizador bifuncional convencional tiene unos valores de la superficie metálica por g de Cu y de la dispersión, mayores que los de la función metálica, lo que puede atribuirse a la mayor accesibilidad del H<sub>2</sub> a la superficie metálica, por la separación de las partículas merced a la dilución con las de la función ácida. Esta situación no se da en el catalizador core-shell, en el que la calcinación a 400 °C explica el deterioro de las propiedades de la superficie metálica respecto de la función metálica, que

es calcinada a 300 °C, al igual que también para conformar el catalizador convencional.

También se observa que una estabilización por calcinación a 600 °C da lugar a un drástico deterioro de las propiedades metálicas superficiales, que es ligeramente menor para el catalizador core-shell. Esta diferencia en la sinterización del Cu, puede atribuirse a una mejora de la transmisión de calor con la conformación core-shell (Chen y cols., 2013a). Esta hipótesis es acorde con los resultados para los catalizadores core-shell con relación 1/1 (Tabla 4.2) y M/A = 1/2 (Tabla 4.4). Ambos están calcinados a 400 °C, pero la superficie metálica es mayor (33.3  $m_{Cu^2} g_{Cu}^{-1}$ ) en el segundo catalizador, en el que es mayor el espesor de la capsula de función ácida, que en el primero (30.1  $m_{Cu^2} g_{Cu}^{-1}$ ).

**Tabla 4.4.** Superficie metálica y dispersión de Cu de la función metálica y de los catalizadores convencionales y core-shell calcinados a 400 y 600 °C (estabilizados).

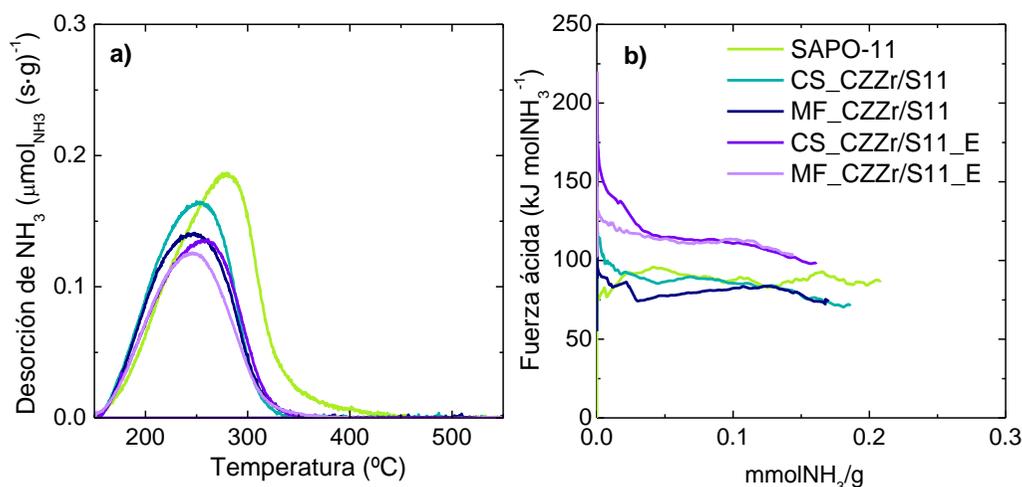
	$m_{Cu^2} g_{Cu}^{-1}$	$m_{Cu^2} g_{cat}^{-1}$	Dispersión (%)
<b>CZZr</b>	40.8	14.4	6.3
<b>MF_CZZr/S11</b>	44.4	5.2	6.8
<b>CS_CZZr/S11</b>	33.3	3.9	5.1
<b>MF_CZZr/S11_E</b>	10.6	1.3	1.6
<b>CS_CZZr/S11_E</b>	11.6	1.4	1.8

En conclusión, las propiedades metálicas del catalizador se ven fuertemente afectadas por la sinterización del Cu en la calcinación del catalizador, viéndose reducida la superficie y dispersión de Cu drásticamente a temperaturas superiores a 400 °C. Ahora bien, es diferente el efecto de la temperatura para los catalizadores con diferente estructura, siendo la estructura core-shell eficaz para atenuar la sinterización.

En la Figura 4.14 se muestran las curvas TPD de  $NH_3$  (Figura 4.14a) y la distribución de fuerza ácida (Figura 4.14b) de la función ácida SAPO-11, de los catalizadores bifuncionales CS\_CZZr/S11 y MF\_CZZr/S11, y de estos tras ser sometidos a un tratamiento de estabilización por calcinación a 600 °C, CS\_CZZr/S11\_E y MF\_CZZr/S11\_E. Tanto la función ácida como los catalizadores analizados muestran un único pico en la curva de TPD de  $NH_3$ , es decir una notable homogeneidad de centros ácidos, mayoritariamente débiles.

Ahora bien, comparando el catalizador bifuncional con estructura core-shell CS\_CZZr/S11, con la función ácida SAPO-11 se observa una disminución de la acidez total de 0.208 a 0.186  $\text{mmol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$  para el catalizador (valores referidos a la masa de SAPO-11), Figura 4.14, así como de la temperatura del máximo de la curva de TPD de  $\text{NH}_3$ , de 287 a 250  $^{\circ}\text{C}$  (Figura 4.14a); y una ligera reducción de la fuerza ácida media de 89 a 85  $\text{kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$  (Figura 4.14b).

En el caso del catalizador con estructura convencional, la disminución de la acidez total es más acusada, y se reduce hasta 0.168  $\text{mmol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$ , aunque se mantiene la fuerza ácida media en valores similares a los del catalizador core-shell, 85  $\text{kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$  al igual que el máximo de la curva de TPD de  $\text{NH}_3$  (250  $^{\circ}\text{C}$ ). Esta diferencia de la acidez total con la del catalizador core-shell puede atribuirse a la mayor accesibilidad del  $\text{NH}_3$  en este.



**Figura 4.14.** Propiedades ácidas, TPD de  $\text{NH}_3$  (a) y fuerza ácida (b) de la función ácida individual (SAPO-11) y de los catalizadores bifuncionales (CS\_CZZr/S11 y MF\_CZZr/S11) y estabilizados (CS\_CZZr/S11\_E y MF\_CZZr/S11\_E). Relación M/A = 1/2.

Asimismo, los catalizadores calcinados a 600  $^{\circ}\text{C}$  (estabilizados) han sufrido una modificación de las propiedades ácidas respecto de sus equivalentes sin estabilizar, con una ligera disminución de la acidez total. Así, el catalizador core-shell estabilizado (CS\_CZZr/S11\_E) presenta una menor acidez total que su homólogo sin estabilizar 0.161  $\text{mmol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$ , frente a 0.186  $\text{mmol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$ , mientras que la temperatura del máximo del pico de desorción de  $\text{NH}_3$  presenta un ligero aumento, de 250 a 257  $^{\circ}\text{C}$ . La alteración más destacada se da en la fuerza ácida media que aumenta de 85 a 118  $\text{kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$ . Este efecto también se observa en el catalizador convencional estabilizado (MF\_CZZr/S11\_E), con una disminución de la acidez total respecto al MF\_CZZr/S11 del 14 % (0.145 frente a 0.168  $\text{mmol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}$ ).

Por otro lado, los resultados de distribución de fuerza ácida determinados por combinación de las medidas calorimétrica y termogravimétrica de la adsorción diferencial de  $\text{NH}_3$  (Figura 4.14b) permiten apreciar un aumento significativo (del 33 %) de la fuerza ácida media como consecuencia de la estabilización, de forma que el catalizador estabilizado tiene una fuerza ácida media de  $113 \text{ kJ mol}_{\text{NH}_3}^{-1}$ . Este efecto no se aprecia en las curvas TPD (Figura 4.14a), porque en cualquier caso se está valorando centros con fuerza ácida muy débil que no se diferencian con esta técnica.

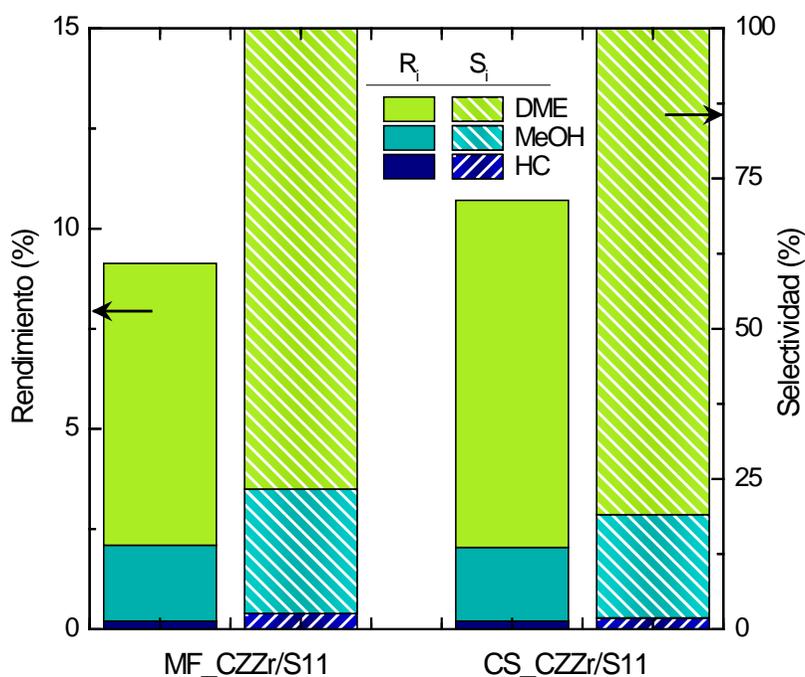
Por tanto, se puede concluir que las propiedades ácidas se ven alteradas tanto por la configuración del catalizador bifuncional, como por el tratamiento de estabilización, siendo más acusado el efecto de este último. Así la estructura del catalizador incide ligeramente en la acidez total, y el tratamiento de estabilización influye en todas las propiedades ácidas, porque reduce la acidez total y aumenta la fuerza ácida media de los centros remanentes.

#### 4.4.2 Efecto de la estructura de los catalizadores en su comportamiento cinético

Se ha comparado el comportamiento cinético de los catalizadores, atendiendo a criterios de conversión de  $\text{CO}_x$ , rendimiento, selectividad de productos y estabilidad. Los ensayos se han llevado a cabo con los catalizadores, MF\_CZZr/S11 y CS\_CZZr/S11, y estabilizados, MF\_CZZr/S11\_E y CS\_CZZr/S11\_E, en las siguientes condiciones:  $275 \text{ }^\circ\text{C}$ , 30 bar,  $7.60 \text{ g h mol}^{-1}$ , y 24 h.

En la Figura 4.15 se muestran los resultados de los rendimientos de productos a tiempo cero para los catalizadores MF\_CZZr/S11 y CS\_CZZr/S11, preparados con la relación óptima M/A = 1/2 y calcinados a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se observa que con el catalizador core-shell son notablemente mejores todos los índices de reacción. Así, la conversión de  $\text{CO}_x$  es un 16 % mayor, y el rendimiento de DME un 23 %. También es ligeramente mayor la selectividad de DME, pasando de un 77 % con el catalizador convencional al 81 % con el catalizador core-shell.

En la Figura 4.16 se muestra la distribución de productos a tiempo cero de los catalizadores con estructura convencional y core-shell estabilizados, por calcinación a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Igualmente, con el catalizador core-shell son mayores los rendimientos de DME y metanol, 3.77 % frente a 3.40 % el rendimiento de DME, y 0.96 % a 0.94 % el rendimiento de metanol. Cabe destacar que la mejora respecto a la disposición convencional de las funciones del catalizador, es menor que para los catalizadores sin estabilizar.



**Figura 4.15.** Comparación del rendimiento y selectividad de productos con el catalizador convencional (MF\_CZZr/S11) y core-shell (CS\_CZZr/S11).

Al comparar la evolución con el tiempo de reacción del rendimiento de DME (Figura 4.17), se observa que el catalizador core-shell (CS\_CZZr/S11) muestra una desactivación a bajos tiempos de reacción ligeramente menos acusada que el convencional (MF\_CZZr/S11). Cabe señalar que los catalizadores calcinados a 600 °C (CS\_CZZr/S11\_E y MF\_CZZr/S11\_E) muestran un comportamiento aún más estable, y similar entre sí, si bien se observa una ligera desactivación con el tiempo de reacción.

Por otro lado, el comportamiento del catalizador core-shell no solo es mejor para la relación M/A óptima de 1/2, sino también para otras relaciones másicas entre las funciones individuales. En la Figura 4.18 se observa una mejora similar en la conversión de CO<sub>x</sub> para valores mayores de la relación M/A (Figura 4.18a), mientras que la mejora en la selectividad de DME (Figura 4.18b) aumenta al aumentar la relación M/A.

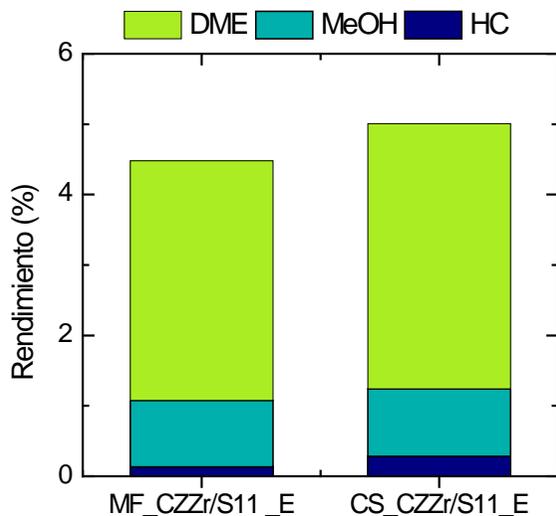


Figura 4.16. Comparación del rendimiento de productos con los catalizadores estabilizados, convencional (MF\_CZZr/S11\_E) y core-shell (CS\_CZZr/S11\_E).

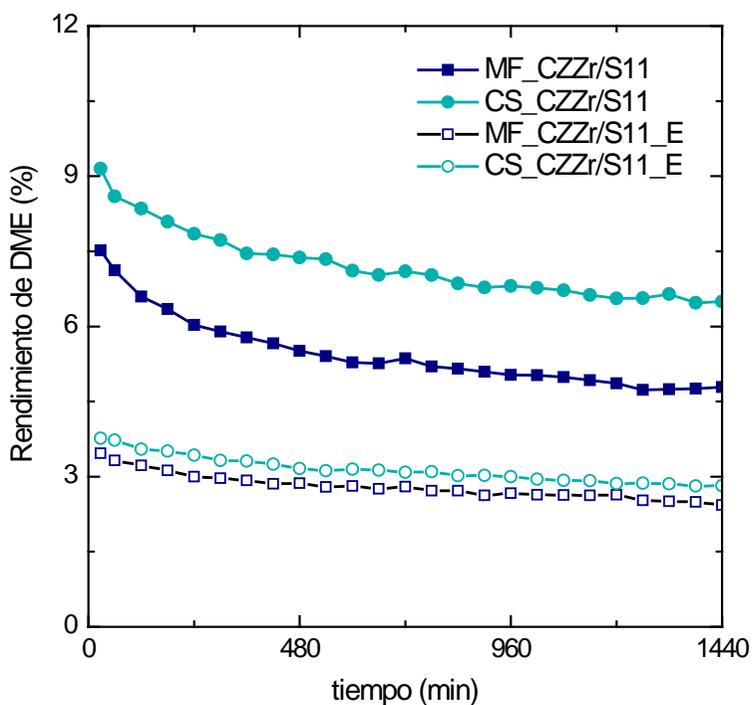
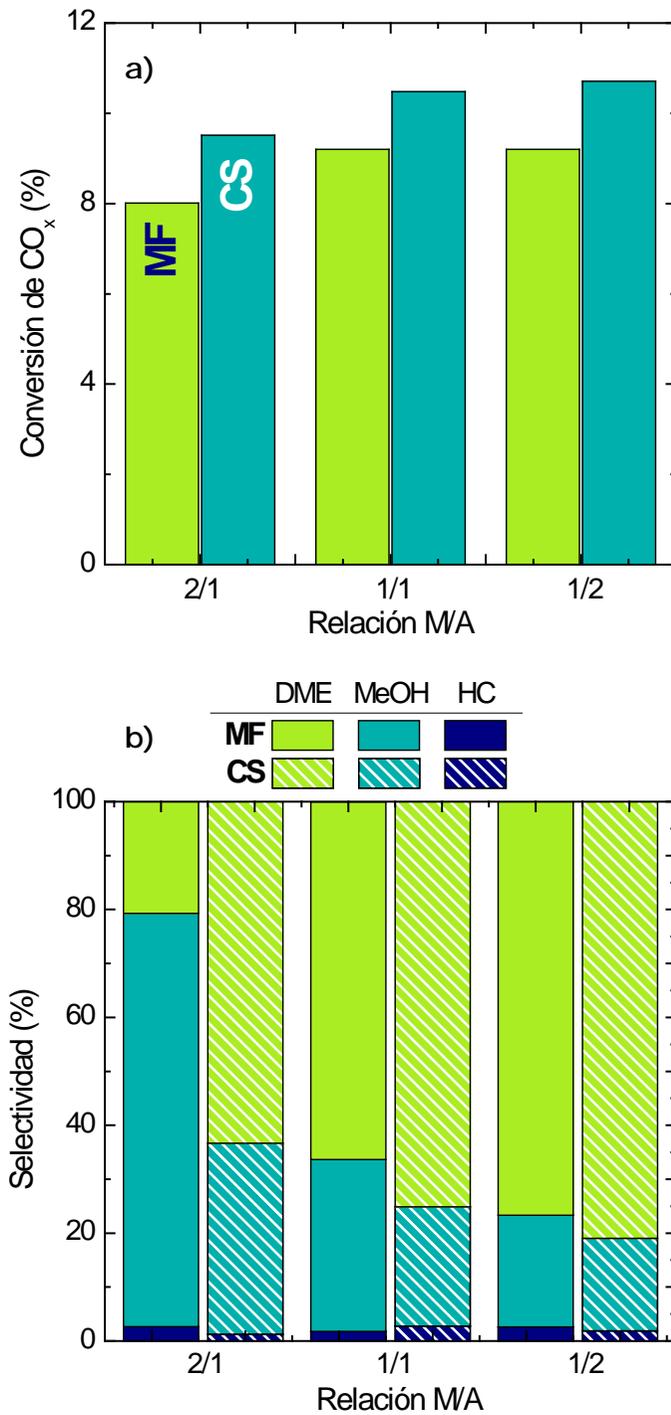


Figura 4.17. Efecto de la conformación del catalizador y de la estabilización en la evolución con el tiempo del rendimiento de DME.



**Figura 4.18.** Comparación de la conversión de CO<sub>x</sub> (a) y selectividad de DME (b) con catalizadores bifuncionales convencionales (MF) y core-shell (CS) preparados con diferente relación M/A.

En virtud de los resultados obtenidos, es evidente que la nueva configuración del catalizador bifuncional con estructura core-shell, en comparación con la habitualmente utilizada con distribución homogénea de las funciones individuales (estructura convencional), permite alcanzar mayores valores de conversión de CO<sub>x</sub>, rendimiento y selectividad de DME. Además, cabe destacar que cuanto menor es la cantidad de función ácida del catalizador, es decir, a mayor relación M/A, más evidente se hace la mejora de la nueva configuración del catalizador en cuanto a selectividad a DME se refiere.

Por tanto, se ha seleccionado la conformación core-shell del catalizador bifuncional (CS\_CZZr/S11), con la relación másica de funciones individuales M/A = 1/2, como la óptima para el estudio de los siguientes apartados de esta Tesis y su equivalente estabilizado (CS\_CZZr/S11\_E) para compararlo con este en el estudio de la regenerabilidad.

### 4.4.3 Discusión

Los resultados de los apartados anteriores ponen de manifiesto que la estructura core-shell de las partículas aporta notables ventajas al comportamiento del catalizador, obteniéndose una mayor conversión, así como mayores valores del rendimiento y selectividad de DME respecto al catalizador con estructura convencional.

Las razones de estas ventajas deben asociarse principalmente al hecho de que con la estructura core-shell se separan las dos reacciones implicadas (síntesis de metanol y deshidratación de este) ubicándolas en el núcleo y en la capsula externa de la partícula. Esta situación genera un medio de reacción favorable a cada una de las reacciones en el entorno de los centros, metálico y ácido, respectivos (Yang y cols., 2010; 2011; Pinkaew y cols., 2013; Phienluphon y cols., 2015). Así, la formación de H<sub>2</sub>O en el exterior de la partícula favorece un transporte al medio de reacción, disminuyendo su incidencia en los centros metálicos, y favoreciendo la adsorción de los reactantes (CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>). Además, habrá presumiblemente un efecto en las velocidades de transferencia de materia de los diferentes componentes del medio de reacción y en la velocidad de transferencia de calor intraparticular, que no podemos determinar en la actualidad, pero que aportan sinergias favorables, a tenor de los resultados.

Asimismo, contribuirán a la diferencia de los resultados las diferencias en las propiedades de cada función, como consecuencia de que los métodos de preparación de cada estructura de partícula son diferentes. El hecho de que la superficie específica sea mayor en el core-shell pone de manifiesto la ventaja de evitar el bloqueo parcial de los mesoporos del SAPO-11 por las partículas de la función metálica. Este y otros factores de esta índole deberán ser estudiados.

Por otro lado, presumiblemente la diferente estructura de la partícula puede tener incidencia en la desactivación del catalizador, lo que se estudia posteriormente en

esta Tesis. Entre otras sinergias posibles, el efecto de temperatura de calcinación en la sinterización del Cu indica que la estructura core-shell es adecuada para atenuar la sinterización. Ahora bien, debe tenerse en cuenta que la desactivación es muy lenta, por la poca capacidad del SAPO-11 para generar coque y porque la valoración de la incidencia de la estructura de la partícula sobre la sinterización del Cu (la otra causa posible de desactivación) requiere experimentos de más larga duración. En cualquier caso, está establecido que la sinterización de los catalizadores metálicos es favorecida por presencia de H<sub>2</sub>O en el medio de reacción, y en este sentido la estructura core-shell es también presumiblemente más adecuada.

## Capítulo

---

# ESTUDIO PARAMÉTRICO

---

*Nuestras virtudes y nuestros defectos son inseparables, como la fuerza y la materia. Cuando se separan, el hombre no existe.*

**Nikola Tesla**



## 5 ESTUDIO PARAMÉTRICO

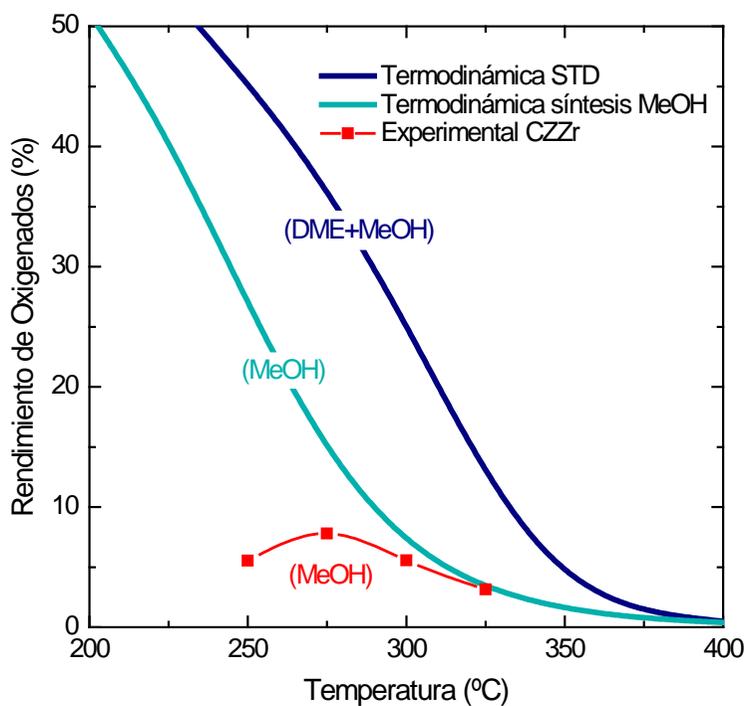
En el Apartado 5.1 se han presentado las consideraciones termodinámicas que se han tenido en cuenta para el posterior estudio paramétrico. Este estudio (Apartados 5.2 – 5.6) ha perseguido determinar el efecto de las condiciones de operación (temperatura, presión, tiempo espacial, relación molar  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  y relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}_x$ ) sobre los índices de reacción (definidos en el Apartado 2.1.4), conversión de  $\text{CO}_x$ , rendimiento y selectividad de DME, metanol e hidrocarburos y valorización de  $\text{CO}_2$ , así como sobre la evolución de dichos índices con el tiempo. Los ensayos se han efectuado empleando el catalizador bifuncional core-shell CS\_CZZr/S11, seleccionado como óptimo en el Capítulo 3. La experimentación se ha realizado en series, en las que se ha modificado la variable a estudiar en cada caso, manteniendo el resto de las variables constantes. Debido al interés de la valorización de  $\text{CO}_2$  (en el que se hace énfasis en esta Tesis) se ha prestado especial interés a este índice.

### 5.1 CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS

Previo al estudio cinético, se ha estudiado la termodinámica del proceso, considerando las reacciones de síntesis de metanol y de DME dentro del intervalo de condiciones a estudiar, las óptimas fijadas para la síntesis de DME en una etapa desde gas de síntesis y con diferentes relaciones  $\text{H}_2/\text{CO}_x$  y  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación (Guangxin y cols., 2006; Moradi y Parvizian, 2011; Azizi y cols., 2014; De Falco y cols., 2016).

En la Figura 5.1 se han representado, a modo de ejemplo, los valores experimentales de rendimiento de metanol obtenidos a diferentes temperaturas junto con el rendimiento correspondiente al equilibrio termodinámico de la síntesis de metanol, y de la síntesis de oxigenados (DME + metanol) en la síntesis de DME en una etapa. De esta manera, se pretende asegurar que en los siguientes apartados se trabaja en régimen cinético. Debe indicarse, que los resultados de la Figura 5.1 evidencian, para la síntesis de metanol a 325 °C, que el rendimiento de metanol es próximo al límite termodinámico en las siguientes condiciones de operación: 30 bar; 2.53  $\text{g}_M \text{ h mol}^{-1}$ ;  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$ , 0.5;  $\text{H}_2/\text{CO}_x$ , 3. Este hecho implica que se deberá prestar especial atención, y trabajar con tiempos espaciales inferiores para obtener datos experimentales adecuados para el modelado cinético.

Por ello, partiendo de la situación más restrictiva en base a la termodinámica para la síntesis de metanol, si bien la síntesis de DME en una etapa tiene menores limitaciones termodinámicas, se ha optado por emplear un tiempo espacial de 5.05  $\text{g h mol}^{-1}$ , equivalente a 1.68  $\text{g}_M \text{ h mol}^{-1}$  (referido a la masa de función metálica), con el fin de asegurar el régimen cinético en los experimentos.



**Figura 5.1.** Evolución con la temperatura del rendimiento de oxigenados experimental en la síntesis de metanol y del rendimiento termodinámico para la síntesis de metanol y del DME en una etapa (STD). Catalizador CZZr, condiciones de operación: 30 bar,  $2.53 \text{ g}_M \text{ h mol}_C^{-1}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ .

## 5.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

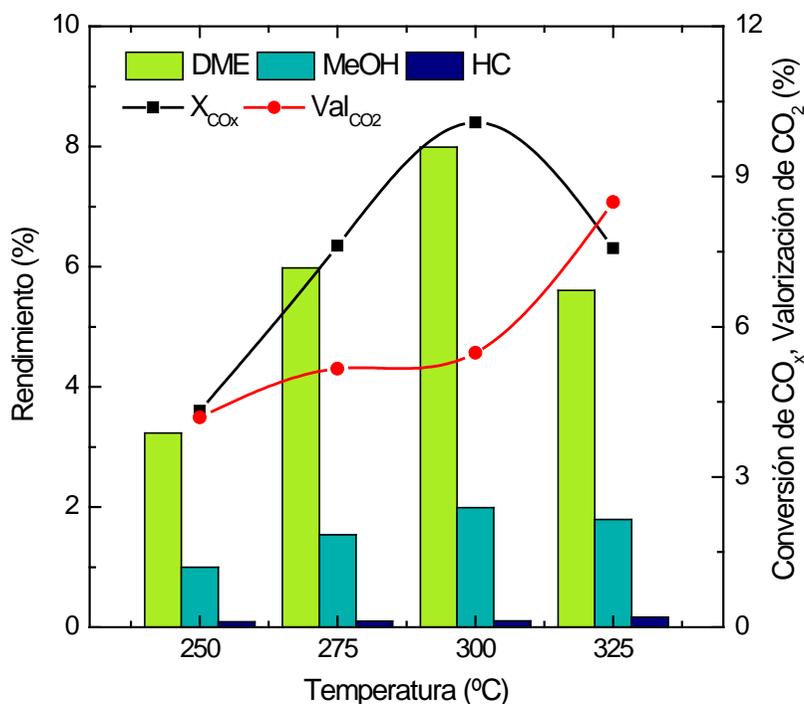
Dado el carácter exotérmico de la reacción global de la síntesis directa de DME, la termodinámica predice que el equilibrio termodinámico está favorecido a bajas temperaturas (Anexo B). Pero además, por encima de 300 °C es notable la desactivación del catalizador por sinterización del Cu. Es por ello que se ha estudiado la actividad del catalizador en el intervalo entre 250 y 325 °C, en el que además el catalizador tiene una notable actividad. El resto de las condiciones de operación se han fijado en: 30 bar, 5.05 g h mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3, 5 h.

En la Figura 5.2 se muestra el efecto de la temperatura de reacción en la conversión de CO<sub>x</sub>, y los rendimientos de DME, MeOH y parafinas a tiempo cero, así como en la valorización promedio de CO<sub>2</sub> durante el tiempo de reacción.

Se observa que el aumento de temperatura da lugar a un aumento de los índices de reacción (conversión de CO<sub>x</sub>, rendimientos de DME y metanol) con los valores máximos de estos índices a 300 °C (X<sub>CO<sub>x</sub></sub> de 10.08 %, R<sub>DME</sub> de 7.99 % y R<sub>MeOH</sub> de 1.99 %), con una valorización de CO<sub>2</sub> del 5.48 %. Así mismo, se observa un aumento constante del índice de valorización media de CO<sub>2</sub> al aumentar la temperatura, alcanzando un valor de 8.49 % a 325 °C, temperatura a la que se obtiene también el máximo rendimiento de parafinas, si bien este valor no supera el 0.17 % en el intervalo de temperatura estudiado.

La presencia de un máximo en el rendimiento de DME es una característica de las reacciones reversibles exotérmicas en las que el aumento de la conversión al aumentar la temperatura está limitado, porque la conversión de equilibrio disminuye. Sin embargo, atendiendo a que los valores del rendimiento de oxigenados en el equilibrio termodinámico (Figura 5.1) son notablemente superiores a los experimentales, puede atribuirse la disminución del rendimiento de DME por encima de 300 °C a la sinterización del Cu en la función metálica. Téngase en cuenta que los resultados de la Figura 5.2 corresponden a un tiempo de reacción necesario para la estabilización del estado oxidación-reducción del catalizador y previsiblemente a 325 °C durante este periodo (en torno a 30 min) la sinterización puede ser importante.

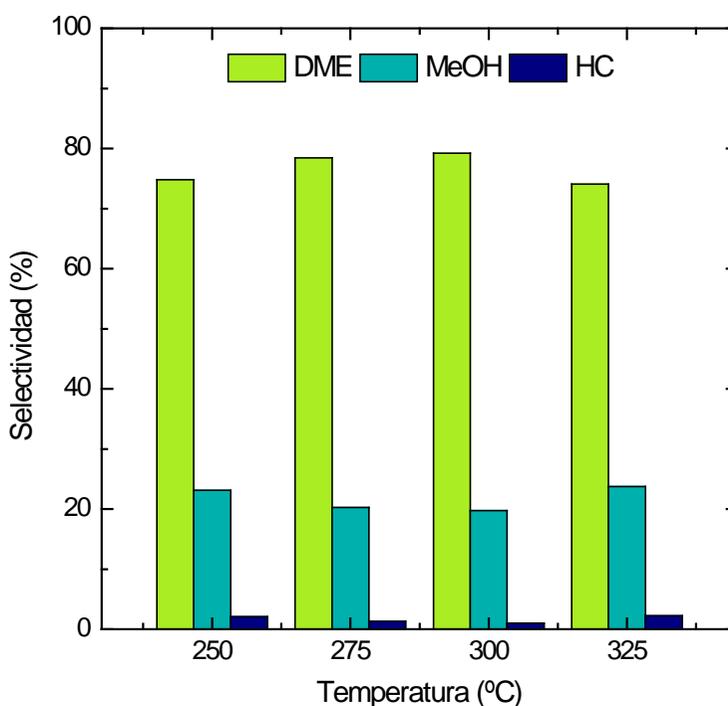
La mejora continuada de la valorización de CO<sub>2</sub> al aumentar la temperatura, se debe al papel clave que juega la reacción WGS inversa, por la que el CO<sub>2</sub> se convierte a CO. Es destacable que resulta más importante este efecto sobre la termodinámica que la previsible sinterización del catalizador, lo que tiene como consecuencia un notable aumento de la valorización de CO<sub>2</sub> al aumentar la temperatura desde 300 hasta 325 °C.



**Figura 5.2.** Efecto de la temperatura en los índices de reacción. Condiciones de reacción: 30 bar,  $5.05 \text{ g h mol}^{-1}$ ,  $CO_2/CO_x = 0.5$ ,  $H_2/CO_x = 3$ .

El efecto de la temperatura de reacción sobre la selectividad de los productos se presenta en la Figura 5.3. Se observa un máximo para la selectividad de DME a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , atribuible a la sinterización del catalizador a mayor temperatura, como se ha comentado. En consecuencia, la selectividad de metanol tiene un mínimo a esta temperatura y la sinterización del catalizador afecta por tanto a la distribución de oxigenados pero no a su rendimiento total.

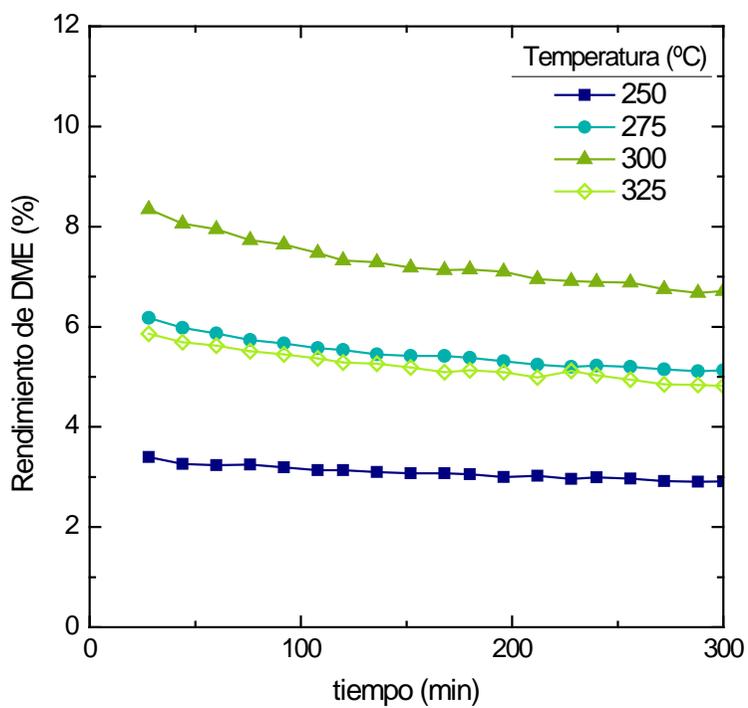
En la Figura 5.4 se presenta el efecto de la temperatura de reacción en la evolución con el tiempo del rendimiento de DME. Se observa que el aumento de la temperatura también influye en la estabilidad del catalizador, la cual es menor al aumentar la temperatura en el intervalo  $250 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo a  $325 \text{ }^\circ\text{C}$  la estabilidad es mayor que a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  y similar a la correspondiente a  $275 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esta estabilidad a  $325 \text{ }^\circ\text{C}$  puede relacionarse con la sinterización del catalizador, de forma que la menor actividad inicial del catalizador tiene como contrapartida favorable una menor desactivación.



**Figura 5.3.** Efecto de la temperatura de reacción en la selectividad de DME, metanol e hidrocarburos. Condiciones de reacción: 30 bar, 5.05 g h mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.

Por otro lado, es destacable que a 325 °C es mayor el rendimiento y selectividad de parafinas, lo que parece indicar que a esta temperatura se favorecen los mecanismos de formación de parafinas, bien mediante mecanismo de pool de hidrocarburos (activado por la función ácida) o por los mecanismos de metanación o Fischer-Tropsch sobre la función metálica.

Además, se ha observado que a 250 °C, solo se forma como subproducto CH<sub>4</sub>, mientras que a 275 y 300 °C se observa la presencia de etano (1.2 % y 8.2 %, respectivamente). A 325 °C se produce un ligero aumento del rendimiento de parafinas con mayor números de carbonos, con el 19.0 % de etano y el 4.3 % de propano. Estos resultados indican que al aumentar la temperatura se favorecen los mecanismos de pool de hidrocarburos y Fischer-Tropsch respecto a la metanación, aunque puede contribuir a este efecto la sinterización de la función metálica.

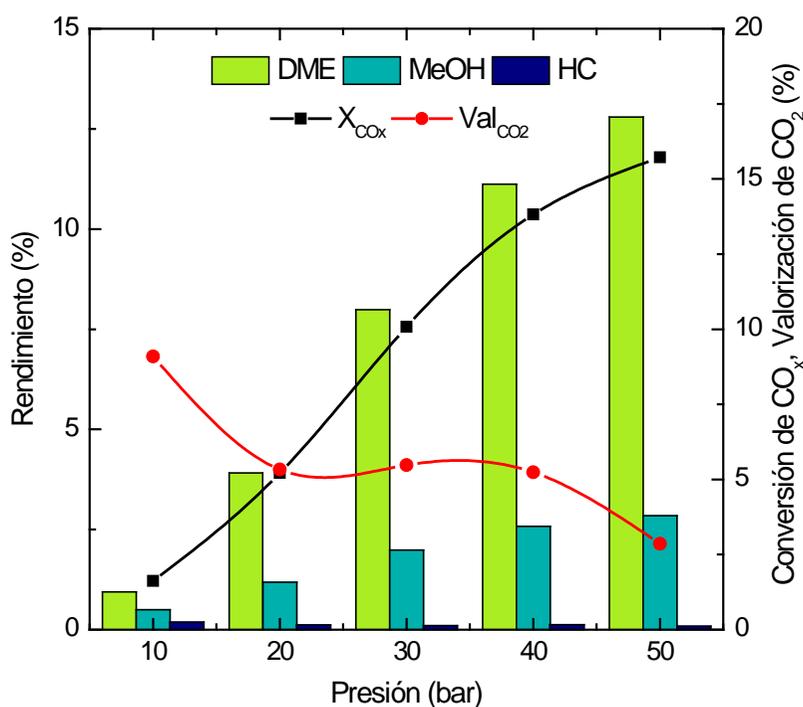


**Figura 5.4.** Efecto de la temperatura de reacción en la evolución con el tiempo del rendimiento de DME. Condiciones de reacción: 30 bar,  $5.05 \text{ g h mol}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ .

### 5.3 EFECTO DE LA PRESIÓN

Se ha estudiado en el intervalo 10 - 50 bar, manteniendo el resto de las condiciones de operación en los siguientes valores: 300 °C (valor óptimo fijado en el Apartado 5.2), 5.05 g h mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3, 5 h.

En la Figura 5.5 se observa que el aumento de la presión da lugar a un aumento prácticamente lineal de la conversión de CO<sub>x</sub>, debido a que la presión tiene un efecto favorable en las reacciones con disminución en el número de moles. Así mismo, los resultados reflejan la elevada capacidad del catalizador utilizado para obtener unos elevados índices de reacción a presiones moderadas.

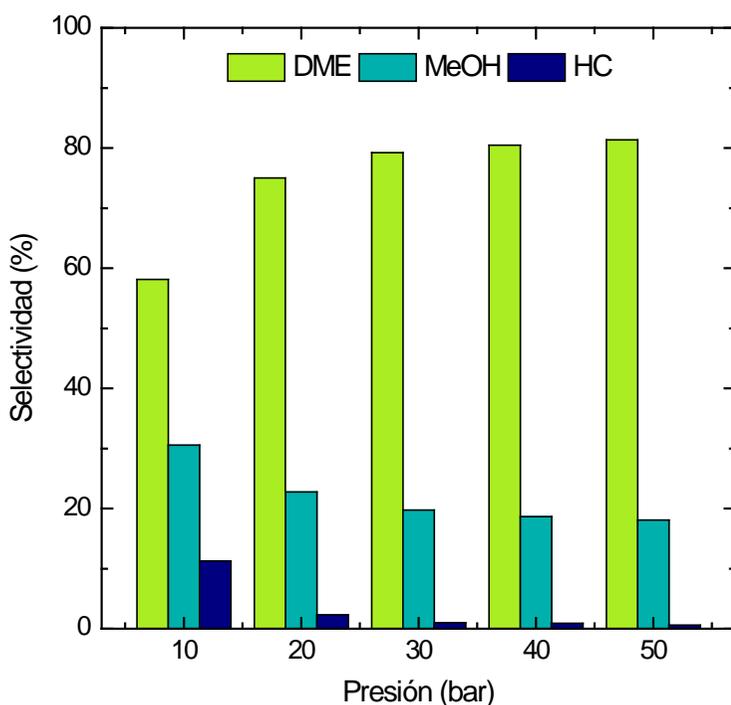


**Figura 5.5.** Efecto de la presión en los índices de reacción. Condiciones de reacción: 300 °C, 5.05 g h mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.

Ahora bien, aunque el aumento de la presión por encima de 40 bar tenga un efecto favorable sobre todos los índices de reacción, se observa que a partir de este valor siguen una tendencia asintótica. Un resultado similar, indicando que la mejora de los índices de reacción no mejora linealmente trabajando a presiones mayores de 40 bar está bien establecida en la bibliografía (Ereña y cols., 2005; Guangxin y cols., 2006; Behrens y cols., 2012; Khoshbin y Haghghi, 2014; Azizi y cols., 2014; Sun y cols., 2014a). El mayor incremento en la conversión de CO<sub>x</sub> (de 5.22 a

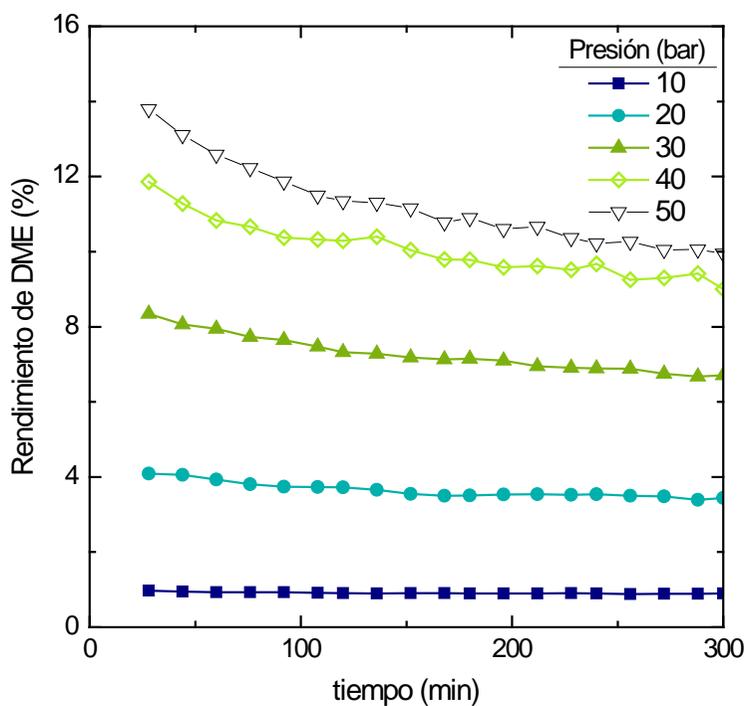
10.08 %) y en el rendimiento de DME (de 3.91 a 7.99 %) se ha observado aumentando la presión de 20 a 30 bar. Del mismo modo se advierte que la valorización de  $\text{CO}_2$  alcanza una cierta estabilidad en el intervalo 20 - 40 bar (5.48 % a 30 bar) y desciende a presiones superiores.

En cuanto a la selectividad del proceso (Figura 5.6), aunque el aumento de la presión aumenta la selectividad de DME, la mejora no es significativa por encima de 30 bar. De igual modo tampoco se observan aumentos notables en la selectividad de metanol, y sí se observa una pequeña reducción en la selectividad de hidrocarburos a 50 bar. Para todo el intervalo de presiones estudiado se observa la presencia mayoritaria de  $\text{CH}_4$  con una ligera pequeña fracción de etano (entre el 2.2 y 11.4 % del total de las parafinas), que aumenta al aumentar la presión.



**Figura 5.6.** Efecto de la presión de reacción en la selectividad de DME, metanol e hidrocarburos. Condiciones de operación: 300 °C, 5.05 g h mol<sup>-1</sup>,  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ .

La importancia de la presión de operación en la estabilidad del catalizador queda patente en la Figura 5.7, con un perfil de evolución con el tiempo del rendimiento de DME prácticamente horizontal en condiciones de operación poco severas (10 bar). Este perfil se va acusando a medida que aumenta la presión, poniendo de manifiesto que la desactivación del catalizador es más rápida.



**Figura 5.7.** Efecto de la presión de reacción en la evolución con el tiempo del rendimiento de DME. Condiciones de operación: 300 °C, 5.05 g h mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.

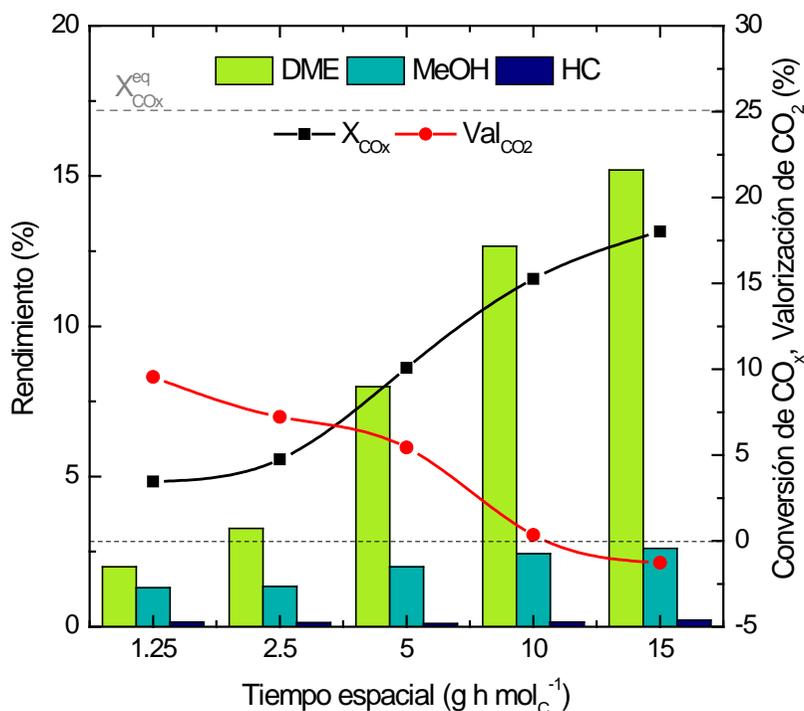
A fin de obtener una respuesta equilibrada entre los índices de reacción, y en especial entre la maximización de la producción de DME y la valorización de CO<sub>2</sub>, objetivos que se observa que son contrapuestos, junto con las limitaciones operacionales de trabajar a elevadas presiones, se puede considerar 30 bar como la presión de operación más adecuada para la realización de los ensayos posteriores.

## 5.4 EFECTO DEL TIEMPO ESPACIAL

El efecto del tiempo espacial se ha estudiado con ensayos entre 1.25 y 15 g h mol<sup>-1</sup>, variando la masa de catalizador, con el resto de las condiciones de reacción en los siguientes valores: 300 °C, 30 bar, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5 y H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3. El estudio del efecto del tiempo espacial se ha limitado hasta 15 g h mol<sup>-1</sup> debido a la proximidad de los valores obtenidos con tiempos espaciales mayores con el límite termodinámico. Así, se opera por debajo del 75 % de la conversión de equilibrio.

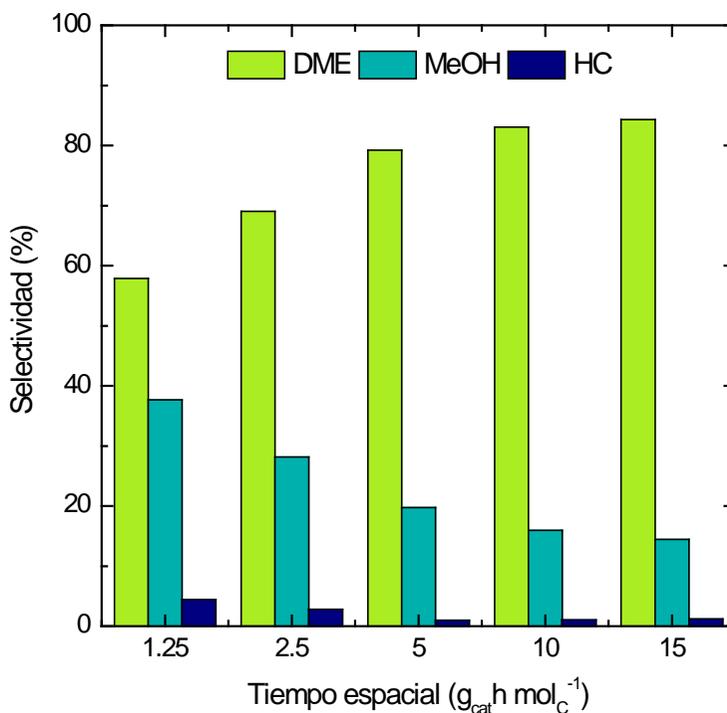
El aumento del tiempo espacial (Figura 5.8) da lugar a un aumento en la conversión de CO<sub>x</sub> y rendimiento de DME, y, en menor medida, del rendimiento de parafinas. Por el contrario, desciende el índice de valorización de CO<sub>2</sub>, llegando a ser negativo para un tiempo espacial de 15 g h mol<sup>-1</sup>, lo que implica, que en estas condiciones hay formación neta de CO<sub>2</sub>.

Cabe señalar que al aumentar el tiempo espacial se observa un aumento en la formación de parafinas de cadena más larga, alcanzándose valores del 16.0 % de etano y 0.3 % de propano respecto al total de las parafinas, para un tiempo espacial de 15 g h mol<sup>-1</sup>.



**Figura 5.8.** Efecto del tiempo espacial en los índices de reacción. Condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.

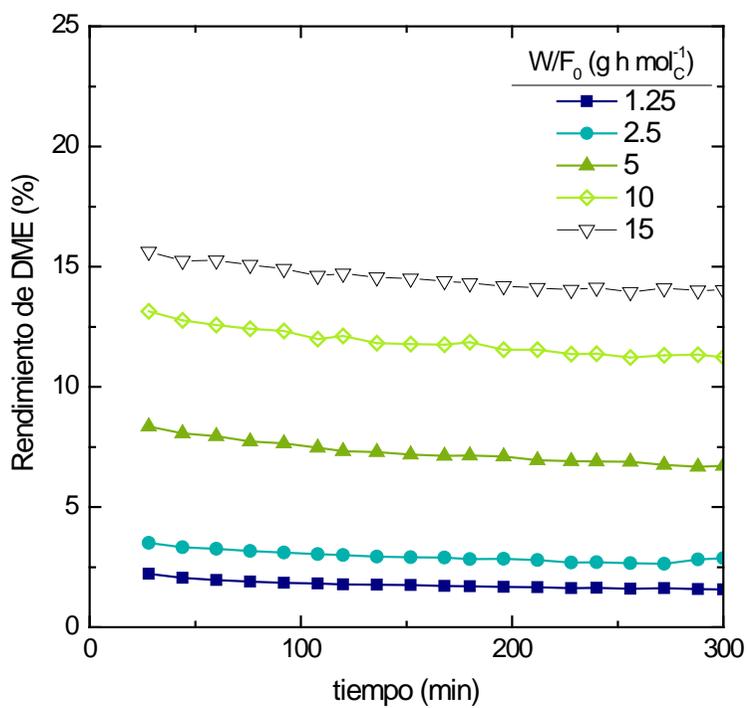
La selectividad de la síntesis de DME (Figura 5.9) se ve favorecida al aumentar el tiempo espacial, alcanzándose valores mayores del 80 % con tiempos espaciales superiores a  $5 \text{ g h mol}^{-1}$ , pero con una tendencia saturante. Por el contrario, tanto la selectividad de metanol como la de parafinas siguen una tendencia inversa a la comentada para el DME. Como consecuencia de ambas tendencias, la selectividad de oxigenados (DME + metanol) aumenta desde el 95.6 % para  $1.25 \text{ g h mol}^{-1}$  hasta el 98.9 % para  $5 \text{ g h mol}^{-1}$ , valor que permanece constante para tiempos espaciales más altos.



**Figura 5.9.** Efecto del tiempo espacial en la selectividad de DME, metanol e hidrocarburos. Condiciones de reacción:  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , 30 bar,  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ .

En cuanto a la estabilidad del catalizador (Figura 5.10), no se observan variaciones importantes en la evolución con el tiempo del rendimiento de DME, poniéndose de manifiesto que la desactivación del catalizador no se ve influenciada significativamente por el tiempo espacial.

La producción de parafinas aumenta ligeramente a tiempos espaciales altos, manteniéndose prácticamente constante con el tiempo de reacción.



**Figura 5.10.** Efecto del tiempo espacial en la evolución con el tiempo del rendimiento de DME. Condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar,  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ .

## 5.5 EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR $\text{CO}_2/\text{CO}_x$

Si bien la valorización de  $\text{CO}_2$  tiene un gran interés medioambiental, sin embargo la viabilidad económica del proceso requiere considerar también el rendimiento de oxigenados. Dado que la concentración de  $\text{CO}_2$  tiene un gran efecto en ambos índices de reacción, pero el efecto es contrapuesto, los resultados tienen una gran importancia para establecer un valor óptimo de la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación, con objeto de conjurar los dos objetivos.

Para evaluar las perspectivas de co-alimentación de  $\text{CO}_2$  con el gas de síntesis, se han realizado dos grupos de ensayos: i) variando el contenido de  $\text{CO}_2$  en la corriente de alimentación ( $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  entre 0 y 1) manteniendo fijas el resto de las condiciones: 300 °C, 30 bar, 5.05 g h mol<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ ; ii) estudiando el efecto de la presión y de la temperatura, con alimentaciones con relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  de 0, 0.5 y 1.

Los resultados del primer grupo de ensayos demuestra que el aumento de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la alimentación desfavorece la producción de DME (Figura 5.11), tal como predice la termodinámica (Anexo B), aunque favorece la valorización de  $\text{CO}_2$ , que es del 5.5 % para una alimentación con relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ . Además, se observa que para relaciones  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  superiores a 0.5 se produce un gran aumento en la valorización de  $\text{CO}_2$ , debido al avance de la reacción WGS inversa.

Para analizar el efecto conjunto de la temperatura y la presión de reacción para alimentaciones con diferente relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$ , en la Figura 5.12, se observa que las dos variables afectan de diferente forma al rendimiento de DME en función del contenido de  $\text{CO}_2$  de la alimentación. Así, en ausencia de  $\text{CO}_2$  (alimentaciones de  $\text{H}_2 + \text{CO}$ ), Figura 5.12a, el aumento del valor de ambas variables favorece el aumento del rendimiento de DME, siendo la presión más influyente.

Para condiciones de alimentación de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  equimolar ( $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ ), Figura 5.12b, la reacción se ve beneficiada de forma casi lineal con la presión, mientras que la evolución con la temperatura del rendimiento de DME muestra un máximo a 300 °C.

Cuando  $\text{CO}_2$  es la única fuente de carbono en la alimentación, las dos variables de operación (temperatura y presión) tienen un efecto contrapuesto y de igual intensidad, siendo ambas tendencias prácticamente lineales. Mientras el aumento de temperatura es claramente contraproducente para la obtención de DME, el aumento de la presión es positivo.

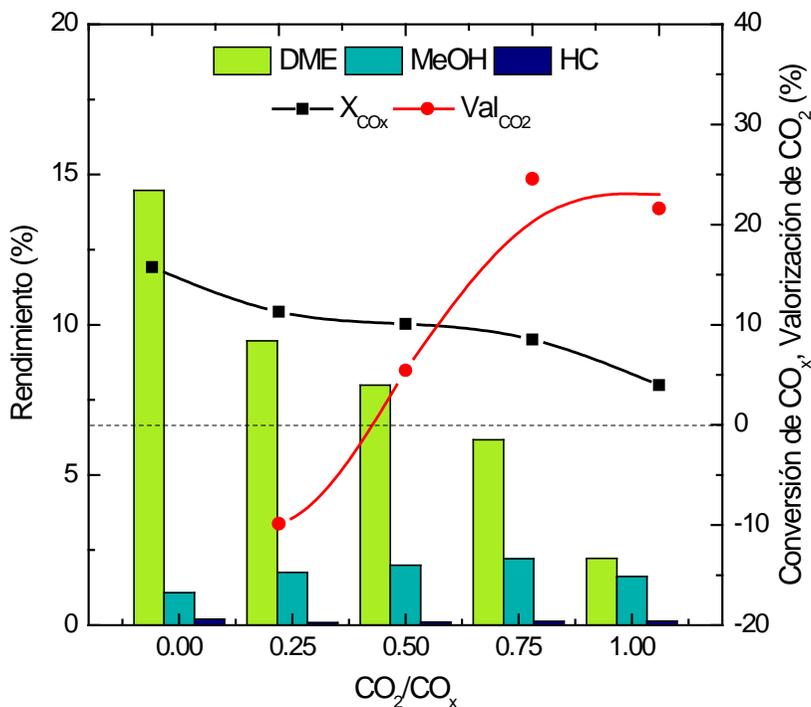


Figura 5.11. Efecto de la relación CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> en la alimentación sobre los índices de reacción. Condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar, 5.05 g h mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.

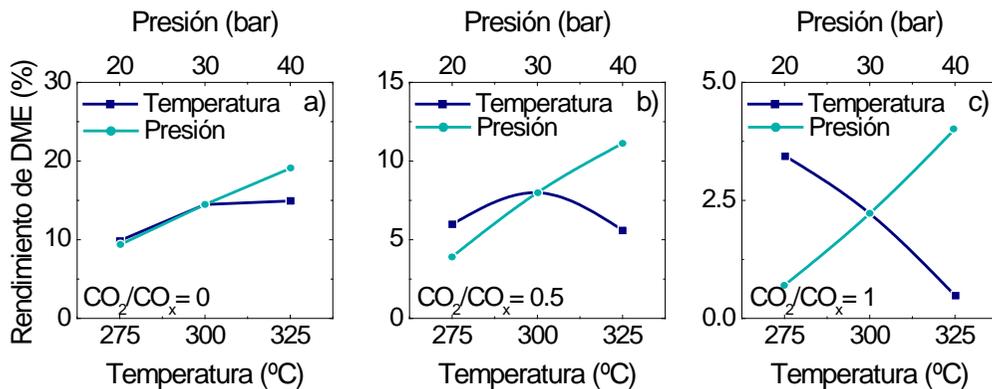


Figura 5.12. Efecto de la presión y temperatura de reacción en el rendimiento de DME, para alimentaciones con relación CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>, 0 (a), 0.5 (b) y 1 (c). Condiciones de reacción: 5.05 g h mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.

Por tanto, el contenido de  $\text{CO}_2$  de la alimentación tiene un efecto muy importante en las condiciones requeridas para maximizar el rendimiento de DME, en especial la temperatura de operación. Para un contenido bajo o medio de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0 - 0.5$ , se requiere una temperatura en torno a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que para una alimentación con elevado contenido de  $\text{CO}_2$  es conveniente  $275\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que está relacionado con la limitación termodinámica de la síntesis de DME, que aumenta al aumentar la concentración de  $\text{CO}_2$  en la alimentación y la temperatura (Anexo B).

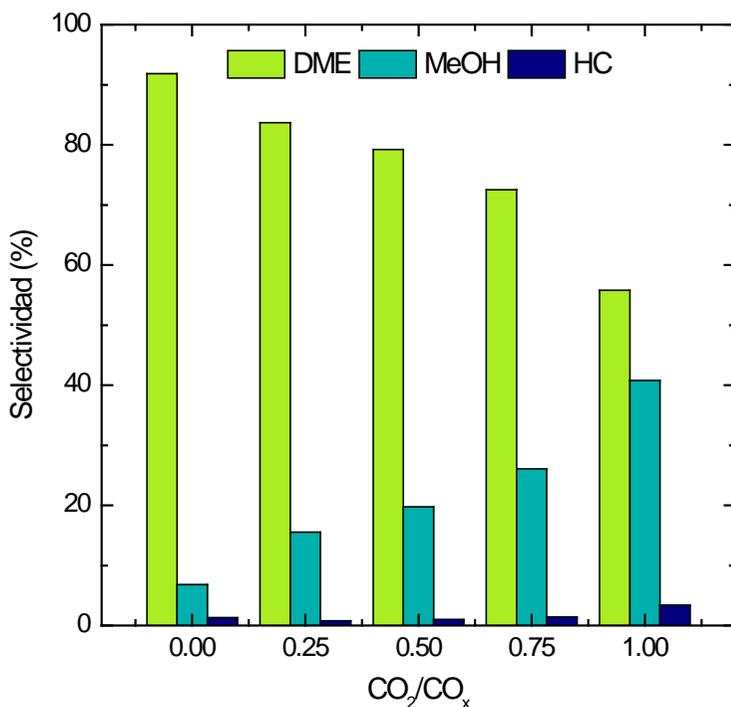
La presión de operación tiene un efecto favorable en la síntesis de DME, para todas las concentraciones de  $\text{CO}_2$  estudiadas, y el rendimiento de DME aumenta de una forma casi lineal al aumentar la presión, siendo el efecto relativo mayor al aumentar la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación.

Aunque la selectividad de oxigenados (DME + metanol) se mantiene prácticamente constante al aumentar la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación (Figura 5.13), la selectividad de DME decrece de forma continua, inversamente a la del metanol. Este hecho es debido a que una mayor concentración de  $\text{CO}_2$  en la alimentación conlleva una mayor presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio de reacción (formada en las reacciones de síntesis de metanol desde  $\text{CO}_2$  y WGS inversa) que se adsorbe en los centros ácidos, reduciendo la capacidad del catalizador para deshidratar el metanol (Jun y cols., 2002). Además, la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  en los centros metálicos, limitará la velocidad de la síntesis de metanol (Dadgar y cols., 2016).

Para estudiar la estabilidad del catalizador, se muestra en la Figura 5.14 el efecto de la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la evolución con el tiempo del rendimiento de DME. Se observa que una mayor relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  conlleva una menor desactivación del catalizador, debido a la mayor presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio de reacción. Está establecido que el  $\text{H}_2\text{O}$  compite por los centros ácidos con los precursores del coque, reduciendo la formación del mismo (Sierra y cols., 2011; Ateka y cols., 2016a; Ateka y cols., 2016b). Para valores de  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  mayores de 0.25, el rendimiento de DME se mantiene prácticamente constante después de 200 min y para la alimentación de  $\text{CO}_2$  puro el catalizador es estable en todo el periodo establecido.

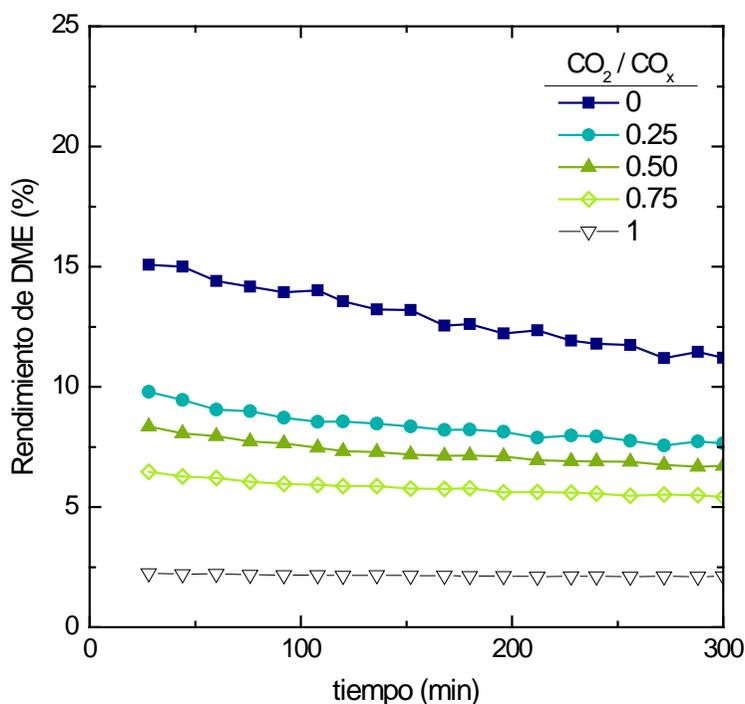
En los resultados anteriormente explicados se ha prestado poca atención a la formación de parafinas, cuyos resultados se muestran en la Figura 5.15. La formación de parafinas tendrá lugar presumiblemente a partir de diferentes mecanismos, desde los oxigenados, por el mecanismo de pool de hidrocarburos sobre los centros ácidos y a partir del  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  por metanación y Fischer-Tropsch en los centros metálicos.

Se observa en la Figura 5.15a que la co-alimentación de  $\text{CO}_2$  tiene un drástico efecto de disminución del rendimiento de parafinas, de forma que no se forma propano y disminuye en mayor medida el rendimiento de etano que el de metano. Es difícil una interpretación de estos resultados, pero atendiendo a la consideración en la bibliografía de que la procedencia de las parafinas en la conversión de gas de síntesis es atribuible a la conversión de los oxigenados en los centros ácidos (mecanismo de pool de hidrocarburos), el mayor contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio al co-alimentar  $\text{CO}_2$  justificaría la atenuación de este mecanismo, cuya existencia, por otro lado, parece ratificarla por la formación de etano y de propano, e incluso de propileno en concentraciones muy pequeñas.

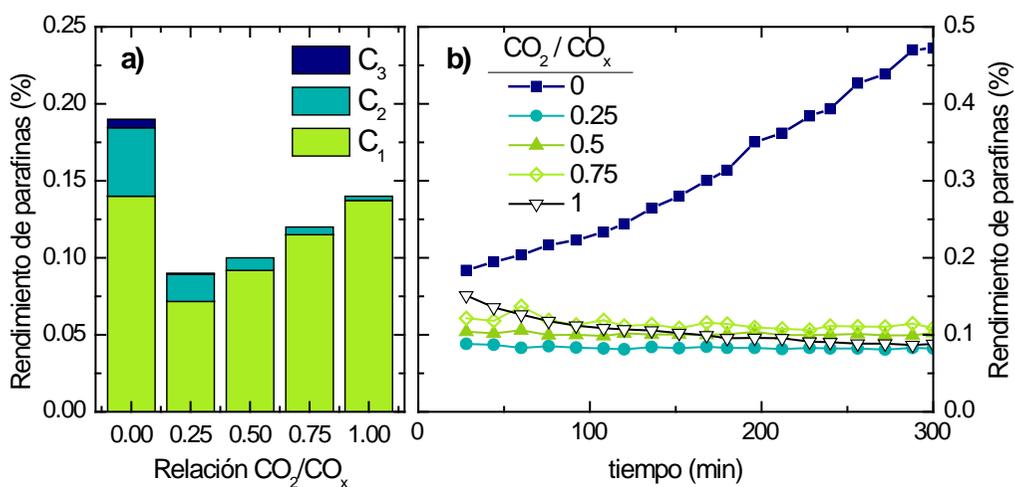


**Figura 5.13.** Efecto de la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la selectividad de DME, metanol e hidrocarburos. Condiciones de reacción:  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 bar,  $5.05\text{ g h mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ .

Por otro lado, al aumentar progresivamente la concentración de  $\text{CO}_2$  parece que se favorecen selectivamente los mecanismos de metanación y Fischer-Tropsch sobre los centros metálicos, respecto a los mecanismos de hidrogenación y WGS inversa, siendo el mecanismo de metanación el más favorecido, a tenor del aumento de rendimiento de  $\text{CH}_4$  al aumentar la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación.



**Figura 5.14.** Efecto de la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación en la evolución con el tiempo del rendimiento de DME. Condiciones de reacción:  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 bar,  $5.05\text{ g h mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ .

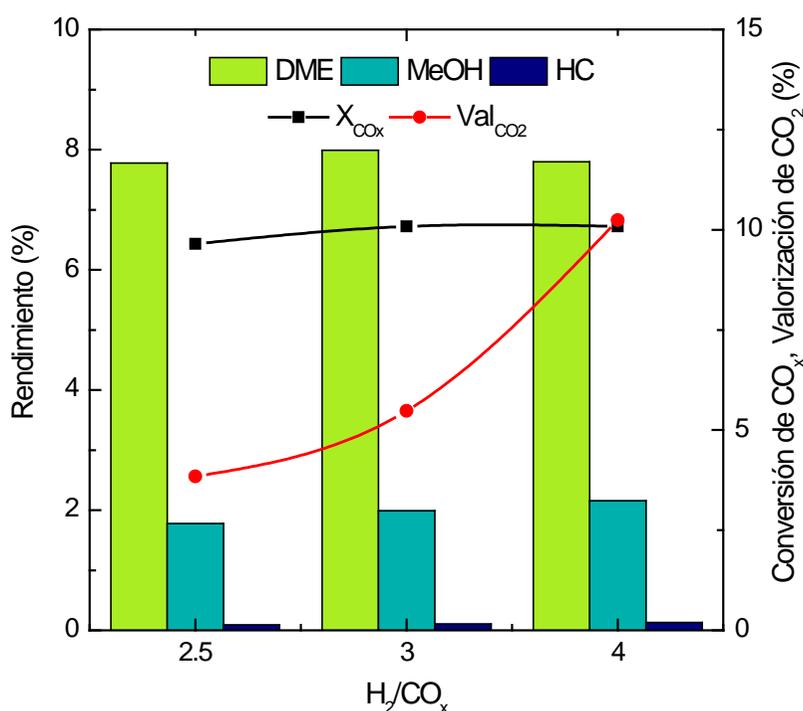


**Figura 5.15.** Efecto de la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación en la distribución a tiempo cero del rendimiento de parafinas (a) y en la evolución con el tiempo del rendimiento de parafinas (b). Condiciones de reacción:  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 bar,  $5.05\text{ g h mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ .

Esta competencia entre mecanismos de formación de oxigenados y parafinas justifica también el aumento con el tiempo de reacción del rendimiento de parafinas para la alimentación de gas de síntesis (Figura 5.15b), de forma que al disminuir la concentración de oxigenados en el medio son progresivamente más importantes los mecanismos de formación de parafinas desde CO y CO<sub>2</sub> (reacciones de metanación y Fischer-Tropsch). Sin embargo, co-alimentando CO<sub>2</sub> estos serán presumiblemente los mecanismos responsables de la formación de parafinas y su avance es constante con el tiempo por la reducida desactivación de los centros metálicos en estas condiciones.

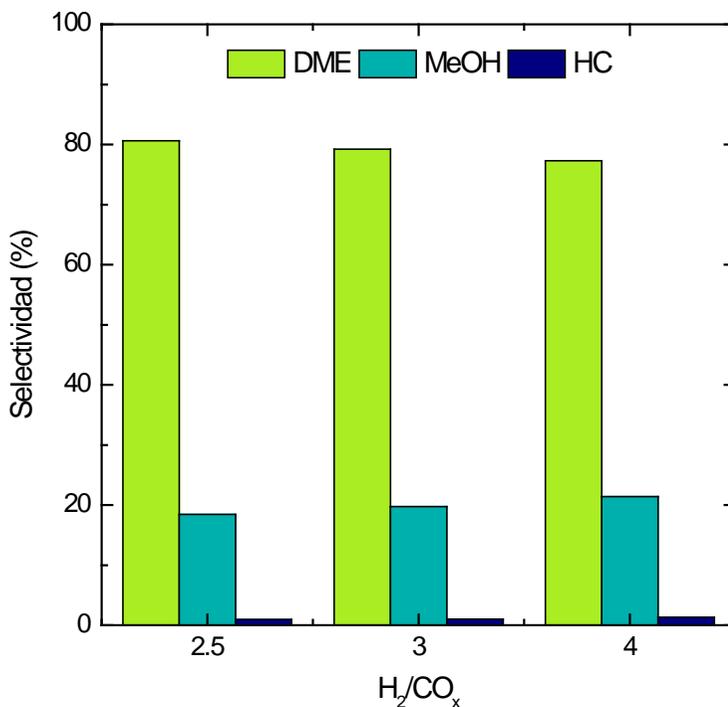
## 5.6 EFECTO DE LA RELACIÓN MOLAR $H_2/CO_x$

Se han considerado diferentes relaciones  $H_2/CO_x$  (2.5, 3 y 4), manteniendo una relación  $CO_2/CO_x$  de 0.5. En la Figura 5.16, se pone de manifiesto como el aumento de la concentración de  $H_2$  en el medio de reacción apenas mejora la conversión de  $CO_x$  y el rendimiento de DME y metanol, con un ligero máximo en  $H_2/CO_x = 3$ . No obstante, se advierte un aumento considerable y continuado del índice de valorización del  $CO_2$ , ya que el aumento de la concentración de  $H_2$  favorece la hidrogenación de  $CO_2$ , así como el avance de la reacción WGS inversa. Este resultado es interesante también por la capacidad de recircular el  $CO$  producido (más reactivo que el  $CO_2$ ), junto con el  $H_2$ , para adecuar la relación  $CO_2/CO_x$ .



**Figura 5.16.** Efecto de la relación  $H_2/CO_x$  en los índices de reacción. Condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar, 5.05 g h mol<sup>-1</sup>,  $CO_2/CO_x = 0.5$ .

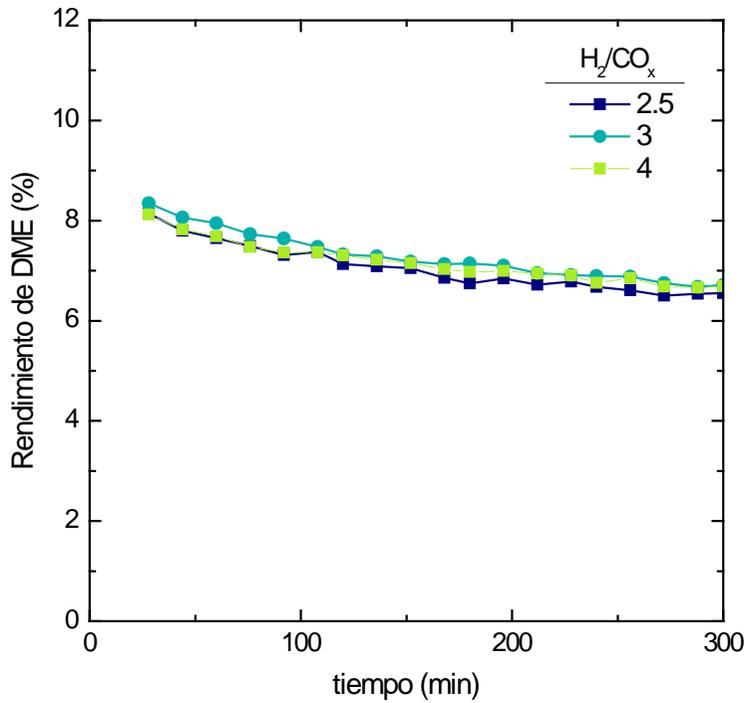
Igualmente, la relación  $H_2/CO_x$  apenas influye en la selectividad (Figura 5.17), con una ligera disminución de la selectividad de DME y el aumento de la selectividad de metanol. Otro aspecto que apenas cambia es la desactivación del catalizador, como se observa en la Figura 5.18, donde los rendimientos de DME para las tres alimentaciones se superponen.



**Figura 5.17.** Efecto de la relación  $H_2/CO_x$  en la alimentación sobre la selectividad de DME, metanol e hidrocarburos. Condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar, 5.05 g h mol $^{-1}$ ,  $CO_2/CO_x = 0.5$ .

Por tanto, atendiendo a los resultados anteriores, una relación  $H_2/CO_x$  mayor de 3 en la alimentación no supone una mejora notable en la producción de DME, si bien favorece la valorización del  $CO_2$  y da lugar a corrientes de salida ricas en CO, el cual sería recirculable.

Por otro lado, una mayor concentración de  $H_2$  aumenta la producción de parafinas, lo que pone de manifiesto el papel de los mecanismos de metanación (el  $CH_4$  es la parafina mayoritaria) y Fischer-Tropsch en la formación de parafinas cuando se co-alimenta  $CO_2$ . Por otro lado, los valores de rendimiento de parafinas se muestran constantes con el tiempo.



**Figura 5.18.** Efecto de la relación  $H_2/CO_x$  en la alimentación en la evolución con el tiempo del rendimiento de DME. Condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar, 5.05 g h mol<sup>-1</sup>,  $CO_2/CO_x = 0.5$ .



---

# DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR

---

*Lo que para unos es comida, para  
otros es amargo veneno.*

**Lucrecio**

*(filósofo romano)*



## 6 DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR

Para la comprensión de la desactivación del catalizador con estructura core-shell se ha partido del conocimiento adquirido en estudios previos del grupo y en nuevos resultados sobre la desactivación de las funciones individuales (metálica y ácida) del catalizador en cada etapa de reacción, así como sobre la desactivación de los catalizadores con estructura convencional de la partícula utilizados en la síntesis directa de DME.

Está bien establecido que la desactivación del catalizador bifuncional en la síntesis de DME tiene dos causas, cuya importancia relativa depende del catalizador y de las condiciones de reacción: i) la sinterización del Cu de la función metálica (Sun y cols., 1999; Ordonsky y cols., 2014; Fichtl y cols., 2015), y; ii) la deposición de coque en las dos funciones (Aguayo y cols., 2005a; Gayubo y cols., 2014; Chen y cols., 2015). Cabe señalar que la interdependencia de los mecanismos de las dos rutas dificulta la comprensión del complejo fenómeno conjunto (Zhang y cols., 2012).

El objetivo de este capítulo ha sido establecer un mecanismo de la desactivación del catalizador, distinguiendo las dos causas de la desactivación. Para ello se han estudiado secuencialmente las siguientes facetas: En primer lugar, se ha puesto en valor la trascendencia de la desactivación, con experimentos de mayor duración que los comentados en los apartados anteriores (Apartado 6.1), y determinando el deterioro de las propiedades del catalizador (Apartado 6.2.). En el Apartado 6.3 se ha prestado atención a la deposición de coque, estudiando su contenido y su ubicación en las funciones del catalizador. Esta ubicación en la partícula del catalizador core-shell y la diferencia con la ubicación en el catalizador con estructura convencional, son importantes para comprender la menor desactivación con la estructura core-shell. Además, la evolución con el tiempo del coque en las diferentes funciones del catalizador es clave para establecer un mecanismo de desactivación (Apartado 6.4).

Por otro lado, la viabilidad del uso de un nuevo catalizador como el core-shell propuesto, está condicionada por su regenerabilidad, por lo que debe considerarse que la desactivación por coque es reversible, dado que el coque se elimina por combustión, mientras que la sinterización es prácticamente irreversible, por la dificultad de establecer un protocolo para reestructurar la función metálica sinterizada. Esta regenerabilidad se ha abordado de un modo práctico en el Apartado 6.5, con objeto de determinar las condiciones de regeneración (por combustión del coque) y el tratamiento de equilibrado previo del catalizador, que permitan la reproducibilidad de los resultados en experimentos de ciclos de reacción-regeneración, con el menor menoscabo de la actividad del catalizador.

## 6.1 ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

Se amplía aquí el conocimiento de la estabilidad del catalizador CS\_CZZr/S11 con experimentos de mayor duración (48 h) que los correspondientes a los apartados anteriores. Se ha prestado atención al efecto de dos factores que tienen una notable incidencia en la estabilidad, como son, la concentración de  $\text{CO}_2$  en la alimentación, cuya incidencia se ha comentado en el Apartado 5.5, y la estabilización previa del catalizador (mediante calcinación a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , como se ha descrito en el Apartado 2.2.3.3). En los experimentos se han mantenido constantes las siguientes condiciones:  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 bar,  $5.05\text{ g h mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ .

En la Figura 6.1, en la que se muestra la evolución con el tiempo de los rendimientos de DME, metanol y parafinas, se observa el efecto de atenuación de la desactivación al co-alimentar  $\text{CO}_2$ . Así, al aumentar la concentración de  $\text{CO}_2$  en la alimentación se atenúa la disminución del rendimiento de metanol y de DME y el aumento del rendimiento de parafinas (aunque este rendimiento es muy pequeño).

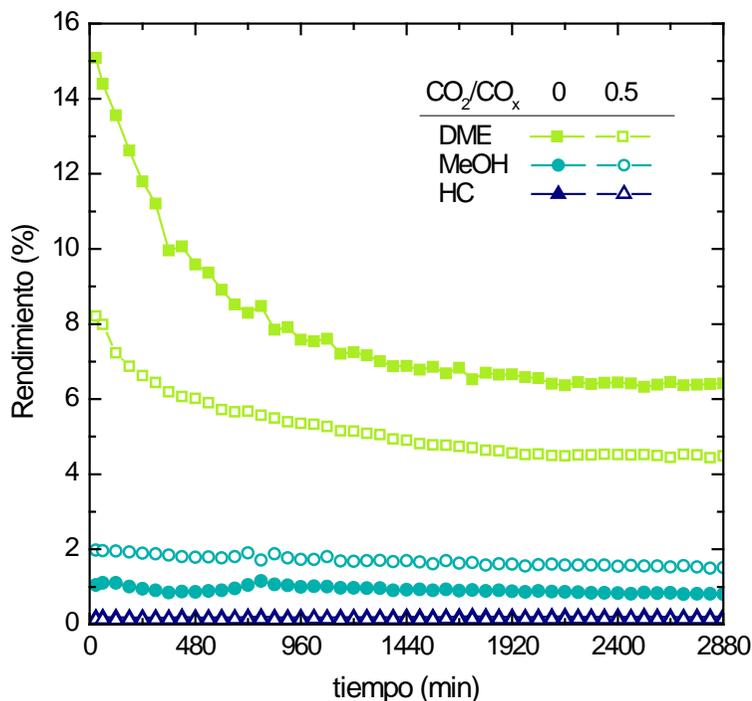
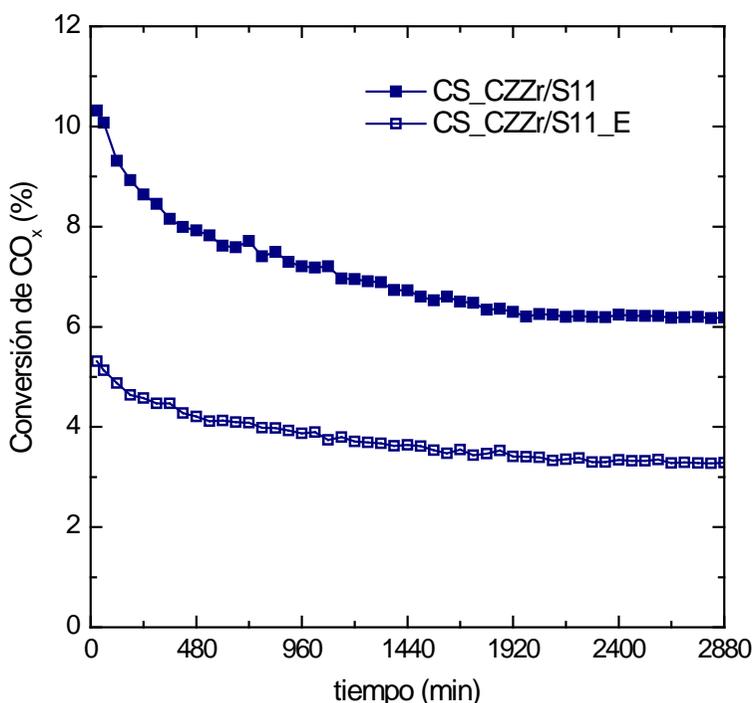


Figura 6.1. Efecto de la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación sobre la evolución con el tiempo del rendimiento de productos.

Este efecto de la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  puede atribuirse a la mayor concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio de reacción, que al competir con los reactantes en su adsorción en los centros metálicos y ácidos del catalizador, disminuye la velocidad de las reacciones de hidrogenación de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ , y de deshidratación del metanol, contribuyendo a disminuir el rendimiento inicial de DME, pero atenuando también las velocidades de las reacciones secundarias paralelas de formación de parafinas y coque desde los reactantes (metanación, Fischer-Tropsch, pool de hidrocarburos) (Bjørger y cols., 2007; Ilias y Bhan, 2013). Ahora bien, debe considerarse que el aumento del contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio favorece la sinterización de  $\text{Cu}$  (Fichtl y cols., 2015).

En la Figura 6.2 (cuyos resultados corresponden a la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$  en la alimentación) se observa que si bien el catalizador tratado térmicamente (CS\_CZZr/S11\_E) es menos activo, es también más estable, con una conversión de  $\text{CO}_x$  que permanece prácticamente constante tras 30 h de reacción, indicando que los mecanismos de desactivación del catalizador alcanzan bien un valor límite (la sinterización del  $\text{Cu}$ ) o un estado de pseudo-equilibrio (la deposición del coque).



**Figura 6.2.** Efecto del tratamiento de estabilización del catalizador (catalizador CS\_CZZr/S11\_E) en la evolución con el tiempo de reacción de la conversión de  $\text{CO}_x$ .

Esta diferencia de la estabilidad es consecuencia de las diferentes propiedades del catalizador tras la estabilización térmica. Como se ha explicado en el Apartado 4.3.1, como consecuencia de esta sinterización controlada, el catalizador pierde el 18 % de su superficie metálica y además, el 35 % de superficie específica BET y el 20 % de volumen de microporos.

## 6.2 DETERIORO DE LAS PROPIEDADES DEL CATALIZADOR

La desactivación del catalizador es consecuencia directa del deterioro de las propiedades que condicionan su actividad, por lo que en aras de explicar la desactivación, resulta interesante constatar este deterioro. Las técnicas de análisis de las propiedades físicas y metálicas del catalizador CS\_CZr/S11 desactivado se han descrito en los Apartados 2.3.1 y 2.3.3, respectivamente. Estas técnicas de análisis ex situ de los catalizadores desactivados tienen las limitaciones inherentes al hecho de que se aplican en diferentes condiciones a las de reacción.

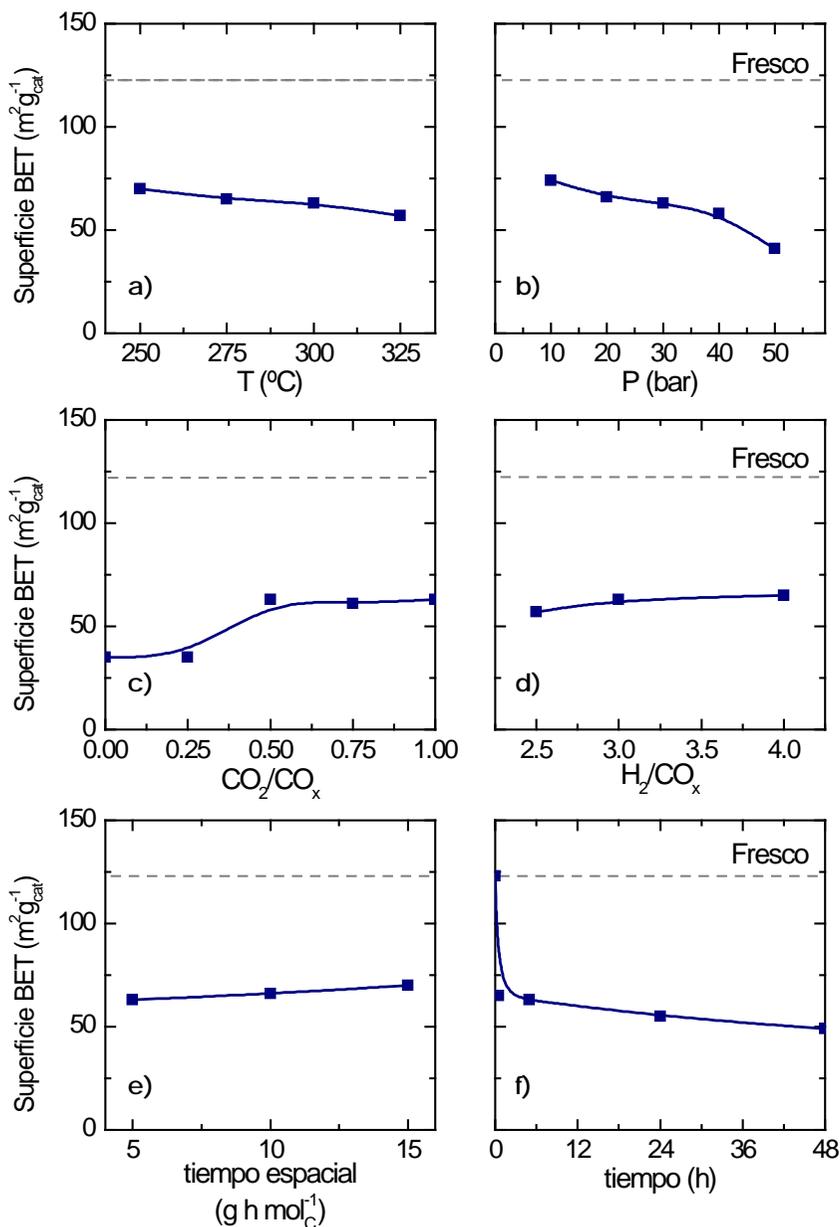
### 6.2.1 Deterioro de las propiedades físicas

En la Figura 6.3 se muestra el efecto de cada una de las condiciones de reacción sobre la superficie BET del catalizador desactivado. Si bien la sinterización puede contribuir al deterioro de esta propiedad, debe esperarse que este deterioro sea consecuencia principalmente del bloqueo parcial de los microporos y mesoporos del catalizador (presentes en mayor medida en la función ácida SAPO-11) por la deposición de coque. Se observa que el aumento de la temperatura (Figura 6.3a) y de la presión (Figura 6.3b) favorece el bloqueo de los poros, como consecuencia de la mayor deposición de coque. El aumento de las relaciones  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  (Figura 6.3c) y  $\text{H}_2/\text{CO}_x$  (Figura 6.3d) en la alimentación tiene el efecto favorable contrario, al atenuar la deposición de coque.

Por otro lado, el aumento del tiempo espacial (y en consecuencia del avance de la reacción) (Figura 6.3e), atenúa el deterioro de la estructura porosa, lo que es acorde con que los mecanismos de formación de coque tengan como principales precursores a los reactantes ( $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ), cuya concentración en el medio disminuye al aumentar el tiempo espacial, y también a que es mayor la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  producto, cuya presencia atenúa la formación de coque.

Los resultados comentados corresponden a catalizadores desactivados en experimentos de 5 h, y aunque no corresponden al valor de la superficie específica BET en las condiciones de reacción, si dan una información cualitativa de la incidencia de las propiedades en la estructura porosa. La diferencia entre la realidad del proceso y los resultados del análisis se pone de manifiesto al valorar los resultados del efecto de tiempo de reacción (Figura 6.3f). Si bien se observa que la superficie específica disminuye prácticamente a la mitad en 30 min, sin embargo ese resultado no es relacionable directamente con la disminución del rendimiento de productos, la cual es más lenta y tiene una tendencia con el tiempo más acorde con la que presenta la superficie específica después de la primera media hora de reacción. Esta aparente discrepancia entre causa y efecto es consecuencia de la diferente capacidad del coque para bloquear los microporos y mesoporos en las condiciones del análisis de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y en las condiciones de reacción. En la reacción, el coque tiene una cierta capacidad para fluir en la estructura porosa y por tanto menor capacidad de bloqueo de los

poros que la que se valora a la temperatura del  $N_2$  líquido, en la que todos los componentes del coque son sólidos.



**Figura 6.3.** Efecto en el deterioro de la superficie específica BET del catalizador de la temperatura de reacción (a), presión (b), relación  $CO_2/CO_x$  en la alimentación (c), relación  $H_2/CO_x$  (d), tiempo espacial (e) y tiempo de reacción (f).

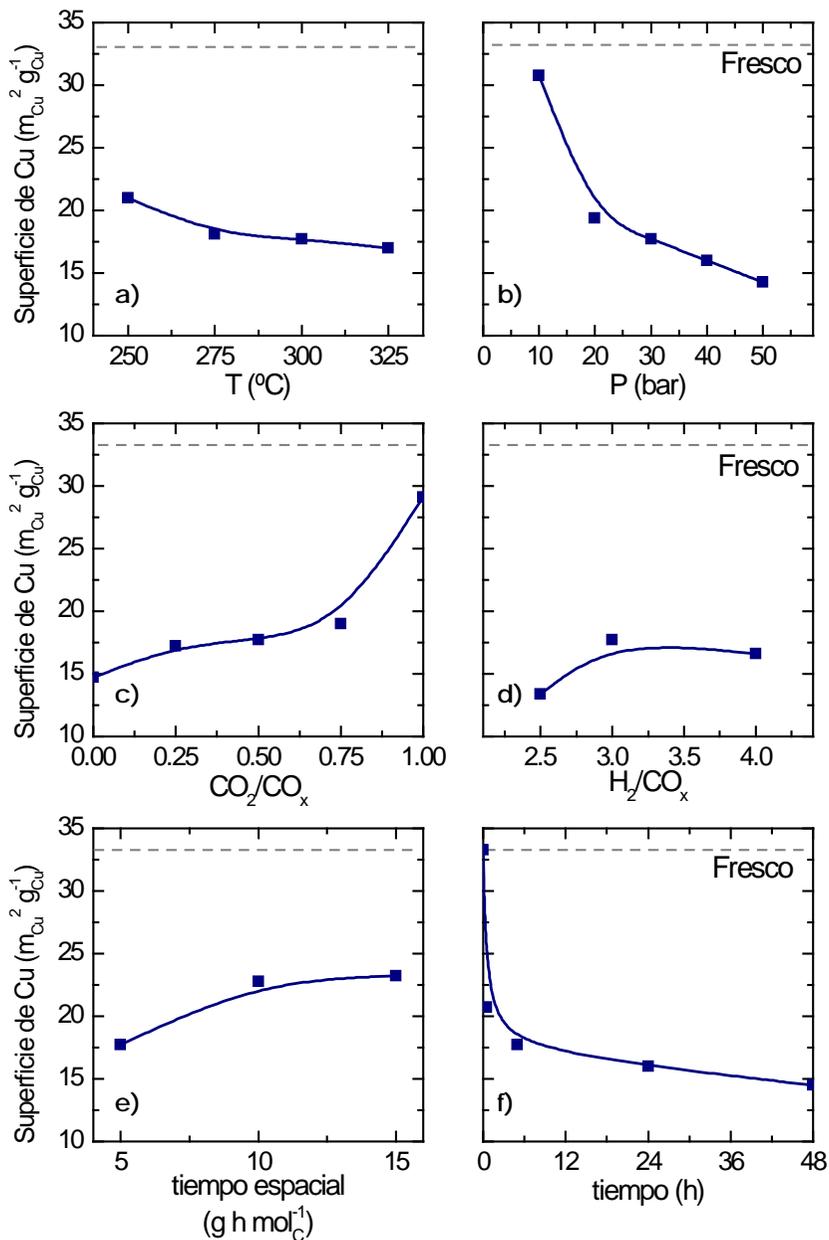
Por otro lado, cabe señalar que Ateka (2014), para catalizadores con estructura convencional, observó similares tendencias del efecto de las condiciones de operación en el deterioro de la estructura porosa.

## 6.2.2 Deterioro de las propiedades metálicas

El análisis de las propiedades metálicas de los catalizadores desactivados se ha realizado mediante quimisorción selectiva de  $N_2O$ , siguiendo la misma metodología que para los catalizadores frescos, la cual se ha descrito en el Apartado 2.3.3. En la Figura 6.4 se muestra el efecto de cada una de las condiciones de reacción en la superficie metálica del catalizador utilizado. El deterioro de esta propiedad es un índice de la disminución de la actividad de la función metálica, debido a que cuantifica la capacidad de adsorción de los reactantes. Esta capacidad disminuye como consecuencia de la sinterización y del bloqueo parcial de los centros metálicos por coque. Sin embargo, también debe entenderse la información como cualitativa, porque el bloqueo de los centros metálicos por coque será diferente en las condiciones de reacción y de análisis, por el diferente estado físico del coque.

El aumento de la temperatura de reacción (Figura 6.4a) y de la presión (Figura 6.4b) favorece la disminución de la superficie metálica. Es destacable el efecto de la presión, mayor que el observado para la superficie específica (Figura 6.3b) y que parece indicar una mayor incidencia en la superficie activa de la función metálica que en la superficie de la función ácida. Además, dado que este efecto de la presión es mayor que el de la temperatura, no puede atribuirse a la sinterización sino a la deposición de coque, la cual parece que afecta en mayor medida a la función metálica.

Por otro lado, el aumento de la relación  $CO_2/CO_x$  en la alimentación (Figura 6.4c), de la relación  $H_2/CO_x$ , (Figura 6.4d) y del tiempo espacial (Figura 6.4e), favorecen la atenuación del deterioro de la superficie metálica. El efecto de la relación  $H_2/CO_x$  puede asociarse *a priori* con la atenuación tanto de la sinterización como de la deposición por coque, pero el de las otras variables debe relacionarse con el contenido de coque, porque la mayor concentración de  $H_2O$  en el medio al aumentar la relación  $CO_2/CO_x$  y el tiempo espacial, solo podría conducir a una más rápida sinterización. Si bien también el aumento de la relación  $H_2/CO_x$  contribuirá directamente a una menor deposición de coque, al aumentar la concentración de  $H_2$  en el medio de reacción y dado el papel del  $H_2$  para limitar las reacciones de evolución del coque, sin embargo, parece que la principal causa de atenuación del coque es el aumento de la formación de  $H_2O$ , a tenor del acusado efecto de la relación  $CO_2/CO_x$ , de forma que para la alimentación de  $CO_2$  puro, el catalizador solo tiene una pequeña disminución de superficie metálica respecto al catalizador fresco. Ahora bien, estos resultados deben interpretarse con la consideración antes comentada, de que están enmascarados por la mayor incidencia de la presencia de coque en el análisis respecto a su incidencia real en las condiciones de reacción.



**Figura 6.4.** Efecto en el deterioro de la superficie metálica del catalizador de la temperatura de reacción (a), presión (b), relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación (c), relación  $\text{H}_2/\text{CO}_x$  (d), tiempo espacial (e) y tiempo de reacción (f).

---

Por otro lado, el efecto del tiempo de reacción (Figura 6.4f) será consecuencia de la progresiva sinterización y deposición de coque, pero la rápida disminución de la superficie metálica en la primera media hora, da a entender que el deterioro de la superficie metálica es consecuencia principalmente del papel del coque, el cual como se ha dicho es medido en condiciones diferentes a las de reacción, lo que justifica que la disminución de la superficie metálica sea más rápida que la disminución de la conversión de  $\text{CO}_x$  y rendimiento de productos (Apartado 6.1).

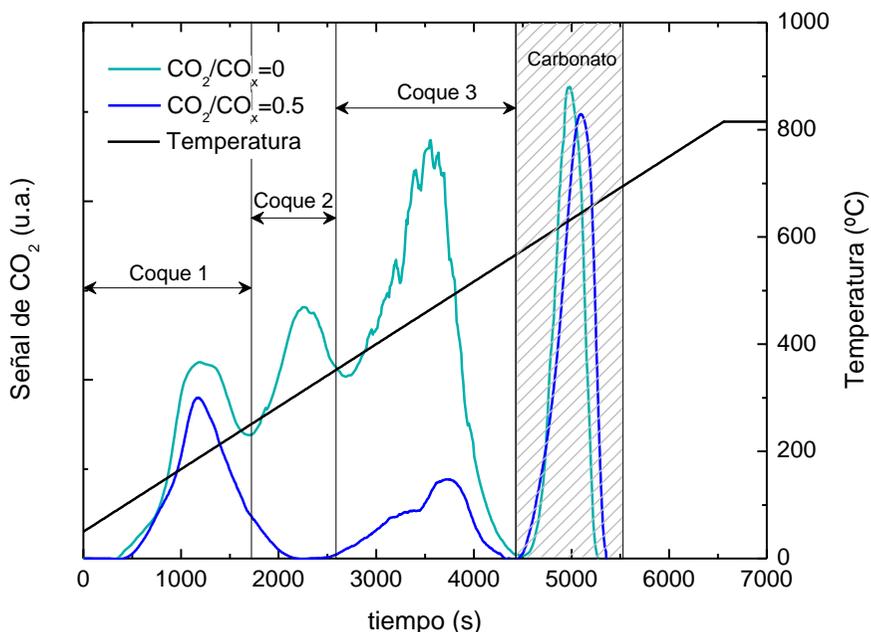
## 6.3 CONTENIDO Y CARACTERÍSTICAS DEL COQUE DEPOSITADO

Se han estudiado, el contenido total, la tipología, la naturaleza y la ubicación del coque en el catalizador bifuncional, empleado las metodologías descritas en el Apartado 2.3.5. Además del interés de los resultados para comprender el mecanismo de desactivación por coque, el análisis del coque del catalizador con estructura core-shell tiene el interés adicional de comparar la formación de coque con la correspondiente al catalizador bifuncional con estructura convencional. Así, se puede identificar el coque en cada función o región en la partícula y determinar el correspondiente mecanismo de formación del coque.

### 6.3.1 Contenido y tipos de coque

El análisis TPO es adecuado para determinar el contenido de coque (en base al  $\text{CO}_2$  desprendido en la combustión), así como sus características y ubicación en el catalizador, en base a la temperatura de los picos de combustión, y a las características de estos picos. En la Figura 6.5 se muestran dos curvas TPO correspondientes a la combustión del coque sobre el catalizador desactivado en experimentos con dos valores de la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación (0 y 0.5). El resto de condiciones de reacción han sido: 300 °C, 30 bar, 5 g h mol<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ , 5 h. Se han elegido como ejemplo los resultados para estas dos relaciones  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$ , porque corresponden a dos niveles diferentes de deposición de coque y por tanto a dos niveles de desactivación diferentes. Por otro lado, la secuencia de temperatura del análisis termogravimétrico ha continuado hasta 815 °C, lo que permite determinar además de la combustión del coque (completada a 600 °C), la descomposición del carbonato cálcico remanente de la preparación del catalizador (que no guarda relación, ni tiene interés para evaluar la desactivación).

La curva TPO para el catalizador desactivado co-alimentando  $\text{CO}_2$  tiene dos picos bien definidos, con máximos a 200 °C y 470 °C y correspondientes a dos fracciones del coque (coque 1 y 3) que queman a diferente temperatura. La existencia de dos picos únicamente, es una característica de las curvas TPO para los catalizadores desactivados en experimentos co-alimentando  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, sin co-alimentar  $\text{CO}_2$ , la curva TPO tiene otro pico, también bien definido (si bien no separado de los otros), con máximo a 300 °C, correspondiente a otra fracción del coque (coque 2).



**Figura 6.5.** Ejemplo de curvas TPO de combustión del coque depositado sobre un catalizador utilizado en experimentos sin CO<sub>2</sub> en la alimentación ( $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0$ ) y co-alimentando CO<sub>2</sub> ( $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ ).

La baja temperatura de combustión del coque 1 debe atribuirse a que su combustión es catalizada por la función metálica del catalizador en la que está depositado, lo que está bien establecido en los catalizadores metálicos y bifuncionales (Ereña y cols., 2008; Abu-Dahrieh y cols., 2012). La temperatura de combustión del coque 3 es característica de la combustión no catalizada del coque retenido en estructuras microporosas, como es la del SAPO-11, por lo que hay una diferenciación neta de cada tipo de coque ubicado en cada región de la partícula de catalizador, con el coque 1 en el núcleo metálico y el 3 en la función ácida de la periferia de la partícula. La presencia de coque 2 se observa en condiciones de reacción para las que la deposición de coque es elevada (como alimentando gas de síntesis), y puede considerarse que este coque está ubicado en la función metálica, pero sin contacto directo con los centros metálicos. Además, puede contribuir a su mayor temperatura de combustión una naturaleza más condensada (menor relación H/C) de este coque.

En la Tabla 6.1 se recogen los contenidos de coque (referidos al catalizador sin coque) determinados a partir de los análisis TPO de los catalizadores desactivados en un amplio intervalo de condiciones de reacción. Se observa que la temperatura tiene una elevada influencia en la formación de coque, aumentando el coque total desde el 0.09 % al operar a 250 °C hasta el 0.49 % a 325 °C. Además, la temperatura tiene una incidencia directa con el tipo de coque, porque a baja

temperatura, 250 °C, sólo se forma coque 1 y a 275 °C se identifica la presencia de coque 3. A mayores temperaturas aumenta el contenido de las dos fracciones de coque, para alcanzar un valor similar a 325 °C. Estos resultados de evolución del contenido de coque con la temperatura son acordes con el efecto observado sobre la desactivación (Apartado 5.2), que también es más rápida al aumentar la temperatura de reacción hasta 300 °C, con la observación de que por encima la sinterización tendrá presumiblemente una notable contribución en la responsabilidad de la desactivación.

El aumento de la presión también favorece la formación de coque, pero su efecto es menor que el de la temperatura, de forma que el contenido total de coque es el 0.07 % a 10 bar y aumenta hasta el 0.17 % a 50 bar, con aumento de las dos fracciones de coque, desde el de 0.04 a 0.07 % el coque 1 y desde el 0,03 % al 0.10 % el coque 3. También este efecto de la presión es cualitativamente similar al que tiene sobre la disminución de la actividad, si bien este es más acusado que el comentado sobre el contenido de coque, porque para 10 bar la disminución de la conversión de  $\text{CO}_x$  es insignificante tras 5 h y sin embargo, a 20 bar la conversión de  $\text{CO}_x$  disminuye el 9.6 % y a 50 bar el 20.4 %. Entre las posibles causas de este notable efecto del aumento de la presión, está el que tenga una gran incidencia en la adsorción relativa del coque en los centros metálicos en competencia con la de los reactantes.

La composición de la alimentación tiene un efecto complejo en la formación de coque, ya que tanto el aumento del contenido de  $\text{CO}_2$  como el de  $\text{H}_2$  implican una mayor formación de  $\text{H}_2\text{O}$ , cuya presencia en el medio de reacción tiene un efecto atenuante en la formación de coque (Ereña y cols., 2011; Sierra y cols., 2011). Este efecto puede atribuirse a la competencia en su adsorción en los centros metálicos y ácidos con los correspondientes precursores del coque, al bloqueo parcial de centros ácidos, y simplemente a su acción de barrido de los intermedios en la evolución del coque, hacia el exterior de las partículas de catalizador (Gayubo y cols., 2004; Pérez-Uriarte y cols., 2016c). Por otro lado, estas variables inciden, al igual que las otras en la concentración de reactantes y productos en el medio de reacción, cuyo papel sobre la formación de coque es también complejo.

Como consecuencia de estos efectos, el contenido total de coque se mantiene aproximadamente constante (0.11 - 0.12 %) cuando es elevada la concentración de  $\text{CO}_2$  en la alimentación (valores de  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  de 0.5 y 0.75). Sin embargo, el aumento en la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  da lugar a una importante disminución del contenido de coque 3, depositado en la función ácida, donde parece que resulta más eficaz el efecto del aumento de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$ , posiblemente al limitar la formación de especies metoxi, debido al bloqueo parcial de los centros ácidos moderadamente fuertes por el  $\text{H}_2\text{O}$ . Estos resultados son coherentes con la menor desactivación observada al aumentar la concentración de  $\text{CO}_2$ , de forma que la conversión de  $\text{CO}_x$  solo disminuye el 5 % en 5 h al alimentar únicamente  $\text{CO}_2$  como fuente de C.

**Tabla 6.1.** Contenido de coque total y de sus fracciones en el catalizador CS\_CZr/S11 utilizado en diferentes condiciones de reacción.

T (°C)	Presión (bar)	CO <sub>2</sub> /CO <sub>x</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>x</sub>	Tiempo espacial (g h mol <sup>-1</sup> )	t (h)	Coque (% masa)					
						1	2	3	Total		
250	30	0.5	3	5	5	0.09	-	-	0.09		
275						0.09	-	0.02	0.11		
300						0.08	-	0.05	0.13		
325						0.25	-	0.24	0.49		
300	10	0.5	3	5	5	0.04	-	0.03	0.07		
	20					0.05	-	0.04	0.09		
	40					0.05	-	0.07	0.12		
	50					0.07	-	0.10	0.17		
	30	0	0	3	5	5	0.12	0.15	0.33	0.60	
			0.25				0.08	-	0.09	0.17	
			0.75				0.10	-	0.02	0.12	
			1				0.07	-	0.02	0.09	
		0.5	2.5	3	5	5	5	0.13	-	0.07	0.20
			4					0.04	-	0.05	0.09
			10					0.14	-	0.18	0.32
			15					0.16	-	0.05	0.21
0	0.5	3	5	5	24	0.10	0.27	0.26	0.63		
						0.08	-	0.06	0.14		

Como se ha indicado anteriormente (Figura 6.5), la deposición de coque es más rápida cuando no se co-alimenta  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0$ ), en cuyo caso se identifica la fracción de coque 2. Además, la distribución de fracciones de coque es también diferente, con mayor contenido de coque 3 (0.33 %) que de coque 1 (0.12 %) y con la presencia (antes apuntada) de coque 2 en cantidad similar al 1 (0.15 %). Esta no es la única diferencia respecto a los resultados co-alimentando  $\text{CO}_2$ , porque además de una desactivación más rápida (Apartado 5.5) se observa un mayor rendimiento de parafinas, cuya presencia puede asociarse con el mayor avance de las reacciones secundarias que conducen a la formación de coque. Así, la disminución de la conversión de  $\text{CO}_x$  es del 22.2 %, si bien afectando poco a la selectividad de DME, que disminuye sólo el 0.8 % tras 5 h de reacción.

También se atenúa la deposición de coque al aumentar la concentración de  $\text{H}_2$  en la corriente de alimentación. Las principales causas de esta atenuación son presumiblemente: i) se favorece la formación de  $\text{H}_2\text{O}$  en las reacciones de síntesis de metanol y de DME, y en la WGS inversa, y ii) el  $\text{H}_2$  atenúa la evolución de los precursores del coque hacia estructuras condensadas (Bartholomew, 2001). Como resultado de estos efectos, el contenido de coque disminuye desde el 0.20 % hasta el 0.09 % al aumentar la relación  $\text{H}_2/\text{CO}_x$  desde 2.5 a 4. Esta disminución afecta en mayor medida al coque 1 cuyo contenido se reduce desde el 0.13 hasta el 0.04 % para el cambio mencionado de la relación  $\text{H}_2/\text{CO}_x$ . Atendiendo a que el coque 1 es el depositado en la función metálica, parece determinante la potenciación de la capacidad de hidrogenación de los precursores del coque sobre la función metálica. Este efecto favorable es acorde con la atenuación de la desactivación al aumentar el valor de esta variable por encima de 3 (Apartado 5.6).

### 6.3.2 Localización del coque en la partícula de catalizador

Está bien establecido (Ereña y cols., 2008; Abu-Dahrieh y cols., 2012) que en los catalizadores convencionales (mezcla homogénea de las dos funciones en la partícula), la formación de coque tiene lugar tanto en la función metálica como ácida. En el Apartado 6.3.1 se ha ratificado esta hipótesis en base a los resultados del análisis TPO, y se ha comprobado que las dos deposiciones transcurren con diferente dinámica, dependiendo de las condiciones de reacción. Si bien se ha atribuido la deposición de cada fracción del coque a una función individual, el catalizador core-shell, con dos regiones bien definidas, es adecuado para justificar esta hipótesis con mayor solidez, lo que se hace en este apartado mediante diferentes etapas. En primer lugar, comparando la deposición de coque en el catalizador bifuncional utilizado en la síntesis de DME con la deposición en cada función individual utilizada en la reacción que activa. En segundo lugar, comparando las curvas TPO para la combustión del coque en los catalizadores con estructuras core-shell y convencional. En tercer lugar, mediante la aplicación de diferentes técnicas (análisis SEM, EDX, microscopía confocal fe fluorescencia) para determinar el perfil radial de coque en la partícula core-shell.

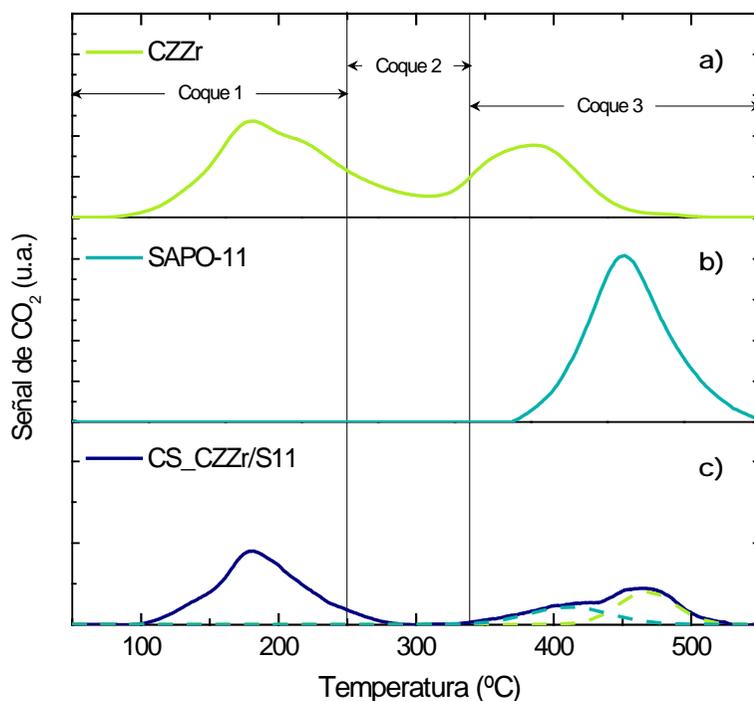
### 6.3.2.1 El coque en las funciones individuales del catalizador

En las Figuras 6.6 y 6.7 se muestran las curvas TPO para las reacciones individuales de síntesis de metanol (utilizando como catalizador la función metálica CZZr), y de deshidratación de DME (sobre la función ácida S11), junto con la curva TPO correspondiente al catalizador CS\_CZZr/S11 utilizado en la síntesis de DME. Los experimentos se han realizado en las siguientes condiciones de reacción: Síntesis de metanol; 275 °C, 30 bar, 2.53 g h mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0 y 0.5; H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3, 24 h. Deshidratación de metanol; 300 °C, 20 bar, 6.28 g h mol<sup>-1</sup>, alimentación de metanol (9 %) en N<sub>2</sub>, 5 h. Síntesis de DME; 300 °C, 30 bar, 5 g h mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0 y 0.5, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3, 5 h.

Los resultados de la Figura 6.6 corresponden a la síntesis de metanol y de DME co-alimentando CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5). En la curva TPO de la función metálica (Figura 6.6a) se identifican dos picos. El primero, con máximo por debajo de 200 °C es atribuible a la combustión del coque que bloquea parcialmente los centros metálicos, y el segundo, con un máximo por debajo de 400 °C, corresponde a una fracción de coque depositada presumiblemente en la interfase entre los cristales de CuO-ZnO y el ZrO<sub>2</sub>, y en la estructura porosa de éste. La presencia de este pico puede atribuirse a la evolución del coque formado en la función metálica, que es desplazado hacia la interfase con el ZrO<sub>2</sub> soporte. De hecho, en la combustión de la fracción de coque 1 también se observa un hombro que pone de manifiesto el carácter heterogéneo y evolutivo del coque depositado sobre los centros metálicos

Los picos comentados que se identifican sobre la función metálica son muy diferentes al correspondiente a la combustión del coque sobre la función ácida (Figura 6.6b), en el que la elevada temperatura del máximo pone de manifiesto la dificultad de combustión en los microporos del SAPO-11, que estará condicionada por las limitaciones difusionales del O<sub>2</sub> y por la interacción coque-centro ácido en el que está adsorbido.

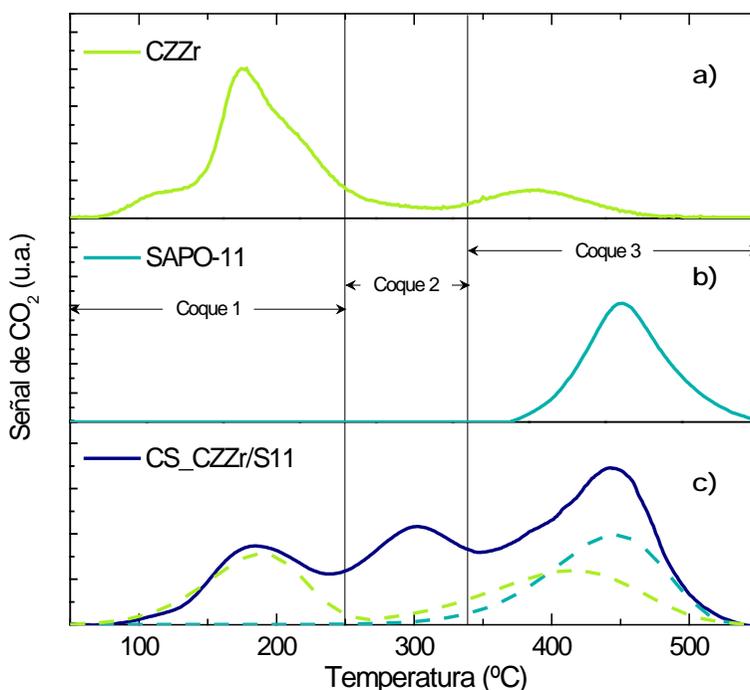
La curva TPO para el catalizador utilizado en la síntesis de DME (Figura 6.6c) es una combinación distorsionada de las curvas de las funciones individuales. El menor contenido de coque 1 respecto al depositado en la síntesis de metanol (0.08 % en el core-shell y 0.20 % en la función metálica) y el mucho menor de coque 3 respecto a la deshidratación de DME (0.05 % en el core-shell y 0.22 % en la función ácida), sugiere que la integración de las dos reacciones, y la consiguiente mayor concentración de H<sub>2</sub>O en el medio dificultan el mecanismo de formación de coque, en particular en la función ácida (coque 3).



**Figura 6.6.** Comparación de las curvas TPO de combustión del coque depositado sobre la función metálica en la síntesis de metanol (a) en la función ácida en la deshidratación del metanol (b) y en la síntesis directa del DME (c), para la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ .

Al emplear gas de síntesis como alimentación en la síntesis de DME ( $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0$ ) (Figura 6.7c), al igual que en los resultados co-alimentando  $\text{CO}_2$  (Figura 6.6c), los picos correspondientes a las fracciones de coque 1 y 3 corresponden a las fracciones de coque depositadas en las funciones individuales, con la presencia adicional de la fracción de coque 2, que se solapa parcialmente con las de coque 1 y 3. Esta fracción de coque, en posiciones intermedias a las de las fracciones en cada una de las funciones, puede ubicarse en la interfase entre ambas funciones y por tanto entre el núcleo y la periferia de la partícula y el hecho de que no esté presente esta fracción en los resultados de la Figura 6.6 puede atribuirse a la atenuación de la sinergia de los dos mecanismos de formación de coque al aumentar la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio.

Por otro lado, la comparación de las curvas TPO del catalizador core-shell (Figura 6.7c) con las de la función metálica (Figura 6.7a) y ácida (Figura 6.7b) indica que el  $\text{H}_2\text{O}$  formado en la síntesis de DME en estas condiciones sí contribuye a atenuar la formación de coque 1 en la función metálica del core-shell (0.12 % en el core-shell y 0.30 % en la función metálica), pero no atenúa la formación de coque 3 sobre la función ácida (0.33 % en el core-shell y 0.22 % en la función ácida).

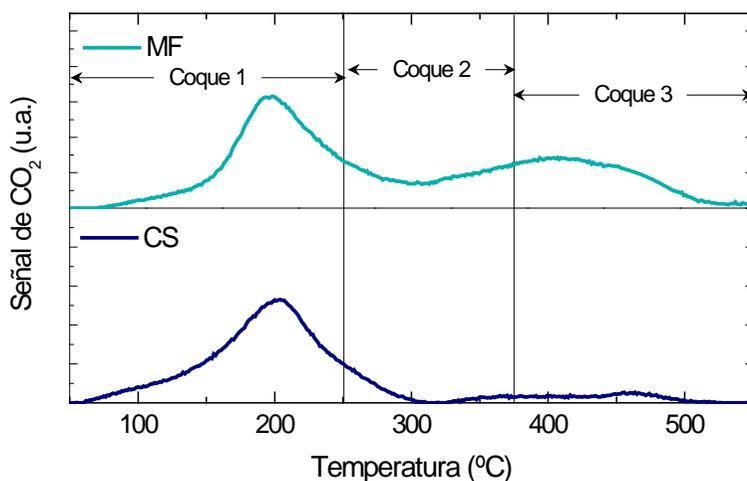


**Figura 6.7.** Comparación de las curvas TPO de combustión del coque depositado sobre la función metálica en la síntesis de metanol (a) en la función ácida en la deshidratación del metanol (b) y en la síntesis directa del DME (c), para la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0$ .

### 6.3.2.2 Importancia de la estructura core-shell en la deposición de coque

En la Figura 6.8 se comparan las curvas TPO de combustión del coque depositado en los catalizadores con estructura convencional (MF\_CZZr/S11) (Figura 6.8a) y core-shell (CS\_CZZr/S11) (Figura 6.8b). Los catalizadores han sido utilizados en la síntesis de DME en las siguientes condiciones de reacción: 275 °C, 30 bar, 7.6 g h mol<sup>-1</sup>,  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ , 24 h. Se observa que el pico correspondiente al coque 1 (sobre la función metálica) es prácticamente igual para los dos catalizadores, pero en el catalizador convencional está parcialmente solapado y tiene continuidad con el coque 2 y este a su vez con el coque 3. Así, el contenido de coque total es del 0.57 % en el catalizador convencional y del 0.25 % en el core-shell, pero destaca que la diferencia está en los contenidos de coque 2 y 3, los cuales son notablemente menores en el core-shell (0.02 % y prácticamente cero, respectivamente) que en el convencional (0.18 y 0.14 %, respectivamente), lo que pone de manifiesto un menor progreso en el desarrollo de estas fracciones del coque.

Teniendo en cuenta la diferente estructura de los dos catalizadores, la diferencia entre los contenidos de coque 2 y 3 puede relacionarse con el diferente contacto entre las fases para las dos estructuras de la partícula, de forma que en el catalizador convencional la elevada superficie de contacto entre las funciones facilita la sinergia entre los mecanismos de formación de coque en cada función, acelerando la formación en la superficie exterior de las partículas de función ácida (coque 2) y en los microporos de esta (coque 3). Esta hipótesis está fundamentada en la capacidad de formación de hidrocarburos en los centros metálicos (y por tanto de coque mediante rutas paralelas con especies metoxi como primeros compuestos activos) mediante mecanismos de metanación y Fischer-Tropsch. La formación de estos hidrocarburos podría activar los mecanismos de formación de coque en la función ácida mediante el mecanismo de pool de hidrocarburos. Esta hipótesis de la sinergia entre mecanismos de formación de coque en las funciones ya ha sido considerada en la bibliografía (García-Trenco y Martínez, 2012), aconsejando la preparación de catalizadores en los que, como en el caso de los core-shell aquí desarrollados, exista una separación de las funciones.

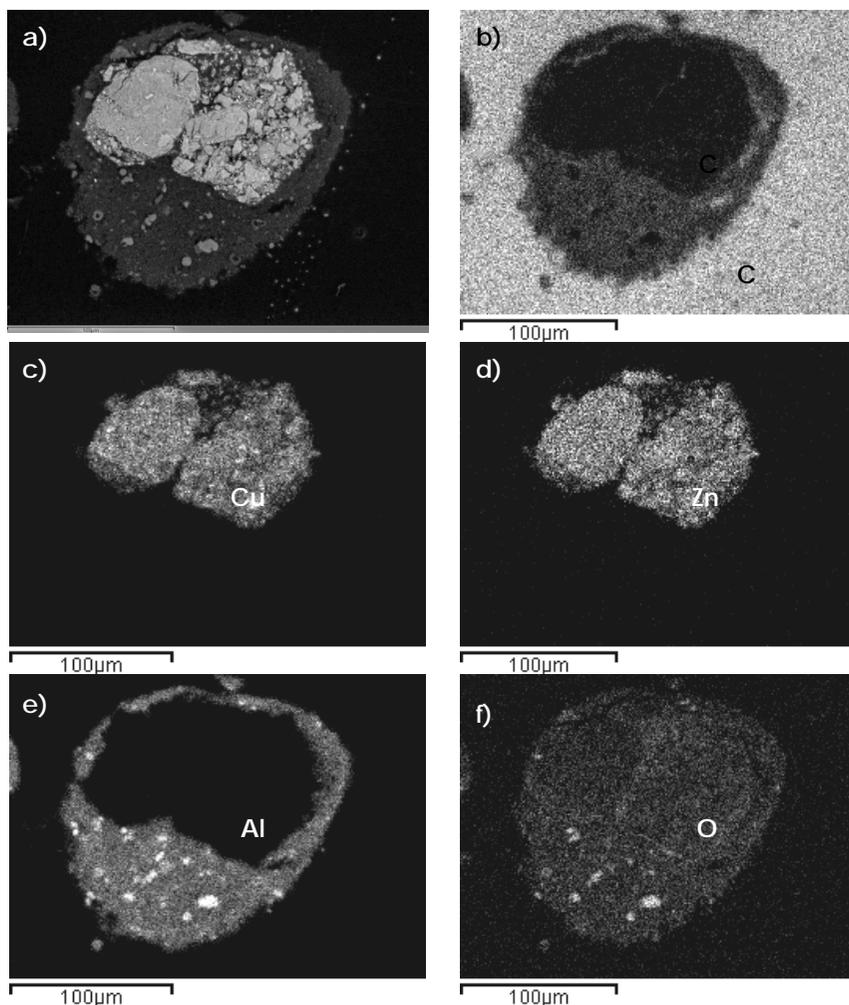


**Figura 6.8.** Comparación de las curvas TPO de combustión del coque en el catalizador con estructura convencional (MF\_CZZr/S11) (a) y con estructura core-shell (CS\_CZZr/S11) (b).

### 6.3.2.3 Posición radial del coque en la partícula

En la Figura 6.9a se muestra la imagen SEM de la sección de una partícula de catalizador core-shell CS\_CZZr/S11, y en las Figuras 6.9b-f las imágenes EDX de la presencia de distintos elementos (C, Cu, Zn, Al y O) en el catalizador. Las imágenes del C corresponden al coque depositado en las dos funciones (Figura 6.9b). Por otro lado, debido al solapamiento de las señales EDX del Si, P y Zr, únicamente se

obtienen las imágenes de la función metálica correspondientes al Cu y Zn (Figuras 6.9c y 6.9d) y la de Al de la función ácida (Figura 6.9e). El O se encuentra en las dos funciones (Figura 6.9). El catalizador ha sido utilizado en las siguientes condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar, 5 g h mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3, 24 h.



**Figura 6.9.** Imagen SEM de una partícula de catalizador core-shell (CS\_CZZr/S11) desactivada (a) e imágenes EDX de C (b), Cu (c), Zn (d), Al (e) y O (f).

Para interpretar las imágenes EDX, debe considerarse que una mayor concentración del elemento correspondiente se observa con una mayor intensidad de señal y un desplazamiento del color al blanco, de forma que el color negro corresponde a una concentración nula. Por tanto, se observa en la Figura 6.9b la importante presencia del C del coque distribuido en la función ácida externa, lo que es acorde con los resultados del Apartado 6.3.1 (Figura 6.7), con

una mayor contenido de coque en la función ácida respecto a la metálica cuando no se co-alimenta  $\text{CO}_2$ .

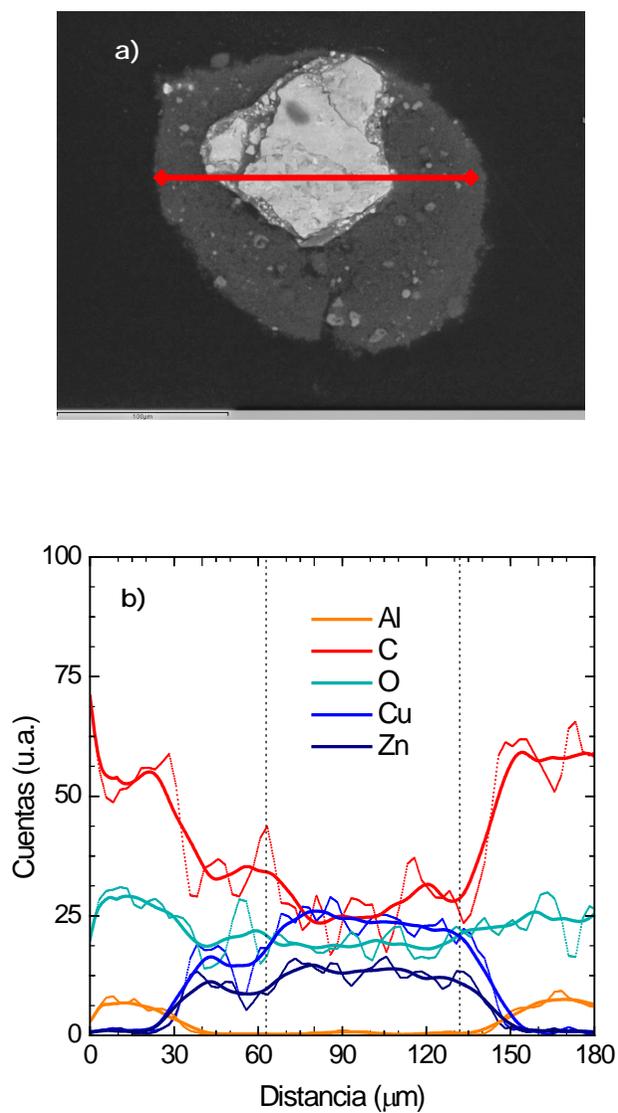
Por otro lado, se observa una presencia más intensa de coque en zonas de la interfase entre las dos regiones. Como se aprecia en la imagen SEM de la Figura 6.9a estas zonas parecen corresponder a grietas (macroporos) entre las funciones, que son defectos en la conformación de la partícula y cuya presencia puede favorecer la formación de aglomerados de coque.

Para evitar confusiones, es necesario indicar que el soporte (matriz) utilizado para realizar un corte preciso de la partícula contiene C y es por ello que la señal de C de la Figura 6.9b muestra una elevada intensidad en la zona exterior de la partícula, que aparece casi en blanco. Además, la ruptura del núcleo metálico que se observa en esta y en otras imágenes, se ha producido en el corte requerido para el análisis de la sección de la partícula.

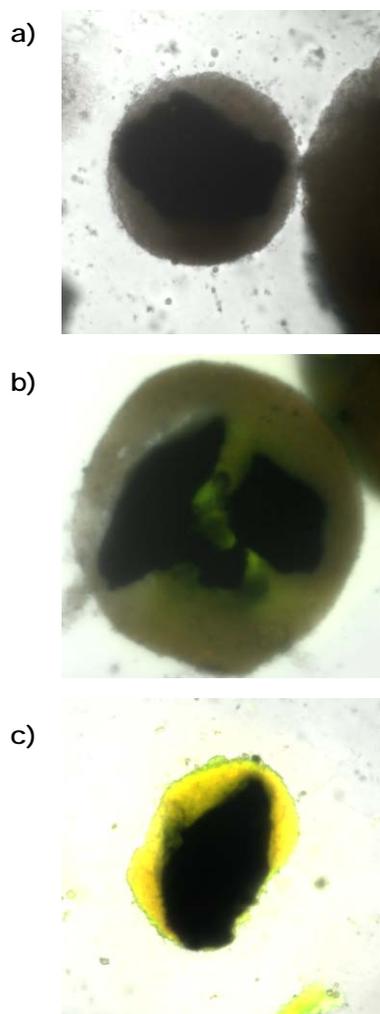
En la Figura 6.10b se aporta una información cuantitativa y por tanto más precisa que la anterior de la distribución radial en la partícula de la intensidad de las señales del análisis EDX de los diferentes componentes, para una partícula de catalizador cuya imagen SEM se muestra en la Figura 6.10a. Es destacable que la señal de C, correspondiente al coque, tiene una intensidad notable en todas las posiciones radiales, con un escalón entre las funciones metálica y ácida, de forma que la señal es más intensa en el exterior de la partícula (función ácida). Por otro lado, las otras señales corresponden a elementos que o bien están en una función (Cu y Zn en la función metálica y Al en la función ácida) o en toda la partícula (el O).

El análisis mediante Microscopia Confocal de Fluorescencia (MCF) se ha relevado útil para caracterizar el coque en la función ácida. En la Figura 6.11, se comparan los resultados para una partícula de catalizador fresco (Figura 6.11a) y desactivado empleando diferentes relaciones  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  y manteniendo constantes el resto de las condiciones de reacción ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 bar,  $5.05\text{ g h mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ , 24 h). La presencia de fluorescencia (coloración) en la región exterior de la partícula (función ácida) muestra la mayor presencia de un material (el coque) que no está presente en las partículas de catalizador fresco y en el núcleo metálico, los cuales son opacos. Se observa una coloración más intensa en la Figura 6.11c correspondiente al catalizador utilizado sin co-alimentar  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0$ ) que en la Figura 6.11b ( $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ ), como consecuencia con el mayor contenido de coque, lo que es acorde con los resultados de TPO.

Atendiendo a los resultados anteriores, el catalizador sufre una deposición de coque diferenciada en cada una de las funciones que lo componen (metálica y ácida), y las diferentes técnicas han permitido confirmar la asignación de diferentes fracciones de coque cuantificadas por análisis TPO a las regiones donde se depositan.



**Figura 6.10.** Imagen SEM de una partícula de catalizador desactivado (a) y análisis EDX (b) de diferentes posiciones radiales de una partícula de catalizador core-shell (CS\_CZZr/S11) desactivada



**Figura 6.11.** Imágenes de Microscopía Confocal de Fluorescencia de una sección de la partícula del catalizador fresco (a), y utilizado con una alimentación con relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$  (b) y  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0$  (c).

### 6.3.3 Naturaleza del coque

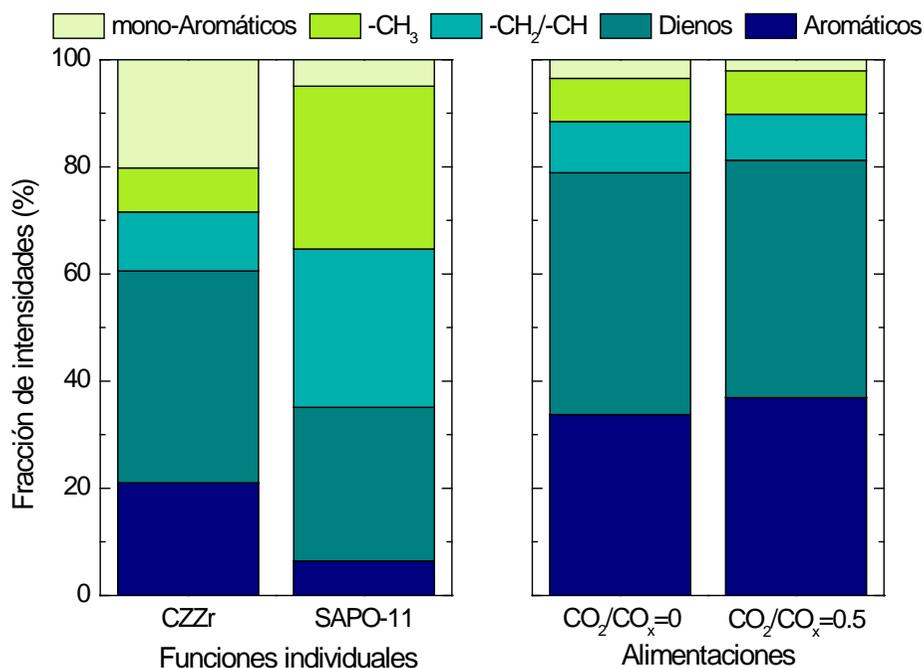
Como complemento a la información de los apartados anteriores, en los que se ha estudiado el contenido del coque y de sus fracciones, y la ubicación de estas en las regiones del catalizador core-shell, en este apartado se ha estudiado la naturaleza de estas fracciones del coque y del coque total, mediante análisis FTIR de la superficie de las funciones individuales y de los catalizadores desactivados.

Las bandas del espectro FTIR se han deconvolucionado realizando asignaciones bien establecidas para caracterizar el coque (Guisnet y Magnoux, 2001; Magnoux y

cols., 2002; Marcilla y cols., 2009; Kim y cols., 2010; Ibáñez y cols., 2014): dobles enlaces conjugados, de grupos olefinicos, a  $1610\text{ cm}^{-1}$ ; poliaromáticos y estructuras condensadas, a  $1580\text{ cm}^{-1}$ ; cadenas  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}$  de grupos alifáticos, a  $2930\text{ cm}^{-1}$ ; grupos alifáticos terminales,  $-\text{CH}_3$ , a  $2960\text{ cm}^{-1}$ , y estructuras mono-aromáticas a  $3083\text{ cm}^{-1}$ .

Además de estas bandas, características del coque, se han observado otras bandas de compuestos oxigenados correspondientes a alcoholes primarios (enlaces C-O y O-H) a posiciones del espectro de  $1050$  y  $1261\text{ cm}^{-1}$  (Pretsch y cols., 2009), debidas a las etapas de hidrogenación del CO y  $\text{CO}_2$  para dar metanol y de deshidratación de éste a DME.

En la Figura 6.12 se muestran las intensidades relativas de las bandas FTIR del coque depositado en la función metálica utilizada en la síntesis de metanol, en la función ácida utilizada en la deshidratación de éste y en el catalizador utilizado en la síntesis de DME, sin co-alimentar y co-alimentando  $\text{CO}_2$ . Los experimentos de cada reacción han sido realizados en las condiciones indicadas en el Apartado 6.3.2.1.



**Figura 6.12.** Naturaleza del coque depositado en la función metálica utilizada en la síntesis de metanol, en la función ácida utilizada en la deshidratación de éste y en el catalizador utilizado en la síntesis de DME, sin co-alimentar y co-alimentando  $\text{CO}_2$ .

Comparando los resultados para las funciones metálica (CZZr) y ácida (SAPO-11), se observa que en la primera (síntesis de metanol) es elevada la presencia de poliaromáticos (21 %) y mono-aromáticos (20 %), y de dienos (40 %), siendo pequeña la presencia de cadenas alifáticas. Destaca la naturaleza muy diferente del coque depositado en el SAPO-11 en la deshidratación de metanol, que corresponde a un coque más ligero y menos condensado (mayor relación H/C) en el que las cadenas alifáticas son mayoritarias (60 %).

El coque formado en el catalizador bifuncional en la síntesis de DME es más condensado que los anteriores, con mayor contenido de poliaromáticos y de dienos y sin un efecto notable de la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$ . Este resultado difiere del gran efecto comentado anteriormente de esta relación sobre el contenido de coque.

### 6.3.4 Evolución del coque

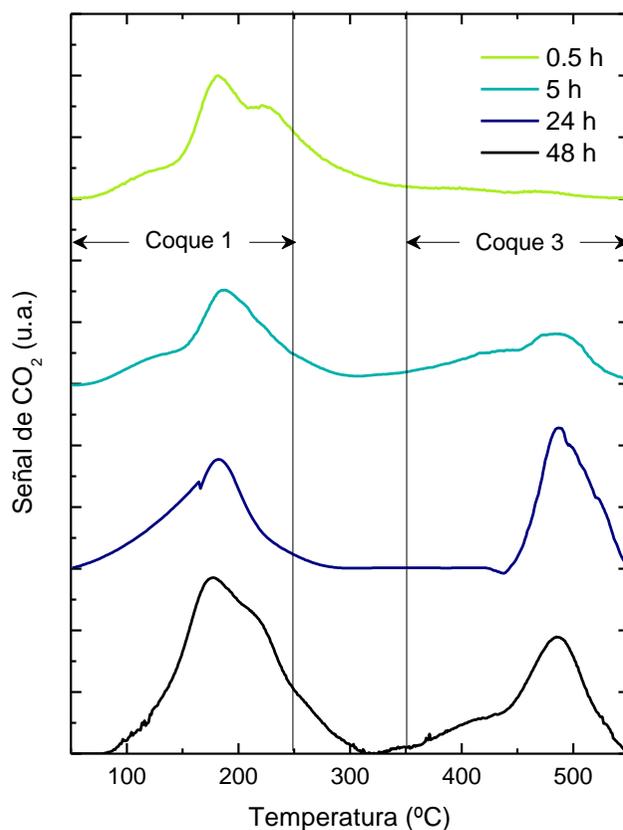
Los resultados anteriores presentan dificultades para su interpretación que parecen indicar la existencia de diferentes mecanismos de desactivación, con diferentes dinámicas, en cada una de las funciones del catalizador, además de una sinergia entre ambos mecanismos. Gran parte de las dificultades de interpretación pueden atribuirse a que los análisis del catalizador desactivado y del coque dan una información solo del estado final del catalizador.

El estudio de la evolución que sufre el coque durante la reacción es un aspecto fundamental para tener una comprensión global del comportamiento del catalizador. Por ello, se ha realizado un estudio de dicha evolución mediante ensayos llevados a cabo a distintos tiempos de reacción y se han analizado los contenidos de coque y de su distribución a medida que progresa la reacción.

En la Figura 6.13 se muestra la evolución con el tiempo de reacción de las curvas TPO de combustión del coque depositado en el catalizador core-shell (CS\_CZZr/S1) utilizado en la síntesis de DME en las siguientes condiciones: 300 °C, 30 bar, 5 g h mol<sup>-1</sup>,  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ . Cabe señalar que a partir de estas curvas se han obtenido los valores de los contenidos de coque recogidos en la Tabla 6.2.

Los resultados ponen claramente de manifiesto que la deposición de coque en cada una de las funciones tiene diferentes velocidades. En la síntesis de metanol sobre la función metálica, el coque (coque 1) se ha formado en una cantidad importante en 0.5 h (0.09 %) y solo aumenta hasta el 0.13 % tras 48 h de reacción. Sin embargo, en 0.5 h la deposición de coque en la función ácida (coque 3) es insignificante y se requieren 5 h para que el contenido de coque sea significativo. Este contenido aumenta hasta el 0.06 % en 24 h, manteniéndose constante hasta 48 h. Ahora bien, para este tiempo (y por tanto cuando el contenido de coque es notable) se observa un hombro en el coque sobre la función ácida (coque 3), con la presencia incipiente de una fracción de coque que quema a menor temperatura (coque 2).

Estos resultados ratifican la existencia de diferentes mecanismos de formación de coque en cada función del catalizador, lo que debe explicarse atendiendo a los también diferentes mecanismos de las correspondientes reacciones principales (síntesis de metanol y deshidratación del DME).



**Figura 6.13.** Curvas TPO de combustión del coque depositado en el catalizador core-shell para diferentes tiempos de reacción.

**Tabla 6.2.** Contenido de coque sobre el catalizador CS\_CZZr/S11 a distintos tiempos de reacción.

T (°C)	Presión (bar)	CO <sub>2</sub> /CO <sub>x</sub>	H <sub>2</sub> /CO <sub>x</sub>	Tiempo espacial (g h mol <sup>-1</sup> )	t (h)	Coque (% masa)			
						1	2	3	total
300	30	0.5	3	5	0.5	0.09	-	-	0.09
					5	0.08	-	0.05	0.13
					24	0.08	-	0.06	0.14
					48	0.13	-	0.06	0.19

## 6.4 MECANISMO DE FORMACION DEL COQUE

La formación de coque sobre el catalizados bifuncional con estructura core-shell, tendrá en principio los mismos orígenes y estará influenciada por las condiciones de reacción, en el mismo sentido que en los catalizadores convencionales, por lo que para progresar en el conocimiento del mecanismo de esta formación, habrá que tener en cuenta además de los resultados de la Apartados anteriores, los obtenidos en la bibliografía en estudios de desactivación con catalizadores convencionales (Ereña y cols., 2008; García-Trenco y Martínez, 2012; Ahmad y cols., 2016; Asthana y cols., 2016; Zhou y cols., 2016; Ateka y cols., 2016a). Además, la formación de coque debe considerarse como el resultado de reacciones secundarias a la reacción principal, que transcurren mediante rutas relacionadas, y por tanto, las evoluciones de la reacción principal y de la formación de coque dependen de la concentración del medio de reacción.

Así, en la síntesis de metanol, las reacciones secundarias son la metanación del CO y CO<sub>2</sub>, con formación de CH<sub>4</sub>, y la síntesis Fischer-Tropsch, con formación de etano y propano. A pesar de que el medio tiene una elevada presión parcial de H<sub>2</sub>, dada la capacidad de deshidrogenación de la función CuO-ZnO, tiene lugar la rápida formación de estructuras condensadas de coque, con presencia de poliaromáticos adsorbidos sobre los centros metálicos. Debe señalarse que el contenido de coque es muy bajo, pero la eficacia desactivante de este coque es notable a tenor de los resultados de disminución con el tiempo de los índices de reacción y del deterioro de la superficie metálica, la cual debe atribuirse fundamentalmente a esta fracción del coque, tal como está establecido para catalizadores convencionales (Zhang y cols., 2012).

Además, el resultado de que la formación de coque en la función metálica haya adquirido casi su valor máximo en 0.5 h, puede relacionarse con que, previamente ha transcurrido un tiempo (diferente en función de las condiciones) para que la función metálica alcance un comportamiento estable para la hidrogenación, y durante este tiempo puede ser mayor su actividad para la deshidrogenación y por tanto para la formación de coque. El hecho de que no aumente de forma significativa el contenido de coque posteriormente, indica que se alcanza un estado de pseudoequilibrio en las etapas de formación e hidrogenación de los componentes del coque sobre los centros metálicos.

Por otro lado, en la transformación del metanol a DME sobre la función ácida, la formación de coque debe explicarse por la capacidad del SAPO-11 para formar hidrocarburos. Dada la baja fuerza ácida de los centros del SAPO-11 (que han motivado su selección) esta capacidad es pequeña, por lo que se requiere un elevado tiempo de iniciación para el desarrollo significativo del mecanismo de pool de hidrocarburos). Este mecanismo transcurre mediante iones metoxi (formados por adsorción de metanol y de DME en los centros ácidos), como primeras especies reactivas, mediante dos rutas conectadas por el papel como reactantes de las olefinas: i) oligomerización-craqueo de olefinas, y;

ii) desalquilación de polimetilbencenos (Bjørngen y cols., 2007; Ilias y Bhan, 2013; Pérez-Urriarte, 2015). El elevado tiempo de iniciación es una característica de la segunda ruta, e igualmente la notable presencia de poliaromáticos en el coque una vez formado (Figura 6.12) indica que los polimetilbencenos pueden ser los intermedios, que condensan a estructuras poliaromáticas, cuya combustión requiere una elevada temperatura, como lo acreditan los resultados del análisis TPO (Figura 6.13).

Como contribución al conocimiento del mecanismo de formación del coque, es interesante prestar atención a la posible sinergia entre los mecanismos de formación en cada función individual, lo que explicaría la formación de coque 2, identificado en los análisis TPO. La dinámica de evolución de los coques sobre cada función, hace factible la existencia de una sinergia entre los dos mecanismos, de forma que los hidrocarburos formados en la función metálica activan el mecanismo de pool de hidrocarburos en la función ácida. Está bien establecida la capacidad de activación de este mecanismo por la presencia de olefinas ligeras, siendo el etileno menos activo para este cometido que el propileno y los butenos (Zhu y cols., 2017). Esta sinergia está favorecida por un buen contacto entre las funciones ácida y metálica, como sucede en el catalizador de estructura convencional, que facilita la formación de coque en la interfase entre las dos funciones, al ser favorecido el mecanismo de formación de coque en los centros ácidos externos de los cristales de SAPO-11. Esta interpretación puede explicar el menor contenido de coque 2 en el análisis TPO del catalizador core-shell, en el que el contacto entre funciones únicamente corresponde al contacto entre el núcleo y la periferia de la partícula.

Se ha dejado en un segundo plano en esta Tesis la sinterización del Cu de la función metálica (por ser un fenómeno que condiciona la preparación y selección de la función metálica y que guarda menor relación con la estructura core-shell). Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado en la bibliografía por su interés en la síntesis de metanol y está bien establecido que se favorece al aumentar la concentración de CO<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>O en el medio de reacción, e igualmente en condiciones de elevada hidrogenación del Cu, porque el Cu<sup>0</sup> tiene un débil anclaje en el soporte (Moulijn y cols., 2001; Ham y cols., 2016). En los catalizadores bifuncionales, se considera que existen fenómenos sinérgicos en la desactivación de las dos funciones, porque la agregación de partículas de Cu<sup>0</sup> contribuye al bloqueo de los centros ácidos (Jung y cols., 2012; Ham y cols., 2016) y por otro lado, los iones Al<sup>3+</sup> del exterior de los cristales de la función ácida migran hacia la interfase Cu-ZnO, mediante un mecanismo asistido por el H<sub>2</sub>O, que favorece la sinterización del Cu<sup>0</sup> (García-Trenco y Martínez, 2012). Ahmad y cols. (2016) han comprobado la importancia de la pasivación de los centros ácidos externos a los cristales de la función ácida para minorizar estos mecanismos y para ello, es evidente que la estructura core-shell supone una medida adecuada para separar las dos funciones evitando la generación de estos mecanismos sinérgicos no deseados.

También es importante prestar atención al papel en el mecanismo de formación del coque del contenido de H<sub>2</sub>O en el medio de reacción, que afectará en gran medida al avance de los mecanismos de formación de coque (a la par que a los de las reacciones principales). Así, el H<sub>2</sub>O competirá con el CO y CO<sub>2</sub> en su adsorción en los centros metálicos, atenuando también las velocidades de las reacciones secundarias de metanación y Fischer-Tropsch, facilitando la desorción del CH<sub>4</sub> y de las parafinas formadas. Además, está bien establecido el efecto del aumento del contenido de H<sub>2</sub>O de favorecer el aumento del periodo de inducción en la formación de los polimetilbencenos del pool de hidrocarburos (Gayubo y cols., 2007), como consecuencia de la adsorción del H<sub>2</sub>O en los centros ácidos moderadamente fuertes (y con capacidad para activar este mecanismo), lo que a su vez limita la fuerza ácida de los centros, desplaza el equilibrio de formación de iones metoxi (intermedios en la formación de hidrocarburos), compite en su adsorción con los intermedios del coque, y tiene un efecto de barrido de estos intermedios, desplazándolos al exterior de los cristales del SAPO-11. También, está establecida en la bibliografía (Pérez-Uriarte y cols., 2016d) la tendencia de la desactivación por coque sobre catalizadores ácidos microporosos a alcanzar un estado pseudoestable, en el que la formación de coque alcanza un nivel casi constante, porque los intermedios de formación del coque (como son los polimetilencenos) se inertizan y pierden su capacidad de condensación, y también debido a factores desfavorables a la formación del coque (como la elevada concentración de H<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>O en el medio de reacción). Estos factores explican que la velocidad de formación de los intermedios del coque se iguale a la de su eliminación (por hidrogenación y arrastre).

## 6.5 REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR

El principal condicionante de la regeneración del catalizador por combustión del coque, es la sinterización del Cu en la función metálica, que hace necesaria el control de la temperatura de combustión para evitar la desactivación irreversible del catalizador.

Para determinar las condiciones adecuadas para la regeneración del catalizador preservando la estructura de la función metálica, se ha realizado un análisis termogravimétrico de la combustión del coque (Apartado 6.5.1) y un estudio del comportamiento cinético del catalizador en ciclos de reacción-regeneración (Apartado 6.5.2), en aras de garantizar la capacidad del catalizador para ser utilizado ininterrumpidamente en ciclos de reacción-regeneración.

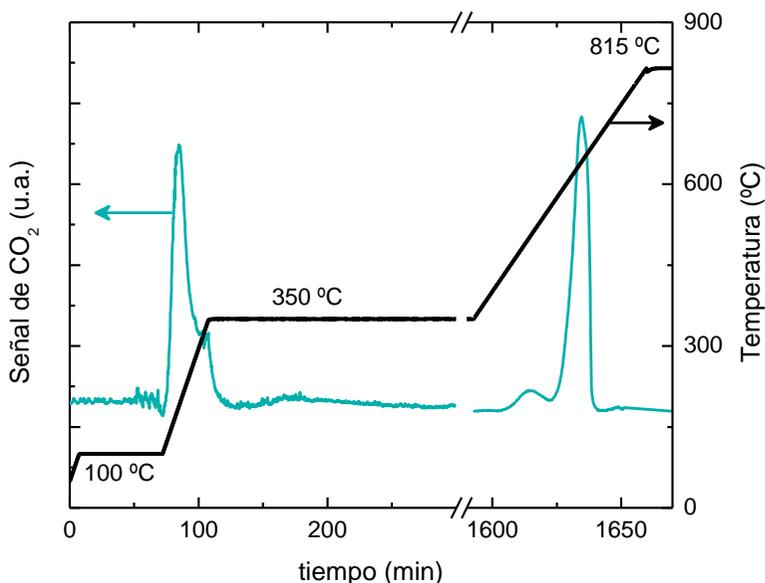
### 6.5.1 Estudio termogravimétrico de la combustión del coque

En la Figura 6.14 se muestran los resultados de combustión del coque en termobalanza siguiendo una secuencia determinada de temperatura. La metodología se ha descrito en el Apartado 2.3.5.1 y el catalizador se ha utilizado en las siguientes condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar, 15 g h mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5.

Se observa que en la secuencia de temperatura creciente, en el intervalo 250 - 350 °C se queman las fracciones de coque 1 y 2, depositadas en el superficie metálica y en la interfase entre esta y la función ácida. Posteriormente se mantiene la temperatura a 350 °C durante 24 h, y en este periodo se quema progresivamente la fracción de coque 3, depositada en la función ácida, pero la combustión no es completa sino que esto se consigue en la secuencia posterior, en torno a 450 °C. Debe señalarse que el último pico, a 600 °C corresponde a la descomposición del CaCO<sub>3</sub> residual, que permanece en la función metálica y que no incide en la desactivación.

Por consiguiente, se pone de manifiesto la necesidad de regenerar a una temperatura superior a 350 °C, lo que es inasumible porque implica presumiblemente un notable deterioro de la función metálica por sinterización. Sierra y cols. (2010a) estableció para un catalizador convencional de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un límite de la temperatura de regeneración de 325 °C, mientras que Ateka y cols. (2016a) limitan la combustión, para un catalizador convencional de CuO-ZnO-MnO/SAPO-18, a 300 °C. Ahora bien estos autores consiguen eliminar casi completamente el coque a estas temperaturas tras largos periodos de combustión (48 h a 300 °C), lo que debe atribuirse a la activación de la combustión por la función metálica, presente en partículas en contacto con las partículas de la función ácida. Además, por las limitaciones de la conducción de calor, previsiblemente la temperatura real sea superior a la nominal. En el catalizador core-shell la capacidad de los centros metálicos para activar la

combustión de coque presente en la función ácida es menor por la separación de las dos funciones.



**Figura 6.14.** Temperatura requerida para la combustión de las fracciones de coque depositadas en el catalizador CS\_CZr/S11 y para la descomposición del CaCO<sub>3</sub> remanente.

### 6.5.2 Reactivación del catalizador en ciclos de reacción-regeneración

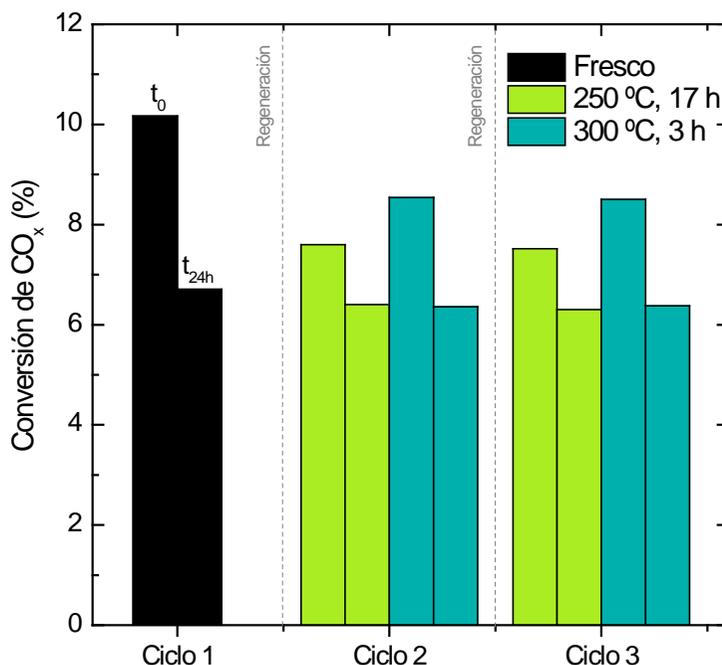
La regeneración del catalizador CS\_CZr/S11 se ha estudiado mediante ciclos de reacción-regeneración, realizando la etapa de reacción en las siguientes condiciones: 300 °C, 30 bar, 5.05 g h mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3; CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5, 24 h. En estas condiciones de bajo tiempo espacial, la desactivación es rápida y el comportamiento del catalizador es muy sensible a las condiciones de regeneración.

Para obtener la máxima reactivación del catalizador y por tanto recuperando la superficie y dispersión de Cu, se han desarrollado dos estrategias de combustión del coque con aire e *in situ* en el reactor; i) a baja temperatura (250 °C) durante un largo periodo de tiempo (17 h), y ii) a temperatura moderada (300 °C) durante un periodo corto de tiempo (3 h).

En ambas estrategias se ha empleado un caudal de 60 mL min<sup>-1</sup> de aire (igual al caudal total de alimentación en la reacción), a 4 bar para favorecer la combustión del coque, y con una secuencia de calentamiento lenta, de 2.5 °C min<sup>-1</sup>, para evitar la formación de "puntos calientes" en la función metálica. Los periodos de

tiempo de regeneración se han definido atendiendo a los resultados del estudio preliminar en termobalanza (Apartado 6.5.1).

Los resultados siguiendo las dos estrategias se han resumido en la Figura 6.15, en la que se muestran los valores en la primera etapa de reacción, segunda (tras la primera regeneración) y tercera (tras la segunda regeneración), de la conversión de  $\text{CO}_x$  a tiempo de reacción cero y para un tiempo de 24 h.

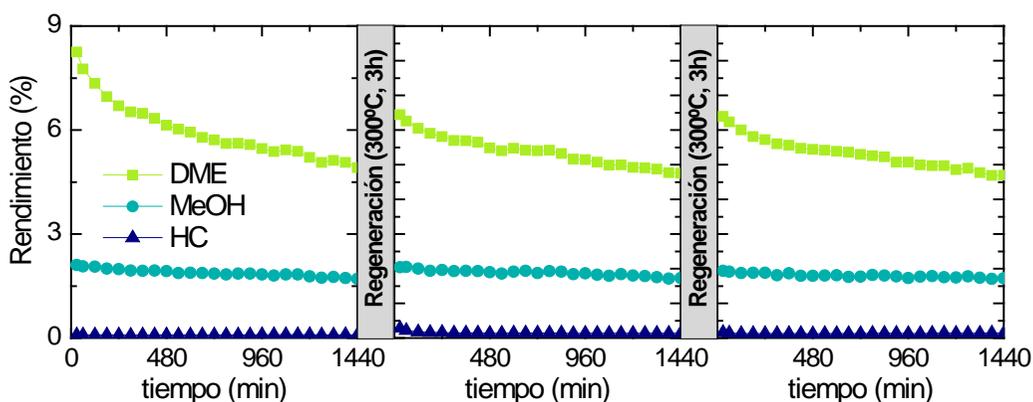


**Figura 6.15.** Comparación para dos estrategias de reacción de la evolución en tres ciclos de reacción-regeneración de la conversión de  $\text{CO}_x$  a tiempo cero ( $t_0$ ) y tras 24 h de reacción ( $t_{24h}$ ), con el catalizador CS\_CZZr/S11.

Con la estrategia de regeneración a 300 °C se recupera en torno al 80 % de la actividad inicial tras la primera regeneración y con la de regeneración a 250 °C, el 75 %. Además, la desactivación es menor en el segundo ciclo en ambos casos. Es destacable que con las dos estrategias, tras la segunda regeneración el catalizador recupera la actividad inicial del ciclo anterior.

Para una mejor comprensión de la incidencia de la desactivación en las sucesivas etapas de reacción, en la Figura 6.16 se muestra la evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos de DME, metanol y parafinas, tras las etapas de regeneración a 300 °C durante 3 h. Se observa que con la primera regeneración se recupera casi completamente la actividad de la función metálica para la síntesis

de metanol, pero no se recupera completamente la actividad de la función ácida para la deshidratación de metanol, cuyo rendimiento a tiempo cero en el segundo ciclo es ligeramente menor que en el primero. Por otro lado, el catalizador en el segundo ciclo es menos activo en la deshidratación de metanol pero más estable que en el primero. Es relevante el hecho de que en el tercer ciclo (tras la segunda regeneración) se reproduce el comportamiento del segundo ciclo con curvas similares de evolución de los rendimientos con el tiempo.



**Figura 6.16.** Evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos de productos en sucesivos ciclos de reacción-regeneración, con el catalizador CS\_CZZr/S11 y con la estrategia de regeneración a 300 °C.

Estos resultados, con recuperación de la actividad del catalizador tras las sucesivas regeneraciones para la síntesis de metanol, pero no para la deshidratación de este a DME, indican que no se ha producido la sinterización del Cu de la función metálica en las etapas de reacción y de regeneración, pero la combustión del coque depositado en la función ácida es incompleta, lo que de acuerdo con el estudio termogravimétrico del Apartado 6.3.3 debe atribuirse a que se requiere una mayor temperatura de combustión. Por otro lado, al no regenerarse la función ácida podría esperarse un rendimiento de metanol diferente en el segundo ciclo, y el resultado similar al primero indica que prácticamente se compensa el efecto desfavorable sobre este rendimiento de que es menor el desplazamiento del equilibrio de síntesis de metanol, con el efecto favorable de que se atenúa la deshidratación del metanol.

### 6.5.2.1 Deterioro de las propiedades del catalizador tras la regeneración

Para explicar los resultados anteriores, en las Tablas 6.3 y 6.4 se han relacionado las propiedades de la estructura porosa y de la superficie metálica, respectivamente, correspondientes a los catalizadores frescos y tras los tres ciclos de reacción-regeneración antes descritos. En la Tabla 6.5 se han relacionado los

contenidos de las fracciones de coque en el catalizador desactivado en la primera reacción y después de los tres ciclos de reacción-regeneración.

**Tabla 6.3.** Propiedades físicas del catalizador fresco y después de tres ciclos de reacción-regeneración, para dos estrategias de regeneración.

$T_{\text{regeneración}}$ (°C)	$t_{\text{regeneración}}$ (h)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{m}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{p}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$d_{\text{p}}$ (Å)
Fresco		123	0.031	0.302	245.1
250	17	53	0.001	0.197	250.0
300	3	55	0.010	0.205	249.1

**Tabla 6.4.** Propiedades superficiales metálicas del catalizador fresco y después de tres ciclos de reacción-regeneración, para dos estrategias de regeneración.

$T_{\text{regeneración}}$ (°C)	$t_{\text{regeneración}}$ (h)	$m_{\text{Cu}^2} \text{g}_{\text{Cu}^{-1}}$	$m_{\text{Cu}^2} \text{g}_{\text{cat}^{-1}}$	Disp. (%)
Fresco		33.3	3.9	5.1
250	17	29.1	3.6	4.7
300	3	33.2	3.9	5.1

**Tabla 6.5.** Contenido de las fracciones y contenido total de coque en el catalizador utilizado en una reacción y en tres reacciones (tras dos regeneraciones), para dos estrategias de regeneración.

$T_{\text{regeneración}}$ (°C)	$t_{\text{regeneración}}$ (h)	Coque (% masa)			
		Frac. 1	Frac. 2	Frac. 3	Total
Desactivado		0.05	-	0.06	0.11
250	17	0.01	-	0.06	0.07
300	3	-	-	0.05	0.05

En la Tabla 6.3 se observa que con la regeneración el catalizador solo recupera parcialmente las propiedades de su estructura porosa original, lo que se explica porque la temperatura de regeneración no es suficiente para la combustión del coque depositado en la estructura porosa del SAPO-11 (Coque 3 en la Tabla 6.5). Ahora bien, como se ha dicho anteriormente, estos resultados aportan solo una información cualitativa, dado que presumiblemente en las condiciones de reacción el coque tendrá un menor efecto de bloqueo de centros y poros que en las condiciones de análisis por adsorción-desorción de  $N_2$ .

Sin embargo, en las Tablas 6.4 y 6.5 se observa que tras la regeneración a 300 °C se libera completamente de coque la función metálica (coque 1), recuperándose la superficie metálica y la dispersión de centros. Esta recuperación solo es parcial cuando se regenera a 250 °C, porque entonces tampoco se quema completamente el coque depositado en la función metálica.

Estos resultados son acordes con los de las Figuras 6.15 y 6.16, y la repetición observada en estas Figuras del comportamiento cinético en el segundo y tercer ciclo, y en ciclos posteriores regenerando a 300 °C (resultados estos no mostrados), indica que la deposición de coque 3 no progresa tras el primer ciclo, en el que parece alcanzarse un estado pseudoestable de deposición, que ya se ha comentado anteriormente al explicar los resultados de la evolución con el tiempo de los contenidos de las fracciones de coque depositadas en las funciones metálica y ácida (Figura 6.13). Por consiguiente, la única limitación de los ciclos de reacción-regeneración, realizando esta segunda etapa a 300 °C, está en la no recuperación completa de la actividad del catalizador fresco, pero los resultados tras la primera regeneración son reproducibles en los siguientes ciclos.

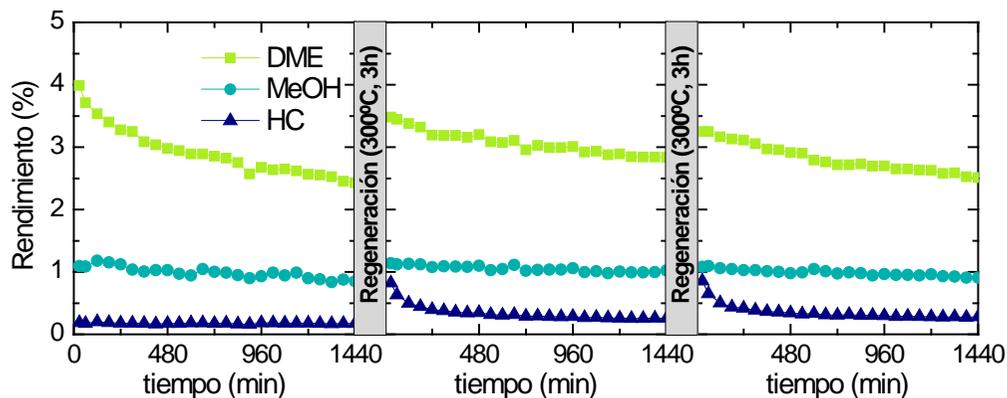
A tenor de los resultados obtenidos, el catalizador core-shell es adecuado para emplearse en ciclos de reacción-regeneración, y por tanto podría implantarse su utilización a mayor escala, bien en un sistema de reactores de lecho fijo en paralelo, con regeneración periódica del catalizador *in situ* a 300 °C, o bien en un reactor fluidizado con circulación del catalizador, que sería regenerado en una unidad conectada con el reactor.

### 6.5.2.2 Reactivación del catalizador estabilizado

Los resultados del apartado anterior han puesto de manifiesto que la regeneración a 300 °C no elimina el coque depositado en la función ácida, y que sería necesaria una temperatura superior para conseguir este objetivo, afrontando la consiguiente limitación de la sinterización de la función metálica con esta medida.

En este apartado se ha evaluado el interés de la estabilización del catalizador mediante tratamiento térmico a 600 °C (Apartado 2.2.3.3) para operar en ciclos de reacción-regeneración, explorando la regeneración a 500 °C, temperatura suficiente para la combustión completa del coque. En la Figura 6.17, correspondiente a los resultados con la estrategia de regeneración a 300 °C, se

muestra la evolución con el tiempo de los rendimientos de productos en las sucesivas reacciones. Se observa en primer lugar que los rendimientos de DME y de metanol son aproximadamente la mitad que para el catalizador sin estabilización térmica (Figura 6.16), si bien la disminución de estos rendimientos con el tiempo es más lenta. Además, es destacable la formación de parafinas, cuyo rendimiento es insignificante con el catalizador sin estabilizar.



**Figura 6.17.** Evolución con el tiempo de reacción de los rendimientos de productos en sucesivos ciclos de reacción-regeneración, con el catalizador estabilizado térmicamente, CS\_CZr/S11\_E, y con la estrategia de regeneración a 300 °C.

Por otro lado, tras la primera regeneración el catalizador no recupera completamente su actividad original para la deshidratación del metanol y el rendimiento inicial de DME es inferior al obtenido con el catalizador fresco, lo que presumiblemente (luego se comprobará) es debido a que 300 °C no es suficiente para la combustión del coque depositado en la función ácida. Ahora bien, la deposición de este coque no progresa en el tercer ciclo, en el que el catalizador repite el comportamiento del segundo.

También es reseñable el mayor rendimiento de parafinas en el segundo ciclo respecto al primero. Este resultado puede relacionarse con la sinterización de los centros metálicos y con la pasivación (deshidroxilación) de los centros ácidos del SAPO-11 al someterlos a la elevada temperatura (600 °C) de estabilización térmica. La menor actividad de estos centros (y en particular de los ácidos, que siguen parcialmente bloqueados por coque tras la regeneración) favorecerá el desarrollo de reacciones secundarias de formación de parafinas. En este sentido, un tiempo espacial tan bajo como el utilizado en los experimentos, favorece el avance de estas reacciones secundarias, mediante mecanismos de metanación, Fischer-Tropsch y pool de hidrocarburos.

La regeneración a 500 °C, sí permite recuperar completamente el comportamiento cinético del catalizador y en los sucesivos ciclos se obtienen resultados casi

idénticos a los del primer ciclo de la Figura 6.17 (resultados no mostrados), con la desventaja respecto a la regeneración a 300 °C de que aumenta la formación de parafinas. El aumento del rendimiento de parafinas al regenerar a 300 °C el catalizador estabilizado, puede por lo tanto atribuirse a que las reacciones secundarias de formación de parafinas son favorecidas en condiciones de pequeño avance de las reacciones principales, porque el catalizador es poco activo y el tiempo espacial utilizado es pequeño. Cabe señalar que este bajo tiempo espacial se ha establecido buscando la sensibilidad de los resultados, pero que esta formación de parafinas se minoriza aumentando el tiempo espacial

Los resultados anteriores son parcialmente explicados con los resultados de la evolución con los ciclos de reacción-regeneración de las propiedades de la estructura porosa del catalizador (Tabla 6.6) y de la superficie metálica (Tabla 6.7), así como con los resultados del contenido de las fracciones de coque y coque total depositado (Tabla 6.8).

**Tabla 6.6.** Propiedades físicas del catalizador estabilizado, fresco y después de tres ciclos de reacción-regeneración, para dos estrategias de regeneración.

$T_{\text{regeneración}}$ (°C)	$t_{\text{regeneración}}$ (h)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{m}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{p}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$d_{\text{p}}$ (Å)
Fresco		91	0.026	0.250	306.5
300	3	50	0.008	0.140	175.3
500	0.17	90	0.026	0.250	307.0

**Tabla 6.7.** Propiedades superficiales metálicas del catalizador estabilizado, fresco y después de tres ciclos de reacción-regeneración, para dos estrategias de regeneración.

$T_{\text{regeneración}}$ (°C)	$t_{\text{regeneración}}$ (h)	$m_{\text{Cu}^2} \text{g}_{\text{Cu}^{-1}}$	$m_{\text{Cu}^2} \text{g}_{\text{Cat}^{-1}}$	Disp. (%)
Fresco		11.6	1.4	1.8
300	3	11.5	1.3	1.7
500	0.17	11.6	1.4	1.8

En la Tabla 6.6 se observa que mediante regeneración a 300 °C no se recuperan las propiedades de la estructura porosa del catalizador, debido a que no se elimina la fracción de coque depositado en la función ácida (Tabla 6.8). Sin embargo sí se recuperan estas propiedades regenerando a 500 °C, por la eliminación total del coque.

Las propiedades metálicas (Tabla 6.7) se recuperan completamente mediante regeneración a 300 o a 500 °C, debido a que en ambos caso se elimina la fracción de coque 1 depositada en la función metálica.

**Tabla 6.8.** Contenido de las fracciones y contenido total de coque en el catalizador estabilizado, utilizado en una reacción y en tres reacciones (tras dos regeneraciones), para dos estrategias de regeneración.

T <sub>regeneración</sub> (°C)	t <sub>regeneración</sub> (h)	Coque (% masa)			
		Frac. 1	Frac. 2	Frac. 3	Total
Desactivado		0.06	-	0.07	0.13
300	3	-	-	0.06	0.06
500	0.17	-	-	-	-

Estos resultados de las propiedades del catalizador estabilizado y utilizado en ciclos sucesivos, y del contenido de coque, son acordes con los resultados de desactivación y reactivación anteriormente comentados de los ciclos de reacción-regeneración, y ponen de manifiesto que no parece interesante la estabilización del catalizador, dado que da lugar a un notable deterioro de las propiedades físicas, de la superficie metálica y de la acidez del catalizador, y en consecuencia a una disminución de la actividad del catalizador, lo cual no compensa la ligera menor desactivación que presenta este catalizador respecto al no estabilizado. Además, la regeneración de este catalizador a 500 °C, si bien garantiza la combustión completa del coque, da lugar a un aumento no deseado de la formación de parafinas.

## Capítulo

---

# MODELADO CINÉTICO Y SIMULACIÓN DEL REACTOR CON EL CATALIZADOR CORE-SHELL

---

*Es imposible amar algo ni odiar algo, sin empezar por conocerlo.*

**Leonardo Da Vinci**



## 7 MODELADO CINÉTICO Y SIMULACIÓN DEL REACTOR CON EL CATALIZADOR CORE-SHELL

El desarrollo de un nuevo catalizador con una nueva estructura de la partícula, como la de core-shell, plantea unas expectativas de aplicabilidad en el proceso catalítico de síntesis de DME, si su comportamiento cinético es mejor (como se ha comprobado en el Apartado 4.3.2) que el del catalizador convencional. Ahora, bien la aplicación de este nuevo catalizador a mayor escala, requiere disponer de una ecuación cinética que cuantifique la evolución con el tiempo del rendimiento y distribución de productos. Para este objetivo es suficiente un modelo cinético no estructural (que denominamos aparente), como el determinado en el Apartado 7.1, que no considera la distribución de funciones en la partícula y que se determina con un modelo unidimensional del reactor (flujo de pistón) y sin gradientes de concentración y temperatura en el interior de la partícula.

Pero por otro lado, la diferencia del comportamiento cinético del catalizador core-shell respecto al de estructura convencional, despierta interés para profundizar en el conocimiento de las causas de esta diferencia, y sobre todo para actuar sobre la preparación del catalizador y en la selección de las condiciones de reacción, con objeto de potenciar aquellas propiedades y condiciones que aumenten las ventajas en el comportamiento cinético. Estos aspectos son abordados en los siguientes apartados, centrados en el estudio de las etapas de reacción en las circunstancias de la partícula core-shell. En primer lugar, en el Apartado 7.2 se obtiene la cinética intrínseca (modelo microcinético), mediante un modelo del reactor de lecho fijo con flujo de pistón, pero considerando los parámetros difusionales en el interior de cada una de las dos regiones de la partícula y la ubicación de las reacciones en su correspondiente función activa. Este modelo microcinético es utilizado en el Apartado 7.3 para simular la reacción en diferentes condiciones (estudio paramétrico), lo que permite comparar los resultados con la partícula de catalizador tal como se ha preparado en esta Tesis (Apartado 4.3.2), con los del catalizador convencional, y establecer las condiciones de reacción que potencian la capacidad del core-shell.

Además, se da un paso más en la simulación en el Apartado 7.4, enfocado al diseño de la partícula core-shell, con objeto de mejorar sus prestaciones, atendiendo al rendimiento y selectividad de DME, valorización de CO<sub>2</sub> y desactivación, cuando se analiza el efecto previsible del tamaño de partícula o de las propiedades determinantes de la difusión efectiva en cada función del catalizador.

## 7.1 MODELO CINÉTICO APARENTE

En este Apartado, tras describir los antecedentes del modelado cinético de la síntesis de DME en una etapa (Apartado 7.1.1), se han definido, en primer lugar, la metodología para la significación y discriminación de los modelos (Apartado 7.1.2), y el programa de cálculo empleado para la evaluación de dichos modelos (Apartado 7.1.3). Además, se han descrito las ecuaciones cinéticas aplicadas en cada modelo aparente, en el que no se consideran las limitaciones derivadas de los fenómenos de transferencia de materia, considerando insignificantes estas limitaciones.

Finalmente (Apartado 7.1.4), se han discriminado dichos modelos en términos de error y varianza, respecto a los datos experimentales, obteniendo el modelo de mejor ajuste.

### 7.1.1 Antecedentes

Atendiendo a los antecedentes de la cinética de síntesis de DME, cabe señalar el déficit en el estudio de modelos cinéticos obtenidos en las condiciones de reacción y con los catalizadores específicos de esta reacción. Los trabajos de la bibliografía que abordan el modelado cinético y el diseño del reactor de lecho fijo para la síntesis de DME, utilizan ecuaciones cinéticas deducidas para cada una de las reacciones individuales (Ng y cols., 1999; Lu y cols., 2004; Moradi y cols., 2008; Hadipour y Sohrabi, 2008; Ravaghi-Ardebili y Manenti, 2015; De Falco y cols., 2016).

A continuación se describen los antecedentes sobre los mecanismos y modelos cinéticos de cada una de las reacciones implicadas en la síntesis de DME en una etapa. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las cinéticas obtenidas en la bibliografía corresponden a catalizadores monofuncionales y se han obtenido en condiciones diferentes a las de la síntesis de DME. Así, la síntesis de metanol se realiza a mayor presión y menor temperatura y la deshidratación de metanol a DME a menor presión, lo que tiene una notable incidencia en la velocidad de reacción, al ser diferentes los parámetros cinéticos y las condiciones de equilibrio.

#### 7.1.1.1 Síntesis de metanol

Para la cinética de la síntesis de metanol a elevada presión (estudiada generalmente junto con la de la reacción WGS), en el trabajo pionero de Natta (1955) se estableció una ecuación cinética del tipo LHHW, considerando que el  $\text{CO}_2$  es prácticamente inactivo y con un término en el denominador de la cinética que considera la ocupación de centros activos por la adsorción del  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y metanol. Bakemeier y cols. (1970) mejoran el ajuste con una expresión en la que es clave la limitación de la cinética por la adsorción de  $\text{CO}_2$ . Posteriormente, y para el desarrollo tecnológico de la síntesis de metanol a menor presión, se han considerado ecuaciones con un elevado grado de empirismo (Leonov y cols., 1973;

Andrew, 1980; Klier y cols., 1982; McNeil y cols., 1989). Villa y cols. (1985) consideran que la síntesis de metanol y la reacción WGS transcurren en centros activos diferentes, de forma que la primera es cuantificada con la ecuación propuesta por Natta (1955) y la segunda por una nueva ecuación. Graaf y cols. (1988; 1990) hicieron una discriminación entre 48 ecuaciones cinéticas propuestas en base a mecanismos planteados por Herman y cols. (1979). Estos mecanismos consideran dos tipos de centros activos metálicos, y que el metanol se forma por sucesivas hidrogenaciones del CO y CO<sub>2</sub> adsorbidos en un tipo de centros, mientras que el H<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O están adsorbidos en otro tipo de centros. Por otro lado, la reacción WGS transcurre con el ion formato como intermedio. Mochalin y cols. (1984) y Malinovskaya y cols. (1987) valoraron los ajustes de los modelos previos de la bibliografía a sus datos experimentales, proponiendo nuevas ecuaciones.

Supuso un giro en las hipótesis de la bibliografía, la consideración de Vanden Bussche y Froment (1996), basándose en los resultados de Chinchén y cols. (1987) y Rozovskii (1989), de que el CO<sub>2</sub> es la única fuente de C del metanol, mediante la formación de especies carbonato, que son hidrogenadas a especies bicarbonato y posteriormente a formato de Cu, formaldehído y especies metoxi, que liberan el metanol. Para estos autores la etapa controlante es la hidrogenación de formato a formaldehído. Además, proponen un mecanismo de adsorción disociativa del CO<sub>2</sub> para la reacción WGS inversa.

Para la comparación de la reactividad de CO y CO<sub>2</sub>, Lim y cols. (2009) proponen un mecanismo con ambos reactantes, que se adsorben en diferentes centros de Cu, mientras que la adsorción de H<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>O transcurre en centros de Zn, rápidamente y por tanto dando lugar a una concentración constante de H adsorbido. Así, el CO se adsorbe en centros de Cu<sup>+</sup> y es sucesivamente hidrogenado por átomos de H adsorbidos. El CO<sub>2</sub> adsorbido en centros Cu<sup>0</sup>, da lugar al mecanismo antes indicado, con especies formato como intermedios. Tras el ajuste a sus resultados de las ecuaciones de LHHW desarrolladas con estas hipótesis, Lim y cols. (2009) comprobaron la casi insignificante reactividad del CO<sub>2</sub> respecto a la del CO y además, que las etapas controlantes de las reacciones individuales son: i) en la síntesis de metanol desde CO, la reacción entre una especie metoxi (H<sub>3</sub>CO.s<sub>1</sub>) y un H adsorbido (H<sub>s2</sub>); en la reacción WGS, la formación de las especies formato intermedias, y; en la síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub>, la hidrogenación de un formato intermedio (HCO<sub>2</sub>.s<sub>3</sub>).

Grabow y Mavrikakis (2012) determinaron que la contribución relativa del CO y CO<sub>2</sub> a la síntesis de metanol depende de las condiciones de reacción, teniendo una gran importancia el avance de la reacción WGS, dada la mayor velocidad de la ruta desde CO. Pero resulta fundamental la interpretación de Yang y cols. (2013b) para la comprensión de las aparentes contradicciones en las propuestas comentadas de mecanismos y cinéticas para la síntesis de metanol, y en particular para explicar por qué la fuente principal del C puede ser potencialmente tanto el CO como el CO<sub>2</sub>. Estos autores justifican las discrepancias sobre la reactividad de ambos reactantes, con la propuesta de un mecanismo con tres rutas. En una ruta,

con CO como reactante, se forma un formil como intermedio, mientras que en otra, desde CO<sub>2</sub> el intermedio es una especie formato. La tercera ruta de formación de metanol, esquematizada en la Figura 1.4 y que resulta clave en la hipótesis de estos autores, tiene un carboxilo como intermedio, el cual es formado en la reacción WGS. Estos carboxilos pueden formarse desde CO<sub>2</sub> (etapa A en la Figura 1.4) y desde CO (etapa B). Esta interpretación, con los carboxilos como intermedios en la síntesis de metanol tras sucesivas hidrogenaciones, es acorde con otras observaciones mecanísticas del papel de este intermedio (Clarke y Bell, 1995; Zhao y cols., 2011). Además, también se justifica el importante papel del H<sub>2</sub>O en los resultados cinéticos al atenuar directamente la velocidad de formación del intermedio metinol y afectar a la importancia relativa de las velocidades de formación de intermedios carboxilo desde CO y CO<sub>2</sub>.

### 7.1.1.2 Reacción WGS

Los estudios de esta reacción en las condiciones de síntesis de metanol y con catalizadores de Cu (por tanto por debajo de 300 °C), corresponden al hecho de que es una reacción simultánea a la síntesis de metanol y clave en el desarrollo de esta, como se ha comentado en el apartado anterior. Sin embargo son numerosos los estudios del modelado cinético de esta reacción individual por su interés en sí, para intensificar el rendimiento de H<sub>2</sub> en las reacciones de reformado. Para este objetivo se utilizan generalmente catalizadores de Fe y se trabaja por encima de 350 °C.

Se han propuesto mecanismos diferentes (De La Osa y cols., 2011): redox (oxidación sobre un centro activo seguida de una reducción a CO<sub>2</sub>) (Ovesen y cols., 1992; 1996); con especies formato como intermedios (el cual se forma por combinación de un grupo OH con CO adsorbido, y se descompone en CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) (Burch y cols., 2011); mediante especies carbonato como intermedios (formados por adsorción de CO en dos centros activos y que liberan CO<sub>2</sub>, dejando el O adsorbido que para reaccionar con el H<sub>2</sub>O adsorbida, liberando el H<sub>2</sub>) (Ma y Lund, 2003) y; mediante un mecanismo asociativo (en el que el CO adsorbido es oxidado por un OH adsorbido) (Rhodes y cols., 1995).

### 7.1.1.3 Deshidratación de metanol

Los estudios del mecanismo y cinética de esta reacción se han realizado con catalizadores ácidos de diferente naturaleza (resinas tipo Amberlita,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y zeolitas HZSM-5 de baja acidez) y han estado enfocados al conocimiento de la producción convencional de DME desde metanol. También ha recibido atención la reacción por ser una etapa (muy rápida en este caso) en la transformación de metanol en gasolina (proceso MTG), en olefinas (MTO) y selectivamente en propileno (MTP). El mecanismo de reacción transcurre con iones carbenio como intermedios, cuya presencia en la superficie del catalizador está bien establecida mediante estudios espectroscópicos (Forester y Howe, 1987; Kubelková y cols., 1990;

Blaszowski y Van Santen, 1997; Lu y cols., 2004; Mollavali y cols., 2008; Ha y cols., 2011).

El trabajo de modelado cinético pionero de Gates y Johanson (1962) propone una cinética basada en un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood en el que dos moléculas de metanol se adsorben en dos centros ácidos adyacentes. Kiviranta-Pääkkönen y cols. (1998) proponen una ecuación cinética alternativa basada en un mecanismo Eley-Rideal, con reacción de una molécula de metanol adsorbida con otra en fase gas. En la bibliografía se han propuesto numerosos modelos alternativos, algunos empíricos (Schmitz, 1978; Rubio y cols., 1980), pero siendo mayoritarios los que tienen expresiones del tipo LHHW, deducidos con los postulados de Gates y Johanson (1962), aunque con diferentes consideraciones en cuanto a la etapa controlante, a la estequiometría de relación entre centros ácidos y moléculas de metanol, y a la presencia de la concentración de los componentes del medio de reacción en el denominador de la ecuación cinética, por su papel atenuante de la velocidad de reacción debido a su adsorción en los centros ácidos. Así, pueden clasificarse los modelos cinéticos en los que consideran el efecto atenuante de la adsorción de: i) metanol (Than y cols., 1972); ii) de metanol y H<sub>2</sub>O (Kalló y Knözinger, 1967; Figueras y cols., 1971; Klusáček y Schneider, 1982; Bercic y Levec, 1992; 1993; Lu y cols., 2004; Mollavali y cols., 2008; Royae y cols., 2008; Ha y cols., 2011; Hosseininejad y cols., 2012), y; iii) de metanol, DME y H<sub>2</sub>O (Gates y Johanson, 1971; Sinicyna y cols., 1986; An y cols., 2004).

## 7.1.2 Metodología

### 7.1.2.1 Análisis de datos

- **Velocidad de reacción**

El reactor empleado en los ensayos cinéticos es un reactor tubular de lecho fijo catalítico, cuyo flujo se considera ideal e isoterma, ya que las diferencias de temperatura radiales y longitudinales son menores de 1 °C. Por tanto, la velocidad de formación del componente *i* a tiempo cero en la reacción *j* del esquema cinético, considerando que no hay acumulación, se define:

$$r_{i,0} = \frac{dy_i}{d\left(\frac{W}{F_0}\right)} \quad (7.1)$$

donde  $r_{i,0}$  es la velocidad de formación de *i* a tiempo cero (mol<sub>c</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>),  $y_i$  es la fracción molar del componente *i* en unidades de C contenidas,  $W$  es la masa de catalizador (g), y  $F_0$  es el caudal molar alimentado en unidades de C contenidas (mol<sub>c</sub> h<sup>-1</sup>).

Asimismo, se ha considerado que las reacciones son elementales, por lo que:

$$r_{i,0} = \sum_{j=1}^{n_j} (v_i)_j (r_{i,0})_j \quad (7.2)$$

donde  $(v_i)_j$  es el coeficiente estequiométrico del compuesto  $i$  en la reacción  $j$  del esquema cinético,  $(r_{i,0})_j$  es la velocidad inicial de formación del lump  $i$  en la reacción  $j$ , y  $n_j$  es el número de reacciones que integran el esquema cinético.

Para considerar la desactivación, se define la actividad,  $a$ , como la relación entre las velocidades de reacción a tiempo  $t$  y tiempo 0, para la composición correspondiente a  $t$ .

$$a = \frac{r_i}{r_{i,0}} \quad (7.3)$$

Así, las ecuaciones de velocidad de formación del compuesto  $i$ , para un tiempo  $t$ , se calculan:

$$r_i = \frac{dy_i}{dt} = (r_{i,0}) a = \sum_{j=1}^{n_j} (v_i)_j (r_{i,0})_j a \quad (7.4)$$

- **Parámetros cinéticos**

Los parámetros a calcular son las constantes cinéticas de cada reacción  $j$ , relacionadas con la temperatura mediante la ecuación de Arrhenius, la cual se ha reparametrizado para que el cálculo no esté enmascarado por la relación existente entre el factor preexponencial y la energía de activación (Agarwal y Brisk, 1985; Gayubo y cols., 2000; 2001; 2007; Ereña y cols., 2011; Pérez-Uriarte y cols., 2016b). Para ello, se expresa la constante cinética en función de la correspondiente,  $k_j^*$ , a una temperatura de referencia,  $T^*$  (275 °C):

$$k_j = A_{0,i} \exp \left[ -\frac{E_j}{RT} \right] = k_j^* \exp \left[ -\frac{E_j}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (7.5)$$

De esta forma, los parámetros cinéticos a calcular son las constantes  $k_j^*$  y sus correspondientes energías de activación,  $E_j$ .

De igual modo se reparametriza la relación de las constantes de adsorción con la temperatura:

$$K_{ads,i} = K_{ads,i}^* \exp \left[ \frac{\Delta H_{ads,i}^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad (7.6)$$

Así, los parámetros a calcular son las constantes de adsorción a la temperatura de referencia (275 °C),  $K_{ads}^*$ , y sus correspondientes energías de adsorción,  $\Delta H_{ads,i}^0$ .

El cálculo de los parámetros cinéticos para cada modelo se ha realizado mediante el ajuste por regresión no lineal múltiple, minimizando la función objetivo (F.O.) definida como la suma del error del ajuste de los resultados a tiempo cero, más el error de los resultados para diferentes tiempos (error de desactivación):

$$\begin{aligned}
 \text{F.O.} = \text{error}_0 + \text{error}_d &= \sum_{i=1}^{n_l} \omega_i (\phi_{i,0} + \phi_{i,d}) = \\
 &= \sum_{i=1}^{n_l} \left( \frac{1}{\bar{X}_i} \right) \left[ \left( \sum_{j=1}^p R_j ((\bar{y}_{i,j}^*)_0 - (y_{i,j})_0)^2 / p \right) + \left( \sum_{j=1}^p R_j ((\bar{y}_{i,j}^*)_d - (y_{i,j})_d)^2 / p \right) \right] \quad (7.7)
 \end{aligned}$$

donde  $\omega_i$  representa el factor de peso asignado a cada compuesto del esquema cinético,  $\phi_{i,0}$  es la suma de cuadrados residuales total para cada componente  $i$  para la condición experimental  $j$  a tiempo cero,  $\phi_{i,d}$  es la suma de cuadrados residuales total para cada componente  $i$  para la condición experimental  $j$  con el tiempo,  $\bar{y}_{i,j}^*$  es el valor experimental promedio de la concentración de cada componente  $i$ , determinado con experimentos repetidos para la condición experimental  $j$ ,  $y_{i,j}$  es el valor de la composición calculado de cada componente  $i$  en las condiciones  $j$ ,  $n_l$  es el número de componentes del esquema cinético,  $p$  es el número total de condiciones experimentales (con experimentos repetidos o no).

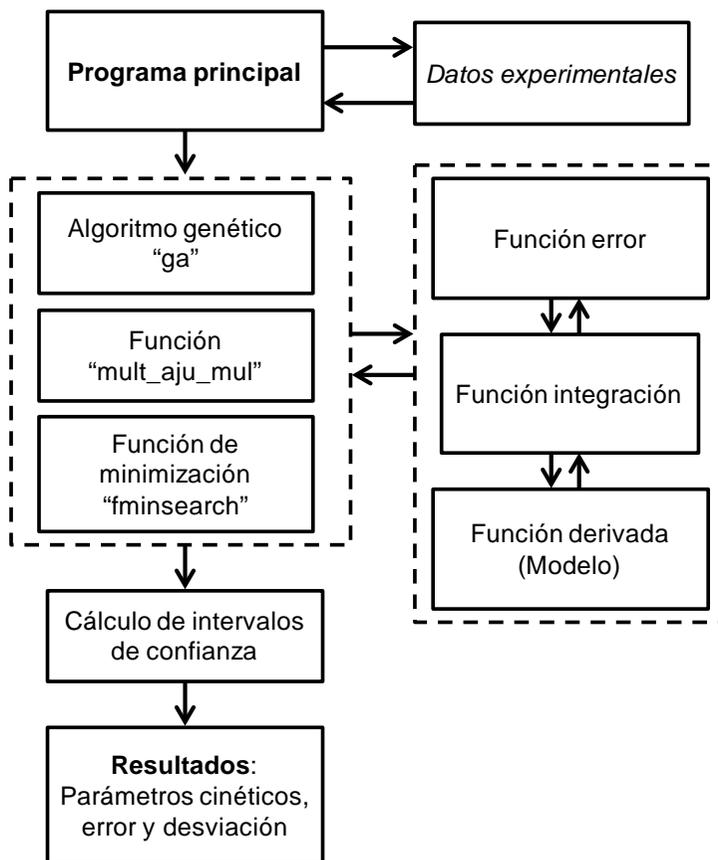
El cálculo de errores, diferenciando los resultados para tiempo cero y los de desactivación permite mejorar el ajuste del modelo.

- **Programa de cálculo**

El programa de cálculo de los parámetros cinéticos se muestra, mediante un diagrama de bloques, en la Figura 7.1. El programa optimiza los valores de los parámetros cinéticos de las reacciones que intervienen en cada modelo, por lo que requiere de unos valores iniciales de los mismos. Una vez definidos estos, el programa principal recoge las condiciones de operación (temperatura y presión), el caudal de los componentes de la alimentación, el tiempo espacial y los resultados experimentales de la concentración (en fracción molar) de la corriente de productos a diferentes tiempos de reacción. Tras cargar los datos experimentales, la función principal llama a las funciones de minimización de la función objetivo, y estas a su vez a las funciones error, que hace lo propio con la función integración, y esta a su vez a la función derivada.

Para la resolución del sistema se han definido tres funciones (algoritmo genético, función "mult\_aju\_mul" y función "fminsearch"), que permiten minimizar la función objetivo (ec. 7.7) calculando las constantes cinéticas. Dichas funciones se pueden

emplear de forma conjunta o independiente según las necesidades, permitiendo realizar un cálculo inicial o un ajuste fino.



**Figura 7.1.** Diagrama de bloques del programa de cálculo de los parámetros cinéticos.

El algoritmo genético ("ga"), propio de MATLAB, realiza una búsqueda simultánea entre las posibles soluciones, y se emplea para realizar una búsqueda en una región amplia de soluciones, lo que permite discriminar entre subóptimos. No obstante requiere un elevado número de operaciones e implica un alto consumo de recursos informáticos y tiempo de cálculo.

La función "mult\_aju\_mul" (basada en el método Levenberg-Marquardt), permite una aproximación rápida hacia los valores óptimos, si bien los resultados no son muy precisos. Esta subrutina ha sido desarrollada en trabajos anteriores (Vivanco, 2004; Alonso, 2008; Gamero, 2013; Ateka, 2014) y se emplea para realizar aproximaciones iniciales y para el cálculo de intervalos de confianza.

Finalmente, la función "fminsearch", propia de MATLAB, realiza una búsqueda más detallada del óptimo, dentro de una región limitada de posibles soluciones, por lo que requiere de una estimación inicial de parámetros relativamente cercana al óptimo. Una vez definido el óptimo el sistema de cálculo emplea de nuevo la función "mult\_aju\_mul" para determinar los intervalos de confianza de los parámetros de ajuste.

La función error permite aplicar la ec. (7.7) y por ello calcula los errores individual y global del ajuste así como las varianzas global del modelo e individual de cada componente del medio de reacción.

Con la función integración se calculan los resultados de composición y actividad, interpolando linealmente la composición para obtener su evolución temporal y los valores a tiempo cero.

La función derivada (propia de cada modelo) es el sistema de ecuaciones diferenciales (ecuaciones cinéticas) consideradas en el modelo. En esta función se considera la ecuación cinética de desactivación.

### 7.1.2.2 Significación y discriminación de modelos

Para la evaluación de la calidad de ajuste de cada modelo propuesto se han tenido en cuenta dos aspectos, la significancia del modelo y la mejora respecto de modelos más sencillos. Para ello, se han considerado la suma de cuadrados de los errores (SSE), los grados de libertad ( $\nu$ ) y la varianza ( $S^2$ ), de los datos experimentales y del ajuste.

Para el estudio de la significancia del modelo se ha aplicado el test de Fisher. Este test consiste en la comprobación de que se cumple el criterio:

$$F_s = \frac{S_{aj}^2}{S_{exp}^2} < F_{1-\alpha}(\nu_{aj}, \nu_{exp}) \quad (7.8)$$

Así, el modelo representa adecuadamente los datos experimentales cuando se cumple el requisito de la ec. (7.8), donde  $S_{aj}^2$  es la varianza de la falta de ajuste y  $S_{exp}^2$  la del error experimental.

Para el cálculo del valor crítico de la de la función de distribución de Fisher,  $F_{1-\alpha}(\nu_{aj}, \nu_{exp})$ , se emplea la función e MATLAB "finv(1- $\alpha$ ,  $\nu_{aj}$ ,  $\nu_{exp}$ )", para un intervalo de confianza del 95 % ( $\alpha = 0.05$ ).

En la Tabla 7.1 se describen los términos necesarios para aplicar el análisis de varianzas, donde  $q$  es el número de parámetros cinéticos a estimar,  $n_l$  es el número de componentes o lumps considerados,  $p$  es el número de condiciones experimentales,  $R_j$  es el número de repeticiones de cada condición experimental, y  $n_{exp}$  es el número de experimentos realizados.

Tabla 7.1. Términos calculados en el análisis de varianzas

Fuente	Suma de cuadrados de los errores (SSE)	Grados de libertad	Varianza
Ajuste	$SSE_{aj} = \sum_{i=1}^{n_l} \sum_{j=1}^p R_j (\bar{y}_{i,j}^* - y_{i,j})^2$	$v_i = p n_l - q$	
Experimental	$SSE_{exp} = \sum_{i=1}^{n_l} \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^{R_j} R_j (\bar{y}_{i,j}^* - y_{i,j}^*)^2$	$v_j = \left[ \left( \sum_{j=1}^p R_j \right) - p \right] n_l$	$S^2 = \frac{SSE}{v}$
Total	$SSE = \sum_{i=1}^{n_l} \sum_{j=1}^{n_{exp}} (y_{i,j}^* - y_{i,j})^2$	$v_i = n_{exp} n_l - q$	

Para determinar la significancia de la mejora al aumentar la complejidad de los modelos, se ha realizado una comparación por pares. Así, para dos modelos dados, a y b, cuyos grados de libertad son  $v_a$  y  $v_b$ , siendo  $v_a > v_b$ , y con valores de  $SSE_a > SSE_b$ , la mejora lograda con el ajuste del modelo b respecto al del modelo a, es significativa si:

$$F_{a-b} = \frac{(SSE_a - SSE_b)/SSE_b}{(v_a - v_b)/v_b} > F_{1-\alpha}((v_a - v_b), v_b) \quad (7.9)$$

En caso contrario, no es significativa la mejora y, si se están comparando modelos de diferente número de parámetros, se considerará más adecuado el modelo de menor número de parámetros  $q$  (modelo a).

En el supuesto de comparar dos modelos con igual número de grados de libertad ( $v_a = v_b$ ), y con valores de  $S_a^2 > S_b^2$ , la mejora lograda con el ajuste del b respecto del modelo a será significativa si:

$$F_{a-b} = \frac{SSE_a/v_a}{SSE_b/v_b} = \frac{S_a^2}{S_b^2} > F_{1-\alpha}(v_a, v_b) \quad (7.10)$$

En caso contrario, no se puede afirmar que alguno de los dos modelos sea significativamente mejor que el otro, por lo que se considera adecuado el de menor  $S^2$ .

### 7.1.3 Modelos cinéticos propuestos

El estudio se ha realizado mediante el ajuste a los datos experimentales de modelos progresivamente más complejos, en los que se van incorporando términos que consideran la atenuación de las velocidades de las etapas de reacción por la adsorción de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> en los centros activos.

#### 7.1.3.1 Cinética de las etapas de reacción

El modelo más sencillo (Tabla 7.2), modelo 0, considera únicamente las reacciones de síntesis de metanol a partir de CO y la formación de parafinas con velocidad constante e independiente de la temperatura, atendiendo al pequeño rendimiento de parafinas en todo el intervalo de condiciones. Se considera que las reacciones de deshidratación de metanol y la WGS están en equilibrio termodinámico.

Tabla 7.2. Modelo cinético 0.

Modelo	Ecuaciones cinéticas	Reacciones
0	$r_{\text{MeOH}} = k_1 (f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2 - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_1})$	Síntesis de metanol a partir de CO
	$r_{\text{HC}} = \beta$	Formación de parafinas

En el modelo 1 (Tabla 7.3) se consideran la velocidad de síntesis de metanol a partir de CO, la deshidratación de metanol a DME, la reacción WGS y la formación de parafinas (independiente de la temperatura). El modelo 2 (Tabla 7.4) también contempla la reacción de síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub>.

En el modelo 3 (Tabla 7.5), se considera la formación de parafinas por dos rutas, térmica y catalítica, dando lugar a tres alternativas; el modelo 3A que considera que la formación de parafinas tiene un origen térmico y la velocidad de formación es dependiente de la temperatura; el modelo 3B considera que la formación de parafinas tiene un origen catalítico con CO como reactante, y el modelo 3C considera ambas rutas, la térmica dependiente de la temperatura, y la catalítica. Ahora bien, es importante señalar que el rendimiento de parafinas es menor del 0.2 % en la mayoría de las condiciones estudiadas, y en ningún caso supera el 1 %, por lo que la importancia de considerar estas alternativas es relativamente pequeña.

Tabla 7.3. Modelo cinético 1.

Modelo	Ecuaciones cinéticas	Reacciones
1	$r_{MeOH} = k_1(f_{CO} f_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH}}{K_1})$	Síntesis de metanol a partir de CO
	$r_{DME} = k_2(f_{CH_3OH}^2 - \frac{f_{CH_3OCH_3} f_{H_2O}}{K_2})$	Deshidratación de metanol a DME
	$r_{WGS} = k_3(f_{CO} f_{H_2O} - \frac{f_{CO_2} f_{H_2}}{K_3})$	WGS
	$r_{HC} = \beta$	Formación de parafinas

Tabla 7.4. Modelo cinético 2.

Modelo	Ecuaciones cinéticas	Reacciones
2	$r_{MeOH} = k_1(f_{CO} f_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH}}{K_1}) + k_4(f_{CO_2} f_{H_2}^3 - \frac{f_{H_2O} f_{CH_3OH}}{K_4})$	Síntesis de metanol a partir de CO y CO <sub>2</sub>
	$r_{DME} = k_2(f_{CH_3OH}^2 - \frac{f_{CH_3OCH_3} f_{H_2O}}{K_2})$	Deshidratación de metanol a DME
	$r_{WGS} = k_3(f_{CO} f_{H_2O} - \frac{f_{CO_2} f_{H_2}}{K_3})$	WGS
	$r_{HC} = \beta$	Formación de parafinas

Tabla 7.5. Modelo cinético 3.

Modelo	Ecuaciones cinéticas	Reacciones	
3	$r_{\text{MeOH}} = \left[ k_1 \left( f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2 - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_1} \right) + k_4 \left( f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^3 - \frac{f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_4} \right) \right]$	Síntesis de metanol a partir de CO y CO <sub>2</sub>	
	$r_{\text{DME}} = k_2 \left( f_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OCH}_3} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_2} \right)$	Deshidratación de metanol a DME	
	$r_{\text{WGS}} = k_3 \left( f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}}{K_3} \right)$	WGS	
	<b>A</b>	$r_{\text{HC}} = [\beta_1 + \beta_2(T)]$	Formación de parafinas por ruta térmica
	<b>B</b>	$r_{\text{HC}} = \left[ \beta_1 + k_5 \left( f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^3 - \frac{f_{\text{HC}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_5} \right) \right]$	Formación de parafinas por ruta catalítica
<b>C</b>	$r_{\text{HC}} = [\beta_1 + \beta_2(T) + k_5 \left( f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^3 - \frac{f_{\text{HC}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_5} \right)]$	Formación de parafinas por dos rutas	

El modelo 4 (Tabla 7.6) considera respecto al 3, el efecto atenuante del H<sub>2</sub>O debido a su adsorción en los centros metálicos, atenuando las velocidades de las reacciones de síntesis de metanol a partir de CO y CO<sub>2</sub>, WGS y en la formación de parafinas. También se considera la adsorción en los centros ácidos, atenuando la deshidratación de metanol. Este efecto limitante de la adsorción del H<sub>2</sub>O es característico de las ecuaciones cinéticas de LHHW, con un término en el denominador de la ecuación cinética con la constante de adsorción de H<sub>2</sub>O multiplicada por su concentración.

Para comprobar qué reacciones son más sensibles a la concentración de H<sub>2</sub>O en el medio, se han estudiado las siguientes alternativas; el modelo 4A considera el efecto de la adsorción del H<sub>2</sub>O exclusivamente en la reacción de síntesis de metanol, siendo  $\theta = 1$  en el resto de etapas; en el 4B se considera únicamente en la reacción de deshidratación de metanol a DME; el modelo 4C considera la adsorción del H<sub>2</sub>O en la reacción WGS; el modelo 4D en la formación de parafinas; y el modelo 4E en todas las reacciones consideradas en los modelos anteriores 4A - 4D.

Tabla 7.6. Modelo cinético 4.

Modelo	Ecuaciones cinéticas	Reacciones
4	<b>A</b> $r_{MeOH} = \left[ k_1 \left( f_{CO} f_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH}}{K_1} \right) + k_4 \left( f_{CO_2} f_{H_2}^3 - \frac{f_{H_2O} f_{CH_3OH}}{K_4} \right) \right] \theta$ $\theta = 1$ en modelos 4B - 4D	Síntesis de metanol a partir de CO y CO <sub>2</sub>
	<b>B</b> $r_{DME} = k_2 \left( f_{CH_3OH}^2 - \frac{f_{CH_3OCH_3} f_{H_2O}}{K_2} \right) \theta$ $\theta = 1$ en modelos 4A, 4C y 4D	Deshidratación de metanol a DME
	<b>C</b> $r_{WGS} = k_3 \left( f_{CO} f_{H_2O} - \frac{f_{CO_2} f_{H_2}}{K_3} \right) \theta$ $\theta = 1$ en modelos 4A, 4B y 4D	WGS
	<b>D</b> $r_{HC} = \left[ \beta_1 + \beta_2(T) + k_5 \left( f_{CO} f_{H_2}^3 - \frac{f_{HC} f_{H_2O}}{K_5} \right) \right] \theta$ $\theta = 1$ en modelos 4A, 4B y 4C	Formación de parafinas por rutas térmica y catalítica
	$\theta = \frac{1}{1 + f_{H_2O} K_{ads,H_2O}}$	Coefficiente de atenuación (H <sub>2</sub> O)

El modelo 5 (Tabla 7.7) considera, además del efecto de la adsorción de H<sub>2</sub>O, la adsorción de CO<sub>2</sub> en los centros metálicos con un término  $\theta$ . Se ha estudiado, con tres alternativas, considerando la atenuación por CO<sub>2</sub> en las reacciones de síntesis de metanol (modelo 5A), la reacción WGS (modelo 5B), en la síntesis de parafinas (modelo 5C), y las tres reacciones anteriormente mencionadas (modelo 5D).

Para simplificar no se aporta información de los modelos alternativos en los que se considera un término que cuantifica la limitación de la velocidad en las reacciones en los centros metálicos exclusivamente por adsorción de CO<sub>2</sub> y despreciando el efecto atenuante del H<sub>2</sub>O.

Por otro lado, como se ha dicho anteriormente, la consideración de la adsorción de CO<sub>2</sub> en el término  $\theta_1$  da lugar a una ecuación cinética con un denominador característico de las cinéticas de LHHW.

Tabla 7.7. Modelo cinético 5.

Modelo	Ecuaciones cinéticas	Reacciones
5	<p><b>A</b></p> $r_{MeOH} = \left[ k_1 \left( f_{CO} f_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH}}{K_1} \right) + k_4 \left( f_{CO_2} f_{H_2}^3 - \frac{f_{H_2O} f_{CH_3OH}}{K_4} \right) \right] \theta_1$ <p><math>\theta_1 = 1</math> en modelos 5B y 5C</p>	Síntesis de metanol a partir de CO y CO <sub>2</sub>
	$r_{DME} = k_2 \left( f_{CH_3OH}^2 - \frac{f_{CH_3OCH_3} f_{H_2O}}{K_2} \right) \theta$	Deshidratación de metanol a DME
	<p><b>B</b></p> $r_{WGS} = k_3 \left( f_{CO} f_{H_2O} - \frac{f_{CO_2} f_{H_2}}{K_3} \right) \theta_1$ <p><math>\theta_1 = 1</math> en modelos 5A y 5C</p>	WGS
	<p><b>C</b></p> $r_{HC} = \left[ \beta_1 + \beta_2(T) + k_5 \left( f_{CO} f_{H_2}^3 - \frac{f_{HC} f_{H_2O}}{K_5} \right) \right] \theta_1$ <p><math>\theta_1 = 1</math> en modelos 5A y 5B</p>	Formación de parafinas por efecto térmico y catalítico
	$\theta = \frac{1}{1 + f_{H_2O} K_{ads,H_2O}};$ $\theta_1 = \frac{1}{1 + f_{H_2O} K_{ads,H_2O} + f_{CO_2} K_{asd,CO_2}};$	Coefficiente de atenuación de H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , y ambos

### 7.1.3.2 Ecuación cinética de desactivación

El estudio realizado en el Capítulo 6, ha permitido distinguir entre dos mecanismos de deposición de coque, uno más rápido que transcurre principalmente sobre la función metálica, como consecuencia de la degradación a coque de los intermedios metoxi y de otra naturaleza implicados en la síntesis de metanol desde CO y CO<sub>2</sub>, y otro más lento, que requiere un periodo de inducción y que se ha relacionado con las rutas del mecanismo de pool de hidrocarburos de formación de hidrocarburos como productos secundarios a partir de metanol y DME y que también tiene a los iones metoxi (en este caso adsorbidos en los centros de la función ácida) como intermedios. Dada la dificultad para establecer una ecuación cinética de desactivación que resulte válida para las dos etapas de desactivación identificadas, por el hecho de que una transcurre en la primera hora de reacción y la otra posteriormente, se ha dado prioridad a la segunda etapa (la formación de coque en la función ácida), utilizado una expresión de la cinética de desactivación que puede considerarse por tanto adecuada para la desactivación transcurrido el periodo de inducción antes comentado y para un periodo largo de reacción,

como el que se requiere para la viabilidad del proceso. En consecuencia, la ecuación propuesta es:

$$-\frac{da}{dt} = k_d (f_{MeOH} + f_{DME}) \theta_d a \quad (7.11)$$

donde  $k_d$  es la constante cinética de desactivación y  $\theta_d$  es un término que cuantifica el efecto atenuante de las concentraciones de H<sub>2</sub>O y de CO<sub>2</sub> en la desactivación.

La ec. (7.11) tiene un término dependiente de la concentración de oxigenados (metanol y DME), considerando que son los componentes del medio de reacción responsables de la formación de coque después de la primera hora de reacción, merced al mecanismo de pool de hidrocarburos y con especies metoxi como intermedios.

Cabe señalar que esta expresión general ha sido utilizada para cuantificar la desactivación de un catalizador convencional por Sierra y cols. (2010), con un catalizador de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y por Ateka y cols. (2017) con uno de CuO-ZnO-MnO/SAPO-18. Se da la circunstancia que en ambos casos la función ácida estaba en exceso en la partícula de catalizador, por lo que la desactivación únicamente afecta a la función metálica. Por otro lado, al igual que en esta Tesis, en los trabajos anteriores se consideró que la principal causa de la desactivación es la deposición de coque.

El término  $\theta_d$  en la ec. (7.11) cuantifica la atenuación de la desactivación por la presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en la alimentación, y su posible competencia en la adsorción en los centros metálicos y ácidos. En la Tabla 7.8 se han relacionado las expresiones de  $\theta_d$  consideradas en los modelos 4 (con la atenuación por el H<sub>2</sub>O) y 5 (tanto por el H<sub>2</sub>O como por el CO<sub>2</sub>).

**Tabla 7.8.** Términos de atenuación en la cinética de desactivación.

Modelo	Coefficiente
1, 2 y 3	$\theta_d = 1$
4	$\theta_{d,1} = \frac{1}{1 + f_{H_2O} K_{ads,H_2O}^d}$
5	$\theta_{d,2} = \frac{1}{1 + f_{H_2O} K_{ads,H_2O}^d + f_{CO_2} K_{ads,CO_2}^d}$

### 7.1.4 Discriminación de los modelos propuestos

En la Tabla 7.9 se recogen los resultados del ajuste de los modelos propuestos, indicando los valores de error, varianza y grados de libertad experimentales.

**Tabla 7.9.** Ajuste de los modelos cinéticos propuestos; valores del error, grados de libertad y varianza.

Modelo	<i>SSE</i>	$\nu$	$S^2$
<b>Experimental</b>	1.35E-01	581	2.32E-04
<b>0</b>	3.39E-1	1255	2.70E-4
<b>1</b>	3.36E-1	1251	2.69E-4
<b>2</b>	3.26E-1	1249	2.61E-4
<b>3A</b>	3.26E-1	1248	2.61E-4
<b>3B</b>	3.26E-1	1247	2.61E-4
<b>3C</b>	3.26E-1	1246	2.61E-4
<b>4A</b>	3.16E-1	1242	2.54E-4
<b>4B</b>	3.26E-1	1242	2.63e-4
<b>4C</b>	3.26E-1	1242	2.62e-4
<b>4D</b>	3.26E-1	1242	2.62E-4
<b>4E</b>	3.26E-1	1242	2.62E-4
<b>5A</b>	2.52E-1	1238	2.04E-4
<b>5B</b>	2.46E-1	1238	1.99E-4
<b>5C</b>	2.59E-1	1238	2.09E-4
<b>5D</b>	2.51E-1	1238	2.02E-4

Con los valores del ajuste se ha realizado un análisis de varianzas para la comparación de los distintos modelos propuestos, y cuyos resultados se recogen en la Tabla 7.10. Siguiendo la metodología explicada en el Apartado 7.1.2.2 para la discriminación de modelos, se ha seguido una secuencia de comparación de los modelos en orden de complejidad creciente.

**Tabla 7.10.** Análisis de varianzas para la comparación de los modelos cinéticos.

$F_{a-b}$	$F_{a-b}$	$F_{1-\alpha}$	Mejora	Modelo seleccionado
$F_{0-1}$	2.47	2.38	Si	1
$F_{1-2}$	18.67	3.001	Si	2
$F_{2-3A}$	0.08	3.85	No	2
$F_{2-3B}$	0.67	3.00	No	2
$F_{2-3C}$	0.59	2.61	No	2
$F_{2-4A}$	5.70	2.02	Si	4A
$F_{2-4B}$	0.08	2.02	No	2
$F_{2-4C}$	0.17	2.02	No	2
$F_{2-4D}$	0.20	2.02	No	2
$F_{2-4E}$	0.18	2.02	No	2
$F_{4A-5A}$	78.08	2.38	Si	5A
$F_{4A-5B}$	87.89	2.38	Si	5B
$F_{4A-5C}$	69.09	2.38	Si	5C
$F_{4A-5D}$	80.79	2.38	Si	5D

Se observa la mejora con el modelo cinético 1 respecto al 0 y como el modelo 2, que contempla, además, la generación de metanol a partir de  $\text{CO}_2$ , supone una mejora respecto al modelo 1. Por otro lado, el modelo 3, en el que se plantean diferentes orígenes de la formación de parafinas, no supone una mejora significativa respecto del modelo 2 lo que es explicable por el bajo rendimiento de parafinas, y además implica aumentar el número de parámetros cinéticos. Debido a ello, la significación de modelos superiores se hace comparándolos con el modelo previo (modelo 2), y sin considerar los nuevos parámetros cinéticos y térmicos de formación de parafinas definidos en el modelo 3 ( $k_g = \beta_2 = 0$ ).

El modelo 4A, que considera un efecto atenuante del  $\text{H}_2\text{O}$  en la actividad y desactivación del catalizador, supone una mejora respecto al modelo 2, no así los submodelos 4B - 4E. Por tanto, queda comprobado que la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  tiene un efecto relevante únicamente en las reacciones de síntesis de metanol.

El modelo 5, que tiene en cuenta el efecto atenuante de la cinética provocado por la adsorción de  $\text{CO}_2$ , muestran una mejora en el ajuste respecto al modelo 4A, en todas sus variantes (5A - 5D). Los modelos 5B y 5D muestran mejoras importantes, reduciendo más de un 20 % el error de ajuste obtenido con el modelo 4A.

Para ilustrar con un ejemplo, la diferencia del ajuste de los modelos comentados a los resultados experimentales, y observar el mejor ajuste del modelo 5B, en la Figura 7.2 se comparan los resultados experimentales (puntos) y los calculados con los modelos 0, 2, 4A y 5B de la evolución con el tiempo espacial de los rendimientos de los diferentes componentes del medio de reacción a tiempo de reacción cero. Los datos corresponden a unas determinadas condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar, relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ , relación  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ .

Para la discriminación entre los modelos 5A - 5D, se ha realizado un análisis de varianzas (ec. 7.10) debido a que tienen igual número de grados de libertad. El resultado de dicho análisis se recoge en la Tabla 7.11.

De los resultados de la Tabla 7.11, no se puede establecer que ninguno de los tres modelos sea significativamente mejor y por lo tanto, tal como se ha indicado en el apartado 7.2.4, se selecciona como más adecuado el que presenta menor varianza, en este caso el modelo 5B. Además, se ha comprobado que dicho modelo cumple el criterio de significancia (Tabla 7.12).

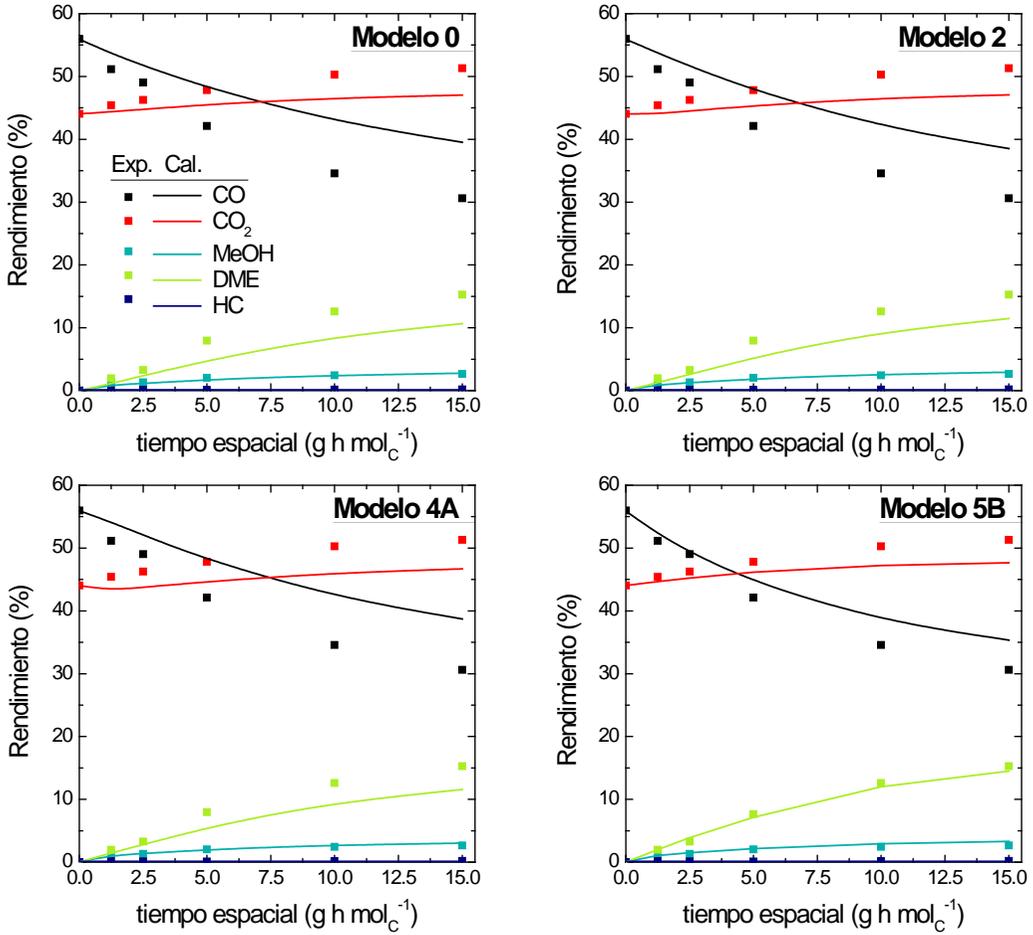


Figura 7.2. Comparación de los rendimientos de productos experimentales (puntos) con los calculados con los modelos 0, 2, 4A y 5B. Condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5 y H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.

Tabla 7.11. Análisis de varianzas para comparar el ajuste de las variantes del modelo 5.

$F_{a-b}$	$F_{a-b}$	$F_{1-\alpha}$	Mejora significativa
$F_{5A-5B}$	1.03	1.10	No
$F_{5C-5B}$	1.05	1.10	No
$F_{5D-5B}$	1.05	1.10	No

**Tabla 7.12.** Análisis de varianzas y test de significación del modelo 5B.

Modelo	SSE	$\nu$	S <sup>2</sup>	F <sub>s</sub>	F <sub>1-<math>\alpha</math></sub>	Significancia
Experimental	1.35E-01	581	2.32E-04	-	-	-
Modelo 5B	2.46E-1	1238	1.99E-4	0.86	1.13	Si

En la Figura 7.3 se comparan los resultados experimentales (puntos) y calculados (lineas) de la evolución con el tiempo espacial (Figura 7.3a) y con el tiempo (Figura 7.3b) de los rendimientos de los componentes del medio de reacción, para los modelos 0, 2 y 5B.

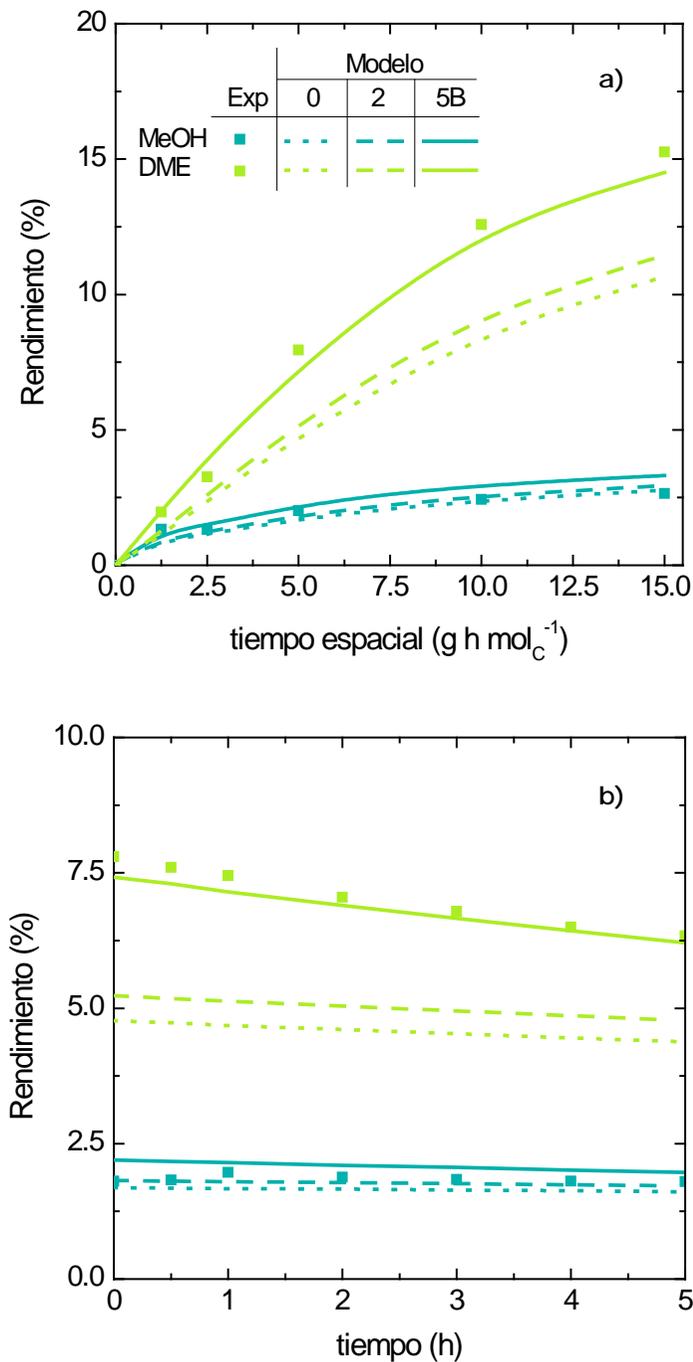
Se concluye, por tanto, que el modelo que conlleva el mejor ajuste con los resultados experimentales, con el catalizador con estructura core-shell (CS\_CZZr/S11), es el modelo 5B, el cual se describe en la Tabla 7.13, y cuyos parámetros cinéticos se recogen en la Tabla 7.14.

Obsérvese, en la Tabla 7.13 que en los denominadores de la cinética de síntesis de metanol no hay un término de atenuación por adsorción de CO<sub>2</sub>, ni tampoco hay términos por la adsorción de H<sub>2</sub>O en la cinética de deshidratación de metanol y en la de la reacción WGS, porque como se ha comprobado su incorporación no mejora el ajuste.

Resulta destacable que el valor de la constante cinética de la síntesis de metanol a partir de CO a la temperatura de referencia es más de 10 veces el correspondiente a la síntesis de metanol desde CO<sub>2</sub>, lo que es acorde con los resultados cinéticos obtenidos anteriormente con un catalizador de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aguayo y cols., 2007; Ereña y cols., 2011) y con un catalizador de CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 (Ateka, 2014). La explicación mecanística es que estará favorecida la ruta con la especie formil como intermedio en lugar de la correspondiente al formato, o bien que en las condiciones de reacción estará más favorecida la formación de especies carboxilo desde CO que desde CO<sub>2</sub> (Yang y cols., 2013b).

Por otro lado, la energía de activación de la síntesis de metanol desde CO es muy baja, lo que se explica porque corresponde al valor aparente de un complejo mecanismo, y es relativamente baja la correspondiente a la síntesis de metanol desde CO<sub>2</sub>. Esta es similar a la de la reacción WGS, con un valor que es aproximadamente la mitad de la de deshidratación de metanol.

Los términos correspondientes al calor de adsorción del H<sub>2</sub>O y del CO<sub>2</sub> en la función metálica son muy pequeños, y característicos de una adsorción física en las condiciones de elevada presión en la que se realiza la reacción.



**Figura 7.3.** Comparación del ajuste del metanol y DME en los modelos 0, 2 y 5B respecto de los datos experimentales (puntos) frente al tiempo espacial (a) y el tiempo de reacción (b). Condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5 y H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.

**Tabla 7.13.** Ecuaciones del modelo cinético de mejor ajuste para el proceso STD.

Ecuaciones cinéticas	Reacciones
$r_{MeOH} = \left[ k_1 \left( f_{CO} f_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH}}{K_1} \right) + k_4 \left( f_{CO_2} f_{H_2}^3 - \frac{f_{H_2O} f_{CH_3OH}}{K_4} \right) \right] \frac{1}{1 + f_{H_2O} K_{ads,H_2O}}$	Síntesis de metanol a partir de CO y CO <sub>2</sub>
$r_{DME} = k_2 \left( f_{CH_3OH}^2 - \frac{f_{CH_3OCH_3} f_{H_2O}}{K_2} \right)$	Deshidratación de metanol a DME
$r_{WGS} = k_3 \left( f_{CO} f_{H_2O} - \frac{f_{CO_2} f_{H_2}}{K_3} \right) \frac{1}{1 + f_{CO_2} K_{ads,CO_2}}$	WGS
$r_{HC} = \beta$	Formación de parafinas
$-\frac{da}{dt} = k_d (f_{MeOH} + f_{DME}) \frac{1}{1 + f_{H_2O} K_{ads,H_2O}^d + f_{CO_2} K_{ads,CO_2}^d} a$	Desactivación

También es pequeña la energía de activación de la desactivación y son similares entre ellos los términos de las constantes de equilibrio de adsorción de H<sub>2</sub>O y de CO<sub>2</sub>, como los términos que cuantifican los calores de adsorción, teniendo estos últimos valores muy pequeños, la que pone de manifiesto un reducido efecto de la temperatura en el efecto atenuante del H<sub>2</sub>O y del CO<sub>2</sub> sobre la desactivación.

Tabla 7.14. Parámetros del modelo cinético aparente de mejor ajuste (modelo 5B).

Parámetro	Unidades	
$k_1^*$	$\text{mol}_{\text{MeOH}} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-3}$	1.14E-05
$k_2^*$	$\text{mol}_{\text{DME}} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-2}$	2.56E+01
$k_3^*$	$\text{mol} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-2}$	4.63E+01
$k_4^*$	$\text{mol}_{\text{MeOH}} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-4}$	9.74E-07
$E_1$	$\text{kJ mol}^{-1}$	3.05E+00
$E_2$	$\text{kJ mol}^{-1}$	4.94E+01
$E_3$	$\text{kJ mol}^{-1}$	2.23E+01
$E_4$	$\text{kJ mol}^{-1}$	2.02E+01
$\beta$	$\text{mol}_{\text{HC}} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$	1.30E-03
$K_{ads,H_2O}^*$	$\text{bar}^{-1}$	3.17E+00
$K_{ads,CO_2}^*$	$\text{bar}^{-1}$	1.16E-01
$\Delta H_{ads,H_2O}$	$\text{kJ mol}^{-1}$	2.08E-02
$\Delta H_{ads,HCO_2}$	$\text{kJ mol}^{-1}$	3.73E-02
$k_d^*$	$\text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$	1.13E-01
$E_d$	$\text{kJ mol}^{-1}$	1.37E+00
$K_{ads,H_2O}^{*d}$	$\text{bar}^{-1}$	1.37E-02
$K_{ads,CO_2}^{*d}$	$\text{bar}^{-1}$	1.26E-02
$\Delta H_{ads,H_2O}^d$	$\text{kJ mol}^{-1}$	2.18E-01
$\Delta H_{ads,HCO_2}^d$	$\text{kJ mol}^{-1}$	2.32E-01

## 7.2 MODELO MACROKINÉTICO PARA EL CATALIZADOR CORE-SHELL

Para estudiar posteriormente las posibilidades que ofrece la estructura core-shell para la mejora en una reacción compleja como la estudiada de los índices de reacción (rendimiento y selectividad de DME, evolución de la actividad, valorización de CO<sub>2</sub>) se ha establecido un modelo macrocinético, en el que se consideran la estructura core-shell, en la que las reacciones individuales están ubicadas en dos regiones de la partícula de catalizador. Además, se ha considerado que en ambas regiones, las cinéticas están limitadas por la difusión interna de los reactantes. Estas consideraciones han permitido determinar el modelo microcinético (cinética intrínseca) y posteriormente utilizarlo en la simulación, tanto para un estudio paramétrico, con el catalizador utilizado, como para simular el comportamiento virtual de catalizadores con diferentes restricciones difusionales.

### 7.2.1 Descripción del modelo

Para centrar la atención en las características de la partícula con estructura core-shell y cuantificar la diferencia de los resultados respecto a la estructura convencional, igual que en el Apartado 7.1.2, se ha considerado que el flujo en el reactor es de pistón y que es insignificante la limitación de transporte en la capa límite exterior a las partículas de catalizadores. En estas condiciones, el perfil de concentración de cada componente del medio de reacción en la partícula (considerando geometría esférica), viene determinada por la expresión general (Weisz y Hicks, 1962; Bischoff, 1965; Haynes, 1986; Magyari, 2010):

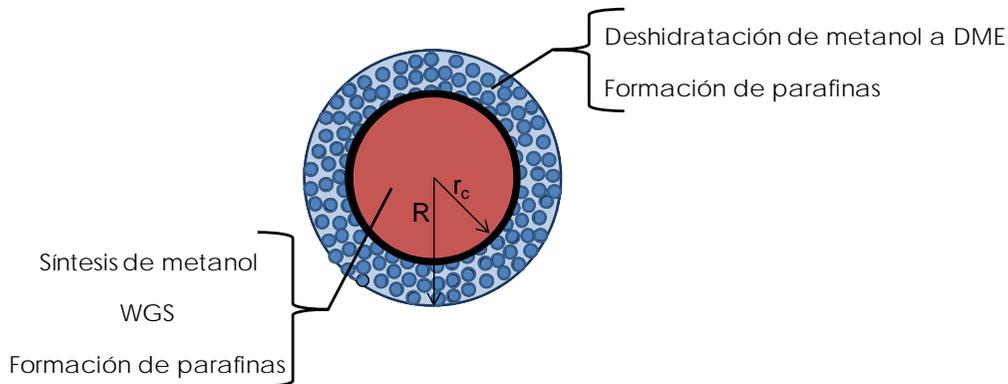
$$D_{e,i} \left( \frac{d^2 y_i}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dy_i}{dr} \right) = r_i \rho \quad (7.12)$$

donde  $r_i$ , es la velocidad de formación del componente  $i$ ,  $D_{e,i}$  es su coeficiente de difusión efectivo y  $\rho$  la densidad de partícula.

Considerando la estructura core-shell (Figura 7.4), en el núcleo (función metálica) se ha establecido la ec. (7.12) para las reacciones de síntesis de metanol desde CO y CO<sub>2</sub>, WGS y para la formación de parafinas, con las ecuaciones cinéticas descritas en la Tabla 7.13. Para considerar la difusión del metanol en la función metálica, la ec (7.12) es establecida sin término de reacción. Las condiciones de contorno de estas ecuaciones en el núcleo son:

$$\text{para } r = 0 \quad \frac{dy_i}{dr} = 0 \quad (7.13)$$

$$\text{para } r = r_c \quad D_{e,i} \frac{dy_i}{dr^-} = D_{e,i} \frac{dy_i}{dr^+} \quad (7.14)$$



**Figura 7.4.** Reacciones consideradas en cada región de la partícula de catalizador en el modelo macrocinético.

Las ecuaciones de conservación de materia en la región periférica de la partícula (función ácida), son las correspondientes a la ec. (7.12) para la reacción de deshidratación de metanol y para la formación de parafinas (con las ecuaciones cinéticas descritas en la Tabla 7.13), considerando la difusión (sin reacción) de CO y CO<sub>2</sub>.

Las condiciones de contorno en esta región, son la ec. (7.14) para  $r = r_c$  y, para  $r = R$   $y_{i,p} = y_{i,ext}$ .

Para la resolución de las ecuaciones de conservación se ha utilizado el coeficiente de difusión efectiva,  $D_{e,i}$ , calculado a partir de los coeficientes de difusión molecular,  $D_{M,i}$  y de Knudsen,  $D_{K,i}$  (Treybal, 1987; Ancheyta, 2011)

$$D_{e,i}(\text{cm}^2\text{s}^{-1}) = \frac{\varepsilon}{\tau} \left( \frac{1}{1/D_{M,i} + 1/D_{K,i}} \right) F(\lambda_{g,i}) \quad (7.15)$$

donde  $\varepsilon$  es la porosidad de partícula,  $\tau$  la tortuosidad y  $F(\lambda_{g,i})$  el factor de fricción en la circulación del componente  $i$  en los poros.

El coeficiente de difusión de Knudsen se calcula:

$$D_{K,i}(\text{cm}^2\text{s}^{-1}) = \frac{2}{3} r_p \left( \frac{8RT}{\pi M_i} \right)^{1/2} = 9700 r_p \left( \frac{T}{M_i} \right)^{1/2} \quad (7.16)$$

donde  $T$  es la temperatura (Kelvin),  $M_i$  el peso molecular del componente  $i$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ) y  $r_p$  el radio medio de poro (cm), que es calculado considerando los poros cilíndricos, a partir del volumen de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ),  $V_g$ , y de la superficie específica BET ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ),  $S_{BET}$ :

$$r_p = \frac{2V_g}{S_{BET}} \quad (7.17)$$

El coeficiente de difusión molecular de cada componente  $i$ ,  $D_{M,i}$ , se calcula mediante la teoría de Stefan-Maswell, a partir de la fracción molar de los componentes y de los coeficientes de difusión binarios,  $D_{i,j}$ :

$$D_{M,i}(\text{cm}^2\text{s}^{-1}) = \frac{1 - y_i}{\sum_{j \neq i}^n \frac{y_j}{D_{i,j}}} \quad (7.18)$$

donde  $n$  es el número de componentes.

Para calcular cada coeficiente de difusión binario,  $D_{i,j}$  (de un componente  $i$  en otro  $j$ ) se ha utilizado la ecuación de Chapman y Enskog, basada en la teoría de Lennard-Jones:

$$D_{i,j}(\text{cm}^2\text{s}^{-1}) = 1.8829 \cdot 10^{-3} \frac{T^{3/2} \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}}{P(\text{atm}) \sigma_{i,j}^2 \Omega_{i,j}} \quad (7.19)$$

Donde  $\sigma_{i,j}$  (nm) es la longitud característica (parámetro de Lennard-Jones para un par de moléculas calculado como la media aritmética) y  $\Omega_{i,j}$  es una integral de colisión (función del término  $k_B T / \epsilon_{ij}$ , donde  $\epsilon_{ij}$ ,  $J$ , es otro parámetro de Lennard-Jones, calculado como la media geométrica y  $k_B$ , la constante de Boltzmann,  $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) (Murzin y Salmi, 2016).

Ante la dificultad para determinar todos los parámetros en sistemas complejos, Murzin y Salmi (2016), proponen la ecuación semiempírica:

$$D_{i,j}(\text{m}^2\text{s}^{-1}) = 1.0 \cdot 10^{-7} \frac{T^{1.75} \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}}{P(\text{atm}) \left( v_i^{1/3} + v_j^{1/3} \right)^2} \quad (7.20)$$

donde  $v_i$  y  $v_j$  son los volúmenes de difusión de cada componente (que pueden ser determinados a partir del volumen de sus elementos).

Por otro lado, la tortuosidad puede ser estimada a partir de la porosidad de partícula:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\varepsilon} - \frac{\log \varepsilon}{\varepsilon} \quad (7.21)$$

El factor de fricción del componente  $i$ , es calculado:

$$F(\lambda_i) = (1 - \lambda_i)^z \quad (7.22)$$

Donde  $\lambda_i$  es la relación entre el radio hidrodinámico de  $i$  y el radio medio de poros, y  $z$  es un factor que depende de  $\lambda_i$  y que tiene el valor de 4 para  $\lambda_i < 2$  (Ancheyta, 2011).

En el Anexo F se recogen los resultados de la determinación de las propiedades físicas (porosidad, superficie específica y volumen de poros) requeridas para determinar las magnitudes indicadas. Con estas consideraciones se han determinado los valores relacionados en la Tabla 7.15 de los coeficientes de difusión efectivo de cada componente del medio de reacción en las partículas de catalizador convencional y core-shell. Se observa que los valores son notablemente superiores para el catalizador core-shell, como consecuencia de la mayor porosidad medida de la partícula (0.76 para el core-shell y 0.61 para el catalizador convencional), tal como se ha determinado por porosimetría de Hg (Anexo F). Estas elevadas porosidades, para las dos estructuras de catalizador, son consecuencia de la contribución de los macroporos al compactar las partículas individuales de los cristales de cada una de las funciones.

**Tabla 7.15.** Valores del coeficiente de difusión efectivo medio de cada componente  $i$  para el catalizador core-shell y convencional.

$D_{e,i} (m^2 h^{-1})$	Core-shell	Convencional
H <sub>2</sub>	2.6347E-1	1.0217E-1
CO	7.0393E-2	2.7152E-2
CO <sub>2</sub>	5.6345E-2	2.1771E-2
H <sub>2</sub> O	8.8321E-2	3.4271E-2
Metanol	5.4825E-2	2.1170E-2
DME	6.5304E-2	2.5116E-2
CH <sub>4</sub>	9.2795E-2	3.5813E-2

## 7.2.2 Parámetros del modelo microcinético

Se ha desarrollado un programa para resolver el modelo macrocinético. El programa se ha utilizado primero para el cálculo de los parámetros microcinéticos, al identificar la cinética intrínseca. A continuación se ha utilizado para la simulación del sistema partícula-reactor.

## 7.2.3 Programa de simulación

El programa desarrollado permite obtener la composición de cualquier lump definido en cualquier punto del sistema. En otras palabras, permite obtener los rendimientos de todos los lumps en escala local (en el interior de la partícula), escala intermedia (en las distintas posiciones longitudinales del lecho catalítico) y escala global del sistema de reacción simulado (salida del reactor).

En la Figura 7.5 se presenta el diagrama de bloques donde se describe el funcionamiento del programa. En primer lugar, el programa principal recoge los siguientes datos: i) variables de operación (temperatura; presión; tiempo espacial; relaciones  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  y  $\text{H}_2/\text{CO}_x$ ; tiempo; y el tipo de catalizador, con estructura core-shell o convencional); ii) valor de los parámetros cinéticos (Tabla 7.14); iii) esquema cinético (Tabla 7.13), el cual se define en la función derivada; y iv) lump y escala para los que se desean obtener los resultados.

A continuación, con la llamada a la función integración se calculan, integrando las ecuaciones diferenciales cinéticas (definidas en la función derivada) y de transporte de materia, las composiciones de cada lump y actividad en las partículas de catalizador y gas contenidos en cada lecho a lo largo del reactor, de tal forma que cumplan las condiciones de contorno expuestas en el Apartado 7.2.1.

Finalmente, el programa de simulación genera un archivo ".txt" en el que se recogen las variables de simulación junto con los resultados solicitados.

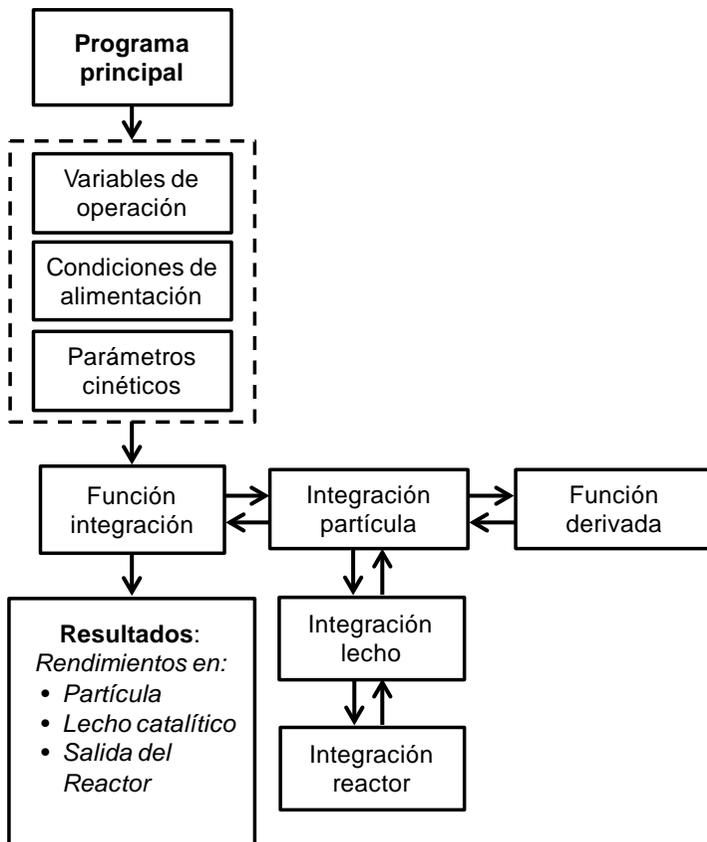


Figura 7.5. Diagrama de bloques del programa de simulación del proceso STD.

#### 7.2.4 Modelo microcinético

Así, utilizando el programa descrito en el Apartado 7.2.3 se han calculado los parámetros cinéticos, siguiendo las etapas descritas en el Apartado 7.1.4, mediante ajuste de los resultados experimentales al modelo macrocinético y minimizando la función objetivo error (ec. 7.7).

En la Tabla 7.16 se han relacionado los parámetros microcinéticos de las diferentes reacciones del esquema cinético. Comparando estos resultados con los correspondientes al modelo cinético aparente (Tabla 7.14) se observa que son ligeramente mayores las constantes cinéticas intrínsecas, lo que pone de manifiesto la existencia de una ligera limitación difusional a pesar de los elevados valores de los coeficientes de difusión de los componentes del medio de reacción. Igualmente, las energías de activación son ligeramente mayores que las del modelo cinético aparente, diferencia que es atribuible al fenómeno bien establecido de "falsificación" de la cinética cuando hay limitación difusional.

Esta diferencia, aunque pequeña, pone de manifiesto la importancia de la técnica empleada para la compactación de la partícula y deberá tenerse en cuenta en cualquier estudio del aumento de escala.

**Tabla 7.16.** Parámetros cinéticos del modelo microcinético.

Parámetro	Unidades	
$k_1^*$	$\text{mol}_{\text{MeOH}} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-3}$	1.20E-05
$k_2^*$	$\text{mol}_{\text{DME}} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-2}$	3.08E+01
$k_3^*$	$\text{mol} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-2}$	4.83E+01
$k_4^*$	$\text{mol}_{\text{MeOH}} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-4}$	1.01E-06
$E_1'$	$\text{kJ mol}^{-1}$	3.71E+00
$E_2'$	$\text{kJ mol}^{-1}$	5.53E+01
$E_3'$	$\text{kJ mol}^{-1}$	2.21E+01
$E_4'$	$\text{kJ mol}^{-1}$	2.11E+01
$\beta'$	$\text{mol}_{\text{HC}} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$	1.30E-03
$K_{\text{ads},\text{H}_2\text{O}}^*$	$\text{bar}^{-1}$	2.13E+00
$K_{\text{ads},\text{CO}_2}^*$	$\text{bar}^{-1}$	1.15E-01
$\Delta H_{\text{ads},\text{H}_2\text{O}}'$	$\text{kJ mol}^{-1}$	1.97E-02
$\Delta H_{\text{ads},\text{HCO}_2}'$	$\text{kJ mol}^{-1}$	3.84E-02
$k_d^*$	$\text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$	7.57E-02
$E_d'$	$\text{kJ mol}^{-1}$	1.37E+00
$K_{\text{ads},\text{H}_2\text{O}}^{*d}$	$\text{bar}^{-1}$	1.35E-02
$K_{\text{ads},\text{CO}_2}^{*d}$	$\text{bar}^{-1}$	1.27E-02
$\Delta H_{\text{ads},\text{H}_2\text{O}}^{*d}$	$\text{kJ mol}^{-1}$	2.44E-01
$\Delta H_{\text{ads},\text{HCO}_2}^{*d}$	$\text{kJ mol}^{-1}$	2.33E-01

## 7.3 SIMULACIÓN

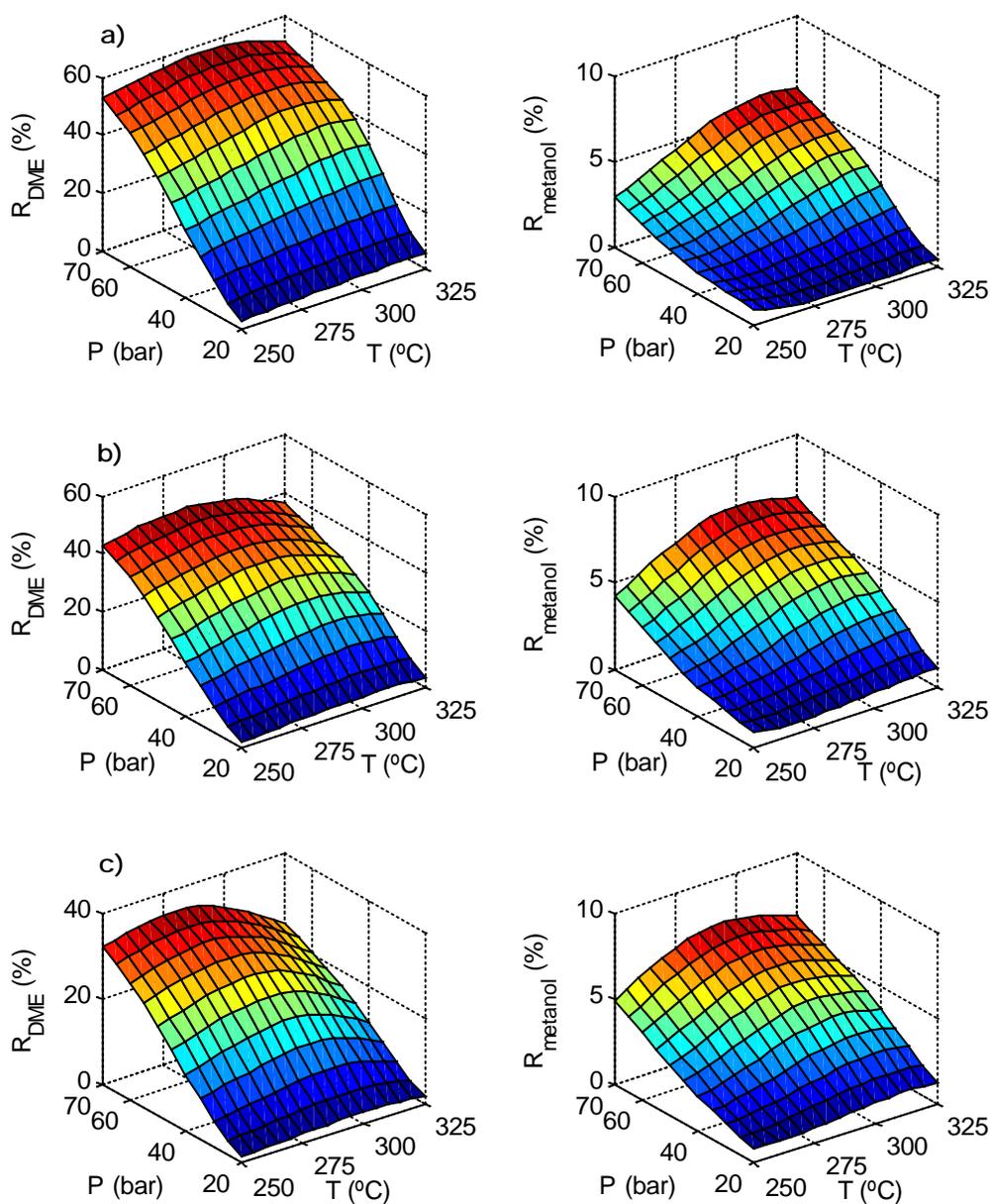
El disponer de un modelo macrocinético resulta interesante porque en él se consideran separadamente los etapas intrínsecas de la reacción cuantificadas por los diferentes parámetros cinéticos (modelo microcinético) y las etapas de transporte. De esta forma se puede progresar en el conocimiento de las causas del mejor comportamiento del catalizador con estructura core-shell, comprobando el papel que desempeña en la diferencia de resultados respecto al convencional, el diferente coeficiente de difusión de los componentes del medio de reacción para los dos catalizadores. Igualmente, con el modelo macrocinético pueden evaluarse los resultados previsibles en condiciones, en las que como la escala industrial, se requiere un mayor tamaño de partícula del catalizador. Así mismo, se puedan establecer mejoras en los resultados actuando sobre los coeficientes de difusión en las funciones del catalizador, mediante la técnica de preparación adecuada.

En este apartado se ha utilizado sucesivamente el modelo macrocinético para distintos objetivos. Para realizar un estudio paramétrico (Apartado 7.3.1), para comparar los resultados simulados con los catalizadores con estructura core-shell y convencional (Apartado 7.3.2.), para valorar la importancia de la separación de las reacciones en la mejora de resultados con el core-shell (Apartado 7.3.3), y para determinar el efecto sobre los resultados de parámetros de interés para realizar el proceso a mayor escala, como el aumento del tamaño de partícula del catalizador y de los coeficientes de difusión en la partícula (Apartado 7.3.4).

### 7.3.1 Efecto de las condiciones de operación

En la Figura 7.6 se muestran los resultados de los rendimientos de DME y metanol calculados con el modelo, para alimentaciones con relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  de 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1, y para los intervalos 250 – 325 °C y 20 – 70 bar, manteniendo constantes las siguientes condiciones:  $5 \text{ g h mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ , y 1 h (catalizador fresco).

Se observa un máximo en el rendimiento de DME y de metanol en el intervalo 270 – 300 °C que se desplaza a menor temperatura al aumentar la presión, siendo máximo el rendimiento de DME (con  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ ) a 295 °C para 30 bar, mientras que a 70 bar se desplaza hasta los 280 °C (Figura 7.6c). Asimismo se observa que al aumentar la concentración de  $\text{CO}_2$  en la alimentación, además de disminuir el rendimiento máximo de DME y en menor medida el de metanol, se produce un estrechamiento del pico del máximo de ambos rendimientos, junto con un desplazamiento del máximo del rendimiento de DME desde 300 °C (a 70 bar) con alimentación de gas de síntesis, a 275 °C con  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 1$  y para la misma presión.



**Figura 7.6.** Efecto de las condiciones de reacción (temperatura y presión) en el rendimiento de DME y metanol, para alimentaciones con relación  $CO_2/CO_x$  de 0 (a), 0.25 (b), 0.5 (c), 0.75 (d) y 1 (e). Condiciones de reacción:  $5 \text{ g h mol}^{-1}$ ,  $H_2/CO_x = 3,1 \text{ h}$ .

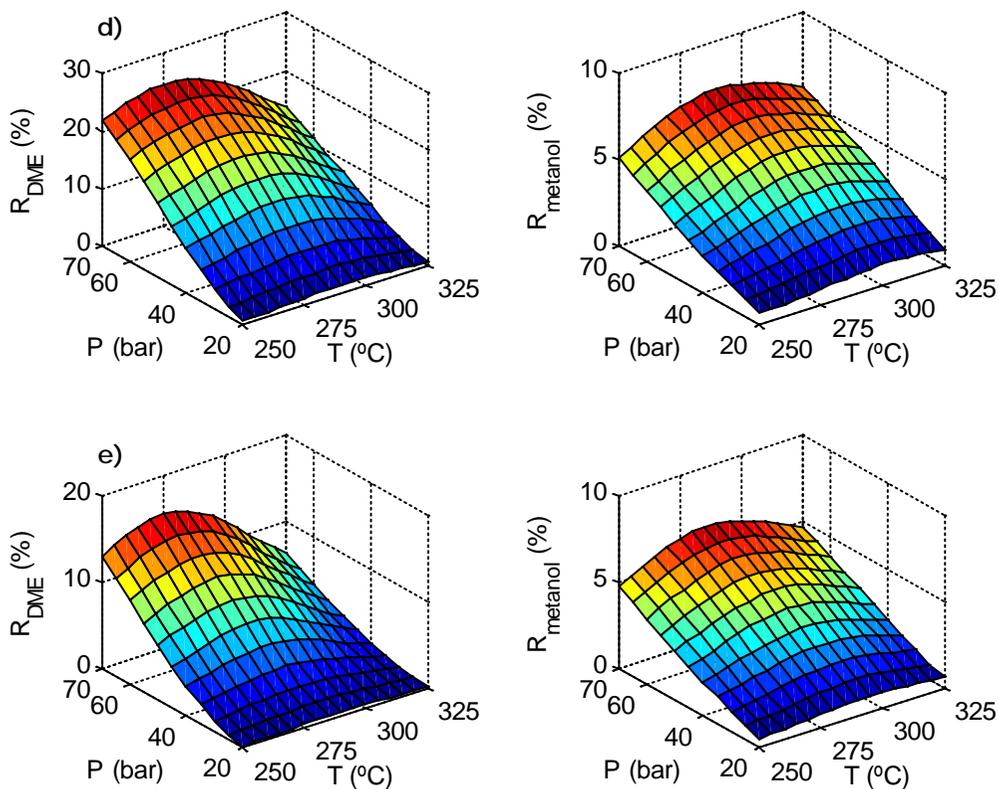
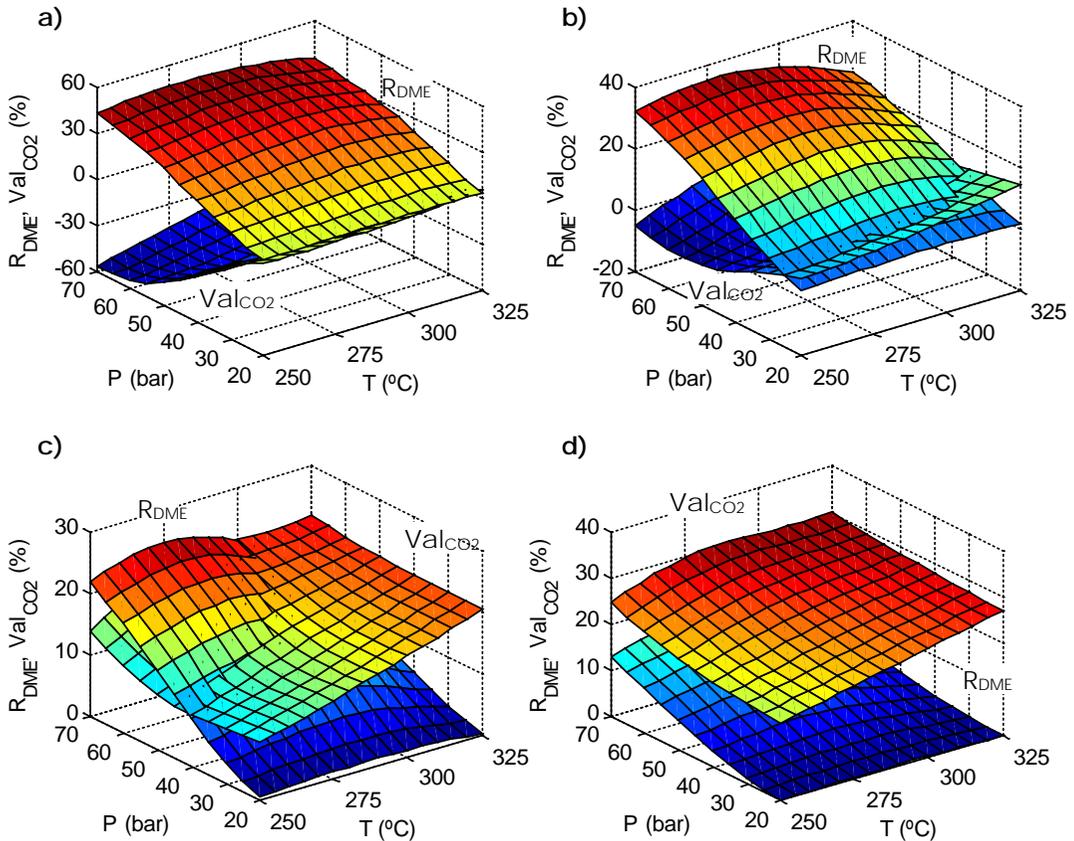


Figura 7.6. Continuación

En la Figura 7.7 se muestra conjuntamente la evolución con la presión y temperatura del rendimiento de DME y de la valorización de  $CO_2$ , para alimentaciones con  $CO_2/CO_x = 0.25, 0.5, 0.75$  y 1 en los intervalos 250 – 325 °C y 20 – 70 bar, manteniendo constantes las siguientes condiciones:  $5 \text{ g h mol}^{-1}$ ,  $H_2/CO_x = 3$ , y 1 h.

Se observa que los objetivos de maximizar el rendimiento de DME y la valorización de  $CO_2$  son contrapuestos, estando ambos muy condicionados por el contenido de  $CO_2$  en la alimentación. Así, la síntesis de DME muestra valores del rendimiento máximos a temperatura media (270 – 300 °C), mientras que la valorización del  $CO_2$  se ve favorecida a altas temperaturas.

Por otro lado, la valorización de  $CO_2$  muestra valores positivos (consumo efectivo de  $CO_2$ ) con alimentaciones que contienen al menos un 50 % de  $CO_2$  como fuente de C, obteniéndose para la alimentación con 75 % de  $CO_2$  un rendimiento de DME del 24 % y una valorización del 16 % a 285 °C y 70 bar (Figura 7.7c). En el caso de la alimentación de  $CO_2$  con  $H_2$  la valorización alcanza el 30 % mientras que el rendimiento máximo de DME desciende al 15 %, para 280 °C y 70 bar (Figura 7.7d).



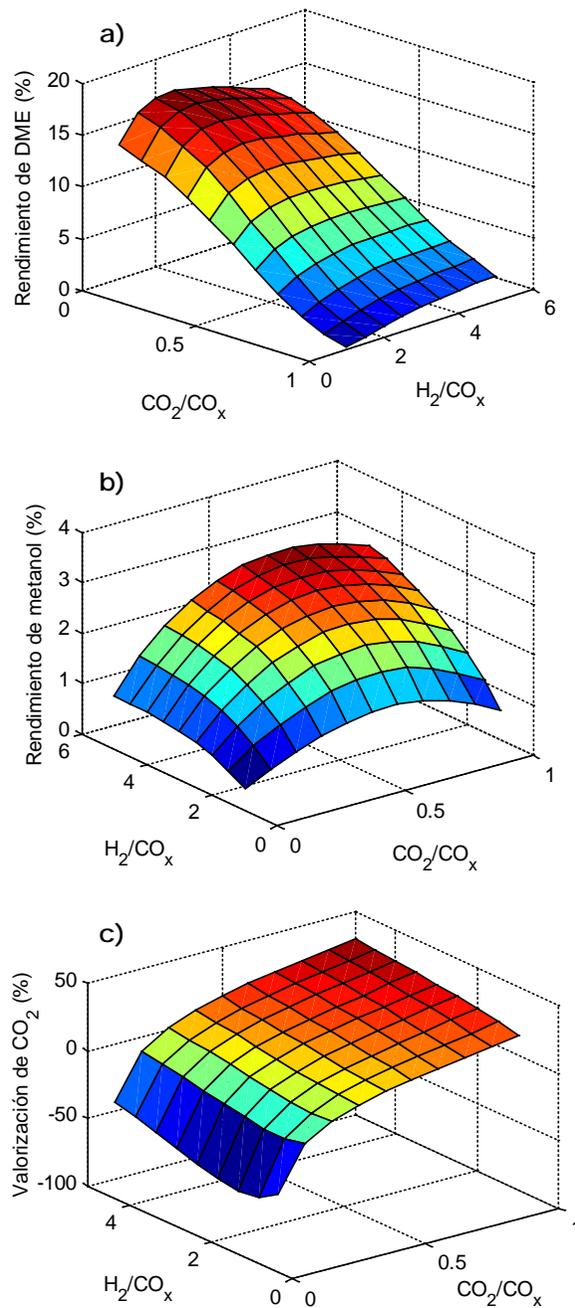
**Figura 7.7.** Efecto de las condiciones de reacción (temperatura y presión) en la evolución del rendimiento de DME y valorización de CO<sub>2</sub> para alimentaciones con relación CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> de 0.25 (a), 0.5 (b), 0.75 (c) y 1 (d). Condiciones de reacción: 5 g h mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3,1 h.

En la Figura 7.8 se muestra el efecto de la composición de la alimentación, relaciones CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> e H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>, en los rendimientos de DME y metanol, y en la valorización de CO<sub>2</sub>, Figuras 7.8a, 7.8b y 7.8c, respectivamente, manteniendo las siguientes condiciones constantes: 300 °C, 30 bar, 5 g h mol<sup>-1</sup>, 1 h.

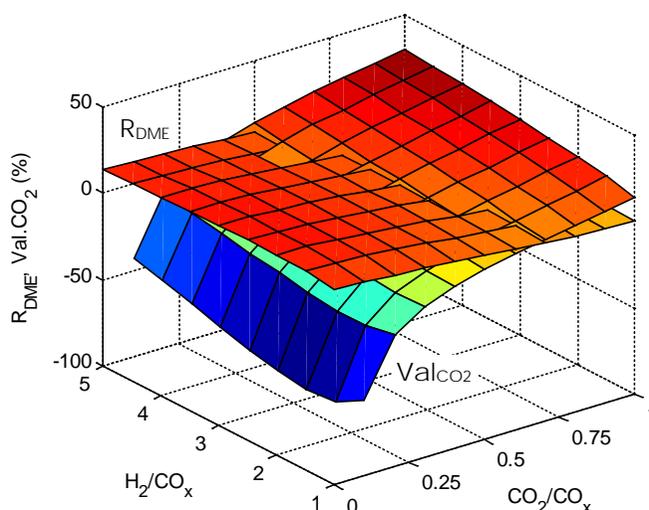
Se observa que, tal como se ha indicado previamente, la valorización de CO<sub>2</sub> y el rendimiento de DME son objetivos contrapuestos, y por tanto se ha de buscar un compromiso entre ambos para la optimización de la composición de la alimentación. Por ello se muestra, en la Figura 7.9, la combinación de ambos índices para los intervalos de CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0 - 1 y H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 1 - 5, manteniendo constantes las siguientes condiciones: 300 °C, 30 bar, 5 g h mol<sup>-1</sup>, 1 h.

Se observa una línea de corte entre las superficies de respuesta de ambos índices de reacción para todas las relaciones H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> estudiadas, en el intervalo CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>

0.4 - 0.7, que pone de manifiesto que esta es la variable que condiciona el valor de ambos índices.



**Figura 7.8.** Efecto de la composición de la alimentación ( $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  y  $\text{H}_2/\text{CO}_x$ ) en la evolución del rendimiento de DME (a) y metanol (b), y en la valorización de  $\text{CO}_2$ (c).



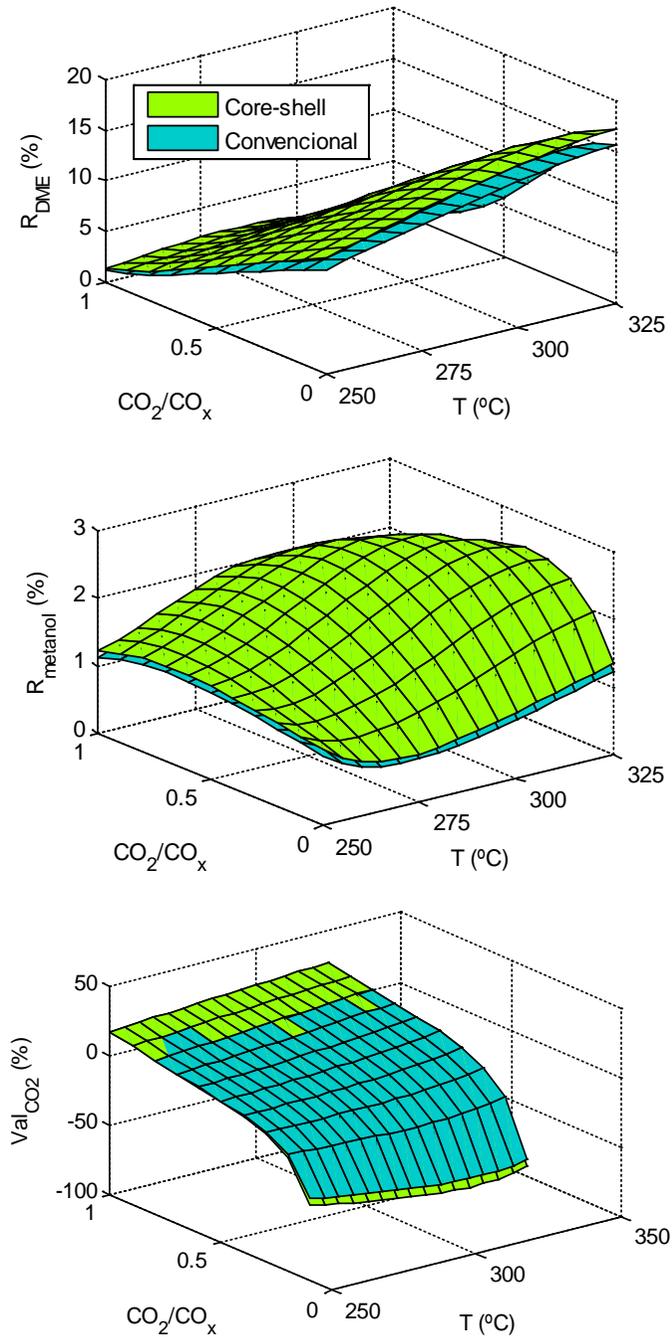
**Figura 7.9.** Efecto de la composición de la alimentación ( $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  y  $\text{H}_2/\text{CO}_x$ ) en la evolución del rendimiento de DME y de la valorización de  $\text{CO}_2$ .

### 7.3.2 Comparación con el catalizador convencional y core-shell

En este apartado se comparan los resultados de la simulación para la estructura del catalizador convencional y core-shell.

En la Figura 7.10, se observa que rendimiento de DME (Figura 7.10a) y el de metanol (Figura 7.10b) son mayores con el catalizador core-shell, en todo el intervalo de condiciones estudiado. Las variables consideradas son la temperatura y la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$ , que como se ha comentado anteriormente tienen un efecto más importante en los índices de reacción. Además, la mayor diferencia en el rendimiento de DME es para una temperatura intermedia, en torno a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en las condiciones estudiadas.

Por otro lado, la valorización de  $\text{CO}_2$  es mayor con el catalizador core-shell en unas condiciones determinadas. Esto es, para una relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación superior a 0.75. En otros términos, los resultados de la Figura 7.10 ponen de manifiesto que las ventajas de la utilización del catalizador core-shell son mayores en las condiciones más favorables para cada uno de los objetivos (rendimiento de DME o valorización de  $\text{CO}_2$ ). En las condiciones estudiadas la diferencia supone un aumento del rendimiento de DME del 1.5 % (del 10 % en términos relativos) para una alimentación sin  $\text{CO}_2$  y un aumento de la valorización de  $\text{CO}_2$  en torno al 0.1 % (0.4 % en términos relativos).



**Figura 7.10.** Comparación para la estructura core-shell y convencional del catalizador, de la evolución con la temperatura y relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación del rendimiento de DME (a), de metanol (b) y valorización de  $\text{CO}_2$  (c). Condiciones de reacción:  $5 \text{ g h mol}^{-1}$ ;  $\text{H}_2/\text{CO}_x$ , 3; 1 h.

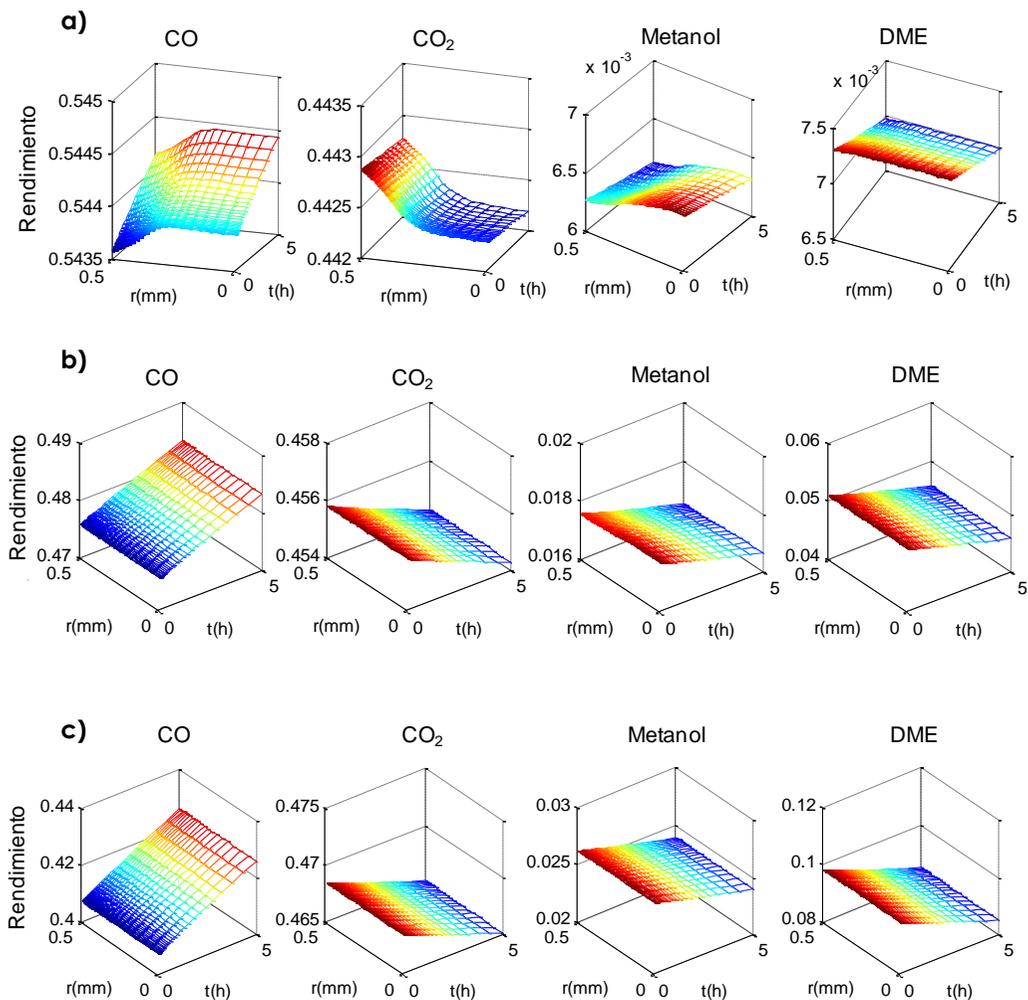
### 7.3.3 Importancia de la separación de las funciones en el catalizador core-shell

Para explicar la diferencia de los resultados con las diferentes estructuras de la partícula de catalizador, una de las causas será la diferente distribución radial en la partícula de las concentraciones de los componentes. Estas distribuciones radiales de los rendimientos (proporcionales a las concentraciones) y su evolución con el tiempo de reacción, se muestran en las Figuras 7.11 y 7.12, para los catalizadores core-shell y convencional, respectivamente, y para partículas situadas en tres posiciones longitudinales del lecho (entrada de reactantes, central y salida de productos).

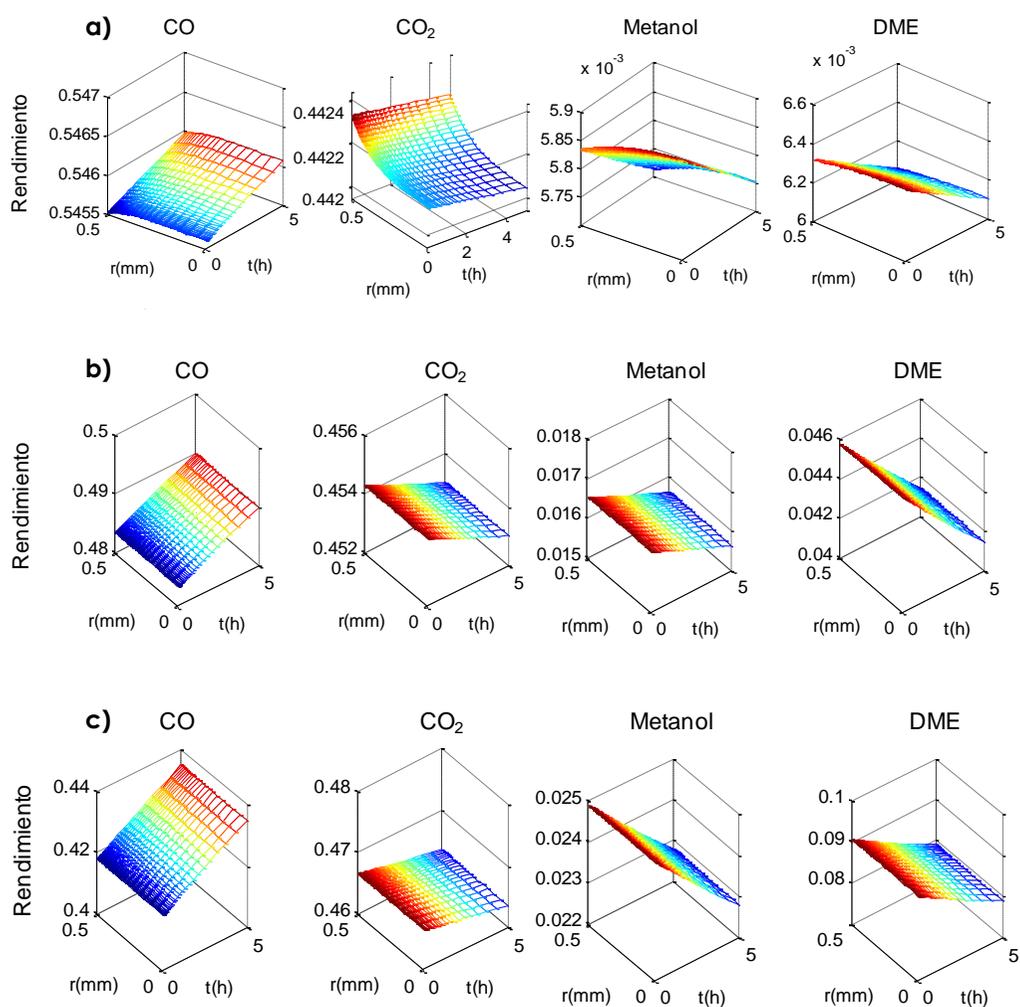
En los resultados para el catalizador core-shell a la entrada de los reactantes (Figura 7.11a) se observa un acusado perfil radial para los rendimientos de CO y CO<sub>2</sub>. El primero disminuye bruscamente en la región periférica de la partícula (función ácida) y el segundo aumenta, de forma más acusada que para la partícula convencional (Figura 7.12a). Estas tendencias se van atenuando al avanzar en la posición longitudinal del reactor, haciéndose progresivamente menos pronunciado el perfil radial de los rendimientos.

Comparando los valores de los rendimientos para las dos estructuras de la partícula, se observa que los correspondientes al CO son menores en el catalizador core-shell y mayores los de los rendimientos de CO<sub>2</sub>, metanol y DME. Si bien, como se ha comentado, se observan diferencias en los perfiles radiales de los rendimientos para las dos estructuras de la partícula, pueden contribuir a estas diferencias: i) la diferente difusividad de los componentes del medio de reacción en los dos catalizadores, y; ii) la sinergia producida por la diferente localización en la partícula de las reacciones individuales. Para separar el efecto de la primera de las posibles causas, se han calculado los perfiles radiales de los rendimientos en la partícula core-shell utilizando los coeficientes de difusión del catalizador convencional. Comparando los resultados para la entrada del reactor (Figura 7.13) con los de la Figura 7.11a (correspondientes a los coeficientes de difusión del catalizador core-shell), se observan muy pequeñas diferencias, lo que indica que las causas del mejor comportamiento del catalizador core-shell es la sinergia creada por la ubicación de las reacciones individuales en las dos regiones de la partícula, con las reacciones de síntesis de metanol y de DME y la reacción WGS en la zona central, y con la deshidratación del metanol en la periferia.

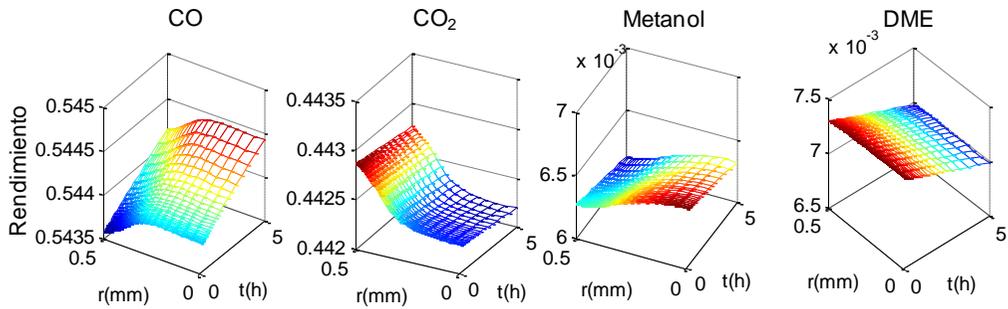
Desafortunadamente no puede profundizarse más en esta Tesis, pero sería interesante identificar la importancia relativa de la diferente localización de las reacciones y el efecto de esta separación en los mecanismos de reacción correspondientes a cada reacción. Además, como han puesto de manifiesto los resultados, este efecto de la estructura de la partícula es más importante para valores bajos del tiempo espacial y se atenúa al aumentar esta variable.



**Figura 7.11.** Evolución con el tiempo de los perfiles radiales en la partícula del catalizador core-shell del rendimiento de los compuestos del medio de reacción, a la entrada al reactor (a), en una posición central (b) y a la salida de los productos (c). Condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar, 5 g h mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.



**Figura 7.12.** Evolución con el tiempo de los perfiles radiales en la partícula del catalizador convencional del rendimiento de los compuestos del medio de reacción, a la entrada al reactor (a), en una posición central (b) y a la salida de los productos (c). Condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar, 5 g h mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.



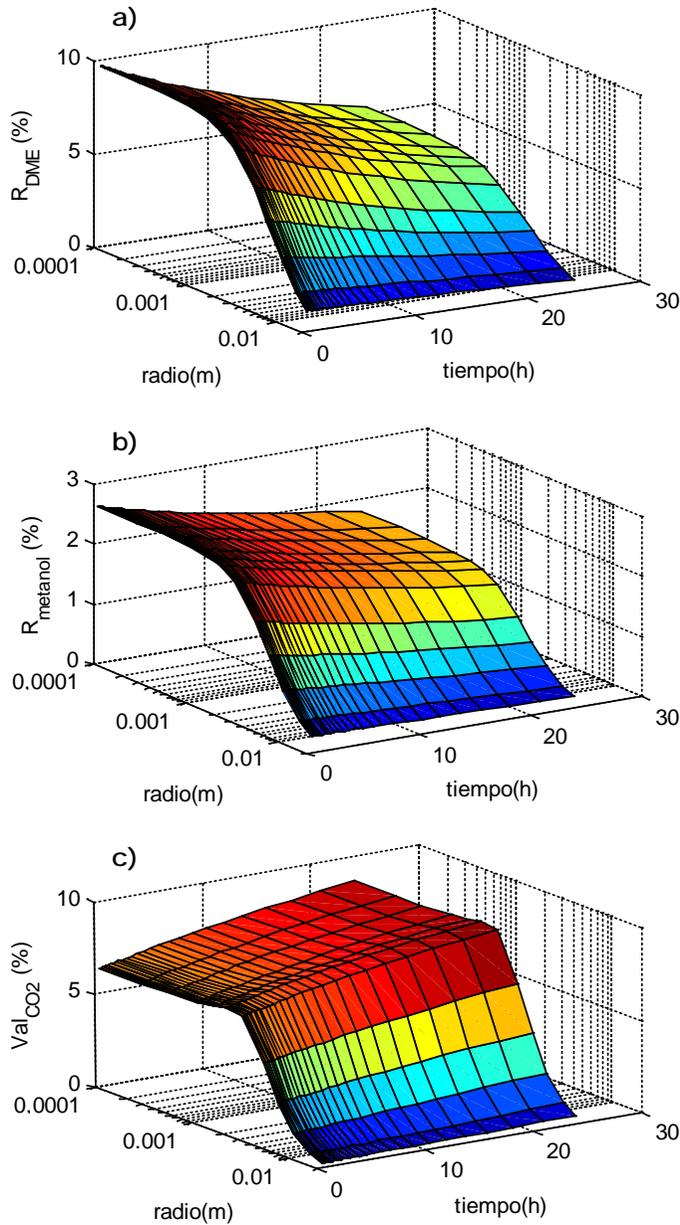
**Figura 7.13.** Evolución con el tiempo de los perfiles radiales en la partícula del catalizador core-shell a la entrada al reactor de los rendimientos de los componentes del medio de reacción, calculados considerando las propiedades difusionales del catalizador convencional. Condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar, 5 g h mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.

## 7.4 CONSIDERACIONES PARA EL AUMENTO DE ESCALA

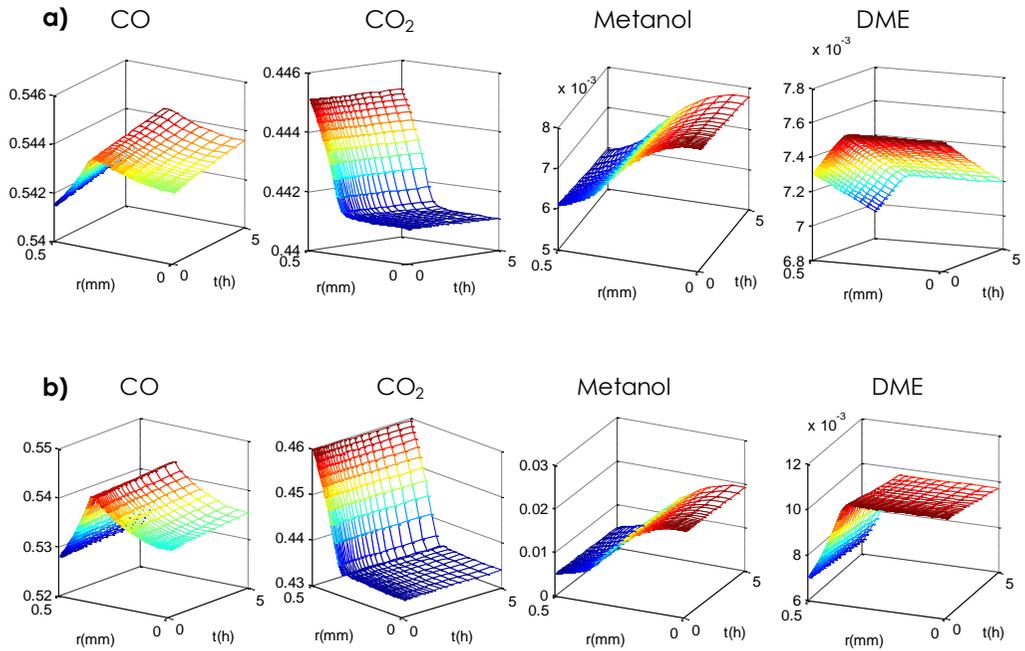
Desde la perspectiva del aumento de escala, la utilización del catalizador en un lecho fijo de mayores dimensiones que el de laboratorio, aconsejaría trabajar con un tamaño de partícula mayor al utilizado en esta Tesis, lo que dará lugar a una mayor importancia relativa de las limitaciones difusionales. Se ha considerado esta circunstancia, mediante simulación y utilizando el modelo macrocinético, y en la Figura 7.14, se muestran los resultados del efecto del tamaño de partícula sobre los rendimientos de DME (Figura 7.14a), de metanol (Figura 7.14b) y la valorización de CO<sub>2</sub> (Figura 7.14c), a la salida del reactor. Se observa que hay importante margen para aumentar el tamaño de partícula desde el utilizado (0.5 mm) sin que esto suponga una notable disminución de los índices de reacción. Así, duplicando el tamaño de partícula el efecto es insignificante y multiplicando por 4 la disminución de los rendimientos de metanol y DME es solo del 1 % y la valorización de CO<sub>2</sub> aumenta ligeramente. Sería importante el efecto de atenuación de las reacciones implicadas con la utilización de un catalizador con un diámetro de partícula de 1 cm.

Por otro lado, en una preparación del catalizador core-shell a gran escala, aunque se realizase utilizando funciones metálica y ácida con la misma composición y actividad que en esta Tesis, podría realizarse con técnicas de compactación de la partícula core-shell que provocasen un notable cambio de los coeficientes de difusión. Se ha considerado esta circunstancia, y en la Figura 7.15a se muestran los resultados de la evolución con el tiempo de los perfiles radiales de los rendimientos de CO, CO<sub>2</sub>, metanol y DME, para la entrada del reactor, considerando coeficientes de difusión 10 veces menores que los del catalizador utilizado en esta Tesis (al que corresponde la Figura 7.11a), obteniéndose valores de rendimiento de DME y valorización de CO<sub>2</sub> prácticamente iguales en ambos casos (disminuyendo un 0.1 % el rendimiento de DME y menos del 0.1 % la valorización de CO<sub>2</sub>, ambos valores en valor absoluto). A pesar de ello, comparando los resultados, si se observa un perfil radial más acusado al disminuir los coeficientes de difusión, para el CO, CO<sub>2</sub> y metanol, y destaca que se genera un perfil pronunciado para el DME, cuyo rendimiento es menor en la periferia de la partícula, al igual que sucede (también en el catalizador utilizado) para los rendimientos de CO y metanol. Al reducir más aún los coeficientes de difusión efectivos, hasta valores 100 veces menores (Figura 7.15b), se observa un mayor pronunciamiento de los perfiles radiales, si bien el rendimiento de DME solo desciende un 0.7 % y la valorización de CO<sub>2</sub> un 0.4 %, ambos en valor absoluto.

Estos resultados ponen de manifiesto que la incidencia para el aumento de escala de las limitaciones debidas a la disminución de la difusión, en la partícula del catalizador son reducidas, siendo el diámetro de partícula la variable más importante para el empleo de catalizadores core-shell en procesos a gran escala.



**Figura 7.14.** Evolución con el tiempo de los perfiles radiales en la partícula del catalizador core-shell del rendimiento de los componentes del medio de reacción, a la entrada del reactor, considerando coeficientes de difusión 10 veces menores que los del catalizador utilizado. Condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar, 5 g h mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.



**Figura 7.15.** Evolución con el tiempo de los perfiles radiales en la partícula del catalizador core-shell a la entrada al reactor, de los rendimientos de los componentes del medio de reacción, calculados considerando el coeficiente de difusión 10 (a) y 100 (b) veces menor que el real. Condiciones de reacción: 300 °C, 30 bar, 5 g h mol<sup>-1</sup>, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.



---

## RESUMEN

---

*Los cuentos de hadas son bien ciertos, pero no porque nos digan que los dragones existen, sino porque nos dicen que podemos vencerlos.*

**Gilbert Keith Chesterton**



## 8 RESUMEN

Se ha explorado la utilización en la síntesis directa de dimetil éter (DME) de un nuevo catalizador bifuncional de CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/SAPO11, preparado con estructura core-shell, mediante el encapsulamiento de la función metálica con la función ácida. El estudio ha comprendido las etapas de: preparación-caracterización-efecto de las variables de reacción-modelado cinético-simulación y optimización del reactor.

La experimentación se ha llevado a cabo en un equipo automatizado (PID Eng. & Tech. Microactivity-Reference), provisto de un reactor isoterma de lecho fijo, acoplado a un micro-cromatógrafo de gases (Varian CP-4900). Los resultados se han cuantificado con los índices de reacción: conversión de CO<sub>x</sub>, rendimiento y selectividad de DME y metanol, rendimientos de subproductos (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, metanol, DME, y parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). Además se ha prestado especial atención a la valorización de CO<sub>2</sub> (porque este puede ser un objetivo prioritario a maximizar, o bien ha de ser conjugado con el rendimiento de DME).

La preparación del catalizador ha exigido el diseño y selección de las funciones metálica y ácida (optimizando su comportamiento en las reacciones individuales de síntesis de metanol y de deshidratación de DME, respectivamente), la determinación de la relación másica óptima entre ambas funciones, y posteriormente, la puesta a punto de un protocolo original para la preparación reproducible de las partículas core-shell. En la preparación de la función metálica se ha prestado especial atención a la técnica de precipitación y al contenido de Zr. La función ácida se ha discriminado entre SAPOs (-11 y -18) y zeolitas HZSM-5 con diferente relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y pasivizadas con diferentes tratamientos. La técnica seleccionada para configurar las partículas core-shell ha sido la adhesión física, utilizando una solución de SiO<sub>2</sub> como aglomerante del SAPO-11 a los núcleos de CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>.

Se han caracterizado las funciones metálica y ácida, y los catalizadores bifuncionales (con estructura core-shell y convencional, y con diferentes composiciones), tanto frescos como desactivados, determinando las propiedades características de su estructura porosa (adsorción-desorción de N<sub>2</sub>) y de la superficie metálica (análisis TPR y quimisorción selectiva de N<sub>2</sub>O), así como su morfología (análisis SEM), composición (ICP-OES y XRD), y acidez (seguimiento calorimétrico y gravimétrico de la adsorción diferencial y desorción de NH<sub>3</sub>, y análisis FTIR de piridina adsorbida). Esta caracterización ha permitido justificar el diferente comportamiento cinético de las diferentes función individuales, así como del catalizador bifuncional con estructura convencional y core-shell, con diferentes composiciones, y cuando son sometidos a tratamientos térmicos de estabilización.

El estudio paramétrico con el catalizador core-shell se ha realizado en un amplio intervalo de condiciones de reacción: 250 – 325 °C; 10 – 50 bar; 1.25 – 15 g h mol<sup>-1</sup>;

y con diferentes alimentaciones:  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0 - 1$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 2.5 - 4$ . Los resultados se han utilizado posteriormente en el modelado cinético, y además han permitido establecer los intervalos de las condiciones de reacción adecuados para conjugar los objetivos de maximizar el rendimiento de DME y la valorización de  $\text{CO}_2$ .

Si bien el catalizador core-shell tiene una mayor actividad y se desactiva más lentamente que el convencional, también sufre una lenta desactivación, principalmente por formación de coque. Mediante el seguimiento de la deposición, naturaleza y ubicación del coque (utilizando las técnicas de análisis TPO, FTIR, SEM-EDX y MCF) se ha estudiado la diferente dinámica de formación de coque en las dos funciones y su diferente naturaleza, así como la sinergia entre los dos mecanismos, sinergia que es desfavorecida con la estructura core-shell.

Mediante ajuste de los resultados experimentales, se ha determinado un modelo cinético aparente que permite cuantificar la evolución con el tiempo de la distribución de productos (DME, metanol, parafinas,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). El modelo comprende las ecuaciones cinéticas para las reacciones individuales (síntesis de metanol, deshidratación a DME, reacción WGS, formación de parafinas) y la cinética de desactivación. Se ha establecido tras una discriminación de modelos alternativos, progresivamente más complejos y en los que se considera la limitación de la cinética por la adsorción competitiva de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{H}_2\text{O}$  en los centros activos.

Considerando la pequeña limitación difusional cuantificada en el catalizador bifuncional, se ha establecido un modelo macrocinético, que distingue estas limitaciones respecto de la cinética intrínseca, lo que ha permitido cuantificar ésta con un modelo (microcinético).

El modelo macrocinético se ha utilizado para la simulación del reactor, con diferentes objetivos: i) Estudiar con detalle el efecto de las variables de operación sobre el rendimiento de DME y valorización de  $\text{CO}_2$ , para determinar las condiciones adecuadas para maximizar estos índices; ii) comparar el valor de estos índices para los catalizadores core-shell y convencional, y; iii) extrapolar la utilización del catalizador core-shell en la síntesis directa del DME a mayor escala, que podrá exigir un mayor tamaño de partícula y una preparación del catalizador con menor difusividad de los componentes del medio de reacción.

Los resultados ponen de manifiesto las ventajas de la nueva estructura core-shell para la síntesis directa del DME, y justifican que la causa principal de estas ventajas es la separación de las funciones metálica y ácida en diferentes regiones de la partícula. El interés aplicado de estos resultados es elevado, porque el catalizador core-shell mejora las perspectivas de implantación industrial del proceso, enfocado a la producción de DME, a la valorización de  $\text{CO}_2$ , o a un compromiso de ambos objetivos.

# CONCLUSIONES

---

*Un científico debe tomarse la libertad de plantear cualquier cuestión, de dudar de cualquier afirmación, de corregir errores.*

**Robert Oppenheimer**



## 9 CONCLUSIONES

Como resultado de esta tesis, se han obtenido las siguientes conclusiones, seleccionadas por su interés para la transferencia de conocimiento y/o para trabajos futuros:

### **Sobre las funciones individuales del catalizador**

El método de preparación de la función CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> mediante co-precipitación de los carbonatos de los metales contenidos, es reproducible y da lugar a mejores propiedades, en particular de las correspondientes a la superficie metálica, que la preparación a partir de aminas. En consecuencia, es mayor la actividad de esta función preparada mediante carbonatos, en la síntesis de metanol en condiciones de síntesis directa de DME, y esta actividad, que aumenta con el contenido de Zr, alcanza un valor límite para una relación másica de los componentes Cu:Zn:Zr de 2:1:1.

El SAPO-11, que se prepara de forma reproducible, tiene un mejor comportamiento en la deshidratación de metanol, en las condiciones de síntesis directa de DME, que otras funciones ácidas, como el SAPO-18 y la zeolita HZSM-5 (con diferentes relaciones SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sometida a diferentes tratamientos para reducir su acidez y fuerza ácida). Así, tiene una mayor actividad y selectividad a DME (con menor formación de parafinas como subproductos), y es también más estable, con una desactivación por coque notablemente más lenta. Este buen comportamiento es consecuencia de sus propiedades, con una moderada acidez, con centros de pequeña fuerza ácida, y con una estructura mesoporosa, constituida por poros unidimensionales, que es adecuada para minimizar la retención de los intermedios precursores del coque.

### **Sobre la preparación y el diseño del catalizador bifuncional de CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/SAPO-11 con estructura core-shell**

La adhesión física se ha revelado como una técnica adecuada para el encapsulamiento de los núcleos de función metálica (de tamaño 90 – 120 µm), con la función ácida (SAPO-11 en polvo), utilizando una solución de SiO<sub>2</sub> como adhesivo, hasta formar las partículas core-shell, que son utilizadas con tamaños en el intervalo 125 - 800 µm. La calcinación a 400 °C es idónea para que las funciones metálica y ácida de la partícula tengan las propiedades idóneas, y el catalizador preparado (CS\_CZZr/S11) es reproducible con las condiciones establecidas en el protocolo de preparación.

Al igual que para el catalizador de CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/SAPO-11 con estructura convencional (MF\_CZZr/S11), la relación másica entre las funciones metálica y ácida de 1/2 es la adecuada para obtener la máxima conversión de CO<sub>x</sub> (CO+CO<sub>2</sub>), con el máximo rendimiento y selectividad de DME. Por otro lado, la temperatura idónea para la reducción del catalizador, previamente a su

utilización, es de 250 °C, menor que la requerida para el catalizador de CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ampliamente utilizado para la síntesis de metanol y la síntesis directa de DME.

### **Sobre las diferencias en las propiedades y comportamiento cinético de los catalizadores con estructura core-shell y convencional**

El catalizador core-shell tiene una mayor superficie específica, volumen de microporo, volumen de poro total y diámetro medio de poro, que el preparado con estructura convencional. Por otro lado, tiene una menor superficie de Cu y una menor dispersión de éste, como consecuencia de que es calcinado a 400 °C (100 °C por encima de la temperatura de calcinación de la función metálica del catalizador convencional), lo que da lugar a una apreciable sinterización del Cu.

El catalizador core-shell tiene una acidez homogénea, de centros mayoritariamente débiles, con una fuerza ácida de 85 kJ mol<sup>-1</sup><sub>NH<sub>3</sub></sub>. Esta fuerza ácida es similar a la del catalizador convencional, si bien la acidez total es mayor en el core-shell, como consecuencia de que los centros son más accesibles a la base (NH<sub>3</sub>) utilizada en el análisis.

Con el catalizador core-shell son mayores todos los índices de reacción (rendimiento y selectividad de DME, conversión de CO<sub>x</sub> y estabilidad) que con el catalizador convencional. Contribuirán a esta mejora de los resultados, las diferentes propiedades, antes comentadas, de las correspondientes partículas de catalizador, y especialmente el hecho de que en el catalizador core-shell están separadas las funciones sobre las que transcurren las etapas individuales de reacción, generándose un medio de reacción más favorable para la actividad de estas funciones.

### **Efecto de las condiciones de reacción en la síntesis de DME con el catalizador de CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/SAPO-11 con estructura core-shell**

Tanto el rendimiento de DME como el de metanol tienen su valor máximo a 300 °C, presumiblemente por la sinterización del Cu a temperatura superior en la etapa de inicial de acondicionamiento del estado de oxidación-reducción del catalizador. Es destacable que la valorización de CO<sub>2</sub> aumenta continuamente al aumentar la temperatura en el intervalo 250 – 325 °C, debido a que se favorece la reacción WGS inversa, clave para la conversión de CO<sub>2</sub> a CO, más reactivo, lo que tiene como contrapartida una activación de los mecanismos de pool de hidrocarburos y síntesis Fischer-Tropsch, con formación de etano y propano. Por otro lado, al aumentar la temperatura en el intervalo 250 – 300 °C disminuye ligeramente la estabilidad del catalizador, debido a la mayor desactivación por coque, si bien por encima de 300 °C la sinterización del Cu da lugar a una ligera mayor estabilidad, como contrapartida a la menor actividad inicial. En consecuencia, 300 °C es una temperatura adecuada para alcanzar un compromiso entre los índices de reacción, valorización de CO<sub>2</sub> y estabilidad.

Los índices de reacción (rendimiento y selectividad de DME, y conversión de  $\text{CO}_x$ ), mejoran al aumentar la presión en el intervalo 10 - 50 bar, si bien por encima de 40 bar el efecto es menor, en particular sobre la selectividad de DME, que se ve solo ligeramente favorecida por encima de 30 bar. La valorización de  $\text{CO}_2$  no sigue la misma tendencia, sino que disminuye al aumentar la presión desde 10 a 20 bar y mantiene un valor casi constante en el intervalo 20 - 40 bar, para disminuir por encima de esta presión. Por otro lado, la estabilidad del catalizador disminuye al aumentar la presión, al favorecerse las reacciones de condensación que dan lugar a la deposición de coque en el catalizador. Por lo tanto, atendiendo al compromiso entre los diferentes objetivos, y considerando también el aumento de los costes asociado al aumento de la presión, resulta adecuada la presión moderada de 30 bar.

El aumento del tiempo espacial tiene un efecto contrapuesto sobre el rendimiento de DME (que aumenta, así como el de metanol y la conversión de  $\text{CO}_x$ ) y sobre la valorización de  $\text{CO}_2$  (que disminuye). El efecto sobre la estabilidad del catalizador es poco significativo. Este resultado indica la conveniencia de utilizar un reducido tiempo espacial para el objetivo de valorizar el  $\text{CO}_2$ .

El aumento de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la alimentación tiene un notable efecto en los resultados, al desfavorecer la producción de DME, pero favorece la valorización del  $\text{CO}_2$ , lo que es relevante por encima de la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0.5$ , debido a que en estas condiciones es notable la mejora del avance de la reacción WGS inversa. Por otro lado, la concentración de  $\text{CO}_2$  en la alimentación tiene un gran efecto en las condiciones de operación óptimas para maximizar el rendimiento de DME, de forma que para un elevado contenido de  $\text{CO}_2$  se requiere una temperatura menor (275 °C) que en ausencia de  $\text{CO}_2$ . Por otro lado, al aumentar el contenido de  $\text{CO}_2$  es mayor el efecto positivo del aumento de la presión. Resulta destacable el aumento de la estabilidad del catalizador al aumentar el contenido de  $\text{CO}_2$  en la alimentación, como consecuencia de la mayor concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio de reacción. Igualmente es importante la menor formación de parafinas, que también es una causa potencial de la menor desactivación.

El aumento de la relación  $\text{H}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación, en el intervalo 2.5 - 4 tiene poca incidencia sobre el rendimiento y selectividad de DME y sobre la conversión de  $\text{CO}_x$  (que aumenta ligeramente), y tampoco incide en la estabilidad del catalizador. Ahora bien, sí aumenta notablemente la valorización de  $\text{CO}_2$ , al favorecerse directamente el avance de la reacción WGS inversa.

### **Sobre la desactivación del catalizador con estructura core-shell**

La principal causa de la desactivación del catalizador CS\_CZZr/S11 en las condiciones estudiadas es la deposición de coque en el catalizador, que da lugar a la disminución de sus propiedades físicas, superficie metálica y acidez. Como consecuencia del efecto de las condiciones de reacción en la deposición de coque, la superficie específica BET y la superficie específica de Cu, disminuyen al

aumentar la temperatura, la presión y el tiempo de reacción, y aumentan al aumentar las relaciones  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  e  $\text{H}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación, y el tiempo espacial. Este resultado se debe al efecto de estas condiciones en la velocidad de condensación de los precursores del coque y sobre la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio de reacción.

La combinación de técnicas de análisis (TPO, SEM, Microscopía Confocal de Fluorescencia) ha permitido identificar en el catalizador core-shell tres fracciones de coque (también identificadas en el catalizador convencional), ubicadas cada una mayoritariamente sobre los centros metálicos, sobre los ácidos y en la interfase entre ambos. La existencia de esta última fracción, importante cuando no se alimenta  $\text{CO}_2$ , es asociada a la sinergia de los mecanismos de formación de coque en cada una de las funciones del catalizador. Los resultados del análisis FTIR del coque depositado en el catalizador core-shell son acordes con esta hipótesis de la sinergia, porque el grado de condensación del coque depositado en este catalizador es mayor que para el coque depositado en la función metálica utilizada en la síntesis de metanol, con mayor contenido de poliaromáticos y menor de componentes alifáticos en el coque.

Por otro lado, la dinámica de formación de las fracciones de coque es muy diferente, porque la formación del coque (poliaromático y encapsulante) sobre la función metálica es muy rápida (casi consolidada tras 0.5 h) mientras que la formación de coque (mayoritariamente alifático) sobre la función ácida, es muy lenta, lo que se asocia al mecanismo de pool de hidrocarburos en la función ácida, que necesita un tiempo de iniciación para la activación de los iones metoxi y formación de los intermedios (polimetilbencenos), previamente a la formación de olefinas ligeras (etileno y propileno) como subproductos. Esta diferencia de las cinéticas, explica que la formación de coque sobre la función metálica sea relevante a baja temperatura ( $250\text{ }^\circ\text{C}$ ), mientras que la formación de coque sobre la función ácida requiere temperaturas superiores.

Es notable el papel de la co-alimentación de  $\text{CO}_2$  de atenuar la velocidad de deposición de las diferentes fracciones del coque, a la par que disminuye también la formación de parafinas formadas como subproductos y cuyos mecanismos de formación son asociados con los de formación de coque. Estos mecanismos de formación de parafinas (de metanación y síntesis Fischer Tropsch sobre los centros metálicos y de pool de hidrocarburos sobre los centros ácidos) serán ralentizados con la co-alimentación de  $\text{CO}_2$ . Además, previsiblemente desempeñará un papel relevante en la atenuación de la formación de coque el mayor contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio de reacción, que atenúa el avance de los mecanismos de formación de coque en las dos funciones del catalizador.

El resultado más interesante es la diferencia en la deposición de coque para el catalizador core-shell, en el que es más lenta la deposición de coque sobre la función ácida que en el catalizador convencional, lo que se explica porque se minimiza la sinergia en la formación de este coque. Esta sinergia corresponde a la

activación del mecanismo de pool de hidrocarburos por los hidrocarburos formados sobre los centros metálicos, y es reducida con la separación de las dos funciones. Esta menor deposición de coque justifica que la desactivación del catalizador core-shell sea más lenta que la del catalizador con estructura convencional de la partícula.

### **Sobre la regenerabilidad del catalizador con estructura core-shell**

Los resultados termogravimétricos de la composición del coque depositado en el catalizador CS\_CZZr/S11 y los resultados cinéticos obtenidos en ciclos de reacción-regeneración, ponen de manifiesto que mediante combustión con aire a 300 °C se consigue la combustión completa del coque depositado sobre la función metálica, la cual recupera su actividad para la síntesis de metanol. Sin embargo, esta recuperación de las propiedades de la función metálica es solo parcial cuando la regeneración se realiza a 250 °C. Por otro lado, a 300 °C sólo se elimina una pequeña parte del coque depositado en la función ácida, por lo que el catalizador no recupera su actividad para la producción de DME. Ahora bien, en los ciclos sucesivos sí se recupera la actividad del catalizador conseguida tras la primera regeneración, lo que pone de manifiesto que tras el primer ciclo de reacción-regeneración la deposición de coque sobre la función ácida adquiere un nivel constante, correspondiente a un estado pseudoestable del SAPO-11, en el que se iguala la velocidad de formación y de eliminación de los precursores del coque.

Esta regeneración a 300 °C y la consiguiente recuperación de la actividad tras el primer ciclo, resultan más interesantes que la estabilización del catalizador por calcinación a elevada temperatura (600 °C). En esta situación el catalizador sí recupera completamente su comportamiento tras la primera regeneración a 500 °C, pero experimenta una importante pérdida de la actividad con la estabilización, y lo que aún es peor, aumenta en gran medida el rendimiento de parafinas.

### **Sobre el modelado cinético de la síntesis directa de DME con el catalizador con estructura core-shell**

Se ha comprobado el buen ajuste a los resultados experimentales de un modelo cinético aparente, que cuantifica el avance de las reacciones individuales de síntesis de metanol a partir de CO y CO<sub>2</sub>, deshidratación de metanol a DME, reacción WGS, formación de parafinas, y desactivación del catalizador, lo cual permite predecir la evolución con el tiempo del rendimiento de los componentes carbonados del medio de reacción (CO, CO<sub>2</sub>, metanol, DME y parafinas) en un amplio intervalo de condiciones de operación (250 - 325 °C; 10 - 50 bar; tiempo espacial, 1.25 - 15 g h mol<sup>-1</sup>, relación CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub>, 0 - 1; relación H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, 2.5 - 4.

Las expresiones de las ecuaciones cinéticas del modelo (Tabla 7.13) corresponden a reacciones elementales, pero la de síntesis de metanol tiene un término en el denominador que cuantifica la adsorción de H<sub>2</sub>O en los centros metálicos y la de la reacción WGS un término en el denominador que cuantifica la adsorción de CO<sub>2</sub>.

La cinética de desactivación corresponde a un modelo no selectivo (la desactivación afecta a las reacciones en las dos funciones), con una expresión de primer orden respecto a la concentración de oxigenados (metanol y DME) y a la actividad, y considerando (con términos en el denominador) la atenuación de la desactivación por la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y de  $\text{CO}_2$  en los centros activos de ambas funciones.

Del análisis de los parámetros cinéticos (Tabla 7.14) se concluye que la constante cinética aparente de la síntesis de metanol desde  $\text{CO}$  es más de 10 veces mayor que la correspondiente a la síntesis desde  $\text{CO}_2$ . También destaca el elevado valor de la energía de activación de la deshidratación del metanol y el reducido efecto de la temperatura de reacción en la atenuación de las velocidades de reacción y de desactivación por la adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y de  $\text{CO}_2$  en los centros activos.

Para considerar en el modelado cinético las propiedades del catalizador core-shell (CS\_CZZr/S11) se ha establecido un modelo macrocinético, teniendo en cuenta la difusión de los componentes del medio de reacción (cuantificada a partir de la estructura porosa) junto con las ecuaciones cinéticas (microcinética) de las reacciones individuales. En el modelo se considera la ubicación de las reacciones de síntesis de metanol, WGS y formación de parafinas en el núcleo de la partícula, y de la deshidratación del metanol en la periferia. Las constantes cinéticas y las correspondientes energías de activación calculadas (ahora de la microcinética o cinética intrínseca) (Tabla 7.16) son ligeramente mayores que las anteriormente obtenidas con el modelo cinético aparente.

### **Sobre la simulación del reactor con con el catalizador con estructura core-shell**

Los resultados de la simulación del reactor de lecho fijo isoterma con el modelo macrocinético para el catalizador CS\_CZZr/S11, han permitido extrapolar el estudio del efecto de las variables de reacción con respecto al estudio experimental (así hasta  $325\text{ }^\circ\text{C}$  y  $70\text{ bar}$ ), y también determinar con mayor precisión el efecto de estas variables, que es acorde con el comentado tras el estudio experimental. Así, se determina que el máximo en el rendimiento de DME y de metanol en el intervalo  $270 - 300\text{ }^\circ\text{C}$  se desplaza a menor temperatura al aumentar la presión, y corresponde a  $295\text{ }^\circ\text{C}$  a  $30\text{ bar}$ , para una alimentación con relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  de 0.5.

Por otro lado, mediante simulación se ha estudiado con precisión el efecto (generalmente contrapuesto) de las variables de operación sobre el rendimiento de DME y la valorización de  $\text{CO}_2$ , determinándose que si bien el primer máximo se obtiene en el intervalo  $270 - 300\text{ }^\circ\text{C}$ , el segundo requiere la máxima temperatura. Ahora bien, los óptimos dependen en gran medida de la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación. Como ejemplos de compromiso entre ambos objetivos, se puede indicar que para una alimentación con una relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  de 0.75, se alcanza un rendimiento de DME del 24 % y una valorización de  $\text{CO}_2$  del 16 %, a  $285\text{ }^\circ\text{C}$  y  $70\text{ bar}$ . Alimentando  $\text{CO}_2$  puro junto con  $\text{CO}_2$ , a  $280\text{ }^\circ\text{C}$  y  $70\text{ bar}$ , los valores del

rendimiento de DME y de valorización de  $\text{CO}_2$  son del 15 % y del 30 %, respectivamente.

La utilización del modelo macrocinético ha permitido comparar la simulación del reactor con los dos tipos de estructura de la partícula de catalizador, utilizando para ello los parámetros difusionales correspondientes y el mismo modelo microcinético en ambos casos. En la simulación se ha utilizado un programa considerando la diferente localización de las reacciones en las dos estructuras de la partícula. Los resultados de rendimiento de DME y de metanol son mayores para el catalizador core-shell en todo el intervalo de condiciones estudiados, siendo la diferencia relativa del rendimiento de DME en torno al 15 % en las condiciones óptimas. Por otro lado, la valorización de  $\text{CO}_2$  es mayor con el catalizador core-shell en todas las condiciones de operación cuando la relación  $\text{CO}_2/\text{CO}_x$  en la alimentación es superior a 0.75.

Además, se ha comprobado mediante simulación con la misma difusividad de los dos tipos de partícula, que la diferencia de los resultados no es atribuible a la mayor difusividad en el core-shell sino que es atribuible al diferente perfil radial de la concentración de los componentes del medio de reacción en la partícula de catalizador, de forma que en el core-shell la distribución radial de las funciones es más favorable para el rendimiento de DME y en condiciones de elevada concentración de  $\text{CO}_2$ , también para la valorización de éste. Este efecto favorable es más notable a la entrada del reactor, o lo que es lo mismo para valores reducidos del tiempo espacial, lo que resulta interesante porque esta es la condición exigida para potenciar la valorización de  $\text{CO}_2$ .

### **Consideraciones para el aumento de escala y para trabajos futuros**

La simulación del reactor con partículas del catalizador CS\_CZr/S11 de mayor tamaño, como puede ser exigido por la operación a mayor escala, ha permitido determinar que se puede duplicar el tamaño de partícula (hasta valores de 2 mm) sin afectar a los resultados. Así, para disminuir el rendimiento del DME el 1 % se requiere cuadruplicar el tamaño de partícula, con un ligero aumento de la valorización de  $\text{CO}_2$ .

También mediante simulación, se ha determinado que la disminución de la difusividad (que sería la consecuencia de una mayor compactación de las nanopartículas de las funciones del catalizador) tiene poca incidencia en los resultados, de forma que al disminuir la difusividad a la décima parte, el rendimiento de DME y la valorización de  $\text{CO}_2$  disminuyen en torno al 0.1 %, y la disminución de la difusividad a la centésima parte conlleva una disminución de estos índices únicamente del 0.7 % y 0.4 %, respectivamente.

Por otro lado, y con una perspectiva general de los resultados, el trabajo realizado abre un abanico de expectativas, ante las mejoras obtenidas con la estructura core-shell y se pone de manifiesto el interés de profundizar en las distintas escalas de estudio, comenzando con la preparación de la partícula core-shell, mediante el

ensayo de técnicas que faciliten su producción reproducible a mayor escala y garantizando la resistencia mecánica.

Es así mismo importante profundizar en el conocimiento de los mecanismos de las reacciones y también en los de formación del coque, para completar la explicación sobre la sinergia entre estos mecanismos en el catalizador convencional y en el core-shell. En cuanto a la desactivación, es interesante adecuar la composición de la función metálica para evitar su sinterización, dada la limitación que supone la temperatura de 300 °C, y estimando la mejora que se alcanzaría con una estabilización de esta función, sobre todo para la valorización de CO<sub>2</sub>, al poder trabajar a mayor temperatura.

La cinética de desactivación es otro aspecto que permite mejoras, con la consideración de expresiones que tengan en cuenta más fielmente el mecanismo de desactivación de cada una de las funciones y probablemente considerando una desactivación selectiva que diferencia la de cada reacción individual. Ahora bien, profundizar en este tema exigiría de experimentos de muy larga duración.

Igualmente, el aumento de escala exige la utilización del modelo cinético para la simulación del reactor con recirculación (exigida en condiciones de bajo rendimiento de DME, como las óptimas para la valorización de CO<sub>2</sub>) y la simulación de estrategias de reacción-regeneración, con este reactor (de lecho fijo) y con reactor de lecho fluidizado.

---

# NOMENCLATURA

---

*No te molestes en ser mejor que tus  
contemporáneos o predecesores,  
intenta ser mejor que tú mismo.*

**William Faulkner**



## 10 NOMENCLATURA

### 10.1 ABREVIATURAS

#### Catalizadores

<i>AEI</i>	Estructura cristalina del SAPO-18.
<i>AEL</i>	Estructura cristalina del SAPO-11.
<i>Br, Lw</i>	Centros ácidos Brönsted y Lewis.
<i>CS</i>	Catalizador bifuncional con estructura core-shell.
<i>CZA</i>	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
<i>CZMn</i>	CuO-ZnO-MnO.
<i>CZZr</i>	CuO-ZnO-ZrO <sub>2</sub> preparado con carbonatos.
<i>CZZr – a</i>	CuO-ZnO-ZrO <sub>2</sub> preparado con aminas.
<i>HZ</i>	Zeolita HZSM-5.
<i>M/A</i>	Relación másica entre función metálica y ácida.
<i>MF</i>	Catalizador bifuncional preparado por mezcla física.
<i>MFI</i>	Estructura cristalina de la zeolita HZSM-5.
<i>SAPOs</i>	Silicoaluminofosfatos.

#### Columnas cromatográficas

<i>MS – 5</i>	Tamiz molecular.
<i>PPQ</i>	Columna Poapak Q.

#### Compuestos

<i>BTX</i>	Benceno, Tolueno, Xileno.
<i>CO<sub>x</sub></i>	CO + CO <sub>2</sub> .
<i>DME</i>	Dimetil éter.
<i>HC</i>	Hidrocarburos C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> , parafinas.
<i>LPG</i>	Gases licuados del petróleo.
<i>MeOH</i>	Metanol.

---

<i>NO<sub>x</sub></i>	NO + NO <sub>2</sub> .
<i>PA</i>	Preparación de catalizador core-shell por adhesión física
<i>PAH</i>	Aromáticos policíclicos.
<i>PTFE</i>	Politetrafluoroetileno.
<i>VOC</i>	Compuestos orgánicos volátiles.

### **Procesos catalíticos**

<i>BTL</i>	Biomasa a líquidos.
<i>DTO</i>	DME a olefinas.
<i>FCC</i>	Craqueo catalítico en lecho fluidizado.
<i>LPM<sub>e</sub>OH</i>	Proceso de obtención de metanol a baja presión.
<i>MTG, MTO, MTP</i>	Metanol a gasolina, a olefinas y a propileno, respectivamente.
<i>SRD</i>	Reformado con vapor de DME.
<i>STD</i>	Proceso de síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis.
<i>WGS, rWGS</i>	Reacción de Water Gas Shift y reacción Water Gas Shift inversa.

### **Técnicas de caracterización**

<i>DTA</i>	Análisis térmico diferencial.
<i>DTG</i>	Termogravimetría diferencial.
<i>EDX, EDS</i>	Espectroscopía de rayos X y de energía dispersiva.
<i>FTIR</i>	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier.
<i>GC</i>	Cromatografía de Gases.
<i>ICP – OES</i>	Espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo.
<i>MCF</i>	Microscopía confocal de fluorescencia.
<i>SEM</i>	Microscopía electrónica de barrido.
<i>TCD</i>	Detector de conductividad térmico.
<i>TPD</i>	Desorción a temperatura programada.
<i>TPO</i>	Oxidación a temperatura programada.
<i>TPR</i>	Reducción a temperatura programada.
<i>XRD</i>	Difracción de rayos X.

## 10.2 NOMENCLATURA GENERAL

$a$	Actividad del catalizador.
$C_c$	Contenido de coque en el catalizador, % en masa.
$CO_2/CO_x$	Relación molar entre $CO_2$ y $CO_x$ .
$D_{i,j}$	Coefficiente de difusión binario entre los compuestos $i$ y $k$ , $cm^2 s^{-1}$ .
$D_{e,i}$	Coefficiente de difusión efectiva del compuesto $i$ en la partícula de catalizador, $m^2 h^{-1}$ (ecs. 7.12 y 7.14) y $cm^2 s^{-1}$ (ec. 7.15).
$D_{K,i}$	Coefficiente de difusividad de Knudsen, $cm^2 s^{-1}$ .
$D_{M,i}$	Coefficiente de difusión molecular del compuesto $i$ , $cm^2 s^{-1}$ .
$d_p$	Diámetro medio de poro, Å.
$E_j, E_j'$	Energía de activación aparentes e intrínseca de la etapa $j$ , $kJ mol^{-1}$ .
$F_0, F_{CO_x}^0, F_{CO_x}$	Caudal molar alimentado, de $CO_x$ en la corriente de alimentación y en la corriente de productos en unidades de $C$ , $mol_c h^{-1}$ .
$F_{1-\alpha}$	Valor crítico de la función de distribución $F$ del test de Fisher.
$F(\lambda_i)$	Factor de restricción implementado para considerar la fricción entre el compuesto $i$ y las paredes del poro para el cálculo de difusividad efectiva (ecs. 7.14 y 7.21).
$F.O.$	Función objetivo error para el cálculo de parámetros cinéticos.
$F_i$	Caudal molar del componente $i$ a la salida del reactor, $mol h^{-1}$ .
$f_i$	Fugacidad del compuesto $i$ , bar.
$H_2/CO, H_2/CO_x$	Relación molar entre $H_2$ y $CO$ , y entre $H_2$ y $CO_x$ .
$K_{ads,i}, K_{ads,i}^*, K_{ads,i}'$	Constante de equilibrio de adsorción del compuesto $i$ y valor correspondiente a la temperatura de referencia ( $T^*$ ) aparente y del modelo microcinético, $bar^{-1}$ .
$K_j$	Constante de equilibrio de etapa $j$ .
$k_d, k_d^*, k_d'$	Constante cinética de desactivación, valor correspondiente a la temperatura de referencia ( $T^*$ ) aparente y del modelo microcinético, $h^{-1}$ .
$k_j, k_j^*, k_j'$	Constante cinética de la etapa $j$ , valor correspondiente a la temperatura de referencia ( $T^*$ ) aparente y del modelo microcinético, unidades según modelo.

$\dot{M}_{CO_2}, \dot{M}_{cat}$	Masa de CO <sub>2</sub> y catalizador, g.
$M_i$	Peso molecular del compuesto i, g mol <sup>-1</sup> .
$n, n_{exp}, n_l, n_j$	Número de compuestos totales en el interior de los poros del catalizador, de experimentos realizados, de lumps, de reacciones del esquema cinético, respectivamente.
$n_i$	Número de átomos de C contenidos en el compuesto i.
$P$	Presión.
$p, q$	Número de condiciones experimentales y número de parámetros cinéticos a estimar.
$R_i, S_i$	Rendimiento y selectividad del compuesto i, %.
$R_j$	Número de repeticiones de cada condición experimental j.
$r$	Posición respecto del radio de la partícula.
$r_c$	Radio crítico o de contacto entre la función metálica y la ácida dentro de una partícula de catalizador core-shell, m.
$r_p$	Radio medio de poro, cm.
$r_i, r_{i,0}$	Velocidad de formación del compuesto i y velocidad de formación de i a tiempo cero, mol <sub>c</sub> g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> .
$(r_{i,0})_j$	Velocidad inicial de formación del lump i en la reacción j.
$SSE, SSE_{aj}, SSE_{exp}$	Suma de los cuadrados de los errores total, del modelo y experimental, respectivamente.
$S^2, S_{aj}^2, S_{exp}^2$	Varianza, varianza del ajuste y experimental, respectivamente.
$S_{BET}$	Superficie específica BET (método Brunauer-Emmett-Teller), m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> y cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> (ec. 7.17).
$T, T^*$	Temperatura y temperatura de referencia, K.
$t$	Tiempo, h.
$t_0, t_{24h}$	Tiempo cero y tras 24 h de reacción.
$Val_{CO_2}$	Valorización de CO <sub>2</sub> , %.
$V_g$	Volumen total de poro, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> .
$V_m$	Volumen de microporos, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> .
$V_p$	Volumen de poros total, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> .

$v_i, v_j$	Volumen de difusión del componente i y del componente j.
$W$	Masa de catalizador, g.
$X_{CO_x}$	Conversión de $CO_x$ , %.
$y_{i,j}, y_{i,j}^*, \bar{y}_{i,j}^*$	Concentración de cada componente i calculada, experimental, y experimental promedio determinado con experimentos repetidos para la condición experimental j, expresada en fracción molar de C, respectivamente, $(\text{mol} / \text{mol}_{\text{total}}^{-1})_C$ .
$y_{i,p}, y_{i,ext}$	Concentración del compuesto i en la partícula y en el gas.
$z$	Constante en la ec. 7.22.

### Símbolos

$\alpha$	Nivel de confianza.
$\beta_n, \beta_n'$	Término no catalítico de formación de parafinas aparente e intrínseca, unidades según modelo.
$\Delta H_{ads,i}, \Delta H_{ads,i}'$	Energía de adsorción aparente e intrínseca del compuesto i, kJ mol <sup>-1</sup> .
$\varepsilon$	Porosidad de la partícula de catalizador.
$\rho$	Densidad catalítica, kg m <sup>-3</sup> .
$\phi_{i,0}, \phi_{i,d}$	Suma de cuadrados de los errores del ajuste a tiempo cero y con el tiempo.
$\theta, \theta_d$	Término de atenuación por adsorción de H <sub>2</sub> O y/o CO <sub>2</sub> en las reacciones del esquema cinético y en la desactivación, respectivamente.
$\lambda_i$	Relación del radio hidrodinámico del compuesto i respecto del radio del poro.
$\sigma_{i,j}^2$	es el diámetro de colisión de los compuestos i y k, Å.
$\tau$	Tortuosidad.
$\nu, \nu_{aj}, \nu_{exp}$	Grados de libertad, del ajuste y experimental.
$(\nu_i)_j$	Coefficiente estequiométrico del compuesto i en la reacción j.
$\omega_i$	Factor de pesos del lump i.
$\Omega_{i,j}$	Valor de la función de choque del compuesto i.



**BIBLIOGRAFÍA**

---

*Cuanto más atrás puedas mirar, más  
adelante verás.*

**Winston Churchill**



## 11 BIBLIOGRAFÍA

Abdalla, A., Arudra, P., Al-Khattaf, S. S. Catalytic cracking of 1-butene to propylene using modified H-ZSM-5 catalyst: A comparative study of surface modification and core-shell synthesis. *Appl. Catal. A Gen.*, 533, 109-120 (2017).

Abu-Dahrieh, J., Rooney, D., Goguet, A., Saih, Y. Activity and deactivation studies for direct dimethyl ether synthesis using CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with NH<sub>4</sub>ZSM-5, HZSM-5 or  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chem. Eng. J.*, 203, 201-211 (2012).

Agarwal, A. K., Brisk, M. L. Sequential experimental design for precise parameter estimation - 1. Use of reparameterization. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 203-207 (1985).

Agrell, J., Birgersson, H., Boutonnet, M., Melián-Cabrera, I., Navarro, R. M., Fierro, J. L. G. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.*, 219, 389-403 (2003).

Aguayo, A. T., Ereña, J., Sierra, I., Olazar, M., Bilbao, J. Deactivation and regeneration of hybrid catalysts in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas and CO<sub>2</sub>. *Catal. Today*, 106, 265-270 (2005a).

Aguayo, A. T., Gayubo, A. G., Vivanco, R., Olazar, M., Bilbao, J. Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins. *Appl. Catal. A Gen.*, 283, 197-207 (2005b).

Aguayo, A. T., Ereña, J., Mier, D., Arandes, J. M., Olazar, M., Bilbao, J. Kinetic modeling of dimethyl ether synthesis in a single step on a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 5522-5530 (2007).

Aguayo, A. T., Mier, D., Gayubo, A. G., Gamero, M., Bilbao, J. Kinetics of methanol transformation into hydrocarbons on a HZSM-5 zeolite catalyst at high temperature (400 - 550 °C). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 12371-12378 (2010).

Ahlgren, S., Baky, A., Bernesson, S., Nordberg, Å, Norén, O., Hansson, P. -. Future fuel supply systems for organic production based on Fischer-Tropsch diesel and dimethyl ether from on-farm-grown biomass. *Biosyst. Eng.*, 99, 145-155 (2008).

Ahmad, R., Arnold, U., Deutsch, D., Döring, M., Sauer, J. Passivation and reactivation of catalyst systems for the single step synthesis of dimethyl ether from CO-rich synthesis gas. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 422, 207-215 (2016).

Albo, J., Sáez, A., Solla-Gullón, J., Montiel, V., Irabien, A. Production of methanol from CO<sub>2</sub> electroreduction at Cu<sub>2</sub>O and Cu<sub>2</sub>O/ZnO-based electrodes in aqueous solution. *Appl. Catal. B Environ.*, 176-177, 709-717 (2015).

Al-Dughaiter, A. S., De Lasa, H. HZSM-5 zeolites with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios. characterization and NH<sub>3</sub> desorption kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 15303-15316 (2014a).

Al-Dughaiter, A. S., De Lasa, H. Neat dimethyl ether conversion to olefins (DTO) over HZSM-5: Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on porosity, surface chemistry, and reactivity. *Fuel*, 138, 52-64 (2014b).

Alharbi, W., Kozhevnikova, E. F., Kozhevnikov, I. V. Dehydration of methanol to dimethyl ether over heteropoly acid catalysts: The relationship between reaction rate and catalyst acid strength. *ACS Catal.*, 5, 7186-7193 (2015).

Alonso, A. Catalizadores Alternativos y Modelado Cinético del Proceso BTO (Bioetanol a Olefinas). Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco, Tesis Doctoral, Bilbao (2008).

An, W., Chuang, K. T., Sanger, A. R. Dehydration of methanol to dimethyl ether by catalytic distillation. *Can. J. Chem. Eng.*, 82, 948-955 (2004).

An, X., Zuo, Y. Z., Zhang, Q., Wang, D. Z., Wang, J. F. Dimethyl ether synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 6547-6554 (2008).

Ancheyta, J. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining, Wiley, New Jersey (2011).

Andrew, S. P. S. Post Congr. Symp. 7th Intern. Congr. Catal. Osaka (1980).

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

Arena, F., Italiano, G., Barbera, K., Bonura, G., Spadaro, L., Frusteri, F. Basic evidences for methanol-synthesis catalyst design. *Catal. Today*, 143, 80-85 (2009).

Arya, P. K., Tupkari, S., K., S., Thakre, G. D., Shukla, B. M. DME blended LPG as a cooking fuel option for Indian household: A review. *Renew. Sust. Energy Rev.*, 53, 1591-1601 (2016).

Asthana, S., Samanta, C., Bhaumik, A., Banerjee, B., Voolapalli, R. K., Saha, B. Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over Cu-based catalysts: Enhanced selectivity in the presence of MgO. *J. Catal.*, 334, 89-101 (2016).

Ateka, A. Innovaciones en el Proceso de Síntesis de Dimetil Éter en una Etapa con Secuestro de CO<sub>2</sub>. Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco, Tesis Doctoral, Bilbao (2014).

Ateka, A., Pérez-Urriarte, P., Sierra, I., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A. T. Regenerability of the CuO–ZnO–MnO/SAPO-18 catalyst used in the synthesis of dimethyl ether in a single step. *React. Kinet. Mech. Catal.*, 1-16 (2016a).

Ateka, A., Sierra, I., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A. T. Performance of CuO–ZnO–ZrO<sub>2</sub> and CuO–ZnO–MnO as metallic functions and SAPO-18 as acid function of the catalyst for the synthesis of DME co-feeding CO<sub>2</sub>. *Fuel Process. Technol.*, 152, 34-45 (2016b).

Ateka, A., Pérez-Urriarte, P., Sánchez-Contador, M., Ereña, J., Aguayo, A. T., Bilbao, J. Direct synthesis of dimethyl ether from syngas on CuOZnOMnO/SAPO-18 bifunctional catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 18015-18026 (2016c).

Ateka, A., Pérez-Urriarte, P., Gamero, M., Ereña, J., Aguayo, A. T., Bilbao, J. A comparative thermodynamic study on the CO<sub>2</sub> conversion in the synthesis of methanol and of DME. *Energy*, 120, 796-804 (2017a).

Ateka, A., Sierra, I., Pérez-Urriarte, P., Bilbao, J., Ereña, J., Aguayo, A. T. Kinetic modeling of the direct synthesis of dimethyl ether from H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> on a CZMn/S catalyst. *Chem. Eng. J.*, en revisión (2017b).

Awayssa, O., Al-Yassir, N., Aitani, A., Al-Khattaf, S. Modified HZSM-5 as FCC additive for enhancing light olefins yield from catalytic cracking of VGO. *Appl. Catal. A Gen.*, 477, 172-183 (2014).

Azizi, Z., Rezaeimanesh, M., Tohidian, T., Rahimpour, M. R. Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. *Chem. Eng. Process.*, 82, 150-172 (2014).

Badmaev, S. D., Volkova, G. G., Belyaev, V. D., Sobyenin, V. A. Steam reforming of dimethyl ether to hydrogen-rich gas. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 90, 205-211 (2007).

Bakemeier, H., Laurer, P., Schroder, W. Development and application of a mathematical model of the methanol synthesis. *Chem. Eng. Prog. Symp.*, 66, 1-10 (1970).

Baktash, E., Littlewood, P., Schomäcker, R., Thomas, A., Stair, P. C. Alumina coated nickel nanoparticles as a highly active catalyst for dry reforming of methane. *Appl. Catal. B Environ.*, 179, 122-127 (2015).

Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl. Catal. A Gen.*, 212, 17-60 (2001).

Bedia, J., Ruiz-Rosas, R., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T. A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts. *J. Catal.*, 271, 33-42 (2010).

Behrens, M., Studt, F., Kasatkin, I., Kühl, S., Hävecker, M., Abild-Pedersen, F., Zander, S., y cols. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> industrial catalysts. *Science*, 336, 893-897 (2012).

Benito, P. L. Modelado Cinético de la Transformación de Metanol a Gasolina sobre Zeolitas ZSM5. Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco, Tesis Doctoral, Bilbao (1995).

Bercic, G., Levec, J. Intrinsic and global reaction rate of methanol dehydration over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1035-1040 (1992).

Bercic, G., Levec, J. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether. Kinetic investigation and reactor simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2478-2484 (1993).

Bhattacharya, S., Kabir, K. B., Hein, K. Dimethyl ether synthesis from Victorian brown coal through gasification - Current status, and research and development needs. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 39, 577-605 (2013).

Bischoff, K. Effectiveness factor for general reaction rate forms. *AIChE J.*, 11, 351-355 (1965).

Bjørgen, M., Olsbye, U., Petersen, D., Kolboe, S. The methanol-to-hydrocarbons reaction: Insight into the reaction mechanism from [12C]benzene and [13C]methanol coreactions over zeolite H-beta. *J. Catal.*, 221, 1-10 (2004).

Bjørgen, M., Svelle, S., Joensen, F., Nerlov, J., Kolboe, S., Bonino, F., Palumbo, L., Bordiga, S., Olsbye, U. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species. *J. Catal.*, 249, 195-207 (2007).

Bjørgen, M., Joensen, F., Spangsborg Holm, M., Olsbye, U., Lillerud, K. P., Svelle, S. Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH. *Appl. Catal. A Gen.*, 345, 43-50 (2008).

Blasco, T., Chica, A., Corma, A., Murphy, W. J., Agúndez-Rodríguez, J., Pérez-Pariente, J. Changing the Si distribution in SAPO-11 by synthesis with surfactants improves the hydroisomerization/dewaxing properties. *J. Catal.*, 242, 153-161 (2006).

Blaszkowski, S. R., Van Santen, R. A. Theoretical study of the mechanism of surface methoxy and dimethyl ether formation from methanol catalyzed by zeolitic protons. *J. Phys. Chem. B*, 101, 2292-2305 (1997).

Bleken, F., Skistad, W., Barbera, K., Kustova, M., Bordiga, S., Beato, P., Lillerud, K. P., Svelle, S., Olsbye, U. Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: Comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 2539-2549 (2011).

Bonura, G., Cordaro, M., Cannilla, C., Mezzapica, A., Spadaro, L., Arena, F., Frusteri, F. Catalytic behaviour of a bifunctional system for the one step synthesis of DME by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Catal. Today*, 228, 51-57 (2014).

Bulushev, D. A., Ross, J. R. H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catal. Today*, 171, 1-13 (2011).

Burch, R., Goguet, A., Meunier, F. C. A critical analysis of the experimental evidence for and against a formate mechanism for high activity water-gas shift catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, 409-410, 3-12 (2011).

Cai, M., Subramanian, V., Sushkevich, V. V., Ordonsky, V. V., Khodakov, A. Y. Effect of Sn additives on the CuZnAl-HZSM-5 hybrid catalysts for the direct DME synthesis from syngas. *Appl. Catal. A Gen.*, 502, 370-379 (2015).

Cai, M., Palcic, A., Subramanian, V., Moldovan, S., Ersen, O., Valtchev, V., Ordonsky, V. V., Khodakov, A. Y. Direct dimethyl ether synthesis from syngas on copper-zeolite hybrid catalysts with a wide range of zeolite particle sizes Dedicated to Professor Jean-Pierre Gilson on the occasion of his 60th birthday. *J. Catal.*, 338, 227-238 (2016).

Chae, H. J., Song, Y. H., Jeong, K. E., Kim, C. U., Jeong, S. Y. Physicochemical characteristics of ZSM-5/SAPO-34 composite catalyst for MTO reaction. *J. Phys. Chem. Solids*, 71, 600-603 (2010).

Chang, C. D., Silvestri, A. J. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. *J. Catal.*, 47, 249-259 (1977).

Chang, T., Rousseau, R. W., Kilpatrick, P. K. Methanol synthesis reactions: calculations of equilibrium conversions using equations of state. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25, 477-481 (1986).

Chellappa, T., Costa, M. J. F., Nascimento, W. A., De Lima, L. F., Bassan, Í. A., Tavares, M., Fernandes, V. J., Jr., y cols. Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-11 molecular sieve synthesized in hydrothermal media using di-isopropylamine as template. *Bull. Pol. Acad. Sci. Tech. Sci.*, 62, 481-488 (2014).

Chen, F., Cai, C., Cheng, D. G., Zhan, X. Heat transfer characteristics of alumina membrane coated activated carbon with core-shell structure. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 3653-3657 (2013a).

Chen, H. J., Fan, C. W., Yu, C. S. Analysis, synthesis, and design of a one-step dimethyl ether production via a thermodynamic approach. *Appl. Energy*, 101, 449-456 (2013b).

Chen, P., Gupta, P., Dudukovic, M. P., Toseland, B. A. Hydrodynamics of slurry bubble column during dimethyl ether (DME) synthesis: Gas-liquid recirculation model and radioactive tracer studies. *Chem. Eng. Sci.*, 61, 6553-6570 (2006).

Chen, W. H., Hsu, C. L., Wang, X. D. Thermodynamic approach and comparison of two-step and single step DME (dimethyl ether) syntheses with carbon dioxide utilization. *Energy*, 109, 326-340 (2016).

Chen, Y., Xu, Y., Cheng, D. G., Chen, Y., Chen, F., Lu, X., Huang, Y., Ni, S. C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons synthesis from syngas over CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SAPO-34 bifunctional catalyst. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 90, 415-422 (2015).

Chinchen, G. C., Denny, P. J., Parker, D. G., Spencer, M. S., Whan, D. A. Mechanism of methanol synthesis from CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub> mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of <sup>14</sup>C-labelled reactants. *Appl. Catal.*, 30, 333-338 (1987).

Clarke, D. B., Bell, A. T. An infrared study of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> on clean and potassium-promoted Cu/SiO<sub>2</sub>. *J. Catal.*, 154, 314-328 (1995).

Coelho, D. C., Oliveira, A. C., Filho, J. M., Oliveira, A. C., Lucredio, A. F., Assaf, E. M., Rodríguez-Castellón, E. Effect of the active metal on the catalytic activity of the titanate nanotubes for dry reforming of methane. *Chem. Eng. J.*, 290, 438-453 (2016).

Corma, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chem. Rev.*, 95, 559-614 (1995).

Cuéllar-Franca, R. M., Azapagic, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *J. CO<sub>2</sub> Util.*, (2014).

Dadgar, F., Myrstad, R., Pfeifer, P., Holmen, A., Venvik, H. J. Direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas: The influence of methanol dehydration on methanol synthesis reaction. *Catal. Today*, 270, 76-84 (2016).

Dahl, I. M., Kolboe, S. On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34. *Catal. Lett.*, 20, 329-336 (1993).

Dahl, I. M., Kolboe, S. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34. I. Isotopic labeling studies of the co-reaction of ethene and methanol. *J. Catal.*, 149, 458-464 (1994).

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

De Falco, M., Capocelli, M., Centi, G. Dimethyl ether production from CO<sub>2</sub> rich feedstocks in a one-step process: Thermodynamic evaluation and reactor simulation. *Chem. Eng. J.*, 294, 400-409 (2016).

De La Osa, A. R., De Lucas, A., Romero, A., Valverde, J. L., Sánchez, P. Kinetic models discrimination for the high pressure WGS reaction over a commercial CoMo catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 9673-9684 (2011).

Diban, N., Urtiaga, A. M., Ortiz, I., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A. T. Influence of the membrane properties on the catalytic production of dimethyl ether with in situ water removal for the successful capture of CO<sub>2</sub>. *Chem. Eng. J.*, 234, 140-148 (2013).

Diban, N., Urtiaga, A. M., Ortiz, I., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A. T. Improved performance of a PBM reactor for simultaneous CO<sub>2</sub> capture and DME synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 19479-19487 (2014).

Ding, J., Han, L., Wen, M., Zhao, G., Liu, Y., Lu, Y. Synthesis of monolithic Al-fiber@HZSM-5 core-shell catalysts for methanol-to-propylene reaction. *Catal. Commun.*, 72, 156-160 (2015).

Dong, X., Li, F., Zhao, N., Xiao, F., Wang, J., Tan, Y. CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by precipitation-reduction method. *Appl. Catal. B Environ.*, 191, 8-17 (2016).

Elordi, G., Olazar, M., Castaño, P., Artetxe, M., Bilbao, J. Polyethylene cracking on a spent FCC catalyst in a conical spouted bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 14008-14017 (2012).

Emeis, C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *J. Catal.*, 141, 347-354 (1993).

EPA, Climate Change Indicators in the United States, 2016, <https://www.epa.gov/climate-indicators/downloads-indicators-report> (Agosto de 2016).

Epelde, E. Proceso Catalítico de Intercversión de Olefinas con Intensificación de Propileno. Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco, Tesis Doctoral, Bilbao (2013).

Ereña, J., Garoña, R., Arandes, J. M., Aguayo, A. T., Bilbao, J. Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaHZSM-5 bifunctional catalyst. *Catal. Today*, 107–108, 467-473 (2005).

Ereña, J., Sierra, I., Olazar, M., Gayubo, A. G., Aguayo, A. T. Deactivation of a CuO - ZnO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the synthesis of dimethyl ether. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2238-2247 (2008).

Ereña, J., Sierra, I., Aguayo, A. T., Ateka, A., Olazar, M., Bilbao, J. Kinetic modelling of dimethyl ether synthesis from (H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) by considering catalyst deactivation. *Chem. Eng. J.*, 174, 660-667 (2011).

Ereña, J., Vicente, J., Aguayo, A. T., Gayubo, A. G., Olazar, M., Bilbao, J. Effect of combining metallic and acid functions in CZA/HZSM-5 desilicated zeolite catalysts on the DME steam reforming in a fluidized bed. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 10019-10028 (2013a).

Ereña, J., Vicente, J., Aguayo, A. T., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A. G. Kinetic behaviour of catalysts with different CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metallic function compositions in DME steam reforming in a fluidized bed. *Appl. Catal. B Environ.*, 142-143, 315-322 (2013b).

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

Faungnawakij, K., Kikuchi, R., Matsui, T., Fukunaga, T., Eguchi, K. A comparative study of solid acids in hydrolysis and steam reforming of dimethyl ether. *Appl. Catal. A Gen.*, 333, 114-121 (2007a).

Faungnawakij, K., Tanaka, Y., Shimoda, N., Fukunaga, T., Kikuchi, R., Eguchi, K. Hydrogen production from dimethyl ether steam reforming over composite catalysts of copper ferrite spinel and alumina. *Appl. Catal. B Environ.*, 74, 144-151 (2007b).

Faungnawakij, K., Fukunaga, T., Kikuchi, R., Eguchi, K. Deactivation and regeneration behaviors of copper spinel-alumina composite catalysts in steam reforming of dimethyl ether. *J. Catal.*, 256, 37-44 (2008a).

Faungnawakij, K., Shimoda, N., Fukunaga, T., Kikuchi, R., Eguchi, K. Cu-based spinel catalysts CuB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (B = Fe, Mn, Cr, Ga, Al, Fe<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>) for steam reforming of dimethyl ether. *Appl. Catal. A Gen.*, 341, 139-145 (2008b).

Faungnawakij, K., Shimoda, N., Viriya-empikul, N., Kikuchi, R., Eguchi, K. Limiting mechanisms in catalytic steam reforming of dimethyl ether. *Appl. Catal. B Environ.*, 97, 21-27 (2010).

Feng, D., Wang, Y., Wang, D., Wang, J. Steam reforming of dimethyl ether over CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> + ZSM-5: A kinetic study. *Chem. Eng. J.*, 146, 477-485 (2009).

Fichtl, M. B., Schlereth, D., Jacobsen, N., Kasatkin, I., Schumann, J., Behrens, M., Schlögl, R., Hinrichsen, O. Kinetics of deactivation on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol synthesis catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, 502, 262-270 (2015).

Fierro, G., Lo Jacono, M., Inversi, M., Porta, P., Cioci, F., Lavecchia, R. Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction. *Appl. Catal. A Gen.*, 137, 327-348 (1996).

Figueiredo, R. T., Andrade, H. M. C., Fierro, J. L. G. Influence of the preparation methods and redox properties of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the water gas shift reaction. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 318, 15-20 (2010).

Figueras, F., Nohl, A., De Mourgues, L., Trambouze, Y. Dehydration of methanol and tert-butyl alcohol on silica-alumina. *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1155-1163 (1971).

Fleisch, T. H., Basu, A., Gradassi, M. J., Masin, J. G. Dimethyl ether: A fuel for the 21st century. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 107, 117-125 (1997).

Fleisch, T. H., Basu, A., Sills, R. A. Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 9, 94-107 (2012).

Forester, T. R., Howe, R. F. In situ FTIR studies of methanol and dimethyl ether in ZSM-5. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5076-5082 (1987).

Fox, E. B., Liu, Z. W., Liu, Z. T. Ultraclean fuels production and utilization for the twenty-first century: Advances toward sustainable transportation fuels. *Energy Fuels*, 27, 6335-6338 (2013).

Frusteri, F., Bonura, G., Cannilla, C., Drago Ferrante, G., Aloise, A., Catizzone, E., Migliori, M., Giordano, G. Stepwise tuning of metal-oxide and acid sites of CuZnZr-MFI hybrid catalysts for the direct DME synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Appl. Catal. B Environ.*, 176-177, 522-531 (2015).

Gamero, M. Transformación Catalítica de Metano en Olefinas Ligeras (Vía Clorometano). Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco, Tesis Doctoral, Bilbao (2013).

Gamero, M., Aguayo, A. T., Ateka, A., Pérez-Urriarte, P., Gayubo, A. G., Bilbao, J. Role of shape selectivity and catalyst acidity in the transformation of chloromethane into light olefins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 7822-7832 (2015).

Gao, Z., Huang, W., Yin, L., Xie, K. Liquid-phase preparation of catalysts used in slurry reactors to synthesize dimethyl ether from syngas: Effect of heat-treatment atmosphere. *Fuel Process. Technol.*, 90, 1442-1446 (2009).

García-Trenco, A., Martínez, A. Direct synthesis of DME from syngas on hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalysts: New insights into the role of zeolite acidity. *Appl. Catal. A Gen.*, 411-412, 170-179 (2012).

García-Trenco, A., Vidal-Moya, A., Martínez, A. Study of the interaction between components in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas-to-DME reaction. *Catal. Today*, 179, 43-51 (2012).

García-Trenco, A., Valencia, S., Martínez, A. The impact of zeolite pore structure on the catalytic behavior of CuZnAl/zeolite hybrid catalysts for the direct DME synthesis. *Appl. Catal. A Gen.*, 468, 102-111 (2013).

Gates, B. C., Johanson, L. N. The dehydration of methanol and ethanol catalyzed by polystyrene sulfonate resins. *J. Catal.*, 14, 69-76 (1969).

Gates, B. C., Johanson, L. N. Langmuir-Hinshelwood kinetics of the dehydration of methanol catalyzed by cation exchange resin. *AIChE J.*, 17, 981-983 (1971).

Gayubo, A. G., Benito, P. L., Aguayo, A. T., Olazar, M., Bilbao, J. Relationship between surface acidity and activity of catalysts in the transformation of methanol into hydrocarbons. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 65, 186-192 (1996).

Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Sánchez Del Campo, A. E., Tarrío, A. M., Bilbao, J. Kinetic modeling of methanol transformation into olefins on a SAPO-34 catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 292-300 (2000).

Gayubo, A. G., Tarrío, A. M., Aguayo, A. T., Olazar, M., Bilbao, J. Kinetic modelling of the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on a HZSM-5 zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 3467-3474 (2001).

Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Morán, A. L., Olazar, M., Bilbao, J. Role of water in the kinetic modeling of catalyst deactivation in the MTG process. *AIChE J.*, 48, 1561-1571 (2002).

Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Olazar, M., Vivanco, R., Bilbao, J. Kinetics of the irreversible deactivation of the HZSM-5 catalyst in the MTO process. *Chem. Eng. Sci.*, 58, 5239-5249 (2003).

Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Atutxa, A., Prieto, R., Bilbao, J. Role of reaction-medium water on the acidity deterioration of a HZSM-5 zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 5042-5048 (2004).

Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Alonso, A., Atutxa, A., Bilbao, J. Reaction scheme and kinetic modelling for the MTO process over a SAPO-18 catalyst. *Catal. Today*, 106, 112-117 (2005).

Gayubo, A. G., Aguayo, A. T., Alonso, A., Bilbao, J. Kinetic modeling of the methanol-to-olefins process on a silicoaluminophosphate (SAPO-18) catalyst by considering deactivation and the formation of individual olefins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 1981-1989 (2007).

Gayubo, A. G., Vicente, J., Ereña, J., Oar-Arteta, L., Azkoiti, M. J., Olazar, M., Bilbao, J. Causes of deactivation of bifunctional catalysts made up of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and desilicated HZSM-5 zeolite in DME steam reforming. *Appl. Catal. A Gen.*, 483, 76-84 (2014).

Good, D. A., Francisco, J. S. Atmospheric chemistry of alternative fuels and alternative chlorofluorocarbons. *Chem. Rev.*, 103, 4999-5024 (2003).

Graaf, G. H., Stamhuis, E. J., Beenackers, A. A. C. M. Kinetics of low-pressure methanol synthesis. *Chem. Eng. Sci.*, 43, 3185-3195 (1988).

Graaf, G. H., Scholtens, H., Stamhuis, E. J., Beenackers, A. A. C. M. Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis. *Chem. Eng. Sci.*, 45, 773-783 (1990).

Grabow, L. C., Mavrikakis, M. Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO<sub>2</sub> and CO hydrogenation. *ACS Catal.*, 1, 365-384 (2011).

Guangxin, J., Yisheng, T., Yizhuo, H. A Comparative study on the thermodynamics of dimethyl ether synthesis from CO hydrogenation and CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1152-1159 (2006).

Guisnet, M., Magnoux, P. Organic chemistry of coke formation. *Appl. Catal. A Gen.*, 212, 83-96 (2001).

Ha, K. S., Lee, Y. J., Bae, J. W., Kim, Y. W., Woo, M. H., Kim, H. S., Park, M. J., Jun, K. W. New reaction pathways and kinetic parameter estimation for methanol dehydration over modified ZSM-5 catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, 395, 95-106 (2011).

Hadipour, A., Sohrabi, M. Synthesis of some bifunctional catalysts and determination of kinetic parameters for direct conversion of syngas to dimethyl ether. *Chem. Eng. J.*, 137, 294-301 (2008).

Haghtalab, A., Mosayebi, A. Co@Ru nanoparticle with core-shell structure supported over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Fischer-Tropsch synthesis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 18882-18893 (2014).

Ham, H., Kim, J., Cho, S. J., Choi, J. H., Moon, D. J., Bae, J. W. Enhanced stability of spatially confined copper nanoparticles in an ordered mesoporous alumina for dimethyl ether synthesis from syngas. *ACS Catal.*, 6, 5629-5640 (2016).

Han, Y., Zhang, H., Ying, W., Fang, D. Modeling and simulation of production process on dimethyl ether synthesized from coal-based syngas by one-step method. *Chin. J. Chem. Eng.*, 17, 108-112 (2009).

Haynes, H. An explicit approximation for the effectiveness factor in porous heterogeneous catalysts. *Chem. Eng. Sci.*, 41, 412-415 (1986).

Herman, R. G., Klier, K., Simmons, G. W., Finn, B. P., Bulko, J. B., Kobylinski, T. P. Catalytic synthesis of methanol from CO/H<sub>2</sub>. *J. Catal.*, 56, 407-409 (1979).

Hoang, D. L., Dang, T. T. H., Engeldinger, J., Schneider, M., Radnik, J., Richter, M., Martin, A. TPR investigations on the reducibility of Cu supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolite y and SAPO-5. *J. Solid State Chem.*, 184, 1915-1923 (2011).

Hocevar, S. Summers, W. Hydrogen Production In Hydrogen Technology, Springer, Berlin (2008).

Homs, N., Toyir, J., de la Piscina, P. R., New and Future Developments in Catalysis, Elsevier, Amsterdam (2013) Cap. 1, 1-26.

Hosseininejad, S., Afacan, A., Hayes, R. E. Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether. *Chem. Eng. Res. Design*, 90, 825-833 (2012).

Hu, Y., Nie, Z., Fang, D. Simulation and model design of pipe-shell reactor for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas. *J. Nat. Gas Chem.*, 17, 195-200 (2008).

Ibáñez, M., Artetxe, M., Lopez, G., Elordi, G., Bilbao, J., Olazar, M., Castaño, P. Identification of the coke deposited on an HZSM-5 zeolite catalyst during the sequenced pyrolysis-cracking of HDPE. *Appl. Catal. B Environ.*, 148-149, 436-445 (2014).

Ibáñez, M. Desactivación por Coque de Catalizadores de Zeolita HZSM-5 en Procesos de Producción de Olefinas. Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco, Tesis Doctoral, Bilbao (2016).

Ilias, S., Bhan, A. Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons. *ACS Catal.*, 3, 18-31 (2013).

Iliuta, I., Larachi, F., Fongarland, P. Dimethyl ether synthesis with in situ H<sub>2</sub>O removal in fixed-bed membrane reactor: Model and simulations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 6870-6877 (2010).

Iyer, S. S., Renganathan, T., Pushpavanam, S., Vasudeva Kumar, M., Kaisare, N. Generalized thermodynamic analysis of methanol synthesis: Effect of feed composition. *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 10, 95-104 (2015).

Jang, H. G., Min, H. K., Hong, S. B., Seo, G. Tetramethylbenzenium radical cations as major active intermediates of methanol-to-olefin conversions over phosphorous-modified HZSM-5 zeolites. *J. Catal.*, 299, 240-248 (2013).

Jang, H. G., Ha, K., Kim, J. H., Sugi, Y., Seo, G. Ceria and lanthana as blocking modifiers for the external surface of MFI zeolite. *Appl. Catal. A Gen.*, 476, 175-185 (2014).

Jia, G., Tan, Y., Han, Y. A comparative study on the thermodynamics of dimethyl ether synthesis from CO hydrogenation and CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1152-1159 (2006).

Jia, L., Sun, X., Ye, X., Zou, C., Gu, H., Huang, Y., Niu, G., Zhao, D. Core-shell composites of USY@Mesosilica: Synthesis and application in cracking heavy molecules with high liquid yield. *Microporous Mesoporous Mater.*, 176, 16-24 (2013).

Jiao, M., Fan, S., Zhang, J., Su, X., Zhao, T. S. Methanol-to-olefins over FeHZSM-5: Further transformation of products. *Catal. Commun.*, 56, 153-156 (2014).

Jie, L., Shenghua, L., Yi, L., Yanju, W., Guangle, L., Zan, Z. Regulated and nonregulated emissions from a dimethyl ether powered compression ignition engine. *Energy Fuels*, 24, 2465-2469 (2010).

Jin, L., Hu, H., Zhu, S., Ma, B. An improved dealumination method for adjusting acidity of HZSM-5. *Catal. Today*, 149, 207-211 (2010).

Jun, K. W., Shen, W. J., Rama Rao, K. S., Lee, K. W. Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Appl. Catal. A Gen.*, 174, 231-238 (1998).

Jun, K. W., Lee, H. S., Roh, H. S., Park, S. E. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 23, 803-806 (2002).

Jung, J. W., Lee, Y. J., Um, S. H., Yoo, P. J., Lee, D. H., Jun, K., Bae, J. W. Effect of copper surface area and acidic sites to intrinsic catalytic activity for dimethyl ether synthesis from biomass-derived syngas. *Appl. Catal. B Environ.*, 126, 1-8 (2012).

Kabir, K. B., Hein, K., Bhattacharya, S. Process modelling of dimethyl ether production from Victorian brown coal-Integrating coal drying, gasification and synthesis processes. *Comput. Chem. Eng.*, 48, 96-104 (2013).

Kalló, D., Knözinger, H. Zur Dehydratisierung von Alkoholen an Aluminiumoxid. V. Mitt. über Kinetik und Mechanismus der Äther-Bildung aus Methanol. *Chem. Ing. Tech.*, 39, 676-680 (1967).

Kawabata, T., Matsuoka, H., Shishido, T., Li, D., Tian, Y., Sano, T., Takehira, K. Steam reforming of dimethyl ether over ZSM-5 coupled with Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by homogeneous precipitation. *Appl. Catal. A Gen.*, 308, 82-90 (2006).

Khademi, M. H., Farsi, M., Rahimpour, M. R., Jahanmiri, A. DME synthesis and cyclohexane dehydrogenation reaction in an optimized thermally coupled reactor. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, 50, 113-123 (2011).

Khadzhiev, S. N., Kolesnichenko, N. V., Ezhova, N. N. Manufacturing of lower olefins from natural gas through methanol and its derivatives (review). *Pet. Chem.*, 48, 325-334 (2008).

Khaledi, K., Haghighi, M., Sadeghpour, P. On the catalytic properties and performance of core-shell ZSM-5@MnO nanocatalyst used in conversion of methanol to light olefins. *Microporous Mesoporous Mater.*, 246, 51-61 (2017).

Khoshbin, R., Haghighi, M. Direct conversion of syngas to dimethyl ether as a green fuel over ultrasound-assisted synthesized CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 nanocatalyst: Effect of active phase ratio on physicochemical and catalytic properties at different process conditions. *Catal. Sci. Technol.*, 4, 1779-1792 (2014).

Kim, J., Choi, M., Ryoo, R. Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process. *J. Catal.*, 269, 219-228 (2010).

Kim, J. H., Park, M. J., Kim, S. J., Joo, O. S., Jung, K. D. DME synthesis from synthesis gas on the admixed catalysts of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZSM-5. *Appl. Catal. A Gen.*, 264, 37-41 (2004).

Kim, M. Y., Yoon, S. H., Ryu, B. W., Lee, C. S. Combustion and emission characteristics of DME as an alternative fuel for compression ignition engines with a high pressure injection system. *Fuel*, 87, 2779-2786 (2008).

Kiviranta-Pääkkönen, P. K., Struckmann née Rihko, L. K., Linnekoski, J. A., Krause, A. O. I. Dehydration of the alcohol in the etherification of isoamylenes with methanol and ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 18-24 (1998).

Klier, K., Chatikavanij, V., Herman, R. G., Simmons, G. W. Catalytic synthesis of methanol from CO H<sub>2</sub>. IV. The effects of carbon dioxide. *J. Catal.*, 74, 343-360 (1982).

Klusáček, K., Schneider, P. Stationary catalytic kinetics via surface concentrations from transient data. Methanol dehydration. *Chem. Eng. Sci.*, 37, 1523-1528 (1982).

Krishnaswamy, S., Kittrell, J. R. Diffusional influences on deactivation rates. *AIChE J.*, 27, 120-125 (1981).

Kubelková, L., Nováková, J., Nedomová, K. Reactivity of surface species on zeolites in methanol conversion. *J. Catal.*, 124, 441-450 (1990).

Kumar, M., Srivastava, V. C. Simulation of a fluidized-bed reactor for dimethyl ether synthesis. *Chem. Eng. Technol.*, 33, 1967-1978 (2010).

Lakshmanan, P., Kim, M. S., Park, E. D. A highly loaded Ni@SiO<sub>2</sub> core-shell catalyst for CO methanation. *Appl. Catal. A Gen.*, 513, 98-105 (2016).

Larson, E. D., Yang, H. Dimethyl ether (DME) from coal as a household cooking fuel in China. *Energy Sust. Dev.*, 8, 115-126 (2004).

Lee, S., Oh, S., Choi, Y. Performance and emission characteristics of an SI engine operated with DME blended LPG fuel. *Fuel*, 88, 1009-1015 (2009).

Leonov, V. E., Karaev, M. M., Tsybina, E. N., Petrisheva, G. S. Mechanism of methanol synthesis in presence of carbon-dioxide. *Ch. Prink. Khim.*, 46, 894-897 (1973).

Li, J., Wei, Z., Chen, Y., Jing, B., He, Y., Dong, M., Jiao, H., y cols. A route to form initial hydrocarbon pool species in methanol conversion to olefins over zeolites. *J. Catal.*, 317, 277-283 (2014a).

Li, J., Pan, X., Bao, X. Direct conversion of syngas into hydrocarbons over a core-shell Cr-Zn@SiO<sub>2</sub>@SAPO-34 catalyst. *Chin. J. Catal.*, 36, 1131-1135 (2015a).

Li, L., Zhao, N., Wei, W., Sun, Y. A review of research progress on CO<sub>2</sub> capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. *Fuel*, 108, 112-130 (2013).

Li, Z., Li, J., Dai, M., Liu, Y., Han, D., Wu, J. The effect of preparation method of the Cu-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid catalysts on one-step synthesis of dimethyl ether from syngas. *Fuel*, 121, 173-177 (2014b).

Li, L., Mao, D., Yu, J., Guo, X. Highly selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by a surfactant-assisted co-precipitation method. *J. Power Sources*, 279, 394-404 (2015b).

Li, L., Mao, D., Xiao, J., Li, L., Guo, X., Yu, J. Facile preparation of highly efficient CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalyst for one-step CO<sub>2</sub> hydrogenation to dimethyl ether: Influence of calcination temperature. *Chem. Eng. Res. Des.*, 111, 100-108 (2016).

Lim, H. W., Park, M. J., Kang, S. H., Chae, H. J., Bae, J. W., Jun, K. W. Modeling of the kinetics for methanol synthesis using Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst: Influence of carbon dioxide during hydrogenation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 10448-10455 (2009).

Liu, B., Xu, H., Zhang, Z. Platinum based core-shell catalysts for sour water-gas shift reaction. *Catal. Commun.*, 26, 159-163 (2012).

Liu, R. W., Qin, Z. Z., Ji, H. B., Su, T. M. Synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> using a Cu-Fe-Zr/HZSM-5 catalyst system. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 16648-16655 (2013).

Liu, X. M., Lu, G. Q., Yan, Z. F., Beltramini, J. Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 6518-6530 (2003).

Liu, Y., Xu, L., Lv, Y., Liu, X. Regulating acidity, porosity, and morphology of hierarchical SAPO-11 zeolite by aging treatment. *J. Colloid Interface Sci.*, 479, 55-63 (2016).

Liu, Z., Amiridis, M. D., Chen, Y. Characterization of CuO supported on Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition to N<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B*, 109, 1251-1255 (2005).

Lok, B. M., Messina, C. A., Patton, R. L., Gajek, R. T., Cannan, T. R., Flanigen, E. M. Patente USA, 4,440,871 (1984).

Lu, W. Z., Teng, L. H., Xiao, W. D. Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 59, 5455-5464 (2004).

Lucchini, M. A., Testino, A., Kambolis, A., Proff, C., Ludwig, C. Sintering and coking resistant core-shell microporous silica-nickel nanoparticles for CO methanation: Towards advanced catalysts production. *Appl. Catal. B Environ.*, 182, 94-101 (2016).

Luu, M. T., Milani, D., Sharma, M., Zeaiter, J., Abbas, A. Model-based analysis of CO<sub>2</sub> revalorization for di-methyl ether synthesis driven by solar catalytic reforming. *Appl. Energy*, 177, 863-878 (2016).

Lv, Y., Wang, T., Wu, C., Ma, L., Zhou, Y. Scale study of direct synthesis of dimethyl ether from biomass synthesis gas. *Biotechnol. Adv.*, 27, 551-554 (2009).

Ma, D., Lund, C. R. F. Assessing high-temperature water-gas shift membrane reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 711-717 (2003).

Magnoux, P., Cerqueira, H. S., Guisnet, M. Evolution of coke composition during ageing under nitrogen. *Appl. Catal. A Gen.*, 235, 93-99 (2002).

Magyari, E. Exact analytical solutions of diffusion reaction in spherical porous catalyst. *Chem. Eng. J.*, 158, 266-270 (2010).

Malinovskaya, O. A., Rozovskii, A. Y., Zolotarskii, I. A., Lender, Y. V., Lin, G. I., Matros, Y. S., Dubovich, G. V., Popova, N. A., Savostina, N. V. Kinetic model of methanol synthesis over a catalyst containing copper. *Kinet. Catal.*, 28, 851-857 (1987).

Marchionna, M., Patrini, R., Sanfilippo, D., Migliavacca, G. Fundamental investigations on di-methyl ether (DME) as LPG substitute or make-up for domestic uses. *Fuel Process. Technol.*, 89, 1255-1261 (2008).

Marcilla, A., Gómez-Siurana, A., Valdés, F. J. Evolution of the deactivation mode and nature of coke of HZSM-5 and USY zeolites in the catalytic cracking of low-density polyethylene during successive cracking runs. *Appl. Catal. A Gen.*, 352, 152-158 (2009).

Martín, M. Optimal year-round production of DME from CO<sub>2</sub> and water using renewable energy. *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 13, 105-113 (2016).

Masamune, S., Smith, J. M. Performance of fouled catalyst pellets. *AIChE J.*, 12, 384-394 (1966).

McNeil, M. A., Schack, C. J., Rinker, R. G. Methanol synthesis from hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide over a CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. II. Development of a phenomenological rate expression. *Appl. Catal.*, 50, 265-285 (1989).

Michels, N. L., Mitchell, S., Pérez-Ramírez, J. Effects of binders on the performance of shaped hierarchical MFI zeolites in methanol-to-hydrocarbons. *ACS Catal.*, 4, 2409-2417 (2014).

Migliori, M., Aloise, A., Giordano, G. Methanol to dimethylether on H-MFI catalyst: The influence of the Si/Al ratio on kinetic parameters. *Catal. Today*, 227, 138-143 (2014).

Miyake, K., Hirota, Y., Ono, K., Uchida, Y., Tanaka, S., Nishiyama, N. Direct and selective conversion of methanol to para-xylene over Zn ion doped ZSM-5/silicalite-1 core-shell zeolite catalyst. *J. Catal.*, 342, 63-66 (2016).

Mochalin, V. P., Lin, G. I., Rozovsky, A. Y. Kinetic-model of the process of methanol synthesis on the SNM-1 catalyst. *Khim. Promst.*, 1, 11-13 (1984).

Mohammadkhani, B., Haghghi, M., Sadeghpour, P. Altering C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> yield in methanol to light olefins over HZSM-5, SAPO-34 and SAPO-34/HZSM-5 nanostructured catalysts: influence of Si/Al ratio and composite formation. *RSC Adv.*, 25460 (2016).

Mollavali, M., Yaripour, F., Atashi, H., Sahebdehfar, S. Intrinsic kinetics study of dimethyl ether synthesis from methanol on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3265-3273 (2008).

Montebelli, A., Visconti, C. G., Groppi, G., Tronconi, E., Cristiani, C., Ferreira, C., Kohler, S. Methods for the catalytic activation of metallic structured substrates. *Catal. Sci. Technol.*, 4, 2846-2870 (2014).

Moradi, G. R., Nosrati, S., Yaripour, F. Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas. *Catal. Commun.*, 8, 598-606 (2007).

Moradi, G. R., Ahmadpour, J., Yaripour, F. Intrinsic kinetics study of LPDME process from syngas over bi-functional catalyst. *Chem. Eng. J.*, 144, 88-95 (2008).

Moradi, G. R., Ahmadpour, J., Yaripour, F., Wang, J. Equilibrium calculations for direct synthesis of dimethyl ether from syngas. *Can. J. Chem. Eng.*, 89, 108-115 (2011).

Moradi, G. R., Parvizian, F. An expert model for estimation of the performance of direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas. *Can. J. Chem. Eng.*, 89, 1266-1273 (2011).

Moulijn, J. A., Van Diepen, A. E., Kapteijn, F. Catalyst deactivation: Is it predictable? What to do? *Appl. Catal. A Gen.*, 212, 3-16 (2001).

Murzin, D. Y. Salmi, T., *Catalytic Kinetics (Second Edition)*, Elsevier, Amsterdam (2016) 589-664.

Natta, G. *Catalysis*, Reinhold, New York (1955).

Ng, K. L., Chadwick, D., Toseland, B. A. Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3587-3592 (1999).

Oar-Arteta, L., Remiro, A., Vicente, J., Aguayo, A. T., Bilbao, J., Gayubo, A. G. Stability of CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 and CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/HZSM-5 catalysts in dimethyl ether steam reforming operating in reaction-regeneration cycles. *Fuel Process. Technol.*, 126, 145-154 (2014).

Oar-Arteta, L., Aguayo, A. T., Remiro, A., Bilbao, J., Gayubo, A. G. Behavior of a CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the steam reforming of dimethyl ether in reaction-regeneration cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 11285-11294 (2015a).

Oar-Arteta, L., Remiro, A., Aguayo, A. T., Bilbao, J., Gayubo, A. G. Effect of operating conditions on dimethyl ether steam reforming over a  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bifunctional catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 9722-9732 (2015b).

Oar-Arteta, L., Aguayo, A. T., Remiro, A., Arandia, A., Bilbao, J., Gayubo, A. G. Kinetics of the steam reforming of dimethyl ether over  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *Chem. Eng. J.*, 306, 401-412 (2016a).

Oar-Arteta, L., Remiro, A., Aguayo, A. T., Olazar, M., Bilbao, J., Gayubo, A. G. Development of a bifunctional catalyst for dimethyl ether steam reforming with  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  spinel as the metallic function. *J. Ind. Eng. Chem.*, 36, 169-179 (2016b).

Oar-Arteta, L., Remiro, A., Epron, F., Bion, N., Aguayo, A. T., Bilbao, J., Gayubo, A. G. Comparison of noble metal- and copper-based catalysts for the step of methanol steam reforming in the dimethyl ether steam reforming process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 3546-3555 (2016c).

Ohno, Y., Yagi, H., Inoue, N., Okuyama, K., Aoki, S. Slurry phase DME direct synthesis technology -100 tons/day demonstration plant operation and scale up study-. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 167, 403-408 (2007).

Olah, G. A., Goeppert, A., Prakash, G. K. S. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *J. Org. Chem.*, 74, 487-498 (2009).

Omata, K., Hashimoto, M., Sutarto, Yamada, M. Artificial neural network and grid search aided optimization of temperature profile of temperature gradient reactor for dimethyl ether synthesis from syngas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 844-849 (2009).

Ordonsky, V. V., Cai, M., Sushkevich, V., Moldovan, S., Ersen, O., Lancelot, C., Valtchev, V., Khodakov, A. Y. The role of external acid sites of ZSM-5 in deactivation of hybrid  $\text{CuZnAl/ZSM-5}$  catalyst for direct dimethyl ether synthesis from syngas. *Appl. Catal. A Gen.*, 486, 266-275 (2014).

Ovesen, C. V., Stoltze, P., Nørskov, J. K., Campbell, C. T. A kinetic model of the water gas shift reaction. *J. Catal.*, 134, 445-468 (1992).

Ovesen, C. V., Clausen, B. S., Hammershøi, B. S., Steffensen, G., Askgaard, T., Chorkendorff, I., Nørskov, J. K., Rasmussen, P. B., Stoltze, P., Taylor, P. A microkinetic analysis of the water-gas shift reaction under industrial conditions. *J. Catal.*, 158, 170-180 (1996).

Oyola-Rivera, O., Baltanás, M. A., Cardona-Martínez, N.  $\text{CO}_2$  hydrogenation to methanol and dimethyl ether by  $\text{Pd-Pd}_2\text{Ga}$  catalysts supported over  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  polymorphs. *J.  $\text{CO}_2$  Util.*, 9, 8-15 (2015).

Parkash, S. *Petroleum Fuels Manufacturing Handbook*, McGraw-Hill, New York (2010).

Peng, X. D., Wang, A. W., Toseland, B. A., Tijm, P. J. A. Single-step syngas-to-dimethyl ether processes for optimal productivity, minimal emissions, and natural gas-derived syngas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 4381-4388 (1999).

Pérez-Uriarte, P. *Proceso Catalítico de Transformación de Dimetil Éter en Olefinas (DTO)*. Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco, Tesis Doctoral, Bilbao (2015).

Pérez-Uriarte, P., Ateka, A., Aguayo, A. T., Bilbao, J. Comparison of HZSM-5 zeolite and SAPO (-18 and -34) based catalysts for the production of light olefins from DME. *Catal. Lett.*, 146, 1892-1902 (2016a).

Pérez-Uriarte, P., Ateka, A., Aguayo, A. T., Gayubo, A. G., Bilbao, J. Kinetic model for the reaction of DME to olefins over a HZSM-5 zeolite catalyst. *Chem. Eng. J.*, 302, 801-810 (2016b).

Pérez-Uriarte, P., Ateka, A., Gamero, M., Aguayo, A. T., Bilbao, J. Effect of the operating conditions in the transformation of DME to olefins over a HZSM-5 zeolite catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 6569-6578 (2016c).

Pérez-Uriarte, P., Gamero, M., Ateka, A., Díaz, M., Aguayo, A. T., Bilbao, J. Effect of the acidity of HZSM-5 zeolite and the binder in the DME transformation to olefins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 1513-1521 (2016d).

Phienluphon, R., Pinkaew, K., Yang, G., Li, J., Wei, Q., Yoneyama, Y., Vitidsant, T., Tsubaki, N. Designing core (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-shell (SAPO-11) zeolite capsule catalyst with a facile physical way for dimethyl ether direct synthesis from syngas. *Chem. Eng. J.*, 270, 605-611 (2015).

Pinkaew, K., Yang, G., Vitidsant, T., Jin, Y., Zeng, C., Yoneyama, Y., Tsubaki, N. 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 (2013).

Pontzen, F., Liebner, W., Gronemann, V., Rothaemel, M., Ahlers, B. CO<sub>2</sub>-based methanol and DME - Efficient technologies for industrial scale production. *Catal. Today*, 171, 242-250 (2011).

Pretsch, E., Bühlmann, P., Badertscher, M., *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*, Springer, Berlin (2009).

Qin, Z. Z., Su, T. M., Ji, H. B., Jiang, Y. X., Liu, R. W., Chen, J. H. Experimental and theoretical study of the intrinsic kinetics for dimethyl ether synthesis from CO<sub>2</sub> over Cu-Fe-Zr/HZSM-5. *AIChE J.*, 61, 1613-1627 (2015).

Qin, Z. Z., Zhou, X. H., Su, T. M., Jiang, Y. X., Ji, H. B. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to dimethyl ether on La-, Ce-modified Cu-Fe/HZSM-5 catalysts. *Catal. Commun.*, 75, 78-82 (2016).

Rauch, R., Kiennemann, A., Sauciu, A., *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, Elsevier, Amsterdam (2013) Cap. 12, 397-443.

Ravaghi-Ardebili, Z., Manenti, F. Unified modeling and feasibility study of novel green pathway of biomass to methanol/dimethylether. *Appl. Energy*, 145, 278-294 (2015).

Restrepo, G., Weckert, M., Brüggemann, R., Gerstmann, S., Frank, H. Ranking of refrigerants. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 2925-2930 (2008).

Rhodes, C., Hutchings, G. J., Ward, A. M. Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. *Catal. Today*, 23, 43-58 (1995).

Royae, S. J., Falamaki, C., Sohrabi, M., Ashraf Talesh, S. S. A new Langmuir-Hinshelwood mechanism for the methanol to dimethylether dehydration reaction over clinoptilolite-zeolite catalyst. *Appl. Catal. A Gen.*, 338, 114-120 (2008).

Rozovskii, A. Y. Modern problems in the synthesis of methanol. *Russ. Chem. Rev.*, 58, 41-56 (1989).

Rubin, E. S., Mantripragada, H., Marks, A., Versteeg, P., Kitchin, J. The outlook for improved carbon capture technology. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 38, 630-671 (2012).

Rubio, F. C., Diaz, S. D., Castillo, D. D., Trujillo, J. D., Alvarez, R. A. Deshidratacion catalitica de metanol en fase vapor. *Ing. Quim.*, 12, 113-119 (1980).

Sadrameli, S. M. Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review. *Fuel*, 173, 285-297 (2016).

Sartipi, S., Van Dijk, J. E., Gascon, J., Kapteijn, F. Toward bifunctional catalysts for the direct conversion of syngas to gasoline range hydrocarbons: H-ZSM-5 coated Co versus H-ZSM-5 supported Co. *Appl. Catal. A Gen.*, 456, 11-22 (2013).

Schmitz, G. Deshydratation du Methanol Sur Silice-Alumine. *Chim. Phys.*, 27, 650-655 (1978).

Sciarra, J. J. Sciarra, C. J. in: Kirk-Othmer (Ed.), *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, New York (2000).

Semelsberger, T. A., Ott, K. C., Borup, R. L., Greene, H. L. Role of acidity on the hydrolysis of dimethyl ether (DME) to methanol. *Appl. Catal. B Environ.*, 61, 281-287 (2005).

Semelsberger, T. A., Borup, R. L., Greene, H. L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *J. Power Sources*, 156, 497-511 (2006).

Shimoda, N., Faungnawakij, K., Kikuchi, R., Eguchi, K. Degradation and regeneration of copper-iron spinel and zeolite composite catalysts in steam reforming of dimethyl ether. *Appl. Catal. A Gen.*, 378, 234-242 (2010).

Shimoda, N., Faungnawakij, K., Kikuchi, R., Eguchi, K. A study of various zeolites and  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  spinel composite catalysts in steam reforming and hydrolysis of dimethyl ether. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 1433-1441 (2011a).

Shimoda, N., Muroyama, H., Matsui, T., Faungnawakij, K., Kikuchi, R., Eguchi, K. Dimethyl ether steam reforming under daily start-up and shut-down (DSS)-like operation over  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  spinel and alumina composite catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, 409-410, 91-98 (2011b).

Shirazi, L., Jamshidi, E., Ghasemi, M. R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Cryst. Res. Technol.*, 43, 1300-1306 (2008).

Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A. T., Arandes, J. M., Bilbao, J. Regeneration of  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst in the direct synthesis of dimethyl ether. *Appl. Catal. B Environ.*, 94, 108-116 (2010a).

Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A. T., Olazar, M., Bilbao, J. Deactivation kinetics for direct dimethyl ether synthesis on a  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 481-489 (2010b).

Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A. T., Arandes, J. M., Olazar, M., Bilbao, J. Co-feeding water to attenuate deactivation of the catalyst metallic function ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ) by coke in the direct synthesis of dimethyl ether. *Appl. Catal. B Environ.*, 106, 167-173 (2011).

Sinicyna, O. A., Cumakova, V. N., Moskovskaja, I. F. Kinetika Degidracii metanola di dimetilovogo efira na svk ceolite. *Kinet. Katal.*, 27, 1160-1162 (1986).

Song, R., Li, K., Feng, Y., Liu, S. Performance and emission characteristics of DME engine with high ratio of EGR. *Energy Fuels*, 23, 5460-5466 (2009).

Spigarelli, B. P., Kawatra, S. K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 1, 69-87 (2013).

Spivey, J. J. Review: Dehydration catalysts for the methanol/dimethyl ether reaction. *Chem. Eng. Commun.*, 110, 123-142 (1991).

Srirangan, K., Akawi, L., Moo-Young, M., Chou, C. P. Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources. *Appl. Energy*, 100, 172-186 (2012).

Stiefel, M., Ahmad, R., Arnold, U., Döring, M. Direct synthesis of dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions. *Fuel Process. Technol.*, 92, 1466-1474 (2011).

Sun, J., Yang, G., Yoneyama, Y., Tsubaki, N. Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis. *ACS Catal.*, 4, 3346-3356 (2014a).

Sun, J. T., Metcalfe, I. S., Sahibzada, M. Deactivation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol synthesis catalyst by sintering. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 3868-3872 (1999).

Sun, K., Lu, W., Wang, M., Xu, X. Low-temperature synthesis of DME from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> over Pd-modified CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 catalysts. *Catal. Commun.*, 5, 367-370 (2004).

Sun, Q., Zhang, X. Q., Wang, Y., Lu, A. H. Recent progress on core-shell nanocatalysts. *Chin. J. Catal.*, 36, 683-691 (2015).

Sun, X., Mueller, S., Liu, Y., Shi, H., Haller, G. L., Sanchez-Sanchez, M., Van Veen, A. C., Lercher, J. A. On reaction pathways in the conversion of methanol to hydrocarbons on HZSM-5. *J. Catal.*, 317, 185-197 (2014b).

Than, L., Setinek, K., Beranek, L. Kinetics and adsorption on acid catalysts. IV. Kinetics of gas-phase dehydration of methanol on a sulphonated ion exchanger. *Collect. Czech. Commun.*, 37, 3878-3884 (1972).

Theofanidis, S. A., Galvita, V. V., Sabbe, M., Poelman, H., Detavernier, C., Marin, G. B. Controlling the stability of a Fe-Ni reforming catalyst: Structural organization of the active components. *Appl. Catal. B Environ.*, 209, 405-416 (2017).

Tian, P., Wei, Y., Ye, M., Liu, Z. Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization. *ACS Catal.*, 5, 1922-1938 (2015).

Tisseraud, C., Comminges, C., Pronier, S., Pouilloux, Y., Le Valant, A. The Cu-ZnO synergy in methanol synthesis Part 3: Impact of the composition of a selective Cu@ZnOx core-shell catalyst on methanol rate explained by experimental studies and a concentric spheres model. *J. Catal.*, 343, 106-114 (2016).

Treybal, R. E. Mass-Transfer Operations, McGraw-Hill, New York (1987).

Trippe, F., Fröhling, M., Schultmann, F., Stahl, R., Henrich, E., Dalai, A. Comprehensive techno-economic assessment of dimethyl ether (DME) synthesis and Fischer-Tropsch synthesis as alternative process steps within biomass-to-liquid production. *Fuel Process. Technol.*, 106, 577-586 (2013).

Vakili, R., Pourazadi, E., Setoodeh, P., Eslamloueyan, R., Rahimpour, M. R. Direct dimethyl ether (DME) synthesis through a thermally coupled heat exchanger reactor. *Appl. Energy*, 88, 1211-1223 (2011).

Van Bennekom, J. G., Winkelmann, J. G. M., Venderbosch, R. H., Nieland, S. D. G. B., Heeres, H. J. Modeling and experimental studies on phase and chemical equilibria in high-pressure methanol synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 12233-12243 (2012).

Vanden Bussche, K. M., Froment, G. F. A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *J. Catal.*, 161, 1-10 (1996).

Vicente, J., Gayubo, A. G., Ereña, J., Aguayo, A. T., Olazar, M., Bilbao, J. Improving the DME steam reforming catalyst by alkaline treatment of the HZSM-5 zeolite. *Appl. Catal. B Environ.*, 130-131, 73-83 (2013).

Villa, P., Forzatti, P., Buzzi-Ferraris, G., Garone, G., Pasquon, I. Synthesis of alcohols from carbon oxides and hydrogen - 1. Kinetics of the low-pressure methanol synthesis. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 12-19 (1985).

Vivanco, R. Proceso MTO (Metanol a Olefinas). Catalizadores Alternativos y Modelado Cinético sobre SAPO-18. Euskal Herriko Unibertsitatea/Universidad del País Vasco, Tesis Doctoral, Bilbao (2004).

Wang, C., Xu, J., Qi, G., Gong, Y., Wang, W., Gao, P., Wang, Q., Feng, N., Liu, X., Deng, F. Methylbenzene hydrocarbon pool in methanol-to-olefins conversion over zeolite H-ZSM-5. *J. Catal.*, 332, 127-137 (2015).

Wang, D., Chen, C., Wang, J., Jia, L., Hou, B., Li, D. High thermal conductive core-shell structured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Al composite supported cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal. A Gen.*, 527, 60-71 (2016a).

Wang, D. S., Tan, Y. S., Han, Y. Z., Noritatsu, T. Study on deactivation of hybrid catalyst for dimethyl ether synthesis in slurry reactor. *J. Fuel Chem. Technol.*, 36, 171-175 (2008).

Wang, J., Shin, S., Hu, A. Geometrical effects on sintering dynamics of Cu-Ag core-shell nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 120, 17791-17800 (2016b).

Wang, W. L., Wang, Y., Chen, Y. X., Zhao, W. C., Li, R. F. Preparation of core-shell catalysts for one-step synthesis of dimethyl ether from syngas. *J. Fuel Chem. Technol.*, 41, 1003-1009 (2013a).

Wang, X., Pan, X., Lin, R., Kou, S., Zou, W., Ma, J. X. Steam reforming of dimethyl ether over Cu-Ni/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bi-functional catalyst prepared by deposition-precipitation method. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 4060-4068 (2010).

Wang, Y., Wang, W., Chen, Y., Ma, J., Zheng, J., Li, R. Core-shell catalyst CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ @ $\text{Al}_2\text{O}_3$  for dimethyl ether synthesis from syngas. *Chem. Lett.*, 42, 335-337 (2013b).

Wang, Y., Wang, W., Chen, Y., Ma, J., Li, R. Synthesis of dimethyl ether from syngas over core-shell structure catalyst CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ @ $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Chem. Eng. J.*, 250, 248-256 (2014).

Weisz, P., Hicks, J. The behaviour of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects. *Chem. Eng. Sci.*, 17, 265-275 (1962).

Wen, M., Wang, X., Han, L., Ding, J., Sun, Y., Liu, Y., Lu, Y. Monolithic metal-fiber@HZSM-5 core-shell catalysts for methanol-to-propylene. *Microporous Mesoporous Mater.*, 206, 8-16 (2015).

Wen, M., Ding, J., Wang, C., Li, Y., Zhao, G., Liu, Y., Lu, Y. High-performance SS-fiber@HZSM-5 core-shell catalyst for methanol-to-propylene: A kinetic and modeling study. *Microporous Mesoporous Mater.*, 221, 187-196 (2016).

Wendelbo, R., Akporiaye, D., Andersen, A., Dahl, I. M., Mostad, H. B. Synthesis, characterization and catalytic testing of SAPO-18, MgAPO-18, and ZnAPO-18 in the MTO reaction. *Appl. Catal. A Gen.*, 142, L197-L207 (1996).

Witoon, T., Kachaban, N., Donphai, W., Kidkhunthod, P., Faungnawakij, K., Chareonpanich, M., Limtrakul, J. Tuning of catalytic  $\text{CO}_2$  hydrogenation by changing composition of CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Energy Convers. Manage.*, 118, 21-31 (2016).

Xie, Q., Chen, P., Peng, P., Liu, S., Peng, P., Zhang, B., Cheng, Y., Wan, Y., Liu, Y., Ruan, R. Single-step synthesis of DME from syngas on CuZnAl-zeolite bifunctional catalysts: The influence of zeolite type. *RSC Adv.*, 5, 26301-26307 (2015).

Yamazaki, H., Shima, H., Imai, H., Yokoi, T., Tatsumi, T., Kondo, J. N. Direct production of propene from methoxy species and dimethyl ether over H-ZSM-5. *J. Phys. Chem. C*, 116, 24091-24097 (2012).

Yang, G., Tsubaki, N., Shamoto, J., Yoneyama, Y., Zhang, Y. Confinement effect and synergistic function of H-ZSM-5/Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> capsule catalyst for one-step controlled synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 8129-8136 (2010).

Yang, G., Thongkam, M., Vitidsant, T., Yoneyama, Y., Tan, Y., Tsubaki, N. A double-shell capsule catalyst with core-shell-like structure for one-step exactly controlled synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> containing syngas. *Catal. Today*, 171, 229-235 (2011).

Yang, G., Xing, C., Hirohama, W., Jin, Y., Zeng, C., Suehiro, Y., Wang, T., Yoneyama, Y., Tsubaki, N. Tandem catalytic synthesis of light isoparaffin from syngas via Fischer-Tropsch synthesis by newly developed core-shell-like zeolite capsule catalysts. *Catal. Today*, 215, 29-35 (2013a).

Yang, H., Gao, P., Zhang, C., Zhong, L., Li, X., Wang, S., Wang, H., Wei, W., Sun, Y. Core-shell structured Cu@m-SiO<sub>2</sub> and Cu/ZnO@m-SiO<sub>2</sub> catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Catal. Commun.*, 84, 56-60 (2016).

Yang, Y., Liu, X., Li, X., Zhao, J., Bai, S., Liu, J., Yang, Q. A yolk-shell nanoreactor with a basic core and an acidic shell for cascade reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 9164-9168 (2012).

Yang, Y., Mims, C. A., Mei, D. H., Peden, C. H. F., Campbell, C. T. Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mixtures: The source of C in methanol and the role of water. *J. Catal.*, 298, 10-17 (2013b).

Yaripour, F., Shariatnia, Z., Sahebdelfar, S., Irandoukht, A. Effect of boron incorporation on the structure, products selectivities and lifetime of H-ZSM-5 nanocatalyst designed for application in methanol-to-olefins (MTO) reaction. *Microporous Mesoporous Mater.*, 203, 41-53 (2015).

Yizhuo, H., Yisheng, T., Yuqin, N., Zhenghua, C. Pilot-scale commercial DME production and utilization as a household fuel in China. *Energy Sust. Dev.*, 8, 129-130 (2004).

Yoo, K. S., Kim, J. H., Park, M. J., Kim, S. J., Joo, O. S., Jung, K. D. Influence of solid acid catalyst on DME production directly from synthesis gas over the admixed catalyst of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and various SAPO catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, 330, 57-62 (2007).

Yuan, Z., Eden, M. R., Gani, R. Toward the development and deployment of large-scale carbon dioxide capture and conversion processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 3383-3419 (2016).

Zeng, B., Hou, B., Jia, L., Li, D., Sun, Y. Fischer-Tropsch synthesis over different structured catalysts: The effect of silica coating onto nanoparticles. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 379, 263-268 (2013).

Zhang, H., Li, W., Xiao, W. Studies on deactivation of the catalyst in direct dimethyl ether synthesis. *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, 10 (2012).

Zhang, J., Li, F. Coke-resistant Ni at SiO<sub>2</sub> catalyst for dry reforming of methane. *Appl. Catal. B Environ.*, 176-177, 513-521 (2015).

Zhang, M. H., Liu, Z. M., Lin, G. D., Zhang, H. B. Pd/CNT-promoted CuZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 hybrid catalysts for direct synthesis of DME from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. *Appl. Catal. A Gen.*, 451, 28-35 (2013).

Zhang, Y. J., Li, D. B., Jiang, D., Zhu, Y., Wu, Y., Zhang, S. J., Wang, K. J., Wu, J. Effect of Mn promoter on structure and properties of Mn modified CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *J. Mol. Catal.*, 28, 344-350 (2014).

Zhao, Q., Qin, B., Zheng, J., Du, Y., Sun, W., Ling, F., Zhang, X., Li, R. Core-shell structured zeolite-zeolite composites comprising Y zeolite cores and nano-β zeolite shells: Synthesis and application in hydrocracking of VGO oil. *Chem. Eng. J.*, 257, 262-272 (2014).

Zhao, Y. F., Yang, Y., Mims, C., Peden, C. H. F., Li, J., Mei, D. Insight into methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on Cu(1 1 1): Complex reaction network and the effects of H<sub>2</sub>O. *J. Catal.*, 281, 199-211 (2011).

Zhou, X., Su, T., Jiang, Y., Qin, Z., Ji, H., Guo, Z. CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalyst hydrogenated CO<sub>2</sub> for enhanced dimethyl ether synthesis. *Chem. Eng. Sci.*, 153, 10-20 (2016).

Zhu, J., Li, Y., Muhammad, U., Wang, D., Wang, Y. Effect of alkene co-feed on the MTO reactions over SAPO-34. *Chem. Eng. J.*, 316, 187-195 (2017).



# A

Capítulo

---

## ANEXOS

---

*El camino del progreso  
no es rápido ni fácil.*

**Marie Curie**



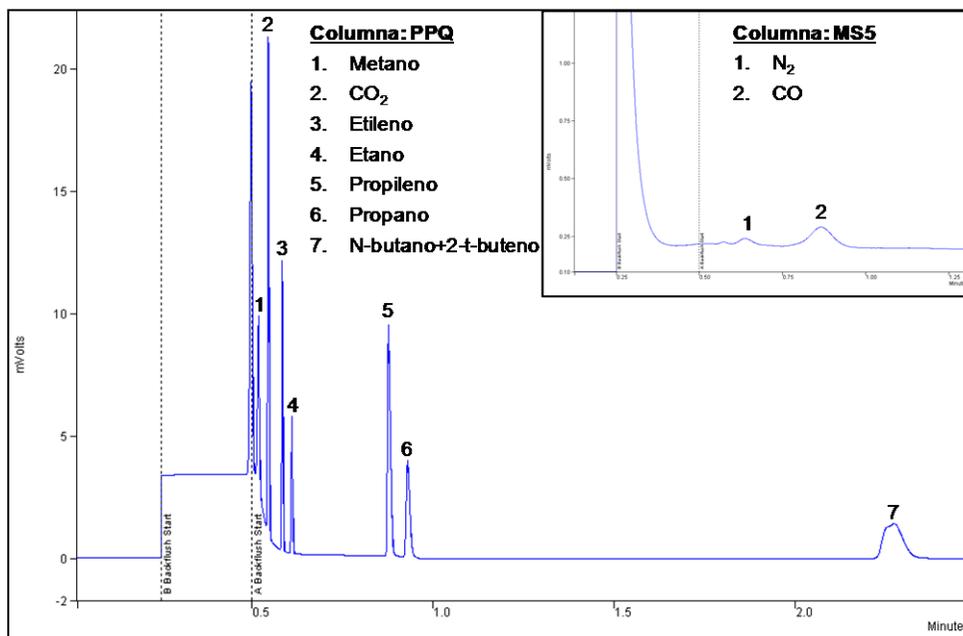
## ANEXOS

### A CALIBRADO DEL MICRO-GC VARIAN CP-4900

Para la correcta identificación y cuantificación de los productos de reacción se ha realizado un calibrado del micro-GC empleando balas de compuestos patrón y de mezclas de composición conocida.

- Bala patrón A: CO (2.05 %), CO<sub>2</sub> (2.86 %), metano (1.37 %), etano (0.94 %), etileno (1.98 %), propano (1.41 %), propileno (2.85 %), n-butano (1.39 %), trans-2-buteno (0.94 %), Helio (resto).
- Bala patrón B: Gas de síntesis; H<sub>2</sub> (75%), CO (25%).
- Mezcla patrón A: CO<sub>2</sub> (7.3 %), CO (21.8 %), N<sub>2</sub> (70.9 %).
- Mezcla patrón B: metanol (0.5 %), H<sub>2</sub>O (2.0 %), DME (2.0 %), CO<sub>2</sub> (9.8 %), CO (29.5 %), N<sub>2</sub> (56.2 %).

Las siguientes Figuras muestran, a modo de ejemplo, un cromatograma de cada uno de los calibrados.



**Figura A.1.** Cromatograma correspondiente a las columnas PPQ y MS5 del micro-GC Varian CP-4900 de la Bala patrón A.

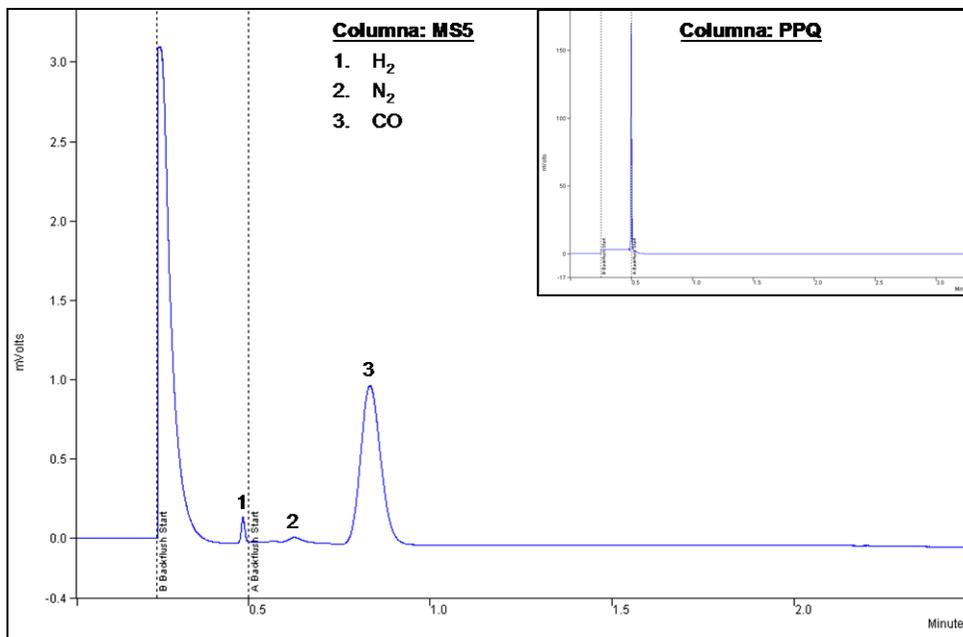


Figura A.2. Cromatograma correspondiente a las columnas PPQ y MS5 del micro-GC Varian CP-4900 de la Bala patrón B.

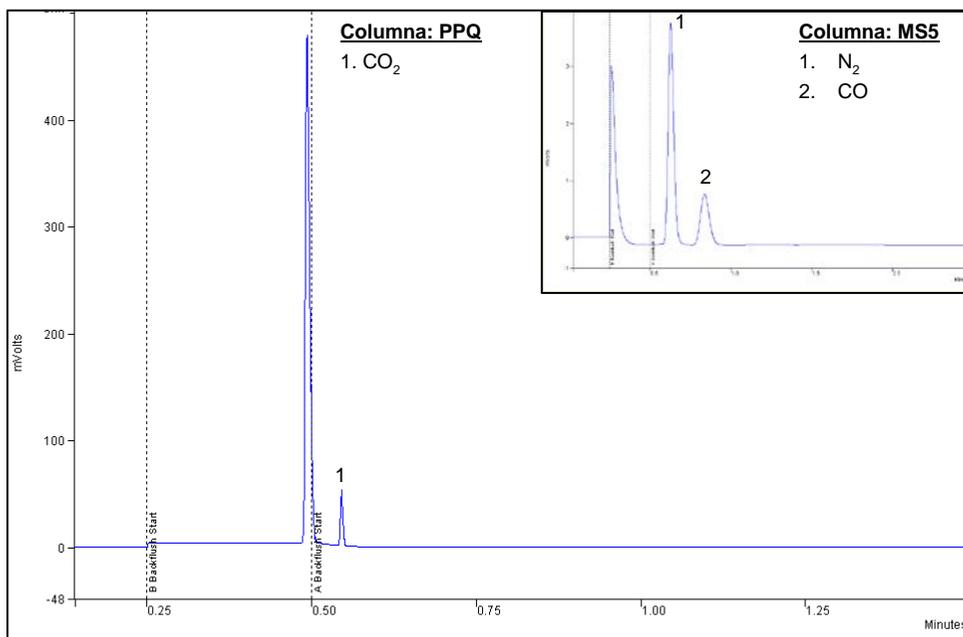
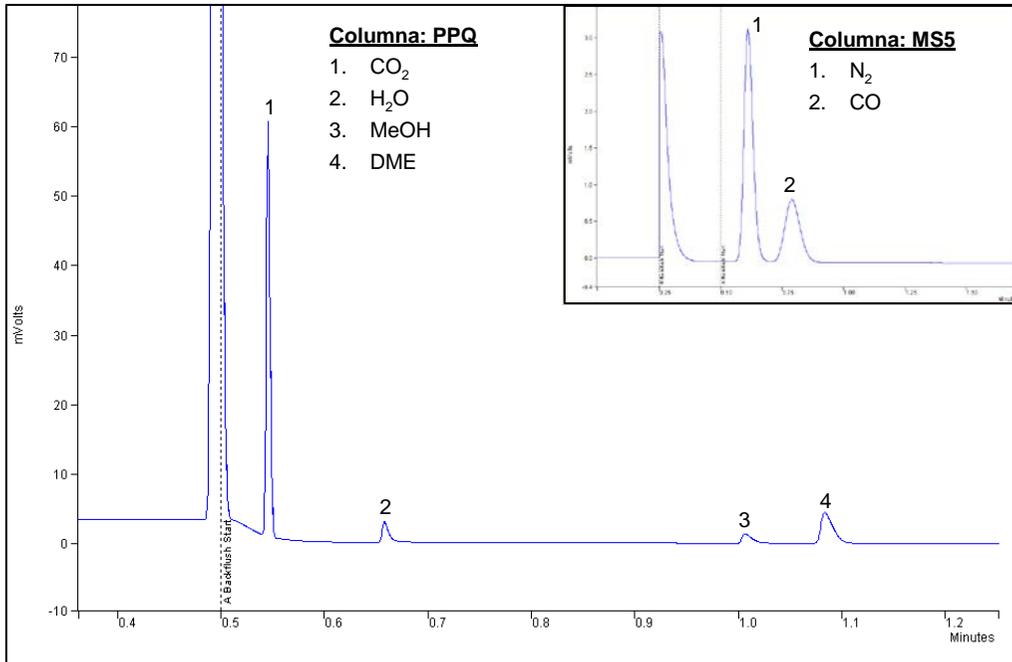


Figura A.3. Cromatograma correspondiente a las columnas PPQ y MS5 del micro-GC Varian CP-4900 de la Mezcla A.

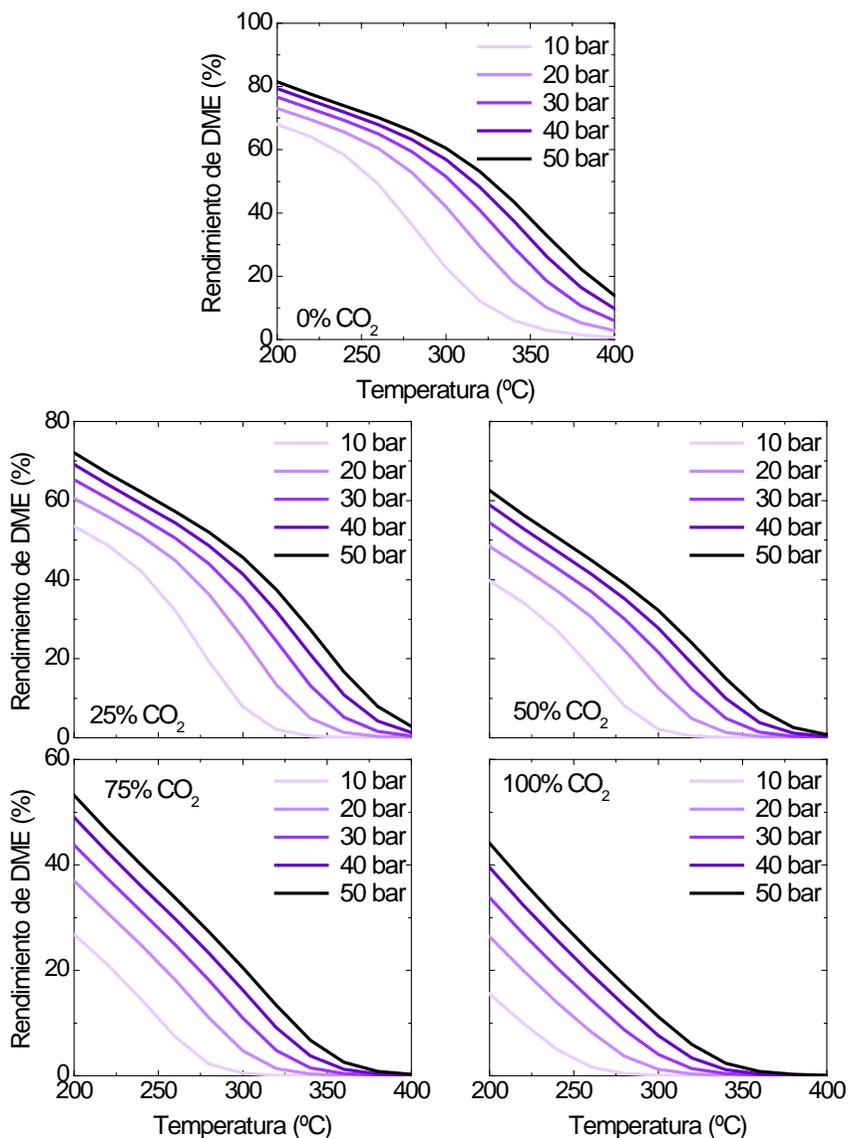


**Figura A.4.** Cromatograma correspondiente a las columnas PPQ y MS5 del micro-GC Varian CP-4900 de la Mezcla B.

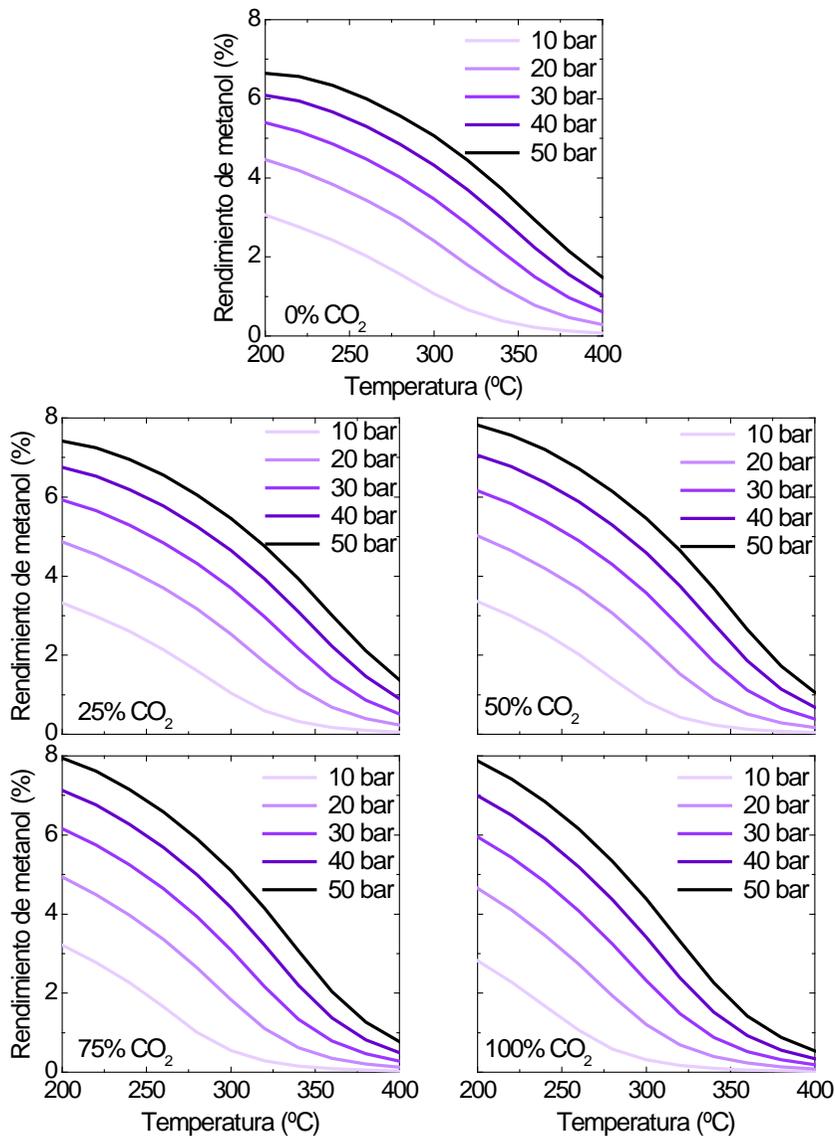


## B TERMODINÁMICA

Se han estimado los límites termodinámicos del rendimiento de DME (Figura B.1) y de metanol (Figura B.2) en diferentes condiciones de operación y alimentación para el proceso STD, con el fin de establecer los intervalos de las condiciones experimentales.



**Figura B.1.** Efecto de la temperatura de reacción y de la presión en los valores de equilibrio termodinámico del rendimiento de DME en la síntesis de DME en una etapa, para diferentes contenidos de CO<sub>2</sub> en la alimentación,  $H_2/CO_x = 3$ .



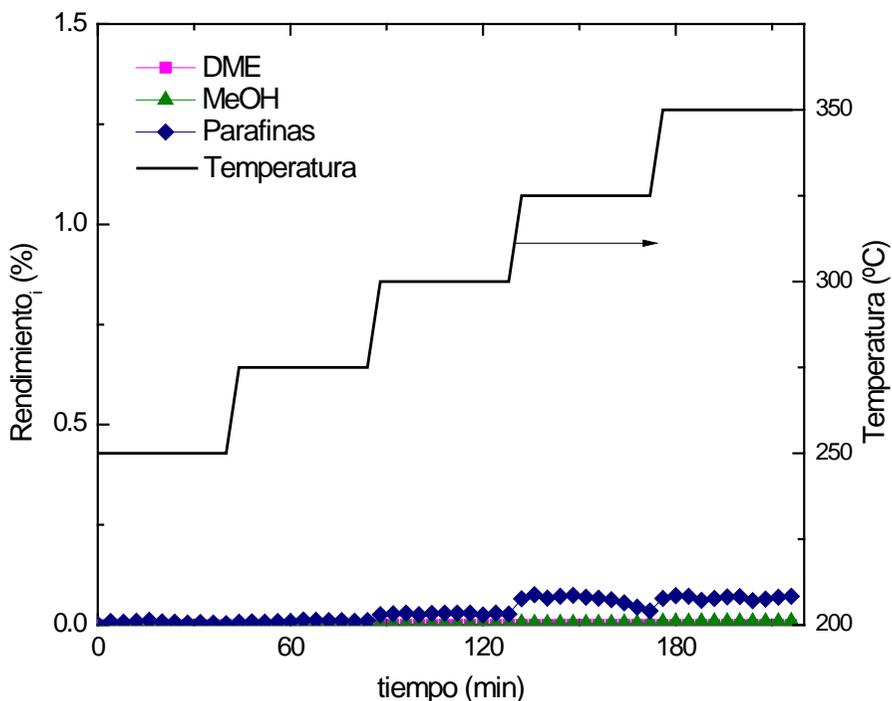
**Figura B.2.** Efecto de la temperatura de reacción y de la presión en el rendimiento de metanol, en la síntesis de DME en una etapa, para diferentes contenidos de CO<sub>2</sub> en la alimentación, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3.

## C REACCIÓN BLANCO (SIN CATALIZADOR)

Se ha realizado una reacción en ausencia de catalizador para comprobar el efecto térmico en la obtención de productos (DME, metanol y parafinas). Esta reacción se ha llevado a cabo con una rampa de temperatura, entre 250 y 350 °C, con incrementos de 25 °C para cada intervalo, a 30 bar y con una alimentación de  $H_2/CO_x = 3/1$  y  $CO_2/CO = 1$ .

En la Figura C.1 se puede apreciar como los rendimientos son nulos a temperaturas inferiores a 300 °C y despreciables (inferiores al 0.1 %) a 300 – 350 °C, siendo la mayor parte de los productos parafinas. Por otro lado, cabe considerar que las rutas térmicas transcurren en paralelo con las catalíticas (más rápidas).

Se puede concluir, por tanto, que el efecto térmico en la síntesis de metanol y posterior deshidratación a DME no es significativo. En consecuencia, se considera que las reacciones de síntesis de metanol y DME no tienen lugar en ausencia de catalizador en las condiciones de operación estudiadas.



**Figura C.1.** Efecto de la temperatura en el rendimiento de los productos de reacción en ausencia de catalizador, a 30 bar,  $H_2/CO_x = 3$ ,  $CO_2/CO_x = 0.5$ .



## D BALANCE DE MATERIA

Con el fin de corroborar la fiabilidad de los resultados, se han comprobado sistemáticamente las relaciones atómicas H/C, H/O y C/O mediante balances de materia, tanto para la alimentación como para la corriente de productos. En la Tabla D.1 se muestran, a modo de ejemplo, los balances teóricos, de la alimentación y de los productos, para una reacción llevada a cabo en las siguientes condiciones: 275 °C, 30 bar, 5.05 g h mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3, CO<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 0.5, 5 h con el catalizador CS\_CZZr/S11.

**Tabla D.1.** Balance de materia para una reacción con catalizador CS\_CZZr/S11, 275 °C, 30 bar, 5.05 g<sub>cat</sub> h mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3/1, CO<sub>2</sub>/CO = 1, 5 h.

Teórico			
H/C	6.000		
H/O	4.000		
C/O	0.667		

Alimentación			
t (min)	H/C	H/O	C/O
-	5.968	3.957	0.663
-	5.972	3.959	0.663
-	6.023	4.008	0.665
-	6.006	3.987	0.664
-	6.027	4.012	0.666

Reacción			
t (min)	H/C	H/O	C/O
32	5.997	3.961	0.660
60	6.006	3.965	0.660
120	6.042	3.986	0.660
180	6.024	3.967	0.659
240	5.954	3.925	0.659
300	5.983	3.936	0.658

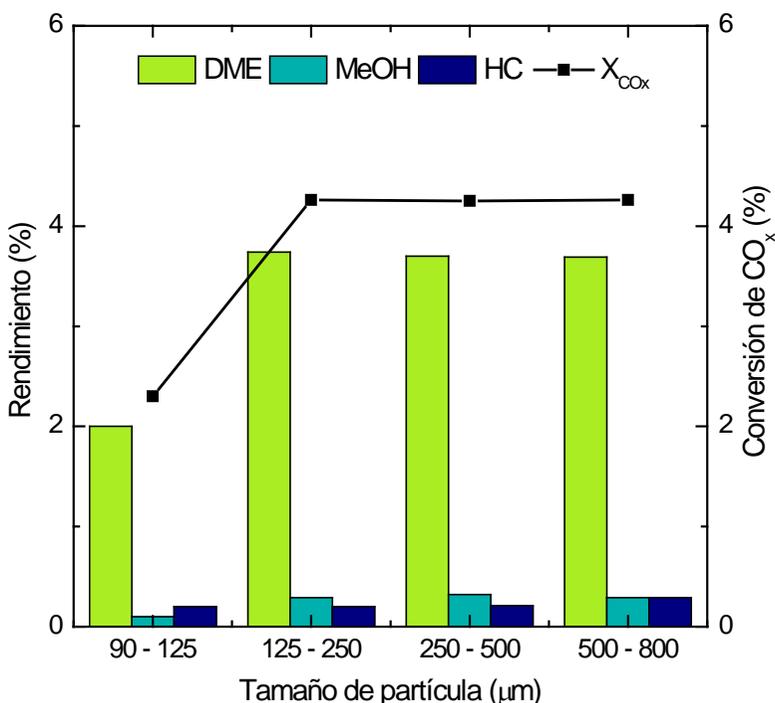


## E INFLUENCIA DE LAS ETAPAS FÍSICAS DIFUSIONALES

Para asegurar el control cinético, sin limitaciones difusionales se ha realizado un estudio del control difusional interno y externo del catalizador bifuncional. Para ello se ha empleado un catalizador MF\_CZZr/S11 con una relación M/A de 1/2 (ya que su metodología de preparación permite obtener cantidades mayores de catalizador de distintas fracciones de tamaño de partícula). En el estudio se ha empleado gas de síntesis ( $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0$ ), con una relación  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ , como alimentación, para asegurar una alimentación precisa y estable.

### E.1. Difusión interna

El efecto de la difusión en el interior de la partícula de catalizador (Figura E.1) se ha determinado con experimentos con diferentes valores del tamaño de partícula (90 - 125, 125 - 250, 250 - 500 y 500 - 800  $\mu\text{m}$ ) manteniendo el resto de las variables constantes; 60  $\text{mL min}^{-1}$  de caudal de alimentación, 275  $^\circ\text{C}$ , 30 bar y 7.58  $\text{g h mol}^{-1}$ .



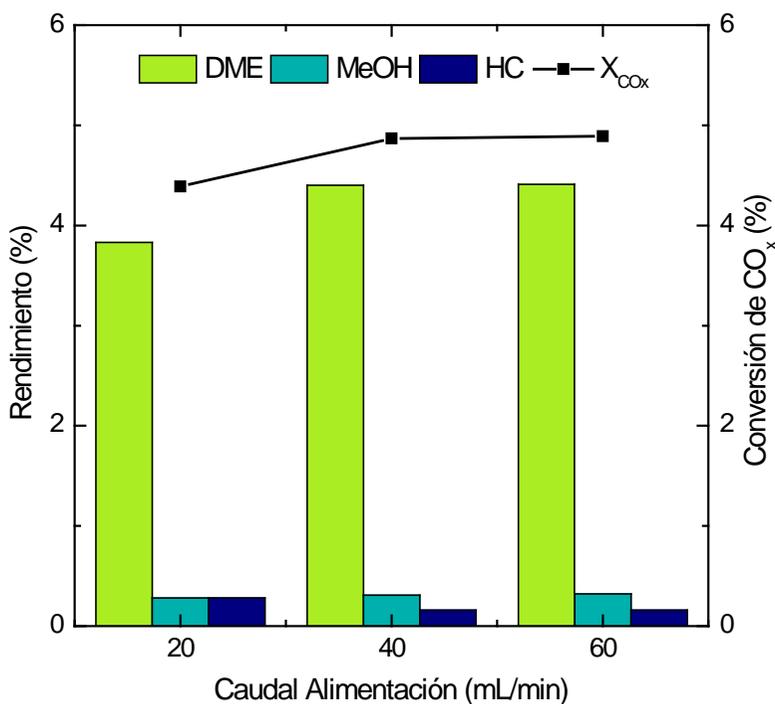
**Figura E.1.** Efecto del tamaño de partícula del catalizador en la conversión de  $\text{CO}_x$  y rendimiento de DME, metanol e hidrocarburos. Condiciones de reacción: catalizador MF\_CZZr/S11 con una relación M/A de 1/2, 275  $^\circ\text{C}$ , 30 bar, 7.58  $\text{g h mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ ,  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0$ .

Los resultados reflejan la ausencia de control difusional para el intervalo de tamaño de partícula 125 - 800  $\mu\text{m}$ , por ello se considera ese intervalo el apropiado para los ensayos llevados a cabo con las funciones individuales y con los catalizadores bifuncionales.

## E.2 Difusión externa

Para determinar la influencia de la difusión externa en la reacción se han modificado el caudal de alimentación, utilizando valores de 20, 40 y 60  $\text{mL min}^{-1}$ . Las partículas de catalizador empleadas están en el intervalo 125 - 800  $\mu\text{m}$  de diámetro.

En la Figura E.2 se observa que los resultados se mantienen constantes por encima de 40  $\text{mL min}^{-1}$ . Por ello, se ha empleado para los ensayos cinéticos el caudal de 60  $\text{mL min}^{-1}$ , tanto en mezclas binarias ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) como ternarias ( $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2$ ), modificando la masa de catalizador, según proceda, en aquellos experimentos que requieran trabajar con diferentes tiempos espaciales.



**Figura E.2.** Efecto del caudal de alimentación en la conversión de  $\text{CO}_x$  y rendimiento de DME, metanol e hidrocarburos. Condiciones de reacción: catalizador MF\_CZr/S11 con una relación M/A de 1/2, 275  $^\circ\text{C}$ , 30 bar, 7.58  $\text{g h mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ ,  $\text{CO}_2/\text{CO}_x = 0$ .

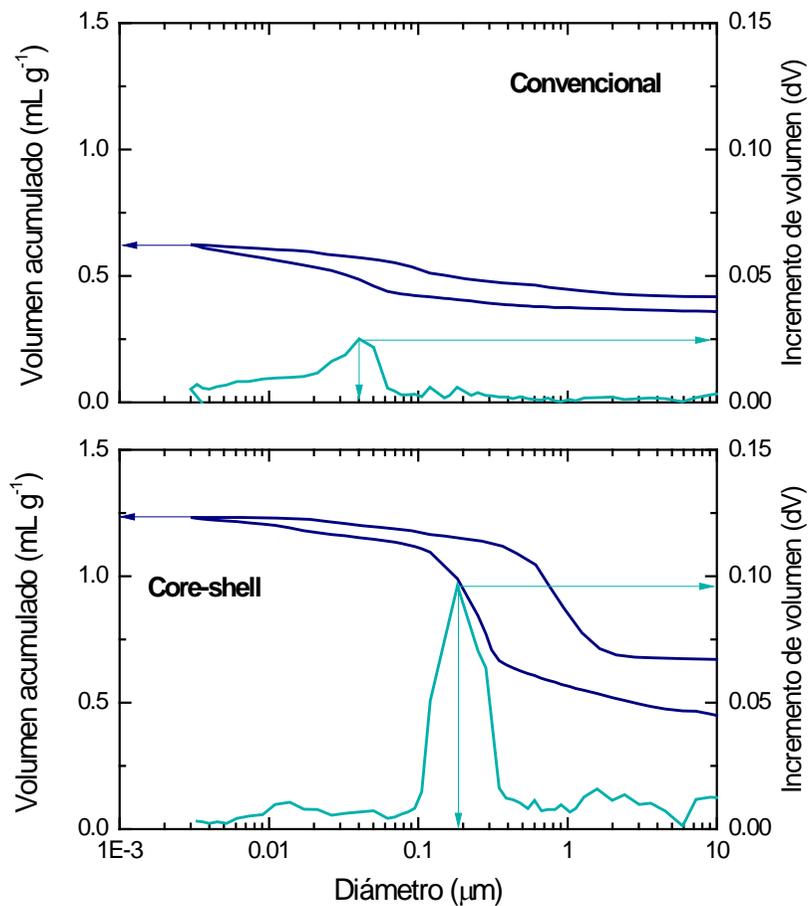
## F DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PORO

Las propiedades físicas (densidad y porosidad) del catalizador pueden tener una importancia relevante en el comportamiento cinético y son requeridas para establecer el modelo macrocinético (Apartado 7.2), cuantificando el coeficiente de difusión de los componentes del medio de reacción en el interior de las partículas de catalizador. Tanto el catalizador convencional como el core-shell son materiales compuestos cuya estructura porosa, y en particular la correspondiente a los mesoporos y macroporos, esté condicionada por las condiciones de preparación.

La técnica utilizada para determinar la porosidad de los dos tipos de catalizador ha sido la porosimetría de intrusión de Hg en un Autopore 9220 de Micromeritics. Debido al empleo de Hg en la técnica, no es posible analizar el catalizador real (CS\_CZZr/S11), ya que el mercurio interacciona con el Cu. Por ello se han empleado catalizadores preparados con funciones metálicas de ZnO-ZrO<sub>2</sub> sintetizados por coprecipitación de los metales a través de carbonatos, siguiendo la misma metodología empleada en los catalizadores CZZr descrita en el Apartado 2.2.1.1.

En la Figura F.1 se muestran las porosimetrías obtenidas para ambos catalizadores, y los resultados asociados a ellos se recogen en la Tabla F.1. Las porosimetrías para los dos catalizadores son notablemente diferentes, porque el core-shell tiene una gran presencia de macroporos de más de 0.1  $\mu\text{m}$  de diámetro, y en particular en el intervalo 0.1 – 0.4  $\mu\text{m}$ , mientras que sin embargo tiene menor presencia de macroporos de menor tamaño, de 0.02 – 0.06  $\mu\text{m}$ , importantes en el catalizador convencional.

La diferencia de macroporosidad de ambos tipos de catalizador tiene consecuencia en el mayor diámetro medio de macroporo del core-shell (0.20  $\mu\text{m}$ ) respecto al convencional (0.04  $\mu\text{m}$ ) y también en la mayor porosidad (0.76 y 0.61, respectivamente). La explicación de la diferencia reside en la diferencia en la preparación, porque el catalizador convencional es preparado comprimiendo conjuntamente una mezcla de partículas individuales de función metálica y ácida lo que reduce los espacios entre estas partículas. Sin embargo, en el catalizador core-shell la compresión sólo es aplicada a la función metálica y sobre ella se deposita la función ácida, la cual mantendrá la estructura macroporosa, que solo puede verse afectada ligeramente en la etapa de calcinación, con la que finaliza la preparación del catalizador.



**Figura F.1.** Porosimetrías de Hg de catalizadores bifuncionales con estructura convencional y core-shell.

**Tabla F.1.** Densidad esquelética y de partícula, diámetro de macroporo y porosidad de catalizadores bifuncionales con estructura convencional y core-shell.

	Convencional	Core-shell
Densidad esquelética (g mL <sup>-1</sup> )	2.5408	
Diámetro medio macroporo (μm)	0.04	0.20
Densidad de la partícula (g mL <sup>-1</sup> )	0.983	0.615
Porosidad	0.61	0.76

