



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea



ZTF-FCT  
Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología



---

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

---

# TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA

PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y  
DISCRIMINACIÓN DE NUEVOS CATALIZADORES EN  
EL PROCESO DE SÍNTESIS DE DME

---

**Alumna** *Duarte Recuero, Maider*

**Fecha** *Junio 2014*

**Director**

*Dr. Javier Ereña Loizaga*

**Curso académico**

*2013/2014*

## INDICE

|   |    |
|---|----|
| <b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....  | 1  |
| <b>1.1. LA IMPORTANCIA DEL DIMETILÉTER EN LA REFINERÍA SOSTENIBLE</b> ... 1                   |    |
| <b>1.2. PROPIEDADES DEL DME</b> .....   | 2  |
| <b>1.3. SÍNTESIS DE DME</b> .....   | 5  |
| <b>1.3.1. Proceso en dos etapas o síntesis indirecta</b> .....                                | 5  |
| <b>1.3.2. Proceso en una única etapa o síntesis directa</b> .....                             | 6  |
| <b>1.4. UTILIZACIÓN DE CO<sub>2</sub> EN LA SÍNTESIS DE DME</b> .....                         | 7  |
| <b>2. OBJETIVOS</b> .....   | 9  |
| <b>3. EXPERIMENTAL</b> .....  | 10 |
| <b>3.1. EQUIPOS DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS</b> .....                             | 10 |
| <b>3.2. SISTEMA DE ADQUISIÓN DE DATOS</b> .....   | 11 |
| <b>3.3. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN</b> .....                                       | 13 |
| <b>3.4. ÍNDICES DE REACCIÓN</b> .....   | 14 |
| <b>3.4. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES</b> .....  | 15 |
| <b>3.4.1. Preparación de las funciones metálicas</b> .....                                    | 15 |
| <b>3.4.2. Preparación de la función ácida</b> .....   | 18 |
| <b>3.4.3. Preparación del catalizador bifuncional</b> .....                                   | 19 |
| <b>3.4.4. Nomenclatura</b> .....  | 21 |
| <b>3.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES</b> .....  | 22 |
| <b>3.5.1. Propiedades físicas</b> .....   | 22 |
| <b>3.5.2. Propiedades químicas y estructurales</b> .....                                      | 24 |
| <b>4. RESULTADOS</b> .....  | 29 |
| <b>4.1 SELECCIÓN DE LA FUNCIÓN METÁLICA DEL CATALIZADOR Y DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN</b> ..... | 29 |
| <b>4.2 EFECTO DE LA ALIMENTACIÓN DE CO<sub>2</sub> CON EL GAS DE SÍNTESIS</b> .....           | 32 |
| <b>4.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA</b> .....   | 33 |

|                              |    |
|------------------------------|----|
| <b>5. RESUMEN</b> .....      | 37 |
| <b>6. CONCLUSIONES</b> ..... | 38 |
| <b>7. NOMENCLATURA</b> ..... | 40 |
| <b>8. BIBLIOGRAFÍA</b> ..... | 41 |

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. LA IMPORTANCIA DEL DIMETILÉTER EN LA REFINERÍA SOSTENIBLE

Los combustibles fósiles, como el carbón, el gas natural y el petróleo, han representado y continúan representando en la actualidad la principal fuente de energía. Esta energía es, además, distribuida a los distintos sectores de manera desigual, de forma que mientras el carbón suministra parte de la energía usada en la producción de la electricidad, el petróleo provee prácticamente la totalidad de la energía consumida en el transporte. Esta alta dependencia del sector del transporte hacia el petróleo se vuelve especialmente relevante cuando se produce un avance y un rápido crecimiento del sector, lo que provoca que casi un tercio de la energía consumida en el mundo sea precisamente en este área.

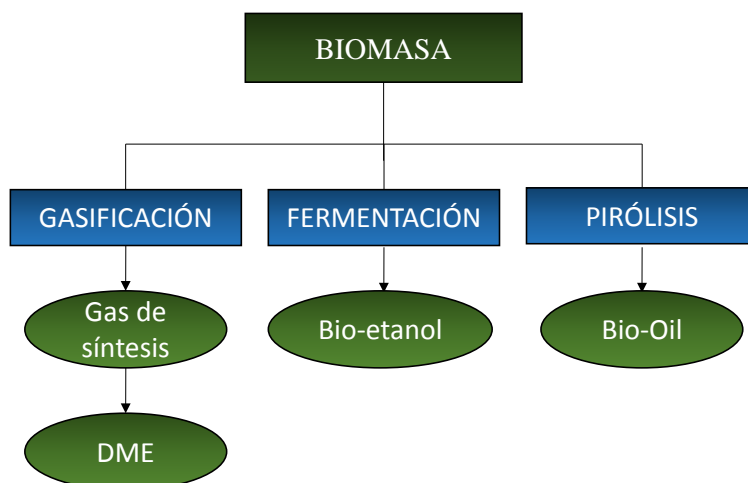
Este uso excesivo conlleva una serie de importantes problemas, tanto políticos, como económicos y ambientales. Al mismo tiempo, existe un problema real en cuanto a la disponibilidad de los recursos fósiles, tanto por la cantidad de los mismos, como por la alta velocidad de consumo que se hace de ellos, lo que podría traducirse en un agotamiento o desaparición de este recurso en las décadas venideras. Simultáneamente, este consumo de combustibles fósiles supone la emisión de grandes cantidades de dióxido de carbono, constituyendo un grave problema para el efecto invernadero.

Estos factores hacen que la Refinería del Futuro, también conocida como Refinería Sostenible, deba afrontar el reto de satisfacer la creciente demanda de combustibles a partir de fuentes renovables y menos contaminantes, adecuando para ello las actuales técnicas de refinería e integrando en ellas nuevos procesos. El desarrollo de los citados procesos, que son en su mayoría catalíticos, es posible gracias a diversas plataformas de investigación, entre las que se señalan las siguientes: La Bio-refinería -empleando biomasa como materia prima-, y la Refinería de Residuos -mediante la valorización de los residuos de la sociedad de consumo y los subproductos que tienen un menor interés en refinería-.

El dimetiléter (DME) es considerado como uno de los productos que puede desempeñar un papel clave en la mencionada Refinería del Futuro, puesto que su obtención a partir del gas de síntesis, hace posible su producción en aquellas zonas geográficas sin reservas petrolíferas mediante otras fuentes fósiles, materiales residuales (como plásticos y neumáticos usados) o biomasa (Peña y cols., 1996; Olah y cols., 2009; Genti y cols., 2013). El hecho de que exista la posibilidad de obtener DME a partir de biomasa, resulta muy atractivo desde el punto de vista medioambiental, puesto que ésta es considerada como una de las mejores fuentes para la obtención de energías renovables, dado que el CO<sub>2</sub> generado durante el posterior uso del DME, es compensado con el CO<sub>2</sub> que utiliza la materia prima de origen para realizar el proceso de fotosíntesis (Hanaoka y cols, 2010).

Además, el DME sirve como combustible y materia prima para la obtención de otros carburantes como la gasolina, el diésel con un índice de cetano 55-60 (Semelsberger y cols., 2006) y de otros productos intermedios de gran consumo en la industria petroquímica, como son las olefinas y aromáticos.

En la Figura (1) se muestra al DME como uno de los tres intermedios principales de la Bio-refinería, junto con el bio-etanol y el bio-oil, obtenidos estos últimos por fermentación y pirolisis respectivamente.

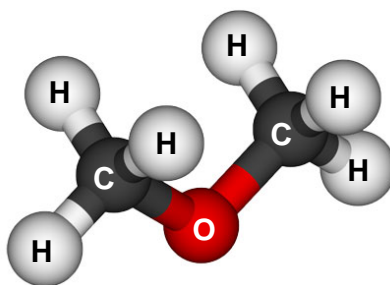


**Figura 1.** Rutas de obtención de los oxigenados intermedios en la valorización de biomasa.

Al mismo tiempo, hay que destacar que el DME, además de ser un combustible alternativo a los convencionales, también puede emplearse en pilas de combustible (Marchi y cols., 1996). Actualmente, el funcionamiento y rendimiento de las pilas de combustible basadas en DME es muy similar a las que emplean metanol, aunque presenta una menor toxicidad. Por otra parte, cabe subrayar que el rendimiento de las pilas basadas en DME es entre un 50-75% inferior al obtenido en las pilas de  $H_2$  (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC), aunque presenta menos problemas asociados a la peligrosidad y el transporte del  $H_2$  derivados de su uso como combustible. Además, otra de las posibilidades que puede ofrecer el empleo del DME en pilas de combustible reside en su empleo como fuente de hidrógeno. Para ello, el DME es reformado mediante una etapa catalítica previa dando lugar a  $H_2$  y  $CO_2$ . De éste modo, es posible solventar los problemas asociados a la peligrosidad y transporte del  $H_2$  comentados anteriormente, dando lugar a los elevados rendimientos obtenidos en las pilas de  $H_2$ .

## 1.2. PROPIEDADES DEL DME

El DME, de fórmula química  $CH_3-O-CH_3$  (Figura 2), es el éter más simple. Es un gas químicamente estable, con un punto de ebullición de  $-25.1^\circ C$  a presión atmosférica. Sus propiedades son similares a la de la fracción licuada del petróleo (LPG: propano y butano) (Semelsberger y cols., 2006; Arcoumanis y cols., 2008). El DME se encuentra en estado gaseoso pero se maneja como líquido; es fácil de licuar y su almacenamiento y transporte pueden realizarse de manera similar a la de los gases transportables de uso doméstico. Su estructura molecular se muestra en la Figura (2):



**Figura 2.** Estructura del dimetil éter (DME).

El DME no es perjudicial para el medioambiente (Ahlgren y cols., 2008) ya que no conduce a la formación de ozono ni es un gas de efecto invernadero. Su tiempo de vida medio en la atmósfera es muy bajo (de 5 días aproximadamente) (Good y cols., 2003), y además, tiene un impacto medioambiental mucho menor que el CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O.

En cuanto a su efecto sobre la salud, el DME no es tóxico, incluso en altas concentraciones (por encima del 10% en volumen), aunque puede provocar un ligero efecto anestésico tras largos periodos de exposición, pudiendo ser reconocido previamente por su olor.

En lo referente a la seguridad, es importante mencionar que aunque durante su combustión el DME da lugar a una llama azul (similar a la del gas natural), la operación del DME requiere de medidas de seguridad rigurosas, dada su elevada inflamabilidad. Además, su presión de vapor es similar a la de los LPG, por lo que se debe tener un especial cuidado con su almacenamiento y transporte.

El DME puede emplearse como combustible con una eficiencia térmica similar a la del combustible diesel tradicional mediante pequeñas modificaciones en los motores diesel convencionales. Además, el DME en comparación con el diesel convencional, presenta las siguientes ventajas: Menor emisión de NO<sub>x</sub>, CO y SO<sub>x</sub>, emisión de partículas y humo prácticamente nula -debido a que la molécula del DME no posee enlaces carbono-carbono-, y tiene un alto contenido de oxígeno. Asimismo, la contaminación acústica del motor que utiliza DME es menor (Song y cols., 2004; Semelsberger y cols., 2006). Por otra parte, la baja temperatura de vaporización y el alto índice de cetano (55-60) del DME, ofrecen una mayor consistencia de ignición en motores de compresión (Arcoumanis y cols., 2008).

En lo que respecta a las desventajas del DME en comparación con el diesel convencional, cabe destacar su baja entalpía de combustión -debido a su alto contenido de oxígeno- que obliga a que el volumen de DME inyectado al motor sea mayor, con un período de inyección más largo y una menor viscosidad que el diesel convencional, lo que puede ocasionar fugas y problemas de lubricación. Para mejorar las propiedades lubricantes y de viscosidad se utilizan aditivos, tales como el Hitec 560, Lubrizol e Infineum R655 (Arcoumanis y cols., 2008). Al mismo tiempo, el bajo módulo de elasticidad hace que la compresibilidad del DME en un sistema cerrado sea entre cuatro y seis veces mayor que la del gasóleo, provocando que el trabajo de compresión de la bomba de combustible deba ser mayor (Arcoumanis y cols., 2007). Otro de los principales problemas que presenta su uso es que no es compatible con la mayoría de los elastómeros debido a su corrosividad, siendo necesaria una selección cuidadosa de los materiales con los que se va a poner en contacto para evitar el deterioro de las juntas después de una exposición prolongada.

Por su parte, el uso de DME como aditivo en el gasóleo tradicional genera una reducción en el valor del poder calorífico inferior y en el de la viscosidad cinemática, así como un descenso de la fracción de compuestos originados en el motor. Simultáneamente, el número de cetano, la relación C: H y el contenido de oxígeno de las mezclas se incrementan, lo que tiene efectos favorables sobre la combustión y las emisiones producidas. (Wang y cols, 2005).

Para entender mejor las ventajas que ofrece el uso del DME como aditivo, pueden observarse los resultados obtenidos en los diferentes estudios realizados con este tipo de mezclas (Wang y cols., 2008), donde se concluye que los efectos que provocan la adición de distintas cantidades de DME sobre las emisiones dependen de las condiciones de funcionamiento del motor.

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

**Tabla 1.** Propiedades del DME y del combustible diesel (Arcoumanis y cols., 2008).

| <b>Propiedad (unidad/condición)</b>                  |                                     | <b>DME</b>           | <b>Combustible diesel</b> |
|--|-------------------------------------|----------------------|---------------------------|
| Peso molecular                                       | g mol <sup>-1</sup>                 | 46                   | 170                       |
| Contenido de carbono                                 | % masa                              | 52.2                 | 86                        |
| Contenido de hidrógeno                               | % masa                              | 13                   | 14                        |
| Contenido de oxígeno                                 | % masa                              | 34.8                 | 0                         |
| Relación carbono/hidrógeno                           |                                     | 0.337                | 0.516                     |
| Temperatura crítica                                  | K                                   | 400                  | 708                       |
| Presión crítica                                      | MPa                                 | 5.37                 | 3.00 <sup>a</sup>         |
| Densidad crítica                                     | kg m <sup>-3</sup>                  | 259                  | -                         |
| Densidad del líquido                                 | kg m <sup>-3</sup>                  | 667                  | 831                       |
| Densidad relativa del gas (aire = 1)                 |                                     | 1.59                 | -                         |
| Índice de cetano                                     |                                     | >55                  | 40-50                     |
| Temperatura de autoignición                          | K                                   | 508                  | 523                       |
| Relación estequiométrica<br>aire/combustible en masa |                                     | 9.0                  | 14.6                      |
| Punto de ebullición a 1 atm                          | K                                   | 248.1                | 450-643                   |
| Entalpía de vaporización                             | kJ kg <sup>-1</sup>                 | 467.13               | 300                       |
| Potencia calorífica inferior                         | MJ kg <sup>-1</sup>                 | 27.6                 | 42.5                      |
| Capacidad calorífica específica del<br>gas           | kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> | 2.99                 | 1.7                       |
| Límites de ignición                                  | % vol. en<br>aire                   | 3.4/18.6             | 0.6/6.5                   |
| Módulo de elasticidad                                | N m <sup>-2</sup>                   | 6.37·10 <sup>8</sup> | 14.86·10 <sup>8</sup>     |
| Tensión superficial (a 298 K)                        | N m <sup>-1</sup>                   | 0.012                | 0.027                     |
| Presión de vapor (a 298 K)                           | kPa                                 | 530                  | <<10                      |

(<sup>a</sup> Estimación basada en la fórmula química equivalente)

### 1.3. SÍNTESIS DE DME

Como se muestra en la Figura (1), la obtención de DME está estrechamente ligada con la gasificación. Este proceso termoquímico transforma materiales hidrocarbonados (como el carbón, la biomasa o el petróleo entre otros) en gas de síntesis mediante una reacción a altas temperaturas y en presencia de un agente oxidante, utilizando para ello una relación menor a la requerida en una combustión completa.

La producción de DME a partir de gas de síntesis fue promovido por la crisis energética, como un paso intermedio para la producción de gasolina sintética. Para producir DME a partir de gas de síntesis, con la posible incorporación de CO<sub>2</sub>, existen dos métodos que se detallan a continuación:

- Mediante un proceso con dos etapas separadas, donde primeramente se produce la síntesis de metanol empleando un catalizador metálico, y posteriormente, la deshidratación del metanol a DME sobre un catalizador ácido.
- En una única etapa (síntesis directa) con un catalizador bifuncional (proceso STD, gas de síntesis a DME).

#### 1.3.1. Proceso en dos etapas o síntesis indirecta

El proceso de obtención de DME en dos etapas tiene su referencia industrial en la disposición en serie de la síntesis de metanol y de la primera etapa del proceso MTG. En este último proceso, hoy en día obsoleto, se realiza la transformación de metanol a DME sobre catalizadores ácidos ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con el objetivo de aislar la etapa de deshidratación del metanol, altamente exotérmica.

Por su parte, en la primera etapa se obtiene metanol a partir de gas de síntesis sobre catalizadores metálicos (función metálica tipo CuO-ZnO). Cada una de estas etapas es realizada en un reactor independiente en serie, con separación intermedia de metanol y agua.

A continuación se muestran las reacciones de cada etapa:

##### 1. Formación de metanol:



##### 2. Deshidratación de metanol:



Diferentes autores (Ng y cols., 1999; Liu y cols., 2001) consideran que el CO<sub>2</sub> actúa como intermedio de reacción en la síntesis de metanol, de modo que este, además de obtenerse a partir de CO, Ecuación (1) también puede obtenerse a partir de CO<sub>2</sub>, Ecuación (2).

La principal ventaja del proceso en dos etapas es que el empleo de dos reactores independientes permite optimizar las condiciones de cada una de las etapas.



### 1.3.2. Proceso en una única etapa o síntesis directa

Mediante este método se lleva a cabo la producción de metanol y de DME en un único reactor. El metanol, que se obtiene a partir del gas natural, es transformado en DME sin necesidad de aislarlo y purificarlo. Este proceso consta de dos etapas (Shikada y cols., 1999) y fue establecido por la empresa Halder Topsøe:

1. *Síntesis de metanol:*



*Reacción de gas de agua:*



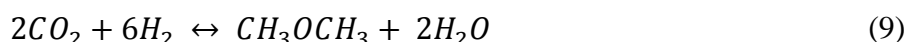
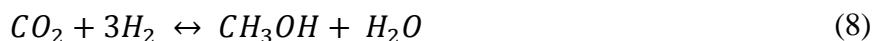
2. *Deshidratación de metanol:*



Por otra parte, también se produce la indeseada formación de parafinas, mayoritariamente metano:



La reacción de gas de agua, Ecuación (5), tiene lugar en los centros metálicos del catalizador, de modo que compite con la reacción de síntesis de metanol, Ecuación (4). La reacción de gas de agua produce  $\text{CO}_2$ , gas que puede eliminarse recirculándolo y mezclándolo con la alimentación, mejorando así el rendimiento debido a la formación de DME a partir de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2$  (Shen y cols., 2000):



En este proceso se utilizan catalizadores bifuncionales constituidos por una función metálica para la síntesis de metanol y por una función ácida para su posterior deshidratación. Esta síntesis puede efectuarse en un amplio intervalo de condiciones de operación y alimentaciones.

Al mismo tiempo, presenta dos ventajas frente al proceso en dos etapas:

- Precisa un único reactor, frente a los dos reactores necesarios en el proceso en dos etapas. Además, el hecho de trabajar en una única etapa reduce cuantiosamente la cantidad de catalizador necesaria, primordialmente en lo referente a la función metálica.
- Permite desplazar el equilibrio termodinámico de la síntesis del metanol por transformación del metanol *in situ* en el propio reactor, obteniendo así mayores valores de conversión de CO, y por tanto, mayor rendimiento de DME, lo que permite trabajar a unas condiciones de presión y temperatura menos severas, reduciendo de esta manera los costes de operación. A su vez, esta ventaja termodinámica, facilita la incorporación de  $\text{CO}_2$  como coalimentación junto con el gas de síntesis, o bien la transformación de  $(\text{H}_2 + \text{CO}_2)$  en DME.

El catalizador bifuncional  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es el más utilizado en la bibliografía para el proceso de STD (Ereña y cols., 2008; Sierra y cols., 2010a; Sierra y cols., 2011). Este catalizador está constituido por una función metálica ( $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ ), para la síntesis de metanol (Bae y cols., 2005) y por una función moderadamente ácida ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) para la deshidratación del metanol a DME.

La relación atómica Cu/Zn afecta notablemente al rendimiento de DME, de forma que valores bajos en la relación atómica Cu/Zn (1/4, 1/2) favorecen la reacción de gas de agua, Ecuación (5), mientras que valores más altos (1/1, 2/1, 4/1) benefician a la síntesis de metanol, Ecuación (4) ofreciendo mayores valores de actividad del catalizador y selectividad a DME, dada la mayor dispersión atómica del ZnO y el CuO y a la mayor interacción entre los óxidos (Wang y cols., 2006).

A pesar de ser el catalizador más empleado, tal y como se ha mencionado anteriormente, también se han estudiado otras funciones ácidas como: sílice, alúminas, zeolitas HZSM-5, NaHZSM-5, modernitas, ferrierita y SAPOs (Aguayo y cols., 2005; Ereña y cols., 2005a; Kim y cols., 2006; Dai y cols., 2011) puesto que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presenta una reducida estabilidad hidrotérmica.

De manera similar, también está siendo estudiada la función metálica modificando los precursores utilizados (Mg, Mn o Zr) para mejorar la actividad del catalizador y su resistencia a la desactivación y a la sinterización de los centros Cu. La incorporación del Mn como promotor genera la formación de un *spinel* óxido de Cu-Mn con una gran actividad en la reacción de gas a agua, Ecuación (5), que resulta eficaz para producir un aumento de la actividad cuando la concentración de  $\text{CO}_2$  es elevada (Arena y cols., 2009). Por su parte, la presencia de Zr como promotor mejora la estabilidad de los centros de cobre (Arena y cols., 2013).

#### 1.4. UTILIZACIÓN DE $\text{CO}_2$ EN LA SÍNTESIS DE DME

El empleo de  $\text{CO}_2$  como materia prima para la síntesis de hidrocarburos, concretamente de DME, se contempla como una de las vías más eficaces para reducir el  $\text{CO}_2$  a gran escala (Naik y cols., 2011), ya que mejora los rendimientos de la síntesis de metanol (Rahimpour, 2008).

La síntesis de DME a partir de mezclas de ( $\text{H}_2+\text{CO}_2$ ) y de ( $\text{H}_2+\text{CO}+\text{CO}_2$ ) resulta más favorable desde el punto de vista termodinámico que la síntesis de metanol (Garoña, 2006) y ha sido estudiado de la misma manera que la preparación de catalizadores para la síntesis de DME a partir de CO (Hirano y cols., 2004).

Al emplear alimentaciones de  $\text{CO}_2$  es importante que el catalizador sea estable (Sofianos y cols., 1991). Al utilizar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como función ácida del catalizador, esta sufre una desaluminización, así como una cristalización de la fase metálica, debido a la elevada concentración de agua en el medio de reacción en alimentaciones con  $\text{CO}_2$ , que favorece la reacción inversa de gas de agua. Esta desactivación por la presencia de agua se ha tratado de atenuar mediante la adición de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a la fase metálica y empleando como función ácida HZSM-5, con una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 80/1 en la zeolita (Tao y cols., 2001), o diversos silicoaluminofosfatos. El comportamiento cinético de los catalizadores bifuncionales con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ha sido estudiado para alimentaciones binarias de ( $\text{H}_2+\text{CO}$ ) y de ( $\text{H}_2+\text{CO}_2$ ).

Los modelos cinéticos propuestos para la síntesis de DME a partir de  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  sobre un catalizador de  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Ereña y cols., 2011), resaltan la importancia de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio de reacción, ya que aunque atenúa la velocidad de reacción, también ayuda a disminuir la deposición de coque, al desfavorecer la formación de iones metoxi, intermedios activos en la formación de los primeros hidrocarburos precursores del coque (Sierra y cols., 2011).

Para alimentaciones de  $(\text{H}_2 + \text{CO}_2)$ , los niveles de conversión, rendimiento y selectividad de DME obtenidos son inferiores a los obtenidos con alimentaciones de  $(\text{H}_2 + \text{CO})$ , motivado por las limitaciones termodinámicas de la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  a metanol (Ereña y cols., 2005b; Garoña, 2006).

## 2. OBJETIVOS

Este trabajo está centrado en el estudio de nuevas funciones metálicas y sus diferentes configuraciones de lecho con el objetivo de seleccionar un catalizador óptimo para la producción de DME en el proceso STD, utilizando como función ácida alternativa un silicoaluminofosfato (SAPO-18), debido a la limitada estabilidad hidrotérmica de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comúnmente utilizada.

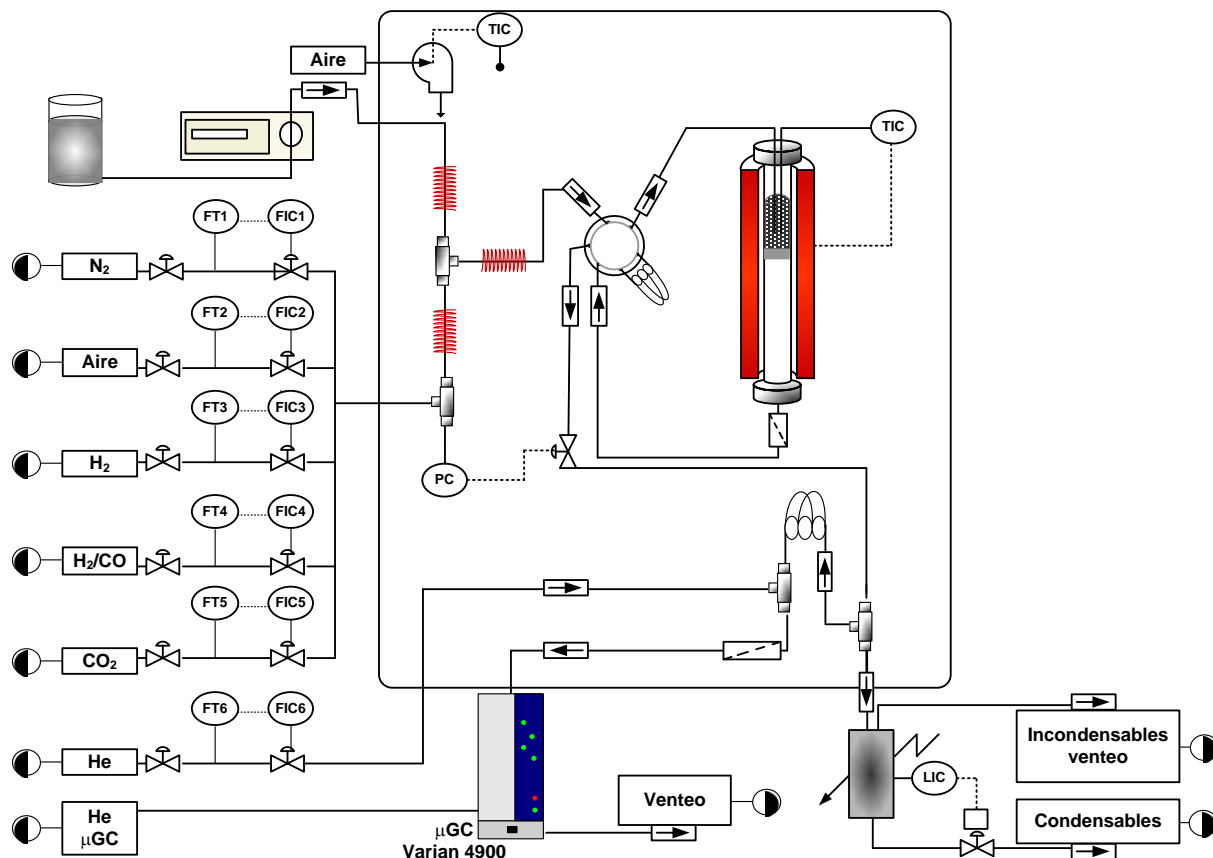
Entre los objetivos de este Trabajo Fin de Grado cabe destacar los siguientes:

- Búsqueda exhaustiva de los antecedentes bibliográficos sobre el proceso catalítico de síntesis de DME a partir de mezclas de  $\text{H}_2+\text{CO}+\text{CO}_2$ , y posibles modificaciones de la función metálica habitualmente utilizada en el proceso.
- Síntesis de las diferentes funciones metálicas a estudiar, así como de la función ácida.
- Preparación de catalizadores bifuncionales con diferentes configuraciones de lecho.
- Caracterización de las funciones metálicas, ácidas y catalizadores bifuncionales.
- Estudio del efecto de la preparación de los catalizadores y configuración del lecho en la actividad, selectividad y rendimiento de los catalizadores.
- Estudio del efecto de la coalimentación de  $\text{CO}_2$ .
- Selección de un catalizador óptimo para maximizar la producción de DME en el proceso STD con la perspectiva de incorporación de  $\text{CO}_2$  en la alimentación.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. EQUIPOS DE REACCIÓN Y ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

Los experimentos se han realizado en un equipo automatizado de reacción, Figura (3), provisto de un reactor de lecho fijo isoterma (*PID Eng. Tech Microactivity-Reference*) conectado a un micro-cromatógrafo de gases (*Varian CP-4900*), para el análisis en línea de los productos de reacción. Las variables de operación se controlan con el software *Process@*, diseñado específicamente para este sistema de reacción.



**Figura 3.** Equipo de reacción.

Los caudales de gas inerte ( $N_2$  o He), gas oxidante (aire) y gases reactivos ( $H_2$ ,  $H_2/CO$  o  $CO_2/CO$  y  $CO_2$ ) se determinan mediante medidores de flujo másicos de tipo *Bronkhorst High-Tech B.V. Series*. Estos medidores son independientes de los cambios de presión y de temperatura, están protegidos por válvulas anti retorno y se complementan con una válvula de control y un sistema de lectura para controlar los flujos de gas desde 10 hasta  $100\text{ml}_{\text{CN}} \text{min}^{-1}$ .

El reactor (*Autoclave Engineers*) es de acero inoxidable 316, con 9 mm de diámetro interno y 30.5 cm de longitud, de los cuales 10 cm se utilizan como longitud efectiva. Está situado en el interior de una cámara cilíndrica de acero inoxidable, calentada mediante una resistencia eléctrica cubierta de cerámica y logra operar en un amplio intervalo de presiones (desde la atmosférica hasta 100 atm) y de temperaturas (desde la ambiente hasta  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ), y con una masa de catalizador de hasta 5 g.

El lecho está constituido por una mezcla de catalizador e inerte (carborundum con diámetro medio de partícula de 0.063 mm) y una capa adicional de inerte con objeto de garantizar la isotermicidad, así como para evitar caminos preferenciales del flujo de gas y para que el lecho tenga la altura suficiente en aquellos casos en los que se trabaja con un bajo tiempo espacial. La temperatura del reactor es controlada y monitorizada mediante un controlador digital de temperatura *TOHO TTM-005 Series*. La lectura de la temperatura se realiza mediante termopares de tipo K, extendiéndose el primero desde la parte superior del reactor a través del lecho de catalizador y situándose el segundo en la pared de la cámara del reactor. Existen dos controladores más para la temperatura de la cámara del horno y para la línea de transferencia del reactor al micro-cromatógrafo.

La presión, también monitorizada, se mide a la salida del reactor para que el caudal de gas sea constante. El medidor es de tipo *Sensor-Technik-Wiedemann* y mide sobrepresiones entre 100 mbar y 4 bar. El controlador de presión, de la serie *P-600*, actúa sobre una válvula de aguja en función del caudal de gas a través del reactor.

Una fracción de los productos de reacción se diluye en una corriente de He ( $28 \text{ ml min}^{-1}$ ) y se envía en continuo al micro-cromatógrafo de gases (*Micro-GC Varian CP-4900*) mediante una línea termostatzada, mientras que el resto de los productos de reacción atraviesan una célula Peltier a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . La cantidad de líquido condensado se controla mediante un sensor de nivel y el caudal de gas no condensable es enviado a venteo.

Para la cuantificación de los productos se utilizan los resultados de calibrados previos y la fiabilidad de los resultados del análisis es comprobada sistemáticamente mediante balances de materia. El balance atómico (C, H, O) se cierra en todos los experimentos por encima del 99.5 %. Al final de cada reacción se realiza un barrido con un caudal de He de  $30 \text{ ml min}^{-1}$  y manteniendo el sistema a las condiciones de reacción, durante 20 minutos, con el fin de estabilizar y homogeneizar el coque depositado en el catalizador.

Por su parte, antes de la etapa de reacción, el catalizador requiere una etapa de reducción, proceso que fue perfeccionado previamente (Garoña, 2006) y que tiene como propósito la reducción del CuO de la función metálica a  $\text{Cu}^0$  y  $\text{Cu}^+$ , ambos estados de oxidación activos en la hidrogenación de CO y  $\text{CO}_2$  a de metanol (Fierro y cols., 1996).

### 3.2. SISTEMA DE ADQUISIÓN DE DATOS

Las variables de operación se controlan mediante un ordenador central conectado al sistema que consta de un software de control de procesos denominado *Process@*. Esta aplicación permite crear y conformar sesiones para ejecutarlas secuencialmente. Las sesiones utilizadas han sido las siguientes:

*Sesiones para la etapa de reducción:*

- Sesión 1: Arranque del proceso. Establecimiento de la comunicación.
- Sesión 2: Estabilización de las variables de operación (temperatura del reactor y caja caliente) y primera etapa de reducción con  $\text{H}_2$  diluido en  $\text{N}_2$ .
- Sesión 3: Segunda etapa de reducción aumentando el caudal de  $\text{H}_2$  para la reducción completa del catalizador.
- Sesión 4: Barrido con  $\text{N}_2$  inerte durante 20 min.

Sesión 5: Actuación sobre la válvula neumática de 6 puertos cambiando la configuración de modo reactor a modo by-pass. Se aumenta el caudal de inerte para la estabilización previa de todas las variables de reacción (temperatura del reactor y caja caliente y presión de reacción).

*Sesiones para la etapa de reacción:*

Sesión 1: Establecimiento de la comunicación.

Sesión 2: Preestabilización de caudales de alimentación reduciendo el caudal de  $N_2$ .

Sesión 3: Estabilización del caudal del primer reactivo de alimentación cortando el caudal de  $N_2$ .

Sesión 4: Estabilización del caudal del resto de reactivos de alimentación. La composición real de la mezcla se comprueba al cabo de 20 min en modo by-pass en el micro-cromatógrafo.

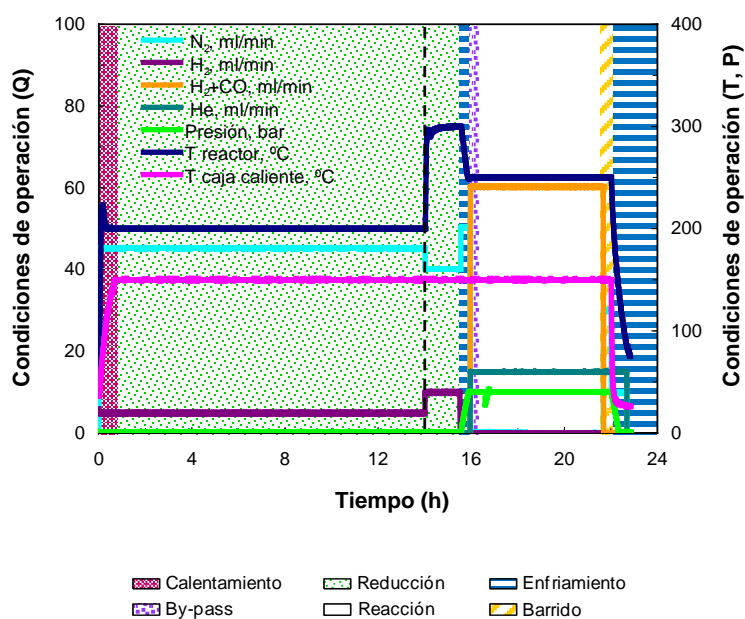
Sesión 5: Reacción en las condiciones de operación. Actuación sobre la válvula neumática de 6 puertos cambiando de la configuración modo by-pass a modo reactor.

Sesión 6: Barrido con  $N_2$  a la temperatura y presión de reacción.

Sesión 7: Enfriamiento de la temperatura del horno, de la caja del reactor y disminución de la presión.

Sesión 8: Apagado total del reactor. Se cierran flujos y válvulas de actuación.

En la Figura (4), se muestra la evolución de las variables en función del tiempo de operación en las diferentes sesiones mencionadas para un experimento a temperatura constante.



**Figura 4.** Evolución de las variables de operación del equipo de reacción.

### 3.3. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

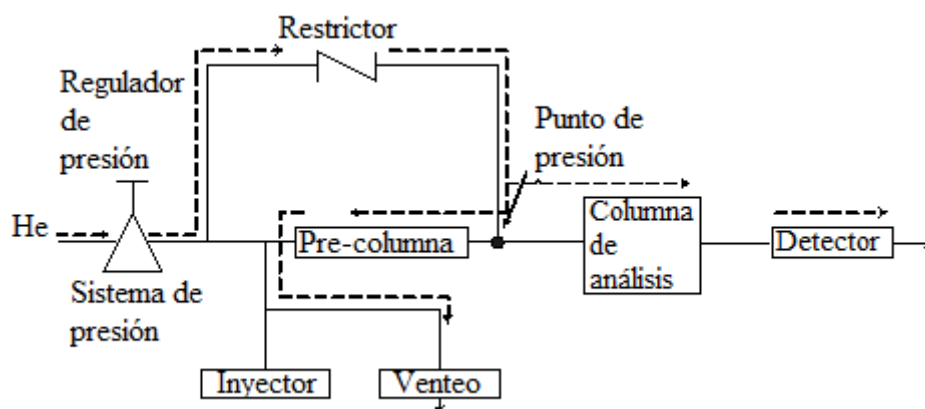
Para el análisis de los productos de reacción se ha utilizado un micro-cromatógrafo de gases *micro-GC Varian CP-4900*, con 3 módulos analíticos, los cuales constan de: inyector fijo, detector TCD y las tres columnas para la separación de los productos que se recogen a continuación:

Porapak Q (PPQ): (10 m x 20  $\mu\text{m}$ ) donde se separan los productos más ligeros de reacción (metano,  $\text{CO}_2$ , etano, agua, propano, metanol, DME y butano).

Tamiz molecular (MS-5): (10 m x 12  $\mu\text{m}$ ) donde se separan  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}$ .

5CB (CPSIL): (8 m x 2  $\mu\text{m}$ ) donde se separa la fracción  $\text{C}_5\text{-C}_{11}$ .

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



**Figura 5.** Sistema de *backflush*.

En la Tabla (2) se indican las condiciones del método de análisis del micro-cromatógrafo:

**Tabla 2.** Condiciones en los tres módulos del micro-GC Varian CP-4900.

|                                | PPQ | MS5 | CPSiL |
|--------------------------------|-----|-----|-------|
| Temperatura columna, °C        | 95  | 120 | 120   |
| Temperatura inyector, °C       | 110 | 110 | 110   |
| Tiempo de inyección, ms        | 20  | 3   | 100   |
| Tiempo de <i>backflush</i> , s | 30  | 15  | -     |
| Tiempo de muestreo, s          | 10  | 10  | 10    |
| Tiempo de análisis, s          | 200 | 200 | 200   |
| Presión, psi                   | 20  | 20  | 20    |

Para la cuantificación de los compuestos a partir de los cromatogramas, se ha efectuado un calibrado mediante patrones de concentración conocida. 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 específicos del calibrado de las áreas cromatográficas (Tabla 3).



Por su parte, para la adquisición y procesamiento de los datos se dispone de un software *Star Toolbar*, que permite integrar las áreas cromatográficas mediante un método que puede ser definido previamente por el propio usuario.

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

| Columna       | Compuesto            | Tiempo de retención (min) | Factor |
|---------------|----------------------|---------------------------|--------|
| Columna PPQ   | Metano               | 0.49                      | 0.86   |
|               | CO <sub>2</sub>      | 0.52                      | 1      |
|               | Etano                | 0.58                      | 1.04   |
|               | Agua                 | 0.63                      | 1.96   |
|               | Propano              | 0.88                      | 0.84   |
|               | Metanol              | 1                         | 0.87   |
|               | DME                  | 1.03                      | 0.52   |
|               | Butano               | 2.08                      | 0.43   |
| Columna MS-5  | H <sub>2</sub>       | 0.38                      | 1063   |
|               | O <sub>2</sub>       | 0.45                      | 20     |
|               | N <sub>2</sub>       | 1.05                      | 20     |
|               | CO                   | 1.35                      | 9.46   |
| Columna CPSiL | Grupo C <sub>5</sub> | 0.59-0.67                 | 0.35   |
|               | Grupo C <sub>6</sub> | 0.74-0.80                 | 0.31   |
|               | Grupo C <sub>7</sub> | 1.00-1.12                 | 0.30   |
|               | Benceno              | 1                         | 0.30   |
|               | Tolueno              | 1.5                       | 0.24   |
|               | Xilenos              | 2.20-2.75                 | 0.24   |

### 3.4. ÍNDICES DE REACCIÓN

Las composiciones de los productos de reacción se expresan como fracción molar referida a los compuestos orgánicos, en unidades de carbono contenidas en reactantes y productos, con el objetivo de simplificar las ecuaciones de velocidad de reacción. Así mismo, el tiempo espacial se refiere a los moles de carbono alimentados.

Los índices de reacción estudiados han sido: la conversión ( $X_i$ ), el rendimiento (expresado como  $R_i$ ) y la selectividad ( $S_i$ ) de los productos obtenidos (DME, metanol y de parafinas).

La conversión de los óxidos de carbono alimentados se define como la fracción de moles de CO<sub>x</sub> (CO<sub>2</sub>+CO) convertidos:

$$X_{CO_x} = \frac{F_0 - F}{F_0} \quad (10)$$

El rendimiento se define como la relación entre el caudal molar del correspondiente compuesto en la corriente de productos,  $F_i$ , y el caudal molar de CO<sub>x</sub> (CO + CO<sub>2</sub>) en la alimentación,  $F_0$ ; siendo  $n_i$  el número de átomos de carbono de cada compuesto:

$$R_i = \frac{n_i \cdot F_i}{F_0} \cdot 100 \quad (11)$$

Por su parte, la selectividad es la relación entre el caudal molar del compuesto en la corriente de productos y el caudal molar total de productos orgánicos a la salida del reactor, DME, metanol y parafinas:

$$S_i = \frac{n_i \cdot F_i}{\sum_j n_j \cdot F_j} \cdot 100 \quad (12)$$

### 3.4. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

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

- Una función metálica responsable de la hidrogenación de CO y CO<sub>2</sub> a metanol.
- Una función débilmente ácida sobre la que tiene lugar la deshidratación selectiva del metanol a DME, siendo la moderación de la fuerza ácida clave para la selectividad a DME.

En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio de diferentes funciones metálicas para la síntesis de los catalizadores bifuncionales, optándose por modificar la función metálica comúnmente utilizada en este proceso (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sustituyendo el Al por Mn y Zr. Conjuntamente, se han llevado a cabo diferentes configuraciones del lecho fijo y preparaciones de los catalizadores para observar su influencia en el proceso.

A continuación se detallan los métodos de preparación de las funciones metálicas utilizadas en el catalizador bifuncional.

#### 3.4.1. Preparación de las funciones metálicas

Como se ha señalado anteriormente, partiendo de la función metálica usualmente utilizada para este proceso, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se han propuesto y sintetizado otras dos funciones metálicas: CuO-ZnO-MnO y CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>. Estas dos funciones se han sintetizado siguiendo el esquema recogido en la Figura (6), tal y como se detalla a continuación.

##### *Etapa 1. Preparación del material y de las disoluciones*

Se preparan disoluciones de nitrato de cobre, zinc, manganeso y circonio, de tal forma que la concentración total de nitratos en la disolución sea igual o menor a 1 M, concentración suficientemente baja para permitir la correcta coprecipitación de los metales.

La disolución se debe preparar de forma que contenga las cantidades de nitratos necesarias para que la relación atómica Cu:Zn:Zr y Cu:Zn:Mn sea en todos los casos 2:1:1.5, relación aconsejada para la fase metálica Cu:Zn:Al en la síntesis de metanol (Ereña, 1996).

Asimismo, se prepara como agente precipitante carbonato sódico, de concentración menor o igual que 1 M, de similar volumen que la disolución de nitratos.

También se requiere agua destilada en un vaso de precipitados a una temperatura de 70 °C.

### *Etapa 2. Calibración del pHmetro*

Debido a la necesidad del control preciso del pH en el proceso (entre 6.8 y 7.2), el pHmetro se calibra con las disoluciones tampón de pH 4, 7 y 10.

### *Etapa 3. Coprecipitación de los metales*

Las disoluciones ácida (disolución de nitratos) y básica (de carbonato sódico) se añaden lenta y simultáneamente sobre el agua destilada, bajo agitación (en torno a 300 rpm) y manteniendo constante la temperatura a 70 °C y el pH en el intervalo 6.8-7.2.

### *Etapa 4. Envejecimiento*

El sistema se mantiene bajo agitación en las mismas condiciones de temperatura y pH durante una hora más, para lo que resulta necesaria la adición puntual de disolución ácida. De esta manera, tiene lugar la completa y correcta coprecipitación de los metales y se obtiene el precursor metálico como carbonato con la relación atómica deseada.

### *Etapa 5. Separación y lavado de los carbonatos metálicos*

Tras las etapas de precipitación y envejecimiento de los precursores metálicos, se deja de aportar calor al sistema, se cesa la agitación y se decanta el precipitado (Figura 6). Consecutivamente, se centrifuga o se filtra con un embudo tipo *buchner* con el filtro adecuado, retirando el agua para después centrifugar el sólido obtenido. La fase metálica se lava con agua destilada y se filtra o centrifuga tantas veces como sea necesario hasta eliminar completamente los iones nitrato. Para identificar cualitativamente la presencia del ión nitrato, se realiza la prueba analítica de la brucina. Para realizar este test, se añaden en un tubo de ensayo 1-2 ml de clarificado y la misma cantidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (96 %) y brucina, lo que dará una coloración rojiza a la disolución mientras haya presencia de nitratos.

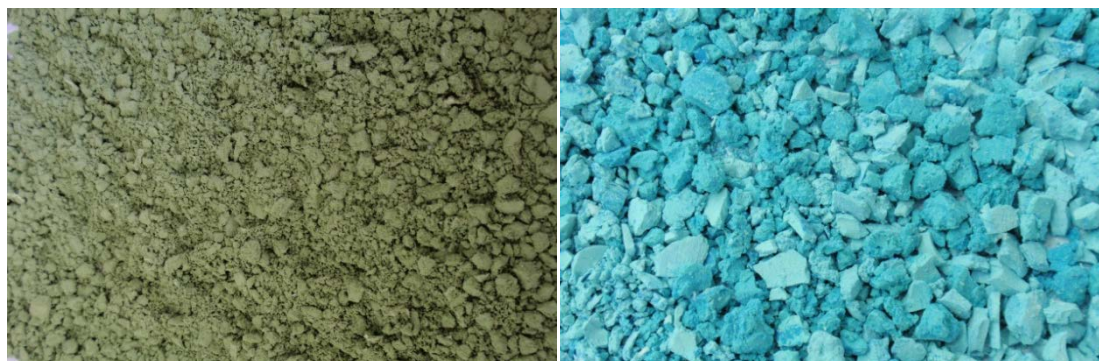


**Figura 6.** Progresión de la etapa de decantación en la preparación de la función metálica Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>.

### *Etapa 6. Secado y calcinación de la función metálica*

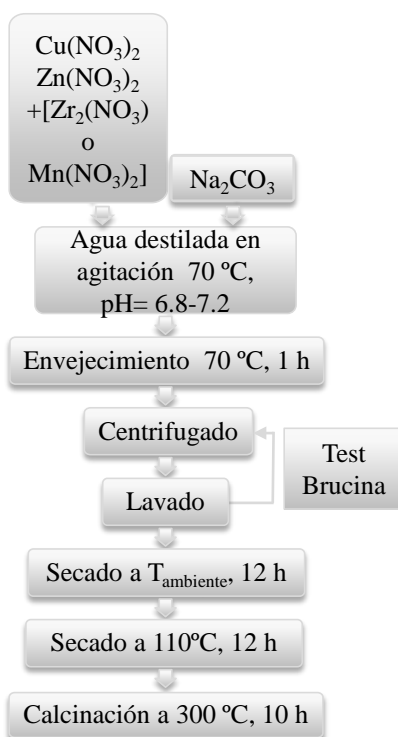
Una vez lavado el sólido y de haber obtenido un resultado negativo en el test de brucina, este se seca en varias etapas para asegurar una evaporación adecuada y controlada que no estropee la estructura del precursor metálico. El sólido recogido se esparce en papel y se seca a temperatura ambiente durante 12 horas y después en la estufa a 110 °C durante al menos 12

horas. Finalmente, se calcina en la mufla lentamente, con una rampa de entre 1-2 °C/min, a 300 °C, durante 10 horas. En contacto con el aire, los carbonatos se transforman en óxidos. La apariencia de las funciones metálicas antes de su calcinación puede observarse en la Figura (7):



**Figura 7.** Funciones metálicas CuO-ZnO-MnO y CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>.

En la Figura (8) se muestran de manera esquemática las etapas de preparación de la función metálica (con Mn y Zr).



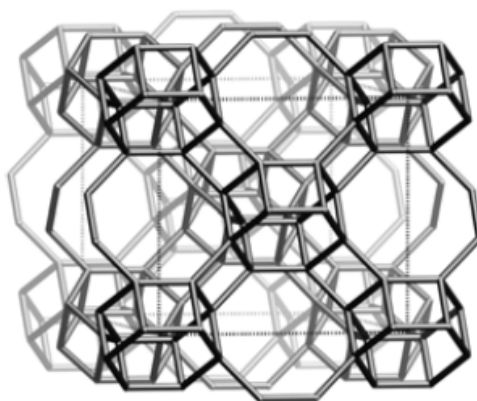
**Figura 8.** Etapas de preparación de las funciones metálicas.

Cabe señalar que la función metálica es susceptible de envenenamiento por algunos compuestos, fundamentalmente S y Fe. Por consiguiente, la preparación del catalizador debe realizarse en condiciones muy estrictas de pH, temperatura, concentración del agente coprecipitante y disolución de componentes activos, condiciones de lavado, secado y calcinación del sólido.

### 3.4.2. Preparación de la función ácida

Como función ácida para la deshidratación de metanol a DME se ha empleado SAPO-18. Si bien la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es la función ácida normalmente utilizada, esta presenta una limitada estabilidad hidrotérmica, lo que supone un gran inconveniente en la síntesis directa de DME desde gas de síntesis en una etapa, por lo que se ha propuesto como alternativa el SAPO-18.

Los silicoaluminofosfatos (SAPOs) son tamices moleculares de tamaño de poro medio, con canales entrecruzados y cadenas de anillos unidimensionales de 10 átomos con una abertura de poro elíptica de  $6.3 \times 3.9 \text{ \AA}$  y estructura ortorrómbica, como puede observarse en la Figura (9). Asimismo, están constituidos por grupos óxidos tetraédricos de silicio, aluminio y fósforo, y presentan una gran estabilidad térmica e hidrotérmica, mejorando así las limitaciones de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 9.** Estructura del SAPO-18.

Las etapas para la preparación de la función ácida SAPO-18 se detallan a continuación:

#### *Etapa 1. Preparación del precursor*

Se añade lentamente sobre el agua destilada  $\text{Al}_2\text{O}_3(55\%)\cdot\text{H}_2\text{O}(45\%)\cdot\text{Al}(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , manteniendo la disolución continuamente agitada para ayudar a su homogeneización. A continuación, se añaden el  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$  (diisopropiletilamina) y  $\text{SiO}_2$  sobre la mezcla, provocando que esta se haga más espesa, y se mantiene en agitación durante 90 minutos para la formación completa de gel.

#### *Etapa 2. Cristalización*

La mezcla se carga en el reactor de síntesis y se mantiene bajo agitación a  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  y a presión durante 7 días. Durante los 6 primeros días tiene lugar la cristalización del SAPO-18, mientras que el último día corresponde a la etapa de envejecimiento, en la que se mantiene la agitación, pero se suprime el aporte de calor.

#### *Etapa 3. Separación del precursor*

Una vez finalizada la etapa de síntesis, la suspensión se filtra y el precipitado se lava con agua destilada para posteriormente separar el sólido mediante decantación y filtrado.

#### Etapa 4. Secado y calcinación de la función ácida

El catalizador se seca en dos etapas: a temperatura ambiente durante 12 horas, y posteriormente, a 110 °C durante otras 12 horas para después ser calcinado a 550 °C durante 5 horas, activando así la función ácida SAPO-18.



**Figura 10.** Etapas de preparación de la función ácida.

#### 3.4.3. Preparación del catalizador bifuncional

Los catalizadores bifuncionales se preparan mediante una mezcla física de las dos funciones del catalizador, empleando para ello tres métodos de preparación diferentes que se describen a continuación:

##### 1. Catalizador bifuncional en pastilla

Los catalizadores se preparan mediante mezcla física en seco de las funciones metálica y ácida como muestra la Figura 11, con una relación másica entre la función metálica y función ácida de 2/1. El catalizador obtenido (en forma de polvo), se prensa en forma de pastillas, se muele y se tamiza en el intervalo de tamaño de partícula deseado (125-500  $\mu m$ ).



**Figura 11.** Preparación del catalizador bifuncional en pastilla.

### 2. Mezcla de funciones con diferente diámetro de partícula empastilladas por separado

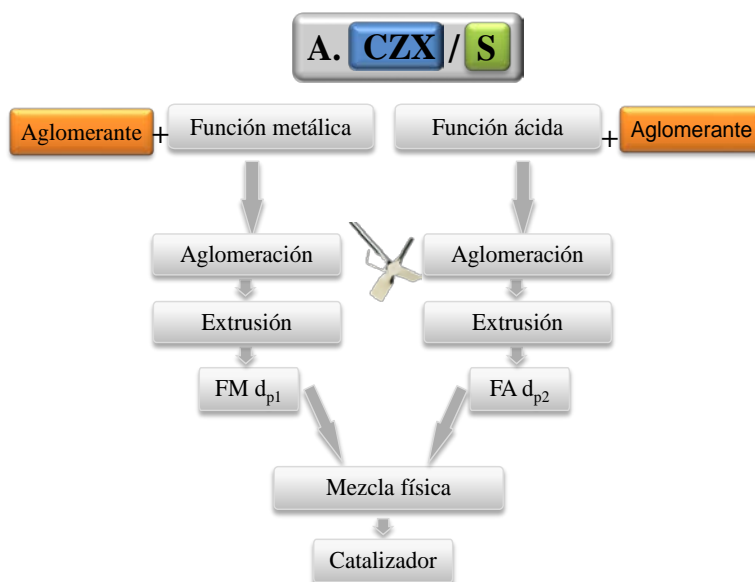
Las funciones metálica y ácida del catalizador se muelen y prensan por separado, tamizando ambas funciones con diferentes diámetros de partícula, para poder separarlos después de la etapa de reacción, y poder así estudiar el efecto de la desactivación de cada función. Posteriormente, se produce la mezcla física de ambas funciones para conformar el catalizador final, recogido en la Figura (12).



**Figura 12.** Preparación del catalizador con mezcla de funciones con diferente diámetro de partícula empastilladas por separado.

### 3. Funciones aglomeradas por separado con pseudoboheimita

Las funciones metálica y ácida se aglomeran por separado con pseudoboheimita. Tras realizar la extrusión y una vez secos, se muelen por separado y se tamizan con diferentes diámetros de partícula. Posteriormente, se realiza la mezcla física de ambas funciones para obtener el catalizador final (Figura (13)).



**Figura 13.** Preparación de funciones aglomeradas por separado con pseudoboheimita.

En la Figura (14) se observan los catalizadores bifuncionales sintetizados mediante empastillado: CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/SAPO-18 y CuO-ZnO-MnO/SAPO-18.

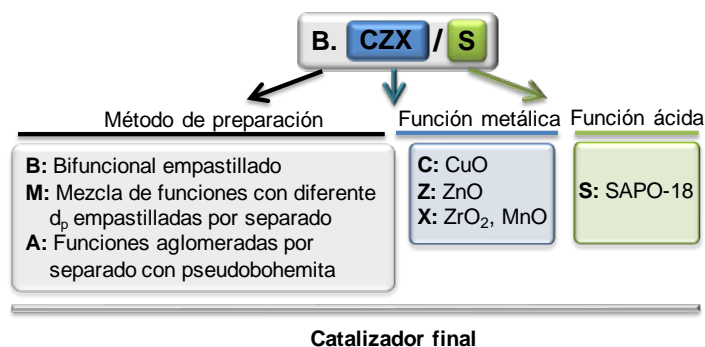


**Figura 14.** Imagen de los catalizadores sintetizados (B.CZZr/S y B.CZMn/S).

#### 3.4.4. Nomenclatura

La denominación simplificada de los catalizadores bifuncionales, atendiendo a al método de preparación con el que se han conformado, se recoge en la Figura (15).





**Figura 15.** Esquema de la denominación de los catalizadores.

### 3.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores han sido caracterizados empleando diferentes técnicas que se resumen a continuación:

- Técnicas para la determinación de las propiedades físicas (área superficial, distribución del volumen de poros y diámetro de poro).
- Técnicas para conocer las propiedades estructurales (dispersión de la función metálica, especies metálicas presentes y relación atómica entre ellas).

#### 3.5.1. Propiedades físicas

La determinación de las propiedades físicas de los catalizadores sintetizados se ha llevado a cabo en un equipo de adsorción-desorción de gases *ASAP 2010 de Micromeritics*. La superficie específica BET se determina mediante la cuantificación de la cantidad de gas adsorbida para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Del mismo modo, se determina el volumen de microporos, mesoporos y la distribución del volumen de poros.

El procedimiento consiste en una desgasificación de la muestra a 150°C y a vacío ( $10^{-3}$  mmHg) durante 8 horas, eliminándose así las impurezas presentes. Posteriormente, le sigue una adsorción-desorción de nitrógeno en varias etapas de equilibrio hasta la saturación de la muestra hasta la temperatura de criogenización del N<sub>2</sub> líquido.

El proceso consta de cuatro etapas que se definen a continuación:

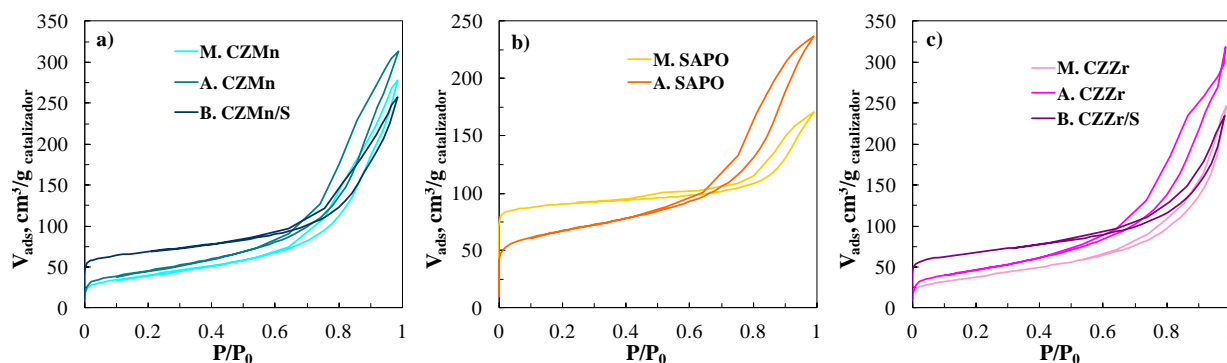
*Etapas 1:* Los centros libres de la superficie de la muestra empiezan a adsorber moléculas de N<sub>2</sub> a baja presión.

*Etapas 2:* Con aumento de la presión, la capa de moléculas adsorbidas aumenta formando una monocapa densa. Se utiliza la ecuación BET para determinar el área superficial.

*Etapas 3:* Se generan multicapas por el incremento de la presión del gas, llenándose primero los poros más pequeños de la muestra.

*Etapas 4:* El progresivo aumento de la presión genera que todos los poros se llenen, cubriendo toda la muestra. En esta etapa se calcula el diámetro, volumen y distribución de poros.

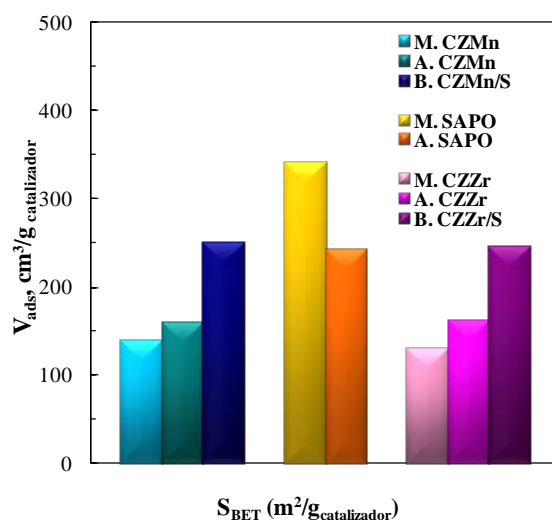
En la Figura (16) se muestran las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para las funciones ácidas y las diferentes funciones metálicas, así como los correspondientes catalizadores bifuncionales sintetizados en el laboratorio.



**Figura 16.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de: a) Función metálica y catalizador bifuncional de Mn, b) Funciones ácidas, c) Función metálica y catalizador bifuncional de Zr.

Las isothermas de todos los catalizadores presentan a valores de presión relativa superiores a 0.6 una histéresis pronunciada, que resulta característica de materiales mesoporosos.

En la Figura (17), se comparan las superficies específicas de todas las funciones metálicas, así como de los catalizadores bifuncionales, recogidos en la Figura (16):



**Figura 17** Comparación de superficies BET de adsorción-desorción de  $N_2$  entre las funciones metálicas, ácidas y catalizadores bifuncionales.

En la Figura (17) puede observarse como la superficie específica del catalizador bifuncional en ambos casos es superior a la de la función metálica por efecto de la elevada superficie BET que muestra la función ácida empleada, SAPO-18. Pese a esto, es importante mencionar que las superficies generadas por el manganeso y el circonio son muy similares entre sí.

### 3.5.2. Propiedades químicas y estructurales

Para realizar los análisis de las propiedades estructurales, se ha empleado el método de ICP y la técnica de fluorescencia de rayos X (para analizar el contenido metálico de los catalizadores de circonio y manganeso, sintetizados en el laboratorio), quimisorción de óxido de nitrógeno (para determinar la dispersión de las partículas de cobre) y la reducción a temperatura programada (para determinar la naturaleza de las especies de cobre presentes en el sólido).

Todos estos análisis propuestos se han llevado a cabo en los servicios generales (Sgiker) de la UPV/EHU.

#### *Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)*

Esta técnica permite determinar, de forma cuantitativa, la mayoría de los elementos de la tabla periódica presentes en una muestra a niveles de traza y ultratrazas, mediante un ataque ácido. Los elementos a analizar en los catalizadores son: Cu, Zn, Zr y Mn.

La disolución de la muestra se consigue mediante la disgregación del sólido. Para el primer ataque ácido se añade una mezcla de 1:2 de HNO<sub>3</sub>: HF (1 ml HNO<sub>3</sub> y 2 ml de HF) a 50 mg de muestra depositada en un recipiente de teflón que se mantiene en una placa calefactora a 70 °C durante 24 horas. Después, para la volatilización del exceso de fluoruros, se añade 0.1 ml de HClO<sub>4</sub> y se procede a evaporar hasta conseguir un residuo sólido, utilizando una placa calefactora, a 120-140 °C durante 3 horas, y se epirradia la muestra a 210 °C durante 1 hora más consiguiendo residuos sólidos de color tostado. La conversión a cloruros se consigue mediante la adición de 5 ml de HCl, y se mantienen las muestras a 70 °C durante otras 24 horas. A continuación las muestras se secan hasta obtener de nuevo un residuo seco a 120-140 °C. Una vez realizados los pasos anteriores, la muestra se pone en contacto con HNO<sub>3</sub> para convertir los cloruros en nitratos, ya que el Cl produce interferencias con algunos metales, y se deja secar a 70 °C durante 3-4 horas para posteriormente evaporar la muestra de nuevo usando las placas a 120-140 °C. Finalmente, la muestra se diluye en el ácido adecuado para el análisis y se somete a tres procesos de dilución sucesivos para reducir la concentración (1:5.000.000 en este caso).

Los análisis se han realizado empleando un espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma (*Q-ICP-MS*) marca *Thermo*, modelo *XSSeries II*, equipado con una antorcha apantallada, una interfase X<sub>f</sub> y nebulizador concéntrico de cuarzo.

La calibración del mismo se ha realizado a partir de soluciones multielementales de 1000 ppm diluidas al entorno esperado para la muestra. Para el control de la deriva instrumental se ha empleado como estándar interno Rh. Por su parte, para el control de la calidad de los resultados se han empleado soluciones multielementales (QC).

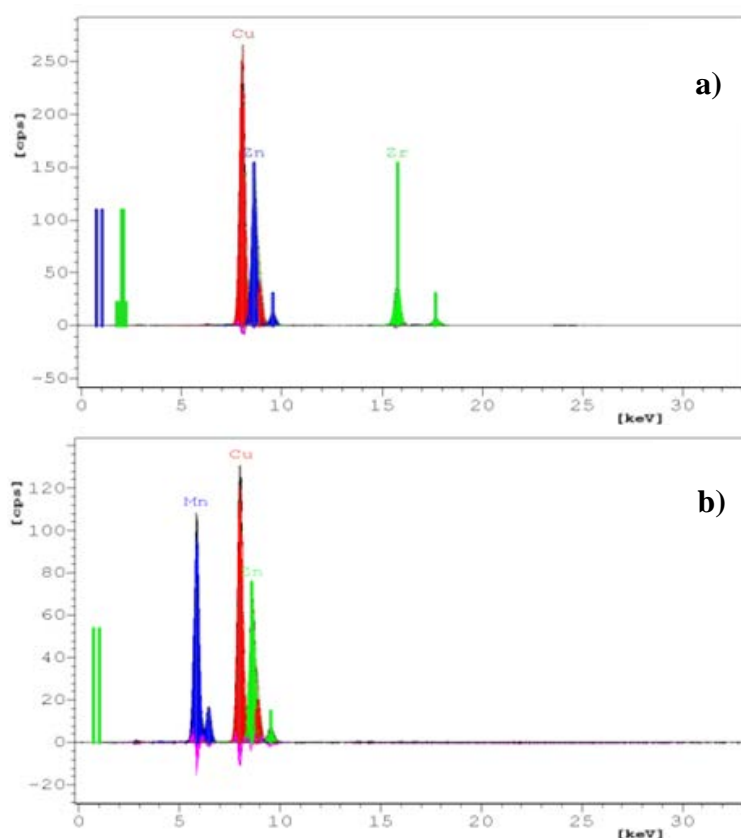
#### *Espectroscopia de fluorescencia de rayos X*

La técnica de espectroscopia de fluorescencia de rayos X se emplea para determinar la composición química de una determinada sustancia. Mediante esta técnica es posible detectar los diferentes elementos químicos del sistema periódico, tanto en estado sólido como en estado líquido. Al mismo tiempo, empleando los patrones adecuados, es posible determinar de forma cuantitativa la composición química de la muestra.

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X se ha llevado a cabo en un equipo *Philips Minipal PW4025*. Este equipo irradia la muestra con rayos X de alta intensidad, de forma que excita la radiación característica de cada uno de los elementos presentes en ella. Estos elementos presentes emiten rayos X característicos (fluorescentes). Esta radiación característica se identifica separándola por su longitud de onda a través de cristales analizadores y detectores (sistema dispersor de onda). La mayoría de las muestras pueden ser analizadas sin necesidad de vacío, dada la pequeña distancia existente entre la muestra y el detector. Por su parte, cada elemento se cuantifica comparando la intensidad de radiación con valores estándar de composición similares. Los límites de detección varían según la matriz.

Esta técnica ha sido empleada durante este trabajo para poder determinar si la coprecipitación de los metales ha sido completa durante la preparación del catalizador, es decir, si las relaciones atómicas obtenidas finalmente Cu:Zn:Mn y Cu:Zn:Mn se corresponden con las deseadas.

En la Figura (18) se observa el espectro obtenido para ambos catalizadores:



**Figura 18.** Espectros obtenidos en la espectroscopia de fluorescencia de rayos X para CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> (a) y CuO-ZnO-MnO (b).

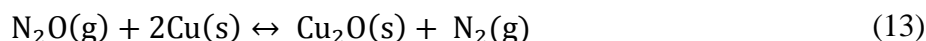
Mediante el método de ICP-MS anteriormente descrito y la espectroscopia de fluorescencia de rayos X, se ha determinado el contenido metálico de las funciones metálicas sintetizadas, obteniendo mediante ambas técnicas valores análogos de la relación entre metales, resumidos en la Tabla (4). Comparando los resultados obtenidos con los nominales, 2/1/1.5, se concluye que la precipitación del Mn y Zr es correcta y aceptable para los otros metales.

**Tabla 4.** Relaciones atómicas entre los metales de las tres funciones metálicas.

| Catalizador              | Relación Cu:Zn:X |
|--------------------------|------------------|
| CuO-ZnO-ZrO <sub>2</sub> | 2:1,07:1,2       |
| CuO-ZnO-MnO              | 2:0,75:1,5       |

*Pulsos de óxido de nitrógeno*

Se realiza un análisis para determinar el área superficial del Cu, empleando para ello la quimisorción selectiva de moléculas gaseosas sobre la superficie de metal. Se produce entonces la adsorción-desorción de N<sub>2</sub>O, según la siguiente reacción:



Esta reacción es especialmente sensible a la temperatura, por lo que para cada sistema de Cu/suporte se deben elegir las condiciones óptimas de temperatura y presión. Pese a esto, se ha determinado que en un rango de temperaturas comprendido entre 25 y 90°C, no se aprecian cambios sustanciales en los resultados obtenidos, lo que sugiere que la reacción no está controlada por la cinética en el citado rango de temperaturas (Chinchen y cols., 1987).

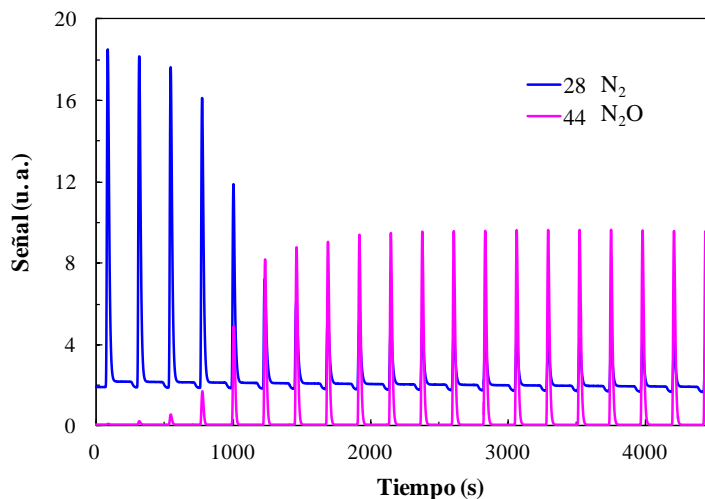
Para el análisis se ha utilizado un equipo de adsorción química *AUTOCHEM II 2920* acoplado a un espectrómetro de masas *QUADERA*, siguiendo para ello el siguiente protocolo experimental:

*Etapa 1:* Se realiza un barrido con helio para eliminar las posibles impurezas.

*Etapa 2:* Se produce la reducción del catalizador con una corriente de hidrógeno en argón (10% de H<sub>2</sub>) a 240°C durante 2 horas, de forma que el cobre se encuentre en estado Cu<sup>0</sup>, para favorecer su posterior oxidación con N<sub>2</sub>O.

*Etapa 3:* Se produce la adsorción a 60°C, con una corriente de N<sub>2</sub>O en helio (10% de N<sub>2</sub>O). Se han realizado en cada experimento 20 inyecciones de la mezcla oxidante, estableciéndose intervalos de 10 minutos de espera para lograr la saturación de la muestra de catalizador. La cantidad de N<sub>2</sub> formado, así como la cantidad de N<sub>2</sub>O no reaccionado, se valora a partir de la señal registrada en el espectrómetro de masas acoplado, de forma que la cantidad de N<sub>2</sub> formado se puede realizar directamente con el área activa del cobre.

En la Figura (19), se muestra, a modo de ejemplo, las señales de N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O obtenidas en el ensayo de caracterización para la función metálica de Mn obtenida por aglomerado con pseudoboehemita (A. CZMn) y para la función metálica de Zr empastillada (M. CZZr).



**Figura 19.** Espectros de los pulsos de  $N_2O$  y  $N_2$  para la función metálica aglomerada CuO-ZnO-MnO.

En la Tabla (5) se recogen las propiedades metálicas obtenidas de los pulsos  $N_2O$ :

**Tabla 5.** Propiedades metálicas obtenidas por los pulsos de  $N_2O$  para las funciones metálicas y para los catalizadores bifuncionales.

| Catalizador | $S_{Cu}$ ( $m^2 g_{Cu}^{-1}$ ) | $S_{Cu}$ ( $m^2 g_{cat.}^{-1}$ ) | Dispersión |
|-------------|--------------------------------|----------------------------------|------------|
| M.CZMn      | 115.08                         | 33.77                            | 17.71      |
| A.CZMn      | 87.17                          | 17.06                            | 13.42      |
| B.CZMn/S    | 112.27                         | 21.93                            | 17.28      |
| M.CZZr      | 61.61                          | 17.66                            | 9.48       |
| A.CZZr      | 47.40                          | 9.30                             | 7.30       |
| B.CZZr/S    | 57.05                          | 11.04                            | 8.78       |

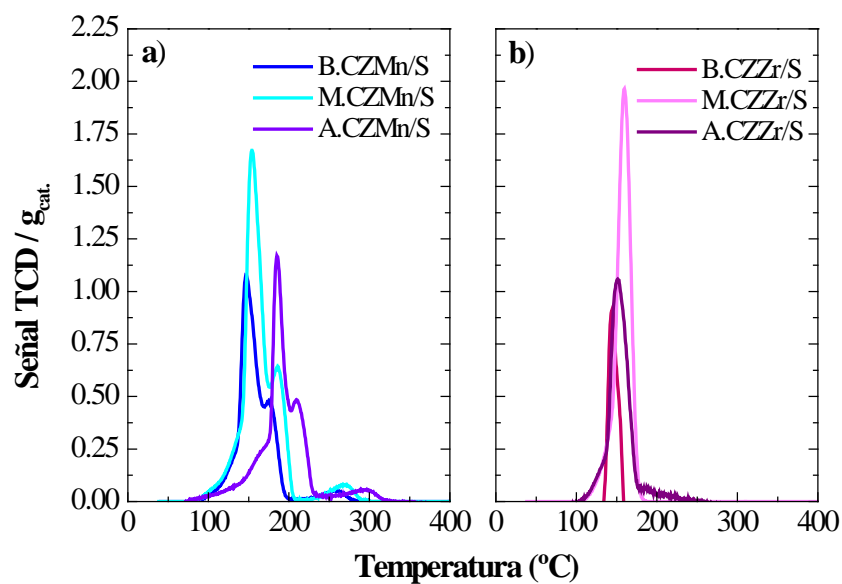
La función M.CZMn es la de mayor superficie metálica específica ( $112.27 m^2 g_{Cu}^{-1}$ ) mientras que la función A.CZZr es la de menor ( $47.40 m^2 g_{Cu}^{-1}$ ). Cabe mencionar que para ambos promotores estudiados (Zr y Mn) la mayor superficie metálica específica se alcanza para la función empastillada, mientras que las funciones aglomeradas presentan una superficie metálica específica notablemente menor (del orden de un 24%).

Por otro lado, al sintetizar los catalizadores hay una ligera pérdida de la dispersión del Cu, atribuida al bloqueo parcial de centros metálicos por el SAPO-18.

#### *Reducción a temperatura programada (TPR)*

Se llevó a cabo un análisis TPR para la caracterización de los óxidos metálicos presentes en la muestra. Este análisis consiste en la reducción mediante una mezcla gaseosa de  $H_2/Ar$ , pudiéndose realizar a distintos intervalos de temperatura en función de la temperatura de reducción del metal analizado. Este tipo de análisis permite obtener información sobre el tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, así como la temperatura de reducción de las mismas.

Los resultados obtenidos en este análisis se recogen en la Figura (20).



**Figura 20.** Señales TCD obtenidas para las funciones metálicas y catalizadores bifuncionales para Mn (a) y Zr (b).

## 4. RESULTADOS

### 4.1 SELECCIÓN DE LA FUNCIÓN METÁLICA DEL CATALIZADOR Y DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN

El estudio ha consistido en comparar el comportamiento cinético de los catalizadores sintetizados con el fin de seleccionar aquel que presente un mejor rendimiento en la síntesis de DME, escogiendo tanto la función metálica como el método de preparación más adecuado. Los criterios para determinar los rendimientos y selectividades del producto se han definido previamente en el Apartado 3.4.

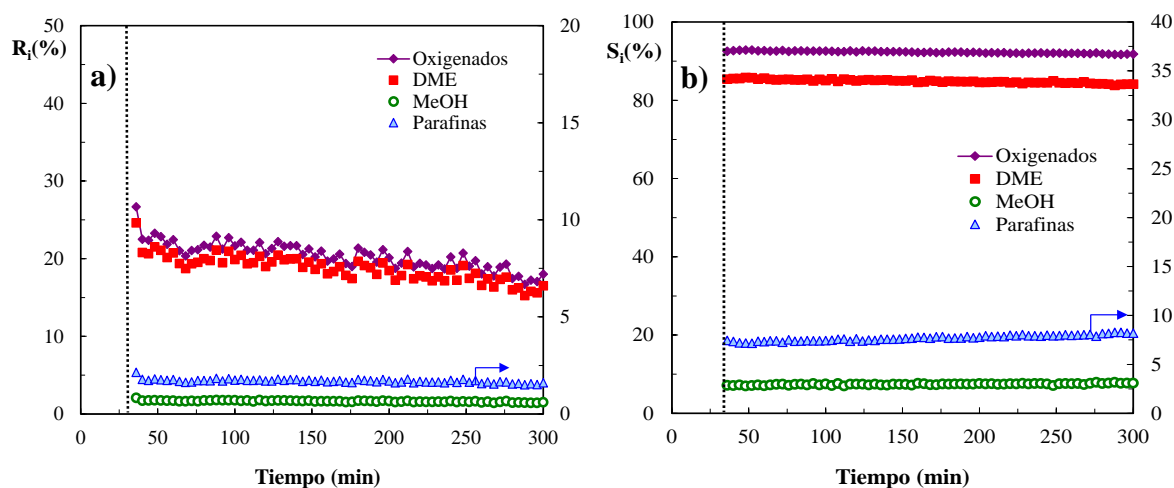
Los experimentos se han llevado a cabo alimentando  $H_2+CO$  con una relación molar  $H_2/CO$  de 3, a 275 °C, 30 bar y con un tiempo espacial de  $5.02 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}(\text{mol}_C)^{-1}$ .

Al comparar inicialmente los diferentes métodos de preparación de los catalizadores con la función metálica de CZMn, se observa que el mayor rendimiento en la síntesis de DME se obtiene con el catalizador B.CZMn/S, Figura (21), siendo el rendimiento de este prácticamente un 10% mayor que el catalizador M.CZMn/S, Figura (22) y que el catalizador A.CZMn/S, Figura (23). Por su parte, estos dos últimos presentan un rendimiento similar, aunque en el caso del catalizador M.CZMn/S es ligeramente mayor.

Cabe destacar el bajo rendimiento de parafinas en los tres casos estudiados, siendo ligeramente superior el valor obtenido con el B.CZMn. Como consecuencia, la selectividad de oxigenados con los tres catalizadores estudiados es superior al 90 %.

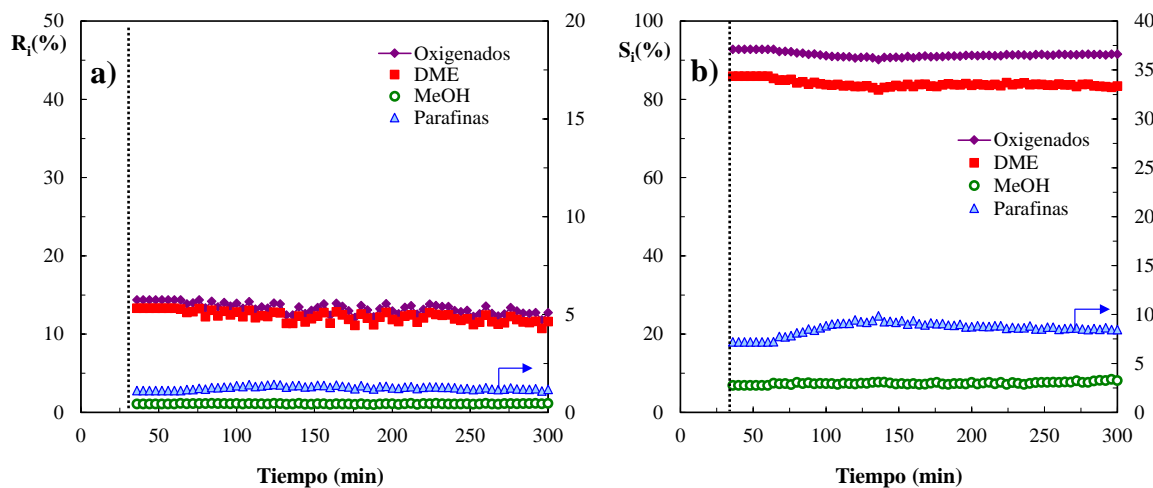
Además, se estudia el rendimiento y selectividad de la síntesis de metanol a partir de la función metálica, Figura (24).

Por otro lado, cabe señalar que al inicio de la reacción hay una evolución inestable de la conversión, que se asocia a la necesaria estabilización del estado de oxidación-reducción de la función metálica del catalizador. Consecuentemente, para una mejor visión de los resultados, no se tienen en cuenta en ningún experimento los 36 minutos iniciales y los resultados que se presentan como correspondientes a tiempo cero son realmente los valores obtenidos a los 36 minutos.

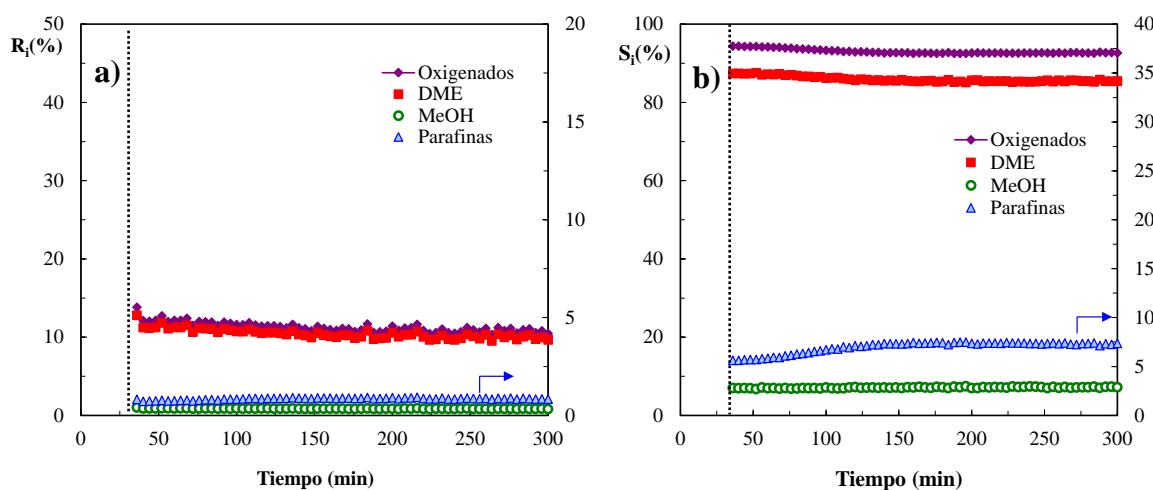


**Figura 21.** Rendimiento (a) y selectividad (b) del catalizador B.CZMn/S.

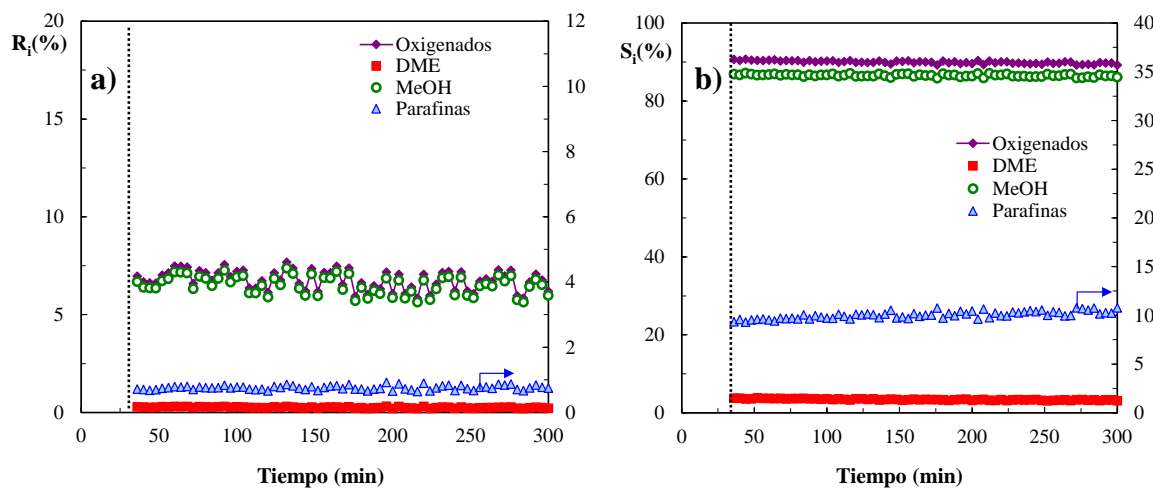




**Figura 22.** Rendimiento (a) y selectividad (b) del catalizador M.CZMn/S.

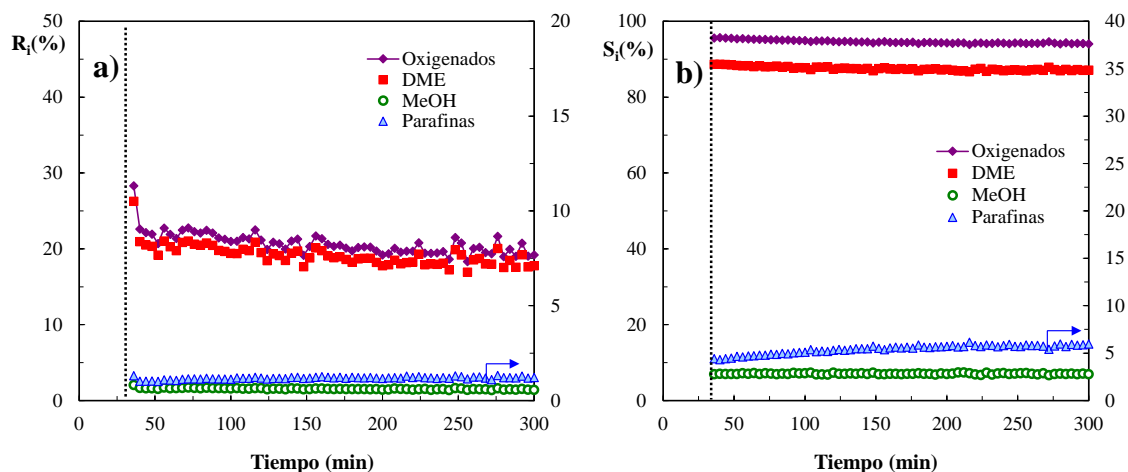


**Figura 23.** Rendimiento (a) y selectividad (b) del catalizador A.CZMn/S.

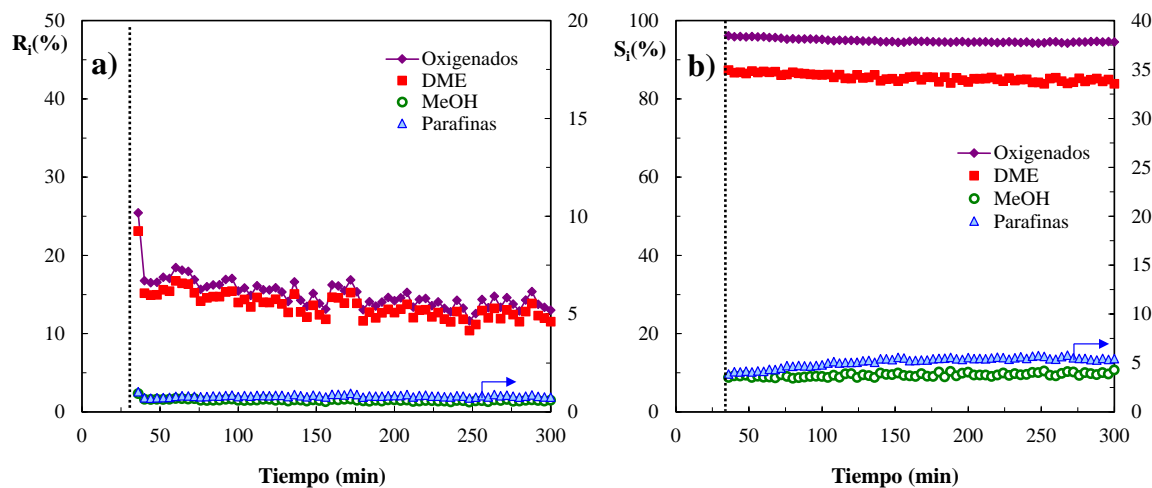


**Figura 24.** Rendimiento (a) y selectividad (b) de los productos obtenidos con la función metálica CZMn.

De igual manera, se ha realizado el estudio del rendimiento y selectividad del catalizador con la función metálica CZZr con los tres métodos de preparación señalados. Al igual que ocurría con el catalizador B.CZMn/S, el rendimiento de DME es más elevado en el caso del catalizador B.CZZr/S. Por otro lado, los resultados obtenidos en este caso ponen en manifiesto una ligera mayor actividad y selectividad del catalizador CZZr/S en la síntesis de DME y la obtención de una menor cantidad de parafinas.



**Figura 25.** Rendimiento (a) y selectividad (b) del catalizador B.CZZr/S.



**Figura 26.** Rendimiento (a) y selectividad (b) del catalizador M.CZZr/S.

A pesar de lo señalado anteriormente, considerando el coste de las materias primas requeridas para la preparación de estas funciones metálicas, el coste del nitrato de Zr es aproximadamente 20 veces mayor que el nitrato de Mn, lo que encarece considerablemente el coste total del catalizador final.

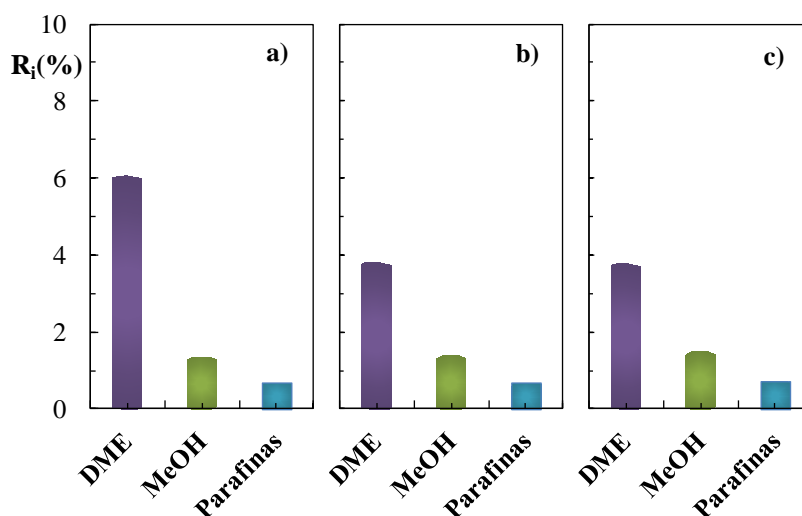
Cabe destacar que se observa que el rendimiento de DME, aunque de manera poco acusada, disminuye progresivamente con el tiempo para ambos tipos de catalizador estudiado (función metálica CZMn y CZZr). No obstante, la desactivación tiene un reducido efecto sobre la selectividad de DME, que se mantiene prácticamente constante. Este resultado es característico de una desactivación preferente de la primera etapa de reacción (la síntesis de metanol) que afecta linealmente a la segunda etapa (deshidratación del metanol a DME).

Esta disminución del rendimiento de DME con el tiempo es consecuencia de la formación de parafinas, por lo que es más acusado en los catalizadores bifuncionales empastillados (B.CZMn/S y B.CZZr/S), ya que presentaban un ligero mayor rendimiento en la síntesis de estos compuestos.

Atendiendo a la importancia del criterio económico y a la elevada actividad, así como la selectividad y estabilidad obtenidas, se ha optado por realizar el estudio de los apartados posteriores con el catalizador CZMn con el método de preparación indicado anteriormente.

#### 4.2 EFECTO DE LA ALIMENTACIÓN DE CO<sub>2</sub> CON EL GAS DE SÍNTESIS

Los experimentos se han realizado en las condiciones indicadas en el Apartado 4.1, alimentando tres mezclas CO+H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>, con relaciones molares CO<sub>2</sub>/CO = 1/3, 2/3 y 1, manteniendo para todas las reacciones la relación H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> = 3. Los resultados a tiempo cero (catalizador fresco) para cada una de las relaciones CO<sub>2</sub>/CO en la alimentación, se muestran en la Figura (27). El trabajo se ha centrado en el análisis de los rendimientos de los productos oxigenados (DME y metanol) y de los hidrocarburos (mayoritariamente parafinas).



**Figura 27.** Efecto de la concentración de CO<sub>2</sub> con el gas de síntesis en la alimentación sobre el rendimiento de los productos de reacción para una relación CO<sub>2</sub>/CO=1/3 (a), CO<sub>2</sub>/CO=2/3 (b) y CO<sub>2</sub>/CO=1 (c). Condiciones de reacción: 275°C, 30 bar; 5.02 g<sub>cat</sub>h(mol<sub>C</sub>)<sup>-1</sup>.

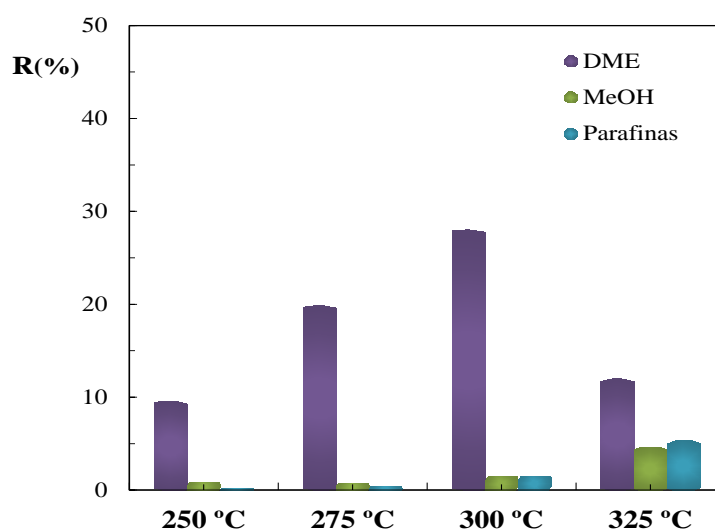
Resulta especialmente interesante para la viabilidad económica del proceso el buen comportamiento cinético del catalizador a una presión moderada de 30bar para los tres valores de CO<sub>2</sub>/CO estudiados, observándose que, si bien la conversión y rendimiento de DME disminuyen al aumentar la concentración de CO<sub>2</sub> en la alimentación, el rendimiento de metanol aumenta. Este resultado es importante para la viabilidad del proceso con la perspectiva de secuestro de CO<sub>2</sub>, ya que el metanol es también un producto interesante, como ya se mencionó en el Apartado 1.4. Como consecuencia del ligero aumento del rendimiento de metanol al aumentar la relación de CO<sub>2</sub>/CO, también se observa una ligera disminución del rendimiento de parafinas.

Por su parte, el empleo de Mn como promotor da lugar a la formación de espinelas de óxidos de Cu-Mn, que son muy activas en la reacción del gas de agua y efectivas para aumentar la

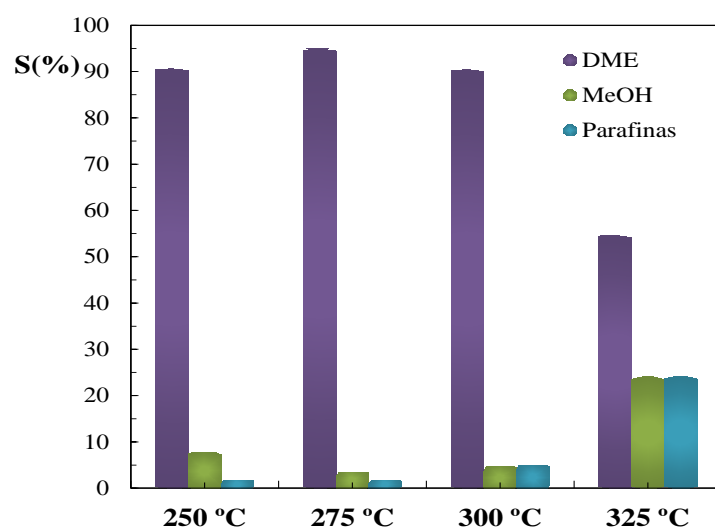
actividad del catalizador cuando la concentración de  $\text{CO}_2$  es elevada, obteniendo así mejores rendimientos que otros catalizadores con la perspectiva de alimentar  $\text{CO}_2$ .

### 4.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Se ha estudiado el efecto de la temperatura, entre  $250\text{ }^\circ\text{C}$  y  $325\text{ }^\circ\text{C}$ , para el catalizador seleccionado (B.CZMn/S). El resto de condiciones de operación se han mantenido constantes en los valores: 30 bar; tiempo espacial  $5.02\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h}(\text{mol}_{\text{C}})^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_x = 3$ .



**Figura 28.** Efecto de la temperatura sobre el rendimiento. Condiciones de reacción: 30 bar;  $5.02\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h}(\text{mol}_{\text{C}})^{-1}$ ; alimentación,  $\text{CO}+\text{H}_2$ ;  $\text{H}_2/\text{CO}$ , 3.



**Figura 29.** Efecto de la temperatura sobre la selectividad. Condiciones de reacción: 30 bar;  $5.02\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h}(\text{mol}_{\text{C}})^{-1}$ ; alimentación,  $\text{CO}+\text{H}_2$ ;  $\text{H}_2/\text{CO}$ , 3.

En la Figura (28) se muestra el efecto de la temperatura sobre los resultados a tiempo cero (catalizador fresco). Se observa que la conversión es elevada en el intervalo  $275\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ , con un valor máximo de prácticamente 0.30 a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . El rendimiento de DME tiene un máximo en torno al 28 % a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , el de metanol alcanza su máximo a  $325\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que el

rendimiento de parafinas aumenta con la temperatura, teniendo a 300 °C un valor notable e incluso superior al de metanol. Como consecuencia de la evolución de los rendimientos individuales con la temperatura, la selectividad de DME disminuye ligeramente al aumentar la temperatura desde 275 hasta 300 °C (con valores cercanos al 95 % en este intervalo) y esta disminución es más acusada a temperaturas superiores.

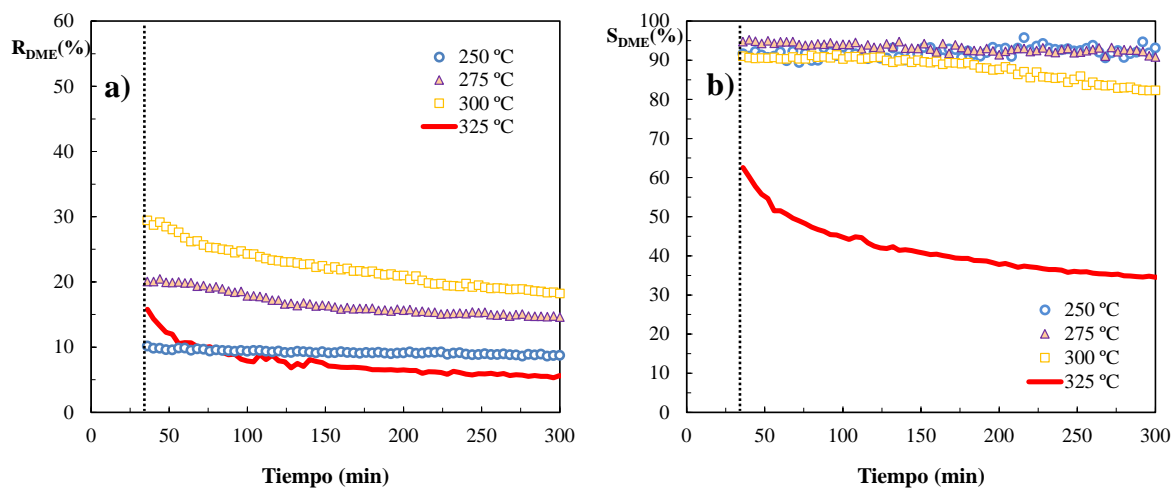
Considerando que 300 °C como temperatura límite para evitar la sinterización del Cu de la función metálica, los resultados de las Figuras (28) y (29) ponen en manifiesto el excelente comportamiento del catalizador, que ofrece valores elevados en el rendimiento y selectividad de DME, especialmente en el intervalo 275-300 °C, intervalo que puede considerarse el adecuado para la obtención de DME desde gas de síntesis, porque por debajo de dicha temperatura la actividad de catalizador es reducida y por encima la reacción está limitada por el correspondiente equilibrio termodinámico y además el catalizador tiene una desactivación irreversible significativa (Ateka, 2014).

Por otro lado, los resultados confirman los estudios previos sobre el mejor comportamiento cinético de este catalizador (con función metálica CuO/ZnO/MnO) respecto a otros con diferente función metálica (CuO/O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuO/ZnO/ZrO<sub>2</sub>) (Ereña y cols., 2008; Sierra y cols., 2010b; Ateka, 2014).

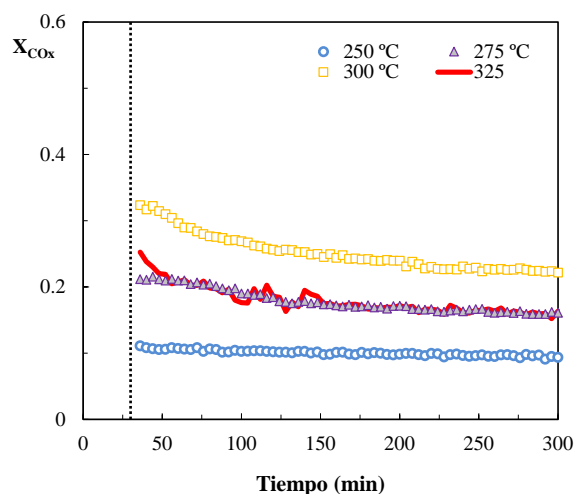
En el intervalo de temperatura estudiado, la desactivación del catalizador tiene como consecuencia la disminución con el tiempo del rendimiento de DME, tal y como se muestra en la Figura (30). La disminución de la actividad del catalizador es consecuencia de la formación de coque sobre la función metálica, bloqueando los centros activos de la síntesis de metanol, tal y como se ha comprobado con un catalizador de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ereña y cols., 2008).

El rendimiento de DME disminuye con el tiempo de forma similar a la disminución de la conversión de CO<sub>x</sub> (Figura 31). Debe señalarse que la desactivación del catalizador afecta a la capacidad de síntesis de metanol, lo que tiene consecuencias sobre las reacciones con mecanismos en paralelo, como la síntesis de metano (metanación) y de hidrocarburos (síntesis FT), que son más lentas que la de síntesis de metanol sobre catalizadores de Cu. Por ende, al desactivarse el catalizador estas reacciones, pasan a adquirir una importancia notable y aumenta la formación de metano e hidrocarburos.

El resultado de que la selectividad de DME se mantiene constante a pesar de que disminuye el rendimiento y de que aumenta el rendimiento de parafinas. Sin embargo, se produce un descenso importante en la selectividad de DME a 325°C por la formación de parafinas, donde su selectividad alcanzaba valores del orden de 24% (Figura 29).



**Figura 30.** Efecto de la temperatura sobre el rendimiento (a) y la conversión (b) de DME. Condiciones de reacción: 30 bar;  $5.02 \text{ g}_{\text{cat}}\text{h} (\text{mol}_C)^{-1}$ ; alimentación,  $\text{CO}+\text{H}_2$ ;  $\text{H}_2/\text{CO}$ , 3.



**Figura 31.** Efecto de la temperatura sobre la conversión. Condiciones de reacción: 30 bar;  $5.02 \text{ g}_{\text{cat}}\text{h} (\text{mol}_C)^{-1}$ ; alimentación,  $\text{CO}+\text{H}_2$ ;  $\text{H}_2/\text{CO}$ , 3.

La tendencia de la evolución con el tiempo de la conversión y del rendimiento de DME indica que gradualmente la desactivación va atenuándose, tendiendo el catalizador a un estado prácticamente estable en el que la formación de coque alcanza un equilibrio con su eliminación (teniendo en cuenta la elevada presión parcial de  $\text{H}_2$ , que obstaculiza la evolución de los precursores del coque, iones metoxi, hacia estructuras condensadas). Asimismo, se observa que a 300 °C y temperaturas superiores, la desactivación es más rápida, poniéndose de manifiesto que 275 °C es una temperatura adecuada para alcanzar una relación equitativa entre actividad y selectividad por un lado y la desactivación por otro.

De igual forma, se debe mencionar que además de que la selectividad de DME es elevada a esta temperatura, el principal subproducto es metanol, siendo el rendimiento de parafinas poco elevado. Este rendimiento de metanol es un problema mínimo en lo relativo a la implantación industrial, puesto que se trata de un producto de utilidad comercial, pudiendo recircularse al

reactor de síntesis de DME, o siendo deshidratado a DME a presión atmosférica en un reactor independiente con una tecnología bien conocida (Sierra y cols., 2013).

Todos los experimentos se realizaron a 30bar, ya que estudios anteriores (Ateka, 2014) señalaron que por encima de esta presión la mejora en los rendimientos de DME y metanol es inferior al 10 %.

## 5. RESUMEN

En este Trabajo Fin de Grado se ha llevado a cabo el estudio de nuevos catalizadores bifuncionales (CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 y CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/SAPO-18) para la obtención de DME a partir de gas de síntesis (proceso STD).

Los catalizadores se han preparado por mezcla física de las funciones metálica y ácida, empleando diferentes configuraciones: prensadas en forma de pastilla, mezcla de ambas funciones con diferente diámetro de partícula y por aglomeración de las funciones por separado. Posteriormente, se han caracterizado las funciones metálica y ácida, así como el catalizador bifuncional obtenido para cuantificar sus propiedades físicas, químicas y estructurales.

Después de seleccionar un catalizador (en lo referente a su promotor y configuración) atendiendo a motivos económicos y de rendimiento y selectividad de DME, se estudió el comportamiento de dicho catalizador ante el efecto de la coalimentación de CO<sub>2</sub> y se determinó la temperatura de operación más adecuada para el proceso global de obtención directa de DME.



## 6. CONCLUSIONES

Como resultado de este trabajo se han obtenido las siguientes conclusiones:

### **Sobre las propiedades de los catalizadores**

Atendiendo a las propiedades físicas de las funciones metálicas preparadas con Zr y Mn como promotores, ambas tienen una superficie específica y volumen de poros similar, y estas propiedades aumentan notablemente en el caso del catalizador bifuncional, donde se utiliza la función ácida sin aglomerante, SAPO-18.

Asimismo, mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X se determinó que ambos catalizadores sintetizados (CZMn y CZZr) muestran un contenido metálico similar al nominal (2/1/1.5), lo que indica una buena precipitación de los promotores y del resto de metales.

La función metálica CZMn presenta una mayor superficie metálica específica que la función CZZr. Por otro lado, se observa que las funciones metálicas obtenidas por empastillado muestran una mayor superficie específica metálica que las aglomeradas.

### **Sobre el comportamiento de los catalizadores y discriminación**

El catalizador de CZZr tiene un mejor comportamiento (mayor rendimiento y selectividad de DME), que el catalizador de CZMn, si bien el aumento del rendimiento obtenido no es lo suficientemente elevado como para obviar el coste económico derivado de los materiales necesarios para sintetizar el catalizador con circonio como promotor.

Además, se comprobó que el rendimiento y la selectividad en ambos casos son substancialmente superiores para el catalizador bifuncional obtenido por prensado de ambas funciones conjuntamente, descartando así en estudios posteriores el uso de catalizadores obtenidos por prensado por separado con diferentes diámetros de partícula de las funciones metálica y ácida, así como de los catalizadores obtenidos por aglomeración de dichas funciones.

Posteriormente, se estudió el efecto de la coalimentación de CO<sub>2</sub> con diferentes relaciones de CO<sub>2</sub>/CO (1/3, 2/3 y 1) empleando un catalizador CZMn, lo que resulta interesante para el secuestro de CO<sub>2</sub> y para la valorización de corrientes reales de gasificación, aunque el rendimiento de DME se ve disminuido. No obstante, a su vez disminuye el rendimiento de parafinas, lo que se traduce en una selectividad de oxigenados (DME+metanol) muy elevada, siendo el metanol también interesante a nivel comercial o bien pudiendo ser deshidratado a DME.

Se ha comprobado que la temperatura adecuada para la síntesis de DME es de 275°C, donde se alcanza el máximo rendimiento de DME con un pequeño rendimiento de parafinas y una reducida desactivación, en la que la actividad tiende a un valor estable.

Quedan fuera del alcance de este trabajo el estudio de otros aspectos que podrían abordarse en un futuro, tal y como se recoge a continuación:

- Estudio del efecto combinado de las variables de operación.

- Análisis del efecto del tiempo espacial sobre los parámetros de reacción (conversión, rendimiento y selectividad a DME y oxigenados).
- Análisis del efecto de coalimentación de agua junto con el gas de síntesis ( $H_2 + CO$ ).
- Determinación del origen de la desactivación del catalizador.
- Estudio de la regenerabilidad del catalizador.

### **Agradecimientos**

Quisiera expresar mi agradecimiento a Ainara Ateka por la ayuda recibida durante la realización de este trabajo, habiéndome enseñado diversas técnicas experimentales y resultando ser un gran apoyo para mi avance académico, así como a sus compañeros por haberme prestado ayuda cuando la he necesitado.

## 7. NOMENCLATURA

|                     |   |
|---------------------|---|
| A                   | Funciones aglomeradas por separado con pseudoboheimita.   |
| B                   | Catalizador bifuncional empastillado.   |
| DME                 | Dimetil éter.   |
| $d_p$               | Diámetro medio de poro, Å.  |
| F, $F_0$            | Caudales molares de CO+CO <sub>2</sub> a la salida y entrada del reactor.   |
| LPG                 | Gases licuados del petróleo.  |
| M                   | Mezcla de funciones con diferente diámetro de partícula empastilladas por separado.   |
| MeOH                | Metanol.  |
| MTG                 | Proceso de transformación de metanol a gasolina.  |
| $n_i$               | Número de átomos de carbono en cada molécula de producto i.   |
| P                   | Presión, mmHg.  |
| PTFE                | Politetrafluoroetileno.   |
| $R_i$               | Rendimiento de cada producto i.   |
| SBET                | Superficie específica BET, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> .   |
| $S_{Cu}$ , $S_{Cu}$ | Superficie metálica específica y referida a la masa total, m <sup>2</sup> gCu <sup>-1</sup> y m <sup>2</sup> g.                 |
| $S_{Cu}$ , $S_{Cu}$ | Superficie metálica específica m <sup>2</sup> gCu <sup>-1</sup> , y superficie metálica total, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> . |
| $S_i$               | Selectividad de cada producto.  |
| STD                 | Proceso de transformación de gas de síntesis a DME.   |
| V                   | Volumen de microporos, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> .  |
| XCO <sub>x</sub>    | Conversión de CO+CO <sub>2</sub> .  |

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- 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 (2005).
- Ahlgreen, S., Baky, A., Bernesson, S., Nordberg, A., Norén, O., Hansson, P. Future fuel supply systems for organic production based on Fischer-Tropsch diesel and DME from on-farm-grown biomass. *Biosystems Engineering*, 145-155 (2008).
- Arcoumanis, C., Outs, T., Visualisation of water droplets during the operation of PEM fuel cells. *Journal of Power sources*, 137-148 (2007).
- 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. *Catalysis Today*, 143, 80-85 (2009).
- Arena, F., Mezzatesta, G., Zafarana, G., Trunfio, G., Frusteri, F., Spadaro, L. How oxide carriers control the catalytic functionality of the Cu-ZnO system in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol. *Catalysis Today*, 39-46 (2013).
- Ateka, A., Innovaciones en el proceso de síntesis de dimetil éter en una etapa con secuestro de CO<sub>2</sub>, Universidad del País Vasco, Tesis Doctoral, Bilbao, (2014).
- Bae, J.W., Potdar, H.S., Kang, S.H., Jun. K.W., Coproduction of methanol and dimethyl ether from biomass-derived syngas on a Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid catalyst of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review, *Energy Fuels*, 19, 2098-2106 (2005).
- 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 14C-labelled reactants. *Appl. Catal.*, 30, 333-338 (1987).
- Dai, W., Kong, W., Wu, G., Li, N., Li, L., Guan, N. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over aluminophosphate and silico-aluminophosphate molecular sieves. *Catal. Commun.*, 12, 535-538 (2011).
- Ereña, J., Conversión de gas de síntesis a gasolina sobre catalizadores bifuncionales. Condiciones de operación y modelado cinético., Universidad del País Vasco, Tesis Doctoral, Bilbao, (1996).
- 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*, 107-08, 467-473 (2005a).
- Ereña, J., Garoña, R., Arandes, J.M., Aguayo, A.T., Bilbao, J., Direct synthesis of dimethyl ether from (H<sub>2</sub>+CO) and (H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>) feeds. Effect of feed composition, *Int. J. Chem. React. Eng.* 3, A44 (2005b).

- 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>/gamma-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., 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).
- 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*, *137*, 327-348 (1996).
- Garoña, R., Síntesis de Dimetiléter en una Etapa. Diseño del Catalizador Bifuncional, Condiciones de Operación y Modelado Cinético, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco, Bilbao (2006).
- Genti, G., Quadrelli, E.A., Perathoner, S., Catalysis for CO<sub>2</sub> conversion: A key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries, *Energy Environ. Sci.*, *6*, 1711-1731 (2013).
- Good, D.A., Francisco, J.S., Atmospheric chemistry of alternative fuels and alternative chlorofluorocarbons, *Chem. Rev.*, *103*, 4999-5023 (2003).
- Hanaoka, T., Liu, Y., Matsunaga, K., Miyazawa, T., Hirata, S., Sakanishi, K. Bench-scale production of liquid fuel from Woody biomass via gasification, 859-865 (2010).
- Hirano, M., Yasutake, T., Kuroda, K. Dimethyl ether synthesis from carbon dioxide by catalytic hydrogenation. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 197-203 (2004).
- Kim, S.D., Baek, S.C., Lee, Y.J., Jun, K.W., Kim, M.J., Yoo, I.S., Effect of gamma-alumina content on catalytic performance of modified ZSM-5 for dehydration of crude methanol to dimethyl ether, *Appl. Catal. A: General*, *309*, 139-143 (2006).
- Liu, I., Cant, N.W., Bramly, J., Barnes, F., Nelson, P., Haynes, B. Formate species in the low-temperature oxidation on DME. *Chemosphere*, 583-589 (2001).
- Marchi, A., Fierro, J.L.G., Satamaria, J., Monzón, A. Dehydrogenation of isopropyl alcohol on a Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst: a study of the activity evolution and reactivation of the catalyst. *Appl. Catalysis A: General*, 375-386 (1996).
- Naik, P., Bui, V., Ryu, T., Miller, J., Zmierzak, W. Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 183-190 (2011).
- Ng, K.L., Chadwick D., Toseland., B.A. Kinetics and modelling of DME synthesis from synthesis gas. *Chemical Engineering Science*, 357-3592 (1999).
- Olah, G.A., Goepfert, 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).

- Peña, M.A., Gomez, J.P., Fierro, J.L.G., New catalytic routes for syngas and hydrogen production, *Appl. Catal. A: General*, 144, 7-57 (1996).
- Semelsberger, T.A., Borup, R.L., Greene, H.L., Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel, *J. Power Sources*, 156, 497-511 (2006).
- Shikada, T., Ohno, Y., Ogawa, T., Ono, M., Mizuguchi, M., Tomura, K., Fujimoto, K. Direct synthesis of DME from synthesis gas. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 515-520 (1998).
- Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Deactivation kinetics for direct dimethyl ether synthesis on a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 481-489 (2010a).
- Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., Deactivation kinetics for direct dimethyl ether synthesis on a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 481-489 (2010a).
- 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 (CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by coke in the direct synthesis of dimethyl ether, *Appl. Catal. B*, 106, 167-173 (2011).
- Sierra, I., Ereña, J., Aguayo, A.T., Ateka, A., Bilbao, J., Kinetic modelling for the dehydration of methanol to dimethyl ether over γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Chem. Eng. Trans.*, 32, 613-618 (2013).
- Sofianos, A., Scurrall, M. Conversion of synthesis gas to DME over bifunctional catalytic systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2372-2378 (1991).
- Song, J., Huang, Z., Qiao, X.Q., Wang, W.L., Performance of a controllable premixed combustion engine fueled with dimethyl ether, *Energy Convers. Manage.*, 45, 2223-2232 (2004).
- Tao, J., Liu, C., Rao, M., Yao, C., Fan, G. A novel synthesis of diesel fuel additives from DME using dielectric barrier discharges. *Fuel Processing Technology*, 143-152 (2001).
- Wang, L., Fang, D., Huang, X., Xhang, S., Qi, Y., Liu, Z., Influence of reaction conditions on methanol synthesis and WGS reaction in the syngas-to-DME process, *J. Natural Gas Chem.*, 15, 38-44 (2006).
- Wang, L., Weller, C., Jones, D., Hanna, M., Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production, *Biomass Bioenergy*, 32, 573-581 (2008).
- Shen, W.J., Jun, K.W., Choi, H.S. & Lee, K.W., Thermodynamic investigation of methanol and dimethyl ether synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 17, 210-216. (2000).