

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN GENERAL.</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. La catálisis: energía y sostenibilidad.</b> .....	<b>2</b>
<b>1.2. Escenario actual y futuro de los sectores         energético y petroquímico.</b> .....	<b>3</b>
<b>1.3. Rutas catalíticas de conversión del gas natural         (CH<sub>4</sub>).</b> .....	<b>5</b>
<b>1.4. Obtención del gas de síntesis.</b> .....	<b>8</b>
<b>1.5. El dimetil éter (DME) como combustible.</b> .....	<b>10</b>
<b>1.6. Uso y demanda actual del DME.</b> .....	<b>16</b>
<b>1.7. Proceso de producción de DME.</b> .....	<b>17</b>
<b>1.7.1. Ruta indirecta.</b> .....	<b>17</b>
1.7.1.1. Síntesis de metanol.....	19
1.7.1.2. Deshidratación de metanol a DME. ....	22
<b>1.7.2. Ruta directa.</b> .....	<b>22</b>
<b>1.8. Catalizadores y fundamentos químicos de la         síntesis de DME a partir de gas de síntesis.</b> .....	<b>27</b>
<b>1.8.1. Síntesis de metanol.</b> .....	<b>27</b>
1.8.1.1. Sistema catalítico para la síntesis de metanol.....	27
1.8.1.2. Mecanismos propuestos para la síntesis de metanol.....	29
<b>1.8.2. Deshidratación de metanol.</b> .....	<b>31</b>
1.8.2.1. Catalizadores empleados en la deshidratación de metanol. ....	31
1.8.2.2. Mecanismos propuestos para la deshidratación de metanol a DME. ....	33
<b>1.8.3. Catalizadores híbridos empleados en la síntesis                 directa de DME y problemática.</b> .....	<b>36</b>

<b>1.9. Estructura y objetivos de la tesis doctoral.....</b>	<b>39</b>
<b>1.10. Referencias. ....</b>	<b>40</b>
<b>2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>47</b>
<b>2.1. Síntesis de materiales y catalizadores .....</b>	<b>48</b>
<b>2.1.1. Reactivos.....</b>	<b>48</b>
<b>2.1.2. Preparación del catalizador de síntesis de metanol.....</b>	<b>48</b>
2.1.2.1. Catalizador de síntesis de metanol optimizado .....	48
2.1.2.2. Catalizador de síntesis de metanol de referencia.....	49
<b>2.1.3. Síntesis y obtención de zeolita.....</b>	<b>50</b>
2.1.3.1. Zeolitas de origen comercial .....	50
2.1.3.2. Síntesis de la zeolita MCM-22 .....	51
2.1.3.3. Síntesis de la zeolita deslaminada ITQ-2 .....	51
2.1.3.4. Síntesis del material ITQ-2 pura sílice .....	52
2.1.3.5. Síntesis de la zeolita IM-5.....	54
2.1.3.6. Síntesis de la zeolita TNU-9.....	55
2.1.3.7. Síntesis de la silicalita 1 .....	56
<b>2.1.4. Tratamientos post-síntesis aplicados a las zeolitas.....</b>	<b>56</b>
<b>2.1.5. Síntesis del soporte silíceo mesoestructurado SBA-15.....</b>	<b>58</b>
<b>2.1.6. Incorporación del sistema Cu/Zn en la matriz SBA-15.....</b>	<b>59</b>
<b>2.1.7. Preparación de los catalizadores híbridos.....</b>	<b>60</b>
<b>2.2. Técnicas experimentales de caracterización físico-química.....</b>	<b>63</b>

<b>2.2.1.</b>	<i>Análisis químico por plasma de acoplamiento inductivo acoplado a espectroscopio de emisión (ICP-OES)</i> .....	63
<b>2.2.2.</b>	<i>Análisis elemental (EA)</i> .....	64
<b>2.2.3.</b>	<i>Difracción de rayos X en polvo (XRD)</i> .....	64
<b>2.2.4.</b>	<i>Fisisorción de nitrógeno</i> .....	67
<b>2.2.5.</b>	<i>Microscopia electrónica</i> .....	68
2.2.5.1.	Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	68
2.2.5.2.	Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).....	69
2.2.5.3.	Microscopia electrónica de transmisión (HR-TEM).....	69
2.2.5.4.	Microscopia electrónica de barrido y transmisión con campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF-STEM).....	70
<b>2.2.6.</b>	<i>Reducción con H<sub>2</sub> a temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR)</i> .....	71
<b>2.2.7.</b>	<i>Desorción a temperatura programada de NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-TPD)</i> .....	72
<b>2.2.8.</b>	<i>Oxidación a temperatura programada monitorizada por espectrometría de masas (TPO-MS)</i> .....	73
<b>2.2.9.</b>	<i>Determinación de la superficie metálica de Cu<sup>0</sup> (N<sub>2</sub>O-RFC)</i> .....	74
<b>2.2.10.</b>	<i>Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de <sup>27</sup>Al (<sup>27</sup>Al MAS NMR)</i> .....	75
<b>2.2.11.</b>	<i>Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR)</i> .....	76

2.2.12. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	77
2.2.13. Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	78
2.2.13.1. Espectroscopia infrarroja de transmisión con adsorción de piridina (FTIR-Pyr).....	78
2.2.13.2. Espectroscopia infra-roja de transmisión con adsorción de di- <i>tert</i> -butil-piridina (FTIR- DTBPy).....	79
2.2.14. Cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS).....	80
<b>2.3. Ensayos catalíticos.....</b>	<b>81</b>
2.3.1. <i>Sistemas de reacción</i> .....	81
2.3.1.1. Sistema de reacción para los ensayos de síntesis de metanol y síntesis directa de DME.....	81
2.3.1.2. Sistema de reacción para los ensayos de deshidratación de metanol.....	84
2.3.2. <i>Procedimiento experimental de los ensayos             catalíticos</i> .....	86
2.3.2.1. Experimentos de síntesis de metanol y síntesis directa de DME.....	86
2.3.2.2. Experimentos de deshidratación de metanol.....	93
<b>2.4. Referencias.....</b>	<b>94</b>

<b>3. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN EN CATALIZADORES HÍBRIDOS CZA/ZEOLITA.....</b>	<b>97</b>
<b>3.1. Introducción.....</b>	<b>98</b>
<b>3.2. Resultados y discusión.....</b>	<b>102</b>
3.2.1. <i>Caracterización de los materiales</i> .....	102
3.2.1.1. Componente de síntesis de metanol CZA.....	102

3.2.1.2.	Catalizadores híbridos.....	104
<b>3.2.2.</b>	<b>Resultados catalíticos.....</b>	<b>118</b>
3.2.2.1.	Actividad de los híbridos en la síntesis de metanol.....	118
3.2.2.2.	Actividad de los híbridos en la deshidratación de metanol.....	125
<b>3.3.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>129</b>
<b>3.4.</b>	<b>Referencias.....</b>	<b>132</b>
<b>4.</b>	<b>INFLUENCIA DE LA ACIDEZ DE LA ZEOLITA ZSM-5 EN CATALIZADORES HÍBRIDOS CZA/ZEOLITA.....</b>	<b>135</b>
<b>4.1.</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>136</b>
<b>4.2.</b>	<b>Resultados y discusión.....</b>	<b>140</b>
<b>4.2.1.</b>	<i>Caracterización de los materiales.....</i>	<i>140</i>
4.2.1.1.	Componente de síntesis de metanol CZA.....	140
4.2.1.2.	Componente de deshidratación de metanol (zeolitas ZSM-5).....	140
<b>4.2.2.</b>	<i>Experimentos catalíticos.....</i>	<i>151</i>
4.2.2.1.	Influencia de la acidez de la zeolita ZSM-5 en su actividad para deshidratar metanol.....	151
4.2.2.2.	Ensayos de síntesis directa de DME controlados por la etapa de síntesis de metanol.....	155
<b>4.3.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>163</b>
<b>4.4.</b>	<b>Referencias.....</b>	<b>164</b>

<b>5. IMPACTO DE LA ESTRUCTURA ZEOLÍTICA EN CATALIZADORES CZA/ZEOLITA.....</b>	<b>167</b>
<b>5.1. Introducción.....</b>	<b>168</b>
<b>5.2. Resultados y discusión.....</b>	<b>171</b>
<b>5.2.1. Caracterización de los materiales.....</b>	<b>171</b>
5.2.1.1. Componente de síntesis de metanol CuZnOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CZA).....	171
5.2.1.2. Propiedades físico-químicas de las zeolitas .....	171
<b>5.2.2. Experimentos catalíticos .....</b>	<b>185</b>
5.2.2.1. Comportamiento catalítico de las zeolitas en la reacción de deshidratación de metanol.....	185
5.2.2.2. Ensayos de síntesis directa de DME con híbridos CZA/zeolita.....	194
<b>5.3. Conclusiones.....</b>	<b>201</b>
<b>5.4. Referencias.....</b>	<b>202</b>
<b>6. INFLUENCIA DE LAS ESPECIES DE AL SUPERFICIALES DE LA ZEOLITA EN LA ESTABILIDAD DE LOS HÍBRIDOS CZA/ZEOLITA.....</b>	<b>207</b>
<b>6.1. Introducción.....</b>	<b>208</b>
<b>6.2. Resultados y discusión.....</b>	<b>210</b>
<b>6.2.1. Propiedades físico-químicas de las zeolitas.....</b>	<b>210</b>
<b>6.2.2. Propiedades físico químicas del catalizador de                 síntesis de metanol CZA y de los catalizadores                 híbridos CZA/ITQ-2.....</b>	<b>219</b>
<b>6.2.3. Resultados catalíticos.....</b>	<b>224</b>
6.2.3.1. Ensayos de deshidratación de metanol.....	224
6.2.3.2. Ensayos de síntesis directa de DME.....	225

<b>6.3. Conclusiones.....</b>	<b>235</b>
<b>6.4. Referencias .....</b>	<b>237</b>
<b>7. NUEVOS SISTEMAS CATALÍTICOS PARA LA</b>	
<b>SÍNTESIS DIRECTA DE DME.....</b>	<b>239</b>
<b>7.1. Introducción .....</b>	<b>240</b>
<b>7.2. Resultados y discusión.....</b>	<b>243</b>
<b>7.2.1. Caracterización de los materiales.....</b>	<b>243</b>
7.2.1.1. Componente de síntesis de metanol de referencia CZAref. ....	243
7.2.1.2. Composición química y propiedades texturales de los catalizadores CuZn/SBA-15.....	246
7.2.1.3. Propiedades de las fases metálicas de los catalizadores CuZn/SBA-15 calcinados y reducidos con H <sub>2</sub> . ....	251
7.2.1.4. Resumen de los resultados de caracterización.....	264
<b>7.2.2. Ensayos de síntesis de metanol.....</b>	<b>266</b>
<b>7.2.3. Ensayos de síntesis directa de DME con el</b> <b>sistema CuZn<sub>2</sub>/S15 + HZSM-5.....</b>	<b>271</b>
<b>7.3. Conclusiones.....</b>	<b>279</b>
<b>7.4. Referencias.....</b>	<b>280</b>
<b>CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>285</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>291</b>
<b>Anexo 1. Figuras.....</b>	<b>292</b>
<b>Anexo 2. Tablas.....</b>	<b>297</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>301</b>
<b>RESUM .....</b>	<b>302</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>303</b>