

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)



DESARROLLO DE  
CATALIZADORES HÍBRIDOS  
Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zeolita PARA EL  
PROCESO DE SÍNTESIS  
DIRECTA DE DME

TESIS DOCTORAL

Autor: ANDRÉS GARCÍA TRENCO

Director: AGUSTÍN MARTÍNEZ FELIU

Valencia, 2013



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar me gustaría expresar mis agradecimientos a todas las personas que han hecho posible esta tesis doctoral. Entre ellos al director Agustín Martínez por permitirme la realización de la misma en el Instituto de Tecnología Química, así como por los conocimientos y actitudes transmitidas. A continuación me gustaría mostrar mis agradecimientos a los amigos/as y compañeros/as de Reacción, el Palomar, Síntesis, Primera planta, Caracterización y Máster, con los que he compartido inolvidables momentos dentro y fuera del ambiente de trabajo durante estos años. En especial a Raúl, Manu y Pedro por su amistad y por las incontables horas de sabiduría (científica y no tan científica) vivida. A Tere, Belén y Amada por realizar a la perfección esas arduas tareas que les encomendé desde el Cubo. A Esther y Aroa por darme esa calma necesaria para lidiar con el reactor de la “esquinita”. A Eva, Karla y Francesca por esos momentos durante “el café”. A Amparo y Maribel por su inagotable paciencia conmigo y mis muestras. También resulta imprescindible agradecer al ITQ Fútbol Team esos partidos y pachangas de desconexión, diversión y triunfos. Finalmente, a mis padres, hermana y hermano por estar siempre ahí.



*Para mis padres Emilio y Chelo con todo el cariño por su  
inagotable e incondicional dedicación.*



# 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 dimetiléter (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>Cromatografía frontal reactiva con N<sub>2</sub>O (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>



# ***1. INTRODUCCIÓN GENERAL***



### **1.1. La catálisis: energía y sostenibilidad.**

La catálisis, se define como un proceso en el cual la velocidad de una reacción química es acelerada por medio de una sustancia que no se consume en la misma, a la cual se le llama catalizador. En otros términos, el catalizador produce la reacción química por un camino alternativo que posee una energía de activación inferior a la de la ruta convencional no mediada por el mismo, confiriendo una mayor velocidad hacia el producto de reacción.

El concepto de catalizador fue definido por primera vez en el año 1835 por J.J. Berzelius [1], aunque es conocido que mucho tiempo atrás ya se empleaban reacciones catalíticas como por ejemplo la fermentación del vino fechada hacia el año 5000 a.C., o la hidrólisis de grasas animales para la producción de jabón mediante cenizas de madera (ricas en óxido de potasio) durante la edad media. A partir del siglo XIX, la catálisis comienza a adquirir una mayor relevancia principalmente debido a su uso en la obtención de productos químicos tanto de base (amoníaco, ácido sulfúrico, metanol, etc...) como especializados (química fina). No obstante, no es hasta el siglo XX cuando los procesos catalíticos adquieren su mayor esplendor, gracias a su papel preponderante en el procesamiento y la obtención de combustibles derivados del petróleo [2], marcando una era que ha impactado drásticamente la sociedad del siglo XX y XXI. De hecho, el 90% de los procesos de transformación química del petróleo son catalíticos.

En términos generales, en la actualidad se estima que el 90% de todos los productos químicos producidos comercialmente involucran catalizadores en alguna etapa de su proceso de fabricación, generando alrededor 900.000 millones de dólares en productos a nivel mundial [3].

Una de las grandes ventajas que exhibe la implantación de catalizadores en la obtención de productos químicos reside en la mayor eficiencia y selectividad que confiere a los procesos de producción, dando lugar a un notable ahorro energético y a la reducción de los subproductos generados. Como es bien conocido, estos factores son actualmente de vital importancia para alcanzar un modelo de desarrollo sostenible en el que se fundamentará la química en un futuro a corto plazo. Por otra parte, el hecho de que las reservas de crudo sean agotables, manifiestan claramente que será necesaria una transición a una nueva era post-petróleo en la cual la catálisis será imprescindible para la obtención eficiente y sostenible de combustibles a partir de fuentes materiales alternativas al petróleo, así como de productos químicos de base.

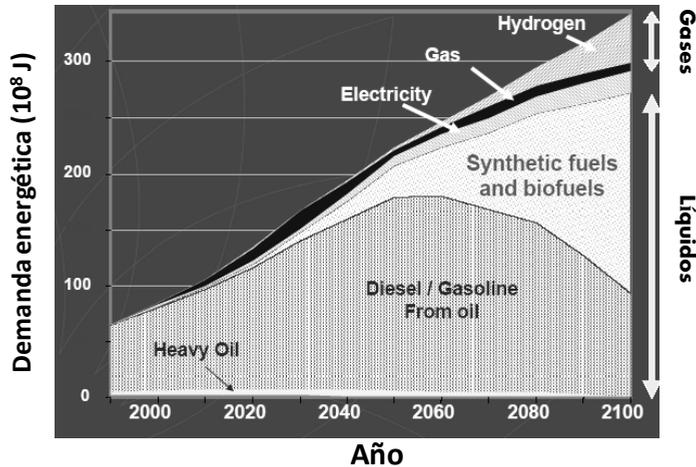
## **1.2. Escenario actual y futuro de los sectores energético y petroquímico.**

Desde el comienzo de la humanidad, el desarrollo de la sociedad ha estado estrechamente ligado al consumo de energía. Para la obtención de la misma inicialmente se empleó la combustión de la madera, seguidamente el carbón, y en la actualidad el petróleo. De hecho, la mayor parte de la energía empleada en la actualidad proviene de las diversas fracciones del petróleo.

Las actuales predicciones de la Agencia Internacional para la Energía (International Energy Agency) estiman que el consumo mundial de energía se duplicará entre 2004 y 2030, principalmente debido a una mayor demanda energética de países en vías de desarrollo como India y China, así como debido a un notable incremento en la población mundial. De hecho, se prevé que la población mundial pasará de 6200 millones de habitantes en el año 2000 hasta 8000-10000 millones de habitantes para el

año 2050. Si se asume que la mayor parte de esta demanda energética provendrá de recursos fósiles [4,5,6], se puede estimar que el consumo mundial de petróleo se incrementará de 80 millones de barriles por día en el año 2003 hasta unos 118 millones de barriles diarios en 2030.

Tal y como se observa en la predicción mostrada en la Figura 1.1, el progresivo agotamiento de los yacimientos petrolíferos requerirá de un papel cada vez más preponderante de combustibles que deberán ser obtenidos mediante fuentes alternativas al petróleo. De acuerdo a estas previsiones, los combustibles sintéticos derivados de fuentes materiales abundantes, como el gas natural, carbón, y renovables como la biomasa, incrementarán drásticamente su contribución para satisfacer la demanda energética mundial hasta finales del siglo XXI.



**Figura 1.1.** Previsión de la demanda de combustibles gaseosos y líquidos, durante el presente siglo. Fuente: International Energy Agency ([www.iea.org](http://www.iea.org)).

Actualmente, considerando las posibles fuentes de recursos alternativas al petróleo, el gas natural resulta la opción más atractiva, ya que durante los últimos años se han descubierto numerosos yacimientos

que han aumentado drásticamente sus reservas. De acuerdo a un informe publicado por Chew en 2003 [7], las reservas probadas de gas natural en forma de depósitos convencionales son de  $176 \text{ Tm}^3$ , mientras que las potenciales se estiman en unos  $368 \text{ Tm}^3$ . No obstante, las reservas mundiales de gas natural se incrementan notablemente cuando se consideran otro tipo de yacimientos no convencionales como los asociados al carbón (hasta  $260 \text{ Tm}^3$ ) y, principalmente, aquellos en forma de hidratos (clathratos) sólidos [8] existentes en algunos sedimentos submarinos, que se estiman en unas  $20000 \text{ Tm}^3$ , aunque para este último caso todavía no existen tecnologías de extracción viables.

Otra de las ventajas más remarcables que presenta el uso del gas natural (70-90% contenido en  $\text{CH}_4$ ) como alternativa al petróleo respecto a otros combustibles fósiles como el carbón, está asociada a aspectos medioambientales. Su baja relación C/H resulta en un menor contenido en heteroátomos (O, N, S), y por lo tanto, la combustión de los combustibles derivados del mismo dan lugar a una reducción en las emisiones de gases altamente contaminantes. Como es bien conocido, uno de los mayores retos a los que se enfrenta actualmente la sociedad es el logro de un desarrollo sostenible, por lo que los combustibles empleados en el futuro deben paliar en el mayor grado posible su impacto medioambiental, garantizando a su vez la seguridad y el suministro energético de las futuras generaciones. Por ello, el gas natural se muestra como una de las opciones más viables.

### **1.3. Rutas catalíticas de conversión del gas natural ( $\text{CH}_4$ ).**

El  $\text{CH}_4$  puede ser empleado como unidad estructural para la obtención de productos de interés industrial con un mayor contenido en carbono. A estos procesos se les llama “rutas catalíticas de conversión de

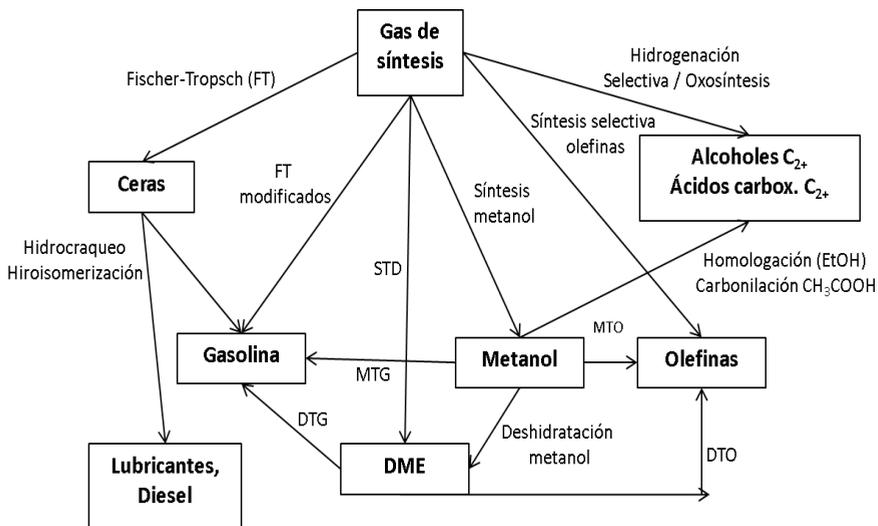
gas natural o CH<sub>4</sub>”. Las rutas de conversión del gas natural o CH<sub>4</sub> se dividen en dos grandes grupos: las rutas de conversión directa y las de conversión indirecta [9].

Dentro de las rutas catalíticas directas de conversión de CH<sub>4</sub> se han investigado diversos procesos como por ejemplo la oxidación parcial de CH<sub>4</sub> a metanol [10] y formaldehído [11], o el acoplamiento oxidativo de metano a etileno [12]. No obstante, la tecnología disponible en la actualidad para llevar a cabo estos procesos no permite su implantación a gran escala [13,14], principalmente debido a que éstos presentan limitaciones de tipo termodinámico derivados de la elevada estabilidad de la molécula de CH<sub>4</sub> ( $\Delta H_f^0 = -75$  kJ/mol C), la cual requiere severas condiciones de operación para su activación. Estos impedimentos limitan los rendimientos por paso y penalizan la selectividad catalítica cuando se trabaja a elevados niveles de conversión [14]. Por ello, desde el punto de vista industrial ninguna de estas vías de aprovechamiento del gas natural resulta viable.

Las rutas de conversión indirecta del CH<sub>4</sub> se fundamentan en la conversión inicial del metano a gas de síntesis (usualmente abreviado como *syngas* en inglés), siendo éste transformado posteriormente en diversos productos. Estas rutas indirectas resultan mucho más eficientes, por lo que existen numerosos procesos industriales basados en ellas, tal y como muestra la Figura 1.2.

El gas de síntesis se puede definir como una mezcla gaseosa constituida principalmente por CO e H<sub>2</sub> en una relación molar H<sub>2</sub>/CO=0.5-3, aunque puede contener también CO<sub>2</sub> (<10%). La transformación del CH<sub>4</sub> en una unidad estructural más reactiva como el monóxido de carbono, da lugar a una gran variedad de rutas catalíticas que permiten

convertir el gas natural a través del gas de síntesis, en productos químicos de base como alcoholes, ácidos carboxílicos u olefinas de cadena corta, así como en combustibles en el rango de la gasolina, el queroseno, el diesel u otros de carácter más novedoso como el dimetiléter (típicamente abreviado como DME). A su vez, el gas de síntesis presenta ventajas en términos de descontaminación con respecto a otras fuentes de carbono como el petróleo, lo que da lugar a productos con un menor impacto medioambiental. Por ejemplo, en el caso del azufre, cuya legislación es muy restrictiva en la actualidad, el gas de síntesis suele contener entre 100 y  $3 \cdot 10^4$  ppm en función de la materia prima y la tecnología empleadas para su obtención [15]. No obstante, incluso el azufre existente en el mismo puede ser separado por vías directas como la absorción (típicamente en forma de  $H_2S$  y  $COS$ ), lo que facilita significativamente la purificación del gas de síntesis.



**Figura 1.2.** Rutas indirectas de conversión de  $CH_4$  a través de gas de síntesis [16].

#### 1.4. Obtención del gas de síntesis.

Una de las principales ventajas que presenta el uso del gas de síntesis para producir combustibles sintéticos, es la posibilidad de obtenerlo a partir de diferentes fuentes de recursos como el carbón, biomasa, asfaltos o naftas y gas natural (metano), lo que le da una mayor flexibilidad en función de la disponibilidad del recurso en una región específica, así como de los requerimientos del mercado.

La obtención de gas de síntesis por gasificación de carbón es un proceso que data de los años 1850, durante los cuales se comenzaron a emplear los gases derivados del carbón para la obtención de energía. Posteriormente, tras el descubrimiento de las rutas catalíticas para la conversión directa de gas de síntesis en hidrocarburos líquidos, procesos conocidos como *Coal-to-liquids* (CTL), el carbón fue la primera fuente de recursos que se empleó en la obtención de combustibles sintéticos a gran escala [17]. La gasificación de carbón resulta en un gas de síntesis con una relación  $H_2/CO$  en torno a 0.8.

El gas de síntesis obtenido a través de la gasificación de biomasa suele contener  $CH_4$  (hasta un 12%), por lo que requiere una etapa de reformado posterior [18]. En este caso, el coste de los gasificadores, las unidades de purificación y acondicionamiento del gas de síntesis comprenden en torno a un 75% del coste total de la instalación, por lo que se requiere que la etapa de conversión del gas de síntesis al producto de interés posea una elevada eficiencia para otorgar viabilidad al proceso [19,20,21]. El gas de síntesis obtenido por gasificación de biomasa con reformado posterior del  $CH_4$  producido, presenta una relación  $H_2/CO$  entorno a 1-1.5 si se emplea aire como agente oxidante, y de 1.5-2 si se emplea oxígeno.

El reformado de materias primas de carácter más hidrogenado como asfaltos o naftas resulta en bajas relaciones molares  $H_2/CO$  de aprox. 0.9-1 [22]. No obstante, si el proceso de conversión del gas de síntesis lo requiere, la relación  $H_2/CO$  puede incrementarse a través de la reacción catalítica de desplazamiento de gas de agua (*water gas shift reaction* o WGSR), de acuerdo a la Ec. 1.1 [23].



Finalmente, el metano puede convertirse en gas de síntesis mediante reformado con vapor de agua, reformado seco (empleando  $CO_2$ ) u oxidación parcial con aire [24]. El reformado con vapor de  $H_2O$  es el proceso más extendido y se ha empleado a escala industrial desde los años 1930 (Ec. 1.2).



Este proceso es extremadamente endotérmico, y constituye el principal sumidero energético de los procesos de generación y conversión de gas de síntesis. Sin embargo, la combinación del reformado con vapor con la oxidación parcial, que es exotérmica, ha dado lugar a un proceso híbrido denominado comúnmente reformado autotérmico (Ec. 1.2-1.3), que reduce sustancialmente los requerimientos energéticos de la generación del gas de síntesis.



Usualmente, en los procesos de oxidación parcial y reformado autotérmico se emplea  $O_2$  en lugar de aire, ya que el  $N_2$  actúa como diluyente del gas de síntesis obligando a trabajar a una presión más elevada en el reactor. Por el contrario, el empleo de  $O_2$  en lugar de aire requiere de una planta auxiliar de fraccionamiento que eleva

sustancialmente los costes de instalación y operación de la planta. El reformado de gas natural con vapor resulta en un gas de síntesis de relación  $H_2/CO$  típicamente superior a 2.5, mientras que el reformado autotérmico da lugar a una relación  $H_2/CO$  de alrededor de 2 [25].

Los procesos de conversión de metano de manera indirecta a través de gas de síntesis son los que reciben una mayor atención en la actualidad, por lo que presentan un nivel de desarrollo más elevado. El motivo del empleo de metano como fuente de carbono para la obtención del gas de síntesis se debe principalmente al gran potencial de las reservas de gas natural existentes a nivel mundial, tal y como se comentó en el apartado 1.2. No obstante, se debe tener en consideración que estos yacimientos de gas natural están localizados a grandes distancias de las regiones del planeta de mayor demanda energética, por lo que para que su explotación sea económicamente viable es necesaria su conversión *in situ* en productos fácilmente licuables o líquidos transportables [26,27].

Entre los posibles combustibles sintéticos derivados del gas de síntesis (diesel, gasolina, metanol, olefinas, DME, etc...), el DME muestra unas propiedades físico-químicas y de combustión que han dado lugar a que durante la última década sea considerado como uno de los combustibles sintéticos con mayor potencial para sustituir en este siglo XXI a los actuales combustibles derivados del petróleo [28].

### **1.5. El dimetiléter (DME) como combustible.**

El DME, también conocido como metoximetano, es el éter más simple, cuya fórmula química es  $CH_3OCH_3$ . Éste es un gas incoloro, químicamente estable, con un punto de ebullición de  $-25,1$  °C a presión atmosférica, y debido a que su presión de vapor es de 6.1 bar a 25 °C, el

DME es un gas que resulta fácilmente licuable. También cabe añadir que el DME licuado es un líquido incoloro cuya viscosidad es tan baja como la de la fracción licuada del petróleo (*liquefied petrol gas*, LPG). En la Tabla 1.1 se recogen algunas de las propiedades físico-químicas más representativas del DME.

**Tabla 1.1.** *Propiedades físico-químicas del DME.*

Propiedad	DME
Peso Molecular (g/mol)	46
Contenido en oxígeno (%peso)	34.8
Viscosidad (kg/m·s)	0.125
Presión crítica (atm)	52
Temperatura crítica (°C)	127
Temperatura de ignición (°C)	235
Límite de explosividad (%vol air)	3.4-17

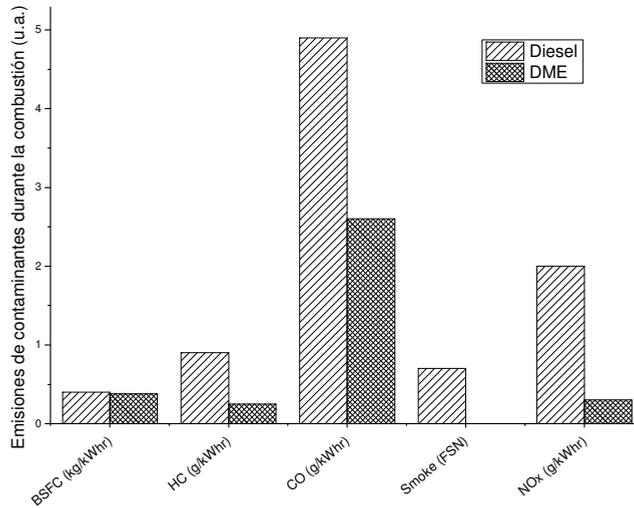
El DME consiste en un compuesto orgánico volátil (COV), pero a diferencia de la gran mayoría de este tipo de compuestos, éste no es cancerígeno, teratogénico, mutagénico ni tóxico [28]. El tiempo de vida del DME en la troposfera y su potencial de calentamiento global han sido modelados por Good y col. [29,30]. Los resultados obtenidos fueron de un tiempo de vida media en la troposfera de 5.1 días, siendo su potencial de calentamiento global de 1.2 (horizonte tiempo 20 años), 0.3 (horizonte tiempo 100 años) y 0.1 (horizonte tiempo 500 años), tal y como se muestra en la Tabla 1.2. Como se puede ver en ésta, los valores del potencial de calentamiento son relativos a la molécula de CO<sub>2</sub>. También es destacable que el potencial de calentamiento del DME es muy inferior al obtenido para el CH<sub>4</sub> o el N<sub>2</sub>O, por lo que en base a estos resultados, se

infiere que el DME tiene un impacto sobre el calentamiento global muy reducido.

**Tabla 1.2.** *Potencial de calentamiento global de diferentes compuestos. Datos adaptados de la ref. (28).*

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

Por otro lado, a mediados de 1990 el DME empezó a considerarse como un combustible potencial sustitutivo del diesel convencional [31,32], debido a su elevado índice de cetano (IC= 55-60) respecto al del diesel de refinería (IC= 45-50). Además, otra de las ventajas que ofrece el DME frente al diesel convencional es la disminución en las emisiones de óxidos de nitrógeno, hidrocarburos, monóxido de carbono y hollín tras su combustión [33], tal y como se observa en la Figura 1.3. Esto se debe a la elevada pureza con la que puede ser sintetizado. Como es bien conocido, un bajo impacto ambiental es uno de los aspectos clave que deberán poseer los combustibles del siglo XXI, aspecto que el empleo de DME como combustible resolvería satisfactoriamente.



**Figura 1.3.** Comparación de las emisiones empleando diesel convencional y DME como combustible. Datos adaptados de la referencia (33).

También cabe notar que la eficiencia energética del DME derivada de su combustión es muy similar a la del diesel, tal y como indican los valores del *brake specific fuel consumption* (BSFC) mostrados en la Figura 1.3, el cual se define como la masa de combustible consumida por unidad de energía producida. No obstante, a la hora de evaluar la viabilidad de un combustible alternativo a los actuales derivados del petróleo, no sólo se debe considerar la eficiencia energética derivada de su combustión, sino que debe tenerse en cuenta la eficiencia global resultante del consumo energético de todas las etapas involucradas desde la producción del mismo a partir del recurso del cual proceden (gas natural, biomasa, o carbón), hasta su uso final como combustible para el transporte. Se suele considerar la eficiencia energética para el transporte ya que se estima que en la actualidad aproximadamente un 66% del petróleo total consumido se destina a este sector. Esta evaluación de la eficacia también se le conoce como *well-to-wheel* [28]. De este modo, en

un estudio publicado recientemente [28,34] en el cual se evalúa la eficiencia energética global de posibles combustibles alternativos a los derivados del petróleo, tales como el hidrógeno, gas natural comprimido (*liquified natural gas*, LNG), metanol, etanol, DME, diesel y nafta (estos dos últimos procedentes de la síntesis de Fischer-Tropsch), se concluye que tras el LNG, el DME posee la mayor eficiencia energética cuando se considera que la combustión del mismo transcurre a través de motores con tecnologías convencionales (ignición por chispa o por compresión), motores híbridos y cuando éste se consume en pilas de combustibles.

Por otro lado, considerando la combustión de los citados combustibles alternativos al petróleo en motores convencionales, en éste estudio también se concluye que el DME da lugar a una menor emisión de gases de efecto invernadero, sin considerar el  $H_2$  cuyas emisiones son nulas (su combustión produce  $H_2O$ ).

Otra de las notables ventajas que presenta el DME frente a otros combustibles alternativos al petróleo se fundamenta en el hecho de poseer unas propiedades físico-químicas similares a la fracción de gas licuado del petróleo (LPG), fracción constituida principalmente por propano y butano. Esto supone el poder emplear las infraestructuras ya existentes tanto terrestres como marítimas para su almacenamiento y distribución sin apenas realizar modificaciones [28].

El hecho de que un nuevo combustible no disponga de las infraestructuras necesarias para la implantación del mismo, como por ejemplo en el caso del  $H_2$ , requiere de grandes inversiones de capital y tiempo para la construcción de las mismas. Por ejemplo, se ha estimado que el capital requerido (plantas de producción e infraestructuras) para el empleo de  $H_2$  como combustible es de 18000 millones de dólares (US\$),

siendo el de DME 4000 millones US\$, metanol 4000 millones US\$ y etanol 5000 millones US\$ [35]. Por tanto, además de que el capital necesario para la construcción de infraestructuras para el DME es relativamente inferior a la de otros combustibles como el H<sub>2</sub> o el etanol, gran parte de esta inversión sería reducida mediante el empleo de las infraestructuras existentes para la fracción LPG, lo que es un aspecto de gran relevancia a favor del DME respecto a otros combustibles.

Por último, cabe añadir que además del potencial del DME como combustible alternativo a los convencionales, también es posible su empleo en pilas de combustible [28]. Actualmente, el funcionamiento y rendimiento de las pilas de combustible basadas en DME es muy similar a las que emplean metanol (*direct methanol fuel cells*, DMFCs), aunque entre las ventajas frente al metanol se destaca la existencia de infraestructuras para su transporte y suministro, así como su menor toxicidad. Por otra parte, cabe remarcar que el rendimiento de las pilas basadas en DME es entre un 50-75% inferior al obtenido en las pilas de H<sub>2</sub> (*Proton exchange membrane fuel cell*, PEMFC), aunque como ventajas frente a éstas se destaca la paliación de los problemas asociados a la peligrosidad y el transporte del H<sub>2</sub> 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 [36]. Para ello, el DME es reformado mediante una etapa catalítica previa dando lugar a H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. De éste modo, es posible solventar los problemas asociados a la peligrosidad y transporte del H<sub>2</sub> comentados anteriormente, dando lugar a los elevados rendimientos obtenidos en las pilas de H<sub>2</sub>.

En resumen, el DME como combustible sintético alternativo a los derivados del petróleo exhibe una baja toxicidad por sí mismo, así como un bajo impacto ambiental en las emisiones de gases contaminantes tras

su combustión. Por otro lado, el DME presenta una elevada eficiencia energética respecto a otros posibles combustibles alternativos, además de unas propiedades físico-químicas que dan lugar a que sea posible emplear las infraestructuras existentes de la fracción LPG reduciendo los elevados capitales necesarios para la construcción de las mismas. Por tanto, todas estas ventajas lo convierten en uno de los mejores candidatos para satisfacer la demanda energética que el petróleo, debido a su agotamiento, será incapaz de satisfacer durante este siglo.

### **1.6. Uso y demanda actual del DME.**

Desde los años 1960, el DME ha sido empleado principalmente como propulsor de aerosoles sustituyendo a los clorofluorocarbonos (CFC), debido al daño que estos causaban sobre la capa de ozono. Por otro lado, el DME también es y ha sido empleado como intermedio para producir dimetil sulfato, metil acetato y olefinas ligeras [37,38]. No obstante, se ha estimado que en la actualidad el 65% del DME producido a nivel mundial se consume como combustible doméstico, siendo mezclado con la fracción LPG hasta un contenido de un 20% DME/LPG [39]. Este uso del DME tiene lugar en Asia, mayoritariamente en China.

La demanda mundial de DME en el año 2011 se estimó en torno a 3 millones de toneladas métricas por año (ton/año). No obstante, la elevada tasa de incremento anual de la misma predice que para el año 2015 ésta adquirirá un valor de 7 millones de ton/año [40]. Como consecuencia, el número de plantas de producción de DME así como el número de proyectos relacionados con la producción del mismo se ha visto drásticamente incrementado en la última década, existiendo actualmente un número de plantas que poseen una capacidad total de producción de DME de aproximadamente 10-12 millones de ton/año [40]. De este

volumen de producción, únicamente China en el año 2008 tenía una capacidad total de producción de DME de 5.8 millones ton/año. En la Tabla 1.3 se muestran algunas de las plantas existentes de producción de DME, así como en construcción. Entre ellas se destaca la planta localizada en Bandar Assaluye (Irán), que actualmente posee la mayor capacidad de producción de DME (800000 ton/año). Ésta fue construida por la compañía Zagros Petrochemical empleando una tecnología suministrada por la compañía Haldor Topsøe.

*Tabla 1.3. Plantas de producción de DME operativas o en proyecto.*

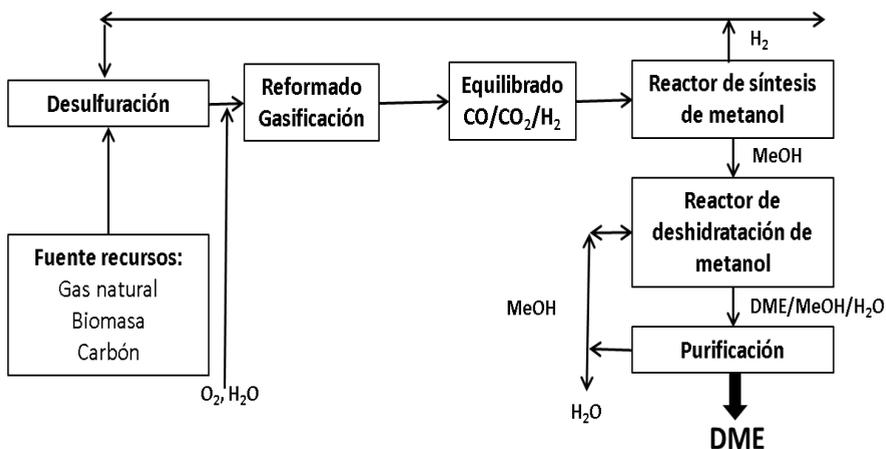
<b>Compañía</b>	<b>Localización</b>	<b>Producción (ton/año)</b>	<b>Fecha de inauguración (propuesta)</b>
Toyo	Sichuan (China)	110000	2003
JFE	Kushiro (Japón)	36000	2002
Zagros Petrochemical	Bandar Assaluye (Irán)	800000	2006
KOGAS	Arabia Saudi	300000	(2013)
German Ferrostaal	Papua (Indonesia)	200000	(2016)

## **1.7. Proceso de producción de DME.**

### **1.7.1. Ruta indirecta.**

Hasta la fecha, el DME es producido mediante una ruta indirecta partiendo de gas de síntesis (CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Esta vía indirecta consta de dos etapas catalíticas independientes. La primera de ellas comprende la

síntesis de metanol, y la segunda la posterior deshidratación del metanol para dar lugar a DME. En la Figura 1.4 se muestra un diagrama de flujo simplificado de las etapas comúnmente involucradas en la producción de DME a partir de una fuente de recursos (gas natural, biomasa, carbón) mediante la vía indirecta.



**Figura 1.4.** Diagrama de flujo de la producción de DME mediante la ruta indirecta.

Actualmente, las principales compañías o entidades que poseen la tecnología para la producción de DME mediante este proceso basado en dos etapas (ruta indirecta) son: *Haldor Topsøe*, *Linde/Lurgi*, *Mitsubishi Gas Chemical Company*, *Toyo Engineering Corporation*, *Uhde*, *China Southwestern Research Institute of Chemical Industry* y *China Energy (Jiutai Group)*.

A continuación se describirá de forma más detallada las dos etapas involucradas en la ruta indirecta de producción de DME, es decir, la síntesis de metanol y la deshidratación de metanol a DME.

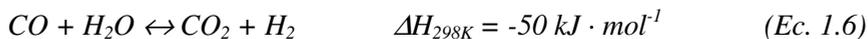
### 1.7.1.1. Síntesis de metanol.

El primer proceso de síntesis de metanol a escala industrial fue introducido por la compañía BASF en la década de 1920. Éste se llevaba a cabo en condiciones de operación muy severas (250-350 bar), y empleaba catalizadores basados en óxidos de Cr y Zn que eran capaces de soportar elevados grados de impurezas en el gas de síntesis, ya que éste procedía usualmente del carbón. No obstante, el proceso de síntesis de metanol implantado por BASF fue completamente relevado por un nuevo proceso desarrollado por la compañía *Imperial Chemical Industries* (ICI), actualmente *Johnson Matthey*, durante la década de 1960, ya que su viabilidad económica era muy superior. Este proceso desarrollado por ICI sigue vigente en la actualidad y es empleado por diferentes compañías, comprendiendo casi la totalidad de la producción de metanol a nivel mundial.

El metanol es uno de los productos de base de mayor producción a nivel mundial. De hecho, la demanda mundial de metanol estimada en el año 2004 fue de 34 millones de toneladas, y actualmente está próxima a los 50 millones de toneladas anuales, lo que claramente manifiesta su gran relevancia [41]. Actualmente, la producción mundial de metanol se reduce a un oligopolio constituido por unas pocas compañías, siendo *Johnson Matthey* y *Lurgi* las que controlan alrededor del 80% de la producción.

La síntesis de metanol involucra principalmente las siguientes reacciones químicas de equilibrio:





En este sistema, las reacciones representadas por las Ec.1.4 y Ec.1.5, las cuales dan lugar a metanol mediante la hidrogenación de CO y CO<sub>2</sub>, son exotérmicas y suponen una reducción en el volumen de la mezcla reactiva, por lo que según el principio de *Le Chatelier*, estas reacciones de equilibrio se favorecen mediante temperaturas bajas y elevadas presiones de trabajo. Por otro lado, la reacción de desplazamiento de gas de agua (Ec.1.6), también tiene lugar en el proceso y modifica la composición de los reactivos del gas de síntesis (H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>).

En el proceso de síntesis de metanol, las reacciones de equilibrio involucradas poseen a una fuerte restricción termodinámica. Por este motivo, con el fin de solventar en el mayor grado posible esta limitación, en la industria se suelen emplear temperaturas comprendidas entre 200-300°C y presiones de 50-100 bar. En todo caso, la fuerte limitación termodinámica del proceso conduce a una baja conversión del gas de síntesis por paso, por lo que éste debe ser separado del metanol y recirculado a la entrada. De hecho, la relación de recirculación en el proceso de síntesis de metanol suele ser superior a 4 [41].

Es conocido que el gas de síntesis puede presentar diferentes composiciones en función de la fuente de recursos de la cual procede (gas natural, carbón, biomasa o naftas). En el proceso industrial de síntesis de metanol, la composición del gas de síntesis empleada suele ser  $S \geq 2$ , donde S se define como:

$$S = \frac{\text{moles}H_2 - \text{moles}CO_2}{\text{moles}CO + \text{moles}CO_2} \quad (\text{Ec. 1.7})$$

Cabe notar que aunque es posible llevar a cabo la síntesis de metanol a partir de mezclas  $H_2/CO$  y  $H_2/CO_2$ , es bien conocido que la presencia de  $CO$  y  $CO_2$  en la alimentación conduce a una actividad catalítica muy superior, por lo que a escala industrial es usual el empleo mezclas  $H_2/CO/CO_2$  [42,43,49].

Por otra parte, es destacable que el proceso de síntesis de metanol a escala industrial conduce a una corriente de productos cuya pureza en metanol es superior al 95% (base carbono), por lo que resulta ser un proceso muy optimizado y de elevada eficiencia. En cuanto a los subproductos obtenidos en el mismo se pueden destacar trazas de metano, formiato de metilo, acetona, dimetiléter o alcoholes de cadena larga, dependiendo de la alimentación empleada, el catalizador y las condiciones de operación. En ocasiones, dependiendo de la pureza del metanol deseada, se puede proceder a una posterior purificación del producto mediante columnas de rectificación.

Para llevar a cabo la síntesis de metanol se emplean catalizadores heterogéneos basados en  $Cu$ , usualmente  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ , y un reactor de lecho fijo. No obstante, cabe notar que la compañía *Air Products and Chemicals* emplea un proceso de producción de metanol en fase líquida (*Liquid phase methanol process*, LPMEOH) mediante un reactor de tipo *slurry*, en el cual todo el sistema de reacción es suspendido en aceite [41]. Empleando este sistema, la compañía asegura que se obtiene un mejor control de la temperatura en el reactor, el cual está considerado como uno de los aspectos clave para mantener el óptimo funcionamiento del catalizador y maximizar la conversión del gas de síntesis por paso.

### 1.7.1.2. Deshidratación de metanol a DME.

La segunda etapa del proceso de producción de DME se basa en la deshidratación de metanol sobre un catalizador heterogéneo de carácter ácido, que da lugar a la formación de DME y H<sub>2</sub>O, tal y como se describe en la ecuación 1.8.

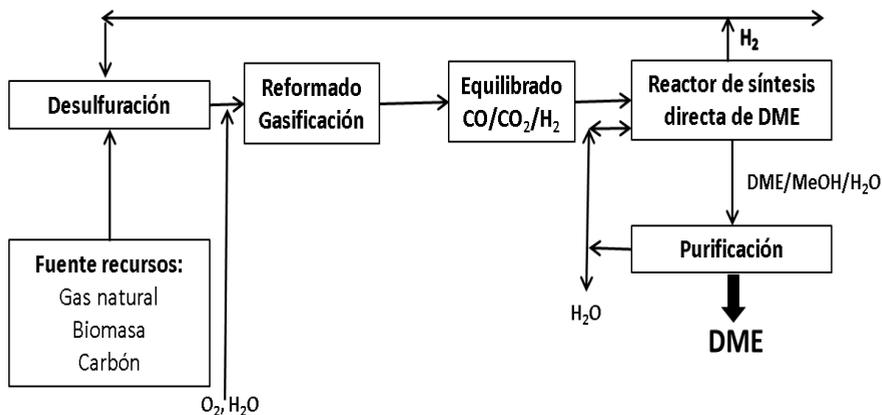


Esta reacción exotérmica usualmente se lleva a cabo en fase gas empleando para ello un reactor de lecho fijo a presiones moderadas (1-20 bar) y temperaturas comprendidas entre 250 y 450°C, variables que dependen del sólido ácido empleado para llevar a cabo la deshidratación de metanol, que típicamente es  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sílice-alúmina o zeolitas. La conversión de metanol por paso suele estar comprendida entre un 70-85%, por lo que el metanol y H<sub>2</sub>O existentes en la corriente de productos se separan del DME mediante una simple etapa de enfriamiento. Posteriormente el MeOH y el H<sub>2</sub>O son separados mediante destilación, siendo el MeOH finalmente recirculado a la entrada del reactor.

La etapa de deshidratación de metanol a DME consiste en un proceso relativamente simple, eficiente y requiere una baja inversión de capital, siempre y cuando haya disponibilidad de metanol.

### 1.7.2. Ruta directa.

A principios de 1990, la compañía *Haldor-Topsoe* desarrolló un proceso basado en la síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis, también conocido como *Syngas-To-DME process* (STD) [44,45]. En la Figura 1.5. se muestra un diagrama de flujo esquemático del mismo:



**Figura 1.5.** Diagrama de flujo de la producción de DME mediante la ruta directa.

Las ventajas que ofrece este método de síntesis de DME frente al método convencional basado en la ruta indirecta son principalmente dos. Por una parte, se reduce la síntesis de DME a una única etapa de proceso, lo que supone un ahorro tanto en la inversión de capitales para infraestructuras como en los costes de producción del DME. Por otra parte, al llevar a cabo la síntesis de metanol y su posterior deshidratación en una única etapa de proceso, el sistema de reacciones adquiere una sinergia que permite romper la limitación termodinámica establecida para la síntesis de metanol. Este efecto conduce a mayores conversiones de gas de síntesis por paso, lo que permite reducir los elevados costes asociados a la recirculación del mismo. De hecho, ha sido estimado que mediante el empleo del proceso de síntesis directa de DME, los costes de producción del DME se reducen en torno a un 20-30% respecto al proceso tradicional (ruta indirecta) basado en dos etapas [46,47].

Es posible inferir el efecto sinérgico que tiene lugar al llevar a cabo el proceso de producción de DME mediante una única etapa teniendo en

cuenta las reacciones que ocurren simultáneamente, tal y como se muestra a continuación:



El metanol producido en Ec.1.4 y Ec.1.5 es consumido en Ec.1.8 para formar DME y H<sub>2</sub>O, desplazando el equilibrio de las reacciones de síntesis de metanol hacia la derecha. Del mismo modo, el H<sub>2</sub>O producida en Ec.1.5 y Ec.1.8 es eliminada del medio mediante la reacción de desplazamiento de gas de H<sub>2</sub>O (Ec.1.6) para dar CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, que son reactivos de la reacción de síntesis de metanol (Ec. 1.5). En la Tabla 1.4 se muestran los valores de conversión de CO y selectividad marcados por el equilibrio termodinámico para el proceso de síntesis directa de DME (STD) a diferentes temperaturas (240-280°C). Como se puede observar, también se han incluido los valores de conversión de CO para la reacción de síntesis de metanol, evidenciándose que el proceso STD está termodinámicamente más favorecido y por tanto, permite obtener conversiones de CO por paso alrededor de un ~90%, respecto a los valores de conversión de CO ≤ 40% obtenidos para la síntesis de metanol.

**Tabla 1.4.** Conversión de CO y selectividades en la síntesis de metanol y la síntesis directa de DME marcados por el equilibrio termodinámico.

Temperatura (°C)	Síntesis de metanol <sup>a</sup>	Síntesis directa de DME <sup>b</sup>				
		Conv. CO (%)	Conv. CO (%)	Selectividades (%C)		
	CH <sub>3</sub> OH			DME	CO <sub>2</sub>	
240	54.6	96.5	5.0	70.3	24.7	67.8
260	39.0	92.9	4.8	69.0	26.1	64.1
280	25.1	86.5	4.8	68.1	27.1	58.9

Condiciones de reacción: P= 4.0 MPa, composición molar del gas de síntesis H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>= 67/29/4. Los cálculos se han realizado mediante el programa Aspen Hysys considerando las energías libres de Gibbs de los compuestos.

<sup>a</sup> Cálculos en base a la Ec. 1.4.

<sup>b</sup> Cálculos en base a las Ec 1.4-1.6 y Ec. 1.8.

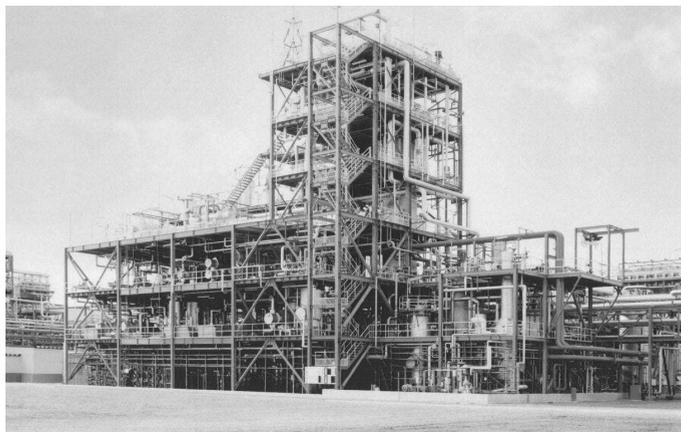
El proceso de síntesis directa de DME conduce a la reacción global:



La Ec.1.9 manifiesta que el proceso tiene una naturaleza muy exotérmica, por lo que para favorecer el mismo se suelen emplear temperaturas comprendidas en el rango de 240-280°C. El empleo de temperaturas inferiores a 240°C da lugar a que la velocidad de la reacción disminuya considerablemente, mientras que el uso de temperaturas superiores a 280°C conduce a un desplazamiento de la reacción global en sentido inverso debido a su elevada exotermicidad, lo que limita la reacción termodinámicamente. Por otro lado, la drástica reducción en el volumen de los reactivos conduce a que el proceso de síntesis directa de DME esté favorecido a elevadas presiones de trabajo, por lo que comúnmente se emplean presiones superiores a 4.0 MPa.

En vista de las reacciones implicadas en el proceso de síntesis directa de DME, es obvio que los catalizadores empleados en el mismo estén constituidos por dos funciones catalíticas conjuntas, una función de síntesis de metanol (basada en Cu) y una función de deshidratación de metanol (sólido ácido). De este modo, sobre el componente basado en Cu se producen las reacciones de síntesis de metanol y la reacción de desplazamiento de gas de H<sub>2</sub>O (Ec. 1.4-1.6), mientras que en el componente ácido tiene lugar la deshidratación de metanol a DME (Ec. 1.8).

Aunque en la actualidad el DME es producido prácticamente en su totalidad mediante la ruta indirecta, existen plantas demostración basadas en el proceso de síntesis directa de DME. Entre ellas se destaca el proyecto llevado a cabo por JFE (anteriormente conocida como *NKK Corporation*) con una planta en Japón (*Ohno*) capaz de producir hasta 100 ton de DME diarias partiendo de un gas de síntesis procedente de gas natural, mediante el empleo de un reactor de tipo *slurry* [40,48]. En la Figura 1.6 se muestra una imagen de una planta demostración de producción de DME mediante la ruta directa construida por JFE. También ha tenido gran repercusión mediática un proyecto reciente llamado BioDME llevado a cabo por *Chemrec/Volvo*, en el cual se ha creado una planta piloto de producción de DME (localizada en Suecia) empleando como alimentación gas de síntesis procedente de biomasa, empleando para ello un reactor de lecho fijo. La capacidad de producción de la planta piloto es de 4 toneladas de DME diarias. Además, otras compañías como *Air Products* también han creado plantas piloto para la producción de DME mediante la ruta directa.



*Figura. 1.6. Planta demostración basada en el proceso de síntesis directa de DME en Kushiro (Japón) construida por JFE.*

## **1.8 Catalizadores y fundamentos químicos de la síntesis de DME a partir de gas de síntesis.**

Como se ha descrito anteriormente, en el proceso de síntesis de DME a partir de gas de síntesis existen dos etapas claramente diferenciadas: la síntesis de metanol y su posterior deshidratación para dar lugar al DME, por lo que los catalizadores empleados en ambas etapas, así como sus fundamentos químicos se abordarán de forma independiente. Posteriormente, se revisarán los catalizadores híbridos empleados para el proceso de síntesis directa de DME.

### ***1.8.1 Síntesis de metanol.***

#### ***1.8.1.1 Sistema catalítico para la síntesis de metanol.***

Como se comentó anteriormente, para llevar a cabo la síntesis de metanol a escala industrial se emplean catalizadores basados en Cu, usualmente en el sistema Cu/ZnO [49], aunque también han sido propuestos otros sistemas como por ejemplo Cu/ZrO<sub>2</sub> [50]. Es conocido

que catalizadores basados únicamente en Cu apenas son activos para la síntesis de metanol, lo que manifiesta la gran relevancia del ZnO como promotor del Cu en los sistemas Cu/ZnO. A pesar de que la síntesis de metanol a partir de gas de síntesis ha sido estudiada durante más de 5 décadas, en la literatura todavía no existe un consenso respecto a la naturaleza de los centros activos y el papel que juega el empleo de ZnO como promotor. Actualmente, existen varias hipótesis propuestas para explicar de qué forma las especies de  $\text{ZnO}_x$  promocionan al Cu para constituir los centros activos en la síntesis de metanol. Entre ellas se destacan las siguientes:

- El Zn produce una deformación o tensión sobre el Cu [51,52] que da lugar a los centros activos.

- El Cu se disuelve en una matriz de ZnO en función del potencial de oxidación de la fase gas generando cationes  $\text{Cu}^+$ , que son considerados las especies activas [53,54].

- La morfología de los cristales de  $\text{Cu}^0$  soportados sobre ZnO cambia en función del potencial de oxidación de la fase gas, dando lugar a una exposición de planos preferenciales así como a una mayor superficie de Cu, siendo ambos el origen de la actividad catalítica [55,56].

- El ZnO migra sobre el Cu en forma de *patches* creando centros activos  $\text{Cu}^+$ - $\text{ZnO}_x$  [57].

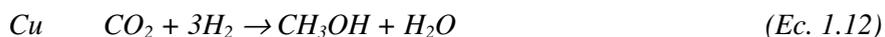
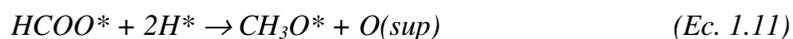
- La formación de una aleación Cu-Zn superficial es el origen de los centros activos para la síntesis de metanol [58,59].

Los catalizadores empleados en la síntesis de metanol a escala industrial están constituidos por Cu/ZnO, aunque también poseen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en menor proporción, dando lugar a la típica composición atómica

Cu/Zn/Al = 6/3/1. Para este sistema catalítico, es ampliamente aceptado que el Al tiene el papel de incrementar la dispersión del Cu e inhibir la sinterización del mismo durante la reacción [60,61], lo que mejora su actividad y estabilidad. Estos catalizadores son usualmente preparados mediante la coprecipitación controlada (pH, temperatura y tiempo) de los correspondientes nitratos de Cu, Zn y Al [49]. Posteriormente, el precipitado se calcina, obteniéndose el precursor del catalizador en forma de óxido, el cual debe ser reducido en un flujo de H<sub>2</sub> diluido para obtener el Cu en su forma activa. Con éste método de preparación se maximiza la dispersión y el contacto entre las diferentes fases metálicas, lo que conduce a catalizadores de elevada actividad y selectividad a metanol.

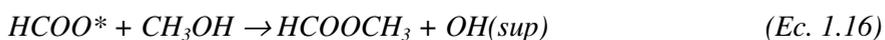
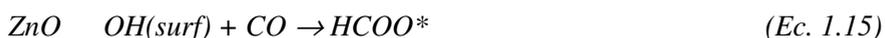
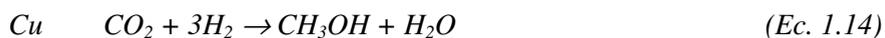
### 1.8.1.2. Mecanismos propuestos para la síntesis de metanol.

Al igual que existe cierta ambigüedad respecto a qué tipo de centros activos son los responsables de llevar a cabo la síntesis del metanol del sistema Cu/ZnO, el mecanismo por el cual se forma el metanol también resulta un tema de controversia. Es generalmente aceptado que se trata de un mecanismo bifuncional, habiendo sido propuestos diferentes modelos dependiendo de la presencia de mezclas de CO y CO<sub>2</sub> en el gas de síntesis, o únicamente uno de estos dos reactivos. De este modo, Saussey y Lavalley [62] propusieron el siguiente camino de reacción cuando se emplea como alimentación un gas de síntesis que contiene CO y CO<sub>2</sub>:



Donde \* indica que la especie está adsorbida y (sup) que la especie pertenece a la superficie del catalizador. En este mecanismo se observa que la hidrogenación de CO<sub>2</sub> transcurre sobre el Cu (Ec. 1.12), mientras que la de CO sobre el ZnO (Ec. 1.10, 1.11 y 1.13), siendo el intermedio de reacción el H<sub>2</sub>O producida en la reacción de síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. Este mecanismo se ve apoyado por el hecho de que pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>O en la alimentación incrementan la actividad catalítica.

Por otro lado, Fakley y col. [63] propusieron otro mecanismo mediante el cual el metanol formado inicialmente sobre el Cu a partir de CO<sub>2</sub> (Ec. 1.14) reacciona con un formiato formado sobre la superficie de Cu (Ec. 1.15) para dar lugar a un formiato de metilo (Ec. 1.16). Finalmente, éste es hidrogenado sobre el Cu para dar lugar a 2 moléculas de CH<sub>3</sub>OH (Ec. 1.17).



Esta ruta se ve reforzada por la aparición de trazas de formiato de metilo en la corriente de productos del proceso de síntesis de metanol a nivel industrial. Además, explica de manera razonable el efecto sinérgico entre el Cu y el Zn.

En términos generales, ha sido propuesto que el mecanismo de síntesis de CH<sub>3</sub>OH a partir de mezclas CO/H<sub>2</sub> tiene lugar mediante la carbonilación inicial de metanol a formiato de metilo y su posterior

hidrogenólisis, conduciendo a la formación de 2 moléculas de metanol [64].



Por otro lado, para la síntesis de metanol a partir de un gas de síntesis que contiene una mezcla  $CO_2/H_2$ , se suele considerar que el mecanismo procede vía formiato con un intermedio metoxilo [65]. El mecanismo de reacción puede ser resumido en las siguientes reacciones:



En base al mecanismo propuesto, Fujitani y col.[65] reportaron que la cantidad de formiato adsorbida es proporcional a la frecuencia de renovación por centro activo (*turn-over frequency*, TOF) en la reacción de síntesis de metanol, y por tanto, que la hidrogenación del formiato es la etapa limitante.

## 1.8.2. Deshidración de metanol.

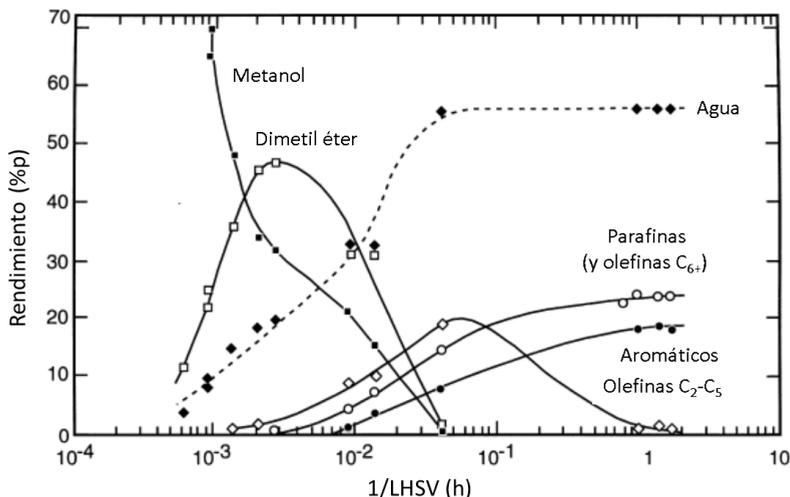
### 1.8.2.1. Catalizadores empleados en la deshidratación de metanol.

La deshidratación de metanol a DME es un proceso catalítico heterogéneo llevado a cabo por un sólido ácido. En los procesos de deshidratación de metanol a hidrocarburos desarrollados por la compañía Mobil Oil durante la década de 1970 [66,67]: metanol a olefinas (MTO) y metanol a gasolina (MTG), se considera que el DME es el primer

intermedio de reacción. El sistema de reacciones consecutivas que se produce al llevar a cabo la deshidratación de metanol sobre un sólido ácido se puede resumir en términos generales en las siguientes etapas:

Metanol  $\leftrightarrow$  DME  $\rightarrow$  olefinas ligeras  $\rightarrow$  isoparafinas, olefinas de cadena larga, aromáticos, naftenos  $\rightarrow$  coque.

Como se puede observar, el metanol se deshidrata inicialmente a DME mediante una reacción de equilibrio. Posteriormente, el DME puede seguir deshidratándose para dar lugar a otros tipos de compuestos cada vez más pesados, hasta generar grandes moléculas consideradas como depósitos carbonosos (coque) sobre el catalizador empleado. En el proceso de deshidratación de metanol, las condiciones de operación y el catalizador ácido empleado determinan la distribución de productos obtenida [68,69]. En la Figura 1.7 se observa como varía la distribución de productos en función de la velocidad espacial empleada, siendo posible observar la presencia de DME como claro intermedio de la reacción entre el metanol y los hidrocarburos. En vista a la Figura 1.7, es obvio que la elección de unas condiciones de operación adecuadas es un aspecto clave a la hora de maximizar el rendimiento a DME respecto al resto de productos de reacción.



**Figura 1.7.** Distribución de productos en la reacción de deshidratación de metanol a hidrocarburos en función de la velocidad espacial [70].

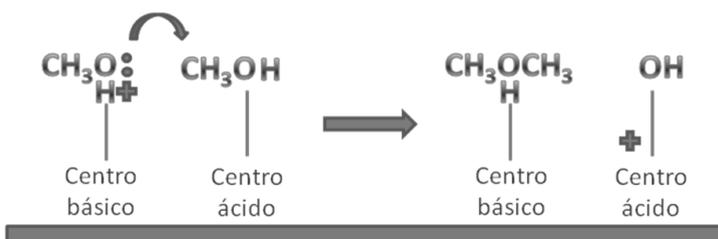
Los sólidos ácidos empleados en el proceso de deshidratación de metanol a DME a nivel industrial suelen ser  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sílice-alúmina o zeolitas, aunque también han sido propuestos otros como sales metálicas (fosfatos y sulfatos amorfos), resinas de intercambio iónico u óxidos metálicos [69].

### 1.8.2.2 Mecanismos propuestos para la deshidratación de metanol a DME.

Para explicar la formación de DME a partir de metanol (Ec. 1.8) sobre sólidos ácidos se han propuesto diferentes tipos de mecanismos bimoleculares, en los que se describe que la reacción de deshidratación puede tener lugar tanto sobre centros ácidos de naturaleza Brønsted como Lewis [71,72].

Para catalizadores con una acidez tipo Lewis, como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el mecanismo de deshidratación más aceptado es el propuesto por Jain y col.

[71] (Figura 1.8). En éste, los aniones oxígeno superficiales excedentes en electrones muestran carácter básico, mientras que el aluminio deficiente en electrones muestra un carácter ácido. Las moléculas de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) se adsorben sobre un centro ácido y básico adyacentes. Seguidamente, reaccionan las dos especies adsorbidas mediante un mecanismo tipo *Langmuir-Hinshelwood* dando lugar a una molécula de DME sobre el centro básico, y un protón que reacciona con el OH adsorbido sobre el centro ácido formando una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ . Finalmente, ambas especies son desorbidas.



**Figura 1.8.** Mecanismo de deshidratación de metanol hacia DME sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . [71].

Para materiales con acidez tipo Brønsted, como las zeolitas, se han propuesto diferentes mecanismos bimoleculares basados en pares ácido de Brønsted-base de Lewis, constituyendo la llamada vía directa [73,74]. No obstante, también ha sido propuestos mecanismos en los que tan sólo participan centros ácidos de tipo Brønsted (vía indirecta) [68,72].

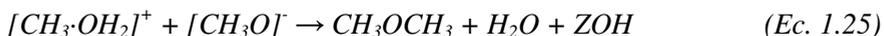
Los mecanismos basados en la vía directa constan de dos etapas en las que intervienen simultáneamente dos moléculas de metanol. Inicialmente, éstas se adsorben sobre un centro ácido de Brønsted y su par adyacente básico de Lewis (constituido por los  $\text{O}^{2-}$  de la red zeolítica). Seguidamente, los grupos adsorbidos reaccionan superficialmente entre sí para dar lugar a DME y  $\text{H}_2\text{O}$ . Para esta vía directa la cinética es

consistente con un mecanismo tipo *Langmuir-Hinshelwood*, en el cual intervienen dos especies adsorbidas superficialmente. Como ejemplo de un mecanismo basado en esta vía directa se puede destacar el propuesto por Bandiera y Naccache [73], cuyas etapas se muestran a continuación:

1) Adsorción de dos moléculas de metanol sobre el centro ácido de Brønsted y el centro básico de Lewis adyacente.



2) Reacción entre las dos especies superficiales.



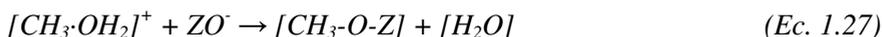
Donde  $ZO^-$  representa un centro ácido Brønsted desprotonado mientras que  $ZOH$  un centro ácido Brønsted, ambos en la red zeolítica.

Por otro lado, el mecanismo basado en la vía indirecta se puede resumir en tres etapas. En las dos primeras una molécula de metanol se adsorbe sobre un centro ácido Brønsted y posteriormente, se deshidrata, generando un grupo metoxilo adsorbido superficialmente. En la tercera etapa interviene una segunda molécula de metanol que reacciona con el grupo metoxilo superficial para dar lugar a una molécula de DME. Por tanto, este mecanismo únicamente requiere un centro ácido, siendo su cinética consistente con un mecanismo bimolecular de tipo *Rideal-Eley*, en el cual una molécula de metanol actúa desde la superficie y la otra desde la fase gas. Como ejemplo de un mecanismo basado en esta vía indirecta se puede destacar el propuesto por Kubelkova y col. [68], cuyas etapas se muestran a continuación:

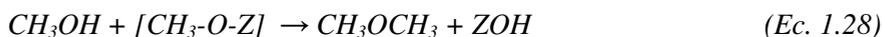
1) Adsorción del metanol sobre un centro ácido de Brønsted.



2) Deshidratación de la especie adsorbida



3) Reacción con otra molécula de metanol



### **1.8.3. Catalizadores híbridos empleados en la síntesis directa de DME.**

El proceso de síntesis directa de DME requiere de catalizadores híbridos que comprenden la función de síntesis de metanol y la función de deshidratación de metanol. Para la preparación de los mismos se suelen emplear mezclas físicas de los dos componentes previamente sintetizados, ya que se trata de un método de preparación simple que permite ser escalado con facilidad [75,76,77,78,79]. No obstante, existen trabajos que proponen el empleo de otros métodos de preparación como por ejemplo la coprecipitación de las sales precursoras del catalizador de síntesis de metanol sobre el sólido ácido, seguidos de su calcinación para dar lugar al catalizador híbrido en su forma oxídica [80,81]. En todo caso, mediante la preparación de los catalizadores híbridos se debe lograr un balance adecuado entre los centros activos de ambos componentes, así como una adecuada proximidad entre los mismos [80], lo que se puede inferir teniendo en cuenta la naturaleza de las reacciones involucradas en el proceso de síntesis directa de DME.

Como componente de síntesis de metanol es común el empleo de un catalizador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tipo comercial) preparado mediante la

coprecipitación de los respectivos nitratos metálicos, ya que éste ha sido optimizado durante décadas y da lugar a una elevada actividad, selectividad y estabilidad en el proceso de síntesis de metanol [75,80]. Sin embargo, también cabe notar que para llevar a cabo la función de síntesis de metanol se han investigado y propuesto otros sistemas catalíticos basados en Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> [82], Cu/ZnO/Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [83] o Cu/Zn/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [84].

Por otra parte, como componente de deshidratación de metanol se emplean sólidos ácidos, típicamente  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o zeolitas. No obstante, las zeolitas exhiben una actividad muy superior a la obtenida para la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso de síntesis directa de DME, por lo que a lo largo de la presente tesis doctoral, las zeolitas constituirán el componente de deshidratación de metanol. La mayor actividad de las zeolitas respecto a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ser atribuida a su mayor fortaleza ácida [85]. Además, también es conocido que el H<sub>2</sub>O producida en el medio, como consecuencia de la deshidratación de metanol y de la reacción de síntesis de metanol a partir de CO<sub>2</sub>, se adsorbe sobre los centros ácidos Lewis característicos de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduciendo su actividad [86,87]. Sin embargo, este tipo de envenenamiento de los centros ácidos no tiene lugar de manera sustancial sobre la acidez de tipo Brønsted asociada a las zeolitas.

A pesar de que las zeolitas muestran una actividad muy superior a la de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para deshidratar metanol, también cabe mencionar que algunos autores han obtenido que la elevada fortaleza ácida de las zeolitas puede conducir a la formación de productos secundarios (hidrocarburos) como consecuencia de la posterior deshidratación del DME [75,78].

Llegados a este punto, conviene remarcar que en la literatura referida al proceso de síntesis directa de DME existe cierta controversia

respecto a cuál es la naturaleza y fortaleza de los centros ácidos presentes en las zeolitas que son responsables de llevar a cabo la deshidratación de metanol a DME, así como la forma en la que la acidez impacta sobre el comportamiento de los híbridos. Estos aspectos serán objeto de estudio en el capítulo 4 de la presente tesis, en el cual serán abordados con mayor detalle.

Volviendo al empleo de zeolitas como componente de deshidratación de metanol de los híbridos, cabe remarcar que la zeolita más empleada es la ZSM-5 [75,80,88]. Sin embargo, algunos autores han empleado otras zeolitas de diferentes estructuras como la MCM-22, MCM-49, Ferrierita, Y o mordenita [78,80, 81,89,90]. Hasta la fecha no existen estudios sistemáticos que evalúen la influencia del empleo de diferentes estructuras zeolíticas en los catalizadores híbridos del proceso de síntesis directa de DME. Por este motivo, el capítulo 5 de este trabajo de tesis será enfocado sobre esta temática.

Finalmente, cabe remarcar que uno de los principales problemas que manifiestan los catalizadores híbridos a la hora de implantar el proceso STD a escala industrial es su baja estabilidad en condiciones de reacción. De hecho en la literatura se han propuesto diferentes modos de desactivación tales como la sinterización del Cu<sup>0</sup> [91,92], la formación de depósitos carbonosos sobre el componente de síntesis de metanol [93,94] y sobre el de deshidratación [75,78], o interacciones perjudiciales entre ambos componentes [95,96]. En el capítulo 6 se evaluará cual es el modo de desactivación que gobierna la estabilidad de los híbridos CZA/zeolita cuando estos se preparan por un método comúnmente empleado y posteriormente se someten a condiciones realistas de operación.

## 1.9. Estructura y objetivos de la tesis doctoral.

En la presente tesis doctoral se estudiarán propiedades inherentes a los catalizadores híbridos Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/zeolita que determinan su comportamiento catalítico en el proceso de síntesis directa de DME. Para ello, se prepararán materiales empleando diferentes métodos de síntesis y post-síntesis, se caracterizarán exhaustivamente mediante una amplia batería de técnicas, y se emplearán en diferentes sistemas de reacción en condiciones realistas de operación, siempre con el objetivo de comprender lo más detalladamente posible la relación entre sus propiedades físico-químicas y su comportamiento catalítico.

La presente tesis doctoral consta de 7 capítulos, de los cuales 5 capítulos (capítulos del 3 al 7) están dedicados a la descripción y discusión de los resultados obtenidos.

Inicialmente, un análisis del estado del arte permitió identificar aquellos aspectos asociados al diseño de catalizadores híbridos Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/zeolita para la síntesis directa de DME en los que existe cierta controversia. En términos generales estos comprenden: el método de preparación de los híbridos, la influencia de la acidez de la zeolita, la influencia de la estructura zeolítica y la desactivación de los híbridos, siendo abordados de forma independiente en los capítulos 3, 4, 5, y 6, respectivamente. De este modo, los capítulos 3-6 tienen como objetivo estudiar el impacto de los citados aspectos de los catalizadores híbridos sobre su comportamiento.

Por su parte, a partir de los conocimientos adquiridos en los capítulos previos, en el capítulo 7 se diseña un nuevo modelo de catalizador híbrido que conduce a una mejora en la estabilidad respecto a los catalizadores híbridos convencionales.

Para concluir, cabe notar que como visión global, la presente tesis doctoral persigue racionalizar la influencia que tienen diferentes variables de diseño de catalizadores híbridos empleados en el proceso de síntesis directa de DME, con el fin de emplear este conocimiento adquirido para establecer nuevos sistemas catalíticos más eficientes.

## 1.10. Referencias.

---

- 1 J.J. Berzelius, *Jahresberichte* 15 (1835) 237.
- 2 C. Marcilly, *J. Catal.* 216 (2003) 47.
- 3 Recognizing the Best in Innovation: Breakthrough Catalyst. *R&D Magazine*, September 2005, 20.
- 4 Energy Information Administration, *International Energy Outlook*; US Department of Energy: Washington DC (2007).
- 5 International Energy Agency, *Global Energy Outlook: Issues and challenges*, 10th International Energy Forum (2006).
- 6 C. Song, *Catal. Today* 115 (2006) 2.
- 7 K. Chew, "Quantifying the world's gas resources", *Fundamentals of gas to liquids* (2003) p. 11, *Petroleum economics* (London).
- 8 R. Hoffmann, "Old Gas, New Gas". *American Scientist* 94 (2006) 16.
- 9 G. Prieto, *Requerimientos físico-químicos y estructurales en catalizadores avanzados para la conversión de gas de síntesis*, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia- Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC).
- 10 S.I. Galanov, L.N. Karina, A.I. Galanov, V.N. Belovsova, A.A. Davydov, *Catal. Today* 24(3) (1995) 293.
- 11 D.A. Goetsch, L. Schmidt, *Science*, 271 (1996) 1560.
- 12 J.M. Fox III, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 169.
- 13 J.H. Lunsford, *Catal. Today* 63 (2000) 165.
- 14 A. Holmen, *Catal. Today* 142 (2009) 2.
- 15 R.P. Gupta, B.S. Turk, J.W. Portzer, D.C. Cicero, *Environm. Prog.* 20 (2001) 187.

- 16 A. Martínez, G. Prieto, A. García-Trenco, E. Péris, *Handbook of Zeolites and Catalysis*, Vol 2 Chapter 21 pag. Wiley-VCH (2010).
- 17 D. Vallentin, *Energy Policy* 36 (2008) 2030.
- 18 C. N. Hamelinck, A. P. C. Faaij, H. den Uil, H. Boerrigter, *Energy* 9 (2004) 1743.
- 19 M. J. A. Tijmensen, A. P. C. Faaij, C. N. Hamelinck, M. R. M. van Hardeveld, *Biomass Bioenergy* 23 (2002) 129.
- 20 M. J. Prins, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, *Fuel Process. Technol.* 86 (2004) 375.
- 21 E. van Steen, M. Claeys, *Chem. Eng. Technol.* 31 (2008) 655.
- 22 D.L. Yakobson, *Annual Energy Conference*, New Orleans (2001) 25.
- 23 D. S. Newsome, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 21 (1980) 275.
- 24 T.V. Choudhary, V.R. Choudhary, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 1828.
- 25 P.K. Bakkerud, J.N. Gol, K. Aaberg-Petersen, I. Dybkjaer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 147 (2004) 13.
- 26 S.Mokhatab, W.A. Poe, J.G. Speight, *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing* (2006) 1.
- 27 L. Dong, S. Wei, S. Tan, H. Zhang, *Petrol. Sci.* 5 (2008) 388.
- 28 T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, *J. Power Sources* 156 (2006) 497.
- 29 D.A. Good, J. Hanson, J.S. Francisco, A.K. Jain, D.J. Wuebbles, *J. Geophys. Res.* 103 (1998) 28181.
- 30 D.A. Good, J. Hanson, J.S. Francisco, Z.J. Li, G.R. Jeong, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 10893.
- 31 T.H Fleish, A. Basu, M.J. Gradassi, J.G. Masin, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997) 117.
- 32 A.M. Rouhi, *Chem. Eng. News* 73 (1995) 37.
- 33 J. McCandless, *Technical, Economic and Social Perspectives Energy Frontiers Conference* (2001).
- 34 D.W. Gill, H. Ofner, *DME as An Automotive Fuel 9th IEA Work-shop*, Paris, May, 2001.

- 35 S. Jones, UK Hydrogen Energy Network-Hydrogen Storage Workshop (2005).
- 36 T. Fukunaga, N. Ryumon, S. Shimazu, Appl. Catal. A 348 (2008) 193.
- 37 W.W. Kaeding, S.A. Butter, J. Catal. 61 (1980) 155.
- 38 G. Cai, Z. Liu, R. Shi, C. He, L. Yang, C. Sun, Y. Chang, Appl. Catal. A 125 (1995) 29.
- 39 T. Fleisch, R. Sills, Beyond GTL-FT: large-scale gas conversion through oxygenates, in: 7th Natural Gas Conversion Symposium, Dalian, China, 2004.
- 40 T.H. Fleisch, A. Basu, R.A. Sills, J. Nat. Gas Sci. Eng. 9 (2012) 94.
- 41 G.A. Olah, A. Goeppert, G.K.S. Prakash, Handbook Beyond Oil and Gas: The metanol economy, Wiley-VCH
- 42 Y. Zhang, Q. Sun, J. Deng, D. Wu, S. Chen, Appl. Catal. A 158 (1997) 105.
- 43 J.S. Lee, K.H. Lee, S.Y. Lee, Y.G. Kim, J. Catal. 144 (1993) 414.
- 44 J. Topp-Jorgensen, U.S patent. US4536485 (1985), to Haldor Topsoe A/S, Denmark.
- 45 J.B. Hansen, F.H. Joensen, H.F.A. Topsoe, US Patent 5,189,203(1993), to Haldor Topsoe A/S, Denmark.
- 46 T. Shikada, Y. Ohno, T. Ogawa, M. Ono, M. Mizuguchi, K. Tomura, K. Fujimoto, Stud. Surf. Science Catal. 119 (1998) 515.
- 47 J.L. Li, X.G. Zhang, T. Inui, Appl. Catal. A 147 (1996) 23.
- 48 T. Ogawa, N. Inoue, T. Shikada, Y. Ohno, J. Natural Gas Chem. 12 (2003) 219.
- 49 C. Baltes, S. Vukojevic, F. Schüth, J. Catal. 258 (2008) 334.
- 50 Y.W. Suh, S.H. Moon, H.K. Rhee, Catal. Today 63 (2000) 447.
- 51 M.M. Günther, T. Ressler, B. Bems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, Catal. Lett. 71 (1-2) (2001) 37.
- 52 I. Kasatkin, P. Knurr, A. Kniep, B. Trunschke, T. Ressler, Angew. Chem. 119 (38) (2007) 7465.
- 53 B.S. Clause, J. Schiøtz, L. Grå, C.V. Ovesen, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, H. Topsoe, Topics Catal. 1 (1994) 367.
- 54 H. Topsoe, C.V. Ovesen, B.S. Clausen, H.-Y. Topsoe, P.E. Højlund-Nielsen, E. Törnqvist, J.K. Nørskov, Stud. Surf. Sci. Catal. 109 (1997) 121.

- 55 J.-D. Grunwaldt, A.M. Molenbroek, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, B.S. Clausen, *J. Catal.* 194 (2000) 452.
- 56 P.C.K. Vesborg, I. Chorkendorff, I. Knudsen, O. Balmes, J. Nerlov, A.M. Molenbroek, B.S. Clausen, S. Helveg, *J. Catal.* 262 (2008) 65.
- 57 J. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai, T. Fujitani, *Catal. Today* 28 (1996) 223.
- 58 N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, *Top. Catal.* 8 (1999) 267.
- 59 T. Fujitani, J. Nakamura, *Appl. Catal. A* 191 (2000) 111.
- 60 B. Berns, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein, R. Schlögl, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 2039.
- 61 B.L. Kniep, T. Ressler, A. Rabis, F. Girgsdies, M. Baenitz, F. Steglich, R. Schögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 112.
- 62 J. Saussey, J.C. Lavalley, *J. Mol. Catal.* 50 (1989) 343.
- 63 M.E. Fakley, J.R. Jennings, M.S. Spencer, *J. Catal.* 118 (1989) 483.
- 64 R.J. Gormley, V.U.S. Rao, Y. Soong, E. Micheli, *Appl. Catal.* 87 (1992) 81.
- 65 T. Fujitani, I. Nakamura, T. Uchijima, J. Nakamura, *Surf. Sci.* 383 (1997) 285.
- 66 S.L. Meisel, *Chemtech.* 1 (1988) 32.
- 67 C.D. Chang, A.J. Silvestri, *Chemtech.* 10 (1987) 624.
- 68 L. Kubelková, J. Nováková, K. Nedomová, *J. Catal.* 124 (1990) 441.
- 69 J.J. Spivey, *Chem. Eng. Comm.* 110 (1991) 123.
- 70 M. Stöcker, *Microp. Mesop. Mater.* 29 (1999) 3.
- 71 J.R. Jain, C.N. Pillai, *J. Catal.* 9 (1967) 322.
- 72 I. Stich, J.D. Gale, K. Tekanura, M.C. Payne, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 3292.
- 73 J. Bandiera, C. Naccache, *Appl. Catal.* 69 (1991) 139.
- 74 Z. Qinwei, D. Jingfa, *J. Catal.* 116 (1989) 299.
- 75 D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, Q. Song, Q. Chen, *J. Catal.* 230 (2005) 140.
- 76 L. Wang, D. Fang, X. Huang, S. Zhang, Y. Qi, Z. Liu, *J. Natural. Gas Chem.* 15 (2006) 38.
- 77 G.R. Moradi, M. Nazari, F. Yaripour, *Fuel. Process. Technol.* 89 (2008) 1287.

- 78 J. Xia, D. Mao, W. Tao, Q. chen, Y. Zhang, Y. Tang, *Microp. Mesop. Mater.* 91 (2006) 33.
- 79 F.S. Ramos, A.M. Duarte de Farias, L.E.P. Borges, J.L. Monteiro, M.A. Fraga, E.F. Sousa-Aguiar, L.G. Appel, *catal. Today* 101 (2005) 39.
- 80 Q. Ge, Y. Huang, F. Qiu, S. Li, *Appl. Catal.* 167 (1998) 23.
- 81 P.S.S. Prasad, J.W. Bae, S.-H. Kang, Y.-J. Lee, K.-W. Jun, *Fuel Procecc. Technol.* 89 (2008) 1281.
- 82 K. Sun, W. Lu, F. Qiu, S. Liu, X. Xu, *Appl. Catal. A* 252 (2003) 243.
- 83 J.-H. Fei, X.-J. Tang, Z.-Y. Huo, H. Lou, X.-M. Zheng, *Catal. Commun.* 7 (2006) 827.
- 84 A. Venugopal, J. Palgunadi, K.D. Jung, O.-S. Joo, C.-H. Shin, *Catal. Lett.* 123 (2008) 142.
- 85 Y. Fu, T. Hong, J. Chen, A. Auroux, J. Shen, *Thermochim. Acta* 434 (2005) 22.
- 86 M. Xu, J. H. Lunsford, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya, *Appl. Catal. A* 149 (1997) 289.
- 87 T. Takeguchi, K.I. Yanagisawa, T. Inui, M. Inoue, *Appl. Catal. A*, 192 (2000) 201.
- 88 J.H. Kim, M.J. Park, S.J. Kim, O.S. Joo, K.D. Jung, *Appl. Catal. A* 264 (2004) 37.
- 89 X.-J. Tang, J.-H. Fei, Z.-Y. Hou, X.-M. zheng, H. Lou, *Energy Fuels* 22 (2008) 2877.
- 90 N. Khandan, M. Kazemeini, M. Aghaziarati, *Catal. Lett.* 129 (2009) 111.
- 91 Y. Luan, H. Xu, C. Yu, W. Li, S. Hou, *Catal. Lett.* 115 (2007) 23.
- 92 Y. Luan, H. Xu, C. Yu, W. Li, S. Hou, *Catal. Lett.* 125 (2008) 271.
- 93 A.T. Aguayo, J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, J. Bilbao, *Catal. Today* 106 (2005) 265.
- 94 J. Ereña, I. sierra, M. Olazar, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2238.
- 95 X.D. Peng, B.A. Toseland, R.P. Underwood, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 111 (1997) 175.

---

96 R. Montesano, D. Chadwick, Catal. Commun. 29 (2012) 137.



## ***2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL***



## 2.1. Síntesis de materiales y catalizadores.

### 2.1.1. Reactivos.

Todos los reactivos comerciales empleados en los procedimientos experimentales a lo largo del presente trabajo de tesis han sido utilizados tal y como fueron adquiridos, es decir, sin aplicar tratamientos posteriores.

### 2.1.2. Preparación del catalizador de síntesis de metanol.

#### 2.1.2.1. Catalizador de síntesis de metanol optimizado.

La preparación del catalizador de síntesis de metanol CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se realizó siguiendo el procedimiento optimizado descrito en la literatura [1]. En concreto, este catalizador fue preparado por coprecipitación de una solución acuosa de los correspondientes nitratos metálicos (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (0.6 mol/L), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.3 mol/L), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (0.1 mol/L), ≥99%, Aldrich) utilizando una solución acuosa 1 mol/L de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (≥99%, Aldrich) como agente precipitante. Las concentraciones de los distintos nitratos metálicos fueron las requeridas para obtener una composición atómica nominal Cu:Zn:Al de 60:30:10. Ambas disoluciones se adicionaron simultáneamente (5 ml/min) sobre un vaso de precipitados que contenía 200 ml de agua desionizada. Durante el proceso de coprecipitación y envejecimiento (1 hora) a 70°C, el pH de la mezcla se mantuvo constante a 7 (±0.2) mediante la adición de pequeñas cantidades de las soluciones de nitratos metálicos y carbonato de sodio. Seguidamente, el precipitado se filtró, lavó con un exceso de agua desionizada, y se secó durante 12 horas a 100°C en estufa. Para finalizar, el precipitado hidroxicarbonatado formado se calcinó a 300°C en flujo de aire (25 mL·min<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>) durante 3 horas (rampa térmica 2°C/min), dando lugar al precursor del catalizador de

síntesis de metanol en forma de óxidos. Por conveniencia, para hacer referencia a este catalizador a lo largo de esta tesis se empleará la nomenclatura CZA.

#### 2.1.2.2. Catalizador de síntesis de metanol de referencia.

La preparación de un catalizador CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> representativo de los catalizadores comerciales empleados en el proceso de síntesis de metanol (no empleando el método de síntesis optimizado empleado en el apartado anterior 2.1.2.1) se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la literatura [2]. La preparación del mismo se llevó a cabo empleando una composición atómica nominal de Cu:Zn:Al de 55:30:15 mediante coprecipitación a partir de una disolución acuosa de los correspondientes nitratos metálicos (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (0.55 mol/L), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.30 mol/L), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (0.15 mol/L), ≥99%, Aldrich) y empleando como agente precipitante una solución acuosa 1.1 mol/L de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (≥99%, Aldrich). Ambas soluciones fueron añadidas simultáneamente (5 ml/min) sobre un vaso de precipitados que inicialmente contenía agua desionizada (200 mL), manteniendo el pH durante la coprecipitación en un valor de 7 (±0.2). El control del pH se logró mediante la adición de gotas de las dos soluciones. A continuación, el precipitado fue envejecido durante 4 h a la temperatura de 70°C, y seguidamente se filtró, se lavó con un exceso de agua desionizada, y se secó durante 12 h a 100°C en estufa. Finalmente, los catalizadores resultantes se calcinaron a 400°C durante 4 h en flujo de aire (50 mL·min<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>), dando lugar al precursor del catalizador de síntesis de metanol en su forma oxídica. Este catalizador se denota como CZAref y será empleado en el capítulo 7 para evaluar el comportamiento de un catalizador típicamente usado en el proceso de síntesis de metanol a escala industrial,

con objeto de poder establecer comparaciones con el nuevo sistema catalítico que se desarrollará en este capítulo.

### **2.1.3. Síntesis y obtención de zeolitas.**

#### *2.1.3.1. Zeolitas de origen comercial.*

En el capítulo 3, en el cual se estudia la influencia del método de preparación de los catalizadores híbridos en el proceso de síntesis directa de DME (STD), se empleó la zeolita ZSM-5 CBV8020 de la compañía *Zeolyst Int.* de relación atómica Si/Al= 40 (dato de la casa comercial) y suministrada en forma protónica, siendo la nomenclatura empleada para la misma HZ40.

En los capítulos 4, 6 y 7 de la presente tesis, se empleó la zeolita comercial ZSM-5 CBV3020 (*Zeolyst Int.*) obtenida en su forma protónica, y de relación Si/Al= 15 (según el suministrador comercial). La nomenclatura empleada para la misma será HZ.

En el capítulo 5, para llevar a cabo el estudio de la influencia de la estructura zeolítica en el proceso STD se emplearon 3 zeolitas de origen comercial. Éstas fueron las zeolitas ZSM-5 TZP322 y TZP302H (*Tricat*), las cuales poseen diferente tamaño de cristal, y la zeolita ferrierita CP-914C de la compañía *Zeolyst Int.* Todas ellas son suministradas en su forma amónica, por lo que fueron calcinadas en mufla durante 5 h a la temperatura de 500°C (rampa térmica de 2°C/min) para obtener su forma protónica. La nomenclatura empleada para hacer referencia a estas zeolitas tras su calcinación fue Z5G y Z5P para las zeolitas ZSM-5 de mayor y menor tamaño de cristal, respectivamente, y FER para definir a la ferrierita.

### 2.1.3.2. Síntesis de la zeolita MCM-22.

La zeolita MCM-22 fue sintetizada con una relación atómica nominal Si/Al= 15. La síntesis se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Corma y col. [3]. Para ello, se empleó sílice *Aerosil 200* (*Degussa*) como fuente de silicio, aluminato sódico (56%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  37%  $\text{Na}_2\text{O}$ , *Carlo Erba*) como fuente de aluminio, hidróxido sódico (98%, *Prolabo*) como fuente de grupos 'OH' y cationes alcalinos, y hexametenimina (HMI, 99%, *Aldrich*) como agente director de estructura. La composición del gel empleada fue:

$\text{SiO}_2 : 0.18 \text{ Na}_2\text{O} : 0.10\text{OH} : 0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.50 \text{ HMI} : 44.9 \text{ H}_2\text{O}$

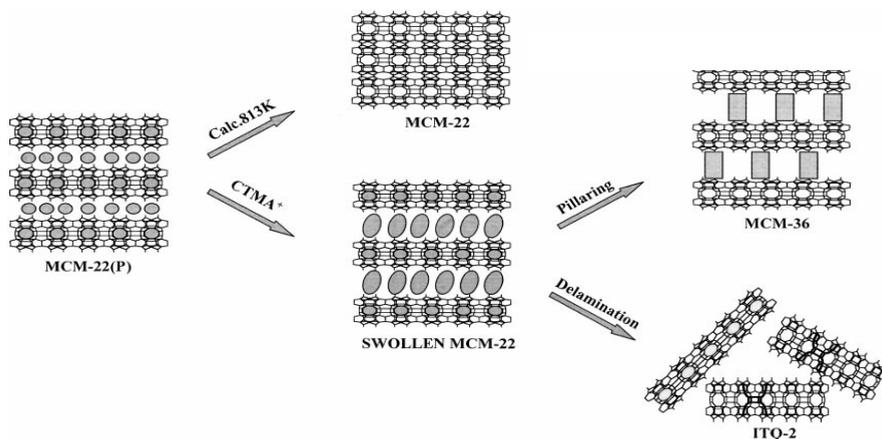
La cristalización del gel de síntesis se llevó a cabo en agitación utilizando autoclaves de acero inoxidable de 60 ml, a una temperatura de 150°C durante 9 días. Una vez transcurrida la cristalización, los sólidos resultantes fueron lavados con agua desionizada y secados a 100°C durante 12 h, dando lugar al precursor laminar MCM-22(P) de estructura MWW. Finalmente, los polvos resultantes fueron calcinados durante 3 h en mufla a la temperatura de 540°C para dar lugar a la zeolita MCM-22 (M22).

### 2.1.3.3. Síntesis de la zeolita deslaminada ITQ-2.

La zeolita deslaminada ITQ-2 de relación atómica nominal Si/Al= 15 se sintetizó siguiendo el procedimiento patentado por el Instituto de Tecnología Química y publicado por Corma y col. [4,5]. Para ello, inicialmente se preparó el precursor laminar MCM-22(P) mediante el método descrito en el apartado 2.1.3.2. Seguidamente, el espacio interlaminar de este precursor se hinchó dispersando el sólido en una disolución acuosa del surfactante iónico bromuro de cetiltrimetilamonio

(CTMABr, 29%, *Aldrich*) e hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, 40 %, *Fluka*), tratando la suspensión a reflujo y 80°C durante 16 horas. A continuación, las láminas zeolíticas, separadas por el surfactante intercalado en el espacio interlaminar, se desordenaron mediante un tratamiento en ultrasonidos (50 W, 40 kHz) durante 1 hora. Para terminar, el sólido se recuperó por ultra-centrifugación tras ajustar el pH de la suspensión a 2 empleando una disolución acuosa de HCl (37%, *Aldrich*), se secó a 100°C durante 12 horas y se calcinó en flujo de aire a 540°C durante 7 h para retirar la materia orgánica. El sólido resultante recibe la nomenclatura como ITQ-2.

En la Figura 2.1 se muestra una representación esquemática de cómo a partir del precursor laminar MCM-22(P) es posible obtener las zeolitas MCM-22 e ITQ-2.



**Figura 2.1.** Representación esquemática de la síntesis de la zeolita MCM-22 e ITQ-2 a partir del precursor laminar MCM-22(P).

#### 2.1.3.4. Síntesis del material ITQ-2 pura sílice.

La síntesis del material ITQ-2 en su forma puramente sílice se llevó a cabo mediante la deslaminación del precursor laminar MWW pura

sílice (Si-MWW(P)). Para ello se emplearon como agentes directores de estructura el hidróxido de NNN-trimetil-1-adamantamonio (TMAdaOH) y hexametenimina.

El director de estructura TMAdaOH fue sintetizado tal y como se describe a continuación. Inicialmente, 29.6 g de 1-adamantamina (*Sigma-Aldrich*) y 64 g de  $K_2CO_3$  (*Sigma-Aldrich*) se mezclaron en 320 ml de cloroformo. A continuación se añadieron 75 g de yoduro de metilo gota a gota mientras el vaso de precipitados permanece en agitación y refrigerado en un baño de hielo. La mezcla resultante se mantuvo agitada a temperatura ambiente durante 5 días y posteriormente se filtró y lavó con dietil éter. Para finalizar, la sal resultante, en forma de yoduro, se extrajo con cloroformo y se intercambió con una resina para dar lugar a su hidróxido.

La síntesis del precursor Si-MWW(P) [6] se llevó a cabo mezclando 113.34 g de una disolución acuosa de TMAdaOH (7.5%p), 26.9 g de  $H_2O$  milliQ y 5.12 g de hexametenimina (99%, *Aldrich*). Seguidamente, se añadieron 0.97 g de NaCl y 10 g de sílice (*Aerosil 200, Degussa*), manteniendo la mezcla en agitación durante 30 min. El gel resultante tuvo la composición:

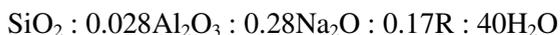
SiO<sub>2</sub>: 0.24TMAdaOH: 43.97 H<sub>2</sub>O: 0.31HMI: 0.10NaCl

Posteriormente, la mezcla se transfirió a un autoclave recubierto por una funda de teflón, y se sometió a un procedimiento de síntesis hidrotermal a 150°C en agitación (60 rpm) durante 9 días. Una vez finalizada la cristalización, el sólido se filtró, lavó con  $H_2O$  desionizada y se secó a 100°C. A continuación se sometió el precursor a la etapa de deslaminado, tal y como se describe en el apartado 2.1.3.3, siendo la única variante que la suspensión formada por el precursor CTABr y TPAOH se trata a una

temperatura de 55 °C. El material resultante tras la calcinación (en flujo de aire a 540°C y durante 7 h) recibe la nomenclatura Si-ITQ2.

#### 2.1.3.5. Síntesis de la zeolita IM-5.

La zeolita IM-5 fue sintetizada mediante un procedimiento de síntesis hidrotermal en un autoclave de acero inoxidable recubierto por teflón a la temperatura de 175°C bajo agitación usando dibromuro 1,5-bi(metilpirrolidino)pentano (R) como agente director de estructura. El mismo fue sintetizado haciendo reaccionar 1-metil pirrolidina (99.5% *Aldrich*) y 1,5-dibromopentano (97%, *Aldrich*) empleando acetona como disolvente en condiciones de reflujo. La preparación del gel se basó en los ejemplos reportados en la patente original [7], tal y como se describe a continuación. Inicialmente, la cantidad de sílice requerida (*Aerosil 200*, *Degussa*) se añade a una solución acuosa en agitación que contiene al agente director de estructura (R). Posteriormente, se añade una solución acuosa de hidróxido sódico (98%, *Prolabo*) y aluminato de sodio (54%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 33%Na<sub>2</sub>O, *Carlo Erba*), agitándose durante 30 min. La composición molar del gel de síntesis empleado es:



Una vez transcurrido un tiempo de cristalización de 14 días, los autoclaves se enfrían hasta temperatura ambiente y el material resultante se recupera mediante filtración, siendo posteriormente lavado con un exceso de agua desionizada. Finalmente, el sólido se calcina a 580°C durante 3 h en mufla para eliminar el material orgánico. Con el fin de lograr la forma protónica de la zeolita, la muestra calcinada se somete a un tratamiento de intercambio iónico con una solución 1 M de NH<sub>4</sub>Cl a la temperatura de 80°C durante 6 h (relación líquido/sólido de 30 cm<sup>3</sup>/g) en

condiciones de reflujo. La suspensión resultante se lava con agua desionizada hasta que las aguas de lavado no muestran la presencia de cloruros. Para terminar, la zeolita se calcina a 500°C durante 3 h en mufla con el fin de obtener la zeolita en su forma protónica (IM5).

#### 2.1.3.6. Síntesis de la zeolita TNU-9.

La zeolita TNU-9 fue sintetizada en condiciones hidrotermales según el procedimiento descrito en [8]. Para ello 1,4-dibromobutano (1,4-DBB, 99% Aldrich) y 1-metilpirrolidina (1-MP, 99.5% Aldrich) se emplearon como agentes directores de estructura, mientras que el resto de reactivos empleados fueron una solución acuosa de NaOH (98%, Prolabo),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich), sílice (Aerosil 200, Degussa) y agua desionizada, dando lugar a un gel de síntesis de composición molar:



El gel de síntesis se introdujo en autoclaves recubiertos por teflón, los cuales posteriormente se calentaron a 160°C en agitación (60 r.p.m.) , y se mantuvieron en estas condiciones durante 8 días. Después de este periodo de tiempo, el producto sólido fue enfriado a temperatura ambiente, recuperado mediante filtración y lavado repetidas veces con agua desionizada. A continuación, el sólido resultante se secó durante 12 h a 100°C, y finalmente se calcinó a 580°C en estático durante 3 h para eliminar el material orgánico. Para obtener la muestra en su forma protónica, ésta fue sometida a un intercambio iónico mediante una solución acuosa 1 M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en condiciones de reflujo a 80°C y 6 h (relación líquido/sólido de 30  $\text{cm}^3/\text{g}$ ). Finalmente se lavó con  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada, y se calcinó a 500°C durante 3 h. Esta muestra recibe la nomenclatura TNU9.

#### 2.1.3.7. Síntesis de silicalita-1.

La síntesis de silicalita-1 (forma puramente silíceas de ZSM-5) se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [9]. Para la síntesis se utilizó tetraetil ortosilicato (TEOS, 99%, *Merck*) como fuente de silicio y tetrapropil amonio (TPAOH, 40%, *Alfa Aesar*) como *template*. La composición molar del gel de síntesis fue:



Inicialmente, se añadieron a un vaso de precipitados las correspondientes cantidades de reactivos, permaneciendo en agitación durante una noche para asegurar la hidrólisis completa del TEOS (que da lugar al EtOH observado en el gel de síntesis). Seguidamente, el gel resultante se introdujo en un autoclave recubierto con una funda de teflón y se introdujo en una estufa de síntesis durante 48 horas a la temperatura de 160°C (en estático). El sólido formado se separó y se lavó con agua desionizada hasta pH neutro mediante varias etapas de centrifugado. A continuación, el sólido se secó a 100°C durante 12 horas y finalmente, se calcinó en flujo de aire (100 ml/min) a 600°C durante 10 horas con el fin de eliminar el material orgánico. A lo largo de esta tesis, este material se nombrará abreviadamente como S1.

#### 2.1.4. Tratamientos post-síntesis aplicados a las zeolitas.

En el capítulo 4, la zeolita HZ fue sometida a diferentes grados de intercambio iónico con cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Co}^{2+}$ , independientemente. Los intercambios se realizaron mediante sucesivas etapas empleando  $\text{NaNO}_3$  (99%, *Aldrich*) y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (98%, *Aldrich*) hasta lograr el contenido en Na y Co deseados. Para cada una de las etapas de intercambio, la temperatura empleada fue de 80°C y el tiempo de 12 h, lavando posteriormente el

sólido resultante con un exceso de agua desionizada y finalmente, secando a 100°C durante 12 horas. La nomenclatura empleada para estas muestras es NaXHZ y CoXHZ, donde X indica la relación atómica M/Al·100 (M= Na o Co) determinada por la técnica de caracterización ICP-OES (*vide infra*). Por otra parte, la zeolita HZ también fue sometida a un lavado de Al extrarred con una solución de HCl (1M) a la temperatura de 100°C durante 12 horas, seguido de un lavado extensivo con agua desionizada, dando lugar a la muestra HZA.

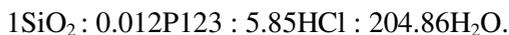
En el capítulo 5, con objeto de desaluminizar la superficie externa de la muestra M22, una porción de ésta fue sometida a un tratamiento con ácido oxálico (1.5 M) durante 1.5 h a la temperatura de 70°C (a reflujo) empleando una relación líquido/sólido de 30 cm<sup>3</sup>/g. A continuación la muestra se enfrió a temperatura ambiente y se lavó con un exceso de H<sub>2</sub>O desionizada, siendo posteriormente secada a 100°C durante 12 h y calcinada a 500°C durante 6 h (rampa de calentamiento 2.5°C/min), para dar lugar a la muestra M22ox.

En el capítulo 6, la zeolita ITQ2 fue sometida a varios tratamientos post-síntesis con el fin de modificar la naturaleza y la densidad de las especies de Al presentes en la misma. Uno de los tratamientos empleados fue el lavado con una solución 1M de HCl a reflujo empleando la temperatura de 110°C durante 12 h. La relación líquido/sólido empleada para llevar a cabo este tratamiento fue de 30 cm<sup>3</sup>/g. Tras el lavado con HCl la suspensión se enfrió a temperatura ambiente, el sólido se recuperó mediante filtración y se lavó con un exceso de H<sub>2</sub>O hasta que no se observó la presencia de cloruros en las aguas de lavado. Finalmente, la muestra resultante se secó a 100°C durante 12 h, siendo la nomenclatura empleada para la misma ITQ2(A). Por otro lado, otra porción de la muestra ITQ2 se sometió a un tratamiento en mufla a la temperatura de

600°C durante 3 h en una atmósfera saturada de vapor de H<sub>2</sub>O (*steaming*), empleando para ello una rampa de calentamiento de 3°C/min. Para hacer referencia a esta muestra se emplea la nomenclatura ITQ2(S). Además de los tratamientos aplicados a la zeolita ITQ2, una parte de la muestra Si-ITQ2 fue impregnada a volumen de poro con una solución acuosa de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (≥99%, *Aldrich*) con la cantidad de Al requerida para dar lugar a una relación atómica nominal Si/Al= 12. La impregnación se llevó a cabo en 2 etapas consecutivas empleando un secado intermedio a 60°C. Tras la impregnación, la muestra se secó a 100°C durante 12 h y finalmente, se calcinó a 350°C durante 4 h (rampa térmica de 1°C/min) en flujo de aire (100 ml·min<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>). La nomenclatura empleada para esta muestra es Si-ITQ2(Al).

### **2.1.5. Síntesis del soporte silíceo mesoestructurado SBA-15.**

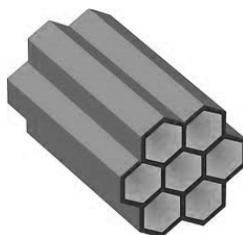
La matriz silícea SBA-15 fue sintetizada según el procedimiento original publicado por Zhao y col. [10]. Los reactivos empleados fueron tetraetilortosilicato (TEOS, 99%, *Merck*) como fuente de silicio, Pluronic 123 (P123, *Aldrich*, PM= 5800 g/mol) como agente micelante, y HCl 37 wt% (*Scharlab*). La composición molar del gel de síntesis empleado fue:



Para llevar a cabo la síntesis, inicialmente se introdujo la suspensión constituida por P123, HCl y H<sub>2</sub>O en un baño agitado a 35°C durante 2 horas. A continuación, se añadió el TEOS y la solución resultante se agitó durante 20 horas a la temperatura de 35°C. Posteriormente, se trasvasó la mezcla resultante a un autoclave recubierto por teflón, y se sometió al procedimiento de síntesis hidrotermal en estático a la temperatura de 90°C durante 24 horas. Seguidamente, la

mezcla se lavó con un exceso de agua desionizada y se secó a 100°C durante 12 horas. Para finalizar, el material resultante se calcinó con el fin de retirar el material orgánico contenido en el mismo, empleando para ello un flujo de aire de  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  a la temperatura de 500°C durante 6 horas (rampa térmica de 3°C/min). La nomenclatura empleada para hacer referencia a este soporte será S15.

En la Figura. 2.2 se muestra una representación del soporte SBA-15 en el cual se observan los típicos canales ordenados con aperturas hexagonales.



**Figura 2.2.** Representación del soporte silíceo mesoestructurado SBA-15.

### **2.1.6. Incorporación del sistema Cu/ZnO en la matriz SBA-15.**

En el capítulo 7 se prepararon catalizadores para la síntesis de metanol basados en la incorporación del sistema catalítico Cu/ZnO en la matriz silícea SBA-15 (S15). Para ello, se empleó un método conocido como ADP (*ammonia-driving deposition-precipitation*) reportado por Guo y col. [11]. En el procedimiento habitual se preparó una solución acuosa 0.4 M con los correspondientes nitratos de Cu y Zn ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99\%$ , Aldrich). Seguidamente, se mezcló la solución de los nitratos con la matriz silícea S15 y se agitó durante 10 min, siendo posteriormente añadida una solución de  $\text{NH}_3$  (25 %, Acros) manteniendo una relación molar  $(\text{Cu}+\text{Zn})/\text{NH}_3 = 1/4$ . La suspensión resultante, cuyo pH inicial toma un valor comprendido entre

11-12, se agitó vigorosamente durante 4 horas a la temperatura de 40°C. Transcurrido este tiempo, se incrementó la temperatura hasta 80°C, y se mantuvo a esta temperatura hasta la completa evaporación del disolvente. El sólido resultante se secó a 100°C durante 12 h, y posteriormente se calcinó a 550°C en un flujo de aire ( $75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ) durante 4 horas empleando una rampa de calentamiento de 1°C/min. Los materiales fueron preparados considerando relaciones másicas de Cu/Zn de 0.5, 1, 2, 4, y 6, para un contenido metálico (Cu+Zn) nominal en el soporte de un 35 % peso. La nomenclatura empleada para las muestras resultantes es CuZnX/S15, donde X indica la relación másica Cu/Zn. Por conveniencia, también se preparó un material en ausencia de Zn (Cu/S15), el cual posee un contenido másico nominal en Cu del 35% en peso.

Con el fin de comparar el método ADP con un método convencional de incorporación de cargas metálicas sobre soportes, se preparó una muestra empleando el método de impregnación a volumen de poro sobre el soporte S15, con las correspondientes cantidades de los nitratos de Cu y Zn ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99\%$ , Aldrich) para obtener una relación másica nominal Cu/Zn de 2 y un contenido metálico del 35 % en peso. La impregnación se llevó a cabo en dos etapas consecutivas empleando un secado intermedio a 60°C durante 1 h. Después de la segunda impregnación, la muestra se secó a 100°C y se calcinó a 350°C en flujo de aire ( $75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ) durante 4 horas (rampa térmica de 1°C/min). La nomenclatura empleada para esta muestra es CuZn2/S15-im.

### **2.1.7. Preparación de los catalizadores híbridos.**

En el presente trabajo de tesis se han empleado tres métodos de preparación de los catalizadores híbridos basados en la mezcla física de los dos componentes (función de síntesis de metanol y deshidratación de

metanol). Por conveniencia, a estos métodos se les denomina suspensión, molienda y tamizado independiente, siendo descritas sus particularidades a continuación:

- Suspensión (S): este método de preparación, empleado por algunos autores para preparar catalizadores híbridos basados en Cu-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  y zeolita [12,13], consiste en la mezcla de ambos componentes (previamente sintetizados) en una suspensión acuosa. Para ello, inicialmente se adicionaron los polvos de ambos componentes sobre un vaso de precipitados que contenía  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada vigorosamente agitada a temperatura ambiente, manteniéndose la suspensión resultante en estas condiciones durante 30 min. Posteriormente, el sólido contenido se separó mediante filtración, se secó a  $100^\circ\text{C}$  durante 12 h y finalmente, se tamizó a un tamaño de partícula de 0.25-0.42 mm. Este método de preparación de los híbridos es únicamente empleado en el capítulo 3, en el cual se estudia la influencia del método de preparación en el comportamiento de los catalizadores híbridos.

- Molienda (M): este método se basa en la molienda de los componentes previamente sintetizados y cabe notar que se trata de un método de preparación de los híbridos comúnmente empleado en la literatura referida al proceso de síntesis directa de DME [14,15,16,17,18], principalmente debido a su simplicidad y fácil escalado. Para ello, los polvos de ambos componentes se muelen conjuntamente en un mortero de ágata durante un 15 min, tiempo suficiente para observar que la muestra resultante es completamente homogénea. Seguidamente, el polvo resultante se prensa y se tamiza a un tamaño de partícula comprendido en el rango de 0.25-0.42 mm.

- Tamizado independiente (T): este método se basa en la simple mezcla física de los *pellets* de los dos componentes, consistiendo éstos en partículas en el rango 0.25-0.42 mm.

La nomenclatura empleada para los catalizadores híbridos en los capítulos 3 y 4 es CZA/X(*a*)*b*, donde X hace referencia a la nomenclatura del componente de deshidratación de metanol empleado, *a* es la relación másica entre ambos componentes (CZA:X) y *b* es el método de preparación empleado, pudiendo ser S (Suspensión), M (Molienda) o T (Tamizado independiente).

En el capítulo 5, debido a que todos los catalizadores híbridos se prepararon empleando una relación másica entre los componentes de CZA/zeolita= 2, la nomenclatura empleada ha sido CZA/X(*b*), donde X hace referencia al componente de deshidratación empleado, y *b* al método de preparación empleado, el cual puede ser M (Molienda) o T (Tamizado independiente).

En el capítulo 6, los catalizadores híbridos se prepararon mediante el método de molienda y en algunos casos por el método de tamizado independiente de los componentes, empleando una relación másica entre los componentes de CZA/X= 2. Por conveniencia en dicho capítulo los híbridos preparados mediante el método de molienda reciben la nomenclatura CZA/X, mientras que los preparados por tamizado independiente CZA+X, siendo X el componente de deshidratación empleado. En el caso de los catalizadores híbridos CZA/ITQ2(S), CZA/Si-ITQ2 y CZA/Si-ITQ2(AI) preparados por molienda, debido a la baja actividad del componente de deshidratación de metanol, fue necesario emplear una función de deshidratación de metanol adicional con el fin de lograr una deshidratación eficiente del metanol presente en el

medio. Para ello, se adicionó al catalizador híbrido *pellets* (0.25-0.42 mm) de la zeolita ZSM-5 comercial de nomenclatura HZ. En estos casos, la relación másica entre el componente de síntesis de metanol CZA y la zeolita HZ también fue de 2:1, dando lugar a los catalizadores híbridos CZA/X+HZ.

Finalmente, en el capítulo 7 se prepararon catalizadores híbridos por el método de molienda y por tamizado independiente, empleando una relación másica entre el componente de síntesis de metanol y el de deshidratación de 2. En este caso, es destacable que como componentes de síntesis de metanol se emplearon muestras CZAref y CuZn<sub>2</sub>/S15, siendo la zeolita HZ el componente de deshidratación de metanol utilizado en la formación de los híbridos. La nomenclatura empleada para estos híbridos es X+Y(Z), donde X e Y hacen referencia al componente de síntesis de metanol y al componente de deshidratación empleados, respectivamente, y Z al método de preparación de los híbridos (M para molienda y T para tamizado independiente).

## **2.2. Técnicas experimentales de caracterización físico-química.**

### **2.2.1. Análisis químico por Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).**

La composición química de los catalizadores se determinó por ICP-OES en un equipo *Varian 715-ES*. Las muestras sólidas en polvo (aprox. 20-30 mg) se disgregaron en una mezcla de HNO<sub>3</sub>:HF:HCl de proporciones volumétricas 1:1:3. En todos los casos, la recta de calibrado se adecuó a la concentración aproximada prevista de analito y se determinó utilizando disoluciones estándar (*Aldrich*).

### 2.2.2. Análisis elemental (EA).

El contenido en carbono y nitrógeno de diferentes tipos de muestras frescas o usadas en reacción se determinó en un analizador elemental *Fisons EA1108* empleando sulfanilamida como referencia.

### 2.2.3. Difracción de rayos X en polvo (XRD).

La técnica de difracción de rayos X se basa en el análisis de la radiación difractada por un sólido sobre el cual se incide con un haz monocromático de rayos X con un ángulo variable. La longitud de onda de los rayos X ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) es del orden de magnitud del espaciado interplanar de la mayoría de las estructuras cristalinas, lo que provoca fenómenos de dispersión. La difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina en la muestra. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de la radiación se relaciona con el espaciado interplanar de la periodicidad cristalina de acuerdo a la ecuación de Bragg [19] (Ec. 2.1):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde  $n$  es un número entero ( $n=1,2,3,\dots$ ),  $d_{hkl}$  es el espaciado interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller ( $h k l$ ) y  $\lambda$  y  $\theta$  son la longitud de onda y el ángulo de incidencia del haz de rayos X, respectivamente.

Esta técnica se ha empleado en el presente trabajo para identificar las fases cristalinas y la pureza de los materiales microporosos (sintetizados y obtenidos comercialmente), óxidos metálicos y las fases metálicas soportadas. También ha sido empleada para determinar la cristalinidad de las zeolitas después de ser sometidas a diferentes

tratamientos post-síntesis, así como para estimar cuantitativamente el tamaño de cristal medio de fases cristalinas de catalizadores, o fases metálicas soportadas. En este sentido, la anchura que adquieren las señales de difracción de rayos X es debida a imperfecciones en la estructura cristalina de la fase estudiada. El nivel de imperfección de la estructura está relacionado, principalmente, con el tamaño de cristal, de modo que los cristales de menor tamaño dan lugar a señales de difracción más anchas. La aplicación de este concepto para el estudio del tamaño de cristal se llevó a cabo a través de la ecuación de Scherrer [20], que relaciona la anchura del pico de difracción a la mitad de su intensidad máxima (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) con el tamaño medio de cristal, según la ecuación 2.2:

$$d_{\text{cristal}} = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

donde  $k$  es un factor geométrico interpretable como la esfericidad supuesta a los cristales,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente (1.5405 Å y 0.7093 Å para las líneas  $K\alpha$ -Cu y  $K\alpha$ -Mo empleadas en este trabajo, respectivamente) y FWHM y  $\theta$  son la anchura a la mitad de la intensidad máxima (corregida por la anchura de pico instrumental) y la posición de la señal de difracción analizada, respectivamente.

Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se adquirieron, de forma general, a temperatura ambiente, en un difractómetro *PANalytical Cubix Pro* empleando la radiación monocromática correspondiente a la línea  $K\alpha$ -Cu filtrada por níquel ( $\lambda=1.542$  Å), operando a 40 kV y 45 mA. Para el caso de las zeolitas, el difractograma se obtuvo en el rango de ángulos  $2\theta= 2-40^\circ$  empleando un incremento de  $0.02^\circ$  por paso durante el barrido. Para los catalizadores que

contienen fases cristalinas de Cu y Zn se registraron los correspondientes difractogramas en el rango de  $2\theta= 2-90^\circ$ , con un incremento por paso de  $0.04^\circ$ .

En el capítulo 6 se caracterizaron mediante DRX catalizadores híbridos usados en la reacción de síntesis directa de DME. Para ello, éstos fueron trasvasados rápidamente desde el sistema de reacción a una atmósfera inerte hasta que pudieron ser caracterizados por DRX, con el fin de evitar en la medida de lo posible la oxidación de las fases metálicas (principalmente  $\text{Cu}^0$ ) presentes en el catalizador en condiciones de reacción.

Por otra parte, para muestras seleccionadas de los capítulos 6 y 7 se combinó la técnica de difracción de rayos X en polvo con un tratamiento de reducción con  $\text{H}_2$  *in situ*. En estos casos, los difractogramas se adquirieron en un equipo *Panalytical X'Pert PRO* empleando la radiación monocromática correspondiente a la línea  $\text{K}\alpha\text{-Cu}$ . Para ello, la muestra se cargó en un reactor *XRK-900* de *Anton Paar* acoplado al difractómetro, y se trató en un flujo de 5%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ( $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) a presión atmosférica y temperaturas crecientes desde temperatura ambiente. Para las muestras correspondientes al capítulo 6, se registraron los difractogramas a las temperaturas de 30, 100, 150, 200 y  $245^\circ\text{C}$  (rampa térmica de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ), adquiriéndose de nuevo el difractograma tras 2 horas a la temperatura de  $245^\circ\text{C}$ . Sin embargo, para las muestras pertenecientes al capítulo 7, los difractogramas se adquirieron a las temperaturas de 30, 100, 200, 300, 400 y  $477^\circ\text{C}$  (rampa térmica de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ), registrándose de nuevo tras 1 h a la temperatura de  $477^\circ\text{C}$ . Los difractogramas se registraron en el rango  $2\theta=10-90^\circ$  (paso de barrido de  $0.02^\circ$ ).

El tamaño de cristal medio determinado para la fase CuO se obtuvo aplicando la ecuación de Scherrer sobre la difracción a  $38.8^\circ$  ( $2\theta$ ) correspondiente al plano (111). Por otro lado, el tamaño de cristal de la fase Cu<sup>0</sup> fue determinado a partir de la difracción a  $43.3^\circ$  ( $2\theta$ ) perteneciente al plano (111). En ambos casos, la anchura de pico instrumental se determinó previamente empleando un patrón de LaB<sub>6</sub>, y se asumió un factor de forma de  $k=0.9$ .

#### **2.2.4. Fisisorción de nitrógeno.**

La técnica de adsorción de gases se fundamenta en el estudio de los fenómenos de adsorción y desorción gas-sólido para obtener información sobre las propiedades texturales del adsorbente. La interpretación de las isotermas de adsorción-desorción empleando las propiedades geométricas del adsorbato y la modelización matemática de los fenómenos superficiales que determinan la termodinámica de los procesos de adsorción y desorción, permiten obtener información acerca de la superficie específica, el diámetro de los poros y el volumen de poro del sólido estudiado. El adsorbato más comúnmente empleado es el nitrógeno a la temperatura de  $-196^\circ\text{C}$ .

Las isotermas de adsorción-(desorción) de N<sub>2</sub> se registraron en un equipo Micromeritics ASAP-2000 a la temperatura de  $-196^\circ\text{C}$ . Las muestras, aprox. 200 mg en un tamaño de pellet comprendido entre 0.25-0.42 mm, se trataron a vacío durante 24 horas antes de realizar las medidas de adsorción. La temperatura empleada en este pretratamiento fue de forma general  $400^\circ\text{C}$ , aunque para las muestras que contienen el componente CZA se empleó una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  con el fin de no superar su temperatura de calcinación, ya que es conocido que puede conducir cambios estructurales irreversibles [1]. Por su parte, para las

muestras CuZnX/S15 estudiadas en el capítulo 7 se empleó en el pretratamiento una temperatura de 350°C.

La superficie específica se calculó utilizando el modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET) [21]. El volumen de microporo se obtuvo a partir del gráfico t-plot empleando el espesor estadístico de adsorbato de Harkins-Jura [22]. La distribución de diámetro de poro, así como el diámetro medio de poro se obtuvieron mediante el modelo Barret-Joyner-Halenda (B.J.H.) [23] aplicado sobre la rama de adsorción de la isoterma.

### **2.2.5. Microscopía electrónica.**

#### **2.2.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

La técnica de SEM (*Scanning Electron Microscopy*) emplea la transducción de los electrones secundarios emitidos por una muestra, al ser sometida a un haz de electrones acelerados en un campo eléctrico, para construir una imagen de la morfología superficial de la muestra analizada. En el presente trabajo, se ha utilizado SEM para conocer la morfología y el tamaño de cristal de las diferentes zeolitas empleadas en el capítulo 5.

Las imágenes de SEM se registraron en un microscopio *JEOL JSM 6300* operando a 30 kV, empleando muestras en polvo previamente recubiertas por oro.

El tamaño de cristal medio de las zeolitas en cada dimensión, dependiendo de su morfología, se obtuvo a partir de la medida directa de más de 100 cristales sobre micrografías tomadas en diferentes posiciones de la gradilla.

#### 2.2.5.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

La técnica FESEM (*Field-Emission Scanning Electron Microscopy*) se basa en los mismos principios que la técnica SEM, pero el cátodo de emisión de campo permite obtener un haz de electrones más estrecho, lo que da lugar a diferentes ventajas entre las que se destacan una mayor resolución de imagen, así como evitar los problemas asociados a la carga y daños sobre la muestra.

Esta técnica fue empleada para determinar la morfología de diferentes muestras estudiadas en el capítulo 6. Las micrografías FESEM de las muestras en polvo (sin ningún tipo de recubrimiento) fueron adquiridas en un equipo Ultra 55 (Zeiss) operando a 3.0 kV.

#### 2.2.5.3. Microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM).

La técnica de HR-TEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) genera una imagen de contraste, de resolución a escala nanométrica, a partir de los electrones transmitidos a través de una muestra ultrafina situada en el camino de un haz de electrones acelerados. En la Figura 2.3 se muestra una imagen representativa de un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución. A lo largo del presente trabajo, la microscopía HR-TEM se ha empleado para conocer la estructura mesoporosa del soporte ordenado SBA-15 (S15), así como para estudiar el tamaño, morfología y localización de nanopartículas metálicas en la serie de catalizadores CuZnX/S15.



**Figura 2.3.** Imagen representativa de un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución.

Las micrografías electrónicas de transmisión de alta resolución se obtuvieron en un microscopio *Tecnai G<sup>2</sup>* de emisión de campo operando a 200 kV, capaz de realizar el microanálisis de las muestras por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX).

Las muestras se prepararon por suspensión del sólido en etanol y tratamiento en ultrasonidos durante 3 minutos. Posteriormente, la suspensión se dejó decantar durante 1 minuto y se extrajo una gota de la parte superior de la misma que se depositó sobre una rejilla de cobre (300 mesh) recubierta por una capa agujereada de carbono (*holey carbon film*).

#### 2.2.5.4. Microscopía electrónica de barrido y transmisión con campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF-STEM).

La combinación de un microscopio electrónico de barrido y transmisión (STEM), el cual combina los elementos de un TEM y un SEM, con un detector de campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF), da lugar a una técnica muy sensible al número atómico (Z) de los elementos de las muestras caracterizadas. De hecho, los electrones

dispersados a través de la muestra y recogidos en el detector HAADF conducen a una señal cuya intensidad es proporcional a  $Z^2$ , manifestándose en imágenes con un elevado contraste dependiendo de los elementos presentes en las mismas. Por ello, esta técnica resulta muy útil para la caracterización, entre otros, de metales dispersados sobre soportes.

La caracterización por HAADF-STEM de las muestras en polvo fue llevada a cabo en un microscopio JEOL 2010F empleando una sonda de electrones de 0.5 nm de diámetro y una longitud de la cámara de difracción de 10 cm. Esta técnica de caracterización pudo ser realizada mediante la colaboración con la Universidad de Cádiz.

#### **2.2.6. Reducción con $H_2$ a temperatura programada ( $H_2$ -TPR).**

La técnica de reducción termoprogramada con  $H_2$ , más comúnmente conocida como  $H_2$ -TPR (*temperature programmed reduction*), se suele utilizar para estudiar la reducibilidad de óxidos metálicos tanto en su forma másica (*bulk*) como soportada. En todos los casos, los experimentos se llevaron a cabo en un equipo *Autochem 2910 (Micromeritics)*.

El comportamiento de reducción de las especies de CuO en determinadas muestras se determinó por  $H_2$ -TPR. Para ello 30-50 mg de muestra en la granulometría 0.25-0.42 mm se trataron inicialmente en flujo de Ar a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente, el un flujo de Ar fue sustituido por una mezcla de 10 %vol  $H_2$ /Ar (50 mL/min), y la temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 600°C a una velocidad de 10°C/min. Aguas abajo del reactor se colocó una trampa de 2-propanol/ $N_2(l)$  para retener el agua formada en las reducciones, y se registró el consumo de  $H_2$  en un detector de

conductividad térmica (TCD), previamente calibrado utilizando la reducción de CuO como referencia.

### **2.2.7. Desorción a temperatura programada de $\text{NH}_3$ ( $\text{NH}_3$ -TPD).**

La caracterización por desorción a temperatura programada de amoníaco ( $\text{NH}_3$ -TPD,  *$\text{NH}_3$ -temperature programmed desorption*) se emplea frecuentemente para cuantificar la densidad y distribución de fortaleza de los centros ácidos que posee un material.

Los experimentos de  $\text{NH}_3$ -TPD consisten en la saturación de la muestra a analizar mediante pulsos de amoníaco. El amoníaco adsorbido puede ser cuantificado mediante un detector TCD previamente calibrado, y se considera que cada molécula de  $\text{NH}_3$  se adsorbe sobre un centro ácido. Posteriormente, se procede a la desorción del amoníaco incrementando la temperatura de la muestra progresivamente, pudiendo registrar un perfil de desorción característico. Generalmente es aceptado que las moléculas de amoníaco se desorben de los centros ácidos de menor a mayor fortaleza al ir aumentando la temperatura de desorción.

Los experimentos de  $\text{NH}_3$ -TPD se llevaron a cabo en un equipo *Autochem II (Micromeritics)* empleando un detector de conductividad térmica (TCD) y un espectrómetro de masas GC-MS (*OmniStar, Balzers Instruments*) acoplado. Las muestras, de unos 100 mg en un tamaño de partícula de 0.25-0.42 mm, se introdujeron en una celda de cuarzo y se mantuvieron en un flujo de oxígeno puro a la temperatura de 450°C durante 30 min. A continuación, tras pasar un flujo de Ar durante 15 min y He durante otros 15 min, se saturó la muestra de  $\text{NH}_3$  mediante pulsos calibrados a la temperatura de 170°C en flujo de He. Finalmente se realizó la desorción de  $\text{NH}_3$  en flujo de He (100 ml/min) aumentando la

temperatura hasta 900°C empleando una rampa térmica de 10°C/min. Las señales  $m/z = 16$  y  $17$  registradas por el GC-MS se emplearon para obtener los correspondientes perfiles de desorción de  $\text{NH}_3$ .

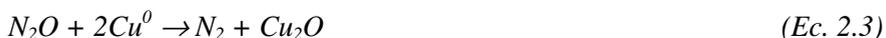
#### **2.2.8. Oxidación a temperatura programada monitorizada por espectrometría de masas (TPO-MS).**

La oxidación a temperatura programada (TPO, *temperature programmed oxidation*) de catalizadores híbridos usados permite determinar la naturaleza y localización de las especies carbonosas (coque) en el mismo. En la presente tesis, esta técnica ha sido empleada para determinar la localización de las especies carbonosas en los distintos componentes que comprenden catalizadores híbridos tras ser ensayados en el proceso de síntesis directa de DME (capítulo 6).

Las medidas TPO-MS han sido realizadas en un equipo *Autochem II (Micromeritics)* acoplado a un espectrómetro de masas GC-MS (*OmniStar, Balzers Instruments*). Para ello 130 mg de muestra se expusieron a un flujo de He a la temperatura de 300°C durante 30 min (rampa térmica 10°C/min) con el fin de desorber especies fisisorbidas. Posteriormente, la muestra se enfrió a 100°C, el flujo de He se reemplazó por una corriente 5 %vol  $\text{O}_2/\text{He}$ , y la temperatura se incrementó hasta 800°C empleando una rampa de calentamiento de 5°C/min. Los perfiles de combustión fueron monitorizados empleando las señales  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ), 28 (CO) y 18 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) obtenidas a partir del espectrómetro de masas acoplado.

### 2.2.9. Cromatografía frontal reactiva con N<sub>2</sub>O (N<sub>2</sub>O-RFC).

Para la determinación de la superficie metálica de Cu<sup>0</sup> usualmente se emplea la técnica N<sub>2</sub>O-RFC (*Reactive Frontal Chromatography*). Esta técnica, desarrollada por Chinchén y col. [24] se basa en la descomposición de moléculas de N<sub>2</sub>O sobre la superficie de Cu<sup>0</sup> mediante la siguiente reacción:



A la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción (usualmente alrededor de 60°C), se considera que el N<sub>2</sub>O reacciona selectivamente con la capa superficial de Cu<sup>0</sup> dando lugar a Cu<sub>2</sub>O, por lo que determinando la cantidad de N<sub>2</sub>O empleada y la estequiometría de la Ec. 2.3, es posible determinar el número de átomos de Cu<sup>0</sup> en superficie.

Las medidas de N<sub>2</sub>O-RFC se llevaron a cabo en un equipo *Autochem II (Micromeritics)* acoplado a un espectrómetro de masas (*Omnistar from Balzers Instruments*). Para ello, 100-130 mg de muestra (tamaño de partícula de 0,25-0,42 mm) se redujeron a la temperatura de 245°C durante 2 horas para los catalizadores que contiene las funciones CZA y CZAref, y a 477°C durante 1 h para la serie de catalizadores CuZnX/S15, empleando una rampa de calentamiento de 2°C/min y un flujo 10 %vol H<sub>2</sub>/Ar (mismas condiciones de reducción aplicadas antes de los ensayos catalíticos). Posteriormente, se redujo la temperatura hasta 60°C y se introdujo un flujo de He (100 ml/min) durante 60 min siendo la mezcla H<sub>2</sub>/Ar desplazada completamente del sistema. Finalmente, se introdujo un caudal de 10 ml/min de composición 2 %vol N<sub>2</sub>O/He durante 30 min, observándose tras este tiempo que no se producen cambios en las señales monitorizadas m/z= 44 y 28 correspondientes al N<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>, respectivamente. La superficie metálica de Cu<sup>0</sup> se determinó a partir de la

cantidad de N<sub>2</sub>O reaccionada considerando la estequiometría de reacción N<sub>2</sub>O:Cu de 1:2 y asumiendo un valor de  $1.46 \times 10^{19}$  átomos de Cu/m<sup>2</sup> [25]. Mediante esta técnica, para determinadas muestras también se estimó la dispersión metálica de Cu (D(Cu<sup>0</sup>)) a partir del valor obtenido de la superficie metálica de Cu<sup>0</sup> y el contenido total en Cu determinado por ICP-OES.

#### **2.2.10. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de <sup>27</sup>Al (<sup>27</sup>Al MAS NMR).**

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) es un técnica fundamentada en el análisis de la interacción de los momentos magnéticos nucleares de determinados átomos, cuyo momento magnético nuclear es distinto de cero al aplicar un campo magnético externo. La técnica es extremadamente sensible al entorno químico de los núcleos analizados. Sobre muestras sólidas en las que las interacciones dipolares y cuadrupolares, así como la anisotropía del desplazamiento químico, introducen un ensanchamiento excesivo de las líneas espectrales, la técnica puede aplicarse con giro de la muestra al ángulo mágico (MAS, *Magic Angle Spinning*) de 54°74' ( $\cos^2(\theta)=1/3$ ) que anula la contribución de las interacciones dipolares y cuadrupolares de primer orden que dependen de un término  $(3\cos^2(\theta)-1)$ .

En el desarrollo de la presente tesis doctoral, la técnica <sup>27</sup>Al MAS NMR se ha utilizado para estudiar el entorno de coordinación de los átomos de Al en las zeolitas. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>27</sup>Al (<sup>27</sup>Al-MAS NMR) se registraron en un equipo *Bruker AV400 WB* empleando una sonda de 4 mm (BL4 mm), operando a 104.2 MHz con una frecuencia de giro de 10 kHz y pulsos de 0.5 μs. Para ello, las muestras fueron completamente hidratadas y posteriormente

depositadas en un rotor de circonio. Los cambios en el desplazamiento químico fueron referidos a una solución acuosa 0.1 M de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

### **2.2.11. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR).**

La espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR, *electronic paramagnetic resonance*) o resonancia de espín electrónico (ESR, *electronic spin resonance*) es una técnica espectroscópica sensible a electrones desapareados, y que por tanto, presentan un momento electrónico neto. El tipo de especies que presentan este comportamiento en un sólido inorgánico son, generalmente, los iones de un metal de transición.

Los principios físicos de esta técnica son análogos a los del NMR, pero en EPR se excitan espines electrónicos en vez de nucleares. La energía de interacción con el campo magnético de los electrones es mucho mayor que la de los núcleos, de forma que permite usar campos magnéticos externos más débiles y frecuencias electromagnéticas más altas.

En la presente tesis doctoral, la técnica EPR se ha empleado para determinar y cuantificar la presencia de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  aislados en el interior de las zeolita. Para ello, las medidas se realizaron en un equipo *Bruker EMX-12* a la temperatura de  $-173^\circ\text{C}$  empleando una banda X de 9.46 GHz, con una frecuencia de modulación de 100 kHz y una modulación de amplitud de 1.0 G. La cuantificación de especies paramagnéticas se determinó a partir de la integración de la primera derivada del espectro usando sulfato de Cu como patrón de calibración.

### 2.2.12. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica de caracterización de carácter no destructivo que permite obtener información cualitativa y cuantitativa de las especies químicas localizadas en la superficie de un material. La técnica se fundamenta en el análisis de las energías cinéticas de los electrones emitidos por la muestra cuando la superficie de ésta se bombardea con radiación de rayos X. La energía cinética ( $E_K$ ) de los electrones desprendidos de un átomo se relaciona con la energía de enlace ( $E_E$ ) y con la energía de los fotones de rayos-X incidentes ( $h\nu$ ) mediante el balance energético recogido en la Ec. 2.4.

$$E_K = (h \cdot \nu) - E_E - \phi \quad (\text{Ec. 2.4})$$

donde  $\phi$  es la función de trabajo del espectroscopio, la cual es función, entre otras variables, del nivel de vacío en la cámara de análisis.

En los espectros de XPS se registra la señal recogida en un analizador en función de la energía de enlace ( $E_E$ ) para los electrones despedidos. Por un lado, los espectros de XPS permiten obtener información cuantitativa de la composición superficial de la muestra. Por otro lado, la energía de enlace es una función del estado de oxidación del átomo del que son emitidos los electrones.

En el presente trabajo, la técnica de XPS se ha empleado para estudiar la composición superficial de determinadas zeolitas. Para ello, las muestras se molieron inicialmente, se conformaron en pastillas auto-soportadas, y se evacuaron a  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa y  $150^\circ\text{C}$  en la pre-cámara de un espectrómetro *Specs* acoplado a un analizador *150-MCD-9*. Posteriormente, éstas fueron caracterizadas usando la radiación no

monocromática del Al K $\alpha$  (1486.6 eV) manteniendo una energía de paso en el analizador de 30 eV. Las energías de enlace de los catalizadores fueron referidas a la línea Si 2p para corregir los efectos de carga en la muestra. El área de las señales se determinó mediante ajuste por combinación lineal de curvas *gaussianas* empleando una línea base de tipo Shirley.

### 2.2.13. Espectroscopia infrarroja (FTIR).

La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) es una técnica ampliamente utilizada para el estudio y caracterización de catalizadores sólidos. La técnica permite obtener información de las muestras analizadas, a través de la absorción de radiación IR ( $\lambda=750\text{-}10^5$  nm) debida a transiciones energéticas en ciertos niveles vibracionales de los enlaces químicos. Un espectro de FTIR muestra unas bandas específicas, vibraciones características de tensión o flexión, para cada grupo de átomos, que se caracterizan por la intensidad y rango de frecuencias a las que se producen. La técnica de FTIR combinada con el uso de moléculas sonda, permite obtener información sobre por ejemplo sobre la acidez, basicidad y naturaleza de los elementos químicos presentes en la superficie del catalizador.

#### 2.2.13.1. Espectroscopia infrarroja de transmisión con adsorción de piridina (FTIR-Py).

La técnica FTIR combinada con la adsorción/desorción de una molécula sonda básica como la piridina, permite obtener información sobre la naturaleza, la densidad y la fortaleza de los centros ácidos de un sólido. En la presente tesis doctoral esta técnica se empleó para obtener

información acerca de la acidez de los componentes de deshidratación de metanol empleados, así como de determinados catalizadores híbridos. En particular, se estudió la densidad y distribución de centros ácidos de tipo Brønsted y Lewis, a partir de las bandas a  $1545\text{ cm}^{-1}$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La cantidad de moléculas de piridina adsorbida en cada tipo de centro ácido se determinó a partir de la integración de las bandas correspondientes teniendo en cuenta el diámetro de las pastillas (13 mm), su peso y los coeficientes de extinción determinados por Emeis [26].

Las medidas se realizaron en un equipo *Nicolet 710 FT-IR* utilizando pastillas autoconsistentes de  $10\text{ mg/cm}^2$  previamente deshidratadas durante 12 h a  $400^\circ\text{C}$  y vacío dinámico de  $10^{-2}\text{ Pa}$ . Tras el tratamiento de deshidratación, la muestra se enfrió a temperatura ambiente y se introdujo en la celda  $1.8 \cdot 10^3\text{ Pa}$  de piridina hasta alcanzar el equilibrio. Seguidamente se eliminó el exceso de base mediante vacío, y se sometió la muestra a tratamientos de desorción a distintas temperaturas ( $250$ ,  $350$  y  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ), registrándose el espectro a temperatura ambiente tras cada etapa de desorción, al que se le subtrae la línea base. Las mediciones se realizaron en una celda especial de  $\text{CaF}_2$ , registrándose la región de vibración de deformación de moléculas orgánicas adsorbidas ( $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$ ).

#### 2.2.13.2. Espectroscopia infrarroja de transmisión con adsorción de di-*tert*-butil-piridina (FTIR-DTBPY).

La adsorción de 2,6-di-*tert*-butil-piridina (DTBPY) sobre los centros ácidos de una zeolita con sistemas de canales de 10 MR o inferiores y su posterior caracterización mediante FTIR, permite determinar la cantidad de centros ácidos Brønsted localizados en su superficie externa [27,28]. No obstante, debido al desconocimiento de los coeficientes de absorción,

los valores determinados a lo largo de la presente memoria se darán en unidades arbitrarias.

En esta tesis, las medidas FTIR-DTBP<sub>y</sub> se realizaron en un espectrómetro *Nicolet 710 FT-IR* utilizando pastillas autoconsistentes de 10 mg/cm<sup>2</sup> previamente deshidratadas durante 12 h a 400°C y vacío dinámico de 10<sup>-2</sup> Pa. Posteriormente, las pastillas se pusieron en contacto con una atmósfera saturada en DTBP<sub>y</sub> a la temperatura de 150°C durante 12 min. A continuación, se aplicó vacío durante 1 h a 150°C y se adquirieron los espectros a temperatura ambiente. La cantidad relativa de centros ácidos Brønsted de la muestra se determinó a partir de la intensidad de la banda de vibración a ~3365 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la amina protonada (≡N-H<sup>+</sup>).

#### **2.2.14. Cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS).**

La combinación de la cromatografía de gases junto con la espectrometría de masas (*Gas Chromatography–Mass Spectrometry*) es una técnica empleada para la identificación de diferentes sustancias de un compuesto hasta niveles de trazas. En términos generales, la técnica consta de un cromatógrafo de gases que separa los diferentes productos, mientras que el espectrómetro de masas ioniza y fragmenta las correspondientes moléculas con el fin de permitir su identificación.

La técnica GC-MS se ha empleado para determinar la naturaleza de las especies carbonosas formadas en las zeolitas tras someterlas a la reacción de deshidratación de metanol (capítulo 5). Con este fin, inicialmente ~15 mg de muestra usada se disgregan en 1 cm<sup>3</sup> de HF concentrado (40%, *Scharlau*) a temperatura ambiente. A continuación, se añaden 4 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se agita la solución durante 15 min con el fin de

extraer el material carbonoso soluble desde la fase acuosa concentrada en HF hasta la fase orgánica. Finalmente, se separa la fase orgánica y se analiza por GC-MS en un cromatógrafo de gases *Agilent 6890N* acoplado a un espectrómetro de masas *Agilent 5973N Mass Selective Detector*. Cabe notar que en ninguna de las muestras se obtuvo especies carbonosas insolubles.

## **2.3. Ensayos catalíticos.**

### **2.3.1 Sistemas de reacción.**

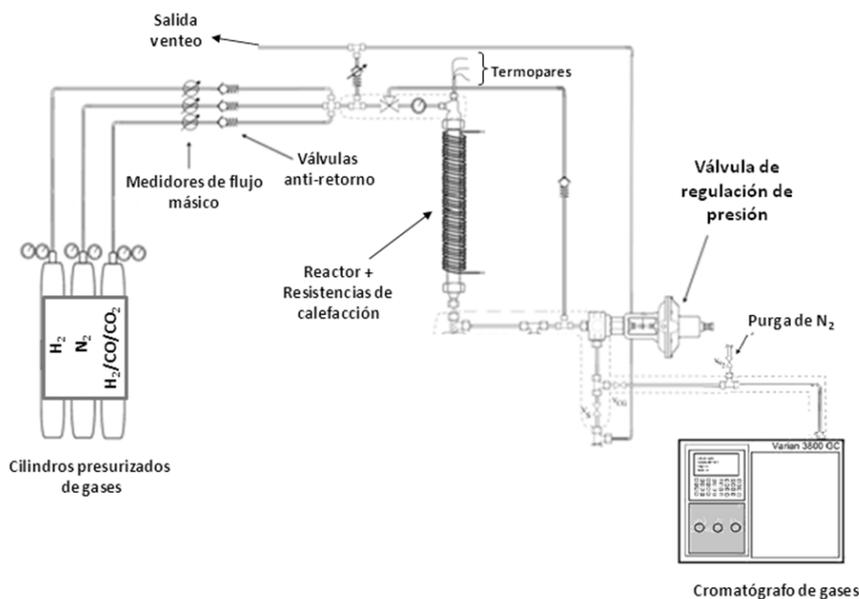
#### *2.3.1.1. Sistema de reacción para los ensayos de síntesis de metanol y síntesis directa de DME.*

Los ensayos catalíticos de síntesis directa de DME y síntesis de metanol se llevaron a cabo en un reactor continuo de lecho fijo, diseñado y construido en el Instituto de Tecnología Química [29,30]. En la Figura 2.4 se muestra un esquema simplificado del reactor y del resto de elementos del sistema reacción.

El sistema de reacción puede dividirse en tres partes: alimentación, reacción y análisis de productos, tal y como se detalla a continuación.

La zona de alimentación consta de tres caudalímetros máscicos para gases ( $H_2$ ,  $N_2$  y gas de síntesis), con tres válvulas anti-retorno aguas-abajo de los mismos, un manómetro hidráulico, una llave de tres vías y una válvula de seguridad conectada con una salida de venteo. Los gases se suministran mediante cilindros de alta presión (*Abelló-Linde*) conectados directamente a los caudalímetros. El calibrado de los caudalímetros se llevó a cabo a presión atmosférica (aguas-abajo de los mismos) y a temperatura ambiente, empleando un burbujeador calibrado que permite

obtener una medida de la velocidad de desplazamiento lineal de burbujas generadas por el paso del gas a través de una columna de agua conteniendo un surfactante. Durante el calibrado, la presión aguas-arriba de los caudalímetros se mantuvo en 1.0 MPa, de modo que esta diferencia de presión ( $\Delta P$ ) entre los dos extremos de los caudalímetros se mantuvo, posteriormente, en las condiciones de trabajo de los mismos, es decir, cuando el reactor se encuentra presurizado. La respuesta de los caudalímetros es lineal en todo el rango de caudales empleado para llevar a cabo su calibrado.



**Figura 2.4.** Esquema simplificado del sistema de reacción empleado para los ensayos de síntesis de metanol y síntesis directa de DME.

La zona de reacción consta, por un lado, del reactor de lecho fijo tubular de 10.0 mm de diámetro interno, fabricado en acero inoxidable 310 y, por otro lado, de una línea de *by-pass* que permite desviar los gases alimentados evitando que circulen por el reactor. El reactor se calienta

mediante dos resistencias de 600 W de potencia, controladas de forma independiente mediante sendos dispositivos electrónicos (*Philips KS40*) con ajuste PID. La línea de *by-pass* está conectada directamente con la válvula de regulación de presión *BPR* (*Back Pressure Regulator*). En el interior del reactor se encuentra una vaina para termopares, fabricada en acero inoxidable 316, de 3 mm de diámetro externo, que recorre el reactor longitudinalmente a lo largo de su eje central. En su interior se colocan tres termopares tipo K (aleación *Inconel*® 600, diámetro 0.5 mm) de forma que el extremo de medida de los mismos se encuentra equidistante a lo largo de toda la longitud del lecho catalítico. Los termopares superior e inferior se corresponden con el punto de medida de los sistemas de control PID asociados con las resistencias calefactoras superior e inferior, respectivamente. Por el contrario, el termopar central no se encuentra incorporado en ningún bucle de control y se utiliza como sonda móvil para registrar el perfil longitudinal de temperatura a lo largo del lecho catalítico en cualquier momento de la operación. Este sistema de control de temperaturas por dos puntos, permite llevar a cabo la reacción de conversión de gas de síntesis prácticamente en ausencia de gradientes longitudinales de temperatura, a pesar de la fuerte exotermicidad de la reacción.

Por último, la zona de análisis de los productos de reacción comprende, en primer lugar, la válvula neumática de regulación de presión *BPR*, una línea que conecta el sistema reactivo con el equipo de cromatografía de gases, el cromatógrafo de gases y una línea a venteo.

Con el fin de evitar la condensación de cualquier producto, todas las líneas desde el reactor hasta el cromatógrafo se mantienen calefactadas en el rango de temperaturas de 175-200°C. A su vez, se dispone de una línea auxiliar de  $N_2$  de baja presión que se emplea para purgar la línea que

conecta la válvula de regulación de presión del sistema reactivo con el cromatógrafo de gases.

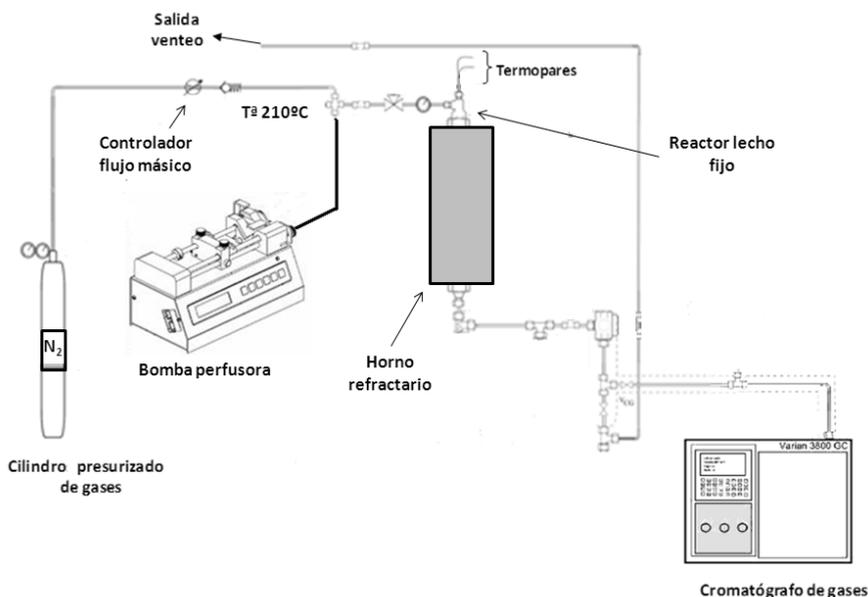
En términos de seguridad, el sistema de reacción completo se encuentra en el interior de una cubierta metálica que cuenta con un sistema de extracción continuo. Por otro lado, el laboratorio cuenta con un detector de CO fijo (*Drager Regard-1*) de una sensibilidad de 1 ppm y un sensor de CO personal (*Drager Micropac St-Ds*) con una sensibilidad de 6 ppm.

### 2.3.1.2. Sistema de reacción para los ensayos de deshidratación de metanol.

En la Figura 2.5 se detalla el esquema simplificado del sistema de reacción empleado para llevar a cabo los experimentos de deshidratación de metanol, el cual también se diseñó y construyó en el Instituto de Tecnología Química.

Tal y como se puede observar, al sistema de reacción se alimenta un flujo de  $N_2$  procedente de un cilindro presurizado a alta presión (*Abelló-Linde*), el cual es controlado mediante un controlador de flujo másico que tras él tiene incorporada una válvula anti-retorno. El calibrado de este caudalímetro se realizó tal y como se ha descrito en el apartado 2.3.1.1. A la línea por la que circula el flujo de  $N_2$  se une un caudal controlado de metanol (99.8%, *Sigma-Aldrich*) en estado líquido procedente de la bomba perfusora a través de una llave de tres vías, el cual es evaporado instantáneamente al llegar a la misma, ya que esta región del sistema de reacción se encuentra calefactada a la temperatura de 210°C. Por tanto, mediante el control del caudal de  $N_2$  y metanol alimentado, esta zona del

sistema de reacción permite obtener la composición de la corriente  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2$  en fase gas requerida.



**Figura 2.5.** Esquema simplificado del sistema de reacción empleado para los ensayos de deshidratación de metanol.

A continuación, se encuentra un reactor de lecho fijo de cuarzo de 5 mm de diámetro interno. El sistema de calefacción del reactor empleado se basa en un horno de bisagra de material refractario que recubre al mismo, y cuyo control de temperatura viene determinado por un dispositivo electrónico *Technology TLK48* con control PID. El reactor posee una vaina en la que se introduce un termopar tipo K (aleación *Inconel*® 600, diámetro 0.5 mm), el cual está acoplado al controlador PID del horno. Este termopar se sitúa equidistante en el centro del lecho catalítico, el cual posee una longitud total de 4 cm.

Finalmente, la corriente de productos que sale del reactor puede ser

desviada al cromatógrafo de gases para ser analizada o a venteo, mediante una válvula de tres vías. Cabe notar que todas las líneas existentes tras el reactor están calefactadas a 180°C, con el fin de evitar cualquier condensación de los productos.

### **2.3.2. Procedimiento experimental de los ensayos catalíticos.**

#### **2.3.2.1. Experimentos de síntesis de metanol y síntesis directa de DME.**

##### **a) Carga del reactor**

Los ensayos se llevaron a cabo utilizando 0.7-1 g de catalizador de tamaño granulométrico de 0.25-0.42 mm, diluido con granulos de SiC (Carlo Erba) en la granulometría 0.60-0.80 mm hasta un volumen total de lecho de 10 cm<sup>3</sup>. El lecho catalítico descansa sobre un lecho de lana de vidrio compactada de 0.5 cm de espesor. Con el fin de asegurar la homogeneidad del lecho catalítico y evitar diferencias en la concentración volumétrica local de catalizador a lo largo del mismo, que podrían ser fuente de puntos calientes en las regiones con mayor relación local catalizador/SiC debido a la exotermicidad de las reacciones, la carga del lecho se llevó a cabo en diferentes etapas conteniendo mezclas de catalizador y SiC. Una vez sellado el reactor, se somete a una prueba de estanqueidad, alimentando N<sub>2</sub> hasta una presión total 4.5 MPa.

##### **b) Activación del catalizador y arranque del ensayo.**

Para los experimentos de síntesis directa de DME y síntesis de metanol con catalizadores que contienen las funciones CZA o CZArefer, se llevó a cabo una reducción *in situ* en una mezcla 5 %vol H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (120 mL·min<sup>-1</sup>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) a una temperatura de 245°C (rampa térmica de 2°C/min) durante 10 horas y a presión atmosférica. Éste protocolo se emplea

habitualmente en catalizadores de síntesis de metanol formados por el sistema ternario Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1,31]. Por su parte, para la activación de los catalizadores que emplean el sistema Cu-ZnO soportado sobre la matriz S15, se utilizó una temperatura de reducción de 477°C durante 1 h, con una rampa de térmica de 1.2°C/min. Según estudios previos, el empleo de esta temperatura de reducción maximiza la actividad para la síntesis de metanol de catalizadores Cu/ZnO soportados sobre sílices [32,33,34].

Posteriormente, el reactor se dejó enfriar hasta 85°C en presencia del caudal 5%vol H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, se introdujo en el reactor una mezcla 90 %vol de gas de síntesis (CO:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> de composición volumétrica 30:4:66) y 10 %vol Ar, y la presión se incrementó gradualmente hasta 4.0 MPa. Finalmente, la temperatura del reactor se aumentó hasta 260°C (4°C/min), a la cual se llevaron los ensayos catalíticos.

En los experimentos de síntesis de metanol y síntesis directa de DME llevados a cabo en el capítulo 3 se empleó una velocidad espacial (GHSV, *Gas Hourly Space Velocity*) comprendida en el rango de 1.7 a 15.0 L<sub>syngas</sub>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. En los capítulos 4-5 los ensayos se llevaron a cabo a la velocidad espacial de 1.7 L<sub>syngas</sub>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. En el capítulo 6 se empleó una GHSV de 2.55 L<sub>syngas</sub>·g<sub>CZA</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. Finalmente, en el capítulo 7, para los ensayos de síntesis de metanol se empleó por conveniencia una velocidad espacial de 30.0 L<sub>syngas</sub>/(g<sub>Cu</sub>·h), mientras que para los ensayos STD la velocidad espacial fue de 4.64 L<sub>syngas</sub>/(g<sub>Cu</sub>·h).

c) *Ensayo catalítico.*

Como tiempo inicial de reacción se consideró el momento en el cual se alcanza la temperatura del ensayo, es decir 260°C. Durante los primeros minutos en las condiciones de reacción se registró el perfil de

temperatura en el lecho catalítico. En aquellos experimentos en los que se detectó la presencia de regiones cuya temperatura se desviaba más de dos grados de la temperatura de reacción, se modificó ligeramente la posición longitudinal de las resistencias calefactoras hasta conseguir un perfil térmico para la totalidad de la longitud del lecho catalítico donde  $T=260\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

El tiempo de reacción empleado varió en función del estudio realizado. De este modo, en el capítulo 3 se empleó un TOS de 3 y 9 h, en el capítulo 4 se realizaron ensayos con tiempos de reacción de 9 h y 50 h, y en los capítulos 5-6 el tiempo de reacción fue de 50 h en todos los casos. Por su parte en el capítulo 7 se realizaron experimentos empleando un TOS de 9 h para los ensayos de síntesis de metanol, y 25 h para los experimentos STD. Aproximadamente, cada hora (ensayos de TOS 9 h) o cada 2.5 h (ensayos de 25-50 h) durante el experimento, la corriente productos gaseosa que sale del sistema catalítico se desvía hacia el cromatógrafo de gases para realizar los análisis en línea.

#### *d) Análisis de productos.*

Para el análisis de los productos de reacción se empleó un cromatógrafo de gases *Varian 450GC*, que cuenta con un sistema de 3 columnas empaquetadas, una columna capilar y dos detectores: detector de conductividad térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*) y detector de ionización de llama (FID, *Flame Ionization Detector*).

El sistema de columnas (una tamiz molecular 13X y dos columnas *Porapak HaysepQ*) conectadas al detector TCD, permite separar y cuantificar los gases permanentes ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ar}$  y  $\text{CH}_4$ ), así como otros productos de reacción tales como el  $\text{CH}_3\text{OH}$  y DME.

La columna capilar (*CP-Sil 5 CB*, 25 m) conectada al detector FID, permite analizar compuestos oxigenados como CH<sub>3</sub>OH, DME e hidrocarburos desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>20</sub>, discriminando entre parafinas, isoparafinas, olefinas, isoolefinas, así como alcoholes de cadena larga y otros compuestos oxigenados. Todos los productos de reacción han sido previamente identificados mediante el análisis de patrones comerciales.

Los productos analizados en línea con el sistema de reacción se inyectaron directamente en forma gaseosa mediante sendos *loops* de inyección en los canales de los detectores TCD y FID.

La interpretación cuantitativa de los resultados cromatográficos se hizo en base a la detección de Ar como patrón interno en el detector TCD. Así, la conversión de CO para un análisis cromatográfico se calculó a partir de las áreas cromatográficas para CO y Ar (detector TCD) y las áreas cromatográficas para un análisis de los gases de alimentación en ausencia de catalizador:

$$X_{CO} (\%) = \frac{\tilde{W}_{CO}^{in} - \tilde{W}_{CO}^{out}}{\tilde{W}_{CO}^{in}} \cdot 100 = \frac{\left[ \frac{A_{CO}}{A_{Ar}} \right]_{Alim.} - \left[ \frac{A_{CO}}{A_{Ar}} \right]_{Análisis}}{\left[ \frac{A_{CO}}{A_{Ar}} \right]_{Alim.}} \cdot 100 \quad (Ec.2.5)$$

donde X<sub>CO</sub> es la conversión de CO,  $\tilde{w}_{CO}$  representa el caudal molar de CO a la entrada (*in*) y a la salida (*out*) del reactor, A corresponde al área bajo el pico cromatográfico de CO ó Ar y los subíndices “Alim.” y “Análisis” corresponden a la corriente de alimentación (en ausencia de conversión catalítica) y a la corriente del análisis durante el experimento catalítico, respectivamente.

Para el cálculo del flujo molar de cada uno de los gases detectados en el canal del TCD a la salida del reactor, se tomó como referencia el caudal molar de Ar introducido en la alimentación, de acuerdo a la Ec.2.6 para un gas  $i$  ( $i=CO_2$ , CO, y  $CH_3OH$ ):

$$\tilde{W}_i^{out} = \left[ \frac{A_i / A_{Ar}}{f_{i(Ar)}} \right]_{TCD} \cdot \tilde{W}_{Ar}^{in} \quad (Ec.2.6)$$

donde  $f_{i(Ar)}$  es el factor de respuesta molar, para el canal del TCD, del compuesto  $i$  respecto del Ar.

El caudal molar de cada uno de los productos de reacción detectados en el canal del detector FID se calculó utilizando como base el caudal molar de  $CH_3OH$  determinado en el canal del detector TCD según la Ec.2.6. En este caso, se empleó el cociente de áreas cromatográficas en el canal del FID, así como el factor de respuesta cromatográfico másico, para el canal del FID, del compuesto  $i$  respecto del  $CH_3OH$  ( $f_{i(CH_3OH)}$ ) y los correspondientes pesos moleculares (PM) según la ecuación 2.7:

$$\tilde{W}_i^{out} = \left[ \frac{A_i / A_{CH_3OH}}{f_{i(CH_3OH)}} \right]_{FID} \cdot \frac{PM_{CH_3OH}}{PM_i} \cdot \tilde{W}_{CH_3OH}^{out} \quad (Ec. 2.7)$$

Los factores de respuesta relativos al Ar para los compuestos CO y  $CO_2$  detectados en el TCD se obtuvieron experimentalmente inyectando muestras gaseosas desde cilindros presurizados conteniendo mezclas certificadas de los gases (*Abelló-Linde*). Por otro lado, el factor de respuesta del  $CH_3OH$  relativo al Ar se determinó experimentalmente empleando una corriente de Ar saturada en  $CH_3OH$  a temperatura

controlada mediante el empleo de un saturador. Todos los factores de respuesta empleados en el detector TCD se calcularon en base molar.

Por su parte, los factores de respuesta para los compuestos oxigenados detectados en el FID se obtuvieron experimentalmente inyectando muestras patrón líquidas que contienen dichos compuestos (agrupados por similitud química) y n-heptano, preparadas por pesada empleando compuestos comerciales de pureza conocida (>97%). La preparación de las mezclas patrón se realizó por triplicado, en tres proporciones relativas diferentes, de modo que los factores de respuesta respecto del n-heptano se obtuvieron promediando los tres resultados experimentales ( $\sigma < 10\%$ ). Los factores de respuesta obtenidos respecto del n-heptano se convirtieron en factores de respuesta relativos al CH<sub>3</sub>OH empleando el valor  $f_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{n-heptano})}$  determinado experimentalmente. Por otro lado, el factor de respuesta del DME relativo al CH<sub>3</sub>OH ( $f_{\text{DME}(\text{CH}_3\text{OH})}$ ) se obtuvo a partir de un cilindro presurizado (*Abelló-Linde*) que contenía una mezcla certificada DME/CH<sub>4</sub>. Así, pudo obtenerse el factor de respuesta  $f_{\text{DME}(\text{CH}_4)}$ , empleándose posteriormente los factores de respuesta  $f_{\text{CH}_4(\text{n-heptano})}$  y  $f_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{n-heptano})}$  para obtener el valor del factor de respuesta  $f_{\text{DME}(\text{CH}_3\text{OH})}$  deseado. En el caso de los hidrocarburos no oxigenados, se emplearon los factores de respuesta recogidos en la literatura [35], siendo su valor  $1 \pm 0.04$ , en todos los casos. Todos los factores de respuesta empleados para el detector FID se calcularon en base másica.

El cálculo de la selectividad al producto  $i$  en base molar de carbono, excepto para el producto  $i = \text{CO}_2$  cuya ecuación presenta una variación (*vide infra*), se realizó a partir de los caudales molares de cada uno de los productos  $i$  a la salida del reactor y el número de átomos de carbono en la molécula del producto  $i$  ( $N(C)_i$ ), de acuerdo con la Ec.2.8:

$$S_i (\%) = \left[ \frac{\tilde{W}_i^{out} \cdot N(C)_i}{\sum_i (\tilde{W}_i^{out} \cdot N(C)_i) - \tilde{W}_{CO_2}^{in} \cdot N(C)_{CO_2}} \right] \cdot 100 \quad (Ec. 2.8)$$

Como se puede observar en ésta, la aparición del término correspondiente al CO<sub>2</sub> se debe a que éste es un reactivo y un producto de reacción, por lo que el caudal molar (base carbono) de CO<sub>2</sub> procedente de la alimentación se sustrae del caudal molar correspondiente al sumatorio de todos los productos. Por tanto, en el caso particular del CO<sub>2</sub>, la selectividad se calcula según la Ec.2.9:

$$S_{CO_2} (\%) = \left[ \frac{\tilde{W}_{CO_2}^{out} \cdot N(C)_{CO_2} - \tilde{W}_{CO_2}^{in} \cdot N(C)_{CO_2}}{\sum_i (\tilde{W}_i^{out} \cdot N(C)_i) - \tilde{W}_{CO_2}^{in} \cdot N(C)_{CO_2}} \right] \cdot 100 \quad (Ec. 2.9)$$

Para cada análisis el balance molar de carbono (B.C.) se calculó determinando los átomos de carbono que abandonan el reactor en forma de productos y CO no convertido, de acuerdo con los cálculos cromatográficos, y comparando este resultado con el flujo molar de carbono alimentado como CO y CO<sub>2</sub> en la mezcla de reactivos, de acuerdo con la ecuación 2.10:

$$B.C. (\%) = \left[ \frac{\sum_i (\tilde{W}_i^{out} \cdot N(C)_i) + \tilde{W}_{CO}^{out}}{\tilde{W}_{CO}^{in} + \tilde{W}_{CO_2}^{in}} \right] \cdot 100 \quad (Ec. 2.10)$$

Los balances de carbono resultantes de los análisis en el cromatógrafo para los experimentos de síntesis directa de DME fueron del 100±2% en todos los casos.

### 2.3.2.2. Experimentos de deshidratación de metanol.

#### a) Ensayo catalítico

Los experimentos de deshidratación de metanol se llevaron a cabo en empleando 10-50 mg de catalizador en el tamaño granulométrico de 0.25-0.42 mm, diluido con gránulos de SiC (*Carlo Erba*) en la granulometría 0.60-0.80 mm hasta un volumen total de lecho de 2.0 mL. Antes de realizar los ensayos catalíticos, el catalizador fue pretratado a 300°C durante 1 h (rampa de calentamiento 10°C/min) en flujo de N<sub>2</sub> (60 ml/min). Una vez finalizado este pretratamiento, se disminuyó la temperatura hasta 260°C (temperatura empleada en los ensayos STD) y el flujo de N<sub>2</sub> fue sustituido por una mezcla gaseosa 20 %vol CH<sub>3</sub>OH/N<sub>2</sub>, momento a partir del cual se considera el inicio de la reacción.

Todos los ensayos de deshidratación de metanol fueron llevados a cabo a la temperatura de 260°C y presión atmosférica. Sin embargo, la velocidad espacial empleada en los experimentos se varió según el estudio realizado. Así, en el capítulo 3, los ensayos de deshidratación de metanol se llevaron a cabo empleando una velocidad espacial de 10 L·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup> y un tiempo de reacción de 2 h. Por otra parte, en cada uno de los ensayos realizados en el capítulo 4, se ajustó la velocidad espacial (5-10 L·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>) con el fin de obtener condiciones *pseudo*-diferenciales (conversión de metanol inferior al 30%), empleándose un tiempo de reacción de ~3 h. En los capítulos 5 y 6, la velocidad espacial fue ajustada con el fin de lograr una conversión inicial de metanol en torno al 50%, siendo de ~8 h el tiempo de reacción empleado en los experimentos.

b) Análisis de productos

El análisis de los productos de reacción se realizó a intervalos regulares de tiempo mediante un cromatógrafo de gases en línea (HP-GC6890) equipado con una columna capilar TBR-5 y un detector FID. En este caso, la cuantificación de los productos de reacción obtenidos (DME e hidrocarburos (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)) y del CH<sub>3</sub>OH no reaccionado, se llevó a cabo a partir del área de cada producto determinada por el detector (A<sub>i</sub>) y los factores de respuesta máscicos f<sub>i(n-heptano)</sub> experimentales (CH<sub>3</sub>OH y DME) y teóricos (hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), determinados para este detector mediante el protocolo descrito en el apartado 2.3.2.1.

El cálculo de la conversión de metanol (X<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> (%)) se realizó mediante la Ec.2.11:

$$X_{CH_3OH} (\%) = \frac{\tilde{W}_{CH_3OH}^{in} - \tilde{W}_{CH_3OH}^{out}}{\tilde{W}_{CH_3OH}^{in}} \cdot 100 \quad (Ec. 2.11)$$

Por su parte, la selectividad en base carbono al producto *i* viene dada por la Ec.2.12:

$$S_i (\%) = \left[ \frac{A_i / f_{i(n-hep\ tan\ o)}}{\sum_i A_i / f_{i(n-hep\ tan\ o)}} \right] \cdot 100 \quad (Ec. 2.12)$$

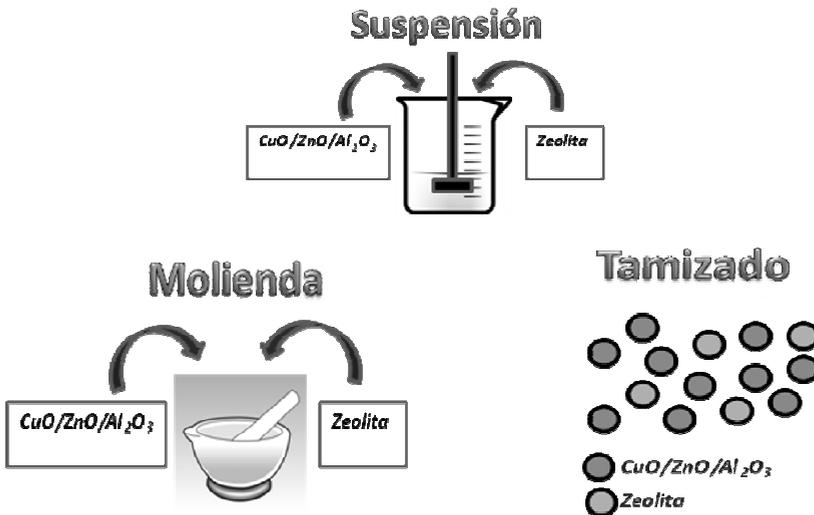
## 2.4. Referencias.

- 
- 1 C. Baltes, S. Vukojevic, F. Schüth, J. Catal. 258 (2008) 334.
  - 2 I. Melián-Cabrera, M. López-Granados, J.L.G. Fierro, J. Catal. 210 (2002) 273.
  - 3 A. Corma, C. Corell, F. Llopis, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, Appl. Catal. A 115 (1994) 121.

- 4 A. Corma, V. Fornés, S.B. Pergher, Th.L.M. Maesen, J.G. Buglass, *Nature* 396 (1998) 353.
- 5 A. Corma, V. Fornés, S.B. Pergher, patentes EP 9605004 (1996) y WO 9717290, (1997)
- 6 M.A. Camblor, C. Corell, A. Corma, M.-J. Díaz-Cabañas, S. Nicolopoulos, J.M. González-Calvet, M. Vallet-Regi, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2415.
- 7 E. Benazzi, J.L. Guth, L. Rouleau, WO 98/17581, 1998.
- 8 S.B. Hong, H.K. Min, C.-H. Shin, P.A. Cox, S.J. Warrender, P.A. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 10870.
- 9 W. Song, R.E. Justice, C.A. Jones, V.H. Grassian, S.C. Larsen, *Langmuir* 20 (2004) 4696.
- 10 D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- 11 X. Guo, A. Yin, W.L. Dai, K. Fan, *Catal. Lett.* 132 (2009) 22.
- 12 J. Ereña, R. Garoña, J.M. Arandes, A.T. Aguayo, J. Bilbao, *Catal. Today* 107-108 (2005) 467.
- 13 A.T. Aguayo, J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, J. Bilbao, *Catal. Today* 106 (2005) 265.
- 14 D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, Q. Song, Q. Chen, *J. Catal.* 230 (2005) 140.
- 15 L. Wang, D. Fang, X. Huang, S. Zhang, Y. Qi, Z. Liu, *J. Natural. Gas Chem.* 15 (2006) 38.
- 16 G.R. Moradi, M. Nazari, F. Yaripour, *Fuel. Process. Technol.* 89 (2008) 1287.
- 17 J. Fei, Z. Hou, B. Zhu, H. Lou, X. Zheng, *Appl. Catal. A* 304 (2006) 49.
- 18 J.-H. Kim, M.J. Park, S.J. Kim, O.-S. Joo, K.-D. Jung, *Appl. Catal. A* 264 (2004) 37.
- 19 B. D. Cullity *Elements of X-Ray Diffraction*. Ed. Addison-Wesley Inc. (1967).
- 20 P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.*, Vol. 2 (1918) 98.
- 21 S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- 22 W.D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1366.
- 23 E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.

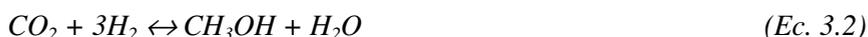
- 24 G.C. Chinchén, C.M. Hay, H.D. Vandervell, K.C. Waugh, *J. Catal.* 103 (1987) 79.
- 25 R.M. Dell, F.S. Stone, P.F. Tiley, *Trans. Faraday Soc.* 49 (1953) 195.
- 26 C.A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347.
- 27 A. Corma, V. Fornés, L. Forni, F. Márquez, J. Martínez-Triguero, D. Moscotti, *J. Catal.* 179 (1998) 451.
- 28 A. Corma, U. Díaz, V. Fornés, J.M. Guil, J. Martínez-Triguero, E.J. Creighton, *J. Catal.* 191 (2000) 218.
- 29 C. López, *Materiales mesoporosos y zeolitas deslaminadas como soportes para catalizadores de Fischer-Tropsch basados en cobalto*, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia- Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) (2004).
- 30 G. Prieto, *Requerimientos físico-químicos y estructurales en catalizadores avanzados para la conversión de gas de síntesis*, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia- Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC).
- 31 Y. Zhang, Q. Sun, J. Deng, D. Wu, S. Chen, *Appl. Catal. A* 158 (1997) 105.
- 32 E.K. Poels, D.S. Brands, *Appl. Catal. A* 191 (2000) 83.
- 33 D.S. Brands, E.K. Poels, T.A. Krieger, O.V. Makarova, *Catal. Lett.* 36 (1996) 175.
- 34 J. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai, T. Fujitani, *Catal. Today* 28 (1996) 223.
- 35 W.A. Dietz, *J. Gas Chromat.* (1967) 68.

### 3. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN EN CATALIZADORES HÍBRIDOS CZA/ZEOLITA



### 3.1. Introducción.

Tal y como se mostró en el capítulo 1, según el grupo de reacciones involucradas en el proceso de síntesis directa de DME (STD), Ec. 3.1-3.4, el producto de una reacción es reactivo de otra, lo que produce un desplazamiento de los equilibrios de reacción en sentido directo, principalmente en el caso de las reacciones de hidrogenación de CO y CO<sub>2</sub> cuyos equilibrios limitan la conversión de gas de síntesis. De este modo, en el proceso STD se produce un efecto sinérgico entre las reacciones implicadas que da lugar a conversiones de gas de síntesis por paso muy superiores a las logradas en la reacción de síntesis de metanol de forma independiente.



Teniendo en cuenta las reacciones principales involucradas en el proceso de síntesis directa de DME (Ec. 3.1-3.4), *a priori*, es razonable pensar que para maximizar el efecto sinérgico entre las mismas, las dos funciones catalíticas de las cuales se componen los catalizadores (componente de síntesis de metanol y zeolita) deberían estar próximas, tal y como ha sido propuesto en estudios de simulación para este proceso [1]. No obstante, a pesar de que la proximidad entre los diferentes centros activos parece ser conceptualmente lo más apropiado para llevar a cabo el proceso de síntesis directa de DME, en la literatura se ha reportado que las metodologías de preparación de los híbridos que conducen a un íntimo

contacto entre los componentes no siempre dan lugar a los catalizadores híbridos más eficientes [2,3,4,5]. La mayoría de estos estudios han sido realizados con el sistema catalítico CuZn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en los que el CuZn son la función de síntesis de metanol, y la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el componente de deshidratación de metanol [2,3,4], aunque también se llegó a conclusiones similares en otros sistemas catalíticos como por ejemplo CuZnAl/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5]. Considerando las metodologías de preparación empleadas en estos estudios se concluye que los métodos llamados coprecipitación-impregnación, coprecipitación-sedimentación, sol-gel impregnación, o incluso la simple molienda de los dos componentes conducen a catalizadores más activos que los obtenidos mediante la coprecipitación del CuZnAl y su posterior calcinación a elevada temperatura con el fin de que el Al presente constituya la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> capaz de llevar a cabo la deshidratación de metanol. Es obvio que en este último caso, la distancia entre los dos tipos de centros activos será mucho menor.

Los motivos por los cuales los catalizadores híbridos muestran una pérdida en la eficiencia al proceso de síntesis directa de DME dependiendo del método de preparación, se atribuyen a interacciones perjudiciales entre los componentes, siendo también determinadas por la naturaleza de los componentes empleados. En esta línea, Takeguchi y col. [6] reportaron para el sistema catalítico Cu-Zn-Ga/silice-alumina que los híbridos preparados por molienda de ambos componentes son menos eficientes en el proceso de síntesis directa de DME que híbridos equivalentes preparados por la simple mezcla de los componentes previa e independientemente particulados. Los autores de este trabajo atribuyeron las diferencias de actividad de los catalizadores al recubrimiento de los centros activos de la función de síntesis de metanol por partículas de la función de deshidratación (sílice-alúmina) durante la molienda de ambos

componentes [6]. Sin embargo, en este trabajo la única evidencia en la que se fundamenta esta hipótesis fueron los resultados de los ensayos catalíticos.

Por otro lado, resulta destacable que estas interacciones no ocurren únicamente durante la etapa de preparación de los catalizadores híbridos, ya que se ha reportado que también pueden ocurrir durante el proceso catalítico [7]. Peng y col. [7] evidenciaron que catalizadores híbridos basados en la mezcla física de los componentes CuZnO y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> manifiestan una migración de especies desde el componente de síntesis de metanol a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante la reacción. Este fenómeno conduce a un bloqueo de los centros ácidos activos a la deshidratación de metanol que da lugar a una progresiva desactivación de los híbridos. Respecto a este estudio, también cabe añadir que debido a la baja relación señal/ruido obtenida por la técnica SEM-EDAX empleada al caracterizar los híbridos usados, no se pudo descartar la ocurrencia de una migración de especies en sentido inverso, es decir desde la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al componente de síntesis de metanol. No obstante, en dicho trabajo no se propuso un mecanismo plausible que explique la migración de especies entre componentes y la desactivación observada.

Considerando los catalizadores híbridos en los cuales se emplean zeolitas como componente de deshidratación de metanol, en la literatura apenas es posible encontrar trabajos que estudien la influencia del método de preparación y el efecto que puede tener sobre sendas funciones catalíticas. Únicamente, Flores y col. [8,9] reportaron para catalizadores híbridos Cu-Zn-(Al)/H-ferrierita que los métodos de coprecipitación-impregnación y coprecipitación-sedimentación conducen a un bloqueo significativo de los microporos de la zeolita. Sin embargo, en ambos trabajos no se llevaron a cabo ensayos catalíticos, por lo que no es posible

concluir el efecto que puede tener este fenómeno en el comportamiento de los híbridos al ensayarlos en el proceso de síntesis directa de DME.

Aunque en la discusión previa se evidencia la posible existencia de interacciones perjudiciales entre los componentes de los catalizadores híbridos, en la literatura no se ha estudiado detalladamente la naturaleza de estas interacciones, el cual es un aspecto clave a la hora de diseñar catalizadores híbridos optimizados para el proceso STD. Por este motivo, en este capítulo se estudiarán las posibles interacciones que ocurren en los catalizadores híbridos Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 (funciones catalíticas de síntesis y deshidratación de metanol más comunes) obtenidos mediante diferentes métodos de preparación habituales. Éstos son la molienda de los componentes (serie CZA/HZ40(x:y)M), la mezcla de los componentes en una suspensión acuosa vigorosamente agitada (serie CZA/HZ40(x:y)S) y la mezcla física de los componentes previamente tamizados (serie CZA/HZ40(x:y)T). Para lograr este fin, se emplearán múltiples técnicas de caracterización como ICP-OES, XRD, fisisorción de N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-TPR, <sup>27</sup>Al MAS NMR, FTIR-piridina y resonancia paramagnética de electrones (EPR). Por otro lado, la repercusión que tienen las interacciones ocurridas en la actividad catalítica de ambos componentes se evaluará en el proceso de síntesis directa de DME empleando diferentes condiciones reales de operación, así como en la síntesis de metanol y la deshidratación de metanol de forma independiente.

## **3.2. Resultados y discusión.**

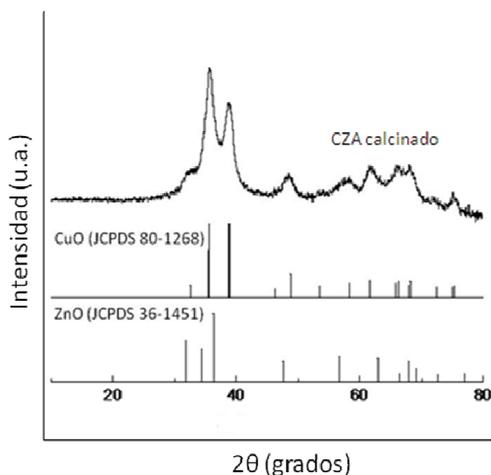
### **3.2.1. Caracterización de los materiales.**

#### *3.2.1.1. Componente de síntesis de metanol CZA.*

La relación atómica Cu/Zn/Al obtenida para el precursor en forma de óxido del catalizador CZA mediante ICP-OES fue 6.0/2.9/1.0, valores que se corresponden con los esperados según la concentración molar de la solución de nitratos precursora (Cu/Zn/Al = 6/3/1).

El difractograma de DRX del catalizador calcinado se muestra en la Figura 3.1. En éste se observan las fases cristalinas correspondientes al CuO (JCPDS= 80-1268) y ZnO (JCPDS= 36-1451), manifestando difracciones amplias y solapadas características de este tipo de catalizadores [10]. El tamaño de cristal medio estimado para la fase CuO mediante la ecuación de Scherrer (difracción a 38.8°) fue de 5.4 nm. Por otra parte, es destacable que no se observan fases cristalinas correspondientes a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que indica que estas especies se encuentran en forma de cristales inferiores a 2-3 nm (límite de detección de la técnica DRX) o constituyendo fases amorfas, tal y como ha sido reportado previamente en otros estudios [10].

Además, cabe añadir que en la Figura 3.1 tampoco se reflejan las difracciones características de las fases Cu/Zn hidroxycarbonatadas, las cuales predominan en este tipo de catalizadores antes de ser calcinados [10,11], infiriéndose que éstas se descomponen prácticamente en su totalidad durante la etapa de calcinación.



**Figura 3.1.** Difractograma de rayos X del catalizador CZA calcinado. Por conveniencia se muestran los patrones de rayos X característicos de CuO y ZnO.

El área BET obtenida mediante fisisorción de  $N_2$  para el catalizador CZA calcinado es de  $98 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo que está en acuerdo con el rango de valores que cabe esperar según la metodología empleada para la preparación del mismo ( $90\text{-}110 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [10].

Finalmente, el perfil de reducción obtenido mediante  $H_2$ -TPR para el catalizador CZA calcinado (Figura 3.2) muestra un único pico a la temperatura de  $205^\circ\text{C}$ , que se atribuye a la reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$  mediante la reacción  $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$  [10]. De hecho, el valor del consumo de  $\text{H}_2$  de la reducción coincide perfectamente (teniendo en cuenta el error experimental de un  $\pm 5 \%$ ) con la estequiometría de reducción propuesta. A partir del perfil de reducción y del consumo de  $\text{H}_2$  obtenidos, también se deduce que tras la etapa de reducción aplicada previamente a los ensayos catalíticos ( $245^\circ\text{C}$  durante 10 h), la mayor parte de las especies de Cu permanecerán en su estado metálico ( $\text{Cu}^0$ ).

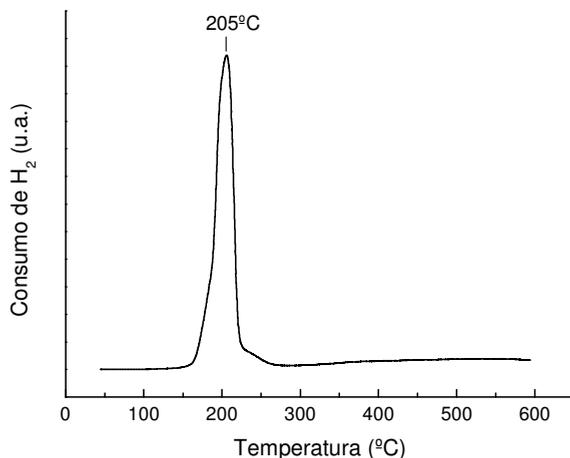


Figura 3.2. Perfil  $H_2$ -TPR del catalizador CZA calcinado.

Finalmente, la superficie metálica de  $Cu^0$  determinada por  $N_2O$ -RFC para el componente CZA previamente reducido es de  $19.3 \text{ m}^2/\text{g}$ , coincidiendo con el valor que cabe esperar para la misma según trabajos reportados [10,12].

En conclusión, los resultados de caracterización del catalizador de síntesis de metanol CZA son consistentes con los resultados publicados, por lo que se puede afirmar que, *a priori*, ha sido sintetizado satisfactoriamente.

### 3.2.1.2. Catalizadores híbridos.

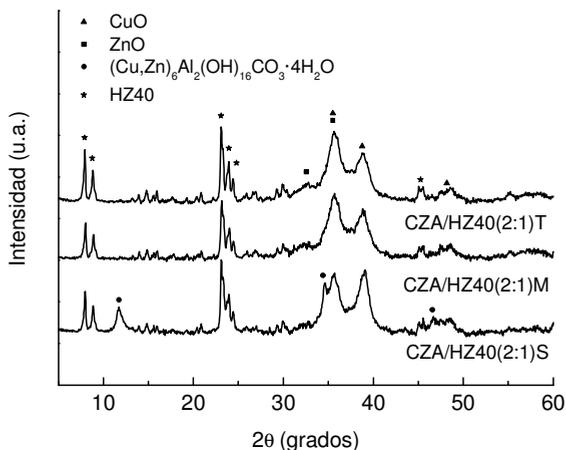
En primer lugar cabe notar que la caracterización obtenida para la muestra silicalita-1 (S1) se muestra por conveniencia en el capítulo 4 de la presente tesis, en el cual se confirma que este material ha sido sintetizado satisfactoriamente. Por otro lado, la relación Si/Al obtenida para la zeolita

HZSM-5 de origen comercial (HZ40) es de 32.3, valor que resulta ligeramente inferior al dado por el suministrador comercial ( $\text{Si}/\text{Al}= 40$ ).

En la Figura 3.3 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores híbridos CZA/HZ40(2:1) preparados por diferentes métodos en una relación másica CZA:zeolita de 2:1. Cabe notar que el difractograma de la muestra CZA/HZ40(2:1)T, la cual ha sido preparada mediante la mezcla de ambos componentes previamente tamizados, ha sido simulado a partir de los difractogramas correspondientes a los materiales CZA y HZ40, teniendo en cuenta la proporción másica entre ambos.

Como se puede observar en la Figura 3.3, los tres materiales exhiben amplias y solapadas difracciones correspondientes a las fases CuO (JCPDS 80-1268) y ZnO (JCPDS 36-1451) características del componente CZA, así como las correspondientes a la estructura cristalina de la zeolita ZSM-5. No obstante, en el caso del híbrido CZA/HZ40(2:1)S preparado mediante la mezcla de ambos componentes en una suspensión acuosa es destacable la presencia de una fase hidroxicarbonatada tipo hidrotalcita  $(\text{Cu,Zn})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS= 38-0487). Este tipo de fase junto con otras fases hidroxicarbonatadas como la auritalcita  $((\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6)$ , la zinc-malachita o rosasita  $((\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3)$ , se pueden observar en el precursor del catalizador CZA no calcinado. La presencia de estas fases en el precursor se han relacionado con una elevada dispersión de las fases de CuO y ZnO en el catalizador calcinado [13,14,15]. La regeneración parcial de esta fase para el híbrido CZA/HZ40(2:1)S se atribuye al contacto del componente CZA (previamente calcinado) con el  $\text{H}_2\text{O}$  durante la preparación del híbrido, como consecuencia de un efecto de memoria química del material CZA en presencia de carbonatos residuales procedentes de las fases

hidroxicarbonatadas originales no descompuestos durante la calcinación. De hecho, el mismo efecto de regeneración ha sido observado al impregnar con una solución acuosa de Pd el catalizador de síntesis de metanol basado en Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15,16].



**Figura 3.3.** Difractogramas de rayos X de los híbridos CZA/HZ40(2:1) preparados por diferentes métodos. El difractograma correspondiente a la muestra CZA/HZ40(2:1)T ha sido simulado a partir de los difractogramas de los componentes individuales considerando su proporción molar.

Por otra parte, además de la reestructuración de la fase tipo hidrotalcita, el difractograma correspondiente a la muestra CZA/HZ40(2:1)S también refleja una difracción a 38.8° (correspondiente a la fase CuO) más intensa y estrecha que la obtenida para el resto de híbridos, lo que indica un incremento en el tamaño de cristal de CuO. Aplicando la ecuación de Scherrer a esta reflexión se obtiene un tamaño medio de cristal de CuO de 6.5 nm para la muestra CZA/HZ40(2:1)S, mientras que para las muestras CZA (CZA/HZ40(2:1)T) y CZA/HZ40(2:1)M se obtienen valores de 5.4 nm (Tabla 3.1). Este

incremento de aproximadamente un 20% para el tamaño de cristal de CuO conducirá a una disminución del número de centros de Cu<sup>0</sup> accesibles del catalizador CZA/HZ40(2:1)S después de la etapa de reducción aplicada previamente a la catálisis. En la Tabla 3.1 se puede observar que si se somete el catalizador CZA (de forma independiente) al mismo protocolo empleado en el método de preparación por suspensión (muestra CZAS), se produce un incremento en el tamaño medio de cristal de CuO muy similar al observado en el catalizador CZA/HZ40(2:1)S. Este incremento ocurrido tras rehidratar el componente de síntesis de metanol CZA calcinado también ha sido reportado en la literatura, observándose que ocurre paralelamente a la regeneración de las fases tipo hidrotalcita [16], aunque por el momento no ha sido propuesta una explicación plausible a tal fenómeno.

**Tabla 3.1.** Propiedades texturales de los materiales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>, y tamaño de cristal medio de CuO obtenido a partir de XRD.

Material	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área <sub>Microporo</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Microporo</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d(CuO) <sub>XRD</sub> (nm)
CZA	98	0	0	5.4
CZAS <sup>a</sup>	65	0	0	6.2
HZ40	400	354	0.171	-
CZA/HZ40(2:1)T	198 <sup>b</sup>	118 <sup>b</sup>	0.057 <sup>b</sup>	5.4
CZA/HZ40(2:1)M	139 (30%) <sup>c</sup>	88 (25%) <sup>c</sup>	0.042 (26%) <sup>c</sup>	5.4
CZA/HZ40(2:1)S	146 (26%) <sup>c</sup>	86 (27%) <sup>c</sup>	0.041 (28%) <sup>c</sup>	6.5

<sup>a</sup> Catalizador CZA sometido al protocolo empleado en el método de preparación por suspensión.

<sup>b</sup> Valores calculados a partir de los obtenidos para sus componentes individuales teniendo en cuenta la proporción másica de los mismos.

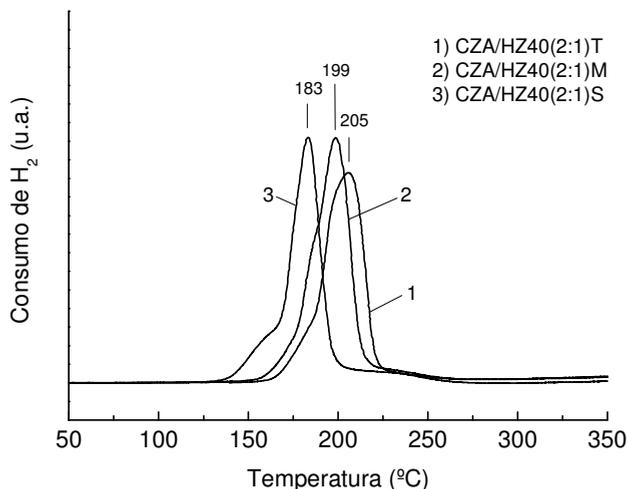
<sup>c</sup> Los valores entre paréntesis indican la disminución relativa (en %) respecto al valor calculado para la muestra CZA/HZ40(2:1)T.

En la Tabla 3.1 se recogen las propiedades texturales de los componentes CZA y HZ40, así como las obtenidas para los híbridos CZA/HZ40(2:1) preparados por los diferentes métodos. Como cabe esperar, la muestra HZ40 comercial presenta valores de área BET (400 m<sup>2</sup>/g) y de volumen de microporo (0.171 cm<sup>3</sup>/g) típicos de la zeolita HZSM-5. Por otro lado, los híbridos preparados por molienda y suspensión conducen a un área BET comprendida entre 139-146 m<sup>2</sup>/g, y a un volumen de microporo en el rango de 0.041-0.042 cm<sup>3</sup>/g, valores que son alrededor de un 26-30% más bajos que los estimados para el híbrido CZA/HZ40(2:1)T (BET = 198 m<sup>2</sup>/g y V<sub>micro</sub>= 0.057 cm<sup>3</sup>/g). Teniendo en cuenta que los tratamientos de molienda y suspensión no modifican las propiedades texturales de la zeolita HZ40 (como se ha comprobado experimentalmente), y que la zeolita contribuye a la superficie BET de los híbridos en más del doble que el componente CZA, la disminución en el área BET observada para los híbridos CZA/HZ40(2:1)M y CZA/HZ40(2:1)S se podría atribuir a un bloqueo de los microporos de la zeolita por partículas del componente CZA. Este hecho está apoyado por una disminución relativamente similar entre el área BET y el área de microporo observada para ambos híbridos. También resulta remarcable que los resultados de área no manifiestan diferencias significativas entre los híbridos CZA/HZ40(2:1)M y CZA/HZ40(2:1)S, a pesar de la disminución en 33 m<sup>2</sup>/g en el área BET que se produce en el componente CZA al suspenderlo en agua (muestra CZAS) como consecuencia del incremento en el tamaño de cristal de CuO, tal y como se discutió anteriormente.

La reducción del componente CZA en los diferentes híbridos fue estudiada mediante H<sub>2</sub>-TPR. En la Figura 3.4 se muestran los correspondientes perfiles de reducción obtenidos para los mismos. Cabe

destacar que el perfil de reducción del componente CZA se muestra como representativo del híbrido CZA/HZ40(2:1)T, normalizando su perfil H<sub>2</sub>-TPR a la correspondiente masa del mismo en el híbrido. Esto se justifica en base a que el método de preparación basado en la mezcla de los componentes previamente tamizados preserva sus propiedades, incluidas las de reducibilidad del CuO.

Como se muestra en la Figura 3.4, todos los híbridos muestran perfiles de reducción muy similares, con un pico principal estrecho comprendido entre 180 y 210°C. Éste se atribuye a la reducción de las especies de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>0</sup> presentes en el componente CZA, tal y como se concluyó en base a la caracterización del catalizador CZA [10,17]. Además, es destacable que las muestras CZA/HZ40(2:1)M y CZA/HZ40(2:1)S poseen un pico principal de reducción a una temperatura ligeramente inferior a la del catalizador CZA/HZ40(2:1)T, siendo más baja la correspondiente a la muestra preparada por el método de suspensión. Este hecho resulta llamativo, ya que generalmente se acepta que cuanto mayor es el tamaño de los cristales de CuO (como es el caso del catalizador CZA/HZ40(2:1)S) mayor es la temperatura a la cual se reduce esta fase [10]. No obstante, en la literatura ha sido publicado que la reducción de la fase CuO puede ser facilitada en catalizadores híbridos CZA/zeolita, respecto a la obtenida para los correspondientes catalizadores de síntesis de metanol CZA, siendo ambigualmente atribuido a un “efecto sinérgico” entre la función metálica y ácida de los catalizadores híbridos [2,4]. Según estos trabajos la menor temperatura de reducción del híbrido CZA/HZ40(2:1)S podría sea debida a una mayor interacción entre los componentes.

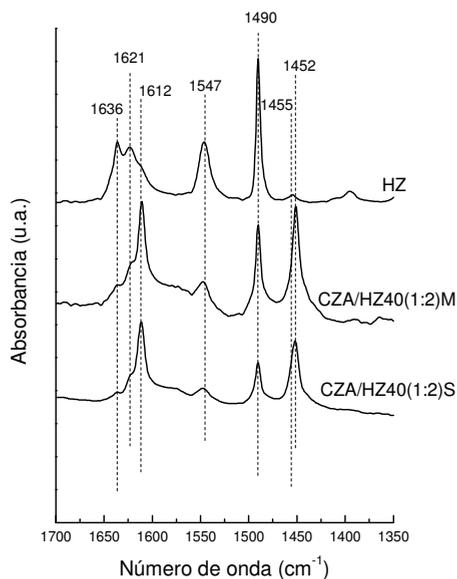


**Figura 3.4.** Perfiles H<sub>2</sub>-TPR de las muestras CZA/HZ40(2:1)T, CZA/HZ40(2:1)S y CZA/HZ40(2:1)M normalizadas al peso del componente CZA.

A pesar de las ligeras diferencias observadas en la reducibilidad de los híbridos, es de esperar que todas las especies de Cu se encuentren en su forma completamente reducida (Cu<sup>0</sup>) tras el procedimiento de reducción con H<sub>2</sub> a 245°C durante 10 h previo a la catálisis. De hecho, los consumos de H<sub>2</sub> obtenidos a partir de la caracterización por H<sub>2</sub>-TPR indican una reducción completa de las especies de Cu considerando la estequiometría de reducción Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>0</sup>.

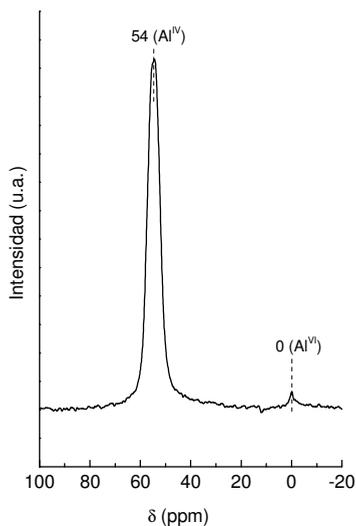
Es bien conocido que las propiedades ácidas de las zeolitas tienen un papel preponderante tanto en la reacción de deshidratación de metanol a DME. En este estudio, la acidez de las zeolitas contenidas en los diferentes catalizadores híbridos ha sido estudiada mediante FTIR-piridina a una temperatura de desorción de 250°C. Con el fin de apreciar los cambios en la acidez que ocurren durante la preparación de los catalizadores híbridos, los experimentos de FTIR-piridina se llevaron a

cabo empleando híbridos con una relación másica CZA:HZ40 de 1:2. El espectro de la zeolita original HZ40 y los correspondientes a los híbridos preparados por suspensión y por molienda (CZA/HZ40(1:2)S y CZA/HZ40(1:2)M) en la región de vibración de la molécula de piridina se muestran en la Figura 3.5. Con fines comparativos los espectros han sido normalizados a la masa de zeolita. Además, por los motivos mencionados anteriormente, el espectro correspondiente a la muestra HZ40 se ha tomado como representativo del catalizador híbrido CZA/HZ40(1:2)T, ya que se considera que éste método de preparación preserva las propiedades de los componentes, y por tanto, la acidez de la zeolita.



**Figura 3.5.** Espectros FTIR en la región de vibración de la piridina para las muestras HZ40, CZA/HZ40(1:2)M, CZA/HZ40(1:2)S. Los espectros han sido normalizados a la masa de zeolita y se han obtenido tras emplear una temperatura de desorción de la piridina de 250°C.

El espectro correspondiente a la zeolita HZ40 muestra las bandas características a 1455, 1612 y 1621  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a la interacción de la piridina con centros ácidos de tipo Lewis, así como las bandas a 1547 y 1636  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a la piridina adsorbida sobre centros ácidos de tipo Brønsted. La banda a 1490  $\text{cm}^{-1}$  se asocia a la piridina adsorbida en ambos tipos de centros ácidos (Lewis y Brønsted) [18]. Resulta remarcable que la señal a 1455  $\text{cm}^{-1}$ , usualmente relacionada con centros ácidos de Lewis asociados a especies de Al extrarred (EFAL, *extraframework aluminum species*) [19], es muy poco intensa para la muestra HZ40. Este hecho está justificado por la baja contribución de especies de Al extrarred hexacoordinado ( $\text{Al}^{\text{VI}} \sim 0$  ppm) y pentacoordinado ( $\text{Al}^{\text{V}}$ , no observadas en el espectro) respecto a las de Al tetraordinado ( $\text{Al}^{\text{IV}} \sim 54$  ppm), según se observa en su correspondiente espectro  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR mostrado en la Figura 3.6.



**Figura 3.6.** Espectro  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de la zeolita HZ40.

Por otra parte, son notorias las diferencias en las propiedades ácidas de los híbridos preparados por suspensión y molienda respecto a las de la zeolita comercial HZ40. Como se observa en la Tabla 3.2, los catalizadores híbridos manifiestan un incremento considerable en la densidad de centros ácidos Lewis junto con una disminución significativa del número de centros ácidos de tipo Brønsted. Además, la disminución en la densidad de centros ácidos Brønsted es más pronunciada para el híbrido preparado por el método de suspensión, mientras que el aumento en la concentración de centros ácidos Lewis es superior para el híbrido preparado por molienda.

**Tabla 3.2.** Resultados de acidez de la zeolita HZ40 y de los catalizadores híbridos CZA/HZ40(1:2) normalizados a la masa de zeolita. Valores determinados mediante FTIR-piridina a una temperatura de desorción de 250°C.

Muestra	Densidad de centros ácidos ( $\mu\text{mol/g}_{\text{zeolita}}$ )	
	Brønsted	Lewis
HZ40	174	8
CZA/HZ40(1:2)M	52	200
CZA/HZ40(1:2)S	22	125

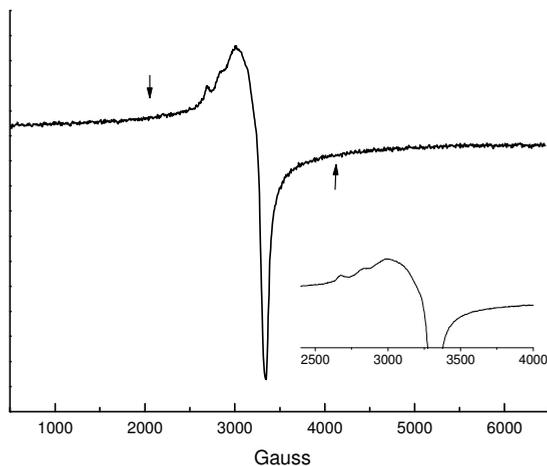
Esta tendencia en variación de la acidez de tipo Brønsted y Lewis coincide con la reportada por Flores y col. para catalizadores híbridos CuZnAl-ferrierita preparados por los métodos de coprecipitación-sedimentación y coprecipitación-impregnación [8]. Según estos autores, la disminución en la densidad de centros ácidos Brønsted se atribuye a un bloqueo parcial de los microporos de la zeolita por el componente de síntesis de metanol, mientras que el incremento de acidez Lewis se asoció a la creación de nuevos centros ácidos de este tipo por el Al presente en el componente de síntesis de metanol CuZnAl.

Además de los cambios en la naturaleza y densidad de los centros ácidos al comparar la zeolita original HZ40 con los híbridos CZA/HZ40(1:2)M y CZA/HZ40(1:2)S, en la Figura 3.5 también se aprecia un ligero desplazamiento en la posición de la banda asociada a centros ácidos Lewis, desde 1455 hasta 1452  $\text{cm}^{-1}$ . Esto sugiere que los nuevos centros ácidos Lewis observados en los catalizadores híbridos tienen un origen distinto a los asociados a las especies EFAL presentes en la zeolita original. En vista a esta observación, es posible proponer que la formación de nuevos centros ácidos Lewis junto con la reducción en la densidad de centros ácidos Brønsted podría tener su origen en el intercambio de protones de la zeolita ( $\text{H}^+$ ) por cationes  $\text{Cu}^{2+}$  y/o  $\text{Zn}^{2+}$  procedentes del componente de síntesis de metanol CZA durante la preparación de los híbridos. En consistencia con la hipótesis propuesta, en la literatura ha sido reportado que la presencia de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Zn}^{2+}$  en posiciones de intercambio de la zeolita ZSM-5 conduce a la formación de centros ácidos de Lewis caracterizados por bandas a 1452 y 1612  $\text{cm}^{-1}$ , además de la consecuente disminución en la densidad de centros ácidos de tipo Brønsted [20,21].

Por otra parte, cabe notar que no es posible dar una explicación clara del por qué la muestra preparada por suspensión da lugar a una menor formación de centros ácidos de Lewis que la preparada por molienda, a pesar de que su menor densidad de centros ácidos Brønsted podría indicar un mayor grado de intercambio (Tabla 3.2). Además, el hecho de que ambas muestras exhiban la misma microporosidad (Tabla 3.1), descarta que las diferencias observadas en la acidez sean producidas por variaciones en el bloqueo de los canales por partículas del componente CZA entre ambos híbridos.

Con el fin de corroborar una posible intercambio entre los protones de la zeolita y las especies catiónicas del componente CZA (al menos para cationes  $\text{Cu}^{2+}$ ), la muestra CZA y los híbridos preparados por molienda y suspensión fueron caracterizados mediante espectroscopia de resonancia paramagnética de electrones (EPR). Esta técnica es usualmente empleada para caracterizar especies aisladas de  $\text{Cu}^{2+}$  en posiciones de intercambio de las zeolitas, y en particular en la zeolita ZSM-5 [22,23,24,25].

En la Figura 3.7 se presenta el espectro de la muestra CZA calcinada, pudiéndose observar una banda amplia a  $g \approx 2$  y  $\Delta H_{pp} = 2000$  G junto con otra señal axial simétrica con un acoplamiento hiperfino resuelto de parámetros  $g_{||} = 2.34$  y  $A_{||} = 144$  G. La banda amplia no exhibe un comportamiento paramagnético, ya que su intensidad no se ve incrementada con la disminución de temperatura. Por otro lado, la señal axial simétrica podría ser atribuida a especies de Cu aisladas muy próximas a cationes  $\text{Al}^{3+}$ , tal y como ha sido propuesto en la literatura [26]. La proporción de estas especies aisladas de Cu se estima en un 1.0 % del Cu total, lo que indica que en la muestra CZA la mayoría de las especies de Cu son invisibles al EPR (*EPR-silent species*). De hecho, esto es lo que cabe esperar teniendo en consideración que para este material la mayor parte del Cu se encuentra constituyendo cristales de CuO (observado por DRX), en los que los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  son sometidos a fuertes interacciones magnéticas que conducen a especies de Cu invisibles a la técnica [27,28].

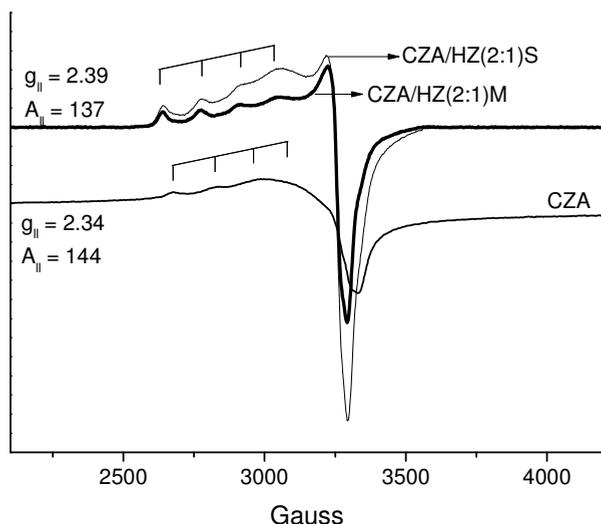


**Figura 3.7.** Espectros EPR de la muestra CZA. El recuadro interior muestra una ampliación de la señal simétrica axial con acoplamiento hiperfino resuelto.

Los espectros de EPR para la muestra CZA y los dos catalizadores híbridos (CZA:HZ40(2:1)M y CZA:HZ40(2:1)S) se presentan en la Figura 3.8. Estos consisten en una señal axial simétrica con un acoplamiento hiperfino resuelto en la región paralela del espectro, de parámetros  $g_{\parallel} = 2.39$  y  $A_{\parallel} = 137$  G. Estos parámetros son característicos de especies aisladas de  $\text{Cu}^{2+}$  en posiciones de intercambio de la zeolita ZSM-5 [22,23], lo que corrobora que al preparar los híbridos por los métodos de molienda y suspensión se produce un intercambio iónico entre  $\text{H}^{+}$  de la zeolita y cationes  $\text{Cu}^{2+}$  del componente CZA.

Con el objetivo de estimar la cantidad de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  aislados en posiciones de intercambio, las correspondientes señales simétricas resueltas se cuantificaron en el rango de 2500-3750 G mediante la doble integración de los espectros tras la sustracción de la amplia señal correspondiente al componente CZA ( $g \approx 2$  y  $\Delta H_{pp} = 2000$  G). Los resultados obtenidos revelan que el 0.36% y el 0.22% del total de las

especies de Cu se muestran como  $\text{Cu}^{2+}$  aislado en las posiciones de intercambio de la zeolita para los híbridos CZA:HZ40(2:1)S y CZA:HZ40(2:1)M, respectivamente. Estos resultados manifiestan un mayor contenido en especies  $\text{Cu}^{2+}$  para el híbrido preparado por suspensión, lo que está de acuerdo con su mayor reducción en la densidad de centros ácidos Brønsted observada mediante FTIR-piridina. No obstante, se debe tener en cuenta que la caracterización por EPR y FTIR-piridina no excluye un posible intercambio de cationes  $\text{Zn}^{2+}$  entre los dos componentes.



**Figura 3.8.** Espectros EPR para la muestra CZA y los híbridos CZA:HZ40(2:1)S y CZA:HZ40(2:1)M.

Aunque a partir de los resultados no es posible proponer un mecanismo preciso que explique la migración de los cationes desde el componente CZA hasta la zeolita durante la preparación de los híbridos por suspensión y molienda, cabe la posibilidad de que en el caso del método de suspensión ocurra una disolución parcial de los cationes  $\text{Cu}^{2+}$

( $Zn^{2+}$ ) del componente CZA en la suspensión acuosa, los cuales pueden ser intercambiados posteriormente en la zeolita. Por otra parte, para el caso del híbrido preparado por molienda, es probable que el intercambio iónico transcurra a través de un mecanismo conocido como *contact-induced ion exchange* [29,30,31]. Este mecanismo fue propuesto en base a intercambios catiónicos observados entre diferentes zeolitas por el simple contacto entre las mismas [29], y se piensa que el  $H_2O$  contenida en los canales de las zeolitas hidratadas es responsable de mediar el intercambio [32]. Este tipo de mecanismo también ha sido propuesto como responsable del intercambio producido entre cationes  $Li^+$  y  $Na^+$  al moler mecánicamente mezclas de zeolita NaY y la sal cristalina LiCl [31].

La caracterización presentada manifiesta con claridad que al preparar los catalizadores híbridos empleados en la síntesis directa de DME mediante los métodos de suspensión o molienda se producen interacciones entre los componentes. Estas interacciones implican por un lado, el bloqueo parcial de los microporos de la zeolita por el componente CZA, y por otro, la migración de especies de  $Cu^{2+}$  (y posiblemente  $Zn^{2+}$ ) desde el componente CZA hasta la zeolita, lo que consecuentemente reduce la densidad de centros ácidos Brønsted de la misma. Las consecuencias que tienen las citadas interacciones en el proceso de síntesis directa de DME será discutido en las siguientes secciones.

### **3.2.2. Resultados catalíticos.**

#### *3.2.2.1. Actividad de los híbridos en la síntesis de metanol.*

Antes de evaluar el impacto que tienen las interacciones ocurridas entre el componente de síntesis de metanol y la zeolita, resulta interesante estudiar si los métodos de preparación de los híbridos afectan a la

actividad del componente CZA para llevar a cabo la reacción de síntesis de metanol. Para ello, se prepararon catalizadores híbridos por los métodos de suspensión, molienda y tamizado independiente, empleando como soporte la Silicalita-1 (S1), la forma puramente silíceo de la zeolita ZSM-5 y por consiguiente sin ningún tipo de acidez. De este modo, es posible evaluar la actividad del componente CZA en la reacción de síntesis de metanol cuando han sido aplicados los métodos de preparación de los híbridos. No obstante, se debe tener en consideración que la muestra S1 empleada no posee centros ácidos, por lo que consecuentemente el intercambio iónico observado en el apartado 3.2.1.2 no tendrá lugar. En todo caso es de esperar que este fenómeno afecte de forma poco significativa a la actividad del componente CZA, ya que tal y como se observó, las especies intercambiadas de  $\text{Cu}^{2+}$  representan un valor inferior al 1% de Cu total. Por otra parte cabe mencionar que los híbridos se prepararon en una relación másica CZA:S1 de 2:1, dando lugar a las muestras CZA/S1(2:1)M, CZA/S1(2:1)S y CZA/S1(2:1)T.

Los resultados obtenidos en los ensayos de síntesis de metanol una vez alcanzado el estado pseudo-estacionario (TOS= 9 h) y en las condiciones de reacción en las cuales se llevan a cabo los experimentos de síntesis directa de DME, es decir 260°C y 4 MPa, se muestran en la Tabla 3.3. Cabe notar que en estos ensayos la velocidad espacial empleada ha sido de  $15.0 \text{ L}_{\text{syngas}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , muy superior a la empleada en la síntesis directa de DME ( $1.7 \text{ L}_{\text{syngas}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), con el fin de alejarse de la limitación termodinámica que tiene lugar en la reacción de síntesis de metanol para las condiciones empleadas. Ésta se estima en una conversión de CO del 39% (estimación realizada mediante el programa Aspen Hysys 3.2 empleando las energías libres de Gibbs de los compuestos y las reacciones

de hidrogenación de CO y CO<sub>2</sub>, junto con la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGSR)).

**Tabla 3.3.** Experimentos de síntesis de metanol para las muestras CZA/S1(2:1)M, CZA/S1(2:1)G y CZA/S1(2:1)S.

Muestra	Conv. CO (%)	Selectividad (%C)				HC <sup>b</sup>
		MeOH	CO <sub>2</sub>	DME	Otros Oxig. <sup>a</sup>	
CZA/S1(2:1)T	24.8	97.1	1.9	0.1	0.6	0.3
CZA/S1(2:1)M	24.7	97.5	1.4	0.1	0.6	0.4
CZA/S1(2:1)S	21.7	98.2	1.0	0.1	0.4	0.3

<sup>a</sup> Otros oxigenados: principalmente etanol y otros alcoholes.

<sup>b</sup> HC: hidrocarburos.

Como se recoge en la Tabla 3.3, todos los híbridos dan lugar a una conversión de CO inferior al 25%, por lo que la actividad obtenida en los ensayos no está limitada termodinámicamente. No obstante, mientras las muestras preparadas por molienda (CZA/S1(2:1)M) y tamizado independiente (CZA/S1(2:1)T) dan lugar a una conversión de CO de aproximadamente el 25%, el híbrido preparado por el método de suspensión (CZA/S1(2:1)S) conduce a una conversión de CO del ~22%, indicando que el componente CZA de este híbrido es ligeramente menos activo en la síntesis de metanol. Este resultado puede ser explicado en base al aumento en el tamaño de cristal de CuO (y a la consecuente disminución del Cu expuesto en superficie) observado para el precursor calcinado CZA cuando se pone en contacto con el agua de la suspensión durante la preparación del híbrido (Tabla 3.1). Ésto reduce obviamente la densidad de centros de Cu<sup>0</sup> accesibles para llevar a cabo la conversión de gas de síntesis a metanol. De hecho, en diferentes trabajos ha sido reportada una relación directa entre la actividad en la reacción de síntesis

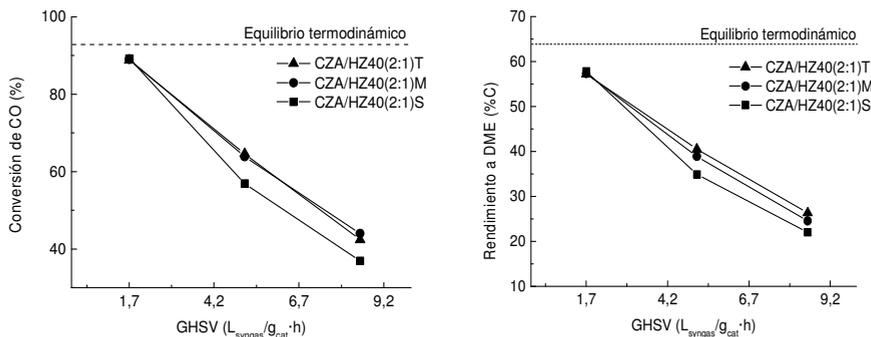
de metanol para catalizadores basados en el sistema  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  y la superficie metálica de  $\text{Cu}^0$  [10,33].

Como también se puede observar en la Tabla 3.3, el principal producto de la reacción es metanol, siendo la selectividad al mismo de un 97-98%. Sin embargo, también se generan pequeñas cantidades de otros productos secundarios como DME, oxigenados e hidrocarburos, siendo sus selectividades de 0,1, 0,4-0,6 y 0,3-0,4%, respectivamente. La generación de estas pequeñas cantidades de productos secundarios suele ser asignada en el caso del DME a la presencia de centros ácidos débiles del componente CZA, mientras que el resto de productos mencionados a impurezas metálicas existentes en el catalizador de Cu [34,35].

Posteriormente, se evaluó el impacto que tiene el método de preparación en la actividad a la síntesis de metanol en el proceso de síntesis directa de DME, empleando con este fin catalizadores bifuncionales CZA/HZ40 con una relación másica entre sus componentes de CZA:HZ40 de 2:1. De este modo, los híbridos poseen un exceso de centros ácidos que dan lugar a que la reacción global de síntesis directa de DME sea controlada por la etapa de síntesis de metanol. La influencia de la velocidad espacial (GHSV) en la conversión de CO y el rendimiento a DME para los diferentes híbridos se muestra en la Figura 3.9.

A la menor velocidad espacial ( $1.7 \text{ L}_{\text{syngas}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), todos los híbridos conducen a una conversión de CO muy similar (~89%), valor que está muy próximo al marcado por el equilibrio termodinámico del sistema (~93%). Esto hace pensar que en estas condiciones, la conversión de CO está limitada por el equilibrio termodinámico del sistema, no siendo posible evaluar variaciones en la actividad catalítica de los híbridos tras emplear los diferentes métodos de preparación de los híbridos. Por tanto,

con el fin de alejarse de la restricción termodinámica del sistema, se llevaron a cabo ensayos catalíticos empleando velocidades espaciales más elevadas, siendo éstas de 5.1 y 8.5  $L_{\text{syngas}} \cdot g_{\text{cat}}^{-1} \cdot h^{-1}$  (Figura 3.9).



**Figura 3.9.** Cambios en la conversión de CO (izquierda) y rendimiento a DME (derecha) con la velocidad espacial para los híbridos CZA/HZ40(2:1) en la reacción de síntesis directa de DME controlada por la reacción de síntesis de metanol. Condiciones de ensayo: 260°C, 4 MPa, 1.7-8.5  $L_{\text{syngas}} \cdot g_{\text{cat}}^{-1} \cdot h^{-1}$  (composición vol= 30CO/4CO<sub>2</sub>/66H<sub>2</sub>), TOS= 9 h.

A la velocidad espacial de 5.1 y 8.5  $L_{\text{syngas}} \cdot g_{\text{cat}}^{-1} \cdot h^{-1}$  no se aprecian diferencias de actividad entre los híbridos CZA/HZ(2:1)M y CZA/HZ(2:1)T, sin embargo, se obtiene una menor conversión de CO para el híbrido preparado por suspensión CZA/HZ(2:1)S. Esto está en concordancia con la menor actividad para la síntesis de metanol observada para el catalizador CZA/S1(2:1)S, manifestando un esperado paralelismo entre la actividad del componente CZA en la reacción de síntesis de metanol y en la síntesis directa de DME. En la Figura 3.9 también se pueden observar tendencias muy similares entre la conversión de CO y el rendimiento a DME de los ensayos catalíticos.

Los resultados de selectividad (Tabla 3.4) manifiestan que a la velocidad espacial de 1.7 y 5.1  $L_{\text{syngas}} \cdot g_{\text{cat}}^{-1} \cdot h^{-1}$ , todos los híbridos conducen prácticamente a las mismas selectividades a los principales productos de reacción (DME,  $CH_3OH$  y  $CO_2$ ). Este hecho corrobora que en estas condiciones todos los híbridos poseen un exceso de centros ácidos que logran deshidratar el DME hasta las condiciones de equilibrio termodinámico. Por otro lado, a la velocidad espacial de 8.5  $L_{\text{syngas}} \cdot g_{\text{cat}}^{-1} \cdot h^{-1}$ , el catalizador preparado por tamizado independiente conduce a selectividades a DME ligeramente superiores, en detrimento de la selectividad a metanol. Esto podría ser atribuido a su mayor densidad de centros ácidos para deshidratar metanol, tal y como mostró la caracterización por FTIR-piridina. No obstante, un estudio más detallado de cómo los métodos de preparación de los híbridos afectan a su actividad para deshidratar metanol se abordará en el siguiente apartado.

En resumen, de las dos series de ensayos realizados para evaluar la actividad del componente CZA, tanto en la reacción de síntesis de metanol como en la síntesis directa de DME, se obtiene que la preparación de los híbridos por suspensión conduce a una significativa disminución de la actividad, lo que se atribuye principalmente a un incremento en el tamaño de cristal del CuO. Por otro lado, la preparación de los híbridos mediante molienda de los componentes no afecta la actividad del componente CZA. En la siguiente sección será evaluada la influencia del método de preparación de los catalizadores bifuncionales en su actividad para deshidratar metanol.

3. Influencia del método de preparación en catalizadores híbridos CZA/Zeolita.

**Tabla 3.4.** Ensayos de síntesis directa de DME controlados por la reacción de síntesis de metanol variando la velocidad espacial para los híbridos CZA/HZ40(2:1). Condiciones de reacción:  $T= 260^{\circ}\text{C}$ ,  $P= 4.0 \text{ MPa}$ ,  $\text{TOS}= 3 \text{ h}$ , composición gas de síntesis:  $66\% \text{H}_2/30\% \text{CO}/4\% \text{CO}_2$  (% vol.).

Catalizador	GHSV ( $\text{mL}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ )	Conv. CO (%)	Selectividad (%C)				Rend. DME (%C)	Productividad DME ( $\text{g}/\text{kg}_{\text{cat}}/\text{h}$ )
			DME	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CO}_2$	HC		
CZA/HZ40(2:1)T	1700	88.8	64.4	4.3	31.0	0.3	57.2	267.5
CZA/HZ40(2:1)M	1700	89.0	64.4	4.4	31.0	0.2	57.3	268.1
CZA/HZ(2:1)S	1700	89.2	64.8	4.3	30.7	0.2	57.8	270.3
CZA/HZ40(2:1)T	5100	64.6	62.7	3.8	33.3	0.2	40.5	568.3
CZA/HZ40(2:1)M	5100	63.9	60.9	5.5	33.5	0.1	38.9	546.0
CZA/HZ40(2:1)S	5100	56.9	61.3	4.7	33.9	0.1	34.9	489.4
CZA/HZ40(2:1)T	8500	42.4	62.1	4.1	33.6	0.2	26.3	615.7
CZA/HZ40(2:1)M	8500	44.0	55.6	10.4	33.8	0.2	24.5	572.1
CZA/HZ40(2:1)S	8500	36.9	59.5	6.9	33.5	0.1	22.0	513.4
Equilibrio termodinámico	-	92.9	69.0	4.8	26.1	-	64.1	-

*3.2.2.2. Actividad de los híbridos en la deshidratación de metanol.*

Con el objetivo de evaluar si los diferentes métodos de preparación de los híbridos afectan a la actividad de la zeolita HZ40 para deshidratar metanol, ésta se sometió independientemente al protocolo de molienda (HZ40M) y de suspensión (HZ40S). Posteriormente en la reacción de deshidratación de metanol a la temperatura a la cual se llevan a cabo los experimentos de síntesis directa de DME (260°C). La velocidad de deshidratación obtenida una vez alcanzado el estado pseudoestacionario (TOS= 2 h) fue de 262, 257 y 266  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  para las muestras HZ40, HZ40M y HZ40S, respectivamente. Estos resultados evidencian que someter independientemente la zeolita ZSM-5 a los diferentes protocolos de preparación de los híbridos no afecta a su actividad intrínseca para deshidratar el metanol. Por tanto, de estos resultados se infiere que cualquier cambio en la actividad para deshidratar metanol en los experimentos de síntesis directa de DME se debe exclusivamente a interacciones con el componente de síntesis de metanol CZA.

Para lograr que los ensayos de síntesis directa de DME estén controlados por la reacción de deshidratación de metanol se emplearon elevadas relaciones másicas CZA:HZ40. De hecho, empleando la usual relación másica entre los componentes de 2:1 (y velocidad espacial  $1.7 L_{\text{syngas}}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) los catalizadores híbridos preparados por los diferentes métodos dieron lugar a conversiones (89%) y rendimientos a DME (58%) muy similares y próximos a los dictados por el equilibrio termodinámico del sistema en las condiciones de operación empleadas, tal y como se observó en la Tabla 3.4. Por tanto, resulta necesario la preparación de catalizadores híbridos con relaciones CZA:HZ40 superiores a 2:1, por lo que se emplearon relaciones másica CZA:HZ40 de 3:1, 6:1 y 9:1.

Los resultados obtenidos para los ensayos de síntesis directa de DME de estos híbridos se muestran en la Tabla 3.5. Tal y como se manifiesta en ésta, los catalizadores híbridos preparados por molienda y suspensión conducen a una conversión de CO significativamente inferior a los preparados por tamizado independiente de los componentes, para los cuales se espera que no existan ningún tipo de interacciones entre ambos. Estas diferencias llegan a ser mayores conforme se incrementa la relación másica entre los mismos.

También cabe notar que para los catalizadores preparados por tamizado independiente, los valores de actividad y selectividad obtenidos apenas varían con la relación másica CZA:zeolita. Este hecho indica que: a) todos los híbridos preparados por este método alcanzan los valores de conversión de CO y selectividad marcadas por el equilibrio termodinámico del sistema, b) incluso empleando una relación másica entre los componentes de 9:1 la zeolita es capaz de deshidratar todo el metanol producido en el medio hasta las condiciones dictadas por la termodinámica. Además, esto conduce a que los híbridos preparados por este método simple den lugar a las mayores productividades a DME ( $\sim 265 \text{ g}_{\text{DME}} \cdot \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ ).

### 3. Influencia del método de preparación en catalizadores híbridos CZA/Zeolita.

**Tabla 3.5.** Experimentos de síntesis directa de DME controlados por la etapa de deshidratación de metanol. Condiciones de reacción:  $T= 260^{\circ}\text{C}$ ,  $P= 4 \text{ MPa}$ ,  $GHSV= 1.7 \text{ L}_{\text{syngas}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $TOS= 3 \text{ h}$ .

Catalizador	Conversión de CO (%)	Selectividad (%C)				Rendimiento a DME (%C)	Productividad a DME ( $\text{g}_{\text{DME}}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ )
		DME	MeOH	CO <sub>2</sub>	HC		
CZA/HZ40(3:1)T	89.2	63.6	4.2	31.9	0.3	56.7	265.3
CZA/HZ40(3:1)M	67.2	44.7	28.2	25.5	1.4	30.0	140.5
CZA/HZ40(3:1)S	59.2	39.7	36.5	22.4	1.2	23.5	109.9
CZA/HZ40(6:1)T	87.9	64.1	4.5	31.2	0.2	56.3	263.5
CZA/HZ40(6:1)M	51.0	22.5	53.5	19.6	2.4	11.5	53.7
CZA/HZ40(6:1)S	42.6	9.1	73.3	13.3	1.9	3.9	18.1
CZA/HZ40(9:1)T	89.4	63.7	4.4	31.7	0.2	56.9	266.3
Equilibrio Term.	92.9	69.0	4.8	26.1	-	64.1	-

Respecto al resto de métodos de preparación de catalizadores híbridos, es destacable que los preparados por suspensión son menos eficientes (menor conversión de CO y selectividad a DME) en la síntesis directa de DME que los preparados por molienda, particularmente al emplear una relación másica entre los componentes de 6:1. La disminución en la conversión de CO junto con el incremento en la selectividad a metanol (y la consecuente disminución en la selectividad a DME) observada para los catalizadores preparados por suspensión o molienda son consecuencia de una pérdida en la capacidad de la zeolita para deshidratar el metanol producido en el medio y consecuentemente denotan un control del proceso global por la reacción de deshidratación de metanol. Además, estos ensayos manifiestan claramente la relación existente entre las principales reacciones que se producen en la síntesis directa de DME, es decir, una pérdida en la eficiencia para deshidratar el metanol producido en el medio conduce a un desplazamiento de los equilibrios de las reacciones de síntesis de metanol hacia la izquierda, disminuyendo consecuentemente la conversión de gas de síntesis (ver Ec. 3.1-3.4).

Las tendencias obtenidas en los ensayos de síntesis directa de DME para las series de catalizadores preparados por suspensión o molienda confirman que para una relación másica de 3:1 o superiores, el proceso global es controlado por la reacción de deshidratación de metanol sobre los centros ácidos de la zeolita. Comparando estos resultados con los de deshidratación de metanol puro empleando únicamente la zeolita HZ40, se puede concluir que la presencia del componente CZA al emplear los métodos de preparación por molienda, y en mayor grado el de suspensión, afectan negativamente a la actividad de la zeolita HZSM-5 para deshidratar metanol.

Según los resultados de caracterización obtenidos, las interacciones perjudiciales entre los componentes comprenden un bloqueo de los microporos de la zeolita por partículas del componente CZA, así como un intercambio parcial de los protones por cationes  $\text{Cu}^{2+}$  (y posiblemente  $\text{Zn}^{2+}$ ) procedentes del componente CZA. Ambas interacciones contribuyen a una disminución del número de centros ácidos de Brønsted accesibles (como se observó mediante FTIR-piridina) y por tanto, son responsables de la disminución en la actividad para deshidratar metanol de la zeolita en catalizadores híbridos preparados por molienda y suspensión. Este hecho también parece señalar el rol preponderante de los centros ácidos Brønsted como los principales responsables de deshidratar el metanol a DME. No obstante, la naturaleza de los centros ácidos implicada en la deshidratación de metanol será abordada con mayor nivel de detalle en el capítulo 4 de la presente tesis. Finalmente, cabe notar que no es posible descartar la posible existencia de otro tipo de interacciones originadas entre ambos componentes de los catalizadores híbridos, tal y como se propondrá en los siguientes capítulos.

### **3.3. Conclusiones.**

Las propiedades catalíticas de los catalizadores híbridos CZA/zeolita empleados en el proceso de síntesis directa de DME se afectan por el método de mezcla física empleado en la preparación de los mismos. De este modo, se obtiene que el hecho de preparar los catalizadores híbridos mediante la molienda conjunta de los componentes o mediante la mezcla física de los componentes en una suspensión acuosa conduce a interacciones perjudiciales que afectan significativamente su eficiencia para llevar a cabo el proceso de síntesis directa de DME. También se ha obtenido que este tipo de interacciones no tienen lugar

cuando los híbridos se preparan por la simple mezcla física de los componentes previamente tamizados, lo que consecuentemente da lugar a catalizadores más eficientes.

En el caso de los catalizadores híbridos preparados por el método de suspensión, el simple contacto del componente de síntesis de metanol CZA calcinado con el H<sub>2</sub>O produce cambios estructurales que conducen a la formación de una fase hidroxicarbonatada tipo hidrotalcita (Cu,Zn)<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. Estos cambios conducen a un incremento en el tamaño de cristal de CuO que consecuentemente reduce su actividad para llevar a cabo la síntesis de metanol. Por otro lado, el método de preparación de los híbridos por molienda no parece afectar sustancialmente a las propiedades físico-químicas o catalíticas del componente CZA.

La aplicación de los métodos de preparación de los híbridos (molienda y suspensión) únicamente a la zeolita ZSM-5 de forma independiente no alteran su actividad intrínseca para deshidratar metanol, tal y como mostraron los experimentos de deshidratación de metanol. Sin embargo, el contacto entre la zeolita ZSM-5 y el componente CZA, cuando se preparan los híbridos por los métodos de molienda o suspensión, afecta negativamente a las propiedades texturales y ácidas de la zeolita, lo que consecuentemente disminuye su eficiencia para deshidratar metanol en el proceso de síntesis directa de DME. El origen de estas interacciones perjudiciales se fundamenta por un lado, en el bloqueo parcial de los microporos de la zeolita, y por otro lado en el intercambio parcial de protones por cationes Cu<sup>2+</sup> (y posiblemente Zn<sup>2+</sup>) procedentes del componente CZA. Ambas interacciones dan lugar a una disminución parcial de la densidad de centros ácidos Brønsted de la zeolita disponibles para llevar a cabo la deshidratación de metanol a DME. La presencia de

cationes aislados de  $\text{Cu}^{2+}$  ocupando posiciones de intercambio de la zeolita HZSM-5 a causa del contacto directo entre ambos componentes ha sido evidenciado por primera vez usando espectroscopia EPR. Además, cabe añadir que el intercambio catiónico ocurre en mayor grado al emplear el método de suspensión, lo que resulta en una menor densidad de centros ácidos Brønsted y una menor eficiencia para deshidratar metanol en el proceso de síntesis directa de DME.

En el caso de los catalizadores híbridos preparados por suspensión, el proceso de intercambio iónico probablemente ocurre a través de una disolución parcial de los cationes metálicos del componente CZA en el agua del medio, mientras que para el método de preparación por molienda el intercambio catiónico podría explicarse en base al mecanismo conocido como *contact-induced ion exchange*.

Finalmente, los experimentos de síntesis directa de DME revelan que los catalizadores híbridos más eficientes se logran mediante la mezcla física de los componentes previamente tamizados, en los cuales se preservan las propiedades de ambos componentes. De este modo, empleando relaciones másicas entre los componentes de 2:1, 3:1, 6:1 y 9:1 se obtienen catalizadores híbridos que dan lugar a un rendimiento a DME alrededor del 58%, lo que representa aproximadamente un 90% de los valores estimados para el equilibrio termodinámico del sistema de síntesis directa de DME en las condiciones de estudio. No obstante, por una parte cabe notar que desde el punto de vista conceptual del diseño de catalizadores bifuncionales, como los preparados para el proceso STD, la proximidad entre los dos tipos de centros activos involucrados es clave a la hora de lograr maximizar el efecto sinérgico de las reacciones implicadas. Por otra parte, es razonable pensar que el hecho de tener ambos componentes en forma de una única partícula facilitará la

manejabilidad del catalizador, así como aspectos relacionados con su homogeneidad en el lecho catalítico. De aquí la gran importancia de adquirir un mayor conocimiento sobre el comportamiento de los catalizadores híbridos cuando los componentes se encuentran en íntimo contacto, como ocurre cuando se emplea el método de preparación por molienda. Por estos motivos y debido a que este método es el más empleado en la literatura relativa al proceso STD, éste recibirá una mayor atención a lo largo del presente trabajo de tesis.

### **3.4. Referencias.**

- 1 D. Song, W. Cho, D.K. Park, E.S. Yoon, *J. Ind. Eng. Chem.* 13 (2007) 815.
- 2 Q. Ge, Y. Huang, F. Qiu, S. Li, *Appl. Catal. A* 167 (1998) 23.
- 3 J.L. Li, X.G. Zhang, T. Inui, *Appl. Catal. A* 147 (1996) 23.
- 4 G.R. Moradi, S. Nosrati, F. Yariopor, *Catal. Commun.* 8 (2007) 598.
- 5 S.P. Naik, H. Du, H. Wan, V. Bui, J.D. Miller, W.W. Zmierzczak, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 9791.
- 6 T. Takeguchi, K. Yanagisawa, T. Inui, M. Inoue, *Appl. Catal. A* 192 (2000) 201.
- 7 X.D. Peng, B.A. Toseland, R.P. Underwood, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 111 (1997) 175.
- 8 J.H. Flores, M.I. Pais da Silva, *Colloids Surf. A* 322 (2008) 113.
- 9 J.H. Flores, G. Solórzano, M.I. Pais da Silva, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6461.
- 10 C. Baltes, S. Vukojevic, F. Schüth, *J. Catal.* 258 (2008) 334.
- 11 G.J. Millar, I.H. Holm, P.J.R. Uwins, J. Drennan, *J. chem. Soc. Faraday trans.* 94(4) (1998) 593.
- 12 G.C. Chinchén, K.C. Waugh, D.A. Whan, *Appl. Catal.* 25 (1986) 101.
- 13 K. Klier, *Adv. Catal.* 31 (1982) 243.
- 14 J.C.J. Bart, R.P.A. Sneedén, *Catal. Today* 2 (1987) 1.
- 15 I. Melián-Cabrera, M. López Granados, J.L.G. Fierro, *Catal. Lett.* 84 (2002) 153.

- 16 I. Melián-Cabrera, M. López-Granados, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 210 (2002) 273.
- 17 G.R. Moradi, M. Nazari, F. Yaripour, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 1287.
- 18 G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 723.
- 19 S.M. Campbell, D.M. Bibby, J.M. Coddington, R.F. Howe, R.H. Meinhold, *J. Catal.* 161 (1996) 338.
- 20 J. Connerton, R.W. Joyner, M. Padley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 1841.
- 21 H. Berndt, G. Lietz, B. Liicke, J. Vijlter, *Appl. Catal. A* 146 (1996) 351.
- 22 M.H. Groothaert, K. Pierloot, A. Delabie, R.A. Schoonheydt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 2135.
- 23 M. Anderson, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4174.
- 24 J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, D. Kaucky, B. Wichterlova, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16327.
- 25 S.C. Larsen, A. Aylor, A.T. Bell, J.A. Reimer, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11533.
- 26 S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, M.P. Kapoor, T. Osaki, F. Ohashi, *J. Catal.* 194 (2000) 373.
- 27 R.T. Figueiredo, A. Martínez-Arias, M. López Granados, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 178 (1998) 146.
- 28 F. Mehran, S.E. Barnes, G.V. Chandrashekhar, T.R. McGuire, M.W. Shafer, *Solid State Commun.* 67 (1988) 1187.
- 29 C.A. Fyfe, G.T. Kokotailo, J.D. Graham, C. Browning, G.C. Gobbi, M. Hyland, G.J. Kennedy, C.T. DeSchutter, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 522.
- 30 G. Borbély, H.K. Beyer, L. Radics, P. Sándor, *Zeolites* 9 (1989) 428.
- 31 B. Sulikowski, G. Borbély, H.K. Beyer, H.G. Karge, I.W. Mishin, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3240.
- 32 H.G. Karge, H.K. Beyer, Solid-state ion exchange in microporous and mesoporous materials , in: H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), *Molecular Sieves*, vol. 3, Springer, Berlin, 2002, pp. 43.

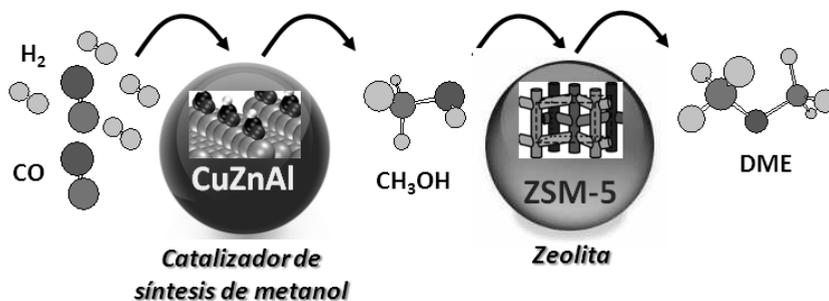
---

33 D. Jingfa, S. Qi, Z. Yulong, C. Songying, W. Dong, Appl. Catal. A 139 (1996) 75.

34 X.M. Liu, G.Q. Lu, Z.F. Yan, J. Beltramini, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 6518.

35 A.M. Hilmen, M. Xu, M.J.L. Gines, E. Iglesia, Appl. Catal. A 169 (1998) 355.

# 4. INFLUENCIA DE LA ACIDEZ DE LA ZEOLITA ZSM-5 EN CATALIZADORES HÍBRIDOS CZA/ZEOLITA



#### 4.1. Introducción.

Tal y como se indicó en los capítulos previos de la presente tesis, los catalizadores empleados para llevar a cabo el proceso de síntesis directa de DME (STD) comprenden dos funciones, la de síntesis de metanol y la de deshidratación de metanol a DME. La función de síntesis de metanol está constituida por un catalizador basado en Cu (usualmente Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CZA), mientras que la de deshidratación de metanol consiste en un sólido ácido.

El catalizador de síntesis de metanol ha sido empleado a escala industrial desde la década de 1960, por lo que desde entonces, ha sido objeto de un elevado número de estudios. Esto ha dado lugar a que actualmente la mayor parte de los trabajos basados en el proceso STD centran su estudio en la función de deshidratación de metanol.

Como sólidos ácidos empleados para llevar a cabo la deshidratación de metanol a DME, es común emplear  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1,2,3,4,5] o zeolitas [6,7,8,9,10,11,12]. No obstante, las zeolitas ofrecen una serie de ventajas respecto a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que las hacen más adecuadas para lograr catalizadores híbridos más eficientes. Entre ellas se destaca que las zeolitas muestran una actividad catalítica superior a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a las moderadas temperaturas en las cuales se lleva a cabo el proceso de síntesis directa de DME (240-280°C), es decir, en las condiciones en las que termodinámicamente es más favorable la reacción de síntesis de metanol [3,13]. También se ha reportado que el agua formada en el medio como consecuencia de la deshidratación de metanol y a la hidrogenación del CO<sub>2</sub> (si éste existe en la alimentación), se adsorbe sobre los centros ácidos Lewis característicos de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inhibiendo en gran medida la formación de DME. En cambio, este efecto se muestra mucho menos

acusado en el caso de las zeolitas, debido a su carácter hidrofóbico y al predominio de una acidez de tipo Brønsted [3,8,13].

Considerando los trabajos existentes centrados en el componente de deshidratación de metanol de los catalizadores híbridos, se concluye que su acidez es clave a la hora de determinar la actividad, selectividad y estabilidad de los híbridos en el proceso STD. Por tanto, es razonable pensar que un mayor entendimiento de la influencia que tienen sus propiedades ácidas: densidad, fortaleza y naturaleza (Brønsted y Lewis) de los centros ácidos, será de gran relevancia a la hora de diseñar y desarrollar catalizadores más eficientes. Desafortunadamente, la literatura existente al respecto muestra gran controversia. Parte de ésta se debe a que en numerosas ocasiones se extrapolan conclusiones pertenecientes al proceso de deshidratación de metanol directamente al proceso STD, siendo este último mucho más complejo, lo que conduce consecuentemente a cierta ambigüedad.

En la literatura se ha publicado que cuando el componente de deshidratación de metanol de los híbridos consiste en sólidos ácidos de elevada fortaleza, como por ejemplo las zeolitas (particularmente las que tienen una relación Si/Al baja) o zirconia sulfatada, la síntesis directa de DME es controlada por la reacción de síntesis de metanol. En consecuencia, en estas condiciones no existe una clara correlación entre la acidez del componente de deshidratación y el comportamiento catalítico [4,7,9,12,11,14,15,16]. En estas circunstancias el metanol producido por el componente de síntesis de metanol es rápidamente deshidratado a DME, lo que conduce a una composición de los productos muy similar a la que predice el equilibrio termodinámico en las condiciones en las cuales se lleva a cabo el proceso STD. En todo caso, aún en estas condiciones, en la literatura se pueden encontrar discrepancias respecto a

la influencia de la acidez sobre la conversión de CO y la selectividad a los diferentes productos. Por ejemplo, Mao y col. [11] reportaron que la acidez únicamente influye en la selectividad a DME, mientras que Wang y col. [12] observaron que un aumento en la densidad de centros ácidos conduce a una disminución en la conversión de CO sin apenas apreciarse cambios significativos en las selectividades a DME. Por otra parte, Hou y col. encontraron cambios en la conversión de CO y en las selectividades a DME por el hecho de modificar la acidez de la zeolita HY con metales de transición [17] y tierras raras [18]. En oposición a los trabajos citados, otros autores no obtuvieron cambios significativos en la conversión de CO ni en la selectividad a DME al modificar la acidez de la función de deshidratación en las condiciones en las cuales la reacción global está gobernada por el componente de síntesis de metanol [7,14].

Por otro lado, en la literatura tampoco se muestra un claro consenso respecto a la naturaleza y fortaleza requeridas para lograr la deshidratación de metanol a DME de la forma más eficiente. Considerando la naturaleza de los centros ácidos, Sarkadi-Priboczki y col. [19] y Takeguchi y col. [3] concluyeron que los pares ácido-base de Lewis son los principales centros activos responsables de llevar a cabo la deshidratación de metanol a DME, mientras que los centros ácidos fuertes de Brønsted (los presentes en las zeolitas) conducen a la formación de hidrocarburos durante el proceso de síntesis directa de DME. En trabajos anteriores a los citados también se reportó que la acidez de tipo Lewis es el origen de la deshidratación de metanol a DME [20]. Por el contrario, Xia et al. [9] propusieron que las especies de Al extrarred de las zeolitas, asociadas a una acidez de tipo Lewis, son responsables de dar lugar a la formación de hidrocarburos en el proceso STD. Por otra parte, Xu y col. [13] concluyeron que tanto los centros ácidos Brønsted como Lewis de la

zeolita ZSM-5 son activos a la deshidratación de metanol a DME. Para añadir todavía mayor ambigüedad al tema en discusión, Mao y col. no encontraron una clara correlación entre la acidez de la zeolita ZSM-5 modificada con especies MgO y la actividad a la deshidratación de metanol, por lo que propusieron un mecanismo de formación de DME basado en centros ácidos y básicos [11].

Frecuentemente, se intenta elucidar la influencia de la acidez de la función de deshidratación en el proceso de síntesis directa de DME mediante la técnica NH<sub>3</sub>-TPD [4,7,9,12]. No obstante, es obvio que esta técnica de caracterización no discierne entre centros ácidos de diferente naturaleza, por lo que estos trabajos quedan únicamente relegados a establecer relaciones entre la fortaleza y concentración de centros ácidos y el comportamiento de los híbridos en el proceso STD. Considerando la fortaleza ácida, algunos autores concluyeron (principalmente basándose en los perfiles NH<sub>3</sub>-TPD) que los centros ácidos de intermedia o moderada fortaleza son preferibles a la hora de deshidratar el metanol a DME de manera eficiente, ya que los de elevada fortaleza conducen a la formación de hidrocarburos en detrimento de la selectividad a DME [3,4,13]. No obstante, otros autores sostienen que los centros ácidos débiles (de nuevo basándose en los perfiles NH<sub>3</sub>-TPD) son los más eficientes y selectivos a DME. En oposición a los trabajos citados, existen autores que sugieren que los centros ácidos de elevada fortaleza son los responsables de deshidratar el metanol a DME [7,14]. Entre ellos, Kim y col. [7] establecieron una dependencia entre la actividad para deshidratar el metanol a DME (empleando muestras Na- y HZSM-5) y la presencia de centros ácidos fuertes caracterizados por una desorción de NH<sub>3</sub> a temperaturas superiores a 500°C (a los cuales llaman centros  $\gamma$ ).

A partir de lo expuesto anteriormente, es obvio que se requieren estudios sistemáticos que tengan como objetivo elucidar el rol de las propiedades ácidas del componente de deshidratación de metanol sobre la actividad y selectividad a DME en el proceso STD. Para ello, es estrictamente necesario diferenciar entre la naturaleza de los centros ácidos, así como determinar su fortaleza y densidad. Con este propósito, en este estudio se han preparado series de catalizadores híbridos CZA/ZSM-5 en los cuales las propiedades ácidas de la zeolita ZSM-5 han sido sistemáticamente modificadas diferentes tratamientos post-síntesis y caracterizadas por  $\text{NH}_3$ -TPD y FTIR-piridina. El uso de la zeolita ZSM-5 se debe a que esta zeolita es la más empleada en los trabajos referidos al proceso de síntesis directa de DME. Por otro lado, el comportamiento catalítico en el proceso STD de los híbridos CZA/ZSM-5 ha sido evaluado en condiciones en las cuales la reacción global es controlada tanto por la síntesis de metanol como por la deshidratación de metanol.

## **4.2. Resultados y discusión.**

### ***4.2.1. Caracterización de los materiales.***

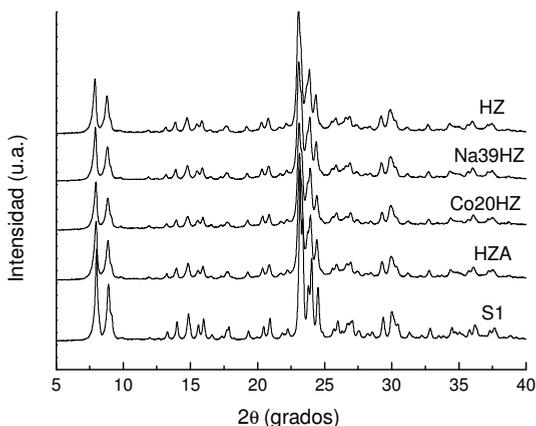
#### *4.2.1.1. Componente de síntesis de metanol CZA.*

Los resultados de caracterización del catalizador de síntesis de metanol CZA se mostraron en el apartado 3.2.1.1 de la presente memoria de tesis, en el cual se confirma que el catalizador ha sido sintetizado satisfactoriamente.

#### *4.2.1.2. Componente de deshidratación de metanol (zeolitas ZSM-5).*

Los difractogramas de XRD de la muestra comercial HZSM-5 (HZ), de la silicalita-1 (S1), de la muestra tratada con ácido (HZA), y de

dos muestras representativas de las dos series de zeolitas intercambiadas por cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Co}^{2+}$  (Na39HZ y Co20HZ), se representan en la Figura 4.1. Como se puede observar, la muestra S1 exhibe únicamente intensas difracciones correspondientes a la fase MFI, de lo que se infiere que el material sintetizado posee una elevada pureza y cristalinidad. También es destacable que los difractogramas correspondientes a las muestras Na39HZ, Co20HZ y HZA, reflejan difracciones muy similares a las obtenidas para la muestra original HZ (fase MFI), indicando que los tratamientos aplicados a esta muestra preservan su cristalinidad.



**Figura 4.1.** Difractogramas de XRD de la muestra ZSM-5 (HZ), Silicalita-1 (S1), zeolitas intercambiadas con cationes (Na39HZ y Co20HZ) y zeolita tratada con ácido (HZA).

La Tabla 4.1 recoge los valores de cristalinidad relativa obtenida mediante XRD (considerando la muestra original HZ como 100% cristalina), la composición química y las propiedades texturales de las zeolitas ZSM-5 y S1. Aquí, es destacable que el elevado grado de cristalinidad obtenido para las muestras sometidas a los diferentes tratamientos (87-99%) es consistente con su leve reducción en la

superficie BET y volumen de microporo (menor del 15% en el peor de los casos). Por su parte, la muestra S1 posee unas propiedades texturales y una cristalinidad relativa (114%) que permiten afirmar que la síntesis de este material se ha llevado a cabo satisfactoriamente.

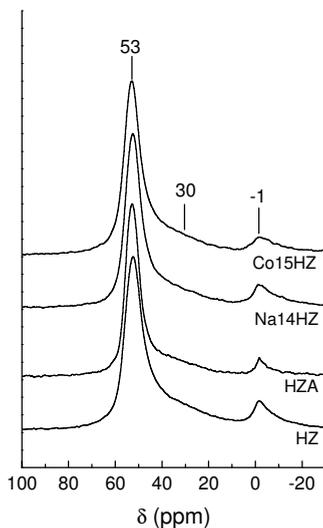
**Tabla 4.1.** Composición química (ICP-OES), cristalinidad relativa (XRD) y propiedades texturales (fisisorción de N<sub>2</sub>) de las muestras ZSM-5 y S1.

Muestra	ICP-OES		XRD	Fisisorción de N <sub>2</sub>	
	Relación	Relación	Cristalinidad	BET	V <sub>microporo</sub>
	Si/Al	M/Al	(%)	(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)
S1	∞	-	114	386	0.172
HZ	16	-	100	396	0.162
Na14HZ	16	0.14	-	358	0.147
Na27HZ	16	0.27	-	350	0.144
Na39HZ	16	0.39	94	336	0.137
Co8HZ	16	0.08	-	377	0.153
Co15HZ	16	0.15	91	367	0.151
Co20HZ	16	0.20	87	356	0.146
HZA	18	-	99	385	0.153

Además, en la Tabla 4.1 también se observa que el hecho de someter las muestras a los diferentes tratamientos de intercambio no altera su relación atómica Si/Al original. Sin embargo, resulta destacable el ligero incremento en la relación Si/Al de 16 a 18 experimentado por la muestra lavada con ácido HZA, lo que manifiesta que este tratamiento conduce a una extracción parcial del Al presente en la zeolita.

El estado de coordinación de las especies de Al en las muestras fue estudiado mediante <sup>27</sup>Al MAS NMR, siendo determinados espectros

representados en la Figura 4.2. Como cabe esperar para este tipo de zeolitas, todas las muestras exhiben la mayoría de especies de Al en coordinación tetraédrica ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ,  $\delta \approx 53$  ppm) y por tanto, ocupando posiciones de red de la estructura. No obstante, también es posible observar la existencia de especies de Al en entornos penta ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ,  $\delta \approx 30$  ppm) y hexacoordinados ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ,  $\delta \approx -1$  ppm), especies de Al que comúnmente reciben el nombre de Al extrarred (EFAL, *Extraframework aluminum species*). En términos generales, el tratamiento de intercambio iónico no parece tener ningún tipo de repercusión en el entorno de coordinación del Al presente en las muestras (Co15HZ y Na14HZ). Sin embargo, sí que se revelan cambios en el entorno de coordinación del Al para la muestra tratada con ácido HZA, aunque estos resultan poco acusados. De hecho, la relación de intensidades  $(\text{Al}^{\text{V}} + \text{Al}^{\text{VI}}) / \text{Al}^{\text{IV}}$  se reduce ligeramente para la muestra HZA respecto al material original HZ, así como también es posible observar que el pico correspondiente a las especies de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  se estrecha y adquiere una mayor simetría. Por tanto, los resultados expuestos permiten concluir que el lavado con ácido retira especies de Al tanto de red como extrarred, aunque resulta más selectivo a la retirada de especies EFAL.



**Figura 4.2.** Espectros  $^{27}\text{Al}$  NMR de la zeolita HZSM-5 original y modificadas. Por conveniencia, los espectros han sido normalizados a la intensidad de la señal correspondiente al  $\text{Al}^{\text{IV}} \sim 53$  ppm.

La variación en las propiedades ácidas de las muestras al aplicarles los tratamientos post-síntesis a la muestra original HZ se estudiaron mediante FTIR-piridina y  $\text{NH}_3$ -TPD. El número de centros ácidos Brønsted y Lewis tras el empleo de una temperatura de desorción de piridina de 250, 350 y 400 °C se recogen en la Tabla 4.2.

En la Tabla 4.2 se manifiesta que la mayor proporción de centros ácidos para la muestra HZSM-5 original son de naturaleza Brønsted (relación Brønsted/Lewis= 4.5 a la temperatura de desorción de 250°C), en consistencia con la mayor cantidad de especies de Al de red ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) observada en los espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR.

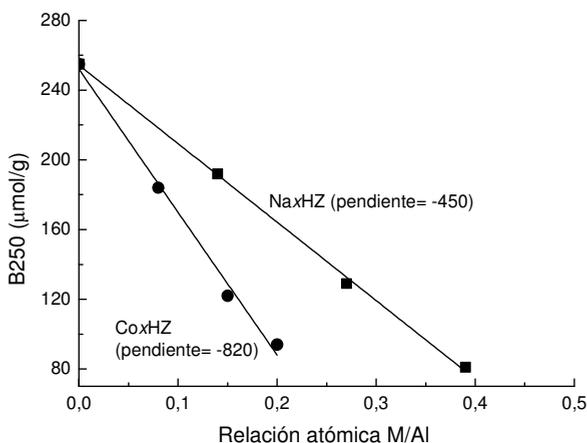
**Tabla 4.2.** Acidez de las muestras ZSM-5 determinada mediante FTIR-piridina.

Muestra	Densidad de centros ácidos ( $\mu\text{mol/g}$ )							
	B250 <sup>a</sup>	B350 <sup>a</sup>	B400 <sup>a</sup>	B400/B250	L250 <sup>a</sup>	L350 <sup>a</sup>	L400 <sup>a</sup>	L400/L250
HZ	255	197	160	0.63	56	47	45	0.80
Na14HZ	192	119	91	0.47	28	27	27	0.96
Na27HZ	129	92	68	0.53	18	18	17	0.94
Na39HZ	81	65	38	0.47	22	17	16	0.73
Co8HZ	184	151	108	0.59	80	53	42	0.53
Co15HZ	122	113	75	0.61	92	84	65	0.71
Co20HZ	94	72	48	0.51	129	86	63	0.49
HZA	252	207	172	0.68	8	8	7	0.88

<sup>a</sup> B= Brønsted, L= Lewis. El número después de B y L indica la temperatura de desorción de la piridina (en °C).

Tal y como cabe esperar, para la serie de muestras  $\text{Na}_x\text{HZ}$  y  $\text{Co}_x\text{HZ}$ , la densidad total de centros ácidos (determinada a la temperatura de desorción de piridina de 250°C, B250) disminuye con el incremento en cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Co}^{2+}$ . De hecho, en la Figura 4.3 se obtiene una buena correlación lineal ( $R^2 > 0.99$ ) entre los centros B250 y la relación atómica M/Al (siendo M el catión de intercambio  $\text{Na}^+$  o  $\text{Co}^{2+}$ ). En esta figura es destacable que la pendiente obtenida para la serie de muestras intercambiadas con  $\text{Co}^{2+}$  ( $b_{\text{Co}} = -820$ ) es aproximadamente el doble a la obtenida para la serie de muestras intercambiadas con  $\text{Na}^+$  ( $b_{\text{Na}} = -450$ ), lo que está en consistencia con una estequiometría de intercambio de 2 protones ( $\text{H}^+$ ) por cada catión  $\text{Co}^{2+}$ , y un  $\text{H}^+$  por cada catión  $\text{Na}^+$ . El hecho de que cada catión  $\text{Co}^{2+}$  sea intercambiado por 2  $\text{H}^+$  se atribuye a que en zeolitas con una baja relación Si/Al, como las empleadas en este estudio (Si/Al= 16), los tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  pertenecientes a la estructura zeolítica permanecen muy próximos, permitiendo la compensación de cada catión divalente  $\text{Co}^{2+}$  mediante dos tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  [21].

Por otro lado, resulta remarcable que los intercambios reducen la fortaleza media de los centros ácidos Brønsted que no han sido intercambiados respecto a la muestra original HZ (Tabla 4.2). Este efecto se muestra más acusado para la serie Na<sub>x</sub>HZ, tal y como indican los valores obtenidos para la relación B400/B250.

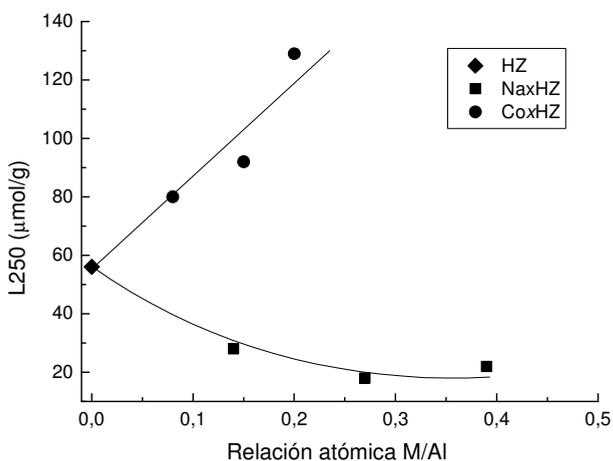


**Figura 4.3.** Correlación entre la densidad de centros ácidos Brønsted totales obtenida por FTIR-piridina (temperatura desorción 250°C) y la relación atómica M/Al ( $M = \text{Na}, \text{Co}$ ) para las muestras HZSM-5.

Por su parte, la acidez Lewis de las muestras exhibe diferentes tendencias dependiendo de la naturaleza del catión de compensación empleado. Así, la densidad de centros ácidos de Lewis (L250) disminuye con el intercambio por cationes Na<sup>+</sup>, mientras que para la serie de muestras intercambiadas con Co<sup>2+</sup> (Figura 4.4) se observa una tendencia claramente opuesta. Respecto a la fortaleza ácida de los centros ácidos Lewis, los resultados manifiestan que los intercambios con Na<sup>+</sup> conducen a centros ácidos Lewis de fortaleza similar a la obtenida para la muestra virgen HZ, mientras que los intercambios con el catión divalente Co<sup>2+</sup> conducen a una disminución en la fortaleza ácida, tal y como se puede

observar mediante la relación L400/L250 obtenida para las diferentes muestras (Tabla 4.2).

En el caso de la serie Na<sub>x</sub>HZ, la disminución en la densidad de centros ácidos Lewis con el incremento en la relación Na/Al respecto a la muestra original HZ podría ser atribuida a dos factores. Por un lado, parte de las especies EFAL asociadas a la generación de centros ácidos Lewis podrían haber sido intercambiadas por cationes Na<sup>+</sup>. Por otra parte, es probable que los centros ácidos Lewis asociados a los cationes Na<sup>+</sup>, no tengan la suficiente fortaleza como para retener la molécula de piridina a la temperatura de desorción de 250°C. Este aspecto se discutirá en base a los resultados obtenidos mediante la caracterización por NH<sub>3</sub>-TPD.



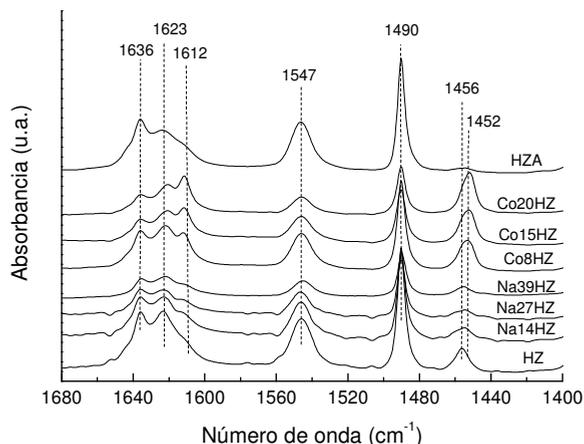
**Figura 4.4.** Correlación entre la densidad de centros ácidos Lewis totales obtenida por FTIR-piridina (temperatura desorción 250°C) y la relación atómica M/Al ( $M = Na, Co$ ) para las muestras HZSM-5.

El incremento en la concentración de centros ácidos Lewis observado para la serie Co<sub>x</sub>HZ es atribuido a la presencia de especies Co<sup>2+</sup> en las posiciones de intercambio de las zeolita ZSM-5 [22]. De hecho, los

espectros FTIR-piridina mostrados en la Figura 4.5 para la serie CoxHZ revelan que las especies de  $\text{Co}^{2+}$  en posiciones de intercambio dan lugar a nuevos centros ácidos Lewis caracterizados por una banda de absorción a  $1452\text{ cm}^{-1}$ , diferente a la asociada a centros ácidos Lewis generados por la presencia de especies EFAL ( $1456\text{ cm}^{-1}$ ) [21]. Este desplazamiento hacia frecuencias más bajas, también se considera como un indicativo de una menor fortaleza de los centros ácidos Lewis, lo que está en consistencia con los valores de la relación L400/L250 para la serie de catalizadores CoxHZ recogidos en la Tabla 4.2. También resulta destacable la banda a  $1612\text{ cm}^{-1}$  claramente observada en los espectros FTIR-piridina para la serie de muestras intercambiadas por Co, la cual también ha sido asignada a la presencia de cationes  $\text{Co}^{2+}$  en posiciones de intercambio de la estructura zeolítica [21]. De hecho, en acuerdo con esta asignación, se puede observar que la intensidad de la misma se incrementa con la relación Co/Al.

Para el caso de la muestra HZA, en la Tabla 4.2 se observa que el lavado con ácido apenas modifica la densidad y distribución de la fortaleza de los centros ácidos Brønsted. Por el contrario, la densidad total de los centros ácidos de Lewis (los que retienen piridina a  $250^\circ\text{C}$ , L250) son drásticamente reducidos en un 85% respecto a la muestra original (desde 56 a  $8\text{ }\mu\text{mol/g}$ ), lo que se puede atribuir a una retirada de especies de Al extrarred. De hecho, la retirada de especies de Al tanto de red como extrarred mediante el lavado con ácido se observó en la caracterización por  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR (Figura 4.2). No obstante, cabe añadir que el hecho de que la acidez Brønsted apenas sea modificada después del lavado con ácido podría ser justificado en base a dos efectos opuestos. Estos son: a) la retirada de especies de Al de red que disminuiría el número de centros ácidos de Brønsted, b) la retirada de especies EFAL que podrían estar

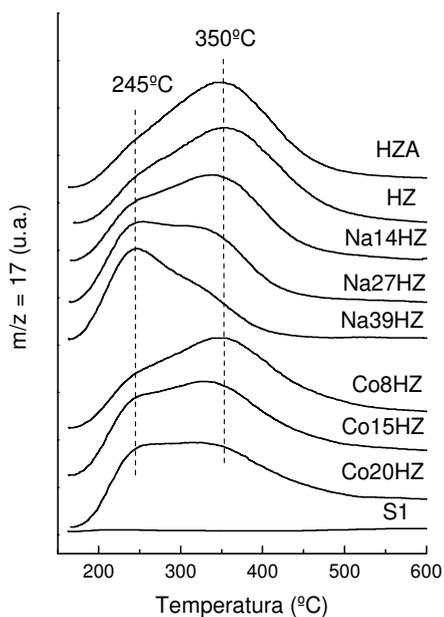
neutralizando parte de los  $H^+$  asociados a las especies de Al de red, lo que incrementaría la concentración de centros ácidos de Brønsted.



**Figura 4.5.** Espectros FTIR en la región de vibración de la piridina para las muestras ZSM-5 tras emplear una temperatura de desorción de 250°C.

Finalmente, los cambios en la distribución de la fortaleza ácida de las muestras derivados de la aplicación de los tratamientos post-síntesis al material HZ son discutidos en base a los perfiles  $NH_3$ -TPD. En primer lugar, en la Figura 4.6 se manifiesta con claridad que no existe ningún tipo de adsorción de  $NH_3$  por parte de la silicalita-1 (S1), que es lo que cabe esperar debido a su naturaleza puramente silíceo. Por su parte, las muestras HZ y HZA revelan un pico principal de desorción a  $\sim 350^\circ C$  y un hombro a baja temperatura ( $\sim 245^\circ C$ ), ambos atribuidos a la presencia de centros ácidos fuertes y débiles, respectivamente. El intercambio parcial de  $H^+$  mediante cationes  $Na^+$  y  $Co^{2+}$  reduce la densidad de centros ácidos fuertes (principalmente en el caso de la serie  $Na_xHZ$ ), e incrementa la concentración de centros ácidos débiles. Este hecho indica que los cationes  $Na^+$  se intercambian preferencialmente sobre los centros ácidos

de mayor fortaleza de la muestra de partida HZ. Además, el incremento en los centros ácidos débiles que experimentan las muestras intercambiadas por cationes  $\text{Na}^+$  se asigna a la generación de nuevos centros ácidos Lewis como consecuencia de la presencia de cationes  $\text{Na}^+$  en posiciones de intercambio de las zeolitas. Este hecho podría justificar la hipótesis planteada previamente en la cual los centros ácidos Lewis asociados a los cationes  $\text{Na}^+$  de las muestras son demasiado débiles para poder retener la piridina adsorbida a la temperatura de  $250^\circ\text{C}$ , dando lugar a la disminución en la concentración de centros ácidos Lewis respecto a la muestra virgen observada mediante FTIR-piridina.



**Figura 4.6.** Perfiles  $\text{NH}_3$ -TPD para las muestras ZSM-5 y S1.

Según los resultados de caracterización de acidez, la muestra original HZ y las muestras ZSM-5 modificadas poseen diferente densidad

de centros ácidos, naturaleza (Brønsted y Lewis) y fortaleza ácida. Por tanto, se considera que éstas son adecuadas para estudiar la influencia de la acidez de la zeolita ZSM-5 en la reacción de deshidratación de metanol y en el proceso de síntesis directa de DME, tal y como se discutirá en las siguientes secciones.

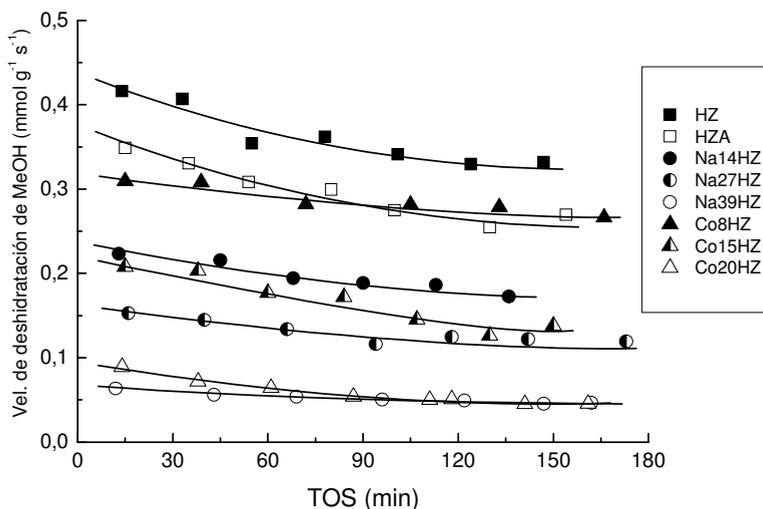
#### **4.2.2. Experimentos catalíticos.**

##### *4.2.2.1. Influencia de la acidez de la zeolita ZSM-5 en su actividad para deshidratar metanol.*

Antes de llevar a cabo los experimentos de síntesis directa de DME, la actividad de las muestras ZSM-5 para deshidratar metanol fue evaluada a la temperatura a la cual se llevan a cabo los ensayos STD, es decir a 260°C.

En las condiciones de operación empleadas en los ensayos de deshidratación de metanol, todas las muestras ZSM-5 dan lugar a una selectividad a DME superior al 99.9% (en base carbono), independientemente de sus propiedades ácidas. La variación en la velocidad de deshidratación con el tiempo obtenida para los diferentes ensayos se muestra en la Figura 4.7. En términos generales, se observa que todas las muestras exhiben una lenta desactivación con el tiempo, de lo que se infiere una lenta formación de depósitos carbonosos. Este hecho se atribuye a la elevada resistencia de la zeolita ZSM-5 a la desactivación, así como a la baja temperatura a la cual se llevan los experimentos (260°C), la cual es muy inferior a la empleada en los conocidos procesos de deshidratación de metanol a hidrocarburos ( $\geq 400^\circ\text{C}$ ) en los que la formación de coque es la principal causa de desactivación [23]. En todo caso, con el fin de evitar que la desactivación experimentada afecte a los

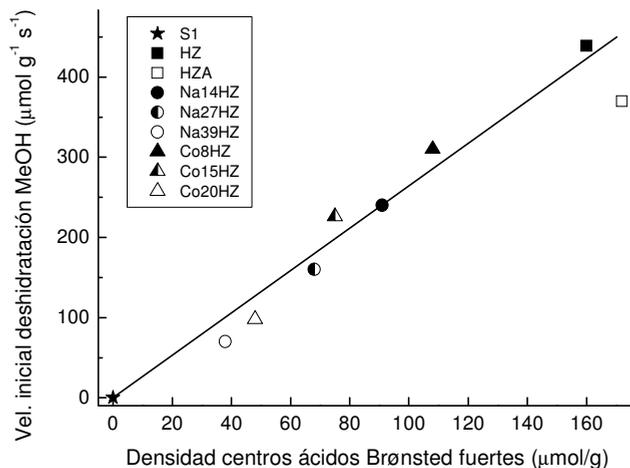
valores de la velocidad de deshidratación de metanol, ésta fue extrapolada a tiempo 0 a partir de las curvas obtenidas para cada experimento (Figura 4.7), obteniéndose de esta forma la velocidad inicial de deshidratación de metanol.



**Figura 4.7.** Velocidad de deshidratación de metanol con el tiempo para las muestras ZSM-5. Condiciones de reacción: 1 bar, 260°C, GHSV= 5-10  $L \cdot g_{cat}^{-1} \cdot min^{-1}$ , composición de la alimentación 20 vol% MeOH/N<sub>2</sub>.

A continuación, con el fin de tratar de establecer algún tipo de relación entre las propiedades ácidas de las muestras (concentración, naturaleza o fortaleza de los centros ácidos) en las condiciones de operación empleadas y la actividad para deshidratar metanol, se realizaron varios intentos tratando de correlacionar la velocidad de deshidratación de metanol inicial y los resultados de acidez obtenidos mediante FTIR-piridina (Tabla 4.2). Así, la mejor correlación lineal ( $R^2$ ) se obtuvo al representar los centros ácidos fuertes de Brønsted (los que retienen

piridina a 400°C, B400) y la velocidad inicial de deshidratación de metanol, tal y como se refleja en la Figura 4.8.

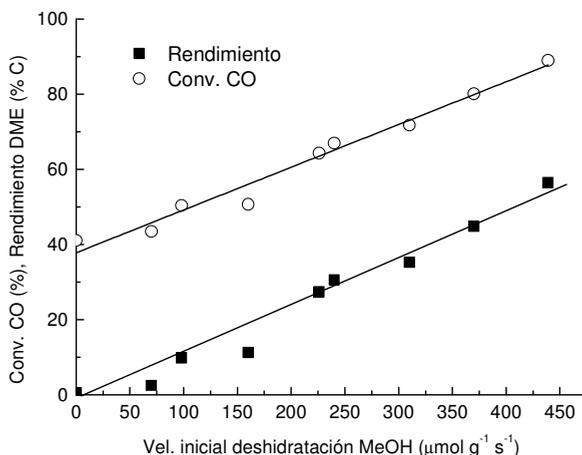


**Figura 4.8.** Velocidad de deshidratación de metanol inicial para las muestras ZSM-5 frente a la concentración de centros ácidos de Brønsted fuertes (B400).

Si siguiendo la misma línea, Ramos y col. [14] también encontraron una correlación lineal entre la velocidad de deshidratación de metanol y los centros ácidos Brønsted fuertes determinados por FTIR de piridina en diferentes sólidos ácidos, incluyendo entre ellos la zeolita HZSM-5. No obstante, en la Figura 4.8 resulta remarcable que la muestra sometida al lavado con ácido HZA es menos activa que la muestra original HZ, a pesar de que esta posee ligeramente una mayor concentración de centros ácidos Brønsted fuertes. Por tanto, en vista de los resultados es razonable pensar que los centros ácidos Lewis fuertes característicos de la especie EFAL también presentan una determinada actividad a la deshidratación de metanol, incluso al emplear la relativamente baja temperatura de los ensayos (260°C). Al respecto, cabe notar que en trabajos previos se ha publicado que los centros ácidos Lewis asociados a las especies de EFAL

son activos a la deshidratación de metanol, en el contexto de las reacciones asociadas a la deshidratación de metanol a hidrocarburos [20,24]. Por otra parte, de la Figura 4.8 también es posible concluir que los centros ácidos Lewis de carácter más débil asociados a los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Co}^{+2}$  en posiciones de intercambio de la zeolita, no parecen contribuir sustancialmente a la deshidratación de metanol.

Según las principales reacciones involucradas en el proceso de síntesis directa de DME, es de esperar que cuanto mayor sea la actividad a la deshidratación de metanol, mayor será el grado en el cual el equilibrio de la reacción de hidrogenación de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  se desplace en sentido directo. En otras palabras, debe existir una relación entre la conversión de  $\text{CO}$  y la reacción de deshidratación de metanol, siempre y cuando la reacción global de síntesis directa de DME esté controlada por la etapa de deshidratación de metanol. Con el fin de confirmar la hipótesis propuesta y comprobar si es posible extrapolar los resultados obtenidos en los ensayos de deshidratación de metanol al proceso STD, se prepararon catalizadores híbridos mezclando ambos componentes previamente tamizados con una relación másica CZA:ZSM-5 de 10:1, con el fin de asegurar que en estas condiciones la etapa de deshidratación de metanol (la cual es llevada a cabo por la zeolita) gobierne el proceso global. Como se puede observar en la Figura 4.9, se obtiene una buena correlación lineal entre la conversión de  $\text{CO}$  (y rendimiento a DME) y la velocidad inicial de deshidratación de metanol. Por tanto, estos resultados corroboran que cuando la etapa de deshidratación de metanol es la controlante, la eficiencia del proceso global es directamente proporcional a la actividad para deshidratar metanol de la zeolita, la cual es a su vez principalmente gobernada por los centros ácidos de Brønsted fuertes.



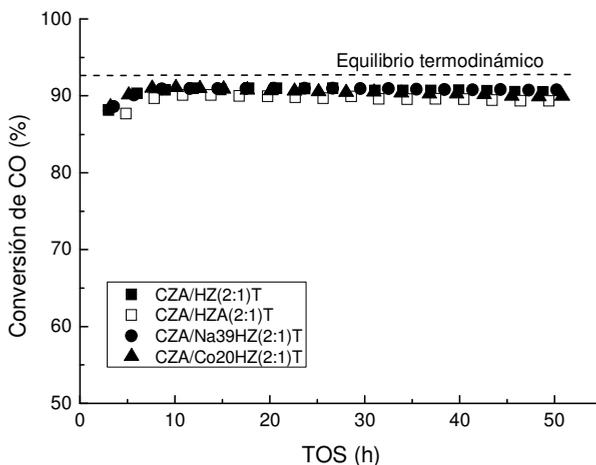
**Figura 4.9.** Correlación entre la conversión de CO y rendimiento a DME para los híbridos CZA/zeolita(10:1)T controlados por la etapa de deshidratación de metanol frente a la velocidad inicial de deshidratación de metanol para las muestras ZSM-5. Condiciones de ensayo STD: 4.0 MPa, 260°C, GHSV= 1.7  $L_{\text{syngas}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  (30%CO/4%CO<sub>2</sub>/66%H<sub>2</sub>).

#### 4.2.2.2. Ensayos de síntesis directa de DME controlados por la reacción de síntesis de metanol.

Resulta de gran relevancia conocer el grado en el que la acidez de la zeolita impacta el proceso de síntesis directa de DME cuando la etapa controlante es la síntesis de metanol, la cual es llevada a cabo por el componente CZA. Esto se debe a que en estas condiciones se maximiza el rendimiento a DME, o lo que es lo mismo, el metanol es deshidratado a DME hasta la limitación termodinámica del sistema, y los equilibrios termodinámicos para la síntesis de metanol son desplazados en sentido directo permitiendo conversiones de CO del ~90% (ver apartado 1.7.2). Con este fin, se prepararon catalizadores híbridos representativos de las diferentes series de muestras, es decir, empleando la muestra de partida

HZ, la muestra tratada con ácido HZA, y las muestras Na39HZ y Co20HZ, que son las que poseen el mayor contenido en cationes Na<sup>+</sup> y Co<sup>2+</sup>. Los catalizadores híbridos se prepararon mediante la mezcla física de los dos componentes (CZA y zeolita) tamizados previa e independientemente en una relación másica de 2:1 (serie T). Mediante el empleo de esta elevada concentración de zeolita en el catalizador híbrido es de esperar que haya un exceso de centros ácidos que rápidamente deshidrate el metanol producido en el medio a DME, por lo que consecuentemente el proceso estará gobernado por la etapa de síntesis de metanol. La actividad y selectividad de los híbridos preparados se estudió durante un periodo de 50 h.

Como se puede observar en la Figura 4.10, todos los híbridos muestran una conversión de CO en torno al 90%, muy próxima a la marcada por el equilibrio termodinámico para el proceso global en las condiciones estudiadas (93%, ver apartado 1.7.2). Por otro lado, ninguno de los híbridos muestra desactivación alguna durante el tiempo de reacción de 50 h y además, todos los catalizadores exhiben prácticamente la misma selectividad a los diferentes productos de reacción (64-65% DME, 3-4% MeOH, 30-31% CO<sub>2</sub> y <0.5% hidrocarburos, selectividades en base C), lo que conduce a un rendimiento a DME alrededor del 58%, valor cercano al estimado por la termodinámica del proceso (64%). La selectividad a CO<sub>2</sub> obtenida 30-31% también se corresponde aproximadamente con el valor esperado asumiendo que la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGSR, *water gas shift reaction*) está en condiciones de equilibrio termodinámico en las condiciones en las que se realizan los ensayos (26%).



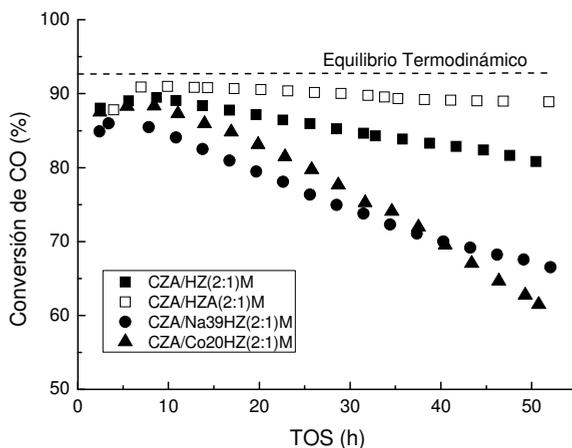
**Figura 4.10.** Conversión de CO frente al tiempo para los ensayos de síntesis directa de DME (híbridos CZA:zeolita(2:1)T) controlados por la etapa de síntesis de metanol. Ver condiciones de ensayo Figura 4.9.

La conclusión obtenida de los resultados representados en la Figura 4.10 es que la acidez de la zeolita no tiene ningún impacto sobre los catalizadores híbridos cuando el proceso de síntesis directa de DME está gobernado por la etapa de síntesis de metanol. En estas condiciones, incluso las zeolitas parcialmente intercambiadas con la mayor cantidad de cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Co}^+$ , cuya acidez para deshidratar metanol es muy inferior a la de la muestra sin tratar HZ (ver apartado 4.2.2.1), son lo suficientemente activas para deshidratar el metanol producido en el medio eficientemente llevando el proceso de síntesis directa de DME hasta condiciones muy próximas al equilibrio termodinámico, en las cuales la selectividad y el rendimiento a DME se maximiza.

Parte de la controversia respecto a la influencia de la acidez de la zeolita en el proceso STD, podría estar relacionada con el método de preparación de los catalizadores híbridos, ya que frecuentemente, en los

trabajos publicados se omiten los detalles de su preparación. La conclusión a la cual se llega en este estudio a partir de los resultados obtenidos en la Figura 4.10 son, en principio, válidos siempre y cuando los catalizadores híbridos se preparen mezclando los dos componentes (CZA y zeolita) previamente tamizados y particulados en la proporción deseada. Sin embargo, el método de preparación de los híbridos más usual se basa en la molienda conjunta de ambos componentes hasta alcanzar un polvo homogéneo, y posteriormente, tamizarlo al tamaño de partícula deseado [11,12,25]. Por tanto, con objeto de probar si la conclusión obtenida en los ensayos anteriores puede extenderse al método de preparación generalmente empleado, se prepararon catalizadores híbridos equivalentes a los de la serie CZA/zeolita(2:1)T. En este caso el empleo del método de molienda (ver apartado 2.1.7), lo que da lugar a la serie de catalizadores CZA/zeolita(2:1)M.

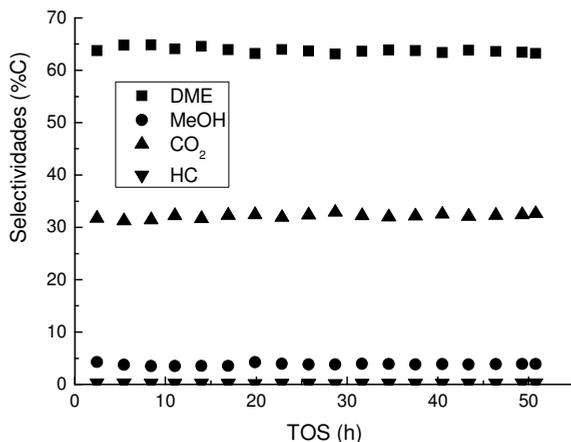
En la Figura 4.11 se muestran los resultados de los ensayos STD para los catalizadores híbridos preparados por el método de molienda. En ésta se puede ver que, a diferencia de los ensayos de los híbridos CZA/zeolita(2:1)T, los híbridos CZA/zeolita(2:1)M presentan una pérdida de la actividad con el tiempo que depende claramente de la zeolita empleada como componente de deshidratación. Así, es destacable que la estabilidad de la serie de catalizadores híbridos M muestra el siguiente orden (solo se menciona la zeolita empleada en el híbrido): HZA > HZ > Co20HZ > Na39HZ.



**Figura 4.11.** Conversión de CO frente al tiempo para los ensayos de síntesis directa de DME (híbridos CZA:zeolita(2:1)M) controlados por la etapa de síntesis de metanol. Ver condiciones de ensayo Figura 4.9.

En los resultados obtenidos para la serie de híbridos M también es destacable que existen diferencias al comparar la evolución de las selectividades con el tiempo (Figura 4.12). De este modo, los catalizadores híbridos que contienen las zeolitas HZ, HZA y Co20HZ muestran aproximadamente la misma selectividad a los principales productos (64-65% DME, 3-4% MeOH, 30-31% CO<sub>2</sub> y <0.5% hidrocarburos). Estas selectividades son muy similares a las obtenidas para la serie de híbridos T, y por tanto, a las marcadas por el equilibrio termodinámico. Además, cabe añadir que las selectividades obtenidas se muestran prácticamente constantes con el tiempo de reacción (50 h), a pesar de que la conversión disminuye gradualmente. Así, los resultados de selectividad obtenidos con el tiempo para estos tres híbridos preparados por la molienda de los componentes sugieren que la pérdida en la conversión de CO con el tiempo (mucho más pronunciada para el híbrido que contiene a la zeolita 20CoHZ) está relacionada con una desactivación

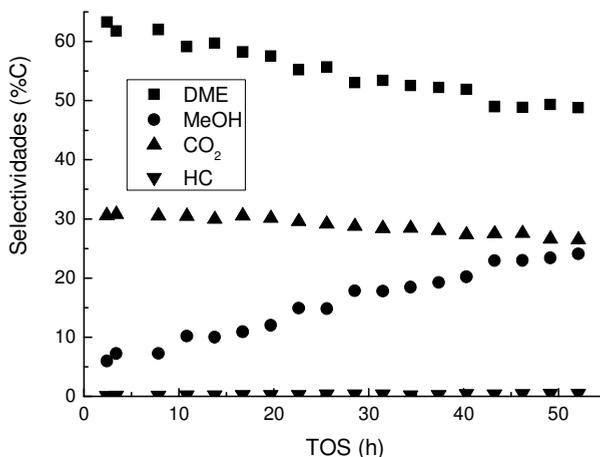
del componente de síntesis de metanol CZA [26,27], ya que en todos los casos la zeolita se muestra eficaz para deshidratar el metanol producido en el medio hasta el límite termodinámico.



**Figura 4.12.** Selectividades a los principales productos de reacción en función del TOS para los ensayos de síntesis directa de DME (controlados por la etapa de síntesis de metanol) para los híbridos CZA:zeolita(2:1)M. Ver condiciones de ensayo Figura 4.9.

Por otro lado, tal y como se observa en la Figura 4.13, las selectividades obtenidas para el híbrido CZA/Na39HZ(2:1)M exhiben una tendencia diferente al resto de híbridos de la serie M con el tiempo de reacción. En este caso se destaca que la selectividad a MeOH se incrementa paulatinamente en detrimento de la selectividad a DME (y en menor grado a CO<sub>2</sub>). Aunque en ocasiones ha sido reportado que la presencia de Na residual en el componente de síntesis de metanol (CZA) puede afectar negativamente a su actividad [28], los cambios observados en la relación de selectividades DME/MeOH indican que para este catalizador la pérdida en la conversión de CO con el tiempo estaría relacionada con una pérdida en la eficiencia de la zeolita para deshidratar

metanol. Este hecho conduce a una mayor presencia de metanol en el medio y por tanto, la reacción de equilibrio de hidrogenación de CO/CO<sub>2</sub> se desplaza en sentido inverso reduciendo consecuentemente la actividad del componente CZA para sintetizar metanol (convertir CO).



**Figura 4.13.** Selectividades a los principales productos de reacción en función del TOS para el ensayo del híbrido CZA/Na39HZ(2:1)M en la síntesis directa de DME.

Considerando que la diferencia más significativa entre los híbridos ensayados se debe a la variación en las propiedades ácidas de la zeolita, la conclusión que se obtiene para los catalizadores híbridos preparados mediante el método de molienda sería que la acidez de la zeolita tiene un gran impacto en la actividad, selectividad y estabilidad de los híbridos durante el proceso de síntesis directa de DME. Sin embargo, resulta destacable que esta conclusión es opuesta a la obtenida para los híbridos preparados mediante el tamizado independiente de los componentes y su posterior mezcla (serie T).

Los resultados obtenidos para las dos series de híbridos (T y M) ensayados en el proceso STD controlados por síntesis de metanol, es que el impacto de la acidez depende específicamente del método empleado para preparar los híbridos. Como se mencionó con anterioridad, esto podría ser uno de los motivos por los cuales existe tal controversia en la literatura.

A pesar de que no es objeto de este estudio obtener una explicación razonada de los motivos por los cuales al preparar los híbridos por el método de molienda se observa una pérdida en la eficiencia de los híbridos para llevar a cabo el proceso STD, es razonable asumir que ésta podría deberse a interacciones perjudiciales entre ambos componentes ocurridas durante el proceso de preparación, etapa de activación o experimentos catalíticos. De hecho, en el capítulo 3 se concluyó que durante la preparación de los híbridos mediante el método de molienda se producen interacciones perjudiciales que comprenden por una parte el intercambio iónico de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  (y posiblemente  $\text{Zn}^{2+}$ ) desde el componente CZA hasta la zeolita, y por otra el bloqueo parcial de los microporos de la zeolita por el componente CZA.

En el caso del catalizador CZA/Co20HZ(2:1)T, la disminución pronunciada de la conversión de CO con el TOS podría ser debida a que parte de los cationes  $\text{Co}^{2+}$  presentes en la zeolita migren sobre el componente de síntesis de metanol (CZA) conduciendo a su desactivación. De hecho, ha sido reportado que la adición de pequeñas cantidades de cobalto al catalizador de síntesis de metanol  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  disminuye drásticamente su actividad [29]. Del mismo modo, es probable que una migración similar de especies de Al presentes en la zeolita tengan un efecto similar sobre el componente de síntesis de metanol, ya que el híbrido cuya zeolita posee una menor concentración de

este tipo de especies (CZA/HZA(2:1)M) resultó ser el más estable. Un estudio más detallado de estas posibles interacciones perjudiciales entre ambos componentes se abordarán en los siguientes capítulos de la presente tesis doctoral.

### 4.3. Conclusiones.

Los resultados derivados de los ensayos de deshidratación de metanol a la temperatura a la cual se llevan a cabo los ensayos de síntesis directa de DME (260°C) han revelado que la actividad para deshidratar metanol de la zeolita es principalmente gobernada por los centros ácidos fuertes de Brønsted, aunque no se debe despreciar una posible contribución de los centros ácidos de Lewis asociados a las especies de Al extrarred. Estas conclusiones pueden ser extrapoladas a los experimentos de síntesis directa de DME cuando son controlados por la etapa de deshidratación de metanol, condiciones a las que es posible llegar preparando los catalizadores híbridos CZA/ZSM-5 con una baja proporción de zeolita.

Sorprendentemente, cuando se evalúa el impacto de la zeolita sobre el comportamiento de los híbridos CZA/ZSM-5 en el proceso de síntesis directa de DME controlado por la etapa de síntesis de metanol se llega a diferentes conclusiones, las cuales dependen exclusivamente del método de preparación de los híbridos. De este modo, se concluye que la acidez de la zeolita no tiene ninguna influencia en el comportamiento catalítico cuando los híbridos se preparan mediante la simple mezcla física de los *pellets* de los componentes CZA y zeolita (los resultados muestran una actividad muy elevada y estable para todos híbridos). Por otro lado, cuando los híbridos CZA/ZSM-5 se preparan mediante la molienda conjunta de los dos componentes y posteriormente se tamizan al tamaño

de *pellet* deseado, se observa una pérdida gradual en la conversión de CO y rendimiento a DME con el tiempo. En estos casos, el catalizador híbrido más activo y estable es el que contiene como componente de deshidratación la zeolita ZSM-5 tratada con ácido (HZA), mientras que los híbridos que poseen las zeolitas intercambiadas por cationes Na<sup>+</sup> y Co<sup>2+</sup> son los que muestran una menor estabilidad. Estos efectos podrían ser atribuidos a una migración de especies entre ambos componentes, o a una pérdida en la eficiencia de la zeolita para deshidratar metanol.

Este estudio claramente remarca la gran relevancia del método de preparación de los híbridos CZA/zeolita cuando se trata de establecer correlaciones entre la acidez de la zeolita y el comportamiento de los híbridos en el proceso de síntesis directa de DME.

#### 4.4. Referencias.

- 
- 1 J.L. Li, X.G. Zhang, T. Inui, Appl. Catal. A 147 (1996) 23.
  - 2 F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt, J. Perregaard, Catal. Commun. 6 (2005) 147.
  - 3 T. Takeguchi, K. Yanagisawa, T. Inui, M. Inoue, Appl. Catal. 192 (2000) 201.
  - 4 D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, G. Lu, J. Mol. Catal. A 250 (2006) 138.
  - 5 G.R. Moradi, S. Nosrati, F. Yaripour, Catal. Commun. 8 (2007) 598.
  - 6 Q. Ge, Y. Huang, F. Qiu, S. Li, Appl. Catal. A 167 (1998) 23.
  - 7 J.-H. Kim, M.J. Park, S.J. Kim, O.-S. Joo, K.-D. Jung, Appl. Catal. A 264 (2004) 37.
  - 8 V. Vishwanathan, K.-W. Jun, J.-W. Kim, H.-S. Roh, Appl. Catal. A 276 (2004) 61.
  - 9 J. Xia, D. Mao, B. Zhang, Q. Chen, Y. Tang, Catal. Lett. 98 (2004) 235.
  - 10 J. Ereña, R. Garoña, J.M. Arandes, A.T. Aguayo, J. Bilbao, Catal. Today 107–108 (2005) 467.

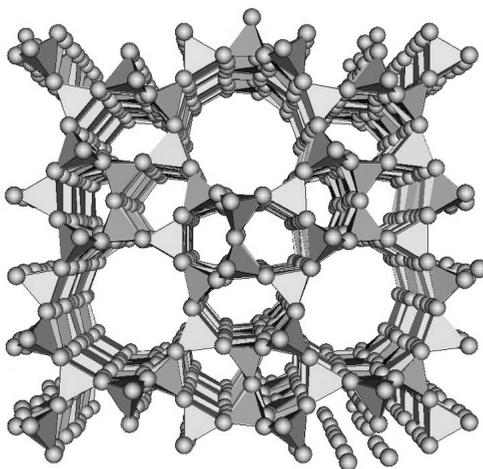
- 11 D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, Q. Song, Q. Chen, *J. Catal.* 230 (2005) 140
- 12 L. Wang, Y. Qi, Y. Wei, D. Fang, S. Meng, Z. Liu, *Catal. Lett.* 106 (2006)
- 13 M. Xu, J.H. Lunsford, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya, *Appl. Catal. A* 149 (1997) 289.
- 14 F.S. Ramos, A.M. Duarte de Farias, L.E.P. Borges, J.L. Monteiro, M.A. Fraga, E.F. Sousa-Aguiar, L.G. Appel, *Catal. Today* 101 (2005) 39.
- 15 J. Xia, D. Mao, W. Tao, Q. Chen, Y. Zhang, Y. Tang, *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (2006) 33.
- 16 D. Mao, J. Xia, Q. Chen, G. Lu, *Catal. Commun.* 10 (2009) 620.
- 17 D. Jin, B. Zhu, Z. Hou, J. Fei, H. Lou, X. Zheng, *Fuel* 86 (2007) 2707.
- 18 J. Fei, Z. Hou, B. Zhu, H. Lou, X. Zheng, *Appl. Catal. A* 304 (2006) 49.
- 19 É. Sarkadi-Priboczki, N. Kumar, T. Salmi, Z. Kovács, D.Yu. Murzin, *Catal. Lett.* 93 (2004) 101.
- 20 M.B. Sayed, R.A. Kydd, R.P. Cooney, *J. Catal.* 88 (1984) 137.
- 21 L.B. Pierella, C. Saux, S.C. Caglieri, H.R. Bertorello, P.G. Bercoff, *Appl. Catal. A* 347 (2008) 55.
- 22 J.M. Stencel, V.U.S. Rao, J.R. Diehl, K.H. Rhee, A.G. Dhere, *J. Catal.* 84 (1983) 109.
- 23 M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 3.
- 24 L. Kubelková, J. Nováková, K. Nedomová, *J. Catal.* 124 (1990) 441.
- 25 G.R. Moradi, M. Nazari, F. Yaripur, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 1287.
- 26 Y. Luan, H. Xu, C. Yu, W. Li, S. Hou, *Catal. Lett.* 115 (2007) 23.
- 27 F.S.R. Barbosa, V.S.O. Ruiz, J.L.F. Monteiro, R.R. de Avillez, L.E.P. Borges, L.G. Appel, *Catal. Lett.* 126 (2008) 173.
- 28 K.-W. Jun, W.-J. Shen, K.S. Rama Rao, K.-W. Lee, *Appl. Catal. A* 174 (1998) 231.
- 29 F.N. Lin, F. Penella, in: R.G. Herman (Ed.), *Catalytic Conversion of Synthesis Gas to Alcohols and Chemicals*, Plenum Press, New York, 1984, p. 53.

*4. Influencia de la acidez de la zeolita ZSM-5 en catalizadores híbridos  
CZA/zeolita*

---

---

***5. IMPACTO DE LA  
ESTRUCTURA ZEOLÍTICA  
EN CATALIZADORES  
HÍBRIDOS CZA/ZEOLITA***



## 5.1. Introducción.

Como es bien conocido, en el campo de la catálisis mediante zeolitas, la topología de los canales es una variable de gran relevancia, ya que confiere a cada zeolita unas propiedades (físico-químicas, texturales, ácidas, *etc...*) únicas. Sin embargo, a pesar de la conocida importancia de la estructura zeolítica, en el contexto de los catalizadores híbridos CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/zeolita empleados en el proceso de síntesis directa de DME (STD) no se han publicado estudios sistemáticos centrados en el impacto de la misma.

En la gran mayoría de los trabajos referidos a los catalizadores híbridos CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/zeolita, se suele emplear la zeolita ZSM-5 como componente de deshidratación de metanol [1,2,3,4,5,6,7,8,9, 10,11,12,13,14], cuya estructura, MFI según la denominación de la IZA (*International Zeolite Association*), está formada por canales constituidos por anillos de 10 miembros (10 MR, *member rings*). No obstante, además de esta estructura zeolítica, en la preparación de los catalizadores híbridos también han sido empleadas estructuras con canales de 10 MR como la FER (zeolita ferrierita) [15,16,17] y la MWW (zeolitas MCM-22 y MCM-49) [18,19,20], así como otras estructuras constituidas por canales de 12 MR como la FAU (zeolita Y) [3,16,21,22,23,24] y la MOR (zeolita mordenita) [21,25]. Sin embargo, no es posible extraer conclusiones generales acerca de la influencia de la topología de las zeolitas en base a los estudios publicados. Esto se debe principalmente a la gran disparidad en la naturaleza y relación másica de los componentes, método de preparación empleado, así como en las condiciones de ensayo, variables que tal y como se ha concluido en los capítulos 3 y 4 de la presente memoria alteran significativamente la eficiencia de los híbridos en el proceso STD. Además, incluso en los trabajos en los cuales se prepararon

híbridos con diferentes zeolitas empleando la misma composición y las mismas condiciones de operación [3,16,17,21], las diferencias en el comportamiento catalítico fueron discutidas en base a la acidez, no haciendo referencia a la influencia que podrían tener las diferentes propiedades topológicas de las zeolitas empleadas. En estos estudios tampoco se evaluaron las posibles interacciones entre ambos componentes al llevar a cabo los ensayos catalíticos, aspecto que según los capítulos previos puede llegar a gobernar la eficacia de los híbridos en el proceso STD.

En vista a lo expuesto anteriormente, es obvio que se requieren estudios sistemáticos centrados en el impacto de la estructura zeolítica sobre el comportamiento de los híbridos. Con este propósito, para el estudio llevado a cabo en este capítulo se han seleccionado zeolitas de 10 MR (o de poro medio) con diferentes estructuras, siendo estas: ZSM-5, Ferrierita, MCM-22, ITQ-2, IM-5 y TNU-9.

Respecto a las propiedades topológicas más notables de las zeolitas mencionadas se destaca que la zeolita ZSM-5 (MFI) está constituida por dos sistemas de canales bidireccionales interconectados de 10 MR, siendo uno de ellos recto y el otro sinusoidal. La Ferrierita (de estructura FER según la IZA) posee dos sistemas de canales rectos de 10 MR y 8 MR intersectados perpendicularmente. Por su parte, la zeolita MCM-22 (MWW) está constituida por dos sistemas de canales independientes, uno sinusoidal de 10 MR y otro formando supercavidades de 12 MR a las que se accede a través de pequeñas aperturas de 10 MR. La zeolita ITQ-2 procede de la deslaminación del precursor laminar de la zeolita MCM-22. Por tanto, una zeolita ITQ-2 perfectamente deslaminada está compuesta por finas láminas de ~2.5 nm de espesor con el sistema de canales sinusoidales de 10 MR característico de la zeolita MCM-22 (preservado

tras la etapa de deslaminado), así como de hemicavidades superficiales de 12 MR procedentes del truncaje del sistema de poros con supercavidades. La zeolita IM-5 (IMF) se puede definir como una zeolita bidireccional con canales de 10 MR y con una tercera dimensión limitada. La particularidad de su estructura reside en tres sistemas de canales bidimensionales perpendiculares al eje b que conectan con otro dando lugar a un sistema de poros de ~2.5 nm, lo que confiere a la zeolita un cierto carácter tridimensional [26]. Finalmente, la zeolita TNU-9 (TUN) consiste en dos sistemas de canales de 10 MR de diferentes tamaños. El sistema de canales más pequeño tiene una conectividad bidimensional, mientras que el sistema de canales más grandes conecta al pequeño formando grandes cavidades de 12 MR (0.72 nm) y un sistema de canales tridimensional [27].

Para concluir, las zeolitas expuestas presentan propiedades estructurales diversas, lo que las hace adecuadas para proceder a estudiar en este capítulo la influencia de la estructura zeolítica en la reacción de deshidratación de metanol, así como en el comportamiento de los híbridos empleados en el proceso STD. Además, por conveniencia también será estudiada la influencia de otras variables inherentes a las zeolitas como son el tamaño de cristal (para la zeolita ZSM-5) y el efecto de la desaluminización superficial de la zeolita (para la zeolita MCM-22).

## **5.2. Resultados y discusión.**

### **5.2.1. Caracterización de los materiales.**

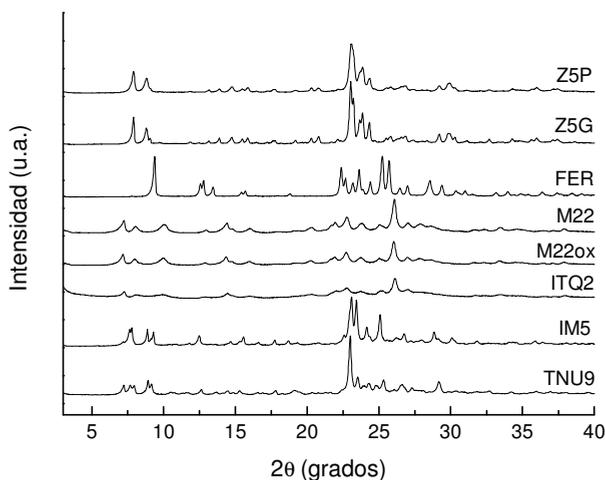
#### *5.2.1.1. Componente de síntesis de metanol CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZA).*

Los resultados de caracterización del material CZA se muestran en el capítulo 3 de la presente tesis (apartado 3.2.1.1), en el que se muestra que las propiedades texturales, cristalinas, y de reducibilidad son las que cabe esperar para el catalizadores de síntesis de metanol Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZA), lo que confirma que la síntesis del mismo se ha llevado a cabo convenientemente.

#### *5.2.1.2. Propiedades físico-químicas de las zeolitas.*

En la Figura 5.1 se representan los difractogramas de rayos X de las zeolitas. Como se puede observar, todas las zeolitas sintetizadas (MCM-22, ITQ-2, IM-5 y TNU-9) muestran las fases cristalinas que cabe esperar para las mismas, lo que confirma su elevado grado de pureza. Si se observa la difracción (002) a bajos ángulos ( $2\theta \sim 7^\circ$ ) característica del precursor laminar MWW para las muestras MCM-22 e ITQ-2, se destaca que la intensidad es inferior para la zeolita deslaminada (ITQ2), lo que es consistente con una pérdida del orden a lo largo alcance del eje c como consecuencia de la etapa de deslaminado. Sin embargo, el hecho de que esta reflexión todavía sea visible evidencia que la deslaminación del precursor MCM-22(P) no ha sido completa. Este fenómeno es usual en zeolitas ITQ-2 de baja relación Si/Al, y se debe a que cuanto mayor es el contenido en Al del precursor laminar, más complicada resulta llevar a cabo su deslaminación [28].

La composición química de las muestras, así como sus principales propiedades topológicas y texturales se resumen en la Tabla 5.1. Excepto en el caso de la muestra TNU9 (*vide infra*), la relación atómica Si/Al del *bulk* determinada por análisis químico (ICP-OES) coincide con la esperada según la composición nominal del gel de síntesis empleado. También cabe notar que la relación Si/Al para la muestra ITQ2 (12.2) es ligeramente superior a la de la muestra M22 (10.5), a pesar de que ambos proceden del mismo precursor laminar. La justificación a este hecho se fundamenta en una ligera desaluminización del precursor MCM-22(P) durante la etapa de deslaminado causada por el empleo de un medio ácido ( $\text{pH} < 2$ ), tal y como ha sido reportado en estudios previos [28,29,30].



**Figura 5.1.** Difractogramas de rayos X de las zeolitas.

Como cabe esperar, el tratamiento con ácido oxálico sobre la muestra M22 produce un incremento en la relación Si/Al del *bulk* desde 10.5 a 13.9, justificado por una desaluminización parcial de la zeolita. Por su parte, en el caso de la muestra TNU-9 se obtiene una relación Si/Al de

13.5, valor que es notablemente inferior al empleado en su gel de síntesis ( $\text{Si/Al} = 30$ ). Este hecho se explica en base a una menor incorporación del Si respecto al Al. De hecho, si se considera el contenido en Si y Al presente en el gel de síntesis y en el sólido resultante tras la calcinación, se obtiene que la incorporación de Si es un  $\sim 50\%$  inferior a la de Al.

La distribución de Al en los cristales de las zeolitas es evaluada en base a la relación atómica superficial Si/Al determinada mediante XPS y la relación Si/Al determinada para el *bulk*. Como se puede observar en la Tabla 5.1, exceptuando los casos particulares de las muestras TNU9 y M22ox, las relaciones Si/Al determinadas por ambas técnicas son muy similares, lo que sugiere que el Al está distribuido uniformemente en los cristales. Para el caso de la muestra TNU9 se obtiene una relación Si/Al en superficie ligeramente superior a la del *bulk*, lo que manifiesta una incorporación del Si tras haber sido consumido el Al del medio durante la cristalización. Por su parte, la muestra MCM-22 tratada con ácido oxálico da lugar a una relación Si/Al en superficie de 20.0, respecto a la relación de 12.1 que se obtiene para la muestra correspondiente sin tratar (M22). Este fenómeno indica una desaluminización preferencial de la superficie mediante el tratamiento con ácido oxálico, lo que está en consistencia con trabajos publicados [28,31,32]. De hecho, este tratamiento se ha mostrado más efectivo en la retirada de especies de Al existentes en la superficie (o regiones cercanas a la superficie) que en la eliminación de especies localizadas en los canales o cavidades internas de zeolitas constituidas por anillos de 10 miembros, incluso en las suaves condiciones empleadas en este estudio con el fin de evitar dañar la estructura [33].

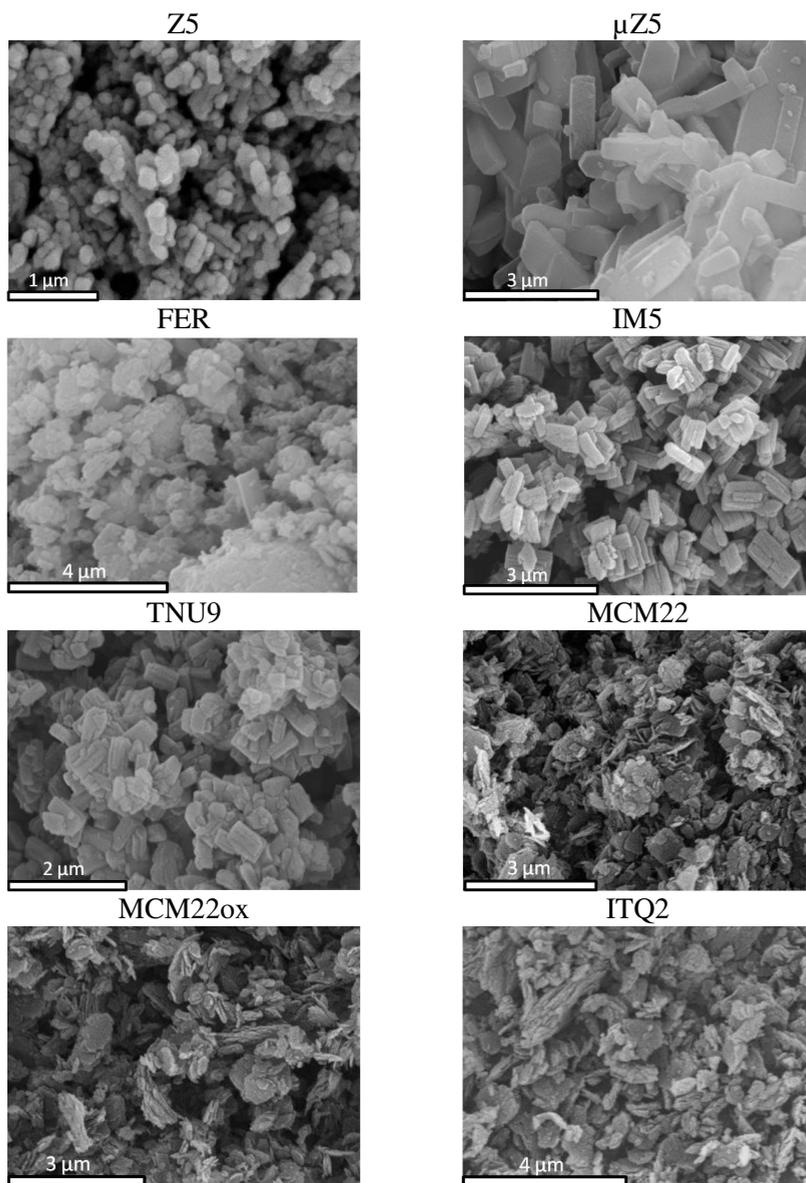
**Tabla 5.1.** Propiedades físico-químicas de las zeolitas.

Muestra	Si/Al (ICP-OES)	Si/Al) <sub>sup</sub> (XPS)	Tamaño cristal (nm)	Morfología cristal	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>microp</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Z5P	11.0	12.3	150	Esférica	391	39	0.17
Z5G	10.4	9.7	1740x820x420	Rectangular	373	11	0.17
FER	8.9	10.0	370	Esférica	310	19	0.14
M22	10.5	12.1	860x80	Plaquetas	492	88	0.20
M22ox	13.9	20.0	870x80	Plaquetas	485	92	0.19
ITQ2	12.2	10.6	740x100	Plaquetas	649	374	0.13
IM5	12.9	13.8	710x250x250	Rectangular	345	12	0.16
TNU9	13.5	17.9	550x270x140	Rectangular	380	12	0.18

En la Tabla 5.1 se presenta la morfología y el tamaño de cristal medio de las zeolitas determinados por SEM. Como se puede observar, las zeolitas exhiben cristales de diferentes formas y tamaños. Considerando las zeolitas ZSM-5 cabe notar que la muestra Z5G exhibe cristales con un tamaño (1740x820x420 nm) un orden de magnitud superior al obtenido para la muestra Z5P (150 nm), lo que está en consistencia con los datos facilitados por el suministrador comercial. Por su parte, las muestras M22 e ITQ2 revelan cristales en forma de plaquetas de dimensiones 860x80 nm y 740x100 nm, respectivamente, con morfología típica de este tipo de materiales [32,34]. Los cristales de las zeolitas IM5 y TNU9 poseen una morfología en forma de paralelepípedos de tamaño 710x250x250 nm y 550x270x140 nm, respectivamente. En la Figura 5.2 se muestran micrografías SEM representativas de cada una de las zeolitas empleadas en este estudio.

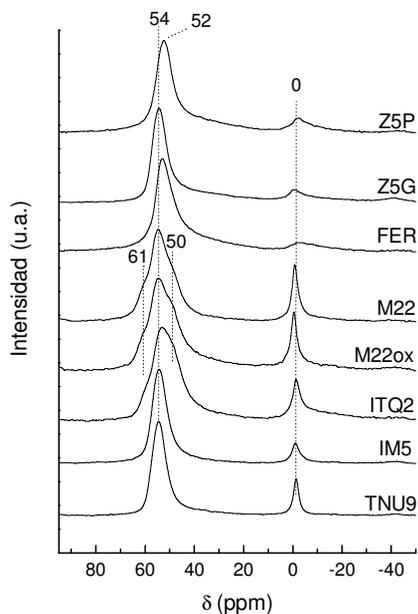
Las propiedades texturales de las zeolitas determinadas mediante fisisorción de N<sub>2</sub> también se muestran en la Tabla 5.1. Aquí, se manifiesta que la superficie BET y el volumen de microporo de cada una de las zeolitas están en acuerdo con los valores esperados para las mismas. En el caso de las muestras ZSM-5, la muestra Z5P posee una superficie externa ( $S_{ext}= 39 \text{ m}^2/\text{g}$ ) casi 4 veces superior a la de la muestra Z5G, justificado por las diferencias en su tamaño de cristal, como se comentó anteriormente. Por otro lado, es remarcable la mayor superficie externa obtenida para la muestra ITQ2 (374 m<sup>2</sup>/g) en comparación con la de la muestra M22 (88 m<sup>2</sup>/g), lo que se explica en base a su carácter deslaminado. Además, es posible inferir a partir de las propiedades texturales obtenidas para la muestra M22 y M22ox, que el tratamiento con ácido oxálico preserva la integridad de la estructura de la zeolita MCM-22. Finalmente, es remarcable que las muestras IM5 y TNU9 dan lugar a

una superficie externa muy similar de  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo que es de esperar teniendo en consideración la similitud en el tamaño y morfología de sus cristales.



**Figura 5.2.** Micrografías SEM representativas de las zeolitas.

El entorno local de las especies de Al en las zeolitas se estudió mediante espectroscopia  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR. Los espectros de las zeolitas completamente hidratadas se muestran en la Figura 5.3. Todas las muestras reflejan un pico principal a  $\delta = 52\text{-}55$  ppm atribuido a especies de Al tetraédricas ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) localizadas en la red zeolítica. Esta banda es mucho más amplia para las muestras M22 e ITQ2, pudiéndose observar la presencia de señales de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  adicionales en torno a 61 y 50 ppm. En estudio previos de la zeolita MCM-22 y de su estructuralmente homóloga MCM-49 se ha publicado que estas resonancias adicionales corresponden a especies de Al ocupando diferentes posiciones cristalográficas de la estructura [35,36,37]. Además de las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$ , todos los espectros exhiben un pico alrededor de 0 ppm que se asigna a especies de Al hexacoordinado ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) localizadas fuera de la red zeolítica, también conocidas como especies de Al extrared o EFAL (*extraframework aluminum species*). Los espectros manifiestan claramente que la proporción de especies EFAL difieren en función de la muestra. De este modo, las zeolitas Z5P, Z5G, FER e IM5 poseen la menor proporción de especies  $\text{Al}^{\text{VI}}$  (~10%), mientras que las muestras M22 e ITQ2 exhiben el mayor contenido (~20%). Por su parte, la muestra TNU9 muestra un contenido en especies EFAL intermedio del ~15%. En consistencia con nuestras observaciones, Min y col. [32] también observaron un menor contenido en la fracción de Al octaédrico para la zeolita ZSM-5 respecto a las zeolitas MCM-22 e ITQ-2. Por otro lado, de la Figura 5.3 se deduce que el tratamiento aplicado a la muestra M22 con ácido oxálico no altera sustancialmente la coordinación de las especies de Al, a pesar de los notables cambios que produce en la relación Si/Al superficial y del *bulk* (Tabla 5.1). Este hecho sugiere que el tratamiento con ácido oxálico retira en un grado similar especies de Al de red y extrared, sin mostrarse selectivo a ninguna de ellas [19].



**Figura. 5.3.** Espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de las zeolitas.

Los resultados de adsorción de  $\text{NH}_3$  a la temperatura de  $175^\circ\text{C}$  se muestran en la Tabla 5.2. Según los valores obtenidos, la densidad de centros ácidos (Brønsted y Lewis) disminuye en el orden  $\text{M22} > \text{IM5} > \text{FER} \geq \text{TNU9} > \text{Z5P} \geq \text{M22ox} > \text{Z5G} > \text{ITQ2}$ . El motivo por el cual la tendencia obtenida no se corresponde con el contenido en Al de las muestras (relación Si/Al) puede ser explicado, entre otras posibles razones, en base a las diferencias en la densidad y naturaleza de las especies EFAL, como mostró la caracterización por  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR. Los resultados de adsorción de  $\text{NH}_3$  muestran las siguientes tendencias: a) la zeolita ZSM-5 de mayor tamaño de cristal (Z5G) posee mayor densidad de centros ácidos que la de menor tamaño de cristal (Z5P), b) el tratamiento con ácido oxálico reduce el número de centros ácidos de la

zeolita M22, y c) la zeolita ITQ2 posee una densidad de centros ácidos significativamente inferior a la que exhibe la zeolita M22.

Los correspondientes perfiles  $\text{NH}_3$ -TPD se representan en la Figura 5.4, en los cuales se revela que todas las zeolitas poseen un pico principal de desorción a una temperatura ( $T_{\text{max}}$ ) comprendida en el rango de 320-405°C, que se atribuye a los centros ácidos de mayor fortaleza. Además, también se puede observar que todos los picos principales exhiben un hombro a baja temperatura (200-300°C) que se asigna a los centros ácidos de media-baja fortaleza. Considerando el valor de  $T_{\text{max}}$  como indicativo de la fortaleza ácida de las diferentes muestras [38] se obtiene el siguiente orden:  $\text{FER} \geq \text{TNU9} > \text{M22ox} > \text{IM5} \geq \text{Z5G} > \text{Z5P} \geq \text{M22} > \text{ITQ2}$ . De este modo, las zeolitas FER y TNU9 son las que poseen los centros ácidos de mayor fortaleza, mientras que M22 e ITQ2 están en el extremo opuesto. A pesar de que la fortaleza de los centros ácidos de una zeolita está principalmente determinada por el entorno geométrico de los mismos, es decir, por su topología [39], es evidente que otros factores como la composición de la red zeolítica (relación Si/Al), la presencia de especies de Al localizadas fuera de la red zeolítica (especies EFAL) y el tamaño de cristal, también pueden repercutir en esta variable. Por ejemplo, los centros ácidos de la zeolita ZSM-5 de mayor tamaño de cristal (Z5G) manifiestan mayor fortaleza que los de la zeolita ZSM-5 de menor tamaño de cristal (Z5P). Este hecho ha sido asignado a la menor fortaleza de los centros ácidos localizados en la superficie externa de la zeolita en comparación con los que residen en el interior de los canales de la estructura MFI [40]. Esta explicación también está en consistencia con la menor fortaleza ácida de la zeolita deslaminada ITQ2 en comparación con la zeolita MCM-22, lo que indica una menor fortaleza de los centros ácidos localizados en las hemicavidades superficiales formadas por anillos

de 12 miembros en comparación con los que residen en el interior de los canales [29,32,41]. En línea con este razonamiento, el incremento en  $T_{\max}$  para la muestra tratada con ácido oxálico M22ox (385°C) frente a la muestra original M22 (341°C) puede ser atribuido a una retirada selectiva de los centros ácidos más débiles asociados a las especies de Al en superficie, según se obtuvo mediante XPS.

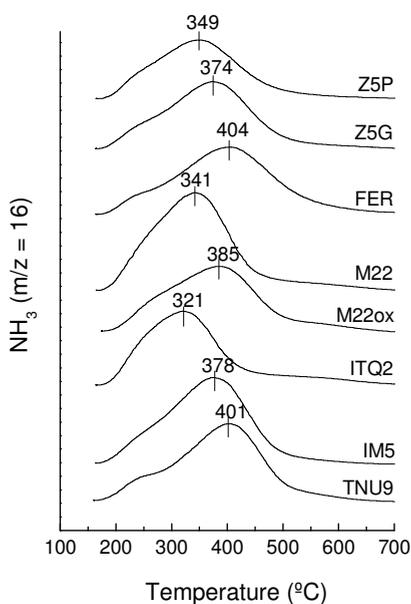


Figura 5.4. Perfiles  $NH_3$ -TPD de las zeolitas.

La Tabla 5.2 recoge la densidad de centros ácidos Brønsted determinados por FTIR-Py tras el empleo de una temperatura de desorción de la base de 250 y 400°C. En primer lugar, resulta destacable la baja densidad de centros ácidos Brønsted determinados para la muestra FER al emplear una temperatura de desorción de la piridina de 250°C (B250) teniendo en consideración su elevada densidad de centros ácidos determinada por  $NH_3$ -TPD (Tabla 2) y su bajo contenido en especies de

Al extrared ( $^{27}\text{Al}$  MAS NMR) (Figura 5.3). Este fenómeno, observado en estudios previos [42,43], se ha atribuido a la inaccesibilidad de la molécula de piridina a determinados centros ácidos de la estructura FER, probablemente a los localizados en las cavidades formadas entre las intersecciones de los canales de 6 y 8 MR. Considerando el resto de las muestras, los materiales IM-5, TNU-9, Z5G y Z5P exhiben un mayor número de centros ácidos Brønsted que los materiales M22 e ITQ2, tanto a la temperatura de 250 °C como a 400°C. Comparativamente, los centros ácidos de Brønsted de la zeolita ITQ-2 son los que muestran la menor fortaleza ácida, ya que únicamente el 37% de los centros ácidos B250 retienen la piridina a la temperatura de desorción de 400°C (B400). Como se comentó anteriormente en base a los resultados de  $\text{NH}_3$ -TPD, este hecho puede ser justificado en base a la menor fortaleza de los centros ácidos que residen en la superficie externa de la zeolita. Por otro lado, la Tabla 5.2 manifiesta que la zeolita ZSM-5 de mayor tamaño de cristal exhibe mayor densidad de centros ácidos Brønsted que su análoga de menor tamaño de cristal, en acuerdo con los resultados de  $\text{NH}_3$ -TPD.

Para finalizar, la concentración relativa de centros ácidos Brønsted localizados en la superficie externa de las zeolitas (asociadas a las especies de Al tetraédrico en superficie) también se recoge en la Tabla 5.2. En primer lugar cabe notar que estos han sido determinados a partir de la intensidad de la banda a  $3365\text{ cm}^{-1}$  (FTIR) atribuida a la vibración de la *di-ter*butil-piridina (DTBPy) protonada. Como se puede observar, la muestra ITQ2 posee la mayor densidad de centros ácidos Brønsted en superficie, seguida de M22. Estos resultados son de esperar teniendo en consideración que sendos materiales poseen la mayor superficie externa (Tabla 5.1). También es destacable que la acidez Brønsted superficial de la muestra M22 se reduce en un 34% al ser aplicado el tratamiento con

ácido oxálico, en consistencia con el incremento en la relación Si/Al superficial experimentado por la muestra M22ox desde 12.1 a 20.0 (Tabla 5.1). El resto de zeolitas exhiben una concentración relativa de centros ácidos Brønsted en superficie muy inferior al de las muestras discutidas, siendo particularmente baja para la muestra Z5G de mayor tamaño de cristal y la muestra IM5.

**Tabla 5.2.** Acidez de las zeolitas determinada mediante  $NH_3$ -TPD, FTIR-Py y FTIR-DTBPpy.

Muestra	$NH_3$ -TPD		FTIR-Py		FTIR-DTBPpy
	( $\mu\text{mol } NH_3 / \text{g}$ ) <sup>a</sup>	$T_{\text{max}}$ (°C)	B250 <sup>b</sup>	B400 <sup>b</sup>	$I_{3365}$ <sup>c</sup> (u.a.)
Z5P	582	349	298	206	12
Z5G	676	374	341	224	6
FER	767	404	170	157	13
M22	903	341	264	125	86
M22ox	669	385	238	114	57
ITQ2	409	321	230	85	185
IM5	816	378	371	178	6
TNU9	756	401	317	164	12

<sup>a</sup> Adsorción de  $NH_3$  a 175°C

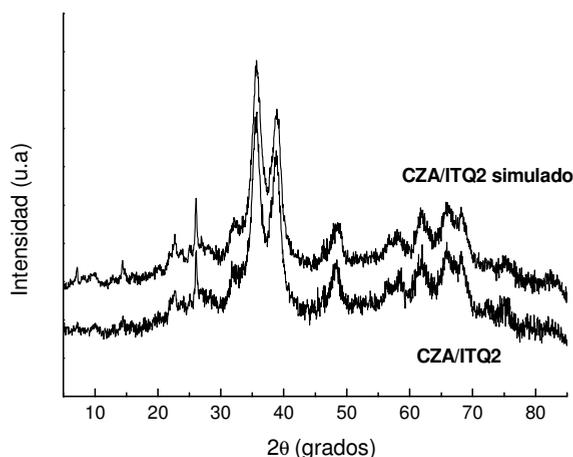
<sup>b</sup> B: Brønsted. El número después de B hace referencia a la temperatura de desorción de la piridina empleada.

<sup>c</sup> Intensidad (u.a.) de la banda a 3365  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la DTBPpy protonada tras emplear una temperatura de desorción de 150°C.

### 5.2.1.3. Propiedades de las especies de Cu en los híbridos CZA/zeolita.

Tal y como revela la caracterización por XRD, el hecho de preparar los catalizadores híbridos mediante la molienda de los componentes no da lugar a cambios apreciables en la naturaleza de las fases cristalinas del Cu o en su tamaño de cristal medio respecto al componente original CZA. Esto se puede observar en la Figura 5.5, en la que como ejemplo representativo se muestran los espectros de XRD del híbrido CZA/ITQ2 y

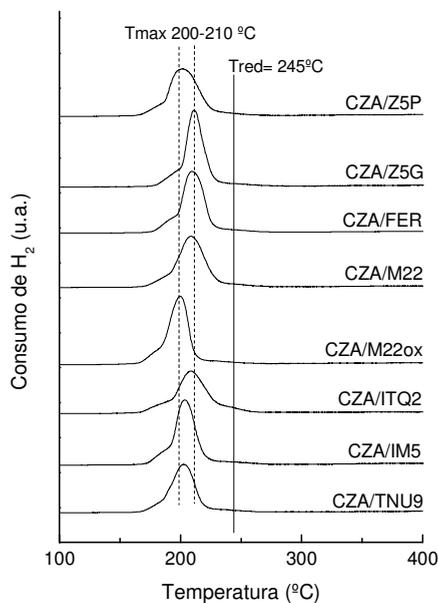
el espectro del híbrido simulado a partir de los difractogramas correspondientes a los componentes caracterizados independientemente considerando una relación másica CZA:ITQ2 de 2:1.



**Figura 5.5.** Difractogramas de rayos X del híbrido CZA/ITQ2 y del CZA/ITQ2 simulado a partir de los difractogramas individuales de los componentes y su relación másica.

La reducibilidad de las especies de Cu de los híbridos se estudió mediante H<sub>2</sub>-TPR, cuyos perfiles de reducción se muestran en la Figura 5.6. Aquí se observa que todos los catalizadores híbridos exhiben perfiles de reducción muy similares, con un pico principal de reducción ( $T_{\max}$ ) situado en el rango de 200-210°C que se atribuye a la reducción del CuO a Cu<sup>0</sup>. Estos valores de  $T_{\max}$  son muy parecidos a los obtenidos para el catalizador original CZA, cuya  $T_{\max}$  adquiriría un valor de 205°C (ver apartado 3.2.1.1), lo que indica que la preparación de los catalizadores híbridos mediante la molienda de los componentes no altera de forma acusada la reducibilidad de las especies de Cu. No obstante, en la Figura 5.6 se pueden observar ligeros cambios en la temperatura de reducción en

función de la zeolita empleada, los cuales no pueden ser explicados en base a variaciones en el tamaño de cristal de Cu, como mostró la técnica de XRD. Por tanto, estas variaciones podrían ser atribuidas a interacciones entre el componente CZA y la zeolita [3,17,44]. Además, en línea con este razonamiento, si se observan con detalle los perfiles de reducción es destacable que los híbridos que poseen zeolitas con una mayor superficie externa, como el caso de los materiales ITQ2, M22, y Z5P, muestran un intervalo de temperatura de reducción más amplio. También resulta remarcable que la retirada preferencial de las especies de Al localizadas en la superficie externa de la zeolita M22 reduce el intervalo de temperatura de reducción de las especies de CuO. Por tanto, en vista a los resultados de H<sub>2</sub>-TPR se podría afirmar que la preparación de los catalizadores híbridos conduce a ligeras variaciones en la reducibilidad de las especies de Cu, las cuales podrían ser atribuidas a interacciones entre los componentes. De hecho, el grado en el que ocurren estas interacciones parece ser incrementado con la densidad de especies de Al en la superficie externa de la zeolita, especies que podrían estar en íntimo contacto con el componente CZA tras moler ambos componentes.



**Figura 5.6.** Perfiles H<sub>2</sub>-TPR de los catalizadores híbridos.

### 5.2.2. Experimentos catalíticos.

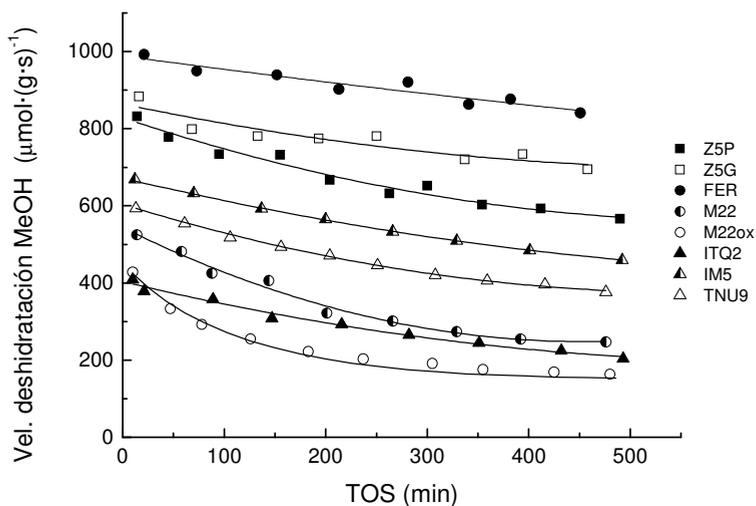
#### 5.2.2.1. Comportamiento catalítico de las zeolitas en la reacción de deshidratación de metanol.

Antes de estudiar el comportamiento catalítico de los catalizadores híbridos en la síntesis directa de DME, las correspondientes zeolitas se han evaluado en la reacción de deshidratación de metanol puro a la temperatura a la cual tienen lugar los experimentos de síntesis directa de DME, es decir a 260°C.

En primer lugar es remarcable que en las condiciones de ensayo todas las zeolitas producen DME con una selectividad superior al 99.5%

(en base carbono), siendo el 0.5% restante asignado a hidrocarburos en el rango C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>.

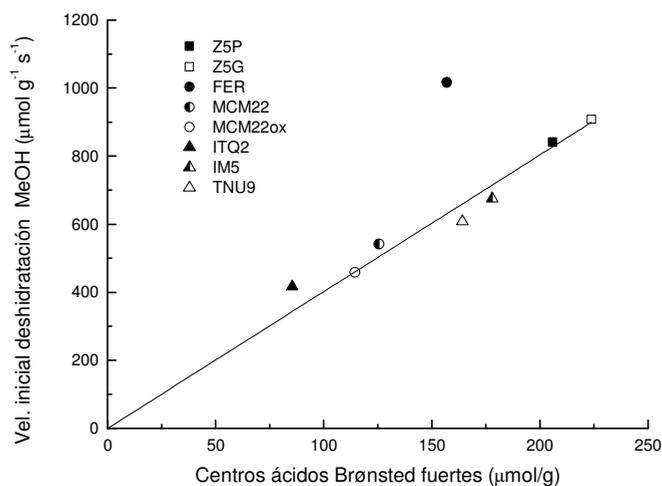
Con el fin de evitar que la desactivación de las zeolitas interfiera en la actividad (*vide infra*), las curvas referidas a la velocidad de deshidratación de metanol con el tiempo (TOS, *Time On Stream*) fueron extrapoladas a TOS= 0, tal y como se observa en la Figura 5.7. De este modo, la actividad de las zeolitas en la deshidratación de metanol puede ser discutida en términos de actividad inicial.



**Figura 5.7.** Velocidad de deshidratación de metanol en función del TOS para las zeolitas estudiadas. Condiciones de ensayo: 260°C, 1 bar, 20 %vol MeOH/N<sub>2</sub>.

Según las velocidades iniciales obtenidas, la actividad de las zeolitas para deshidratar metanol disminuye en el siguiente orden (entre paréntesis se dan las velocidades en  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ): FER (1017) > Z5LC (908) > Z5SC (841) > IM5 (675) > TNU9 (608) > M22 (542) > M22ox (458) > ITQ2 (417). En la Figura 5.8 se obtiene una buena correlación

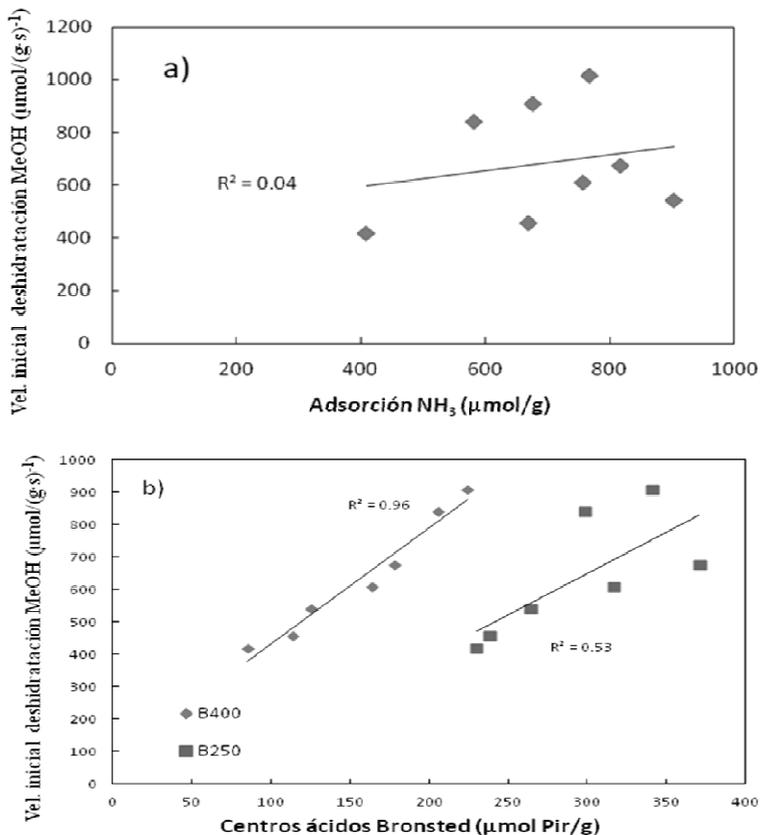
lineal entre la velocidad inicial a la deshidratación de metanol y la densidad de centros ácidos Brønsted determinados tras emplear una temperatura de desorción de la piridina de 400°C (B400), lo que está en acuerdo con los resultados obtenidos en el capítulo 4 (ver apartado 4.2.2.1). El hecho de que el dato correspondiente a la zeolita FER esté fuera de la correlación se atribuye al error en la estimación de los centros ácidos Brønsted mediante FTIR-piridina, como se comentó en el apartado 5.2.1.2.



**Figura 5.8.** Velocidad inicial de deshidratación de metanol frente a los centros ácidos Brønsted fuertes (B400).

Si se trata de establecer correlaciones entre la velocidad inicial de deshidratación de metanol y el número de centros ácidos totales (Brønsted +Lewis) obtenidos por NH<sub>3</sub>-TPD o la densidad de centros ácidos Brønsted totales (B250), se obtienen índices de correlación R<sup>2</sup> bajos, tal y como se representa en la Figura 5.9. Por tanto, en vista de los resultados puede concluirse que la actividad inicial de la zeolita para deshidratar metanol

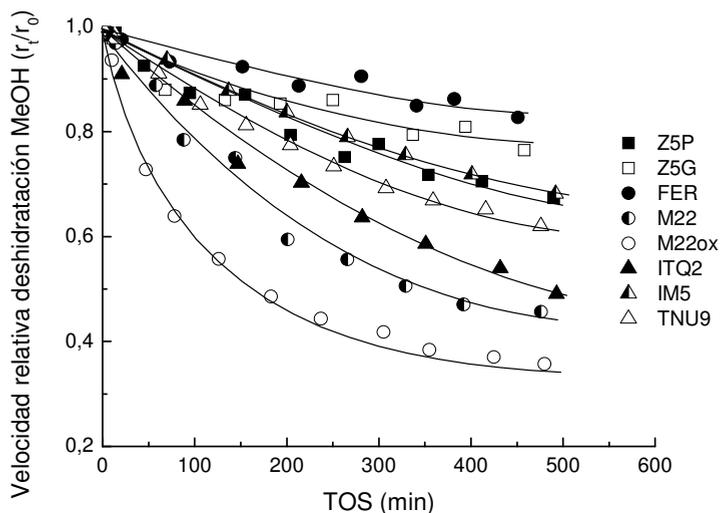
viene determinada por los centros ácidos Brønsted de mayor fortaleza, y no por las propiedades topológicas de la zeolita.



**Figura 5.9.** Velocidad inicial de deshidratación de metanol frente a los centros ácidos determinados por a)  $\text{NH}_3$ -TPD y b) FTIR-Py. La bondad de las correlaciones se dan en base a  $R^2$ . El dato correspondiente a la muestra FER ha sido excluido por conveniencia.

Volviendo a la Figura 5.7, es evidente que todas las zeolitas experimentan una pérdida de actividad durante los experimentos en las condiciones de reacción empleadas. Con el fin de facilitar la comparación entre las diferentes tendencias a la desactivación, en la Figura 5.10 se

representan las velocidades de reacción relativas, las cuales han sido calculadas como  $r_t/r_0$ , donde  $r_t$  y  $r_0$  son las velocidades de reacción determinadas a  $TOS= t$  y  $TOS= 0$ , respectivamente. Como se puede observar en esta figura, la velocidad de desactivación aumenta desde FER (la más estable) a M22ox (la menos estable) en el siguiente orden: FER < Z5G < IM5 ~ Z5P < TNU9 < ITQ2 < M22 < M22ox. Respecto a la tendencia obtenida, a primera vista es remarcable que no existe una clara relación entre el grado de desactivación y la densidad o fortaleza de los centros ácidos de la zeolita.

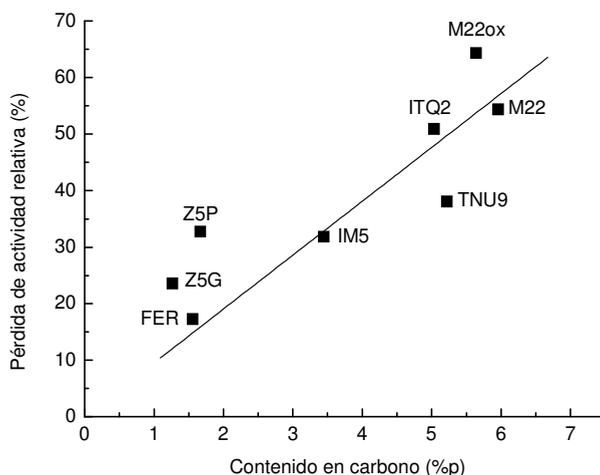


**Figura 5.10.** Desactivación relativa  $r_t/r_0$  respecto al TOS para las zeolitas ensayadas en la deshidratación de metanol.

La desactivación observada en los experimentos de deshidratación de metanol puede atribuirse a la formación de depósitos carbonosos originados a través de la producción de olefinas ligeras, como ocurre, aunque con mayor severidad, en los procesos de deshidratación de metanol a hidrocarburos (MTH, *Metanol To Hydrocarbons*) [45]. Por este

motivo, la cantidad de depósitos carbonosos presente en las zeolitas tras su ensayo se determinó mediante análisis elemental.

A pesar de que en la Figura 5.11 se manifiesta cierta linealidad entre la pérdida de actividad en la reacción de deshidratación de metanol y la cantidad total de depósitos carbonosos formada, se observa claramente que tan sólo con este parámetro no es posible explicar las diferentes tendencias a la desactivación obtenidas. Así, con el fin de lograr un mayor entendimiento de la desactivación experimentada por las zeolitas, la naturaleza de los depósitos carbonosos fue caracterizada mediante su análisis por GC-MS tras disgregar previamente la zeolita en HF.

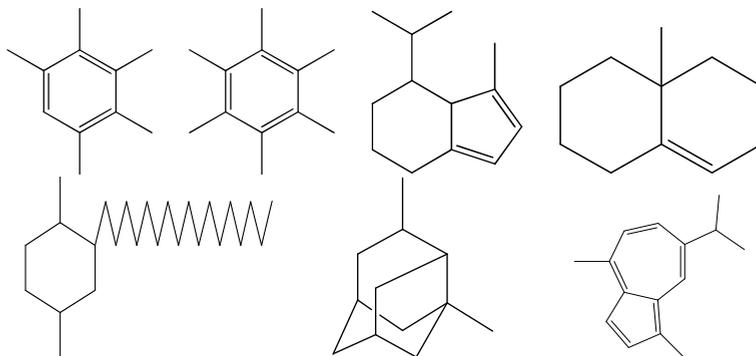


**Figura 5.11.** Grado de desactivación frente a la cantidad de depósitos carbonosos detectados por análisis elemental.

Las especies detectadas por GC-MS comprenden, en términos generales, las siguientes familias de hidrocarburos: alifáticos de cadenas largas lineales y ramificadas (principalmente con grupos metilo), bencenos polimetilados, estructuras cíclicas olefínicas de 2 y 3 anillos, y

estructuras aromáticas alquiladas de 2 y 3 anillos. En la Figura 5.12 se muestran moléculas representativas detectadas en los depósitos carbonosos de las zeolitas. Aunque es posible encontrar estos grupos de moléculas en todas las zeolitas ensayadas, se puede destacar una mayor proporción de unas especies carbonosas u otras dependiendo de su topología. De este modo, en la muestra FER son más relevantes estructuras alifáticas, en las zeolitas ZSM-5 moléculas alifáticas y penta- y hexa-metil bencenos. En las muestras IM5 y TNU9 se encuentran principalmente bencenos polialquilados y naftenos constituidos por dos anillos, y finalmente, en los materiales M22, M22ox e ITQ2 es relevante la presencia de naftenos alquilados de dos y tres anillos, así como estructuras aromáticas. Este hecho indica que la formación de estructuras cíclicas, las cuales generalmente inducen a una mayor desactivación en las zeolitas [46], se minimiza en los estrechos canales de 8 y 10 MR de la estructura FER. Por su parte, los canales de 10 MR existentes en las zeolitas ZSM-5 permiten la formación de bencenos alquilados, sin embargo, imponen serias restricciones estéricas para la formación de grandes moléculas policíclicas de mayor tamaño. En consistencia con esta observación, cabe notar que los derivados catiónicos de los bencenos metilados han sido propuestos como los centros activos en los procesos de metanol a hidrocarburos sobre la zeolita ZSM-5, según el mecanismo denominado *hydrocarbon pool* [47,48]. También resulta remarcable que la zeolita Z5P muestra sustancialmente, una mayor concentración relativa de moléculas carbonosas formadas por dos anillos que la correspondiente muestra de mayor tamaño de cristal Z5G. De este hecho se infiere que probablemente éstas moléculas se formen en los centros ácidos localizados en la superficie externa, donde no existen impedimentos estéricos para la formación de moléculas de mayor tamaño. Por tanto, es posible concluir que el mayor grado de desactivación obtenido para la

muestra Z5P se deba a la mayor formación de depósitos carbonosos sobre su superficie externa.



**Figura 5.12.** Moléculas carbonosas representativas determinadas por GC-MS de las zeolitas usadas.

Por otro lado, la mayor proporción de moléculas alquiladas constituidas por 2 anillos para las zeolitas TNU-9 e IM-5, en comparación con las obtenidas para las muestras ZSM-5, puede atribuirse a su particular y compleja topología. En el caso de la zeolita TNU-9 es posible que las grandes cavidades de anillos de 12 miembros (0.72 nm de diámetro) formadas en la intersección de dos sistemas de canales de 10 MR, permitan acomodar moléculas carbonosas de mayor tamaño. En línea con lo propuesto, se ha publicado que la zeolita TNU-9 exhibe un comportamiento equivalente al de una zeolita de poro grande (canales de 12 MR) en la reacción de desproporción del tolueno [49]. De forma similar, la elevada conectividad del sistema de canales de 10 MR en 2D de la zeolita IM-5 [26], conduce a un sistema de poros multidimensional con menores restricciones en las reacciones de conversión de hidrocarburos que las que exhibe la zeolita ZSM-5 [50,51]. Por tanto, se puede concluir que las propiedades estructurales de las zeolitas IM-5 y TNU-9 permiten por una parte, la formación de moléculas carbonosas de mayor tamaño,

pero por otra, dan lugar a que éstas tengan un menor efecto desactivante. De hecho, estas muestras conducen a una desactivación similar a la obtenida para las zeolitas ZSM-5 (30-40%, Figura 5.10), a pesar de que la cantidad de depósitos carbonosos formados es significativamente superior, TNU9 (5 %p), IM5 (3.5 %p), Z5G y Z5P (1.3-1.7 %p).

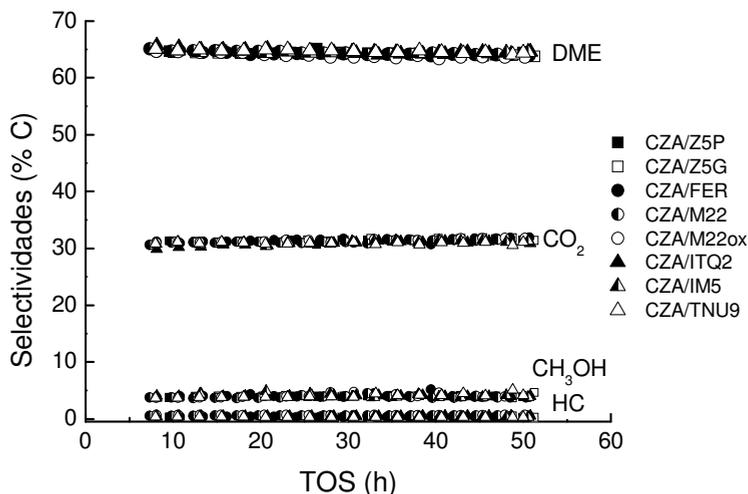
Los materiales M22, M22ox e ITQ2, los cuales poseen una topología menos restrictiva, conducen a la mayor formación de depósitos carbonosos, así como a la mayor velocidad de desactivación (Figura 5.11). Para estas muestras, gran parte de las especies carbonosas están constituidas por moléculas cíclicas polialquiladas de 2 y 3 anillos, las cuales residan probablemente en las hemicavidades de 12 MR superficiales o en las supercavidades de 12 MR (0.71x0.71x1.84 nm) accesibles a través de las entradas relativamente pequeñas de 10 MR (0.40x0.55 nm). De hecho, resulta improbable la formación de este tipo de moléculas en el sistema de canales sinusoidales de 10 MR. Además, el hecho de que la muestra M22ox experimente mayor desactivación que la muestra M22 (de mayor acidez superficial) a pesar de poseer un contenido en carbono muy similar, indica que las moléculas carbonosas formadas en las supercavidades tienen mayor efecto desactivante que las localizadas en la superficie externa.

En conclusión, los resultados obtenidos manifiestan que a diferencia de la actividad catalítica, la desactivación de las zeolitas viene determinada por sus propiedades topológicas, las cuales repercuten en la densidad y naturaleza de las especies carbonosas formadas.

5.2.2.2. Ensayos de síntesis directa de DME con híbridos CZA/zeolita.

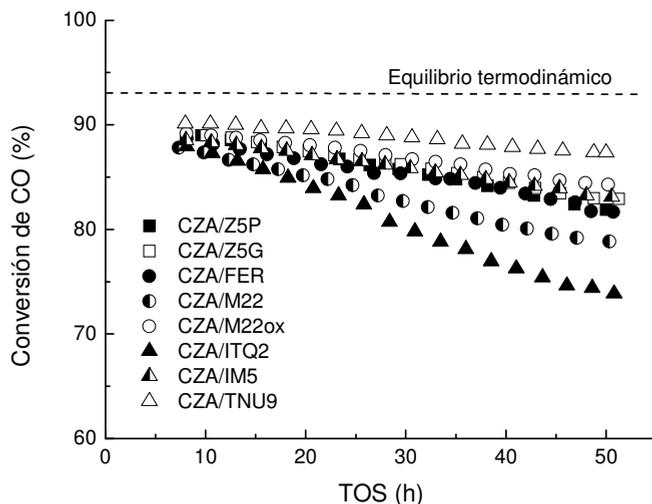
Los catalizadores híbridos CZA:zeolita fueron preparados en una relación másica 2:1 mediante la molienda de los componentes (ver apartado 2.1.7), y fueron evaluados en la síntesis directa de DME a 260°C, 4.0 MPa y a la velocidad espacial de  $1700 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

En primer lugar, es destacable que en estas condiciones las selectividades permanecen constantes durante las 50 h de duración de los ensayos, siendo sus valores 64-65%DME, 3-4 MeOH, 30-31% CO<sub>2</sub>, y <1% de HC, como se puede observar en la Figura 5.13. Las selectividades obtenidas de los diferentes productos de reacción son muy próximas a las que predice el equilibrio termodinámico determinado en las mismas condiciones de reacción (69%DME, 5%MeOH, 26%CO<sub>2</sub> (ver apartado 1.7.2), lo que indica que el empleo de una relación másica CZA:zeolita de 2 conduce a un exceso de centros ácidos que rápidamente deshidrata el metanol producido en el medio por el componente CZA hasta sus condiciones de equilibrio termodinámico. Es decir, en las condiciones de reacción empleadas la síntesis directa de DME está gobernada por la etapa de síntesis de metanol. El hecho de que las selectividades sean constantes durante las 50 h de ensayo evidencia el control por parte de la reacción de síntesis de metanol en todo momento, a pesar de que las zeolitas puedan experimentar cierta pérdida de actividad durante el mismo, tal y como mostraron los ensayos de deshidratación de metanol. No obstante, se debe tener en consideración que la desactivación de las zeolitas por formación de depósitos carbonosos estará posiblemente menos favorecida en el proceso STD, debido a que el H<sub>2</sub> activado en el componente CZA, podría migrar a la zeolita a través de mecanismos de *spill over* y promover la desorción de las moléculas precursoras del coque formadas sobre los centros ácidos.



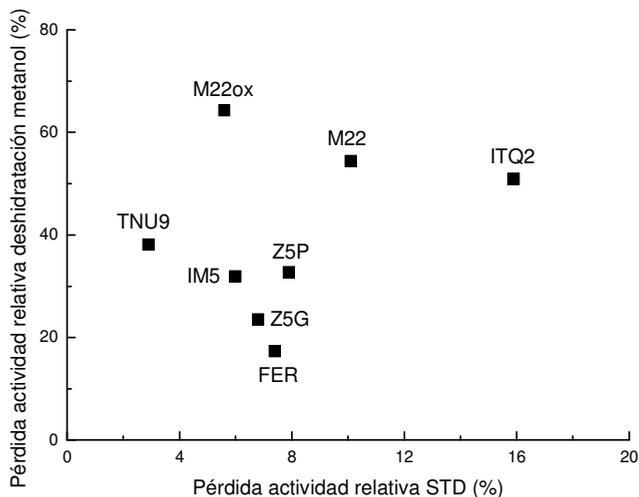
**Figura 5.13.** Seguimiento de la selectividad a los principales productos de reacción con el tiempo para los híbridos CZA/zeolita. Condiciones de ensayo: 260°C, 4 MPa, 1.7 L<sub>syngas</sub>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> (composición vol= 30CO/4CO<sub>2</sub>/66H<sub>2</sub>).

A diferencia de los resultados de selectividad obtenidos, los híbridos experimentan diferentes tendencias en la pérdida de la conversión de CO con el tiempo, a pesar de que la conversión de CO inicial (TOS < 10 h) para todos los ensayos son muy similares (Figura 5.14). Este hecho está en consistencia con la similitud en las diferentes propiedades del componente CZA tras la preparación de los híbridos, como se mostró en la sección 5.2.1.3.



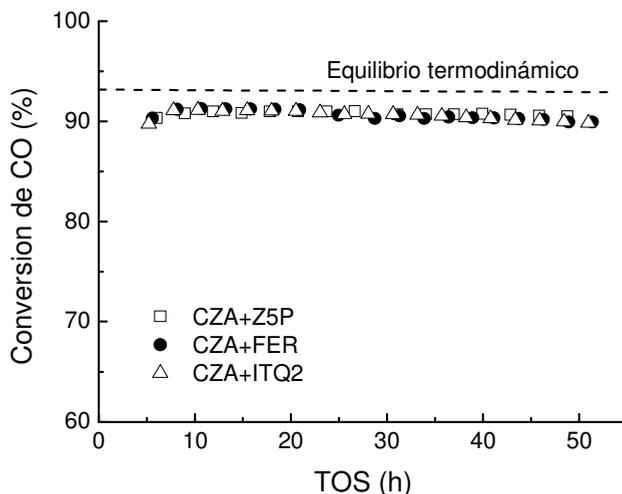
**Figura 5.14.** Seguimiento de la conversión de CO con el tiempo para los híbridos CZA/zeolita. Ver condiciones de ensayo en la Figura 5.13.

La pérdida relativa de conversión de CO en las 50 h de ensayo está comprendida entre el 3% (CZA/TNU9) y el 16% (CZA/ITQ2), obteniéndose el siguiente orden (solo se nombra la zeolita de los híbridos): TNU9 < M22ox < IM5 < Z5G < FER < Z5P < M22 < ITQ2. Así, teniendo en cuenta que el proceso STD está controlado por la etapa de síntesis de metanol, es razonable asignar la pérdida en la conversión de CO a una disminución gradual en la actividad del componente CZA durante la reacción. De hecho, como se muestra en la Figura 5.15, no existe una clara relación entre la desactivación de la zeolita en la reacción de deshidratación de metanol y la obtenida en el proceso STD.



**Figura 5.15.** Pérdida de actividad relativa de las zeolitas en la reacción de deshidratación de metanol frente a la pérdida de actividad relativa de los correspondientes híbridos ensayados en el proceso STD.

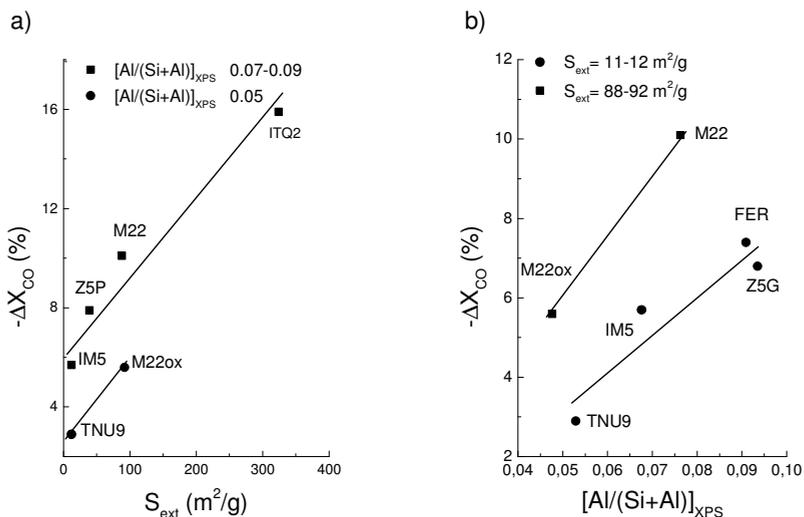
En el capítulo 4 también se obtuvo una desactivación similar durante el ensayo para híbridos CZA/ZSM-5 preparados por el mismo procedimiento de molienda de los componentes, la cual fue atribuida a interacciones perjudiciales entre ambos componentes cuando estos se encuentran en íntimo contacto. Este tipo de desactivación también parece ser la que gobierna el comportamiento de los híbridos CZA/zeolita ensayados este capítulo, ya que no es observada cuando los catalizadores híbridos son preparados por la mezcla física de ambos componentes en forma de *pellets*, como revela la Figura 5.16 elaborada a partir de híbridos representativos.



**Figura 5.16.** Conversión de CO frente al tiempo para catalizadores híbridos representativos preparados por la mezcla física de los componentes previamente particulados. Ver condiciones de ensayo en la Figura 5.13.

Una observación minuciosa de los diferentes grados de desactivación de los híbridos en la Figura 5.14 permite extraer las siguientes conclusiones: a) el grado de desactivación es mayor para los híbridos constituidos por zeolitas con elevadas superficies externas ( $S_{ext}$ ), b) la retirada de las especies de Al de la zeolita M22 con ácido oxálico mejora significativamente la estabilidad del catalizador híbrido. Con objeto de separar la contribución que parecen tener ambos parámetros en la estabilidad de los híbridos, en la Figura 5.17 se ha representado: a) la pérdida relativa en la conversión de CO tras las 50 h de ensayo ( $-\Delta X_{CO}$ ) frente a la  $S_{ext}$  de dos grupos de zeolitas que tiene una composición de Al en superficie similar (dada como la relación atómica Al/(Si+Al) obtenida por XPS), y b)  $-\Delta X_{CO}$  frente a la composición de Al en superficie (Al/(Si+Al)<sub>XPS</sub>) para dos grupos de zeolitas que son equivalentes en cuanto a su  $S_{ext}$ . En esta figura se observa claramente que por una parte, se

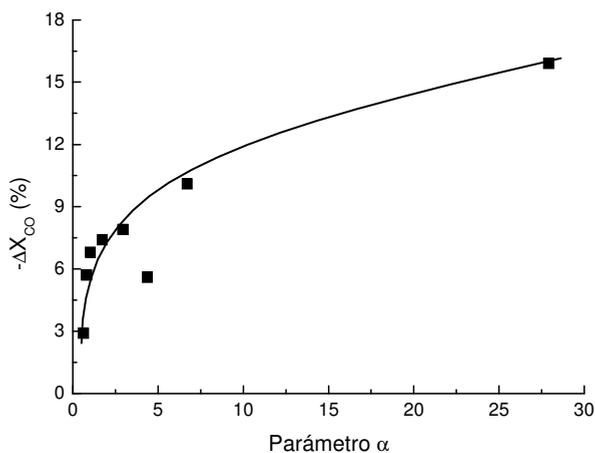
obtiene una relación directa entre la desactivación relativa de los híbridos para zeolitas que poseen una composición similar de Al en superficie, y la superficie externa de la zeolita empleada. Por otra parte, un mayor grado de desactivación de los híbridos con el contenido de Al en superficie incluso para zeolitas de diferentes topologías (TNU9, IM5, FER, Z5G).



**Figura 5.17.** a)  $-\Delta X_{CO}$  frente a la  $S_{ext}$  para dos grupos de zeolitas de composición atómica en superficie similar  $Al/(Si+Al)_{XPS}$ , b)  $-\Delta X_{CO}$  frente a  $Al/(Si+Al)_{XPS}$  para dos grupos de zeolitas de similar  $S_{ext}$ .

Con el fin de aunar las dos variables estudiadas independientemente ( $S_{ext}$  y  $Al/(Si+Al)_{XPS}$ ) en un único parámetro, se define arbitrariamente  $\alpha = Al/(Si+Al)_{XPS} \cdot S_{ext}$ . Como se muestra en la Figura 5.18 se obtiene una correlación no lineal al representar la pérdida de conversión relativa frente al parámetro  $\alpha$ . Esta tendencia revela claramente que la combinación de la superficie externa de la zeolita y su composición de Al en superficie determinan el grado de interacciones perjudiciales entre la zeolita y el componente de síntesis de metanol, y consecuentemente, el grado de

desactivación de los híbridos en el proceso STD. Por tanto, en vista a los resultados obtenidos, el empleo de zeolitas con una baja superficie externa y baja relación Si/Al en superficie es favorable con el fin de lograr catalizadores híbridos más estables. De las zeolitas empleadas en este estudio, un ejemplo representativo de una zeolita que maximice la estabilidad de los híbridos sería la zeolita TNU-9, mientras que en el extremo opuesto podemos encontrar la zeolita ITQ-2, la cual posee una elevada superficie externa y una elevada concentración de Al en superficie.



**Figura 5.18.**  $-\Delta X_{CO}$  frente al parámetro  $\alpha$  determinado para las zeolitas contenidas en los catalizadores híbridos.

Para finalizar, resulta interesante remarcar que los resultados obtenidos sugieren que las interacciones perjudiciales ocurridas entre los componentes al preparar los catalizadores híbridos por el usual método de molienda, y parecen estar asociadas al íntimo contacto entre el componente CZA y las especies de Al existentes en la zeolita. No obstante, por el momento no es posible proponer un mecanismo que

explique los fundamentos de estas interacciones, aspecto que será abordado con mayor detalle en el capítulo 6 de la presente memoria de tesis.

### **5.3. Conclusiones**

En este capítulo se han empleado 6 zeolitas de poro medio (ZSM-5, FER, IM-5, TNU-9, MCM-22, ITQ-2) con una relación Si/Al similar, con el fin de evaluar el impacto de la estructura zeolítica tanto en el proceso de deshidratación de metanol, como en el proceso de síntesis directa de DME cuando éstas constituyen los catalizadores híbridos. Además, también se ha investigado la influencia del tamaño de cristal de la zeolita ZSM-5, y el efecto de desaluminizar externamente la zeolita MCM-22 en los procesos mencionados.

Respecto a los ensayos de deshidratación de metanol, se ha obtenido que las zeolitas estudiadas exhiben diferente actividad y estabilidad. Así, la actividad inicial a la deshidratación de metanol se muestra independiente de la topología de la zeolita, y viene determinada por la densidad de centros ácidos Brønsted fuertes (determinados mediante FTIR-piridina tras el empleo de una temperatura de desorción de la base de 400°C). No obstante, el grado de desactivación es principalmente gobernado por las propiedades topológicas de la zeolita, las cuales determinan la cantidad y la naturaleza de los depósitos carbonosos formados. De este modo, se ha observado que entre las zeolitas ensayadas, la ferrierita se muestra como la más estable. Por otra parte, la disminución en el tamaño de cristal de la zeolita ZSM-5 y la reducción de la acidez superficial de la zeolita MCM-22, aumentan el grado de desactivación en la reacción de deshidratación de metanol.

Los correspondientes híbridos CZA:zeolita preparados por la molienda de los componentes en una relación másica de 2:1, fueron ensayados en la síntesis directa de DME en condiciones en las cuales la reacción global es controlada por la etapa de síntesis de metanol. En estas condiciones se observa para todos los híbridos una disminución progresiva de la conversión de CO con el tiempo (50 h) que se atribuye a una desactivación del componente CZA (componente activo a la síntesis de metanol). Esta desactivación de los híbridos es más prominente cuanto mayor es la superficie externa de la zeolita empleada y cuanto mayor es su concentración de Al en superficie. Por tanto, estos resultados sugieren claramente que interacciones entre el Al superficial de la zeolita con los centros activos del componente CZA son responsables de causar tal desactivación.

Como conclusión general, se obtiene que en catalizadores híbridos CZA/zeolita preparados por la molienda de los componentes, el uso de una zeolita con una baja superficie externa (tamaños de cristal grandes) y una baja concentración de Al en su superficie, son convenientes con el fin de minimizar las interacciones perjudiciales entre los componentes, y consecuentemente, maximizar el tiempo de vida de los catalizadores híbridos empleados en el proceso de síntesis directa de DME.

#### **5.4. Referencias.**

- 
- 1 J.-H. Kim, M.J. Park, S.J. Kim, O.-S. Joo, K.-D Jung Appl. Catal. A 264 (2004) 37.
  - 2 D. Mao, W. Yang, J. Xia, B. Zhang, Q. Song, Q. Chen, J. Catal. 230 (2005) 140.
  - 3 Q. Ge, Y. Huang, F. Qiu, S. Li, Appl. Catal. A 167 (1998) 23.
  - 4 L. Wang, Y. Qi, Y. Wei, D. Fang, S. Meng, Z. Liu, Catal. Lett. 106 (2006) 61.

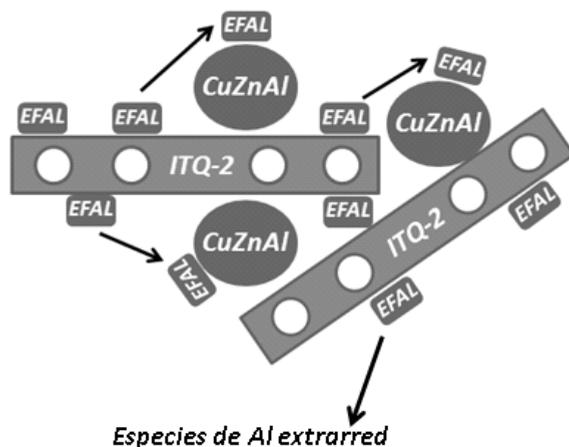
- 5 M. Jia, W. Li, H. Xu, S. Hou, Q. Ge, *Appl. Catal. A* 233 (2002) 7.
- 6 K. Sun, W. Lu, F. Qiu, S. Liu, X. Xu, *Appl. Catal. A* 252 (2003) 243.
- 7 G. Yang, N. Tsubaki, J. Shamoto, Y. Yoneyama, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 8129.
- 8 Y. Luan, H. Xu, C. Yu, W. Li, S. Hou, *Catal. Lett.* 125 (2008) 271.
- 9 A.T. Aguayo, J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, J. Bilbao, *Catal. Today* 106 (2005) 265.
- 10 J. Ereña, R. Garoña, J.M. Arandes, A.T. Aguayo, J. Bilbao, *Catal. Today* 107-108 (2005) 467.
- 11 Y. Luan, H. Xu, C. Yu, W. Li, S. Hou, *Catal. Lett.* 115 (2007) 23.
- 12 Y. Lv, T. Wang, C. Wu, L. Ma, Y. Zhou, *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 551.
- 13 F.S.R. Barbosa, V.S.O. Ruiz, J.L.F. Monteiro, R.R. de Avillez, L.E.P. Borges, L.G. Appel, *Catal. Lett.* 126 (2008) 173.
- 14 G. Moradi, J. Ahmadpur, M. Nazari, F. Yaripur, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 7672.
- 15 J.W. Bae, S.-H. Kang, Y.-J. Lee, K.-W. Jun, *Appl. Catal. B* 90 (2009) 426.
- 16 S.H. Kang, J.W. Bae, K.W. Jun, H.S. Potdar, *Catal. Comm.* 9 (2008) 2035
- 17 P.S.S. Prasad, J.W. Bae, S.-H. Kang, Y.-J. Lee, K.-W. Jun, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 1281.
- 18 D. Mao, J. Xia, Q. Chen, G. Lu, *Catal. Comm.* 10 (2009) 620.
- 19 J. Xia, D. Mao, W. Tao, Q. Chen, Y. Zhang, Y. Tang, *Microp. Mesop. Mater.* 91(2006) 33
- 20 J. Xia, D. Mao, N. Xu, Q. Chen, Y. Zhang, Y. Tang, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1456.
- 21 A.C. Sofianos, M.S. Scurrell, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2372.
- 22 J.-H. Fei, X.-J. Tang, Z.-Y. Huo, H. Lou, X.-M. Zheng, *Catal. Commun.* 7 (2006) 827.
- 23 J. Fei, Z. Hou, B. Zhu, H. Lou, X. Zheng, *Appl. Catal. A* 304 (2006) 49.
- 24 D. Jin, B. Zhu, Z. Hou, J. Fei, H. Lou, X. Zheng, *Fuel* 86 (2007) 2707.
- 25 N. Khandan, M. Kazemeini, M. Aghaziarati, *Catal. Lett.* 129 (2009) 111.

- 26 C. Baerlocher, F. Gramm, L. Massüger, L.B. McCusker, Z. He, S. Hovmöller, X. Zou, *Science* 315 (2007) 1113.
- 27 F. Gramm, C. Baerlocher, L.B. McCusker, S.J. Warrender, P.A. Wright, B. Han, S.B. Hong, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* 444 (2006) 79-81.
- 28 A. Martínez, E. Peris, G. Sastre, *Catal. Today* 107-108 (2005) 676.
- 29 H.J. Jung, S.S. Park, C.-H. Shin, Y.-K. Park, S.B. Hong, *J. Catal.* 245 (2007) 65.
- 30 A. Martínez, S. Valencia, R. Murciano, H.S. Cerqueira, A.F. Costa, E.S. S.-Aguiar, *Appl. Catal. A* 346 (2008) 117.
- 31 X. Ren, J. Liang, J. Wang, *J. Porous Mater.* 13(2006) 353.
- 32 H.-K. Min, M.B. Park, S.B. Hong, *J. Catal.* 271 (2010) 186.
- 33 S.-H. Lee, C.H. Shin, S.B. Hong, *J. Catal.* 223 (2004) 200.
- 34 C. Delitala, M.D. Alba, A.I. Becerro, D. Delpiano, D. Meloni, E. Musu, I. Ferino, *Microp. Mesop. Mater.* 118 (2009) 1.
- 35 S.L. Lawton, A.S. Fung, G.J. Kennedy, L.B. Alemany, C.D. Chang, G.H. Hatzikos, D.N. Lissy, M.K. Rubin, H.K.C. Timken, S. Steuernagel, D.E. Woessner, *J. Phys.Chem.* 100 (1996) 3788.
- 36 M. Hunger, S. Ernst, J. Weitkamp, *Zeolites* 15 (1995) 188.
- 37 W. Kolodziejski, C. Zicovich-Wilson, C. Corell, J. Perez-Pariente, A. Corma, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7002.
- 38 R. Ramos Pinto, P. Borges, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J.C. Védrine, E.G. Derouane, F. Ramôa Ribeiro, *Appl. Catal. A* 284 (2005) 39.
- 39 N. Katada, K. Suzuki, T. Noda, G. Sastre, M. Niwa, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 19208.
- 40 K. Kim, R. Ryoo, H.-D. Jang, M. Choi, *J. Catal.* 288 (2012) 115.
- 41 B. Onida, L. Borello, B. Bonelli, F. Geobaldo, E. Garrone, *J. Catal.* 214 (2003) 191.
- 42 B. Witcherlová, Z. Tvarůžková, Z. Sobalík, P. Sarv, *Microp. Mesop. Mater.* 24 (1998) 223.
- 43 A.B. Pinar, C. Márquez-Álvarez, M. Grande-Casas, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* 263 (2008) 258.

- 
- 44 G.R. Moradi, S. Nazari, F. Yaripor, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 1287.
- 45 M. Stöcker, *Microp. Mesop. Mater.* 29 (1999) 3.
- 46 M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A* 212 (2001) 83.
- 47 M. Bjorgen, U. Olsbye, D. Petersen, S. Kolboe, *J. Catal.* 221 (2004) 1.
- 48 B. Arstad, S. Kolboe, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8137.
- 49 S.B. Hong, H.K. Min, C.-H. Shin, P.A. Cox, S.J. Warrender, P.A. Wright, *J. Am. Chem.Soc.* 129 (2007) 10870
- 50 S.-H. Lee, D.-K. Lee, C.-H. Shin, Y.-K. Park, P.A. Wright, W.M. Lee, S.B. Hong, *J. Catal.* 215 (2003) 151.
- 51 S.I. Zones, C.Y. Chen, A. Corma, M.T. Cheng, C.L. Kibby, I.Y. Chan, A.W. Burton, *J. Catal.* 350 (2007) 41.



## **6. INFLUENCIA DE LAS ESPECIES DE AL SUPERFICIALES DE LA ZEOLITA EN LA ESTABILIDAD DE LOS HÍBRIDOS CZA/ZEOLITA**



## **6.1. Introducción.**

Actualmente, uno de los principales problemas que exhibe el uso de catalizadores híbridos en el proceso de conversión directa de gas de síntesis a DME es la baja estabilidad de los mismos en condiciones de reacción. Hasta la fecha, se han reportado diferentes modos de desactivación que afectan tanto al componente de síntesis de metanol (usualmente basado en el sistema ternario Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), como al de deshidratación de metanol (típicamente  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o zeolitas) [1,2,3,4,5,6,7,8]. Entre los diferentes tipos de desactivación reportados para la función de síntesis de metanol se destaca la sinterización de las especies de Cu [4,5] y la formación de depósitos carbonosos (coque) [1,2]. En lo que concierne a la desactivación del componente de deshidratación de metanol, es conocido que la desactivación se debe a la disminución de centros ácidos accesibles a los reactivos a causa de la formación de grandes moléculas carbonosas como consecuencia de sucesivas reacciones de deshidrogenación y polimerización de los productos resultantes de la deshidratación de metanol [3]. A diferencia de estos modos de desactivación, algunos autores sugieren que la baja estabilidad de los catalizadores híbridos se debe a la migración de especies entre ambos componentes cuando éstos se encuentran en íntimo contacto [6,8], aunque hasta la fecha, poco se conoce acerca de la naturaleza de este tipo de desactivación.

En los capítulos 4 y 5 de la presente tesis, se observó que al emplear catalizadores híbridos CuZnOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/zeolita preparados por la usual molienda de los componentes y en unas condiciones en las que la etapa de síntesis de metanol controla el proceso STD, condiciones en las que la síntesis directa de DME resulta más eficiente, las propiedades químicas y texturales de la zeolita afectan drásticamente a la estabilidad del

componente de síntesis de metanol  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  del híbrido. El hecho de que este efecto no haya sido observado al ensayar en las mismas condiciones catalizadores híbridos equivalentes preparados mediante la mezcla física de los componentes en forma de *pellets* (método de tamizado independiente), indica claramente que este modo de desactivación se debe al íntimo contacto entre las dos funciones catalíticas. Además, en el capítulo 5, mediante el empleo de diferentes zeolitas de poro medio, se obtuvo que las zeolitas que poseen una mayor superficie externa y una mayor densidad de especies de Al localizadas en ésta, conducen a un mayor grado de desactivación del componente  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$  durante los ensayos de síntesis directa de DME. De este modo, la zeolita deslaminada ITQ-2, la cual posee la superficie externa más elevada ( $\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ), dio lugar al híbrido menos estable. Sin embargo, cabe añadir que en este estudio no fue posible elucidar cuál es la naturaleza de las especies de Al involucradas en la desactivación del componente de síntesis de metanol  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$ , ni tampoco se propuso un mecanismo plausible para justificar la misma.

Con objeto de obtener un mayor conocimiento sobre el tipo de desactivación observada para los catalizadores híbridos  $\text{CuZnOAl}_2\text{O}_3$ /zeolita, en este capítulo se han empleado muestras de la zeolita ITQ-2 en las cuales se han variado sus propiedades físico-químicas (contenido en Al, naturaleza de las especies de Al y propiedades texturales). La elevada superficie externa de la zeolita ITQ-2 (naturaleza deslaminada) la hacen adecuada para estudiar la influencia de las especies de Al superficiales en la desactivación de los híbridos. Las muestras ITQ-2 empleadas y sus correspondientes híbridos se han caracterizado y evaluado en la reacción de deshidratación de metanol, así como en la reacción de síntesis directa de DME.

## 6.2. Resultados y discusión.

### 6.2.1. Propiedades físico-químicas de las zeolitas.

La relación atómica Si/Al del *bulk* y las propiedades texturales de las zeolitas (calcinadas) empleadas en este capítulo se resumen en la Tabla 6.1. Como se puede observar en ésta, la muestra ITQ2 posee una relación Si/Al de 12, valor cercano al de la composición del gel de síntesis empleado para dar lugar al precursor laminar MWW(P) del cual procede (Si/Al= 15). La desaluminización de la muestra ITQ2 con HCl produce un incremento en la relación Si/Al desde 12 a 26 (muestra ITQ2A), mientras que tal y como cabe esperar, el tratamiento de *steaming* no modifica la relación Si/Al de la muestra original (ITQ2). Por otro lado, la relación Si/Al determinada para la muestra obtenida mediante la impregnación del material Si-ITQ2 (ITQ-2 pura sílice) con  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  conduce a un valor de 12, cumpliendo el objetivo propuesto en su preparación.

Como también se observa en la Tabla 6.1, los valores de la relación atómica Si/Al superficial determinada por XPS no difiere significativamente de los obtenidos por ICP-OES. Estos resultados son coherentes teniendo en consideración que el poder de penetración de los rayos X empleados en la técnica XPS está comprendido en el rango de 5-10 nm, lo que equivale a 2-4 láminas de zeolita ITQ-2 y por tanto, cuantificará en gran medida el Al presente en el *bulk* de la zeolita.

**Tabla 6.1.** Composición química y propiedades texturales de las zeolitas ITQ-2 calcinadas.

Sample	Relación Si/Al <sup>a</sup>		Propiedades texturales <sup>b</sup>		
	Bulk	Superficie	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
ITQ2	12	11	649	374	0.133
ITQ2(A)	26	22	574	308	0.126
ITQ2(S)	12	13	477	262	0.105
Si-ITQ2	∞	∞	814	606	0.098
Si-ITQ2(Al)	12	12	534	319	0.097

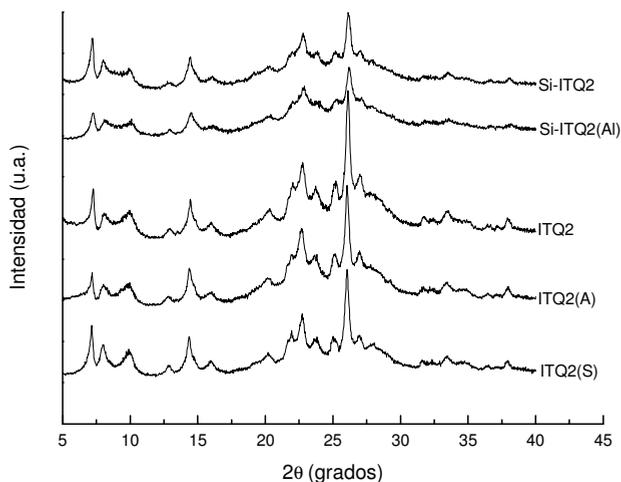
<sup>a</sup> Relación atómica Si/Al del *bulk* y superficial obtenidas por ICP-OES y XPS, respectivamente.

<sup>b</sup> S<sub>ext</sub> es la superficie externa calculada como S<sub>BET</sub>-S<sub>micro</sub>, donde S<sub>micro</sub> es la superficie de microporo determinada a partir del t-plot. V<sub>micro</sub> es el volume de microporo.

En la Figura 6.1 se representan los patrones de difracción de rayos X de las muestras ITQ-2, en los que se pueden observar las amplias difracciones características de la zeolita ITQ-2 [9,10], así como la ausencia de otras fases cristalinas. Resulta destacable que todas las muestras exhiben todavía la difracción (002) a bajos ángulos (2θ~ 7°) típica del precursor laminar MWW(P), indicando la presencia de un orden a largo alcance en el eje c y consecuentemente, que la deslaminación no es completa [11]. No obstante, se puede observar que las difracciones correspondientes a las muestras Si-ITQ2 son mucho menos intensas que las de las muestras ITQ2, lo que sugiere que estas últimas poseen un mayor grado de deslaminación. De hecho, es conocido que la deslaminación se produce de manera menos efectiva cuanto mayor es el contenido en Al del precursor laminar, debido a que la carga entre las láminas (generada por las especies de Al) es mayor, y como consecuencia, se dificulta el proceso de separación de las mismas [11]. Este hecho

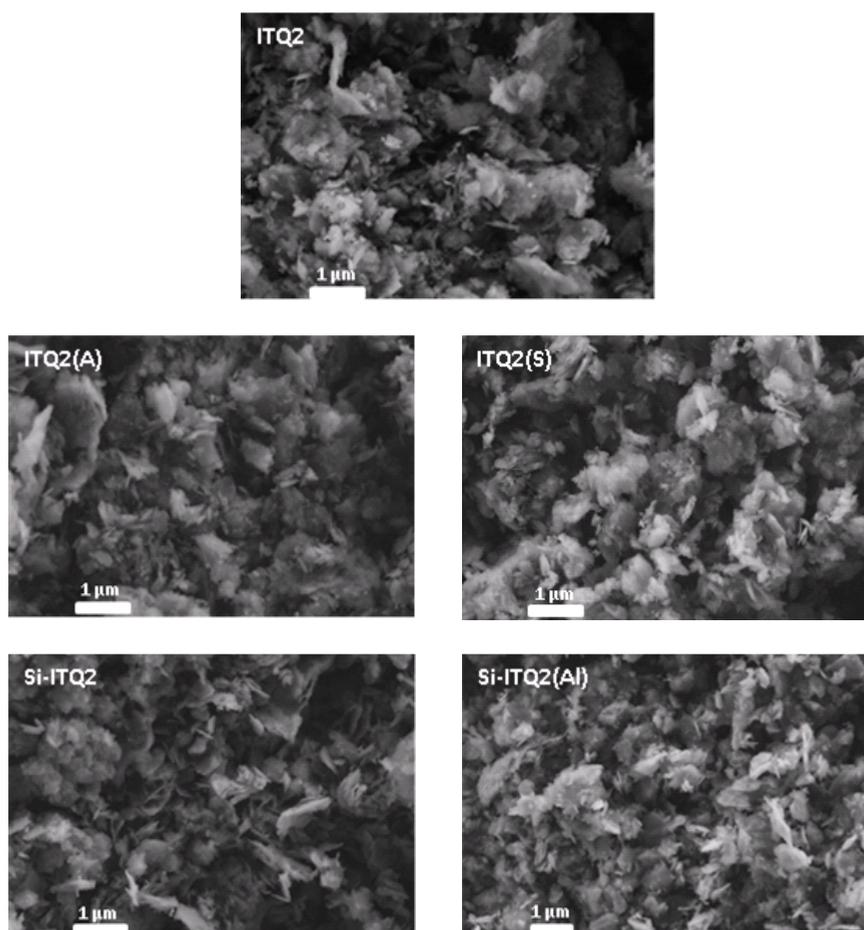
también se evidencia al considerar la mayor superficie externa ( $S_{ext}$ ) obtenida para la muestra Si-ITQ2 ( $606 \text{ m}^2/\text{g}$ ) en comparación con la que presenta la muestra ITQ2 ( $374 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

El tratamiento de desaluminización de la muestra ITQ2, y principalmente, el tratamiento con *steaming*, conducen a una disminución en el área BET y en la superficie externa, así como en la superficie de microporo. De hecho, la muestra ITQ2(S) experimenta una reducción en la superficie de microporo del 20%, lo que sugiere una cierta amorfización del material o el bloqueo de los canales de anillos de 10 miembros por la formación de especies de Al extrared (EFAL). Por otro lado, la impregnación de Si-ITQ2 con  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y su posterior calcinación da lugar a una significativa reducción en el área BET y en la superficie externa de la zeolita, aunque en este caso se observa que el sistema de canales de microporos no se ven alterados por el tratamiento.



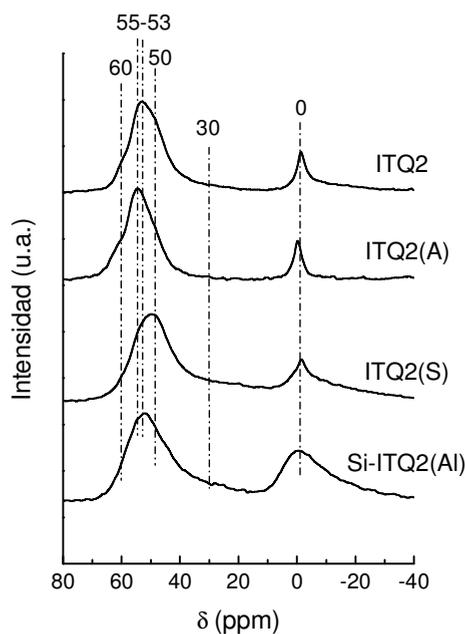
**Figura 6.1.** Difractogramas de rayos X para las muestras ITQ-2.

La caracterización mediante FESEM de los materiales ITQ-2 (Figura 6.2) revela que todas las muestras exhiben una morfología poco definida basada en partículas de diferentes tamaños y formas, en consistencia con estudios reportados [11]. No obstante, es posible destacar la existencia de partículas con una morfología en forma de plaquetas de aproximadamente  $0.7 \times 0.1 \mu\text{m}$  características del precursor laminar MWW(P). Por otro lado, cabe notar que no es posible justificar las diferencias en las propiedades texturales observadas mediante fisisorción de  $\text{N}_2$  a partir de las micrografías FESEM.



**Figura. 6.2** Micrografías FESEM para las muestras ITQ-2.

El entorno de coordinación local de las especies de Al en las muestras ITQ-2 (que poseen Al) ha sido estudiado mediante espectroscopia  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR. Los espectros correspondientes se muestran en la Figura 6.3, observándose que estos revelan distintas contribuciones respecto a las señales situadas a 50-60, 30 y 0 ppm asignadas a especies de Al tetra-, penta- (o tetracoordinadas distorsionadas) y hexacoordinado, respectivamente. Por conveniencia, estas especies serán denominadas como  $\text{Al}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Al}^{\text{V}}$  y  $\text{Al}^{\text{VI}}$ , respectivamente. La contribución de las muestras a cada una de las señales obtenidas a partir de la deconvolución de los espectros, se recogen en la Tabla 6.2.

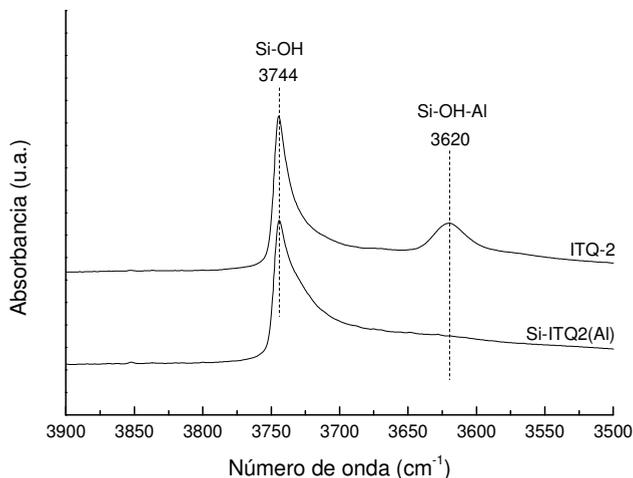


**Figura 6.3.** Espectros  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de las muestras ITQ2, ITQ2(A), ITQ2(S) e Si-ITQ2(Al). Los espectros han sido normalizados a la intensidad del pico a ~53 ppm.

Respecto a las muestras derivadas del precursor laminar MWW(P), es decir, ITQ2, ITQ2(A) y ITQ2(S), se observan variaciones en las señales localizadas en el rango de 50-60 ppm, indicando la presencia de especies de Al tetracoordinado en diferentes posiciones cristalográficas de la estructura MWW [12,13,14]. Como se observa en la Figura 6.3, la muestra tratada mediante *steaming* conduce a especies de Al<sup>IV</sup> en entornos de coordinación más desordenados, lo que da lugar a picos menos definidos. A su vez, las muestras ITQ2(S) e ITQ2(A) manifiestan una cierta retirada de especies de Al<sup>IV</sup> localizadas en diferentes posiciones cristalográficas. De este modo, la muestra tratada hidrotérmicamente exhibe una disminución en la señal a 55 ppm en consistencia con trabajos reportados [15], mientras que la muestra ITQ2(A) revela una retirada preferencial de especies Al<sup>IV</sup> que contribuyen a la señal a 50 ppm. Por otro lado, en la Figura 6.3 y Tabla 6.2 se manifiesta claramente que el tratamiento hidrotérmico incrementa la contribución de especies de Al<sup>V</sup> (de 6 a 18%) y Al<sup>VI</sup> (de 15 a 30%). Por contrapartida, la muestra tratada con ácido experimenta tendencias opuestas, es decir, una disminución en las especies de Al<sup>V</sup> (2%) y Al<sup>VI</sup> (13%). Además, teniendo en consideración el incremento en la relación Si/Al observado para la muestra ITQ2(A) junto con la correspondiente disminución de las señales asignadas a especies de Al<sup>IV</sup> y Al<sup>VI</sup> (Figura 6.3), se puede inferir que el tratamiento ácido extrae preferencialmente especies de Al extrared frente a las de Al de red (Tabla 6.2).

Por otro lado, el espectro correspondiente a la muestra Si-ITQ2(Al) (Figura 6.3) exhibe las señales correspondientes a especies Al<sup>IV</sup>, Al<sup>V</sup> y Al<sup>VI</sup>, con contribuciones del 52, 12 y 36%, respectivamente (Tabla 6.2). Este espectro tiene un cierto parecido al obtenido para la muestra ITQ2(S), aunque manifiesta una mayor heterogeneidad de especies y un

mayor contenido en especies de Al octaédricas ( $Al^{VI}$ ). Además, en este caso, la señal atribuida a Al tetraédrico ( $Al^{IV}$ ) es similar a la obtenida para los materiales ITQ2 e ITQ2(S). La atribución de esta señal a especies de Al insertadas en la red zeolítica resulta improbable. Esto se ve apoyado por la inexistencia de la banda a  $3620\text{ cm}^{-1}$  en su espectro IR (región de los OH) atribuida a los grupos hidroxilos de carácter ácido (Si-OH-Al) característicos del Al de red en zeolitas (Figura 6.4). Además, cabe notar que también se descarta la formación de especies de  $Al^{IV}$  correspondientes a fases de tipo  $Al_2O_3$ , ya que estas conducen a señales con resonancias en torno a 70 ppm [16,17]. En esta línea, en la literatura se ha publicado la formación de especies de  $Al^{IV}$  con resonancias a  $\sim 50$  ppm tras impregnar la zeolita MFI de elevado contenido en sílice (Si/Al= 100) con cationes  $Al^{3+}$  [18]. Según estos autores, esta señal no corresponde a especies de Al tetracoordinado en la red zeolítica ni a especies  $Al_2O_3$ , sino que se atribuye a especies de Al en entidades Si-O-Al muy dispersas localizadas en la superficie externa de la zeolita. Estas especies se formarían a partir de la reacción del  $Al^{3+}$  con Si procedente de partes dañadas de la estructura cristalina o de especies de Si superficiales de carácter amorfo. Por las razones expuestas en la discusión previa, las especies de Al tetracoordinado observadas para la muestra Si-ITQ2(Al) se atribuyen a pequeños *clusters* Si-O-Al localizados en la superficie externa de la zeolita Si-ITQ2.



**Figura 6.4.** Espectros FTIR de las muestras ITQ2 e Si-ITQ2(Al) en la región de los OH.

Los resultados de acidez determinados mediante FTIR-piridina se recogen en la Tabla 6.2. En primer lugar cabe remarcar que los valores obtenidos tras emplear una temperatura de desorción de la piridina de 250°C son considerados como la densidad total de centros ácidos (tanto Brønsted como Lewis), mientras que tras el empleo de una temperatura de 400°C se determina la densidad de centros ácidos de mayor fortaleza.

El tratamiento ácido aplicado a la muestra ITQ2 reduce la densidad total de centros ácidos Brønsted (BAS) desde 230 a 110  $\mu\text{mol/g}$ . Esta disminución resulta mucho más acusada al aplicar el tratamiento de *steaming*, conduciendo a una concentración de BAS de 60  $\mu\text{mol/g}$ . Además, resulta destacable que este tratamiento también resulta en una disminución en la fortaleza de los centros ácidos Brønsted. Respecto a los centros ácidos Lewis (LAS), el tratamiento ácido reduce notablemente su concentración, variando de 100  $\mu\text{mol/g}$  para la muestra ITQ2 a 27  $\mu\text{mol/g}$ .

para la muestra ITQ2(A), lo que se justifica en base a una retirada preferencial de las especies de Al extrared. De hecho, en la Tabla 6.2 se observa como la muestra ITQ2(A) presenta una menor proporción de especies de Al<sup>V</sup> y Al<sup>VI</sup> respecto a ITQ2. Por el contrario, la densidad de LAS obtenida para la muestra tratada por *steaming* ITQ2(S) experimenta un incremento como consecuencia de la generación de una mayor cantidad de especies EFAL, como se discutió en base a la técnica <sup>27</sup>Al MAS NMR.

**Tabla 6.2.** Coordinación de las especies de Al y propiedades ácidas de las muestras ITQ2 que contienen Al.

Muestra	Especies Al(%) <sup>a</sup>			Propiedades ácidas <sup>b</sup> (μmol/g)			
	Al <sup>IV</sup>	Al <sup>V</sup>	Al <sup>VI</sup>	B250	B400 <sup>c</sup>	L250	L400 <sup>c</sup>
ITQ2	76	6	18	230	85 (37%)	100	94 (94%)
ITQ2(A)	85	2	13	110	34 (31%)	27	16 (59%)
ITQ2(S)	55	15	30	63	9 (14%)	106	70 (66%)
Si-ITQ2(Al)	52	12	36	0	0	120	80 (67%)

<sup>a</sup> Proporción relativa de especies de Al determinadas mediante la deconvolución de los espectros <sup>27</sup>Al MAS NMR de las zeolitas completamente hidratadas.

<sup>b</sup> B y L representan respectivamente los centros ácidos Brønsted y Lewis, mientras que el número posterior la temperatura de desorción de la piridina a partir de la cual se determina la densidad de centros ácidos.

<sup>c</sup> Los valores entre paréntesis indican la concentración relativa de centros ácidos fuertes (en %).

Finalmente, es destacable que la muestra Si-ITQ2(Al) no muestra acidez de tipo Brønsted, en acuerdo con la ausencia de la banda a 3620 cm<sup>-1</sup> correspondiente a los hidroxilos de carácter ácido (Figura 6.4). Estos resultados también sugieren que los hidroxilos formados a partir de las especies de Al extrared que constituyen las entidades Si-O-Al superficiales, si existen, no presentan la suficiente fortaleza para retener la piridina tras emplear la temperatura de desorción de 250°C. Por

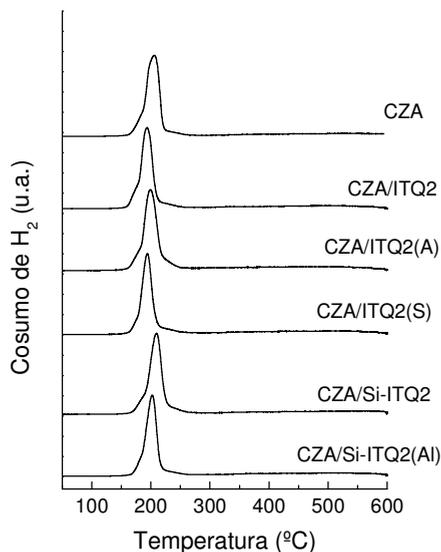
contrapartida, esta muestra exhibe la mayor concentración de LAS totales (120  $\mu\text{mol/g}$ ), con una fortaleza muy similar a la obtenida para la muestra ITQ2(S) pero inferior a la de la muestra original ITQ2.

### **6.2.2. *Propiedades físico químicas del catalizador de síntesis de metanol CZA y de los catalizadores híbridos CZA/ITQ-2.***

La caracterización del catalizador de síntesis de metanol CZA empleado en este estudio se muestra en el apartado 3.2.1.1 de la presente tesis.

Los perfiles de reducción  $\text{H}_2$ -TPR de los catalizadores híbridos y del catalizador CZA se muestran en la Figura 6.5. Por conveniencia, todos los perfiles de reducción se han normalizado a la masa de CZA. Tal y como se puede observar, todos los catalizadores muestran un pico principal de reducción a la temperatura de  $200^\circ\text{C}$  ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ), con un pequeño consumo de  $\text{H}_2$  que aparece como un hombro a menores temperaturas ( $170$ - $180^\circ\text{C}$ ).

Por otro lado, considerando el contenido en Cu determinado por ICP, el consumo total de  $\text{H}_2$  está en consistencia con una estequiometría de reducción de las especies de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$ , teniendo en cuenta el error experimental atribuido a la técnica ( $\pm 10\%$ ). Por tanto, es posible inferir a partir de los resultados de  $\text{H}_2$ -TPR que las especies metálicas de  $\text{Cu}^{2+}$  en los catalizadores (CZA y CZA/ITQ-2) serán reducidas a  $\text{Cu}^0$  al aplicar el procedimiento de reducción previo a los ensayos catalíticos ( $245^\circ\text{C}$  durante 10 h).



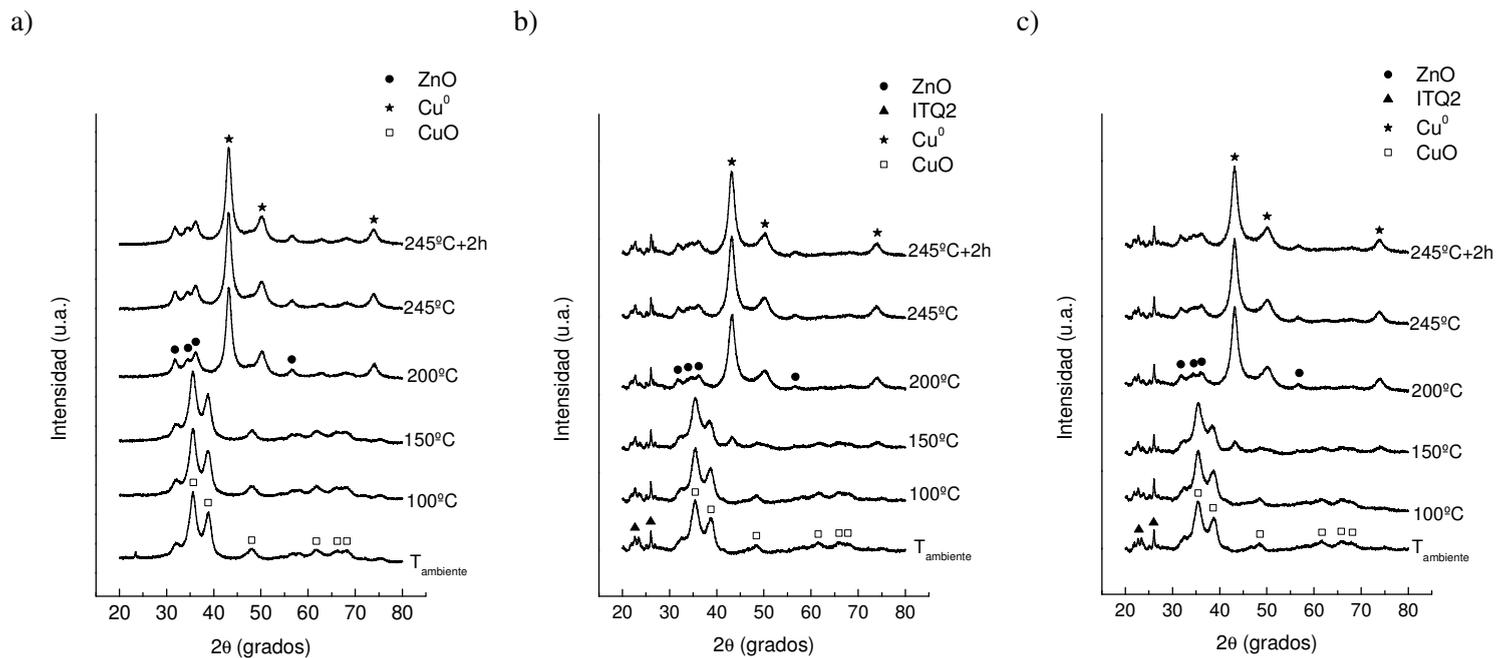
**Figura 6.5.** Perfiles  $H_2$ -TPR de los catalizadores CZA y CZA/ITQ-2.

La evolución de las fases cristalinas del catalizador CZA y de determinados híbridos durante el proceso de reducción con  $H_2$  equivalente al empleado previamente a los ensayos catalíticos se estudió mediante  $H_2$ -XRD *in-situ*. Los catalizadores híbridos seleccionados son los que contienen a las funciones de deshidratación de metanol ITQ2(A) e ITQ2(S), los cuales, como se mostrará en el siguiente apartado, exhiben diferentes comportamientos al ensayarlos en la síntesis directa de DME. Los difractogramas de rayos X adquiridos a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 6.6. En la Figura 6.6a correspondiente al catalizador CZA se observa como en el rango de temperatura comprendido entre  $T_{\text{ambiente}}-150^\circ\text{C}$  se manifiestan exclusivamente las difracciones características del catalizador CZA calcinado. Posteriormente, a la temperatura de  $200^\circ\text{C}$  dejan de observarse las difracciones correspondientes a la fase CuO (JCPDS= 45-0937), y en lugar de éstas

aparecen las difracciones correspondientes a la fase cristalina cúbica  $\text{Cu}^0$  (JCPDS 04-0836), las cuales coexisten con las correspondientes a la fase  $\text{ZnO}$ . Tras el empleo de una temperatura de reducción de  $245^\circ\text{C}$  y un tiempo de 2 h no se observan nuevos cambios en el difractograma.

En las Figuras 6.6b y 6.6c respectivas a los híbridos CZA/ITQ2(A) y CZA/ITQ2(S), se observa como los difractogramas a las diferentes temperaturas son prácticamente idénticos a los obtenidos para el catalizador CZA, con la diferencia de que éstos manifiestan las difracciones características de la zeolita deslaminada ITQ-2. Por tanto, llegados a este punto cabe notar que los resultados obtenidos mediante  $\text{H}_2$ -XRD son consistentes con los obtenidos mediante la técnica  $\text{H}_2$ -TPR, siendo posible concluir que la reducibilidad de las especies de Cu del catalizador CZA no se ve afectada por el empleo del método de preparación de los híbridos ni por el uso de la función ITQ-2.

En la Tabla 6.3 se recoge el tamaño de partícula medio estimado mediante XRD a  $T_{\text{ambiente}}$  y tras 2 h a  $245^\circ\text{C}$  de las muestras CZA, CZA/ITQ2(A) y CZA/ITQ2(S). Aquí se revela como los catalizadores dan lugar a tamaños de partícula equivalentes de  $\text{CuO}$  (4.2-4.5 nm) y  $\text{Cu}^0$  (6.1-6.4 nm), teniendo en cuenta el error experimental. Por tanto, es posible inferir que el proceso de preparación de los híbridos mediante molienda y el empleo de la zeolita tampoco altera la dispersión de las especies de Cu en su estado calcinado o tras la reducción.



**Figura 6.6.** Difractogramas de rayos X a diferentes temperaturas durante la reducción con H<sub>2</sub> (5%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) in-situ de los catalizadores a) CZA, b) CZA/ITQ2(A) y c) CZA/ITQ2(S).

Finalmente, la superficie metálica de  $\text{Cu}^0$  del catalizador CZA y de los híbridos CZA/ITQ-2 se determinó mediante  $\text{N}_2\text{O}$ -RFC tras su reducción (Tabla 6.3). Como se observa, todos los catalizadores híbridos presentan valores de superficie de  $\text{Cu}^0$  muy similares ( $15.1\text{-}16.1 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{CZA}}$ ), lo que indica que las propiedades (químicas, texturales...) del componente ITQ-2 empleado no repercuten sustancialmente sobre la misma. No obstante, estos valores de la superficie de  $\text{Cu}^0$  son aproximadamente un 16-22% inferiores a los obtenidos para el catalizador CZA. Según los resultados de  $\text{H}_2$ -TPR y  $\text{H}_2$ -XRD *in-situ*, la menor superficie de  $\text{Cu}^0$  obtenida para los híbridos no puede ser atribuida a una reducción incompleta de las especies de  $\text{CuO}$ , ni a un incremento en el tamaño de partícula de  $\text{Cu}^0$  para los híbridos tras su reducción. A pesar de que por el momento no tenemos una explicación clara que justifique el efecto observado, es probable que se deba a un recubrimiento parcial de la superficie de  $\text{Cu}^0$  por partículas de la zeolita en íntimo contacto.

**Tabla 6.3.** Propiedades de las especies de Cu en el catalizador CZA y los híbridos CZA/ITQ-2.

Muestra	Tamaño partícula <sup>a</sup> (nm)		Superficie de $\text{Cu}^0$ <sup>b</sup> ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{CZA}}$ )
	CuO	$\text{Cu}^0$	
CZA	4.5	6.4	19.3
CZA/ITQ2	n.d. <sup>c</sup>	n.d.	15.9
CZA/ITQ2(A)	4.3	6.1	15.5
CZA/ITQ2(S)	4.2	6.1	15.0
CZA/Si-ITQ2	n.d.	n.d.	15.1
CZA/Si-ITQ2(Al)	n.d.	n.d.	16.1

<sup>a</sup> Tamaño de partícula medio de  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}^0$  determinado por  $\text{H}_2$ -XRD *in situ* a  $T_{\text{ambiente}}$  y tras 2 h a  $245^\circ\text{C}$ , respectivamente.

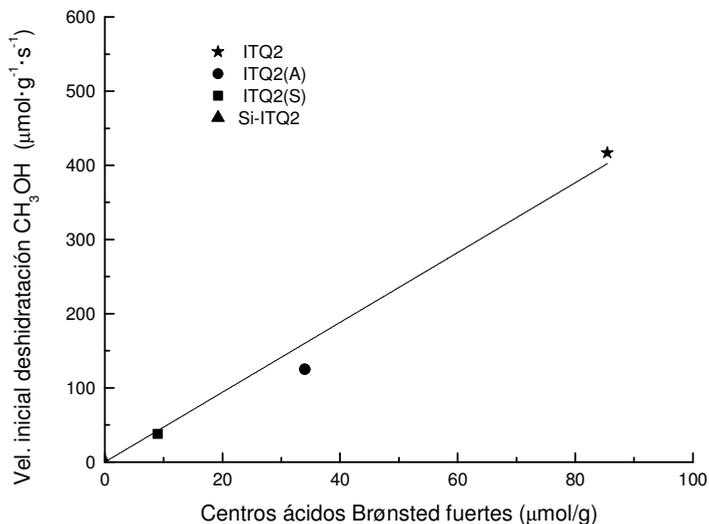
<sup>b</sup> Obtenido a partir de  $\text{N}_2\text{O}$ -RFC de los catalizadores reducidos.

<sup>c</sup> n.d.= no determinado.

### **6.2.3. Resultados catalíticos.**

#### *6.2.3.1. Ensayos de deshidratación de metanol.*

En los experimentos de deshidratación de metanol con las diferentes zeolitas se obtuvo el DME como principal producto de reacción, con una selectividad superior al 99.5 % (base carbono) en todos los casos. La velocidad inicial de deshidratación de metanol (TOS= 0) para las zeolitas que contienen Al (la muestra Si-ITQ2 no mostró actividad alguna) varió en el siguiente orden (las velocidades se dan como  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{s})$  entre paréntesis): ITQ2 (417) > ITQ2(A) (125) > ITQ2(S) (38) > Si-ITQ2(Al) (28). Es destacable que la actividad inicial a la deshidratación de metanol se puede explicar en base a la densidad de centros ácidos Brønsted fuertes (B400), tal y como se muestra en la Figura 6.7, en la que no se ha considerado la zeolita Si-ITQ2(Al) ya que no posee acidez de esta naturaleza. Este hecho está en consistencia con los resultados obtenidos en los capítulos 4 y 5 del presente trabajo de tesis. Sin embargo, resulta destacable que la muestra Si-ITQ2(Al), la cual únicamente posee acidez de naturaleza Lewis (LAS), muestra una ligera actividad a la deshidratación de metanol. Por tanto, es posible inferir que en las condiciones de ensayo, los centros ácidos Lewis fuertes asociados a las especies de Al extrared son capaces de llevar a cabo la deshidratación de metanol a DME. No obstante, teniendo en consideración la elevada densidad de centros ácidos Lewis para la muestra Si-ITQ2(Al) y su relativamente baja actividad catalítica, se infiere que la actividad intrínseca de los LAS es muy inferior a la obtenida para los BAS.



**Figura 6.7.** Velocidad inicial de deshidratación de metanol de las zeolitas frente a la concentración de centros ácidos Brønsted fuertes (determinados mediante IR-piridina tras el empleo de la temperatura de desorción de 400°C).

### 6.2.3.2. Ensayos de síntesis directa de DME.

En los capítulos previos se observó que cuando los catalizadores híbridos CZA/zeolita son preparados por el común método de molienda (ver apartado 2.1.7) se produce una pérdida en la actividad catalítica del componente CZA durante la reacción que se atribuye a interacciones perjudiciales entre los componentes. El objetivo principal de este estudio es adquirir un mayor conocimiento sobre la naturaleza de estas interacciones perjudiciales, y más específicamente, sobre el papel que desempeñan las especies superficiales de Al de la zeolita en la desactivación.

Como este tipo de desactivación tiene lugar sobre el componente de síntesis de metanol CZA de los catalizadores híbridos, para poder lograr el

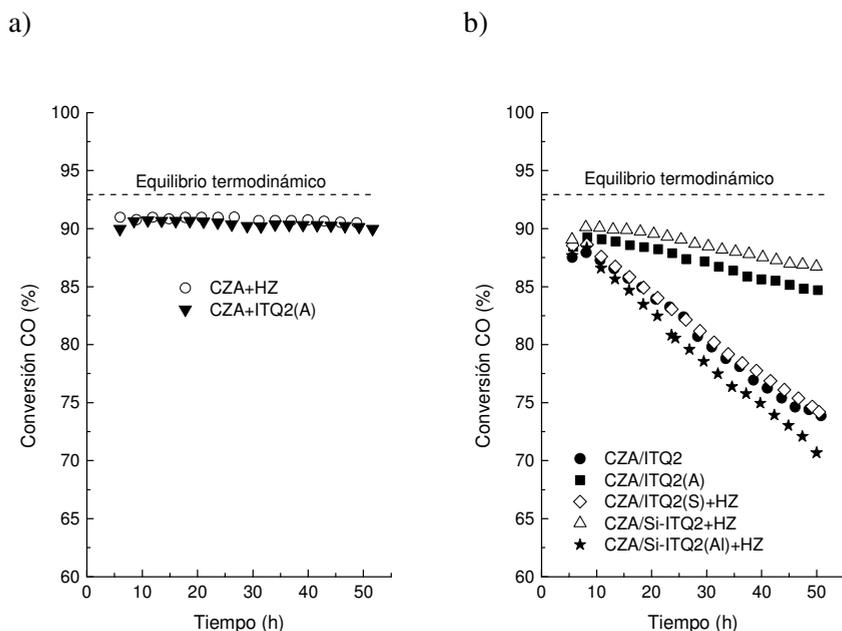
objetivo propuesto para el presente estudio es esencial que los híbridos posean la suficiente acidez para lograr que todo el metanol producido en el medio sea eficientemente deshidratado a DME, dando lugar a unas condiciones en las que la etapa de síntesis de metanol controle el proceso STD. Por este motivo, dada la nula o baja actividad que poseen los materiales Si-ITQ2, Si-ITQ2(Al) e ITQ2(S) para llevar a cabo la deshidratación de metanol (ver apartado 6.2.3.1), los *pellets* de los correspondientes híbridos se mezclaron con *pellets* de la zeolita comercial HZSM-5 (HZ), con el fin de proveer a los catalizadores híbridos de un exceso de centros ácidos. Estos catalizadores se denominan CZA/Si-ITQ2+HZ, CZA/Si-ITQ2(Al)+HZ y CZA/ITQ2(S)+HZ. Con fines comparativos también fue preparado un catalizador híbrido CZA+HZ mezclando físicamente los *pellets* del catalizador CZA y los de la zeolita HZ.

Los catalizadores híbridos fueron evaluados en la síntesis directa de DME a 260°C, 4.0 MPa, empleando un gas de síntesis de composición 66% $H_2$ /30% $CO$ /4% $CO_2$  y durante un tiempo de 50 h. En estas condiciones de reacción, las selectividades obtenidas para todos los ensayos fueron prácticamente las mismas y se mantuvieron constantes durante el tiempo de reacción, siendo de 64% DME, 4% MeOH, 31%  $CO_2$  y 1% de hidrocarburos. Los resultados de las selectividades obtenidas (excluyendo la selectividad a hidrocarburos) son muy similares a los marcados por el equilibrio termodinámico de las reacciones involucradas en el proceso de síntesis directa de DME. Estos resultados confirman que la reacción de síntesis de metanol controla el proceso global, tal y como es de esperar, permitiendo atribuir la pérdida de actividad observada en los experimentos a la desactivación del componente CZA de los híbridos.

Antes de evaluar la actividad catalítica de los híbridos CZA/ITQ-2 preparados por el método de molienda (con la función adicional HZ en los casos mencionados), es necesario comentar los resultados obtenidos para determinados experimentos de control. Específicamente, estos experimentos se han realizado con los catalizadores híbridos CZA+Z5 y CZA+ITQ2(A), los cuales han sido preparados mediante la mezcla física de los *pellets* de ambos componentes en una relación másica CZA:zeolita de 2:1. Mediante el empleo de este método de preparación (denominada tamizado independiente) es posible considerar que la función CZA de los híbridos está aislada de la zeolita, lo contrario a lo que ocurre cuando los híbridos se preparan por el método de molienda, en el que se logra un mayor grado de inter-dispersión entre ambos componentes. La Figura 6.8a claramente revela que cuando los híbridos se preparan mediante el tamizado independiente, la conversión de CO permanece constante durante las 50 h de ensayo y en torno a unos valores similares a los que predice el equilibrio termodinámico del sistema, sea cual sea la zeolita empleada como componente de deshidratación de metanol. Por tanto, es posible concluir que para estos catalizadores, el componente CZA no experimenta una apreciable desactivación.

Por otro lado, cuando los catalizadores híbridos son preparados por la usual molienda de los componentes se obtienen conclusiones opuestas, como muestra la Figura 6.8b. En este caso, los catalizadores experimentan una pérdida gradual en la conversión de CO con el tiempo, la cual varía particularmente dependiendo de la zeolita empleada. Antes de proceder con la discusión de las diferentes tendencias a la desactivación observadas, debe remarcarse que todos los catalizadores exhiben una conversión inicial de CO muy similar (87-90%). Si se tiene en consideración que, como se observó previamente, la función ácida en los

híbridos está en exceso, estos resultados manifiestan que la actividad inicial del componente CZA es equivalente para los diferentes híbridos. Este hecho está en consistencia con los resultados de caracterización, en los que se concluyó que no existen diferencias significativas entre las propiedades de las especies de Cu de los híbridos CZA/ITQ-2 (apartado 6.2.2).



**Figura 6.8.** Evolución de la conversión de CO con el tiempo para los híbridos CZA/ITQ-2 ensayados en la síntesis directa de DME: a) híbridos preparados por tamizado independiente y b) híbridos preparados por molienda. Condiciones de reacción: 260°C, 4.0 MPa, GHSV = 2550 cm<sup>3</sup><sub>syngas</sub>/(g<sub>CZA</sub>·h), gas de síntesis de composición 66H<sub>2</sub>/30CO/4CO<sub>2</sub> (%vol).

Volviendo a los resultados de la Figura 6.8 se observa que la pérdida en la actividad catalítica tras las 50 h de ensayo se incrementa en el siguiente orden (solo se menciona el componente ITQ-2): Si-ITQ2 <

ITQ2(A) << ITQ2(S) ~ ITQ2 < Si-ITQ2(Al). A primera vista se destaca que los híbridos que poseen la zeolita ITQ-2 con un mayor contenido en Si conducen relativamente a catalizadores híbridos más estables.

La desactivación de la función de síntesis de metanol basada en Cu de los catalizadores híbridos empleados en el proceso de síntesis directa de DME (en condiciones en las que la síntesis de metanol gobierna el proceso global) se ha observado en trabajos previos, y se ha atribuido al recubrimiento de los centros activos de Cu por especies carbonosas [1,19], así como a la sinterización de las especies de Cu [4,5,8,20].

Como muestra la Tabla 6.4, la cantidad total de especies carbonosas (determinadas por AE) depositadas en los catalizadores híbridos tras las 50 h de ensayo están comprendidas en el intervalo 2.1-3.2 %peso, no mostrando una clara relación con la desactivación observada para los híbridos. Estos resultados no son sorprendentes si se considera que estas especies carbonosas estarán distribuidas en las dos funciones catalíticas. Para determinar la localización de estas especies carbonosas en estos catalizadores bifuncionales, algunos autores han empleado la técnica de caracterización TPO [1,19]. Según estos autores, la combustión de las especies carbonosas localizadas en la función metálica, activadas por la misma, ocurren a temperaturas inferiores (< 300°C) a la de las especies carbonosas localizadas en la función ácida (~400°C), de naturaleza más deshidrogenada.

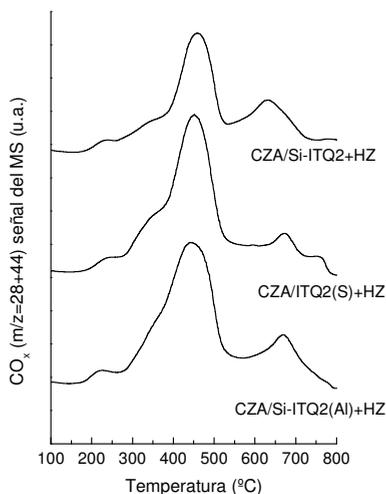
6. Influencia de las especies de Al superficiales de la zeolita en la estabilidad de los híbridos CZA/zeolita.

**Tabla 6.4.** Resultados de caracterización de los catalizadores híbridos CZA/ITQ2 usados.

Catalizador	Contenido de carbono (%p)	Tamaño de cristal de Cu <sup>0</sup> (nm)	Superficie de Cu <sup>0</sup> (m <sup>2</sup> /g <sub>CZA</sub> )
CZA/ITQ2	2.8	8.3	n.d.
CZA/ITQ2(A)	2.1	8.1	n.d.
CZA/ITQ2(S)+HZ	2.6	8.8	n.d.
CZA/Si-ITQ2+HZ	2.5	8.9	12.3
CZA/Si-ITQ2(Al)+HZ	3.2	8.8	12.1

Los perfiles TPO de tres catalizadores híbridos representativos, que presentan diferentes grados de desactivación (CZA/Si-ITQ2+HZ, CZA/ITQ2(S)+HZ y CZA/Si-ITQ2(Al)+HZ) se representan en la Figura 6.9. Todos los catalizadores revelan picos de combustión centrados en 400 y 600°C que son atribuidos a la combustión de especies carbonosas depositadas en la zeolita. En el caso del híbrido que posee el componente Si-ITQ2 carente de acidez, es evidente que la mayoría de especies carbonosas observadas estarán localizadas en la zeolita HZSM-5. Sin embargo, la mayor área observada para los picos de combustión del resto de híbridos, los cuales contienen la misma proporción de zeolita HZ, sugieren que sobre los centros ácidos (principalmente Lewis) de las funciones ácidas ITQ2(S) y Si-ITQ2(Al) también se forman especies carbonosas. No obstante, la observación más relevante para el propósito de este estudio es que la contribución del pico existente a ~260°C es relativamente pequeña y muy similar para los tres catalizadores híbridos. Por tanto, a partir de los resultados obtenidos por TPO se puede concluir que la formación de especies carbonosas sobre la función metálica del

catalizador híbrido no justifica las diferentes tendencias en la desactivación observadas (Figura 6.8).



**Figura 6.9.** Experimentos TPO de los catalizadores híbridos usados CZA/Si-ITQ2+HZ, CZA/ITQ2(S)+HZ y CZA/Si-ITQ2(Al)+HZ.

Por otro lado, en la Tabla 6.4 se muestra que todos los catalizadores experimentan cierta sinterización del Cu<sup>0</sup> tras su ensayo en reacción. De hecho, los catalizadores híbridos usados dan lugar a un tamaño de cristal de Cu<sup>0</sup> comprendido entre 8.1 y 8.9 nm, mientras que los catalizadores reducidos exhibieron tamaños de 6.1- 6.4 nm (Tabla 6.3). En consistencia con estos resultados se observa que la superficie metálica de Cu<sup>0</sup> experimenta una reducción desde 15-16 a 12 m<sup>2</sup>/g<sub>CZA</sub> tras el ensayo catalítico. Aunque es razonable atribuir parte de la desactivación observada para los híbridos a la sinterización de las especies de Cu<sup>0</sup>, los valores similares del tamaño de partícula de Cu<sup>0</sup> y la superficie metálica de Cu<sup>0</sup> para los diferentes híbridos usados indican claramente que existe otro mecanismo responsable de la desactivación.

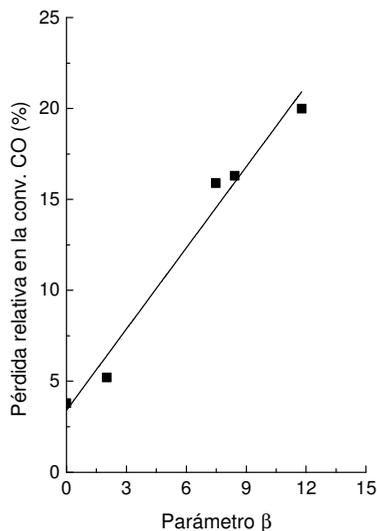
Considerando la discusión anterior, resulta razonable asignar la desactivación del componente CZA de los híbridos preparados por molienda a interacciones perjudiciales entre el componente de síntesis de metanol y la zeolita. Además, el hecho de que esta desactivación no se observe para los híbridos preparados por la mezcla física de los *pellets* de ambos componentes, es posible asumir que estas interacciones tendrán lugar en la superficie de contacto entre el componente CZA y la zeolita. Dado que el catalizador CZA es común para todos los híbridos estudiados, es de esperar que la superficie de contacto se incremente con la superficie externa de la zeolita. Además, las diferentes tendencias a la desactivación mostradas en la Figura 6.8 permiten afirmar que la desactivación del componente CZA también se ve afectada por la naturaleza de las especies de Al presentes en la superficie de la zeolita, y no sólo por la  $S_{\text{ext}}$ .

Con el fin de adquirir una mayor comprensión entre la desactivación observada para los híbridos, calculada como el % de pérdida en la conversión de CO tras las 50 h de ensayo, y los diferentes parámetros de la zeolita (considerados colectivamente o individualmente), se realizaron diferentes tipos de correlaciones. Así, la mejor correlación se obtuvo considerando la superficie externa de la zeolita y la concentración superficial de especies de Al extrared (sin tener en cuenta las especies tetracoordinadas de Al extrared de la muestra Si-ITQ2(Al)). Estos parámetros pueden agruparse en un único parámetro  $\beta$  definido arbitrariamente como:

$$\beta = S_{\text{ext}} \cdot [\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})]_{\text{sup}} \cdot \% \text{EFAL}/100$$

siendo  $S_{\text{ext}}$  la superficie externa de la zeolita,  $[\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})]_{\text{sup}}$  la concentración relativa de especies de Al determinada a partir de la relación atómica Si/Al (XPS), y %EFAL el porcentaje en especies de Al

extrared ( $Al^V + Al^{VI}$ ) determinado a partir de los correspondientes espectros  $^{27}Al$  MAS NMR. Como revela la Figura 6.10, al representar el parámetro  $\beta$  frente al grado de desactivación se obtiene una buena correlación lineal con un índice  $R^2 = 0.98$ .



**Figura 6.10.** Correlación entre la pérdida relativa en la conversión de CO y el parámetro  $\beta$ .

Por otro lado, resulta interesante destacar que se obtiene una correlación mucho menos satisfactoria cuando se consideran todas las especies de Al existentes en las zeolitas ( $R^2 = 0.69$ ), es decir, eliminando el término  $\%EFAL/100$  de la ecuación que define al parámetro  $\beta$ .

De los resultados obtenidos se infiere que la desactivación observada para los híbridos preparados por molienda está claramente asociada a la presencia de especies de EFAL ( $Al^V + Al^{VI}$ ) en íntimo contacto con el catalizador CZA, es decir, en la interfase CZA-zeolita. Aunque por el momento no es posible explicar inequívocamente el

mecanismo por el cual ocurre la desactivación del componente CZA, se puede especular que este podría estar fundamentado en una migración de las especies de Al extrared desde la superficie de la zeolita, las cuales están débilmente enlazadas a la zeolita, hasta el componente CZA en una atmósfera rica en H<sub>2</sub>O (el H<sub>2</sub>O se produce en las reacciones de deshidratación de metanol y en la síntesis de metanol a partir del CO<sub>2</sub>). Dicho de otra forma, mediante un mecanismo de difusión superficial de las especies EFAL en presencia de H<sub>2</sub>O. Estas especies de Al extrared interaccionarían con los centros activos del componente de síntesis de metanol CZA afectando a su actividad catalítica. Sin embargo, cabe remarcar que según los resultados de caracterización de los catalizadores híbridos usados, este tipo de interacción ocurriría sin afectar a la dispersión ni a la superficie de Cu<sup>0</sup>.

Actualmente, no existe un consenso respecto a la naturaleza de los centros activos a la síntesis de metanol. De hecho, mientras algunos autores proponen que los centros activos son las especies de Cu<sup>0</sup> [21,22,23], otros no han encontrado ningún tipo de correlación entre la actividad y la superficie de Cu<sup>0</sup> [24,25]. En esta línea, ha sido revelado por estudios previos que las especies Zn localizadas en la interfase CuO-ZnO<sub>x</sub> son cruciales a la hora de promover el Cu<sup>0</sup> para dar lugar a los centros activos [26,27,28]. Considerando lo expuesto anteriormente, es posible que las especies de Al extrared que migren desde la zeolita alteren electrónicamente la interacción Cu-ZnO<sub>x</sub>, y consecuentemente, la actividad de los centros activos a la síntesis de metanol. No obstante, el hecho de que el catalizador híbrido CZA, que posee la zeolita que carece de Al Si-ITQ2 ( $\beta=0$ ), también experimente una ligera desactivación (3.8%, Figura 6.8) indica que otros factores, además de las especies EFAL

propuestas, contribuirían a la desactivación, aunque de forma menos acusada.

### 6.3. Conclusiones.

En este capítulo se han preparado una serie de zeolitas deslaminadas ITQ-2 mediante el empleo de diferentes tratamientos con objeto de variar la naturaleza y densidad de las especies de Al presentes en las mismas, pudiendo de este modo evaluar su impacto en la estabilidad de los híbridos CZA/zeolita empleados en el proceso STD. Específicamente, las zeolitas ITQ2(A) e ITQ2(S) han sido obtenidas mediante el tratamiento con HCl y *steaming* de la zeolita original ITQ2 de relación atómica Si/Al= 12, respectivamente. Por otro lado, la muestra Si-ITQ2(Al) (Si/Al= 12) se obtuvo mediante la impregnación acuosa con  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  de una muestra ITQ-2 pura sílice (Si-ITQ2).

El tratamiento de *steaming* incrementa la proporción de especies de Al extrared penta- ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ) y hexacoordinado ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) manteniendo la relación Si/Al del *bulk*. Además, reduce la densidad de BAS e incrementa la de LAS. Por otra parte, el tratamiento ácido se muestra efectivo a la retirada preferencial de especies de Al extrared del material ( $\text{Al}^{\text{V}}$  y  $\text{Al}^{\text{VI}}$ ), aumentando consecuentemente la relación atómica Si/Al (de 12 a 26). Como resultado, la densidad de BAS y LAS disminuye pronunciadamente. Por último, la zeolita preparada por impregnación Si-ITQ2(Al) exhibe especies de Al en coordinación tetraédrica ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) que son atribuidas a especies de Al extrared en entidades Si-O-Al superficiales. Esta zeolita manifiesta únicamente LAS según la técnica FTIR-piridina.

La actividad inicial de las zeolitas en los ensayos de deshidratación realizados, a la temperatura a la cual se llevan a cabo los ensayos de

síntesis directa de DME (260 °C), es gobernada por los BAS de mayor fortaleza. No obstante, los LAS asociados a las especies de Al extrared también contribuyen a la deshidratación de metanol, aunque su actividad intrínseca es muy inferior.

Cuando los catalizadores híbridos CZA/ITQ-2, preparados por la molienda de ambos componentes (relación másica CZA:zeolita de 2:1), se ensayan en la síntesis directa de DME en unas condiciones en las que la etapa de síntesis de metanol gobierna el proceso global, estos exhiben una pérdida gradual en la conversión de CO con el tiempo que se atribuye a la desactivación del componente CZA. Sin embargo, los híbridos manifiestan diferentes grados de desactivación dependiendo de las propiedades de la zeolita ITQ-2 empleada. La caracterización de los catalizadores antes y después de su ensayo manifiesta que las diferentes tendencias a la desactivación no puede ser atribuida a la deposición de especies carbonosas sobre el componente CZA, ni a la sinterización de las especies de Cu<sup>0</sup>. Éstas se asignan a un modo de desactivación basado en interacciones perjudiciales entre el componente CZA y la zeolita. De hecho, es destacable que la desactivación de los híbridos muestra una clara correlación lineal con el parámetro  $\beta$ , el cual se define arbitrariamente como  $\beta = S_{\text{ext}} \cdot [\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al})]_{\text{sup}} \cdot \% \text{EFAL}/100$ . Según la correlación obtenida, las especies de Al extrared (Al<sup>V</sup> y Al<sup>VI</sup>) localizadas en la superficie externa de la zeolita gobiernan la desactivación de los híbridos CZA/ITQ-2. La naturaleza de esta desactivación podría ser explicada en base a una migración de especies de Al extrared desde la zeolita hasta los centros activos del componente CZA en condiciones de reacción, mediante un mecanismo de difusión superficial en presencia de H<sub>2</sub>O.

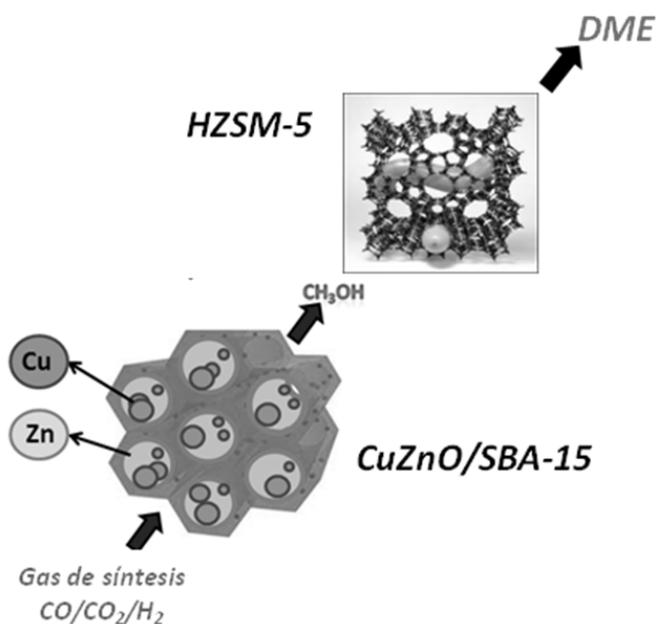
## 6.4. Referencias.

---

- 1 A.T. Aguayo, J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, J. Bilbao, *Catal. Today* 106 (2005) 265.
- 2 J. Ereña, I. sierra, M. Olazar, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2238.
- 3 K.S. Yoo, J.-H. Kim, M.-J. Park, S.-J. Kim, O.-S. Joo, K.-D. Jung, *Appl. Catal. A* 330 (2007) 57.
- 4 Y. Luan, H. Xu, C. Yu, W. Li, S. Hou, *Catal. Lett.* 125 (2008) 271.
- 5 Y. Luan, H. Xu, C. Yu, W. Li, S. Hou, *Catal. Lett.* 115 (2007) 23.
- 6 X.D. Peng, B.A. Toseland, R.P. Underwood, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 111 (1997) 175.
- 7 F.S.R. Barbosa, V.S.O. Ruiz, J.L.F. Monteiro, R.R. Avilez, L.E.P. Borges, L.G. Appel, *Catal. Lett.* 126 (2008) 173.
- 8 R. Montesano, D. Chadwick, *Catal. Commun.* 29 (2012) 137.
- 9 A. Martínez, E. Peris, G. Sastre, *Catal. Today* 107-108 (2005) 676.
- 10 A. Martínez, S. Valencia, R. Murciano, H.S. Cerqueira, A.F. Costa, E.F. S.-Aguiar, *Appl. Catal. A* 346 (2008) 117.
- 11 P. Frontera, F. Testa, R. Aiello, S. Candamano, J.B. Nagy, *Microp. Mesop. Mater.* 106 (2007) 107.
- 12 S.L. Lawton, A.S. Fung, G.J. Kennedy, L.B. Alemany, C.D. Chang, G.H. Hatzikos, D.N. Lissy, M.K. Rubin, H.K.C. Timken, S. Steuernagel, D.E. Woessner, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3788.
- 13 W. Kolodziejski, C. Zicovich-Wilson, C. Corell, J. Perez-Pariente, A. Corma, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7002.
- 14 M. Hunger, S. Ernst, J. Weitkamp, *Zeolites* 15 (1995) 188.
- 15 D. Ma, F. Deng, R. Fu, X. Han, X. Bao, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1770.
- 16 H.J. Kim, H.C. Lee, J.S. Lee, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1579.
- 17 E.W. Hagaman, J. Jiao, B. Chen, Z. Ma, H. Yin, S. Dai, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 37 (2010) 82.
- 18 L. Yingcai, J. Mingyang, S. Yaojun, W. Tailiu, W. Liping, F. Lun, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 1647.

- 19 J. Ereña, I. Sierra, M. Olazar, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2238.
- 20 D. Wang, Y. Han, Y. Tan, N. Tsubaki, *Fuel Process. Technol.* 90(3) (2009) 446.
- 21 W.X. Pan, R. Cao, D.L. Roberts, G.L. Griffin, *J. Catal.* 114 (1988) 440.
- 22 G.C. Chinchén, K.C. Waugh, D.A. Whan, *Appl. Catal.* 25 (1986) 101.
- 23 P.B. Rasmussen, P.M. Holmblad, T. Askgaard, C.V. Ovesen, P. Stoltze, J.K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Catal. Lett.* 26 (1994) 373.
- 24 Q. Sun, Y.-L. Zhang, H.-Y. Chen, J.-F. Deng, D. Wu, S.-Y. Chen, *J. Catal.* 167 (1997) 92.
- 25 Y. Ma, Q. Sun, D. Wu, W.-H. Fan, J.-F. Deng, *Appl. Catal. A* 177 (1999) 177.
- 26 M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühl, M. Häckecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R.W. Fischer, J.K. Nørskov, R.Schlögl, *Science* 336 (2012) 893.
- 27 J. Nakamura, I. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai, T. Watanabe, N. Saito, T. Fujitani, *J. Catal.* 160 (1996) 65.
- 28 J.-D. Grunwaldt, A.M. Molenbroek, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, B.S. Clausen, *J. Catal.* 194 (2000) 452.

# 7. NUEVOS SISTEMAS CATALÍTICOS AVANZADOS PARA LA SÍNTESIS DIRECTA DE DME



## **7.1. Introducción.**

Como se ha observado en los capítulos previos, el principal problema que exhiben los catalizadores híbridos al ser empleados en el proceso de síntesis directa de DME (STD) reside en su baja estabilidad. Entre los modos de desactivación que los catalizadores manifiestan cuando se preparan por la típica molienda de los componentes, y se ensayan en condiciones en las cuales la síntesis de metanol gobierna el proceso global (condiciones en las que el proceso STD es más eficiente), se destaca la sinterización de las especies de Cu y las interacciones perjudiciales producidas por el contacto íntimo entre los componentes. Por tanto, es obvio que se requieren nuevos sistemas catalíticos avanzados que logren paliar estos modos de desactivación conduciendo a catalizadores híbridos más estables.

En la literatura se ha publicado recientemente que el confinamiento de nanopartículas (NPs) metálicas o en forma de óxidos en los canales de matrices silíceas mesoporosas ordenadas (OMS) se han mostrado como una buena estrategia para llevar a cabo estudios fundamentales [1,2,3,4,5]. Además, estos catalizadores basados en el confinamiento de nanopartículas (NPs) metálicas (o en forma de óxidos) en el interior de matrices OMS han dado lugar a una nueva generación de catalizadores que exhiben sorprendentes actividades catalíticas [6,7,8]. Entre los motivos por los cuales esta estrategia de preparación de los catalizadores resulta tan exitosa se puede destacar el elevado control del tamaño de las nanopartículas metálicas, así como la reducción en la desactivación por sinterización de las especies activas debido al efecto confinamiento en la matriz.

Es conocido que en la reacción de síntesis de metanol, la promoción de Cu por  $ZnO_x$  es esencial para dar lugar a catalizadores activos. A pesar de que en la literatura no existe un consenso respecto a qué tipo de centros son los responsables de llevar a cabo la síntesis de metanol, muchos autores proponen que el empleo de condiciones de reducción severas localiza los centros activos en la interfase Cu- $ZnO_x$  [9,10,11,12,13,14]. Por tanto, es razonable pensar que el uso de metodologías de preparación que permitan controlar a nivel molecular la interfase Cu- $ZnO_x$ , también permitirán maximizar el número de centros activos a la formación de metanol, y consecuentemente, la actividad catalítica. *A priori*, esto podría ser logrado mediante el confinamiento de especies de Cu y  $ZnO_x$  en el interior de materiales mesoporosos estructurados, en los cuales habrá una mayor superficie de contacto entre ambas fases. Basándose en esta idea, Becker y col. [15] prepararon catalizadores Cu/ $ZnO$ /MCM48 que exhibieron una actividad a la síntesis de metanol (en base a la superficie metálica de Cu) comparable a la obtenida mediante el empleo del sistema ternario Cu/ $ZnO$ / $Al_2O_3$ , representativo de los catalizadores industriales. Por otro lado, además de potenciar la actividad catalítica, el hecho de confinar la función de síntesis de metanol Cu/ $ZnO$  en una matriz OMS podría reducir la sinterización del Cu en condiciones de reacción, como se ha reportado para otros sistemas catalíticos [4], así como aislar a la función de síntesis de metanol del contacto directo con otras funciones catalíticas. Por tanto, este sistema catalítico podría resultar de gran interés a la hora de constituir un nuevo sistema de catalizadores híbridos activos y estables en el proceso de síntesis directa de DME.

Es bien conocido que mediante los métodos comunes de impregnación no es posible lograr un confinamiento efectivo de las especies de Cu y  $ZnO_x$  en el interior de matrices mesoporosas

estructuradas, particularmente en los casos en los que se emplean elevadas cargas metálicas con el fin de obtener mayores actividades de síntesis de metanol. Por ejemplo, Gies y col. [16] tan sólo lograron incorporar hasta un 9 % en peso de carga metálica (Cu+Zn) sobre la matriz silícea MCM-48 mediante sucesivas impregnaciones de los respectivos acetatos metálicos. Sin embargo, mediante el empleo de métodos de incorporación de los metales más complejos, como la deposición química con vapor [15], o la termólisis de un líquido  $Zn_4O_4$  heterocubano de tipo organometálico [3,5], se ha logrado encapsular efectivamente cargas metálicas comprendidas en el rango de un 15-25 % en peso de las fases de Cu y Zn sobre matrices OMS.

Recientemente, Guo y col. [17] han publicado un simple método mediante el cual es posible introducir hasta un 60 % en peso de Cu en el soporte silíceo SBA-15, al que llamaron *ammonia-driving deposition-precipitation method* (ADP). Los catalizadores preparados por este método exhibieron una notable actividad a la hidrogenación selectiva de dimetil oxalato (DMO) a etilen glicol (EG). No obstante, cabe notar que este método se puede considerar como una variante de un método reportado con anterioridad conocido como *ammonia-evaporation method* [18], empleado en la preparación de catalizadores Cu/SiO<sub>2</sub> y mediante el cual se logra una elevada dispersión del Cu que conduce a elevados rendimientos en la reacción de DMO a EG.

Teniendo en consideración la simplicidad de la incorporación de elevadas cargas metálicas mediante el método ADP, en este capítulo se empleará esta metodología para confinar simultáneamente cargas metálicas de especies de Cu y Zn (Cu+Zn= 35 %p) en diferentes relaciones, en los canales de la matriz silícea mesoestructurada SBA-15. En la literatura al respecto no existen precedentes de la incorporación

simultánea de los precursores de Cu y Zn en el interior de los canales de la SBA-15 mediante esta metodología. Posteriormente, los catalizadores resultantes (CuZn/SBA-15) serán caracterizados y ensayados en la reacción de síntesis de metanol con objeto de obtener un catalizador de relación Cu/Zn óptima. Finalmente, este nuevo sistema catalítico CuZn/SBA-15 optimizado para la síntesis de metanol será evaluado constituyendo los catalizadores híbridos empleados en el proceso de síntesis directa de DME.

## **7.2. Resultados y discusión.**

### **7.2.1. Caracterización de los materiales.**

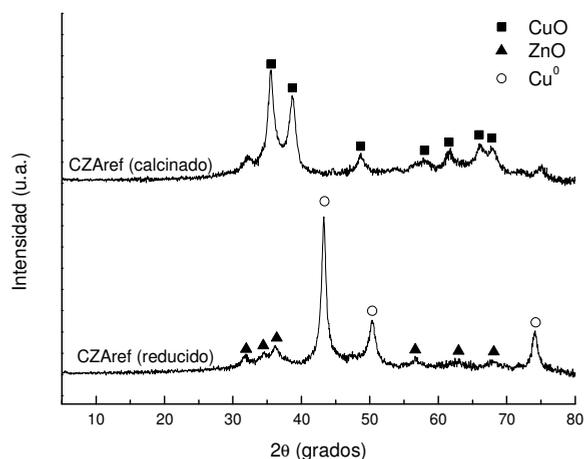
#### *7.2.1.1. Componente de síntesis de metanol de referencia CZAref.*

La relación atómica Cu/Zn/Al obtenida para el precursor calcinado del catalizador CZAref mediante ICP-OES es de 57/29/14, valores que se corresponden con los esperados según la concentración molar de la solución de nitratos precursora (Cu/Zn/Al = 55/30/15), lo que indica que todos los metales se incorporaron en el precipitado en la misma proporción.

La caracterización por adsorción de N<sub>2</sub> reveló que el área BET del catalizador CZAref es de 43 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, mientras que la técnica N<sub>2</sub>O-RFC condujo a una superficie metálica de Cu<sup>0</sup> de 12.3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, lo que está en consistencia con los valores reportados para catalizadores sintetizados empleando la misma metodología de preparación [19].

En la Figura 7.1 se representa el patrón de difracción de rayos X del precursor CZAref calcinado y del catalizador CZAref tras someterlo al procedimiento de reducción previo a la catálisis (245°C en flujo 5 %vol

H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>). Respecto al precursor calcinado se pueden observar las reflexiones características de la fase CuO (JCPDS 80-1268). Resulta remarcable que estas difracciones son amplias y solapadas, tal y como cabe esperar para este tipo de catalizadores basados en el sistema ternario CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19,20]. Por otro lado, cabe notar que empleando el algoritmo de Scherrer sobre la reflexión 2θ= 38.8 se obtiene una tamaño de cristal para la fase CuO de 8.3 nm.



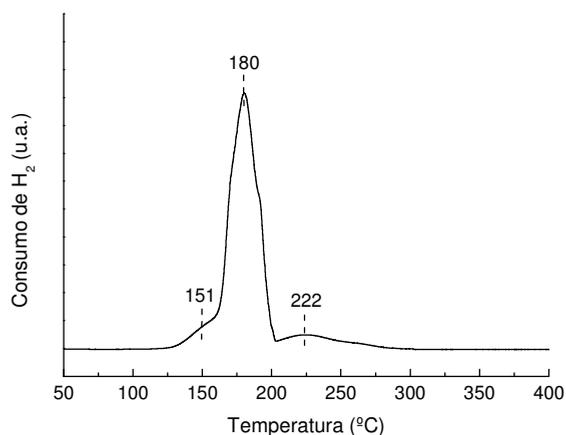
**Figura 7.1.** Difractogramas de rayos X del precursor CZAref calcinado y del catalizador CZAref reducido.

En el difractograma de rayos X de la muestra CZAref reducida se evidencia la clara presencia de la fase Cu<sup>0</sup> (JCPDS= 04-0836), no siendo observadas las difracciones correspondientes a la fase Cu<sub>2</sub>O o CuO, lo que permite afirmar que las especies de CuO del catalizador CZAref son reducidas a Cu<sup>0</sup> en su totalidad. No obstante, sí que se manifiestan difracciones amplias y poco intensas atribuidas a la fase ZnO (JCPDS 36-1451), las cuales son solapadas por la fase CuO en el catalizador CZAref calcinado. El cálculo del tamaño de cristal medio de Cu<sup>0</sup> mediante

el algoritmo de Scherrer a partir de la difracción  $2\theta = 43.3$  conduce a un valor de 12.4 nm, lo que indica cierta sinterización de las especies de CuO durante la etapa de reducción.

Finalmente, el perfil H<sub>2</sub>-TPR del precursor calcinado CZAref se muestra en la Figura 7.2. En ésta se observa un pico principal de reducción ( $T_{\max}$ ) a la temperatura de 180°C, junto con dos pequeños hombros a las temperaturas de 151 y 222°C. Estos consumos de H<sub>2</sub> son asignados a la estequiometría de reducción de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>0</sup> [19,20], en consistencia con el consumo de H<sub>2</sub> obtenido. Por tanto, en vista del perfil H<sub>2</sub>-TPR obtenido para el catalizador CZAref, es de esperar que con el empleo de una reducción del precursor oxidado CZAref a la temperatura de 245°C durante un tiempo de 10 h (5 %vol H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), procedimiento de reducción llevado a cabo previamente a la catálisis, todas las especies de CuO sean completamente reducidas a Cu<sup>0</sup>, en acuerdo con los resultados obtenidos por XRD (Figura 7.1).

En conclusión, las propiedades físico-químicas del precursor CZAref obtenidas mediante las diferentes técnicas de caracterización indican que este ha sido sintetizado satisfactoriamente, pudiendo ser *a priori* considerado como un referente de catalizadores basados en el sistema ternario Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleados en el proceso de síntesis de metanol, a la espera de los resultados que muestre su ensayo catalítico.



**Figura 7.2.** Perfil  $H_2$ -TPR del catalizador CZAref calcinado.

### 7.2.1.2. Composición química y propiedades texturales de los catalizadores CuZn/SBA-15.

La Tabla 7.1 recoge la composición química de los materiales CuZn $x$ /S15 de diferentes relaciones másicas Cu/Zn, incluyendo también la muestra libre de Zn, Cu/S15, y la muestra preparada por impregnación a volumen de poro CuZn2/S15-im. Tal y como se puede ver en ésta, la carga metálica total (Cu+Zn) y la relación Cu/Zn que poseen los materiales están en acuerdo con los valores nominales (carga metálica nominal 35 %p y relaciones másicas Cu/Zn= 0.5, 1, 2, 4, 6).

En la Figura 7.3 se representan las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  del soporte original SBA-15 (S15) y de las muestras CuZn/SBA-15. Aquí se observa que el soporte S15 exhibe una isoterma de tipo IV con un lazo de histéresis H1 según la clasificación de la IUPAC [21], lo que sugiere la presencia de canales cilíndricos unidireccionales y ordenados. Por otro lado, la elevada superficie BET ( $937 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) y el elevado volumen de poro ( $1.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) para este soporte virgen, son

indicativos de una estructura porosa muy ordenada, tal y como se confirma en la imagen mostrada en la Figura 7.4 obtenida mediante microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM). También cabe añadir que el diámetro de poro medio para la muestra S15 calculado a partir de la rama de adsorción de la isoterma es de 7.1 nm.

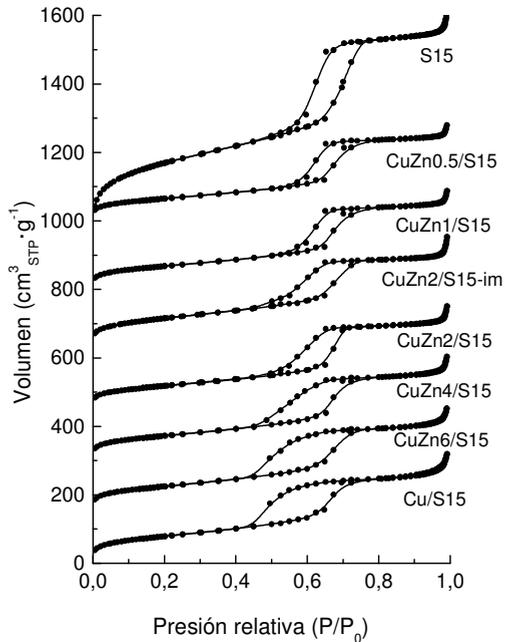
**Tabla 7.1.** Composición química y propiedades texturales de los catalizadores CuZn/SBA-15 y los de referencia (Cu/S15 y CuZn2/S15-im).

Muestra	ICP-OES				Fisisorción de N <sub>2</sub>		
	Cu (%p)	Zn (%p)	Cu+Zn (%p)	Cu/Zn	BET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>meso</sub> <sup>a</sup> (ml/g)	Bloqueo MP <sup>b</sup> (%)
S15	-	-	-	-	937	1.04	-
CuZn0.5/S15	12.9	25.0	37.9	0.52	237	0.43	22
CuZn1/S15	18.9	19.1	38.0	0.99	245	0.45	20
CuZn2/S15	24.4	12.5	36.9	1.95	245	0.42	25
CuZn4/S15	28.2	7.0	35.2	4.03	262	0.47	19
CuZn6/S15	31.4	5.1	36.5	6.16	270	0.47	18
Cu/S15	37.3	0.0	37.3	-	285	0.49	13
CuZn2/S15-im	24.7	11.9	36.6	2.08	323	0.46	18

<sup>a</sup> Volumen de mesoporo.

<sup>b</sup> Porcentaje de mesoporos bloqueados teniendo en cuenta el efecto de dilución causado por las fases metálicas soportadas (CuO+ZnO) y asumiendo la preservación de la estructura de la SBA-15 después de la impregnación y calcinación.

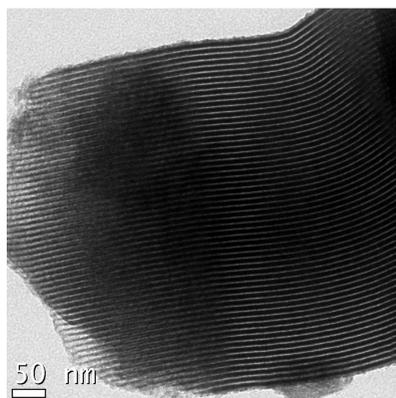
En la Figura 7.3 se observa que tras incorporar los precursores de Cu y Zn mediante el método ADP o impregnación a volumen de poro y calcinar, el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido por las muestras se reduce notablemente. No obstante, las muestras cargadas con metales todavía exhiben las isotermas de tipo IV características del soporte SBA-15.



**Figura 7.3.** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  para el soporte silíceo SBA-15 (S15) y los catalizadores CuZn/SBA-15. Las isotermas han sido desplazadas 150 (CuZn6/S15), 300 (CuZn4/S15), 450 (CuZn2/S15), 625 (CuZn2/S15-im), 800 CuZn1/S15, 1000 (CuZn0.5/S15), y 900 (S15)  $cm^3 \cdot g^{-1}$ .

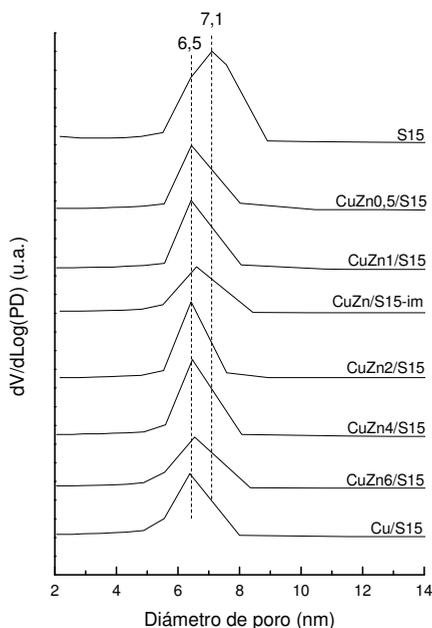
Por otra parte, es destacable que para aquellas muestras que poseen una relación Cu/Zn superior a 2 (o para las muestras que poseen un contenido en Cu superior a un 25 %p) se percibe un cambio en el lazo de histéresis de H1 a H2 [21]. El lazo de histéresis H2 generalmente se ha atribuido a la formación de poros bloqueados localmente o en forma de cuello de botella (*ink-bottle*) [22], mientras que otros autores asignan este tipo de lazo de histéresis al desorden impuesto por un gran número de pequeñas variaciones en el tamaño o forma de los poros [23,24,25]. Aunque no tenemos una explicación clara para justificar los resultados

observados, éstos podrían estar relacionados con la formación de NPs de CuO en el interior y exterior de los poros del soporte SBA-15, ya que así ocurre en el caso de las muestras que exhiben este cambio en el lazo de histéresis de H1 a H2, tal y como será mostrado en base a otras técnicas de caracterización. Además, el hecho de que las muestras que contienen una elevada carga de Zn (bajas relaciones másicas Cu/Zn) preserven el lazo de histéresis H1 original, sugieren que a diferencia del Cu, las especies de  $ZnO_x$  se distribuyen homogéneamente en las paredes de los poros de la SBA-15. De hecho, en la literatura ha sido reportado que el Zn interacciona fuertemente con las matrices silíceas evitando la formación de cristales de ZnO, constituyendo una capa superficial de silicato de Zn bidimensional desordenado [26].



**Figura 7.4.** Imagen HR-TEM representativa del soporte silíceo SBA-15 evidenciando su estructura porosa ordenada.

La distribución de diámetro de poro del soporte SBA-15 original y de las muestras CuZn/SBA-15 se representan en la Figura 7.5. En ésta se observa que al incorporar las cargas metálicas se produce una reducción en el diámetro de poro medio desde 7.1 a 6.5 nm, lo que sugiere que los precursores metálicos oxídicos se localizan en el interior de los canales.



**Figura 7.5.** Distribución de diámetro de poro del soporte SBA-15 y del los catalizadores CuZn/SBA-15.

La Tabla 1 revela que las muestras que contienen las fases metálicas Cu y Zn exhiben una reducción significativa del área BET del 65-75%, y en el volumen de mesoporo del 53-60%, respecto a la matriz SBA-15 original. La disminución relativa de ambos parámetros texturales es superior a la que cabe esperar por el simple efecto de dilución generado por las fases metálicas soportadas (aprox. un 45% cuando se asume un contenido metálico total de un 35 %p como óxidos). Este hecho sugiere un bloqueo parcial de los poros del soporte causado por las cargas metálicas soportadas. El porcentaje de mesoporos bloqueados, estimado a partir de la disminución relativa en el volumen de mesoporo y aplicando la corrección debida al efecto de dilución se recoge en la Tabla 7.1. Aquí

se destaca que para la serie de catalizadores  $\text{CuZn}_x/\text{S15}$ , el valor aumenta desde un 22% hasta un 25% con el incremento en la relación másica  $\text{Cu}/\text{Zn}$  desde un 0.5 a un 2, posteriormente disminuyendo hasta un 18% con el consiguiente aumento en la relación  $\text{Cu}/\text{Zn}$ . Resulta remarcable que la muestra preparada por impregnación a volumen de poro ( $\text{CuZn}_2/\text{S15-im}$ ) da lugar a un bloqueo de mesoporo del 18%, el cual es por contrapartida inferior al obtenido para la muestra equivalente preparada por el método ADP ( $\text{CuZn}_2/\text{S15}$ ). Además, la muestra libre de Zn ( $\text{Cu}/\text{S15}$ ) es la que conduce al menor bloqueo de volumen de mesoporo (13%). Estos resultados indican que para cargas metálicas soportadas equivalentes, el método ADP da lugar a un confinamiento más eficiente (más NPS de  $\text{CuO}$  confinadas). Por otro lado, el confinamiento de NPs de  $\text{CuO}$  al emplear el método ADP resulta ser menos efectivo con relaciones másicas de  $\text{Cu}/\text{Zn}$  superiores a 2, para los cuales se observa una menor proporción de poros bloqueados.

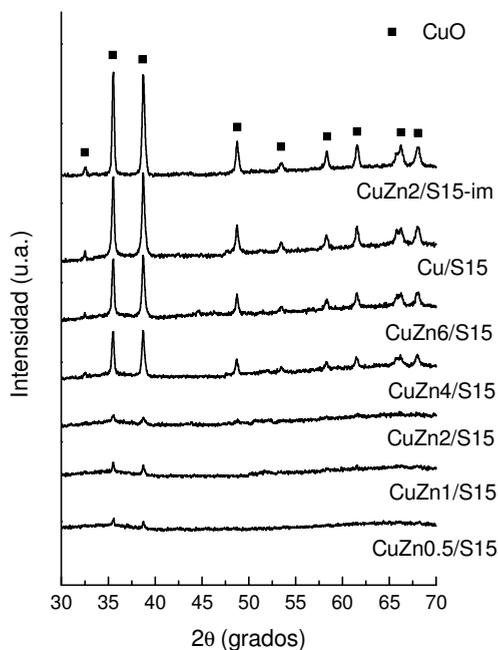
### *7.2.1.3. Propiedades de las fases metálicas de los catalizadores $\text{CuZn}/\text{SBA-15}$ calcinados y reducidos con $\text{H}_2$ .*

La Tabla 7.2 resume las principales propiedades de las nanopartículas de  $\text{Cu}$  en las muestras  $\text{CuZn}/\text{SBA-15}$  calcinadas y reducidas, las cuales han sido obtenidas a partir de las técnicas de caracterización XRD,  $\text{N}_2\text{O-RFC}$  y  $\text{H}_2\text{-TPR}$ . Los catalizadores de referencia  $\text{Cu}/\text{S15}$ ,  $\text{CuZn}_2/\text{S15-im}$  y  $\text{CZA}$  también han sido incluidos con fines comparativos.

Los patrones de difracción de rayos X a elevados ángulos de las muestras  $\text{CuZn}/\text{SBA-15}$  calcinadas se representan en la Figura 7.6. En este rango de  $2\theta$  se observan únicamente las difracciones correspondientes a la fase cristalina de  $\text{CuO}$  para todas las muestras. La ausencia de

difracciones pertenecientes al ZnO, incluso al emplear elevadas cargas del mismo (25 %p para CuZn0.5/S15), sugiere que las especies de Zn podrían encontrarse muy dispersas en la matriz silícea. Este hecho sería consistente con observaciones previas en las cuales se concluye que las especies de Zn interaccionan fuertemente con superficies silíceas evitando la formación de cristales de ZnO [16,26]. Por tanto, aunque la naturaleza de las interacciones Zn-sílice son todavía un tema de discrepancia, es probable que las especies de Zn se encuentren bien distribuidas en los poros de la SBA-15 constituyendo una monocapa bidimensional de silicato de Zn amorfo, como se notó con anterioridad.

Volviendo a las especies de CuO observadas mediante XRD, es evidente para la serie de muestras preparadas por el método ADP (CuZn<sub>x</sub>/S15 y Cu/S15) que la intensidad de las difracciones aumenta con la carga de Cu (Figura 7.6). De este modo, las muestras con un contenido en Cu comprendido entre un 13 y un 24 %p (relaciones másicas Cu/Zn entre 0.5 y 2) exhiben difracciones de la fase CuO apenas visibles, indicando que la mayoría de las NPS de CuO deben estar constituidas por cristales con un tamaño inferior al límite de detección de la técnica XRD (<1-3 nm). Por el contrario, las muestras CuZn4/S15 y CuZn6/S15 conducen a la formación de grandes cristales de CuO, de un tamaño comprendido entre 61 y 66 nm (Tabla 7.2). Para la muestra en ausencia de Zn (Cu/S15), la cual posee la mayor carga metálica de Cu (37.3 %p), se obtiene un tamaño de cristal de CuO incluso superior (70 nm). Por otro lado, resulta destacable que la muestra preparada por impregnación a volumen de poro, CuZn2/S15-im, conduce a cristales de CuO de 63 nm, a diferencia de lo observado para la muestra equivalente preparada por el método ADP (CuZn2/S15).



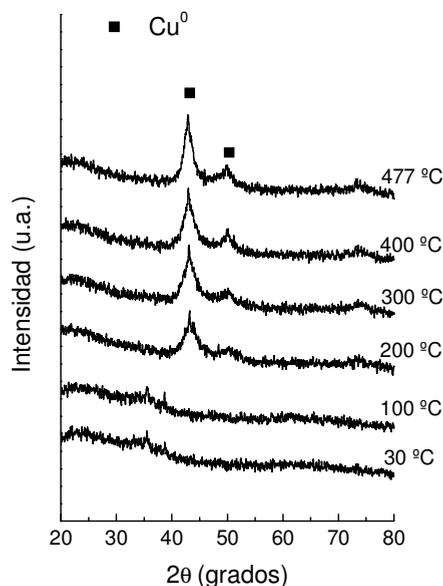
**Figura 7.6.** Difractogramas de XRD para las muestras CuZn/SBA-15 calcinadas.

En vista a los resultados es razonable pensar que los cristales de CuO que excedan en gran medida el diámetro de poro de la SBA-15 (7.1 nm), es decir, los obtenidos para las muestras preparadas mediante el método ADP que poseen un contenido en Cu > 25%p, y la muestra preparada por impregnación, estarán localizados en el exterior del sistema de canales de la SBA-15. Sin embargo, no puede ser descartada la presencia de una fracción minoritaria de NPs de CuO confinadas en el interior de los poros, ya que sus difracciones podrían quedar enmascaradas por las correspondientes a los grandes cristales de CuO.

En la Figura 7.7 se muestran los difractogramas de XRD a diferentes temperaturas obtenidos mediante la reducción in-situ en  $H_2$  del

catalizador CuZn2/S15. Aquí se puede ver como las difracciones características de la fase Cu<sup>0</sup> a 43.3° y 50.3° (2θ) aparecen a la temperatura de 200°C, manifestando amplias difracciones que sugieren la presencia de pequeños cristales de Cu<sup>0</sup>. Con el incremento en la temperatura de reducción desde 200 hasta 477°C (temperatura a la cual se reducen los catalizadores antes de los ensayos), las difracciones se hacen ligeramente más intensas y estrechas. Por tanto, los resultados obtenidos en la Figura 7.7 evidencian que con el incremento en la temperatura de reducción, las NPs de CuO forman *clusters* metálicos de mayor tamaño. El tamaño medio de los cristales de Cu<sup>0</sup> para la muestra CuZn2/S15 determinado a partir de la difracción más intensa a 2θ= 43.3° es de 3.8, 4.1, 5.5 y 6.3 nm a las temperaturas de reducción de 200, 300, 400 y 477°C, respectivamente.

Al aplicar la caracterización por H<sub>2</sub>-XRD a las muestras con menor contenido en Cu, CuZn0.5/S15 y CuZn1/S15, se observaron las mismas tendencias a las obtenidas para la muestra CuZn2/S15. Sin embargo, cabe notar que en estos casos el tamaño de cristal de Cu<sup>0</sup> determinado disminuye ligeramente con el contenido en Cu, siendo de 3.6 y 3.3 nm para las muestras CuZn1/S15 y CuZn0.5/S15, respectivamente.

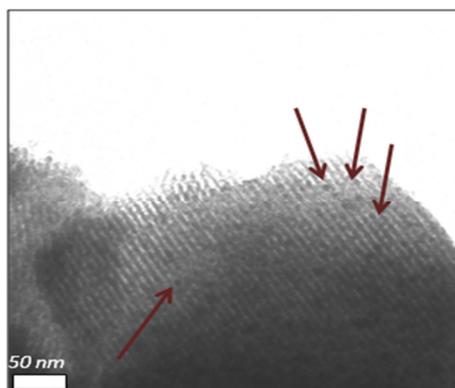


**Figura 7.7.** Difractogramas de XRD a diferentes temperaturas de reducción para la muestra CuZn2/S15.

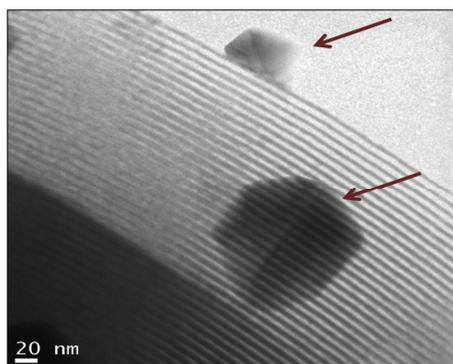
En vista a los resultados obtenidos mediante H<sub>2</sub>-XRD se destaca que incluso empleando la relativamente elevada temperatura de reducción de 477°C sobre las muestras de relación molar Cu/Zn= 0.5, 1 y 2, el tamaño medio de los cristales de Cu<sup>0</sup> está comprendido entre 3.3 y 6.3 nm, por lo que sigue siendo inferior al diámetro de poro medio de la matriz silícea SBA-15 (7.1 nm). Por tanto, es posible inferir que, en estos casos, la mayoría de las NPs de Cu<sup>0</sup> permanecerán confinadas en el interior de los mesoporos del soporte. Por otra parte, es remarcable que en ninguno de los patrones de XRD de las muestras reducidas con H<sub>2</sub> se observan reflexiones asociadas a fases del Zn, indicando que la elevada dispersión del Zn se preserva tras la etapa de reducción.

La técnica de microscopía electrónica por transmisión de alta resolución (HR-TEM) ha sido empleada para estudiar la localización de las nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  en los catalizadores  $\text{CuZn}_2/\text{S15}$  y  $\text{CuZn}_2/\text{S15-im}$  preparados por ADP e impregnación, respectivamente, lo cuales tienen una composición metálica equivalente. En la Figura 7.8 se muestran micrografías representativas de ambas muestras.

a)



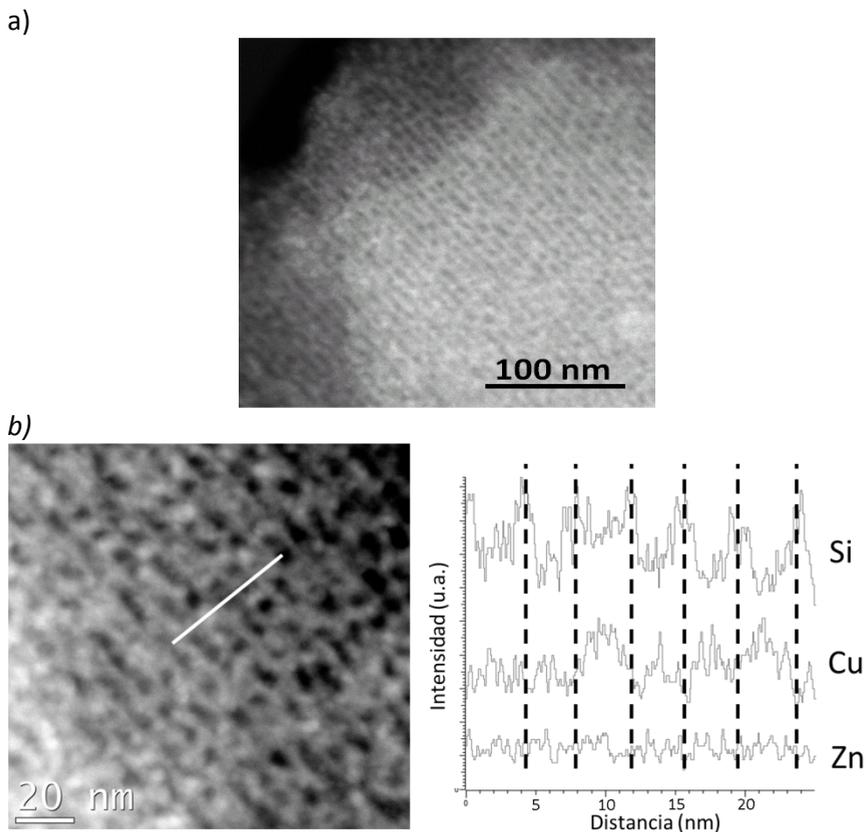
b)



**Figura 7.8.** Micrografías de alta resolución HR-TEM para las muestras a)  $\text{CuZn}_2/\text{S15}$  y b)  $\text{CuZn}_2/\text{S15-im}$  reducidas.

Como se evidencia en la Figura 7.8a, en la muestra preparada por el método ADP la mayoría de las nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  están localizadas en el interior de los canales del soporte silíceo SBA-15. Por el contrario, la muestra preparada por impregnación exhibe grandes nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  (60-80 nm) sobre la superficie externa de la matriz silícea (Figura 7.8b). También cabe añadir que en ambos casos la estructura del soporte SBA-15 original se preserva tras la reducción.

Con objeto de observar con mayor detalle las nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  de la muestra  $\text{CuZn}_2/\text{S15}$  en la matriz SBA-15, se empleó la técnica microscópica HAADF-STEM, la cual permite obtener micrografías con un grado de contraste muy superior a las obtenidas mediante HR-TEM. En la Figura 7.9a se muestra una micrografía en la que se manifiestan claramente las nanopartículas de  $\text{Cu}^0$  en el interior de los canales de la matriz SBA-15. Además, haciendo un barrido con el detector EDX (STEM-EDX) sobre una línea perpendicular a los canales de la matriz, es posible obtener el perfil de concentración de las especies de Cu, Zn y Si sobre la muestra. Así, en la Figura 7.9b se muestra que cuando disminuye la señal correspondiente al Si (menor concentración de Si), es decir, entre las paredes de los canales de la SBA-15, se produce un incremento en la concentración de Cu. Este hecho corrobora que las nanopartículas de Cu se encuentran confinadas en el interior de la matriz SBA-15. Por el contrario, la señal correspondiente al Zn no revela cambios significativos a través de la muestra, probablemente debido a la mayor dispersión de las especies, y a su menor concentración en la muestra.



**Figura 7.9.** Micrografías HAADF-STEM y perfil EDX de línea para la muestra  $\text{CuZn}_2/\text{S15}$  reducida.

El examen detallado de las muestras por HR-TEM y STEM empleando el detector EDX no permitió observar nanopartículas de Zn en ninguno de los casos. En consistencia con nuestros resultados, otros autores también han publicado que no lograron observar mediante microscopía electrónica de transmisión partículas de ZnO en el interior de matrices silíceas ordenadas como la MCM-41 y la SBA-15 [6], a pesar de que la presencia de Zn en los canales se confirmó mediante el análisis por EDS/EDX. En estos trabajos, los autores atribuyeron este hecho al bajo contraste entre las matrices mesoporosas ordenadas y los clusters de ZnO

[6,27]. No obstante, además de ésta justificación, es probable que la formación de una capa de silicato de Zn bidimensional causada por la fuerte interacción entre el Zn y las paredes silíceas, comentado previamente [26], podría justificar definitivamente el hecho de no haber podido observar especies de ZnO nanoparticuladas mediante las técnicas HR-TEM y HAADF-STEM.

La reducibilidad de los catalizadores CuZn/SBA-15 se estudió mediante experimentos H<sub>2</sub>-TPR. La Tabla 7.2 recoge los volúmenes de H<sub>2</sub> consumidos por unidad de masa de catalizador ( $V_{H_2}$ ), tras el empleo de una temperatura de reducción de 600°C. Estos consumos de H<sub>2</sub> coinciden (teniendo en cuenta el error experimental), con los consumos teóricos estimados a partir de la estequiometría de reducción  $CuO + H_2 \rightarrow Cu^0 + H_2O$  y el contenido en Cu determinado por ICP-OES. De hecho, tal y como se muestra en la Tabla 7.2, la relación molar H<sub>2</sub>/Cu determinada experimentalmente para las muestras es muy próxima a la unidad, la cual es la que cabe esperar teniendo en consideración la reacción de reducción propuesta.

En la Figura 7.10 se representan los perfiles H<sub>2</sub>-TPR para los catalizadores calcinados. En primer lugar, resulta destacable que en ninguno de los casos los perfiles muestran consumos de H<sub>2</sub> a temperaturas superiores a 330°C. Por tanto, teniendo en consideración los perfiles H<sub>2</sub>-TPR obtenidos para las muestras y la relación molar H<sub>2</sub>/Cu mostrada en la Tabla 7.2, es posible concluir que todas las especies CuO serán completamente reducidas a la temperatura de 477°C empleada antes de llevar a cabo los ensayos catalíticos. No obstante, por el momento no es posible descartar la ocurrencia de una reducción parcial de entidades de ZnO durante el proceso de reducción de las muestras.

**Tabla 7.2.** Propiedades metálicas de las muestras CuZn/SBA-15 y los catalizadores de referencia determinados por diferentes técnicas de caracterización.

Sample	XRD <sup>a</sup>		N <sub>2</sub> O-RFC		H <sub>2</sub> -TPR	
	d(CuO) (nm)	d(Cu <sup>0</sup> ) <sub>X</sub> (nm)	Area Cu <sup>0</sup> (m <sup>2</sup> /g)	D(Cu <sup>0</sup> ) <sup>b</sup> (%)	V <sub>H<sub>2</sub></sub> (cm <sup>3</sup> /g)	H <sub>2</sub> /Cu <sup>c</sup>
CuZn0.5/S15	-	3.6	12.7	15.2	44.9	0.99
CuZn1/S15	-	3.3	16.5	13.4	65.8	0.99
CuZn2/S15	-	6.3	18.8	11.8	88.6	1.03
CuZn4/S15	61.4	-	19.0	10.4	106.4	1.07
CuZn6/S15	66.2	-	17.8	8.8	113.8	1.03
Cu/S15	69.7	-	15.9	6.6	135.4	1.03
CuZn2/S15-im	63.4	-	7.1	4.4	92.8	1.06
CZA	8.3	-	21.1	6.2	197.2	1.06

<sup>a</sup> Tamaño de partícula de Cu después de la calcinación (d(CuO)), y después de la reducción con H<sub>2</sub> a 477 °C (d(Cu<sup>0</sup>)<sub>X</sub>).

<sup>b</sup> Dispersión de Cu<sup>0</sup> calculada a partir del contenido en Cu ( ICP-OES) y los átomos de Cu<sup>0</sup> en superficie ( N<sub>2</sub>O-RFC).

<sup>c</sup> Relación molar H<sub>2</sub>/Cu.

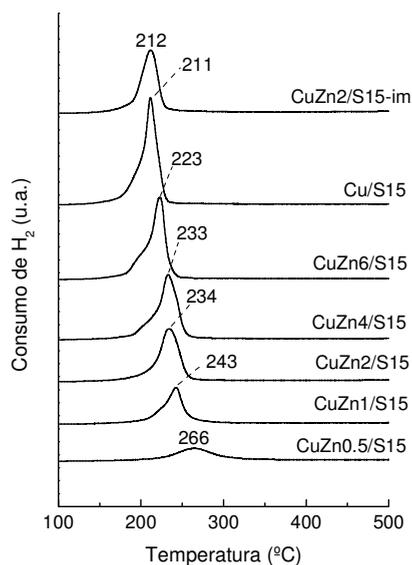
Como se representa en la Figura 7.10, los catalizadores exhiben diferentes perfiles de reducción con H<sub>2</sub> en función de su relación másica Cu/Zn, del método de preparación empleado (ADP o impregnación), y de la presencia de Zn como promotor. Para la serie de catalizadores CuZn<sub>x</sub>/S15 se observa que con el incremento en la relación Cu/Zn desde 0.5 a 6 (incremento en el contenido en Cu de 13 a 31%), ocurre un aumento en el área bajo la curva (aumento en el consumo de H<sub>2</sub>), así como un desplazamiento del pico principal de reducción hacia menores temperaturas (de 266 a 223°C). Además, con el incremento en el contenido en Cu se observa la aparición de un consumo de H<sub>2</sub> a bajas

temperaturas (aprox. 190 y 210°C), consumo evidenciado claramente para las muestras CuZn4/S15 y CuZn6/S15.

En principio, es de esperar que cuanto mayor es el tamaño de las partículas de CuO, mayor será su temperatura de reducción [20,28,29,30]. Sin embargo, en nuestros resultados, una temperatura de reducción de las especies de CuO más baja no puede ser atribuida a un menor tamaño de las nanopartículas de CuO, ya que la caracterización previa indicó que las muestras CuZn4/S15 y CuZn6/S15 (menor temperatura de reducción) poseen un tamaño de cristal medio de CuO superior a los obtenidos para las muestras de menor relación másica Cu/Zn. Por tanto, de los resultados se infiere que en nuestros catalizadores las interacciones entre el CuO y el ZnO<sub>x</sub> gobiernan la reducibilidad del CuO, en lugar de su tamaño de cristal [31]. El grado de interacción no solo depende del tamaño de partícula de CuO, sino que también está determinado por otros parámetros como la relación Cu/Zn, y la localización espacial de las fases de Cu y Zn en el soporte SBA-15. Teniendo en consideración estas observaciones, se podría afirmar que el grado de interacción CuO-ZnO<sub>x</sub> para la serie de catalizadores CuZn<sub>x</sub>/S15, es mayor para las muestras que poseen una menor relación másica Cu/Zn. Esta afirmación no es sorprendente si se considera que el Zn se distribuye uniformemente sobre la superficie de los canales de la matriz SBA-15, y que los catalizadores de menor relación Cu/Zn (bajo contenido en Cu) poseen una mayor proporción de especies de CuO confinadas en su interior, como se discutió anteriormente.

En base a la discusión realizada, es posible asignar el consumo de H<sub>2</sub> a menores temperaturas (muestras CuZn4/S15 y CuZn6/S15), a la reducción de grandes partículas de CuO localizadas en el exterior del sistema de canales de la SBA-15, las cuales tendrán menor superficie de contacto con las especies de ZnO<sub>x</sub> localizadas mayoritariamente en el

interior de los mismos. El mismo razonamiento puede ser empleado para justificar el perfil de reducción observado para la muestra libre de Zn (Cu/S15), la cual exhibe la menor temperatura de reducción de toda la serie de muestras preparadas por el método ADP (211 °C).



**Figura 7.10.** Perfiles  $H_2$ -TPR para los catalizadores CuZn/SBA-15 calcinados.

Por otro lado, también se puede observar en la Figura 7.10 que la temperatura de reducción del pico principal de la muestra preparada por impregnación CuZn2/S15-im es 22°C inferior a la obtenida para el catalizador equivalente preparado por el método ADP (CuZn2/S15). Tal y como se propuso previamente, este hecho sería atribuido a una menor interacción CuO-ZnO<sub>x</sub> como consecuencia de la formación de grandes partículas de CuO en la superficie externa de la SBA-15 al incorporar las fases metálicas mediante el método de impregnación, como mostró la caracterización previa.

Finalmente, la caracterización por N<sub>2</sub>O-RFC de los catalizadores después de ser reducidos *in-situ* en H<sub>2</sub> a la temperatura de 477°C se recoge en la Tabla 7.2. Los catalizadores preparados por el método ADP muestran un máximo en la superficie de Cu<sup>0</sup> para las muestras CuZn2/S15 y CuZn4/S15, que toma un valor en torno a 19 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. La dispersión metálica de Cu<sup>0</sup> de esta serie de catalizadores manifiesta una clara tendencia a disminuir desde 15.2% a 8.8% con el incremento en la relación másica Cu/Zn de 0.5 a 6, infiriéndose una clara tendencia a la aglomeración y formación de *clusters* de Cu<sup>0</sup> más grandes con el incremento en su carga.

Resulta interesante mencionar que cualquiera de los catalizadores preparados por el método ADP, conduce a valores de superficie de Cu<sup>0</sup> (12.7-19.0 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) superiores al obtenido para la muestra preparada por impregnación (7.1 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). A primera vista, este hecho resulta sorprendente, ya que la caracterización por XRD mostró que el catalizador preparado por impregnación posee cristales de CuO del mismo tamaño que los catalizadores CuZn4/S15 y CuZn6/S15, es decir, comprendidos entre 60-70 nm. Sin embargo, estas diferencias en la superficie de Cu<sup>0</sup> podrían ser justificadas en base a la mayor proporción de NPs de CuO localizadas en el exterior de la superficie externa de la SBA-15 para la muestra CuZn2/S15-im, por lo que consecuentemente éstas expondrán un menor número de átomos de Cu<sup>0</sup> en superficie. Por otro lado, cabe remarcar que aunque es posible justificar razonadamente los valores obtenidos de la superficie de Cu<sup>0</sup> en base a la localización de las NPs de Cu<sup>0</sup> en las muestras estudiadas, es posible que otros parámetros estén afectando a las medidas. De hecho, en la literatura ha sido reportado que la migración de especies parcialmente reducidas de ZnO<sub>x</sub> sobre la superficie de Cu<sup>0</sup> bajo las severas condiciones de reducción que tienen

lugar en este estudio, podrían contribuir a la superficie de  $\text{Cu}^0$  determinada [10,32,33].

#### *7.2.1.4. Resumen de los resultados de caracterización.*

Las técnicas de caracterización de fisisorción de  $\text{N}_2$ , XRD, HR-TEM y HAADF-STEM han revelado que las especies de ZnO se muestran muy dispersas en la matriz SBA-15, independientemente del método de preparación (ADP o impregnación) o la relación másica Cu/Zn empleada. Es probable que estas especies estén presentes en forma de una capa de silicato de Zn amorfo recubriendo las paredes de la matriz silíceas, tal y como ha sido propuesto en base a estudios previos.

Todas las técnicas de caracterización indican que el empleo del método ADP logra confinar eficientemente las partículas de Cu en el interior de los canales de la matriz SBA-15. No obstante, para las elevadas cargas metálicas empleadas en el presente trabajo (35 %p), el límite en la relación Cu/Zn para lograr un confinamiento efectivo de las partículas de Cu es 2, el cual se corresponde con un contenido en Cu del 25 %p. De hecho, el empleo de relaciones másicas de Cu/Zn superiores (4 y 6) da lugar a la formación de una determinada proporción de NPs de CuO de gran tamaño (aprox. 60-70 nm) en los catalizadores calcinados, las cuales residen en la superficie externa de la SBA-15. De este modo, la caracterización por XRD y  $\text{H}_2$ -TPR mostraron un aumento en el tamaño de las partículas de CuO y en la proporción de especies de CuO que residen en el exterior de la matriz SBA-15 para contenidos en Cu superiores a un ~28% ( $\text{Cu/Zn} \geq 4$ ). En línea con estas observaciones, el máximo en el tamaño de partícula de CuO (70 nm) se obtiene para la muestra que no posee Zn (Cu/S15), cuyo contenido en Cu se corresponde con un 37 %p.

A diferencia de los resultados obtenidos por el método ADP, la incorporación de una carga metálica del 35 %p y el empleo de una relación másica Cu/Zn= 2 por el método de impregnación a volumen de poro produce grandes partículas de Cu localizadas en la superficie externa de la SBA-15, lo que ha sido confirmado por XRD y HR-TEM.

Los resultados obtenidos a partir de la técnica H<sub>2</sub>-TPR son consistentes con una reducción completa de las especies de CuO a Cu<sup>0</sup> tras emplear una temperatura de reducción de 477°C, la misma que se usa antes de llevar a cabo los ensayos catalíticos. Estos resultados han sido confirmados mediante la caracterización por H<sub>2</sub>-XRD aplicada sobre catalizadores pertenecientes a la serie CuZn<sub>x</sub>/S15 con relaciones másicas Cu/Zn de 0.5 a 2. En estos experimentos se observa que tras la reducción en H<sub>2</sub> de los catalizadores calcinados a la temperatura de 477°C, se forman partículas de Cu<sup>0</sup> de un tamaño comprendido entre 3.3 y 6.3 nm (inferiores al diámetro de poro de la SBA-15), por lo que se puede afirmar que éstas permanecen confinadas en los mesoporos de la matriz. Esto está en consistencia con los resultados obtenidos por HR-TEM y HAADF-STEM para la muestra reducida CuZn<sub>2</sub>/S15.

Finalmente, la superficie de Cu<sup>0</sup> determinada por N<sub>2</sub>O-RFC para la serie de catalizadores preparada por el método ADP (CuZn<sub>x</sub>/S15) conduce a valores en todos los casos superiores al obtenido para la muestra preparada por impregnación CuZn<sub>2</sub>/S15-im, independientemente de la relación Cu/Zn empleada. Para la serie de catalizadores preparados por ADP, se obtiene el máximo en la superficie de Cu (19 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) para los catalizadores de relación Cu/Zn= 2 y 4, debido a un mejor balance entre el contenido de Cu y su dispersión. No obstante, no se debe descartar una posible contribución a la superficie metálica de Cu<sup>0</sup> de especies de ZnO<sub>x</sub> parcialmente reducidas, tal y como ha sido reportado en otros trabajos.

### 7.2.2. Ensayos de síntesis de metanol.

Los experimentos de síntesis de metanol se llevaron a cabo a la temperatura de 260°C y 4.0 MPa, siendo los catalizadores previamente reducidos *in-situ* en un flujo 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. En la Tabla 7.3 se muestran las conversiones de CO y las selectividades a los diferentes productos de reacción obtenidos en el estado pseudo-estacionario (TOS~ 9 h). Como se recoge en ésta, el principal producto de reacción en todos los catalizadores estudiados es el metanol, conduciendo a selectividades comprendidas entre un 88.9 y 96.0% (en base carbono). El resto de productos de reacción son CO<sub>2</sub>, cuyas selectividades están comprendidas entre un 0.4 y un 3.4%, y otros productos producidos también en bajas cantidades como hidrocarburos de cadena corta (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), alcoholes C<sub>2+</sub> (principalmente etanol) y DME, dando todos en conjunto selectividades comprendidas entre el 0.9 y el 7.7%.

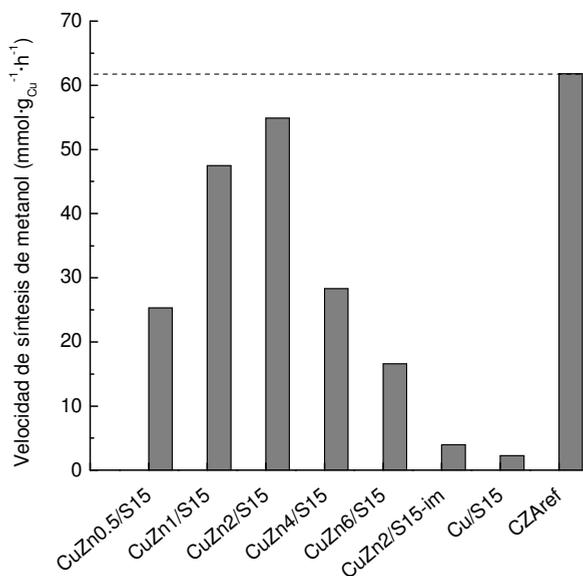
El catalizador CuZn<sub>2</sub>/S15-im preparado por impregnación exhibe un conversión de CO de un 1.2%, la cual es drásticamente inferior a la obtenida para el catalizador equivalente preparado por el método ADP (CuZn<sub>2</sub>/S15). Además, su selectividad a metanol resulta también inferior (91.0 %). Por otro lado, la conversión de CO (0.7%) y la selectividad a metanol más baja (88.9%) se obtiene para el catalizador no promovido por Zn (Cu/S15). También resulta interesante comentar que la conversión de CO y la selectividad a metanol obtenida para el catalizador más activo, CuZn<sub>2</sub>/S15, conduce a unos valores ligeramente inferiores a los obtenidos para el catalizador de referencia CZArefer ( $X_{CO}$ = 17.5%,  $S_{MeOH}$ = 96.0%), el cual es representativo de los catalizadores basados en el sistema ternario Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleados a escala industrial desde hace décadas.

**Tabla 7.3.** Resultados de los ensayos de síntesis de metanol en estado pseudo-estacionario (TOS~9 h) para los catalizadores CuZn/SBA-15 y los catalizadores de referencia. Condiciones de reacción:  $T = 260^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 4.0 \text{ MPa}$ ,  $GHSV = 30 \text{ l}_{\text{syngas}}/\text{g}_{\text{Cu}}\cdot\text{h}$ , composición del gas de síntesis (vol%):  $66\text{H}_2/30\text{CO}/4\text{CO}_2$ .

Catalizador	Conversión de CO (%)	Selectividad (%C)		
		MeOH	CO <sub>2</sub>	Otros <sup>a</sup>
CuZn0.5/S15	7.7	89.1	3.3	7.6
CuZn1/S15	13.6	94.9	1.6	3.5
CuZn2/S15	15.6	95.6	1.5	2.9
CuZn4/S15	8.1	94.9	0.4	4.7
CuZn6/S15	4.9	92.0	2.9	5.1
Cu/S15	0.7	88.9	3.4	7.7
CuZn2/S15-im	1.2	91.0	2.5	6.5
CZAref	17.5	96.0	3.1	0.9

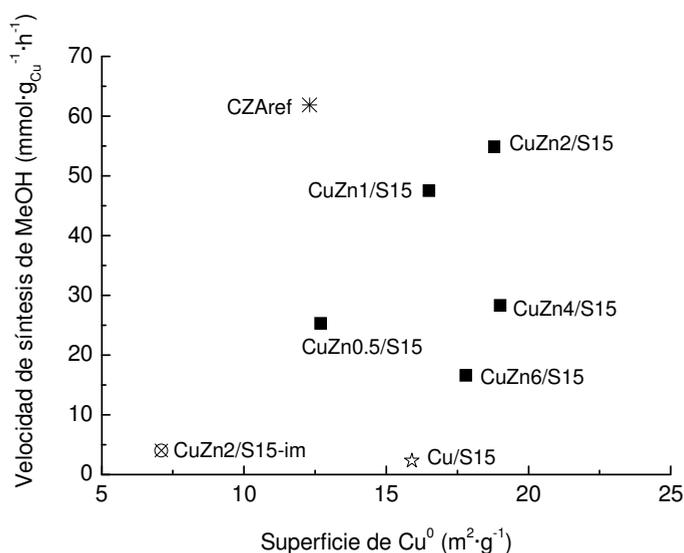
<sup>a</sup> Hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alcoholes C<sub>2+</sub>, y DME.

En la Figura 7.11 se compara la actividad de los diferentes catalizadores en base a la velocidad de síntesis de metanol (por unidad de masa de Cu). La tendencia observada es paralela a la obtenida considerando la conversión de CO (Tabla 7.3). En ésta también se observa un máximo en la velocidad de síntesis de metanol para la muestra CuZn2/S15, la cual es ligeramente inferior al valor que se obtiene para el catalizador de referencia CZAref.



**Figura 7.11.** Velocidad de síntesis de metanol en estado pseudo-estacionario (TOS 9 h) para los catalizadores CuZn/SBA-15 y los catalizadores de referencia. Condiciones de reacción:  $T = 260^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 4.0 \text{ MPa}$ ,  $\text{GHSV} = 30 \text{ l}_{\text{syngas}}/\text{g}_{\text{Cu}}\cdot\text{h}$ , composición del gas de síntesis (vol%):  $66\text{H}_2/30\text{CO}/4\text{CO}_2$ .

En algunos estudios previos se ha publicado una correlación lineal entre la actividad a la síntesis de metanol y la superficie metálica de  $\text{Cu}^0$  [20,34,35], lo que implica que el  $\text{Cu}^0$  constituye los centros activos para la formación de metanol, tal y como sugieren algunos autores [34,35,36,37]. No obstante, los resultados obtenidos en este estudio no manifiestan una correlación directa entre la superficie de  $\text{Cu}^0$  y la actividad de los catalizadores, como se observa claramente en la Figura 7.12. Por tanto, es razonable pensar que otros factores, además de la superficie metálica de  $\text{Cu}^0$ , deben ser considerados a la hora de evaluar las tendencias observadas en la actividad catalítica.



**Figura 7.12.** Velocidad de síntesis de metanol en función de la superficie de Cu<sup>0</sup> determinada por N<sub>2</sub>O-RFC.

En línea con lo propuesto, en muchos trabajos se ha enfatizado el rol preponderante de la interfase Cu-ZnO<sub>x</sub> para dar lugar a los centros activos responsables de llevar a cabo la síntesis de metanol [5,10,11,27]. Hasta la fecha, no existe un consenso respecto a cuál es la naturaleza de los centros activos de Cu y qué el papel desempeña el ZnO<sub>x</sub> como promotor para la formación del metanol, a pesar de que estos aspectos han sido objeto de un elevado número de estudios. Así, en la literatura han sido propuestos diferentes tipos de centros activos que se pueden resumir en Cu<sup>0</sup> [34,35,36,37], centros de Cu<sup>+</sup> estabilizados por especies ZnO<sub>x</sub> [12,38,39,40,41], y aleaciones metálicas Cu-Zn [42]. También cabe remarcar que en algunos trabajos se ha sugerido que la actividad a la síntesis de metanol viene dictada por la relación Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> [10]. Por otro lado, en la literatura también se han propuesto diferentes roles para el ZnO como promotor, como por ejemplo incrementar la dispersión del Cu<sup>0</sup> [34], estabilizar especies Cu<sup>+</sup> que constituyen los centros activos [10],

estabilización de intermedios de reacción [43], y estabilización de ciertas caras cristalográficas del  $\text{Cu}^0$  responsables de la actividad [44,45]. Al menos parte de la controversia observada podría estar relacionada con la naturaleza dinámica del sistema Cu/ZnO, la cual se ve alterada a nivel nanométrico dependiendo del potencial redox de la atmósfera y la temperatura a la cual son sometidos. Este comportamiento dinámico se ha observado mediante técnicas de caracterización *in-situ* en condiciones de activación y de reacción [5,11,46,47,48]. No obstante, una discusión más detallada del sistema Cu/Zn y su actividad en la síntesis de metanol está fuera del alcance del presente estudio.

Conocida la complejidad del sistema Cu/ZnO para dar lugar a la formación de metanol, a partir de los resultados catalíticos obtenidos es razonable pensar que la interacción de las NPs de  $\text{Cu}^0$  con las especies de  $\text{ZnO}_x$  resulta crucial a la hora de obtener catalizadores CuZn/SBA-15 activos. De hecho, la falta de correlación con la superficie de  $\text{Cu}^0$  determinada para las muestras en la Figura 7.12 junto con los resultados de caracterización mostrados anteriormente, sugieren que la interfase Cu-ZnO<sub>x</sub> determina la actividad final a la síntesis de metanol. De esta manera, la tendencias en la actividad mostradas en la Figura 7.11 indican que para la muestra de relación Cu/Zn= 2 preparada por el método ADP (CuZn2/S15) se maximiza la interacción de las NPs de  $\text{Cu}^0$  confinadas en los canales de la matriz SBA-15 interaccionando con especies  $\text{ZnO}_x$ , produciendo una mayor actividad catalítica. Para relaciones Cu/Zn superiores a 2, la actividad a la síntesis de metanol disminuye probablemente debido a una disminución en la interacción Cu-ZnO<sub>x</sub> causada por la formación de grandes partículas de Cu en el exterior de la SBA-15, así como por el menor contenido en Zn. Por el mismo motivo, una baja interacción Cu-ZnO<sub>x</sub> debido a la formación de grandes cristales

de Cu, es posible justificar la baja actividad obtenida para la muestra preparada por impregnación CuZn2/S15-im. Obviamente, la ausencia de promotor para la muestra Cu/S15 justifica que su actividad específica sea la más baja (Figura 7.11), a pesar de su relativamente alta superficie metálica de Cu<sup>0</sup> (Tabla 7.3, Figura 7.12).

En resumen, en el presente apartado se revela la gran relevancia de la interfase Cu-ZnO<sub>x</sub> en la actividad del sistema catalítico empleado, en la que es muy probable que se localicen los centros activos que gobiernan la formación del metanol. Por otro lado, también se manifiesta que a diferencia de la impregnación convencional, la incorporación simultánea de los precursores de Cu y Zn mediante el método ADP resulta ser una forma sencilla y eficiente de confinar nanopartículas de Cu<sup>0</sup> en el interior de los canales de la SBA-15, dando lugar a una elevada interfase Cu-ZnO<sub>x</sub>.

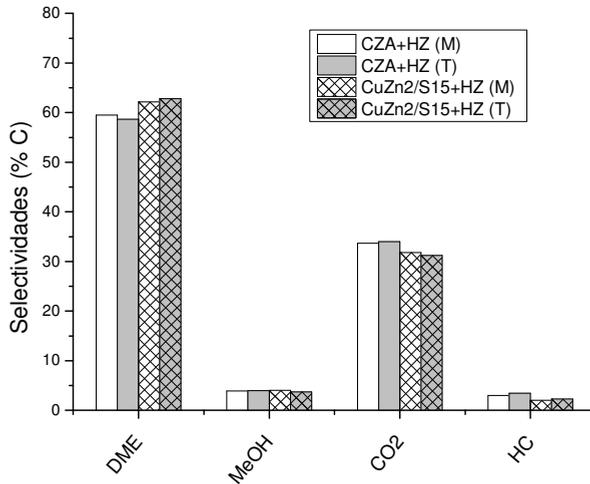
Para finalizar, resulta notorio que el catalizador CuZn2/S15 da lugar a la mayor actividad catalítica en la síntesis de metanol y por tanto, en el siguiente apartado será evaluado en el proceso de síntesis directa de DME constituyendo el componente de síntesis de metanol de los catalizadores híbridos.

### ***7.2.3. Ensayos de síntesis directa de DME con el sistema CuZn2/S15 + HZSM-5.***

Los experimentos de síntesis directa de DME se llevaron a cabo a 260°C, 4.0 MPa, 4.64 L<sub>syngas</sub>·g<sub>Cu</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> durante 24 h, preparando los catalizadores híbridos por dos métodos: a) la molienda conjunta de los componentes y su posterior tamizado (molienda, serie M), y b) la mezcla de los componentes previamente tamizados (tamizado independiente, serie

T). Cabe remarcar que el método de molienda es el empleado típicamente en la preparación de los catalizadores híbridos en el proceso STD, mientras que el tamizado independiente se emplea por conveniencia para llevar a cabo este estudio. Como componente de síntesis de metanol se usó el sistema CuZn2/S15, y con fines comparativos el catalizador de síntesis de metanol de referencia CZAref. Por su parte como componente de deshidratación de metanol la zeolita HZSM-5 (HZ) de relación atómica Si/Al= 16, cuyos resultados de caracterización se mostraron en el apartado 4.2.1.2 de la presente memoria de tesis. La relación másica empleada para la preparación de todos los híbridos fue (CZAref o CuZn2/S15):HZ de 2:1.

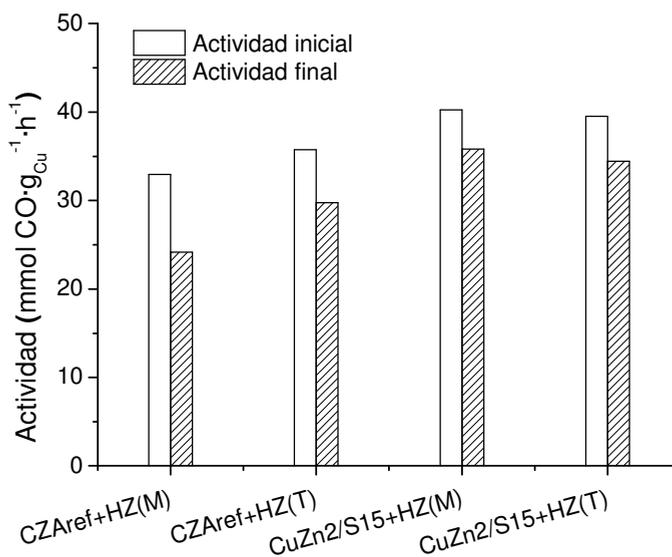
En la Figura 7.13 se representan las selectividades a los principales productos de reacción obtenidas para los experimentos, las cuales se mostraron prácticamente constantes durante las 24 h de ensayo. Aquí se puede observar como éstas son muy similares para todos los catalizadores, estando comprendidas en el rango de 60-63% DME, 4% CH<sub>3</sub>OH, 31-34% CO<sub>2</sub> y 2-3% hidrocarburos (% base carbono). Los valores de las selectividades obtenidas son muy cercanos a los que predice la termodinámica del sistema STD (ver apartado 1.7.2), lo que permite inferir que la reacción de síntesis de metanol gobierna el proceso global de síntesis directa de DME, tal y como se mostró en los capítulos previos.



**Figura 7.13.** Selectividades a los diferentes productos de reacción de los ensayos de síntesis directa de DME. Condiciones de ensayo: 260°C, 4.0 MPa, 4.64  $L_{\text{syngas}} \cdot g_{\text{Cu}}^{-1} \cdot h^{-1}$ , composición del gas de síntesis (vol%): 66H<sub>2</sub>/30CO/4CO<sub>2</sub>.

A diferencia de los resultados de selectividad obtenidos, la actividad inicial varía en función del componente de síntesis de metanol y método de preparación empleado (Figura 7.14). En primer lugar se evidencia que los catalizadores híbridos que poseen la función CuZn2/S15 conducen a una actividad inicial (por unidad de masa de Cu) hasta un ~20% superior a las que posee la función de referencia CZAref. Este hecho resulta sorprendente, ya que en la reacción de síntesis de metanol se observaron actividades ligeramente inferiores para la función CuZn2/S15 respecto a CZAref. Es probable que estas diferencias sean causadas por variaciones en el comportamiento de los sistemas catalíticos (CuZn2/S15 y CZAref) en los diferentes procesos. De hecho, es bien conocido que los sistemas para la síntesis de metanol son muy sensibles al potencial redox de la atmósfera de reacción [11,47,48], y obviamente, esta difiere notablemente entre los ensayos de síntesis de metanol y STD. Además, en

la Figura 7.14 también se observa que el método de preparación empleado apenas afecta a la actividad inicial de los híbridos, en consistencia con los capítulos previos de la presente memoria de tesis.

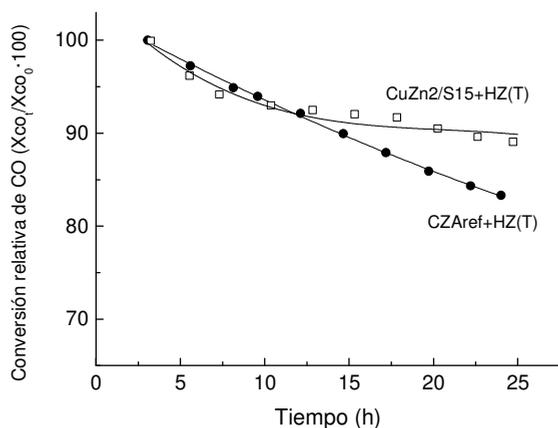


**Figura 7.14.** Conversión de CO inicial y final de los catalizadores híbridos ensayados en el proceso de síntesis directa de DME. Ver condiciones de ensayo en la Figura 7.13.

Por otra parte, la Figura 7.14 también muestra que los catalizadores híbridos exhiben una pérdida de conversión de CO con el tiempo. Debido a que los ensayos son controlados por la etapa de síntesis de metanol, la desactivación observada puede atribuirse al componente CZAref y CuZn2/S15 de los híbridos, y en base a los resultados obtenidos en el capítulo 6, ésta podría ser causada principalmente por dos fenómenos: a) la sinterización de las especies de Cu<sup>0</sup>, y b) interacciones perjudiciales entre los componentes debidas a su íntimo contacto. Cabe notar que estas interacciones únicamente ocurrirían en el caso de los catalizadores híbridos preparados por el método de molienda. No obstante, no es

posible descartar que otros tipos de desactivación también puedan tener lugar en los catalizadores híbridos.

Con el fin de poder evaluar la desactivación debida a los dos fenómenos mencionados de forma independiente, en la Figura 7.15 se representa la actividad relativa de los híbridos CZAref+HZ y CuZn2/S15+HZ preparados por tamizado independiente (expresada como  $X_{CO}/X_{CO_0} \cdot 100$ ), en los que se asume que la desactivación se debe principalmente a la sinterización de las especies de  $Cu^0$ . En ésta se observa que la conversión relativa de CO para el híbrido CZAref+HZ(T) disminuye progresivamente conduciendo a una pérdida del 17% para las 25 h de experimento. En cambio, para el catalizador híbrido CuZn2/S15+HZ(T) la pérdida relativa en la conversión de CO se estabiliza en torno al 10%.



**Figura 7.15.** Pérdida relativa en la conversión de CO para los híbridos preparados por la mezcla física de los pellets de ambos componentes (serie T).

En la Tabla 7.4 se muestra que el tamaño de cristal medio de  $Cu^0$  determinado por XRD para el catalizador CuZn2/S15+HZ(T) se

incrementa en un 13% tras el ensayo, mientras que para el catalizador CZAref+HZ(T) aumenta en un 32%. En acuerdo con los resultados de XRD, la superficie de Cu<sup>0</sup> después del experimento se reduce en mayor proporción para el catalizador CZAref+HZ(T) (19%) que para CuZn2/S15+HZ(T) (9%). Por tanto, ambas técnicas indican una mayor sinterización de las NPs de Cu<sup>0</sup> para el componente CZAref+HZ(T), lo que justifica la mayor desactivación del mismo durante el ensayo. La menor sinterización de las especies de Cu<sup>0</sup> para el componente CuZn2/S15 se podría explicar en base a su confinamiento en los canales de la matriz SBA-15, el cual limita el crecimiento de los cristales de Cu, tal y como ha sido reportado para sistemas catalíticos similares [4,49]. De hecho, teniendo en cuenta el error experimental de las técnicas, el tamaño medio de cristal de Cu<sup>0</sup> no excede el tamaño de poro medio del soporte S15 determinado por fisisorción de N<sub>2</sub> (7.1 nm).

**Tabla 7.4.** Tamaño de las NPs de Cu<sup>0</sup> (XRD) y en la superficie de Cu<sup>0</sup> (N<sub>2</sub>O-RFC) de los componentes de frescos y usados en la reacción STD.

Muestra	Tamaño cristal Cu <sup>0</sup> (nm)		Superficie Cu <sup>0</sup> (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	
	Fresco	Usado	Fresco	Usado
CuZn2/S15+HZ(T)	6.3	7.1	18.8	17.0
CZAref+HZ(T)	12.4	16.4	12.3	9.9

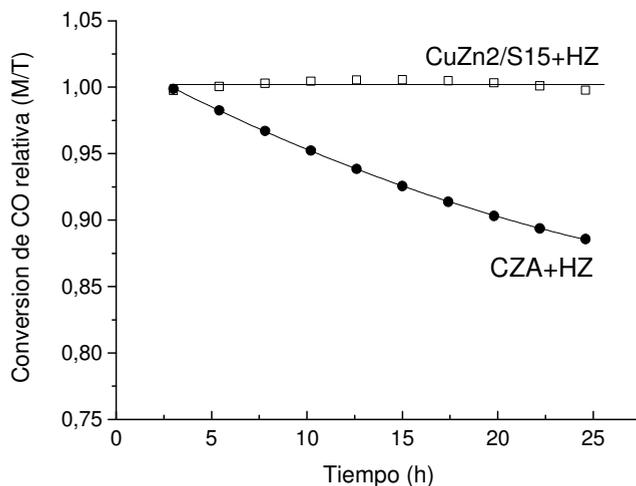
<sup>a</sup> Referido al componente de síntesis de metanol de los catalizadores híbridos (CZAref y CuZn2/S15)..

Por otra parte, las tendencias en la pérdida relativa de CO observadas en la Figura 7.15 también pueden ser explicadas por el efecto confinamiento. De este modo, para el catalizador CZAref+HZ(T) se observa que la conversión relativa de CO disminuye gradualmente durante el experimento debido a la inexistencia de restricciones para el

crecimiento de los cristales de  $\text{Cu}^0$ . Por el contrario, para la muestra  $\text{CuZn2/S15+HZ(T)}$  se evidencia que a partir de las 13 h de ensayo la conversión de CO adquiere un valor prácticamente constante, lo que sugiere que a partir de ese tiempo la sinterización del  $\text{Cu}^0$  está limitada por los canales de la SBA-15.

A pesar de que la sinterización de las especies de  $\text{Cu}^0$  permite justificar los resultados de desactivación obtenidos para los catalizadores híbridos  $\text{CZAref+HZ(T)}$  y  $\text{CuZn2/S15+HZ(T)}$ , se debe considerar que otros efectos secundarios producidos por la sinterización del  $\text{Cu}^0$  también podría afectar a la actividad. Entre ellos se podría destacar el deterioro de las interacciones  $\text{Cu-ZnO}_x$ , que como es conocido, son el origen de la actividad catalítica.

Con objeto de estudiar de forma aislada la desactivación de los híbridos causada por las interacciones perjudiciales entre los componentes cuando estos son preparados por el usual método de molienda, en la Figura 7.16 se representa conversión de CO relativa a híbridos equivalentes (mismos componentes) preparados por diferentes métodos (M/T) frente al tiempo. Aquí se muestra claramente que para el sistema  $\text{CZAref+HZ}$  el método de molienda produce una desactivación más acusada que la obtenida para el correspondiente híbrido preparado por tamizado independiente. Como cabe esperar, estos resultados manifiestan la ocurrencia de un modo de desactivación atribuido al contacto íntimo entre los componentes. Por contrapartida la estabilidad del sistema  $\text{CuZn2/S15+HZ}$  no se ve alterada por el método de preparación empleado. Por tanto, en vista a estos resultados es posible afirmar que el hecho de proteger los centros activos para la síntesis de metanol en el interior de los canales de la matriz SBA-15 se muestra como una buena estrategia para evitar la desactivación debida al íntimo contacto entre los componentes.



**Figura 7.16.** Conversión de CO relativa (M/T) frente al tiempo para los sistemas catalíticos CuZn2/S15+HZ y CZAref+HZ.

En resumen, cuando se prepara el catalizador híbrido CuZn2/S15+HZ por el método convencional basado en la molienda de los componentes y se ensaya en la síntesis directa de DME, se obtienen unas selectividades muy similares a las obtenidas para el catalizador de referencia correspondiente CZAref+HZ(M). A diferencia de la similitud en las selectividades obtenidas, el sistema CuZn2/S15+HZ se muestra ligeramente más activo (por unidad de masa de Cu) y más estable que el basado en el catalizador de referencia CZAref. La mayor estabilidad se puede atribuir a una menor sinterización de las especies de Cu y a la inexistencia de interacciones perjudiciales debidas al íntimo contacto entre los componentes.

Finalmente, se concluye que este sistema catalítico se muestra como una buena alternativa a los catalizadores híbridos convencionales empleados en el proceso de síntesis directa de DME, los cuales presentan la principal problemática de exhibir una baja estabilidad.

### 7.3. Conclusiones

En primer lugar, en este capítulo se ha mostrado que el método ADP se muestra como una forma simple y efectiva de confinar el sistema empleado para la síntesis de metanol Cu/ZnO en el interior de los canales del soporte silíceo SBA-15 (diámetro de poro medio 7.1 nm). Independientemente del método de incorporación de las fases metálicas o la composición química, las especies de ZnO se distribuyen homogéneamente sobre la superficie de la SBA-15 formando probablemente una capa de silicato de Zn bidimensional.

Con el empleo de una carga metálica total del 35 %p, el confinamiento de las NPs de Cu resulta eficiente para relaciones másicas de  $\text{Cu/Zn} \leq 2$ , las cuales corresponden a un contenido en Cu  $\leq 25$  %p. Por el contrario, la preparación de un catalizador de relación  $\text{Cu/Zn} = 2$  por el método de impregnación conduce a la formación de grandes partículas de Cu localizadas en la superficie externa de la SBA-15.

La caracterización por  $\text{H}_2$ -XRD, HR-TEM y HAADF-STEM del catalizador con relación  $\text{Cu/Zn} = 2$  mostraron que las NPs de Cu permanecen confinadas después de emplear el tratamiento de reducción a  $477^\circ\text{C}$  previo a la catálisis. Por el contrario, las muestras preparadas por el método ADP, cuya relación  $\text{Cu/Zn}$  es superior a 2, y la muestra no promovida Cu/S15, dan lugar a la formación de grandes partículas de Cu (de tamaño 60-70 nm) en la superficie externa de la matriz silícea en los catalizadores calcinados. Para estas muestras, las técnicas  $\text{H}_2$ -TPR y  $\text{N}_2\text{O}$ -RFC sugieren que la proporción de NPs de Cu formando grandes cristales en la superficie externa de la SBA-15 se incrementa con el contenido en Cu.

La máxima actividad a la síntesis de metanol medida en condiciones reales (260°C y 4.0 MPa), se obtiene para el catalizador preparado mediante el método ADP con una carga total metálica del 35 %p y relación Cu/Zn= 2, en el cual se maximiza la densidad de centros activos en la interfase Cu<sup>0</sup>-ZnO<sub>x</sub>. Por tanto, este sistema catalítico es el empleado para constituir la función de síntesis de metanol de los catalizadores híbridos para el proceso de síntesis directa de DME.

Los experimentos STD controlados por la reacción de síntesis de metanol mostraron que el catalizador híbrido preparado por el método convencional de molienda, constituido por la función CuZnO confinada en el interior de la SBA-15 y la zeolita HZSM-5, conduce a una selectividad a los diferentes productos muy similar a la obtenida para el catalizador híbrido de referencia CZAref+HZ. No obstante, el nuevo sistema catalítico confinado da lugar a un catalizador híbrido más activo (por unidad de masa de Cu) y estable. La mayor estabilidad se debe a que experimenta una menor sinterización de las especies de Cu y además, logra mitigar satisfactoriamente la desactivación causada por las interacciones perjudiciales debidas al íntimo contacto entre los componentes. Por tanto, este sistema catalítico se muestra como una buena alternativa a los catalizadores híbridos convencionales con el fin de solventar los problemas de estabilidad que presentan.

#### **7.4. Referencias.**

- 
- 1 J.R.A. Siestma, J.D. Meeldijk, J.P. den Breejen, M. Versluijs-Helder, A. Jos van Dillen, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4547.
  - 2 A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko, *J. Catal.* 206 (2002) 230.

- 3 M.W.E. van den Berg, S. Polarz, O.P. Tkachenko, K.V. Klementiev, M. Bandyopadhyay, L. Khodeir, H. Gies, M. Muhler, W. Grünert, J. Catal. 241 (2006) 446.
- 4 S. Polarz, F. Neues, M.W.E. van den Berg, W. Grünert, L. Khodeir, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 12028.
- 5 M.W.E. van den Berg, S. Polarz, O.P. Tkachenko, K. Kähler, M. Muhler, W. Grünert, Catal. Lett. 128 (2009) 49.
- 6 A. Taguchi, F. Schüth, Microp. Mesop. Mater. 77 (2005) 1.
- 7 R.M. Martín-Aranda, J. Čejka, Top. Catal. 53 (2010) 141.
- 8 G. Prieto, A. Martínez, R. Murciano, M.A. Arribas, Appl. Catal. A 367 (2009) 146.
- 9 M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Köhl, M. Häcecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R.W. Fischer, J.K. Nørskov, R.Schlögl, Science 336 (2012) 893.
- 10 J. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai, T. Fujitani, Catal. Today 28 (1996) 223.
- 11 E.K. Poels, D.S. Brands, Appl. Catal. A 191 (2000) 83.
- 12 T. Fujitani, M. Saito, Y. Kanai, T. Kakumoto, T. Watanabe, J. Nakamura, T. Uchijima, Catal. Lett. 25 (1994) 271.
- 13 J.-D. Grunwaldt, A.M. Molenbroek, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, B.S. Clausen, J. Catal. 194 (2000) 452.
- 14 J. Greeley, A.A. Gokhale, J. Kreuser, J.A. Dumesic, H. Topsøe, N.-Y. Topsøe, M. Mavrikakis, J. Catal. 213 (2003) 63.
- 15 R. Becker, H. Parala, F. Hipler, O.P. Tkachenko, K.V. Klementiev, W. Grünert, H. Wilmer, O. Hinrichsen, M. Muhler, A. Birkner, C. Wöll, S. Schäfer, R.A. Fischer, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 2839.
- 16 H. Gies, S. Grabowski, M. Bandyopadhyay, W. Grünert, O.P. Tkachenko, K.V. Klementiev, A. Birkner, Microp. Mesop. Mater. 60 (2003) 31.
- 17 X. Guo, A. Yin, W.-L. Dai, K. Fan, Catal. Lett. 132 (2009) 22.
- 18 F. Chen, P.J. Guo, M.H. Qiao, S.R. Yan, H.X. Li, W. Shen, H.L. Xu, K.N. Fan, J. Catal. 257 (2008) 172.

- 19 I. Melián-Cabrera, M. López-Granados, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 210 (2002) 273.
- 20 C. Baltés, S. Vukojević, F. Schüth, *J. Catal.* 258 (2008) 334.
- 21 K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- 22 N.S. Nalwa, *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, American Scientific Publishers, California, 2003.
- 23 D. Wallacher, N. Kinzner, D. Kovalev, N. Knorr, K. Knorr, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 195704(1-4).
- 24 J. Puibasset, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 154701(1-10).
- 25 A. Grosman, C. Ortega, *Langmuir* 24 (2008) 3977.
- 26 O.P. Tkachenko, K.V. Klementiev, E. Löffler, I. Ritzkopf, F. Schüth, M. Bandyopadhyay, S. Grabowski, H. Gies, V. Hagen, M. Muhler, L. Lu, R.A. Fischer, W. Grünert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4325.
- 27 W.-H. Zhang, J.-L. Shi, L.-Z. Wang, D.-S. Yan, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1408.
- 28 A.J. Marchi, J.L.G. Fierro, J. Santamaría, A. Mozón, *Appl. Catal. A* 142 (1996) 375.
- 29 Z. Liu, M.D. Amiridis, Y. Chen, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1251.
- 30 L.F. Chen, P.-J. Guo, L.-J. Zhu, M.-H. Qiao, W. Shen, H.-L. Xu, K.-N. Fan, *Appl. Catal. A* 356 (2009) 129.
- 31 M. Hartmann, S. Racouchot, C. Bischof, *Microp. Mesop. Mater.* 27 (1999) 309.
- 32 D.S. Brands, E.K. Poels, T.A. Krieger, O.V. Makarova, *Catal. Lett.* 36 (1996) 175.
- 33 E.D. Batyrev, J.C. van den Heuvel, J. Beckers, W.P.A. Jansen, H.L. Casticum, *J. Catal.* 229 (2005) 136.
- 34 G.C. Chinchén, K.C. Waugh, D.A. Whan, *Appl. Catal.* 25 (1986) 101.
- 35 W.X. Pan, R. Cao, D.L. Roberts, G.L. Griffin, *J. Catal.* 114 (1988) 440.
- 36 K.C. Waugh, *Catal. Today* 18 (1993) 147.
- 37 P.B. Rasmussen, P.M. Holmblad, T. Askgaard, C.V. Ovesen, P. Stoltze, J.K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Catal. Lett.* 26 (1994) 373.

- 38 K. Klier, *Adv. Catal.* 31 (1982) 243.
- 39 R.G. Herman, K. Klier, G.W. Simmons, B.P. Finn, J.B. Bulko, T.P. Kobylinski, *J. Catal.* 56 (1979) 407.
- 40 G.R. Sheffer, T.S. King, *J. Catal.* 116 (1989) 488.
- 41 J. Szanyi, D.W. Goodman, *Catal. Lett.* 10 (1991) 383.
- 42 T. Fujitani, J. Nakamura, *Appl. Catal. A* 191 (2000) 111.
- 43 J. Nakamura, I. Nakamura, T. Uchijima, Y. Kanai, T. Watanabe, N. Saito, T. Fujitani, *J. Catal.* 160 (1996) 65.
- 44 C.V. Ovesen, B.S. Clausen, J. Schiøtz, P. Stoltze, H. Topsøe, J.K. Nørskov, *J. Catal.* 168 (1997) 133.
- 45 J. Yoshihara, C.T. Campbell, *J. Catal.* 161 (1996) 776.
- 46 D. Grandjean, V. Pelipenko, E.D. Batyrev, J.C. van den Haeuvel, A.A. Khassin, T.M. Yurieva, B.M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 20175.
- 47 B.S. Clausen, G. Steffensen, B. Fabius, J. Villadsen, R. Feidenhans'l, H. Tøpsoe, *J. Catal.* 132 (1991) 524.
- 48 P.C.K. Vesborg, I. Chokendorff, I. Kundsén, O. Balmes, J. Nerlov, A.M. Molenbroek, B.S. Clausen, S. Helveg, *J. Catal.* 262 (2009) 65.
- 49 G. Prieto, J. Zecevic, H. Friedrich, K.P. de Jong, P.E. de Jongh, *Nat. Mater.* 12 (2013) 34.



***CONCLUSIONES  
GENERALES***

A lo largo de la presente tesis, al final de cada capítulo se recogen las conclusiones obtenidas en los mismos de manera detallada. No obstante, a continuación se enumeran en términos más generales las conclusiones más importantes derivadas de los estudios referidos a los ensayos de deshidratación de metanol a DME con zeolitas, y a los estudios de síntesis directa de DME con el sistema Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/zeolita.

a) Estudios de deshidratación de metanol a DME con zeolitas:

- Los experimentos de deshidratación de metanol empleando zeolitas de poro medio con diferentes propiedades ácidas a la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de síntesis directa de DME (260°C), han revelado que los centros ácidos Brønsted fuertes son los principales responsables de llevar a cabo la deshidratación de metanol a DME. Estos resultados pueden ser extrapolados al proceso de síntesis directa de DME, habiendo sido demostrado a partir de ensayos controlados por la etapa de deshidratación de metanol.

- La estabilidad de las zeolitas de poro medio ZSM-5, FER, IM-5, TNU-9, MCM-22, ITQ-2 en los experimentos de deshidratación de metanol a DME, viene determinada principalmente por las propiedades topológicas de la zeolita, las cuales gobiernan la cantidad y la naturaleza de los depósitos carbonosos. Así, resultan más estables estructuras zeolíticas que impidan la formación de las especies precursoras de los depósitos carbonosos, es decir, las que presentan una topología de canales más estrechos, ausencia de supercavidades internas, y con bajas superficies externas. De las zeolitas ensayadas FER cumple en mayor grado con estos requisitos, dando lugar a la zeolita de mayor estabilidad.

b) Estudios de síntesis directa de DME con el sistema Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/zeolita:

- La mezcla física de los componentes (Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y zeolita) mediante los métodos de molienda y suspensión, métodos comúnmente empleados en la literatura, afectan notablemente a la eficiencia del catalizador híbrido para llevar a cabo la síntesis directa de DME. Esto se atribuye a la existencia de interacciones perjudiciales entre los componentes que consisten al menos en el bloqueo parcial de los microporos de la zeolita, así como en el intercambio parcial de los protones de la zeolita por cationes Cu<sup>2+</sup> (y posiblemente Zn<sup>2+</sup>) procedentes del componente de síntesis de metanol CZA, lo que reduce notablemente la actividad de la zeolita para deshidratar metanol. No obstante, este tipo de interacciones no tienen lugar cuando los híbridos se preparan por la mezcla física de los *pellets* de ambos, ya que este método preserva sus propiedades catalíticas dando lugar a catalizadores híbridos más eficientes.

- La influencia de la acidez de la zeolita en el comportamiento de los híbridos en condiciones en las que la síntesis de metanol gobierna el proceso de síntesis directa de DME (condiciones en las que se maximiza la eficiencia del proceso), es estrictamente dependiente del método de preparación empleado. De este modo, catalizadores híbridos constituidos por zeolitas ZSM-5 con diferentes propiedades ácidas preparados mediante la usual molienda de los componentes, conducen a diferentes grados de desactivación, no exhibiendo una clara relación con la acidez. Por otra parte, los híbridos equivalentes preparados mediante la mezcla de los *pellets* de ambos componentes se muestran completamente estables durante el tiempo de ensayo (50 h).

- El ensayo en el proceso de síntesis directa de DME de catalizadores híbridos CZA/zeolita empleando zeolitas de poro medio (ZSM-5, FER, IM-5, TNU-9, MCM-22, ITQ-2) en condiciones en las cuales la reacción global es controlada por la etapa de síntesis de metanol condujo a la siguiente conclusión. La estabilidad de los híbridos es menor cuanto mayor es la superficie externa de la zeolita y la concentración de especies de Al en superficie. Por tanto, en vista a los resultados, para lograr maximizar el tiempo de vida de los catalizadores híbridos se deben emplear zeolitas de baja superficie externa y baja densidad de especies de Al en superficie (baja relación Si/Al). De los catalizadores híbridos ensayados CZA/TNU-9 cumple en mayor grado con lo expuesto y consecuentemente conduce al catalizador híbrido más estable.

- El empleo de una serie de zeolitas deslaminadas ITQ-2 en las cuales se ha modificado su superficie externa, y su naturaleza y densidad de especies de Al, ha permitido evaluar el impacto que tienen estas variables en la estabilidad de los catalizadores híbridos CZA/zeolita (en condiciones en las que la síntesis de metanol controla el proceso). A partir de los resultados se concluye que la desactivación observada se debe a la desactivación del componente CZA para sintetizar metanol. Esta desactivación no puede ser explicada en base a la formación de especies carbonosas sobre el componente CZA ni a la sinterización de las especies de Cu, causas usualmente reportadas en la literatura. La pérdida en la actividad observada se atribuye a interacciones entre las especies de Al extrarred ( $Al^V$  y  $Al^{VI}$ ) superficiales de la zeolita en contacto con los centros activos a la síntesis de metanol. De hecho, se ha obtenido una buena correlación lineal entre el parámetro  $\beta$  (definido arbitrariamente como  $\beta = S_{ext} \cdot [Al/(Si+Al)]_{sup} \cdot \%EFAL/100$ ) y la desactivación observada para los híbridos. El mecanismo de desactivación podría deberse a una

migración de las especies de Al extrarred hacia los centros activos del componente de síntesis de metanol en presencia de H<sub>2</sub>O.

Por último, se enumeran las conclusiones más importantes obtenidas a partir del nuevo sistema catalítico desarrollado basado en el sistema CuZn/SBA-15 para la síntesis directa de DME:

- El método *ammonia deposition precipitation* (ADP), a diferencia del método de impregnación a volumen de poro convencional, se muestra como una forma simple y efectiva de confinar elevadas cargas de Cu/ZnO (Cu+Zn= 35 %p) en el soporte silíceo mesoestructurado SBA-15, siempre y cuando la relación  $Cu/Zn \leq 2$ .

- De los diferentes catalizadores CuZn/SBA-15 preparados, el correspondiente a una relación másica  $Cu/Zn = 2$  (Cu+Zn= 35 %p), es el que conduce a la mayor actividad en la síntesis de metanol, debido a que maximiza la densidad de centros activos en la interfase  $Cu^0-ZnO_x$ . Consecuentemente, este sistema se emplea para constituir un nuevo sistema de catalizadores híbridos para la síntesis directa de DME.

- El ensayo del catalizador basado en el componente de síntesis de metanol CuZnO/SBA-15 y la zeolita HZSM-5 preparados por el típico método de molienda y en condiciones en las que la síntesis de metanol gobierna el proceso de síntesis directa de DME, mostró mayor actividad (por unidad de masa de Cu) y estabilidad que el catalizador convencional de referencia CZA/HZSM-5. La menor desactivación experimentada se justifica en base a un menor grado de sinterización de las especies de Cu del componente de síntesis de metanol, y a una menor desactivación causada por las interacciones perjudiciales producidas entre los dos componentes. Por tanto, este novedoso sistema catalítico se muestra como

una buena alternativa a los híbridos convencionales con objeto de solventar los problemas de estabilidad que presentan.

# ***ANEXOS***

## Anexo I. Figuras.

Figura 1.1. Previsión de la demanda de combustibles gaseosos y líquidos, durante el presente siglo. Fuente: International Energy Agency (www.IEA.org). .....	4
Figura 1.2. Rutas indirectas de conversión de CH <sub>4</sub> a través de gas de síntesis. ....	7
Figura 1.3. Comparación de las emisiones empleando diesel convencional y DME como combustible. Datos adaptados de la referencia .....	13
Figura 1.4. Diagrama de flujo de la producción de DME mediante la ruta indirecta. ....	18
Figura 1.5. Diagrama de flujo de la producción de DME mediante la ruta indirecta. ....	23
Figura. 1.6. Planta demostración basada en el proceso de síntesis directa de DME en Kushiro (Japón) construida por JFE. ....	27
Figura 1.7. Distribución de productos en la reacción de deshidratación de metanol a hidrocarburos en función de la velocidad espacial. ....	33
Figura 1.8. Mecanismo de deshidratación de metanol hacia DME sobre $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	34
Figura 2.1. Representación esquemática de la síntesis de la zeolita MCM-22 e ITQ-2 a partir del precursor laminar MCM-22(P). ....	52
Figura 2.2. Representación del soporte silíceo mesoestructurado SBA-15. ....	59
Figura 2.3. Imagen representativa de un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución. ....	70
Figura 2.4. Esquema simplificado del sistema de reacción empleado para los ensayos de síntesis de metanol y síntesis directa de DME. ....	82
Figura 2.5. Esquema simplificado del sistema de reacción empleado para los ensayos de deshidratación de metanol. ....	85
Figura 3.1. Difractograma de rayos X del catalizador CZA calcinado. Por conveniencia se muestran los patrones de rayos X característicos de CuO y ZnO. ....	103
Figura 3.2. Perfil H <sub>2</sub> -TPR del catalizador CZA calcinado. ....	104

Figura 3.3. Difractogramas de rayos X de los híbridos CZA/HZ40(2:1) preparados por diferentes métodos. El difractograma correspondiente a la muestra CZA/HZ40(2:1)T ha sido simulado a partir de los difractogramas de los componentes individuales considerando su proporción másica. ....	106
Figura 3.4. Perfiles H <sub>2</sub> -TPR de las muestras CZA/HZ40(2:1)T, CZA/HZ40(2:1)S y CZA/HZ40(2:1)M normalizadas al peso del componente CZA.....	110
Figura 3.5. Espectros FTIR en la región de vibración de la piridina para las muestras HZ40, CZA/HZ40(1:2)M, CZA/HZ40(1:2)S. Los espectros han sido normalizados a la masa de zeolita y se han obtenido tras emplear una temperatura de desorción de la piridina de 250°C. ....	111
Figura 3.6. Espectro <sup>27</sup> Al MAS NMR de la zeolita HZ40. ....	112
Figura 3.7. Espectros EPR de la muestra CZA. El recuadro interior muestra una ampliación de la señal simétrica axial con acoplamiento hiperfino resuelto. ....	116
Figura 3.8. Espectros EPR para la muestra CZA y los híbridos CZA:HZ40(2:1)S y CZA:HZ40(2:1)M. ....	117
Figura 3.9. Cambios en la conversión de CO (izquierda) y rendimiento a DME (derecha) con la velocidad espacial para los híbridos CZA/HZ40(2:1) en la reacción de síntesis directa de DME controlada por la reacción de síntesis de metanol Condiciones de ensayo: 260°C, 4 MPa, 1.7-8.5 L <sub>syngas</sub> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> (composición vol= 30CO/4CO <sub>2</sub> /66H <sub>2</sub> ), TOS= 9 h. ....	122
Figura 4.1. Difractogramas de XRD de la muestra ZSM-5 (HZ), Silicalita-1 (S1), zeolitas intercambiadas con cationes (Na39HZ y Co20HZ) y zeolita tratada con ácido (HZA). ....	141
Figura 4.2. Espectros <sup>27</sup> Al MAS NMR de las zeolitas HZSM-5 original y modificadas. Por conveniencia, los espectros han sido normalizados a la intensidad de la señal correspondiente al Al <sup>IV</sup> ~ 53 ppm. ....	144
Figura 4.3. Correlación entre la densidad de centros ácidos Brønsted totales obtenida por FTIR-piridina (temperatura desorción 250°C) y la relación atómica M/Al (M = Na, Co) para las muestras HZSM-5.....	146
Figura 4.4. Correlación entre la densidad de centros ácidos Lewis totales obtenida por FTIR-piridina (temperatura desorción 250°C) y la relación atómica M/Al (M = Na, Co) para las muestras HZSM-5.....	147

Figura 4.5. Espectros FTIR en la región de vibración de la piridina para las muestras ZSM-5 tras emplear una temperatura de desorción de 250°C.....	149
Figura 4.6. Perfiles NH <sub>3</sub> -TPD para las muestras ZSM-5 y S1.....	150
Figura 4.7. Velocidad de deshidratación de metanol con el tiempo para las muestras ZSM-5. Condiciones de reacción: 1 bar, 260°C, GHSV= 5-10 L·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> , composición de la alimentación 20 vol% MeOH/N <sub>2</sub> .....	152
Figura 4.8. Velocidad de deshidratación de metanol inicial para las muestras ZSM-5 frente a la concentración de centros ácidos de Brønsted fuertes (B400).....	153
Figura 4.9. Correlación entre la conversión de CO y rendimiento a DME para los híbridos CZA/zeolita(10:1)T controlados por la etapa de deshidratación de metanol frente a la velocidad inicial de deshidratación de metanol para las muestras ZSM-5. Condiciones de ensayo STD: 4.0 MPa, 260°C, GHSV= 1.7 L <sub>syngas</sub> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> (30%CO/4%CO <sub>2</sub> /66%H <sub>2</sub> ).....	155
Figura 4.10. Conversión de CO frente al tiempo para los ensayos de síntesis directa de DME (híbridos CZA:zeolita(2:1)T) controlados por la etapa de síntesis de metanol. Ver condiciones de ensayo Figura 4.9.....	157
Figura 4.11. Conversión de CO frente al tiempo para los ensayos de síntesis directa de DME (híbridos CZA:zeolita(2:1)M) controlados por la etapa de síntesis de metanol. Ver condiciones de ensayo Figura 4.9.....	159
Figura 4.12. Selectividades a los principales productos de reacción en función del TOS para los ensayos de síntesis directa de DME (controlados por la etapa de síntesis de metanol) para los híbridos CZA:zeolita(2:1)M. Ver condiciones de ensayo Figura 4.9.....	160
Figura 4.13. Selectividades a los principales productos de reacción en función del TOS para el ensayo del híbrido CZA/Na39HZ(2:1)M en la síntesis directa de DME.....	161
Figura 5.1. Difractogramas de rayos X de las zeolitas.....	172
Figura 5.2. Micrografías SEM representativas de las zeolitas.....	176
Figura. 5.3. Espectros <sup>27</sup> Al MAS NMR de las zeolitas.....	178
Figura 5.4. Perfiles NH <sub>3</sub> -TPD de las zeolitas.....	180
Figura 5.5. Difractogramas de rayos X del híbrido CZA/ITQ2 y del CZA/ITQ2 simulado a partir de los difractogramas individuales de los componentes y su relación másica.....	183
Figura 5.6. Perfiles H <sub>2</sub> -TPR de los catalizadores híbridos.....	185

Figura 5.7. Velocidad de deshidratación de metanol en función del TOS para las zeolitas estudiadas. Condiciones de ensayo: 260°C, 1 bar, 20 %vol MeOH/N <sub>2</sub> .	186
Figura 5.8. Velocidad inicial de deshidratación de metanol frente a los centros ácidos Brønsted fuertes (B400).	187
Figura 5.9. Velocidad inicial de deshidratación de metanol frente a los centros ácidos determinados por a) NH <sub>3</sub> -TPD y b) FTIR-pir. La bondad de las correlaciones se dan en base a R <sup>2</sup> . El dato correspondiente a la muestra FER ha sido excluido por conveniencia.	188
Figura 5.10. Desactivación relativa $r_t/r_0$ respecto al TOS para las zeolitas ensayadas en la deshidratación de metanol.	189
Figura 5.11. Grado de desactivación frente a la cantidad de depósitos carbonosos detectados por análisis elemental.	190
Figura 5.12. Moléculas carbonosas representativas determinadas por GC-MS de las zeolitas ensayadas.	192
Figura 5.13. Seguimiento de la selectividad a los principales productos de reacción con el tiempo para los híbridos CZA/zeolita. Condiciones de ensayo: 260°C, 4 MPa, 1.7 L <sub>syngas</sub> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> (composición vol= 30CO/4CO <sub>2</sub> /66H <sub>2</sub> ).	195
Figura 5.14. Seguimiento de la conversión de CO con el tiempo para los híbridos CZA/zeolita. Ver condiciones de ensayos en la Figura 5.13.	196
Figura 5.15. Pérdida de actividad relativa de las zeolitas en la reacción de deshidratación de metanol frente a la pérdida de actividad relativa de los correspondientes híbridos ensayados en el proceso STD.	197
Figura 5.16. Conversión de CO frente al tiempo para catalizadores híbridos representativos preparados por la mezcla física de los componentes previamente particulados. Ver condiciones de ensayos en la Figura 5.13.	198
Figura 5.17. a) $-\Delta X_{CO}$ frente a la $S_{ext}$ para dos grupos de zeolitas de composición atómica en superficie similar Al/(Si+Al) <sub>XPS</sub> , b) $-\Delta X_{CO}$ frente a Al/(Si+Al) <sub>XPS</sub> para dos grupos de zeolitas de similar $S_{ext}$ .	199
Figura 5.18. $-\Delta X_{CO}$ frente al parámetro $\alpha$ determinado para las zeolitas contenidas en los catalizadores híbridos.	200
Figura 6.1. Difractogramas de rayos X para las muestras ITQ-2.	212
Figura. 6.2 Micrografías FESEM para las muestras ITQ-2	213

Figura 6.3. Espectros $^{27}\text{Al}$ MAS NMR de las muestras ITQ2, ITQ2(A), ITQ2(S) e Si-ITQ2(Al). Los espectros han sido normalizados a la intensidad del pico a $\sim 53$ ppm. ....	214
Figura 6.4. Espectros FTIR de las muestras ITQ2 e Si-ITQ2(Al) en la región de los OH. ....	217
Figura 6.5. Perfiles $\text{H}_2$ -TPR de los catalizadores CZA y CZA/ITQ-2. ....	220
Figura 6.6. Difractogramas de rayos X a diferentes temperaturas durante la reducción con $\text{H}_2$ ( $5\%\text{H}_2/\text{N}_2$ ) in-situ de los catalizadores a) CZA, b) CZA/ITQ2(A) y c) CZA/ITQ2(S). ....	222
Figura 6.7. Velocidad inicial de deshidratación de metanol de las zeolitas frente a la concentración de centros ácidos Brønsted fuertes (determinados mediante IR-piridina tras el empleo de la temperatura de desorción de $400^\circ\text{C}$ ). ....	225
Figura 6.8. Evolución de la conversión de CO con el tiempo para los híbridos CZA/ITQ-2 ensayados en la síntesis directa de DME: a) híbridos preparados por tamizado independiente y b) híbridos preparados por molienda. Condiciones de reacción: $260^\circ\text{C}$ , 4.0 MPa, $\text{GHSV} = 2550 \text{ cm}^3_{\text{syngas}}/(\text{g}_{\text{CZA}} \cdot \text{h})$ , gas de síntesis de composición $66\text{H}_2/30\text{CO}/4\text{CO}_2$ (%vol). ....	228
Figura 6.9. Experimentos TPO de los catalizadores híbridos usados CZA/Si-ITQ2+HZ, CZA/ITQ2(S)+HZ y CZA/Si-ITQ2(Al)+HZ. ....	231
Figura 6.10. Correlación entre la pérdida relativa en la conversión de CO y el parámetro $\beta$ . ....	233
Figura 7.1. Difractogramas de rayos X del precursor CZAref calcinado y del catalizador CZAref reducido. ....	244
Figura 7.2. Perfil $\text{H}_2$ -TPR del catalizador CZAref calcinado. ....	246
Figura 7.3. Isotermas de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ para el soporte síliceo SBA-15 (S15) y los catalizadores CuZn/SBA-15. Las isotermas han sido desplazadas 150 (CuZn6/S15), 300 (CuZn4/S15), 450 (CuZn2/S15), 625 (CuZn2/S15-im), 800 CuZn1/S15, 1000 (Cu/Zn0.5/S15), y 900 (S15) $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . ....	248
Figura 7.4. Imagen HR-TEM representativa del soporte síliceo SBA-15 evidenciando su estructura porosa ordenada. ....	249
Figura 7.5. Distribución de diámetro de poro del soporte SBA-15 y del los catalizadores CuZn/SBA-15. ....	250
Figura 7.6. Difractogramas de XRD para las muestras CuZn/SBA-15 calcinadas. ....	253
Figura 7.7. Difractogramas de XRD a diferentes temperaturas de reducción para la muestra CuZn2/S15. ....	255

Figura 7.8. Micrografías de alta resolución HR-TEM para las muestras a) CuZn2/S15 y b) CuZn2/S15-im reducidas. ....	256
Figura 7.9. Micrografías HAADF-STEM y perfil EDX de línea para la muestra CuZn2/S15 reducida.....	258
Figura 7.10. Perfiles H <sub>2</sub> -TPR para los catalizadores CuZn/SBA-15 calcinados .....	262
Figura 7.11. Velocidad de síntesis de metanol en estado pseudo-estacionario (TOS 9 h) para los catalizadores CuZn/SBA-15 y los catalizadores de referencia. Condiciones de reacción: T = 260°C, P = 4.0 MPa, GHSV = 30 l <sub>syngas</sub> /g <sub>Cu</sub> ·h, composición del gas de síntesis (vol%): 66H <sub>2</sub> /30CO/4CO <sub>2</sub> .....	268
Figura 7.12. Velocidad de síntesis de metanol en función de la superficie de Cu <sup>0</sup> determinada por N <sub>2</sub> O-RFC. ....	269
Figura 7.13. Selectividades a los diferentes productos de reacción de los ensayos de síntesis directa de DME. Condiciones de ensayo: 260°C, 4.0 MPa, 4.64 L <sub>syngas</sub> ·g <sub>Cu</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> , composición del gas de síntesis (vol%): 66H <sub>2</sub> /30CO/4CO <sub>2</sub> .....	273
Figura 7.14. Conversión de CO inicial y final de los catalizadores híbridos ensayados en el proceso de síntesis directa de DME. Ver condiciones de ensayos en la Figura 7.13.....	274
Figura 7.15. Pérdida relativa en la conversión de CO para los híbridos preparados por la mezcla física de los pellets de ambos componentes (serie T). ....	275
Figura 7.16. Conversión de CO relativa (M/T) frente al tiempo para los sistemas catalíticos CuZn2/S15+HZ y CZAref+HZ. ....	278

## Anexo II. Tablas.

Tabla 1.1. Propiedades físico-químicas del DME. ....	11
Tabla 1.2. Potencial de calentamiento global de diferentes compuestos. Datos adaptados de la ref. (28). ....	12
Tabla 1.3. Plantas de producción de DME operativas o en proyecto. ....	17
Tabla 1.4. Conversión de CO y selectividades en la síntesis de metanol y la síntesis directa de DME marcados por el equilibrio termodinámico.....	25
Tabla 3.1. Propiedades texturales de los materiales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> , y tamaño de cristal medio de CuO obtenido a partir de XRD. ....	107

Tabla 3.2. Resultados de acidez de la zeolita HZ40 y de los catalizadores híbridos CZA/HZ40(1:2) normalizados a la masa de zeolita. Valores determinados mediante FTIR-piridina a una temperatura de desorción de 250°C. ....	113
Tabla 3.3. Experimentos de síntesis de metanol para las muestras CZA/S1(2:1)M, CZA/S1(2:1)G y CZA/S1(2:1)S.....	120
Tabla 3.4. Ensayos de síntesis directa de DME controlados por la reacción de síntesis de metanol variando la velocidad espacial para los híbridos CZA/HZ40(2:1). Condiciones de reacción: T= 260°C, P= 4.0 MPa, TOS= 3 h, composición gas de síntesis: 66% $H_2$ /30% $CO$ /4% $CO_2$ (% vol.). ....	124
Tabla 3.5. Experimentos de síntesis directa de DME controlados por la etapa de deshidratación de metanol. Condiciones de reacción: T= 260°C, P= 4 MPa, GHSV= 1.7 $L_{\text{syngas}}^{-1} \cdot g_{\text{cat}}^{-1} \cdot h^{-1}$ , TOS= 3 h. ....	127
Tabla 4.1. Composición química (ICP-OES), cristalinidad relativa (XRD) y propiedades texturales (fisisorción de $N_2$ ) de las muestras ZSM-5 y S1. ....	142
Tabla 4.2. Acidez de las muestras ZSM-5 determinada mediante FTIR-piridina.....	145
Tabla 5.1. Propiedades físico-químicas de las zeolitas.....	174
Tabla 5.2. Acidez de las zeolitas determinada mediante $NH_3$ -TPD, FTIR-Py y FTIR- DTBPy.....	182
Tabla 6.1. Composición química y propiedades texturales de las zeolitas ITQ-2 calcinadas. ....	211
Tabla 6.2. Coordinación de las especies de Al y propiedades ácidas de las muestras ITQ-2 que contienen Al.....	218
Tabla 6.3. Propiedades de las especies de Cu en el catalizador CZA y los híbridos CZA/ITQ-2. ....	223
Tabla 6.4. Resultados de caracterización de los catalizadores híbridos CZA/ITQ2 usados. ....	230
Tabla 7.1. Composición química y propiedades texturales de los catalizadores CuZn/SBA-15 y los de referencia (Cu/S15 y CuZn2/S15-im).....	247
Tabla 7.2. Propiedades metálicas de las muestras CuZn/SBA-15 y los catalizadores de referencia determinados por diferentes técnicas de caracterización. ....	260

Tabla 7.3. Resultados de los ensayos de síntesis de metanol en estado pseudo-estacionario (TOS~ 9 h) para los catalizadores CuZn/SBA-15 y los catalizadores de referencia. Condiciones de reacción: T = 260°C, P = 4.0 MPa, GHSV = 30 l<sub>syngas</sub>/g<sub>Cu</sub>·h, composición del gas de síntesis (vol%): 66H<sub>2</sub>/30CO/4CO<sub>2</sub>. .....267

Tabla 7.4. Tamaño de las NPs de Cu<sup>0</sup> (XRD) y en la superficie de Cu<sup>0</sup> (N2-RFC) de los componentes frescos y usados en la reacción STD.. .....276



## RESUMEN

En la presente tesis se han abordado aspectos relativos a catalizadores híbridos basados en el sistema bifuncional Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/zeolita empleados en el proceso de síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis, que presentan cierta controversia en la literatura.

En primer lugar, se ha estudiado la influencia del método de preparación de los catalizadores híbridos. Mediante el empleo de distintas técnicas de caracterización ha sido posible determinar, por primera vez, la existencia de interacciones perjudiciales entre los dos componentes. Dichas interacciones perjudiciales afectan en mayor o menor grado el comportamiento catalítico en función del método de preparación.

El estudio de la influencia de la acidez de la zeolita empleando ZSM-5 ha esclarecido qué tipo de centros ácidos gobiernan la deshidratación de metanol a DME y su influencia en el comportamiento de los catalizadores híbridos en la síntesis directa de DME.

Por otro lado, el estudio de diferentes estructuras zeolíticas y su modificación superficial mediante diferentes tratamientos ha permitido mostrar que las especies de Al extrared en la superficie externa de la zeolita localizadas en la interfase de contacto con el catalizador Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, son responsables de las interacciones perjudiciales que conducen a la desactivación del catalizador híbrido.

Finalmente, en base al conocimiento adquirido, se ha desarrollado un nuevo sistema de catalizadores híbridos basados en el confinamiento del sistema Cu/ZnO en una matriz SBA-15, que presentan una mejora en la actividad y estabilidad respecto a los catalizadores convencionales.

## RESUM

En la present tesi s'han abordat aspectes relatius a catalitzadors híbrids basats en el sistema bifuncional Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/zeolita empleats en el procés de síntesi directa de DME a partir de gas de síntesi, els quals presenten certa controversia en la lliteratura.

Primerament, s'ha estudiat la influència del mètode de preparació dels catalitzadors híbrids. Mitjançant l'ús de diferents tècniques de caracterització ha sigut possible determinar, per primera vegada, l'existència d'interaccions perjudicials entre els dos components. Aquestes interaccions perjudicials afecten en major o menor grau al comportament catalític en funció del mètode de preparació.

L'estudi de la influència de la acidesa de la zeolita empleant ZSM-5 ha aclarit què tipus de centres àcids governen la deshidratació de metanol a DME i la seua influència en el comportament dels catalitzadors híbrids en la síntesi directa de DME.

Per altra banda, l'estudi de diferents estructures zeolítiques i la seua modificació superficial mitjançant diferents tractaments ha permès mostrar que les espècies d'Al extrared en la superfície externa de la zeolita localitzades en la interfase de contacte amb el catalitzador Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, són responsables de les interaccions perjudicials que condueixen a la desactivació del catalitzador híbrid.

Finalment, en base al coneixement adquirit, s'ha desenvolupat un nou sistema de catalitzadors híbrids basats en el confinament del sistema Cu/ZnO en una matriu SBA-15, que presenten una millora en l'activitat i estabilitat respecte als catalitzadors convencionals.

## ABSTRACT

In the present doctoral thesis has been studied aspects related to the hybrid catalysts based on the bifunctional system Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/zeolite employed in the direct synthesis of DME from syngas, which exhibit controversy in the literature.

First of all, the preparation methodology of the hybrids was assessed. Thereby, the use of different characterization techniques showed for the first time the occurrence of detrimental interactions between components. Such interactions affect in a different extent the catalytic behavior depending on the preparation method employed.

The study focused on the influence of the zeolite acidity using ZSM-5 zeolite revealed what type of acid sites rules the dehydration of methanol to DME and its influence in the catalytic behavior of the hybrids used in the direct DME synthesis.

On the other hand, the use of different zeolite structures and their surface modification by different treatments allowed us to conclude that the extraframework Al species located on the external surface of the zeolite in contact with the Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst are responsible of the deactivation observed for the hybrid catalysts.

Finally, on the basis of the gained knowledge, a new catalytic system based on the confinement of the CuZnO in the SBA-15 matrix was developed. The novel system showed an improvement in the activity and stability respect to the conventional hybrid catalysts.



*Ponte de frente al sol y las sombras quedarán detrás de ti*

*Proverbio Maorí*

