

Estudio de la disposición del catalizador CuO-ZnO-Al₂O₃/H-ZSM5 para la síntesis directa de dimetiléter

I. Pérez-Miqueo¹, O. Sanz¹, M. Montes¹

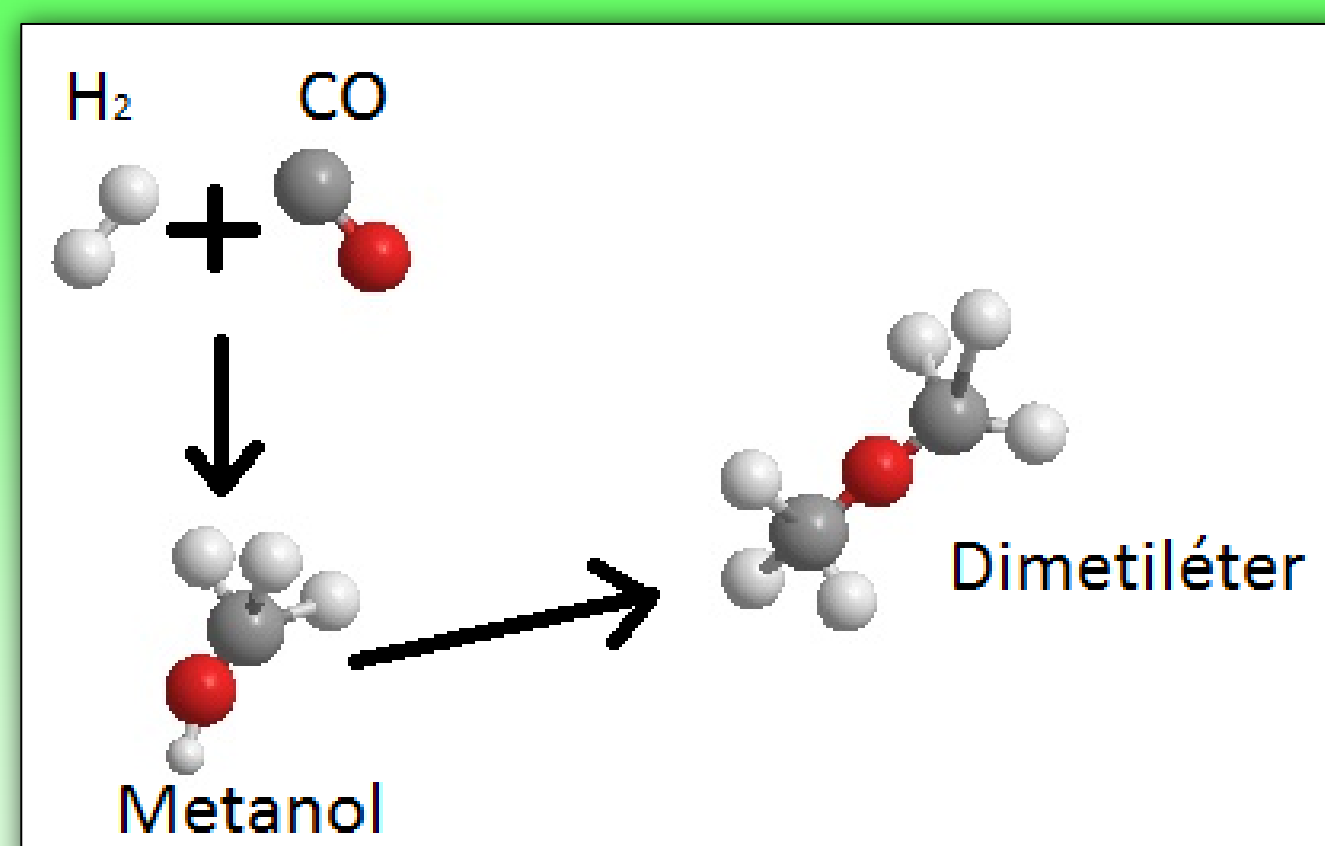
¹Depto. Química Aplicada, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), UFI 11/56

Donostia-San Sebastián

e-mail: inigo.perez@ehu.eus

INTRODUCCIÓN

La síntesis directa de Dimetiléter (SDD) a partir de gas de síntesis permite llevar a cabo las dos reacciones implicadas en un solo reactor: síntesis de metanol y su deshidratación a dimetiléter (DME). Para ello, hay que usar una mezcla de los dos catalizadores requeridos para cada una de las etapas. La disposición en que se coloquen ambas fases afectará al contacto de las mismas y en consecuencia al rendimiento de la reacción.



OBJETIVO

Estudio del efecto que tiene en la SDD la disposición de ambas fases activas en un reactor de lecho fijo como paso previo al posterior depósito de los catalizadores en sustratos estructurados.

RESULTADOS

CATALIZADORES

■ Catalizador de síntesis de Metanol: CuO-ZnO-Al₂O₃ (CZA)

Método de Co-precipitación

- Condiciones de síntesis: pH 7 y T^a 70 °C
- Velocidad de adición 5 mL/min
- 1 h de envejecimiento
- Lavado con exceso de agua

■ Catalizador de deshidratación: Zeolita H-ZSM5 comercial CBV2314 (Zeolyst International)

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	D. poro (nm)	dCuO (nm)*
CZA	82,9	0,51	24,6	5
H-ZSM5	390	0,24	2,5	-

* Calculado con la ecuación de Scherrer a partir de DRX

CONDICIONES DE REACCIÓN

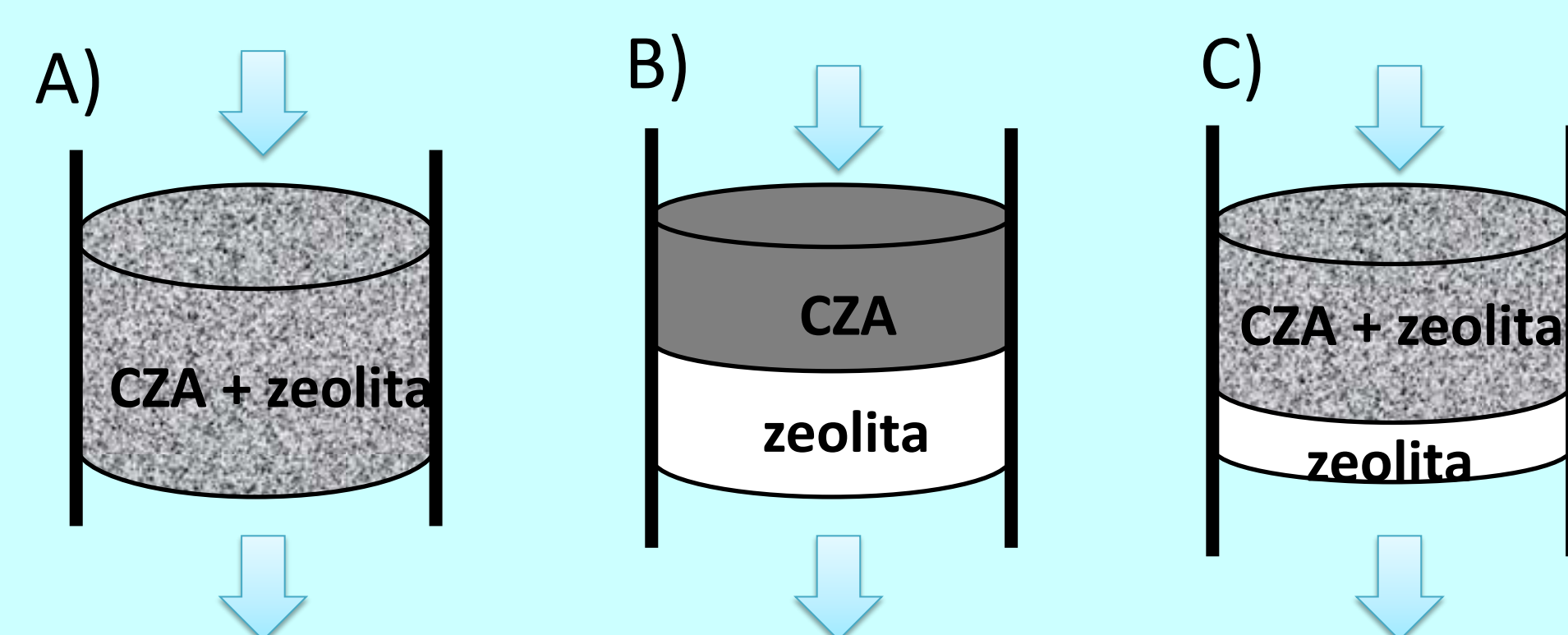
Reactor de lecho fijo Microactivity Reference + GC 7890A

- Reducción 5% H₂/N₂ 245 °C (2 °C/min) 10h
- Temperatura: 260 °C
- Presión: 50 bar
- Alimentación: H₂:CO:N₂ (60:30:10)
- Velocidad espacial: 1,7 Lsyngas/g·h
- Relación másica CZA:Zeolita de 2:1
- Tamaño de partícula 300-500 μm

Estudios previos de Conversión:

- Efecto de la **Presión** de trabajo
↑ Conversión CO con ↑ Presión
- Efecto de la presencia de **CO₂** en la alimentación
CO₂ en alimentación ↓ Conversión CO
- Efecto del catalizador ácido
Centros ácidos Zeolita HZSM5 > γ-Alúmina
- Efecto de la **velocidad espacial**
↑ Velocidad espacial ↓ Conversión CO

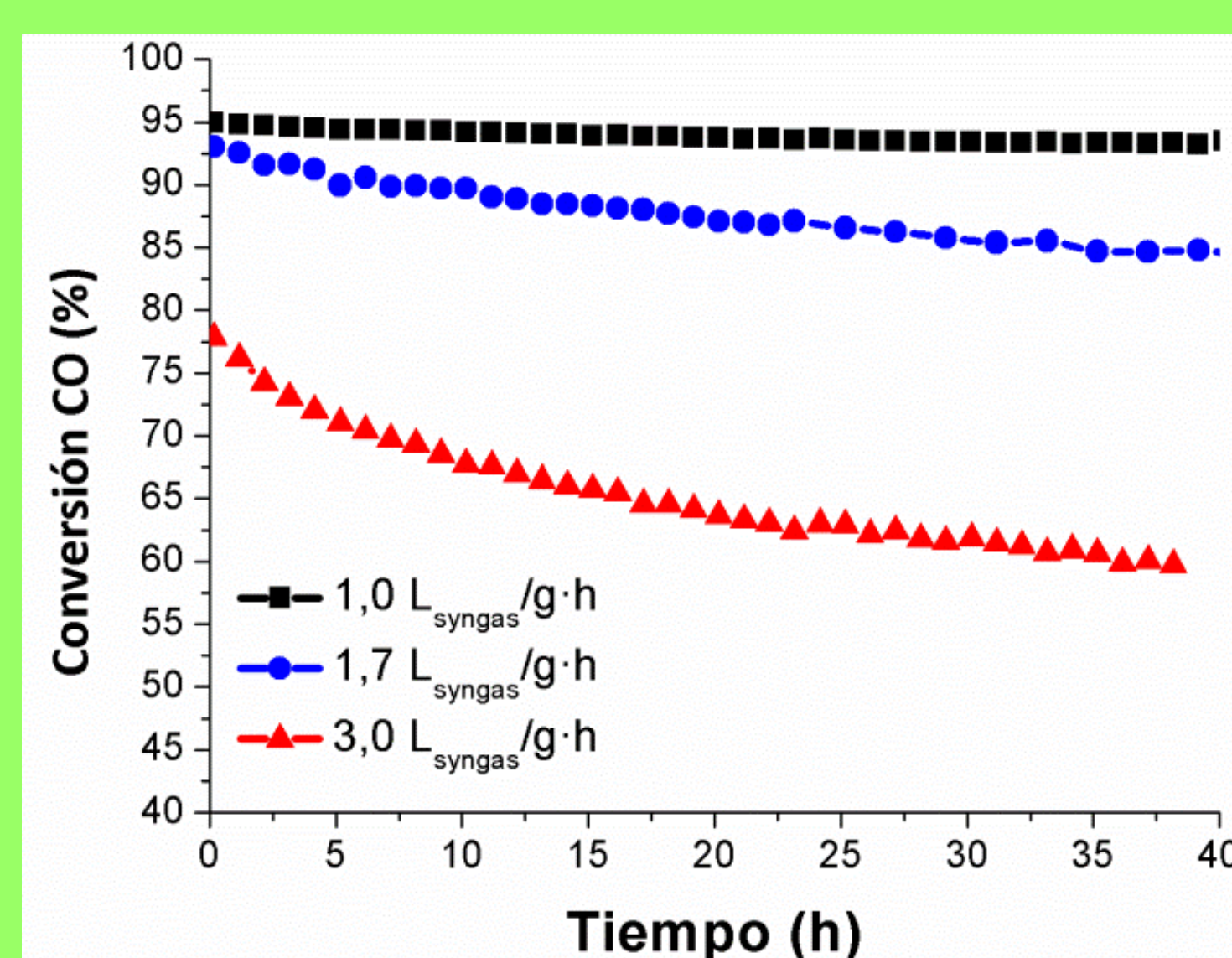
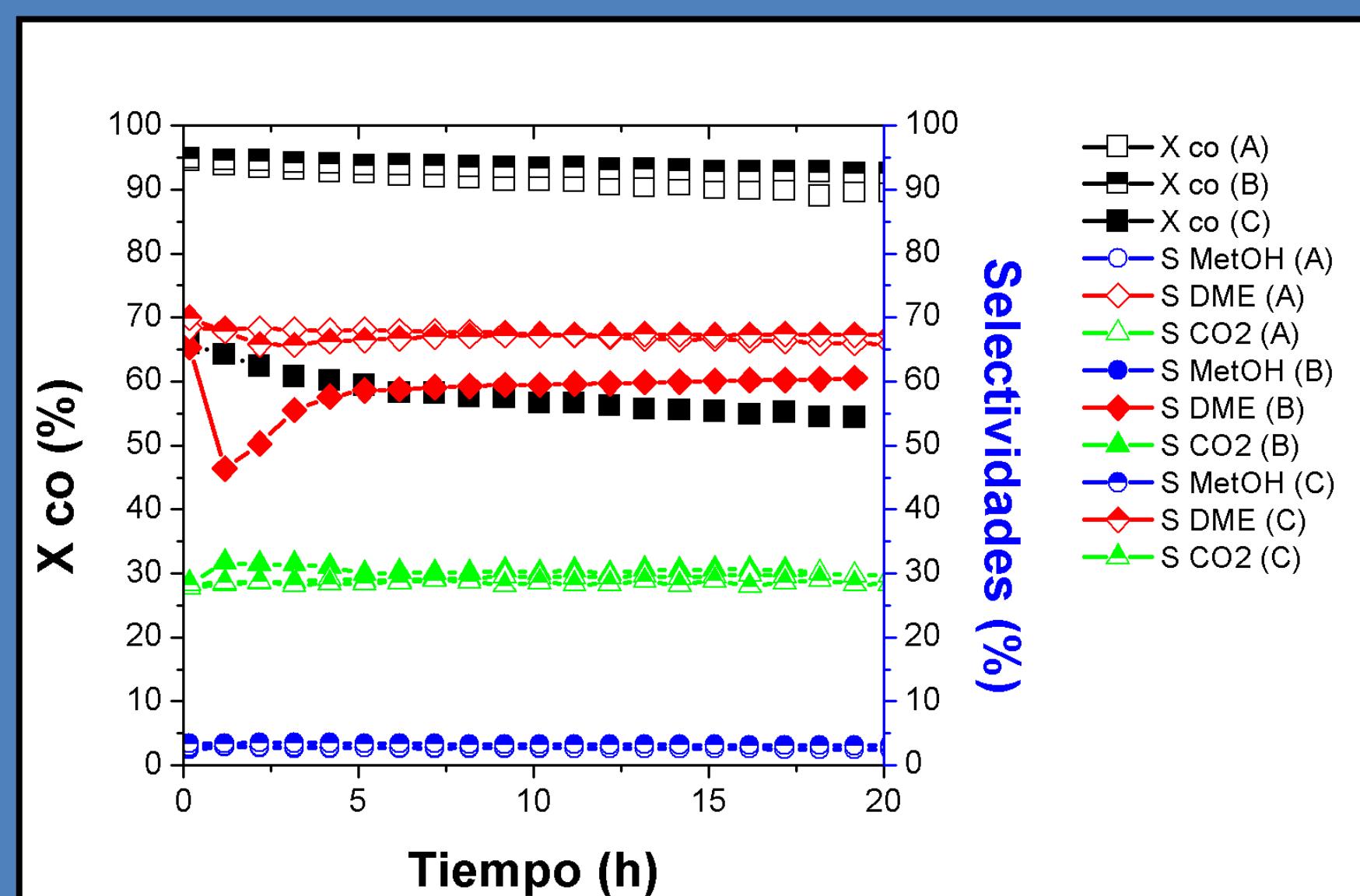
Sólido ácido	Conversión CO	Selectividad (%)			
		DME	MetOH	CO ₂	Resto*
H-ZSM5	90,3	66,5	2,6	9,6	1,3
Al ₂ O ₃	86,9	54,7	21,6	4,8	0



Ref.	X co (%)	Selectividad (%)			
		DME	MetOH	CO ₂	Resto*
A	90,3	66,5	2,6	29,6	1,3
B	55,5	60,0	2,7	30,3	7,0
C	93,0	67,1	3,0	28,6	1,3

*Hidrocarburos (C1+) y alcoholes (C2+)

Efecto disposición lecho



Velocidades espaciales muy bajas (1,0 Lsyngas/g·h) proporcionan valores cercanos a equilibrio termodinámico

CONCLUSIONES

El modo en el que se pone en contacto los dos catalizadores empleados influye en el rendimiento de la reacción. Un mejor contacto (localización próxima) de las fases proporciona un mayor rendimiento de la reacción al permitir el desplazamiento del equilibrio hacia los productos deseados. La mezcla física de las dos fases permite esa sinergia adecuada entre las fases, mientras que al disponer los dos catalizadores en fases separadas el rendimiento disminuye. Esto último abre un camino hacia el depósito de las fases en sustratos estructurados, pudiendo orientar el estudio a la colocación y contacto de los catalizadores.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero del Mineco (Proyectos ENE2012-37431-C03 y ENE2015-66975-C3). IPM agradece al Gobierno Vasco por su contrato de formación de personal investigador no doctor (PRE_2015_2_0025).