

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Actividad catalítica de nanomateriales mesoporosos
en la deshidratación de metanol para producción de
dimetil éter (DME)**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Juan Camilo Bedoya Cardona

Ensenada, Baja California, México
2018

Tesis defendida por
Juan Camilo Bedoya Cardona

y aprobada por el siguiente Comité

Dra. Amelia Olivas Sarabia
Directora de tesis

Miembros del comité

Dr. Leonel Susano Cota Araiza

Dra. Diana Tentori Santa Cruz

Dr. Priscy Alfredo Luque Morales



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Juan Camilo Bedoya Cardona © 2018

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Juan Camilo Bedoya Cardona** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Actividad catalítica de nanomateriales mesoporosos en la deshidratación de metanol para producción de dimetil éter (DME)

Resumen aprobado por:

Dra. Amelia Olivas Sarabia
Directora de tesis

La síntesis controlada de nanomateriales porosos para obtener dimetil éter (DME) a partir de metanol es crucial para desarrollar combustibles alternativos limpios. En este orden de ideas, se sintetizaron nanoesferas porosas tipo Al-MCM-41 con diámetros entre 35 y 90 nm para la deshidratación catalítica de metanol (MTD por sus siglas en inglés) de manera eficiente. Las condiciones de síntesis se modifican variando la relación molar de NaOH/TEOS en un intervalo de 0.2 a 0.5 con el fin de reducir el diámetro de las nanoesferas. Posteriormente se impregnó óxido de cobre (Cu_2O) sobre la superficie del material entre 1 y 6% en peso. Estas nanoesferas fueron caracterizadas por difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, microscopía electrónica de transmisión, fisisorción de N_2 , espectroscopia de dispersión de energía de rayos X y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X. A través de los análisis de DRX se confirma el arreglo hexagonal de la fase MCM-41 y los resultados de TEM mostraron que las nanoestructuras obtenidas tenían diferentes diámetros en función de la relación NaOH/TEOS mencionada, para una morfología esférica. Se demostró que las propiedades texturales del material son proporcionales al diámetro de las nanoesferas y al contenido de Cu impregnado. Por su parte la composición química confirma una relación Si/Al cercana al valor nominal ($\text{Si/Al}=10$) y una impregnación efectiva del Cu en el porcentaje deseado. Todos los catalizadores alcanzaron el 100% de selectividad hacia los productos de la deshidratación de metanol. El mejor catalizador sin presencia de Cu es el material tipo Al-MCM-41_0.2, que muestra un rendimiento del 35.5% a 250 °C y del 78.8% a 300 °C. Además, este catalizador obtuvo una gran estabilidad durante 48 h a 300 °C disminuyendo su rendimiento solo en un 18%. Por su parte, el mejor catalizador con contenido de Cu es el material tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) con un rendimiento del 56.4% a 250 °C y del 83.2% a 300 °C. Este catalizador muestra una gran estabilidad durante 48 h a 300 °C disminuyendo su rendimiento solo en un 14%. Los resultados obtenidos son importantes para diseñar y desarrollar sistemas catalíticos que involucren materiales de alta área superficial con la incorporación exitosa de aluminio y cobre en su estructura.

Palabras claves: Al-MCM-41, nanoesferas, deshidratación, metanol, dimetil éter.

Abstract of the thesis presented by **Juan Camilo Bedoya Cardona** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in nanoscience's.

Catalytic activity of mesoporous nanomaterials in the dehydration of methanol for the production of dimethyl ether (DME)

Abstract approved by:

PhD. Amelia Olivas Sarabia
Thesis Director

A controlled synthesis of porous nanomaterials to obtain dimethyl ether (DME) from methanol is crucial to develop clean alternative fuels. Here we synthesized porous Al-MCM-41 nanospheres with sizes between 35 and 90 nm to catalyze the methanol dehydration (MTD) efficiently. The synthesis conditions are modified varying the molar ratio of NaOH/TEOS in a range from 0.2 to 0.5 in order to reduce the diameter of the nanospheres. Subsequently, copper oxide (Cu_2O) was impregnated in the surface of the material between 1 and 6 wt. %. These nanospheres are well-characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, transmission electron microscopy, N_2 physisorption, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and spectroscopy of photoelectrons emitted by X-ray. Through the XRD analysis, the hexagonal arrangement of the phase of the MCM-41 is confirmed and TEM results established the obtained nanostructures had different diameter sizes in function to NaOH/TEOS ratio for a spherical morphology. The textural properties are proportional to the nanosphere diameter and the copper content impregnate in the material. Furthermore, the chemical composition confirm the Si/Al ratio closed to the theoretical defined value (Si/Al=10) and the effective copper impregnation in the desired percentage. All catalysts tested achieved 100% of selectivity toward DME in the dehydration of methanol. The best catalyst for the methanol dehydration without copper is the Al-MCM-41_0.2 material, showing a performance of 35.5% at 250 °C and 78.8% at 300 °C. In addition, this catalyst retained great stability during 48 h at 300 °C, decreasing its performance only 18%. Moreover, the best catalyst with copper is the Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) material, showing a performance of 56.4% at 250 °C and 83.2% at 300 °C. Besides, this catalyst had great stability during 48 h at 300 °C, decreasing its performance only 14%. The obtained results are important to design and develop catalytic systems involving high surface area materials and the successful incorporation of aluminum and copper.

Keywords: Al-MCM-41, nanospheres, dehydration, methanol, dimethyl ether.

Dedicatoria

A mis padres, Juan Carlos Bedoya Naranjo y Diana Cardona López

A mi hermana, Daniela Bedoya Cardona

A mis abuelos, Mariela López y Lizardo Cardona

“Equipado con sus cinco sentidos, el hombre explora el universo que lo rodea y a sus aventuras las llama ciencia”

Edwin Powell Hubble

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM), mis más sinceros agradecimientos por ser las instituciones que posibilitaron mi formación como Maestro en Nanociencias.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico durante el tiempo que realice mis estudios de maestría.

Agradecimiento al proyecto PAPIIT No. IG100117 de la DGAPA por el financiamiento para la investigación.

A mi asesora la Dra. Amelia Olivas Sarabia, infinitas gracias por su trabajo y confianza para la realización este proyecto de maestría. Resaltar que de su parte siempre recibí disposición, consejos, apoyo y liderazgo que hicieron posible mi formación profesional y mi crecimiento personal.

A los miembros del comité el Dr. Leonel Cota Araiza, la Dra. Diana Tentori Santa Cruz y el Dr. Priscy Alfredo Luque Morales por su tiempo, disponibilidad y asesoría durante el desarrollo del proyecto de tesis.

Al Dr. Ricardo Valdez Castro por ser en una persona fundamental en mi proyecto de tesis al siempre estar disponible para poner su conocimiento a mi disposición y asesorarme, con el objetivo de fomentar mi crecimiento profesional.

Al personal técnico de los laboratorios del CNyN la M.C Eloísa Aparicio Ceja, al M.C. David Domínguez, al técnico laboratorista Jaime Mendoza, a Francisco Ruiz Medina, al Dr. Miguel Ángel Estrada y el Dr. Eric Flores Aquino, por el apoyo técnico en el desarrollo de mi proyecto de tesis.

Al Ing. Luis Carlos Gradilla Martínez del Departamento de Ciencias de la Tierra del CICESE por su disponibilidad y apoyo técnico en el desarrollo de mi proyecto de tesis.

Al Dr. Jorge Noé Díaz por su disponibilidad, tiempo y asesoría.

Al personal administrativo del CICESE y del Posgrado de Nanociencias por su ayuda en trámites escolares.

A la M.C Brianda Paola López Santini y el M.C Fernando Bustillos Bojórquez por su amistad incondicional y por esmerarse para que mi estancia en su maravilloso país fuese inolvidable.

A todos mis amigos del CNyN-UNAM, del CICESE y de la vida por su amistad, solidaridad y compañerismo, especialmente a aquellos que de alguna forma se involucraron en el proyecto de tesis.

A mi familia por ser pieza fundamental para que todos mis sueños sean una realidad.

A México, su gente y su cultura, infinitas gracias por abrirme sus puertas y permitirme, durante estos 2 años, vivir experiencias maravillosas que siempre quedarán guardadas en mi mente y en mi corazón.

Tabla de contenido

| | Página |
|---|-----------|
| Resumen en español..... | ii |
| Resumen en inglés..... | iii |
| Dedicatoria..... | iv |
| Agradecimientos..... | v |
| Lista de Figuras..... | ix |
| Lista de tablas..... | xii |
| Capítulo 1. Introducción..... | 1 |
| 1.1 Antecedentes..... | 6 |
| 1.1.1 Cinética y mecanismo de reacción MTD..... | 6 |
| 1.1.2 Catalizadores a base de gamma alúmina (γ -Al ₂ O ₃)..... | 8 |
| 1.1.3 Catalizadores a base de zeolitas ácidas..... | 10 |
| 1.1.4 Catalizadores a base de materiales compuestos..... | 11 |
| 1.1.5 Catalizadores a base de materiales mesoporosos..... | 11 |
| 1.1.5.1 Materiales mesoporos tipo MCM-41..... | 12 |
| 1.2 Hipótesis..... | 14 |
| 1.3 Objetivos..... | 14 |
| 1.3.1 Objetivo general..... | 14 |
| 1.3.2 Objetivos específico..... | 14 |
| Capítulo 2. Metodología..... | 15 |
| 2.1 Síntesis de nanomateriales..... | 15 |
| 2.1.1 Síntesis MCM-41..... | 15 |
| 2.1.2 Síntesis Al-MCM-41..... | 18 |
| 2.1.3 Incorporación de nanopartículas de Cu..... | 22 |
| 2.2 Caracterización de nanomateriales..... | 23 |
| 2.2.1 Difracción de rayos X..... | 24 |
| 2.2.1.1 Ley de Bragg..... | 24 |
| 2.2.1.2 Ecuación de Scherrer..... | 25 |
| 2.2.1.3 Equipo utilizado y condiciones de análisis de difracción de rayos X..... | 26 |
| 2.2.2 Análisis termogravimétrico y calorimétrico de barrido diferencial..... | 26 |

| | | |
|------------------------------------|--|-----------|
| 2.2.2.1 | Análisis termogravimétrico..... | 26 |
| 2.2.2.2 | Calorimetría de barrido diferencial..... | 27 |
| 2.2.2.3 | Equipo utilizado y condiciones de análisis termogravimétrico y calorimétrico de barrido diferencial..... | 27 |
| 2.2.3 | Microscopia electrónica de transmisión..... | 27 |
| 2.2.3.1 | Equipo utilizado y condiciones de análisis de microscopia electrónica de transmisión..... | 29 |
| 2.2.4 | Fisisorción de nitrógeno..... | 29 |
| 2.2.4.1 | Cálculo del área superficial a través del Método BET..... | 30 |
| 2.2.4.2 | Equipo utilizado y condiciones de análisis de fisisorción de nitrógeno..... | 31 |
| 2.2.5 | Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X..... | 32 |
| 2.2.5.1 | Equipo y condiciones de análisis de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X..... | 33 |
| 2.2.6 | Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X..... | 34 |
| 2.1.1.1 | Equipo utilizado y condiciones de análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X..... | 35 |
| 2.3 | Pruebas catalíticas..... | 36 |
| Capítulo 3. Resultados..... | | 38 |
| 3.1 | Caracterización previa a reacción..... | 38 |
| 3.1.1 | Difracción de rayos X..... | 38 |
| 3.1.1.1 | Nanoesferas MCM-41..... | 38 |
| 3.1.1.2 | Nanoesferas Al-MCM-41..... | 39 |
| 3.1.2 | Análisis termogravimétrico..... | 40 |
| 3.1.3 | Microscopia electrónica de transmisión..... | 43 |
| 3.1.4 | Fisisorción de nitrógeno..... | 49 |
| 3.1.5 | Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X..... | 56 |
| 3.1.6 | Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X..... | 60 |
| 3.2 | Pruebas catalíticas..... | 61 |
| 3.3 | Caracterización posterior a reacción..... | 67 |
| 3.3.1 | Análisis termogravimétrico..... | 67 |
| 3.3.2 | Espectroscopia electrónica de transmisión..... | 68 |
| 3.3.3 | Fisisorción de nitrógeno..... | 69 |

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| Capítulo 4. Discusión..... | 73 |
| Capítulo 5. Conclusiones..... | 77 |
| Literatura citada..... | 80 |
| Anexos..... | 88 |

Lista de Figuras

| Figura | | Página |
|--------|---|--------|
| 1 | Fuentes de generación eléctrica en México 2014..... | 2 |
| 2 | Esquema de las rutas de síntesis de DME a partir de gas de síntesis o metanol..... | 4 |
| 3 | Publicaciones por año. Palabras claves: Methanol dehydration – DME..... | 6 |
| 4 | Posibles rutas de reacción disociativa y asociativa para la conversión de metanol a DME..... | 7 |
| 5 | Publicaciones por año. Palabras claves: MCM-41 – Methanol dehydration..... | 12 |
| 6 | Procedimiento esquemático para la obtención de nanoesferas tipo MCM-41_x por el método <i>sol-gel</i> | 16 |
| 7 | Procedimiento esquemático para la remoción de la fase orgánica en nanoesferas tipo MCM-41_x por tratamiento químico..... | 18 |
| 8 | Procedimiento esquemático para la obtención de nanoesferas Al-MCM-41_x por el método <i>sol-gel</i> | 20 |
| 9 | Rampa de temperatura para el proceso de calcinación de las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (Y%)..... | 20 |
| 10 | Propuesta de mecanismo de formación de nanoesferas tipo Al-MCM-41..... | 21 |
| 11 | Procedimiento esquemático para la impregnación de nanopartículas de Cu en nanoesferas tipo Al-MCM-41_x..... | 22 |
| 12 | Representación esquemática de la ley de Bragg..... | 25 |
| 13 | Esquema general de un microscopio electrónico de transmisión y posibles interacciones del haz de electrones con la muestra en análisis..... | 28 |
| 14 | Esquema representativo de los seis tipos de isotermas de adsorción-desorción de N ₂ | 30 |
| 15 | Esquema representativo del microscopio electrónico de barrido con la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X acoplado..... | 33 |
| 16 | Esquema para la excitación y emisión de electrones en la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X..... | 35 |
| 17 | Esquema representativo del sistema de reacción acoplado para la reacción de deshidratación de metanol..... | 37 |
| 18 | Patrones de difracción de rayos X para las nanoesferas tipo MCM-41_x..... | 38 |
| 19 | Patrones de difracción de rayos X para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x..... | 39 |
| 20 | Termogramas para el material tipo Al-MCM-41_0.2 antes y después de calcinación..... | 41 |
| 21 | Termogramas para el material tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (3%) antes y después de calcinación..... | 42 |
| 22 | Micrografías TEM para el nanocatalizador Al-MCM-41_0.2..... | 43 |

| | | |
|----|---|----|
| 23 | Micrografías TEM para el nanocatalizador Al-MCM-41_0.3..... | 44 |
| 24 | Micrografías TEM para el nanocatalizador Al-MCM-41_0.4..... | 44 |
| 25 | Micrografías TEM para el nanocatalizador Al-MCM-41_0.5..... | 44 |
| 26 | Distribución de tamaño de partícula para los nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x... | 46 |
| 27 | Distancia promedio entre planos para los nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x..... | 47 |
| 28 | Micrografías TEM para el nanocatalizador Al-MCM-41_0.2 Cu (1%)..... | 48 |
| 29 | Micrografías TEM para el nanocatalizador Al-MCM-41_0.2 Cu (6%)..... | 49 |
| 30 | Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x..... | 50 |
| 31 | Área bajo la curva (normalizada) entre los fenómenos de adsorción y desorción para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2..... | 51 |
| 32 | Área superficial específica de las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x en función del diámetro..... | 52 |
| 33 | Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (3%)..... | 53 |
| 34 | Área superficial específica de las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (3%) en función del diámetro..... | 53 |
| 35 | Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (Y%)..... | 54 |
| 36 | Área superficial específica de las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (Y%) en función del porcentaje en peso de impregnación de Cu..... | 55 |
| 37 | Espectros EDS para los nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x..... | 56 |
| 38 | Espectros EDS para los nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x Cu (3%)..... | 57 |
| 39 | Espectros EDS para los nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x Cu (Y%)..... | 59 |
| 40 | Espectro XPS en la región Cu 2P _{3/2} y 2P _{1/2} para el nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (3%)..... | 60 |
| 41 | Espectro XPS en la región Si 2P para el nanocatalizador tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (3%)..... | 61 |
| 42 | Rendimiento catalítico para nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x en la reacción de deshidratación de metanol como función de la temperatura..... | 62 |
| 43 | Rendimiento catalítico para nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x Cu (3%) en la reacción de deshidratación de metanol como función de la temperatura..... | 63 |
| 44 | Comparativo del rendimiento catalítico entre nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x y tipo Al-MCM-41_x Cu (3%), en la reacción de deshidratación de metanol como función de la temperatura..... | 64 |
| 45 | Rendimiento catalítico para nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (Y%) en la reacción de deshidratación de metanol como función de la temperatura..... | 65 |
| 46 | Estabilidad catalítica para el nanocatalizador tipo Al-MCM-41_0.2 y su regeneración, en la reacción de deshidratación de metanol como función del tiempo..... | 66 |

| | | |
|----|---|-----|
| 47 | Estabilidad catalítica para el nanocatalizador tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) y su regeneración, en la reacción de deshidratación de metanol como función del tiempo..... | 66 |
| 48 | Termogramas para el material tipo Al-MCM-41_0.2 antes y después de la reacción..... | 68 |
| 49 | Micrografías TEM para el nanocatalizador Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) después de la reacción..... | 69 |
| 50 | Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 antes y después de la reacción..... | 70 |
| 51 | Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ y distribución de tamaño de poro para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) antes y después de la reacción..... | 72 |
| 52 | Rendimiento de equilibrio en función de la temperatura para la reacción de deshidratación de metanol..... | 91 |
| 53 | Parámetros establecidos para el inyector (Front inlet)..... | 92 |
| 54 | Parámetros establecidos para el horno (Oven)..... | 93 |
| 55 | Parámetros establecidos para el detector (Back detector)..... | 93 |
| 56 | Parámetros establecidos para la señal de salida (Signal S2)..... | 94 |
| 57 | Cromatograma correspondiente a la línea base del catalizador tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%). (T= 100 °C)..... | 95 |
| 58 | Cromatograma correspondiente a la prueba catalítica (T = 400 °C) del catalizador tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%). Prueba 1..... | 96 |
| 59 | Cromatograma correspondiente a la prueba catalítica (T = 400 °C) del catalizador tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%). Prueba 2..... | 97 |
| 60 | Rendimiento catalítico para el nanocatalizador tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) en la reacción de deshidratación de metanol como función de la temperatura..... | 101 |

Lista de Tablas

| Tabla | | Página |
|-------|--|--------|
| 1 | Catalizadores a base de gamma alúmina (γ -Al ₂ O ₃) en la reacción MTD..... | 9 |
| 2 | Catalizadores a base de zeolitas ácidas en la reacción MTD..... | 10 |
| 3 | Relaciones NaOH/TEOS y valores de X (mL NaOH 2M) para las muestras de MCM-41 sintetizadas..... | 17 |
| 4 | Relaciones NaOH/TEOS y valores de X (mL NaOH 2M) para las muestras de Al-MCM-41_x sintetizadas..... | 19 |
| 5 | Cantidad de precursor usado en función del porcentaje de Cu a impregnar en las muestras de Al-MCM-41_x Cu (Y%) sintetizadas..... | 23 |
| 6 | Diámetro promedio y desviación estándar para los nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x..... | 45 |
| 7 | Propiedades texturales para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x..... | 51 |
| 8 | Propiedades texturales para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (3%)..... | 54 |
| 9 | Propiedades texturales para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (Y%)..... | 55 |
| 10 | Composición química elemental para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x por EDS..... | 57 |
| 11 | Composición química elemental para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (3%) por EDS..... | 58 |
| 12 | Composición química elemental para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (Y%) por EDS..... | 59 |
| 13 | Propiedades texturales para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 antes y después de reacción..... | 71 |
| 14 | Propiedades texturales para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) antes y después de reacción..... | 72 |
| 15 | Cambio en la concentración para los compuestos en la reacción..... | 88 |
| 16 | Variables termodinámicas en función de la temperatura para la deshidratación de metanol..... | 90 |
| 17 | Construcción de la línea base para el material tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%)..... | 96 |
| 18 | Resultados de los cromatogramas obtenidos para las pruebas catalíticas del material tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) a la temperatura de 400 °C..... | 98 |
| 19 | Mediciones y cálculo del rendimiento catalítico para el material tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) en todas las temperaturas evaluadas durante la reacción..... | 100 |

Capítulo 1. Introducción

En una reacción química la presencia de una sustancia conocida como catalizador estimula un aumento en la velocidad de reacción, usualmente facilitando una vía de reacción alternativa con menor energía de activación. A diferencia de los reactivos que participan en la reacción, los catalizadores generalmente no se consumen en el proceso. En algunos casos pueden ser usados como inhibidores de reacciones químicas no deseadas en el proceso catalítico (IUPAC, 1997). Los catalizadores dirigen las reacciones químicas hacia un resultado específico y generalmente permiten condiciones de proceso eficientes como bajas temperaturas y presiones o un mayor rendimiento. Se estima que el 90% de todos los productos químicos producidos comercialmente involucran catalizadores en alguna etapa de su proceso de fabricación (Armor, 2011). El éxito de la industria química es en gran parte mérito del descubrimiento y desarrollo de los catalizadores. Se puede estimar que los catalizadores implican negocios con dividendos de más de 20 mil millones de dólares anuales (BCC research, 2015). A nivel mundial se observa que los mayores consumidores se localizan en el continente asiático liderados por China. A su vez Norteamérica y Europa occidental abarcan gran parte del mercado. Durante el periodo 2015–21 se espera que el volumen global de consumo de catalizadores aumente un poco más del 3% anual. China será la región de más rápido crecimiento con un 7.5% (IHS Markit, 2016). Entre los principales mercados en los que la catálisis tiene incidencia se encuentran la manufactura de productos a granel y finos en todas las ramas de la industria química, el procesamiento de alimentos, la industria farmacéutica, el control y prevención de emisiones contaminantes al ambiente, la síntesis de polímeros y el procesamiento y generación de energía a partir de la refinación del petróleo, el cual equivale al 25% del consumo global de catalizadores (Mordor Intelligence, 2017).

La importancia de la producción de energía a partir del refinado del petróleo y el elevado consumo de catalizador hacia este sector económico, se debe a que en la actualidad los combustibles fósiles representan el 65% del consumo mundial de energía con un valor cercano a los 90 millones de barriles por día (Central Intelligence Agency, 2015), del cual el 58% se destina hacia el sector transporte (Lora *et al.*, 2009). El consumo de productos provenientes del refinado del petróleo en México en 2015 fue de 2 mil barriles por día. Se prevé que la cantidad global de vehículos motorizados aumentará a 1,300 millones en 2030 y a más de 2000 millones de vehículos en 2050 (Hansen, 2004). Este crecimiento afectará las reservas mundiales de petróleo teniendo en cuenta que con las actuales tendencias de consumo, la relación reservas-producción (R/P) de las fuentes mundiales de petróleo es inferior a la de las reservas mundiales de gas natural y carbón (41.6 años frente a 60.3 y 133 años respectivamente) (British Petroleum Company, 2017). Este aumento de la brecha entre los requerimientos energéticos del mundo industrializado y la

incapacidad de responder a tales necesidades por parte de las fuentes limitadas de energía como los combustibles fósiles, y a su vez los niveles cada vez mayores de contaminación por el efecto invernadero a causa de estos combustibles, agravan los peligros del calentamiento global y la crisis energética (Hook y Tang, 2013). Respecto a los problemas ambientales asociados al efecto invernadero se debe considerar que los vehículos a motor representan una parte significativa de la contaminación del aire urbano. Según Goldemberg (2008) los vehículos a motor representan más del 70% de las emisiones mundiales de monóxido de carbono (CO) y el 19% de las emisiones mundiales de dióxido de carbono (CO₂). En 2013 se produjeron cerca de 30 mil millones de toneladas métricas de CO₂ provenientes de la industria energética. Para México la generación de emisiones de CO₂ fue de 455 millones de toneladas métricas para el mismo año (Central Intelligence Agency, 2015).

Teniendo en cuenta la crisis energética y los problemas ambientales causados por las tecnologías actuales de generación de energía, se ha planteado como estrategia impulsar las fuentes de energías renovables como posible solución. El gobierno mexicano buscará como objetivo generar el 35% de su electricidad mediante el uso de fuentes renovables para el año 2025 (Fernández-Luqueño *et al.*, 2017). La Figura 1 muestra el panorama actual, donde se observa que en México el 57% de la energía es generada a partir de gas natural, el 12.9% es generada por las hidroeléctricas y el 11.1% por el carbón. Las energías renovables generan sólo el 3% de la electricidad. En consecuencia, el uso de electricidad procedente de fuentes renovables en México es muy bajo para un aumento en la demanda de energía del 3.4% anual (Fernández-Luqueño *et al.*, 2017).

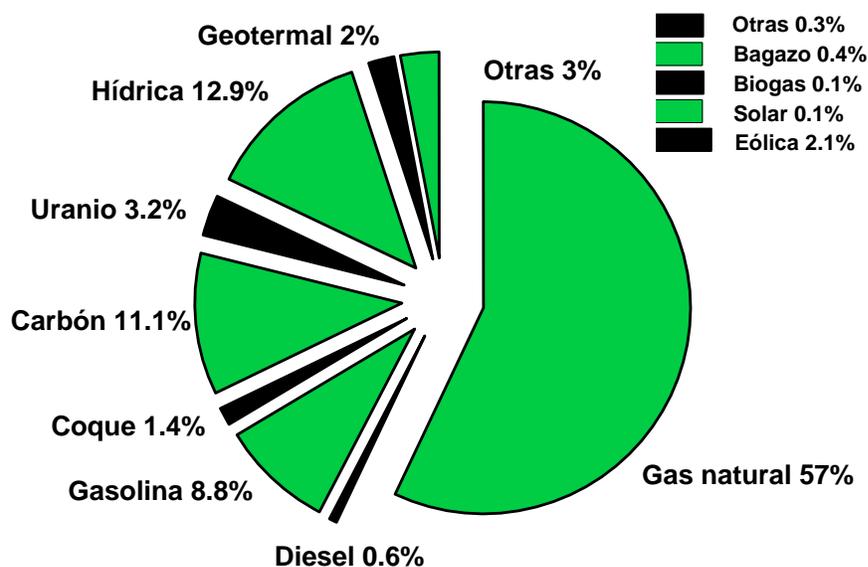


Figura 1. Fuentes de generación de electricidad en México 2014. Adaptado de (Fernández-Luqueño *et al.*, 2017).

La energía solar y la eólica han tenido un gran desarrollo en los últimos años y se proyectan como las alternativas más prominentes tanto a nivel mundial como en México (Fernández-Luqueño *et al.*, 2017). Estas fuentes de obtención de energía presentan un impacto nulo sobre el medio ambiente lo que favorece que muchos países realicen grandes inversiones en dichas tecnologías. Sin embargo, actualmente presentan bajas eficiencias de funcionamiento en comparación a los combustibles fósiles, lo cual eleva los costos de su implementación. Aunado a lo anterior, la difícil transición tecnológica hacia las tecnologías existentes implica dificultades en su uso, por ejemplo, en sistemas de transporte a motor. Debido a la brecha tecnológica existente surgen los combustibles renovables como una mejor opción para sustituir los productos provenientes del refinado del petróleo. Entre estos combustibles sustitutos los alcoholes (Balamurugan y Nalini, 2014), el gas natural (Paykani *et al.*, 2014), el biodiésel (Ong *et al.*, 2017) y el dimetil éter (Semelsberger *et al.*, 2006) se consideran las cuatro alternativas más prometedoras y atractivas, ya que pueden ser fácilmente adquiridas, manipuladas y almacenadas.

El DME es un combustible limpio para motores diésel y tiene una eficiencia térmica muy alta en comparación con otros combustibles sintéticos debido a su alto número de cetano (< 55). Por este motivo se muestra como un prometedor combustible alternativo del diésel (número de cetano entre 40–53) y el gas licuado del petróleo (GLP). El número de cetano es un indicador de la habilidad de los combustibles para autoencenderse, después de que han sido inyectados al motor diésel. Además, el DME es el éter más simple y se puede almacenar en fase gas en condiciones ambientales o en fase líquida a alta presión (6 atm a 30 °C) (Liu *et al.*, 2011; Rooney *et al.*, 2012; Sabour *et al.*, 2014), por esta razón la transición tecnológica respecto a los dispositivos actuales es muy compatible. A parte de ser un combustible renovable también es un valioso precursor y materia prima en la industria química y petroquímica (Trippe *et al.*, 2013). Los motores de vehículos que funcionan con DME tienen emisiones de NO_x mucho más bajas que las tecnologías actuales, debido a que por ser una molécula orgánica de bajo peso molecular (46.07 g/mol) respecto a hidrocarburos como el diésel (142 g/mol $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ a 212 g/mol $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$) requiere menores cantidades de aire (78% N_2 y 20% O_2) al interior del motor para una combustión completa. Además, el DME tiene una producción de partículas sólidas cercana a cero y a su vez es un compuesto orgánico volátil pero no es carcinógeno, no es teratogénico, no es mutagénico y no es tóxico (valor límite ambiental de exposición diaria – VLA-ED 1000 ppm). Good *et al.* (1998) modelaron los tiempos de vida y el potencial de calentamiento global para el DME y concluyen que este es ambientalmente benigno.

El DME se produce por deshidratación de metanol (MTD por sus siglas en inglés) o por un proceso en dos etapas a partir de CO/CO_2 e H_2 mediante la formación intermedia de metanol. Chen H. *et al.* (2013) desarrollaron un enfoque termodinámico para la producción de DME de un solo paso a partir de gas de

síntesis con co-alimentación de CO_2 , la cual presenta grandes posibilidades de ser aplicada a los procesos químicos actuales. La producción de DME puede ser clasificada en síntesis directa e indirecta siguiendo las siguientes reacciones catalíticas:



Inicialmente el CO y el CO_2 pueden ser hidrogenados para generar metanol y agua como lo muestran las ecuaciones 1 y 2. Simultáneamente reaccionan el CO y el H_2O para regenerar el gas de síntesis en la reacción conocida como “water–gas shift (WGS)” (Ecuación 3). Posteriormente el metanol se deshidrata en DME en una relación estequiométrica 2:1, como lo muestra la ecuación 4. La producción de DME a través de este mecanismo se denomina síntesis directa o en una sola etapa. Por el contrario, el enfoque indirecto solo implica la producción de DME por deshidratación de metanol. La deshidratación de alcoholes en éteres o hidrocarburos es una reacción de alta importancia industrial catalizada generalmente por sitios ácidos sobre soportes catalíticos (Lin y Chiang, 2017). La Figura 2 es un esquema del proceso.

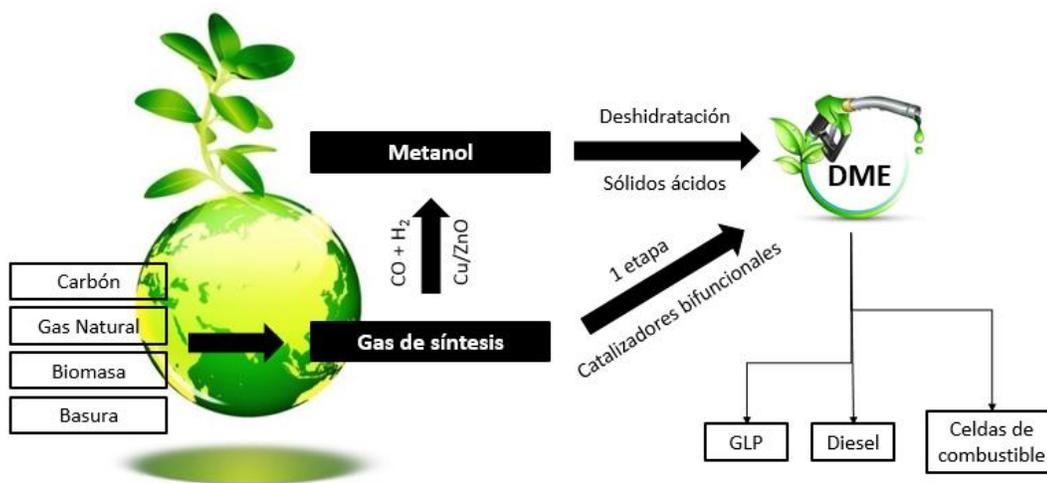


Figura 2. Esquema de las rutas de síntesis de DME a partir de gas de síntesis o metanol (Tsubaki *et al.*, 2014).

Entre los diferentes tipos de catalizadores ácidos para la deshidratación de metanol a DME la zeolita H-ZSM-5 (Jun *et al.*, 2009) y la gamma alúmina (γ -Al₂O₃) (Yaghoob *et al.*, 2014) han tenido gran relevancia y se han evaluado tanto a escala laboratorio como a nivel comercial. Otros materiales que han sido evaluados en la reacción son el óxido de titanio (TiO₂) (Ojeda *et al.*, 2013), el carbón activado (Moreno-Castilla *et al.*, 2001) y zeolitas tipo SAPO (Muraza *et al.*, 2015) y H-Beta (Sanaa *et al.*, 2013). La zeolita H-ZSM-5 ha sido reportada como un material más activo que la γ -Al₂O₃, pero muestra una alta desactivación debido al envenenamiento de los sitios catalíticos por formación de hidrocarburos indeseados (Jun *et al.*, 2009). Por otra parte la γ -Al₂O₃ es más selectiva hacia DME pero presenta baja actividad catalítica y rápida desactivación por la presencia de agua (Jun *et al.*, 2006). Se debe tener en cuenta que las corrientes crudas de metanol producido a partir del gas de síntesis poseen cantidades considerables de agua (20 – 30%) al igual que si se produjera por otras rutas comerciales. Esto incentiva a que los investigadores centren su atención en el desarrollo de catalizadores eficaces para optimizar la producción de DME a partir de metanol crudo mejorando la estabilidad catalítica.

En la actualidad, los materiales mesoporosos, que son aquellos que poseen una alta área superficial, estructura regular y un tamaño de poro en el rango de 2–50 nm, han sido objeto de un gran número de estudios. En la reacción de deshidratación de metanol hacia DME se han evaluado materiales mesoporosos como la MCM-41 (Naik *et al.*, 2010) y la HMS (Peyrovi *et al.*, 2014). Estos materiales contienen canales de poros interconectados o rectos con diámetros entre 2–7 nm en la mayor parte de su estructura. Sus dimensiones de poro se pueden adaptar a requisitos específicos y su área superficial está en el rango de 800–1200 m²/g. En su estructura pueden introducirse diversos iones metálicos u óxidos metálicos para tener una dispersión uniforme de componentes activos en su estructura. Entre estas modificaciones, los tamices moleculares mesoporosos a los que se les incorpora aluminio poseen sitios ácidos activos y una buena estabilidad térmica (Naik *et al.*, 2010).

En este trabajo se estudió la actividad catalítica de materiales mesoporosos a escala nanométrica en la reacción de deshidratación de metanol para producir DME. Se identificó el efecto de las propiedades estructurales y texturales del catalizador como el área superficial específica, el tamaño de partícula, la acidez y la mesoporosidad; sobre el rendimiento catalítico, elucidando el cambio en dichas propiedades respecto a la incorporación de especies de Al³⁺ en la estructura y la presencia de nanopartículas de cobre dispersas sobre la superficie del material. De esta manera se aporta al creciente conocimiento que se ha generado alrededor de esta reacción, en pro de los significativos beneficios del DME como combustible renovable sustituto.

1.1 Antecedentes

La síntesis de DME se puede obtener directamente a partir de la deshidratación en fase vapor de metanol (MTD) sobre diferentes catalizadores sólidos ácidos, tales como gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) convencional (Liu *et al.*, 2011), zeolitas ácidas (HZSM-5, HY, HZSM-22 y H-SAPO) (Moses y Nørskov, 2013), heteropoliácidos (Rojas *et al.*, 2014), óxidos compuestos ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, HZSM-5/MCM-41 entre otros) (Li *et al.*, 2013) y recientemente sobre soportes catalíticos mesoporosos con acidez inducida (MCM-41 y HMS) (Naik *et al.*, 2010). Igualmente es posible generar la deshidratación en fase líquida en presencia de ácido sulfúrico (Takeishi, 2010). En la Figura 3 se muestra el número de publicaciones por año que se han generado sobre el uso de catalizadores en la reacción de deshidratación de metanol.

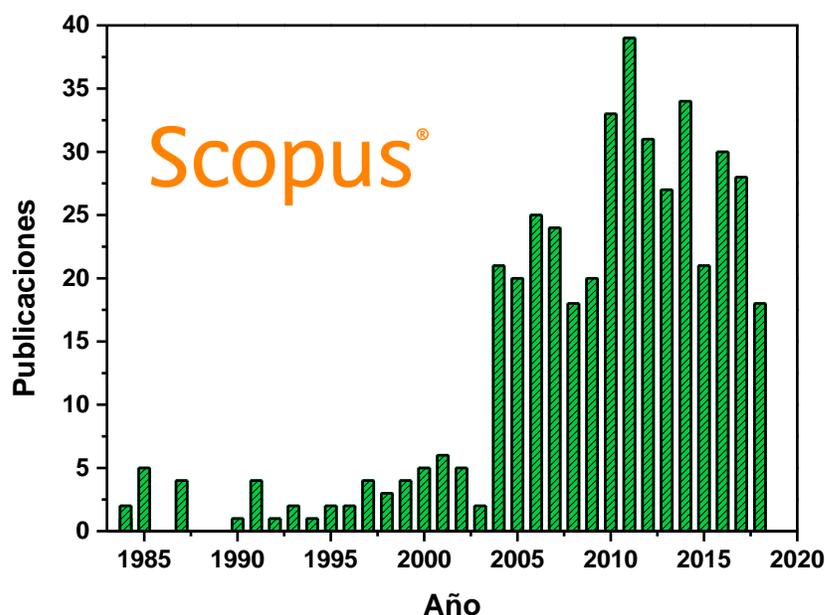


Figura 3. Publicaciones por año. Palabras claves: Methanol dehydration - DME (Scopus, 2018).

1.1.1 Cinética y mecanismo de reacción MTD

Los avances más recientes para el proceso de MTD se enfocan en la investigación de la cinética y el mecanismo de reacción. Todavía se requiere un gran esfuerzo para determinar el mecanismo de reacción de este proceso, debido a la existencia de algunas controversias en la comunidad científica. Basados en trabajos relevantes, Ha *et al.* (2011) presentaron una nueva ruta de reacción en la que dos moléculas de metanol no disociadas y adsorbidas en los sitios activos son simultáneamente implicadas en la primera etapa del mecanismo, generando así una molécula intermedia. Esta se reorganiza para dividirse en el ion

metil carboxonio y el ion carbenio o se divide en dos iones metil carboxonio. Este proceso es clave y se considera el paso determinante en la reacción. Blaszkowski y Van Santen (1996) propusieron dos vías diferentes para la producción de DME a través del proceso MTD, que consisten en una ruta asociativa y una disociativa como se muestra en la Figura 4. Hay consenso en la comunidad científica en que ambos mecanismos se generan en los sitios ácidos Brønsted del catalizador (Iglesia *et al.*, 2011). Recientemente, Moses y Nørskov (2013) indicaron que la reacción puede darse siguiendo la ruta disociativa de una manera más rápida o siguiendo la ruta asociativa siendo un proceso más lento. En este trabajo reportaron que el agua presente en el medio de reacción tiene un efecto negativo sobre la formación de DME.

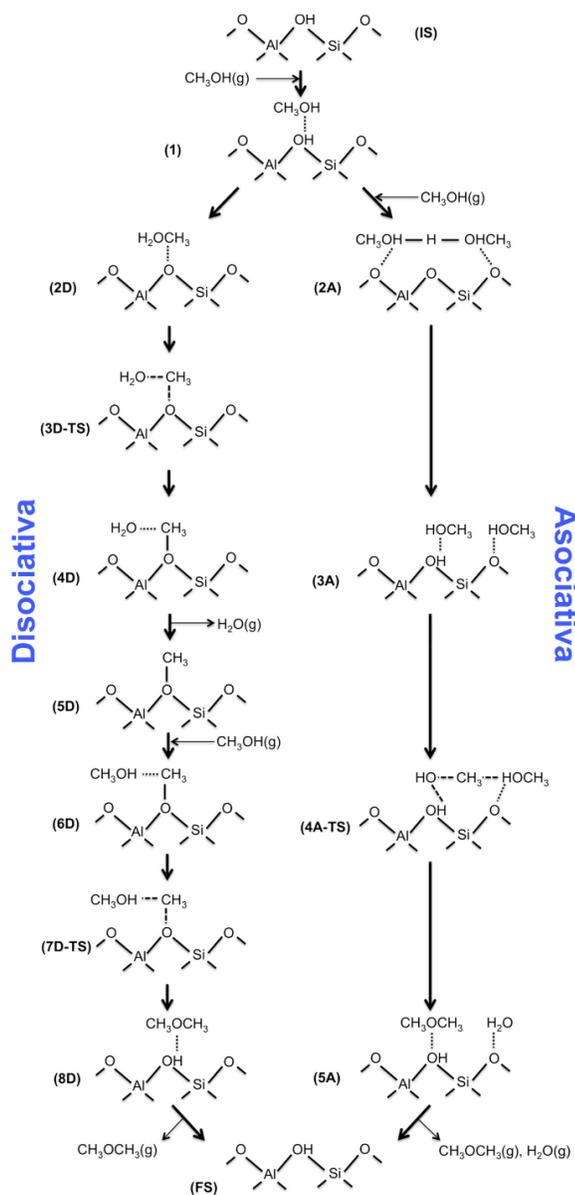


Figura 4. Posibles rutas de reacción disociativa (izquierda) y asociativa (derecha) para la conversión de metanol a DME. Las interacciones electrostáticas entre el adsorbato y el sitio activo se denotan con (.....) y las interacciones entre complejos de estados de transición con (- - -). TS representa estados de transición (Grabow *et al.*, 2016).

Respecto a la cinética, las correlaciones lineales entre la acidez y las energías de activación (Grabow *et al.*, 2016), sugieren que los sitios ácidos débiles producen mayores energías de activación. A su vez se reporta que la vía disociativa implica dos etapas y que la velocidad real de reacción es controlada por la etapa más lenta. En este caso, la velocidad de formación del DME es siempre más lenta que la etapa de eliminación de agua, por lo tanto, la velocidad global se determina mediante la etapa de formación de DME.

1.1.2 Catalizadores a base de gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Generalmente la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es conocida como el catalizador más eficiente debido a su bajo costo, alta selectividad hacia DME, excelente vida útil y alta resistencia mecánica respecto a los catalizadores ya mencionados. Además de su uso en la deshidratación de metanol, la deshidratación catalítica sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ también es ampliamente utilizada en la producción de alquenos y éteres de diversos alcoholes. En la Tabla 1 se muestran algunos catalizadores a base de gamma alúmina que han sido evaluados en la reacción de interés. Aquí se reportan algunos datos de operación y la información referente a los rendimientos catalíticos obtenidos.

En la Tabla 1 se observa que recientemente varios autores han reportado que la presencia de otra fase cristalina sobre la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, desempeña un papel similar al efecto de la incorporación de óxidos de otras especies en la promoción del rendimiento catalítico. Praserthdam *et al.* (2008) encontraron que al mezclar un catalizador de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un 20% en peso de este mismo óxido en la fase χ , la densidad y la acidez superficial de la mezcla aumenta significativamente respecto a la muestra pura. Esto permitió lograr un mayor rendimiento hacia dimetil éter (86%) y una mayor estabilidad. Por su parte Lin y Chiang (2017), incorporaron óxido de Cu sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método de co-precipitación. Probaron que la presencia de óxido de Cu, a pesar de que disminuye el área superficial y favorece la descomposición del metanol, juega un papel importante en la conversión cuando este se reduce a Cu metálico. Al mismo tiempo, las nanopartículas de Cu favorecen una acidez moderada sobre la superficie de la alúmina, puesto que se depositan sobre los sitios de mayor acidez.

Tabla 1. Catalizadores a base de gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) en la reacción MTD.

| Referencia | Catalizador | T (°C) ^a | P ^b | Reactor | Flujo | R% ^c | | t ^f | g ^g |
|------------------------------------|---|---------------------|----------------|------------|--|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| | | | | | | X% ^d | S% ^e | | |
| (Goodman <i>et al.</i> , 1997) | Al ₂ O ₃ /SiO ₂ amorfo | 140–190 | 116 Torr | Lecho fijo | - | 4–43 | | - | 0.5 g |
| (Yaripour <i>et al.</i> , 2005) | Aluminosilicatos | 300 | atm | Lecho fijo | GHSV 15,600 h ⁻¹ – 130 mL/min. | 73–86 | | 70 h | 0.5 g |
| (Jun <i>et al.</i> , 2008) | Alúmina altamente activada | 210–400 | 10 atm | Lecho fijo | GHSV 10 h ⁻¹ – 0.25 mL/min. | 50 | 100 | - | 1.5 mL |
| (Praserthdam <i>et al.</i> , 2008) | Mezcla de nanocristales de Al ₂ O ₃ en las fases γ , X | 100–300 | atm | Lecho fijo | GHSV 5,300 h ⁻¹ | 86 (300 °C) | | 24 h | 0.2 g |
| (Khaleel, 2010) | Meso $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ xerogel | 300 | - | Lecho fijo | 5–45 mL/min. | 86 | 99 | 180 min. | 0.125 g |
| (Hayes <i>et al.</i> , 2011) | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 110–135 | 900 kPa | Batch | 120 g de sol. | - | - | 8 h | 4 g |
| (Yaghoob <i>et al.</i> , 2014) | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocristales | 250–400 | 1 bar | Lecho fijo | WHSV 20–50 h ⁻¹ | 80 (375 °C) | | 9 días | 2 g |
| (Lin y Chiang, 2017) | Al ₂ O ₃ –CuO | 150 250 350 | 50 bar | Lecho fijo | 11.1 sccm (N ₂ /CO ₂) | 40.6 (250 °C) | | 10 h | 1 g |

a. Temperatura b. Presión c. Rendimiento d. Conversión e. Selectividad f. Tiempo de estabilidad g. Carga de catalizador al reactor. (WHSV Weight Hourly Space Velocity, GHSV Gas Hourly Space Velocity).

Sin lugar a dudas, la alúmina es un excelente candidato para el proceso de deshidratación de metanol como lo prueban muchas de las publicaciones recientes. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes no resueltos como una baja actividad hidrotérmica, generación de reacciones secundarias, adsorción competitiva de vapor debido a la fuerte capacidad hidrofílica de la superficie, entre otros. Últimamente, muchos investigadores han publicado trabajos tendientes a desarrollar un catalizador con actividad selectiva hacia dimetil éter basado en alúmina. Actualmente, la modificación de la superficie con óxidos de diferente naturaleza, constituye un enfoque más promisorio para mejorar el rendimiento de la deshidratación de metanol en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ convencional (Tsubaki *et al.*, 2014).

1.1.3 Catalizadores a base de zeolitas ácidas

Además de la alúmina convencional, comúnmente se emplean una serie de zeolitas ácidas como catalizadores de deshidratación para la síntesis de DME, debido a su alta estabilidad hidrotérmica y a su desempeño a temperaturas relativamente bajas (Louis *et al.*, 2011; Fei *et al.*, 2012). En general, la síntesis de DME se lleva a cabo principalmente sobre sitios de baja y mediana acidez (Goodman *et al.*, 1997). Con la presencia de sitios ácidos fuertes, es común la generación de hidrocarburos y coque, lo que disminuye el rendimiento catalítico. En consecuencia, es necesario ajustar y modificar la acidez de la zeolita mediante la incorporación de otras especies que aumenten la selectividad hacia el producto de interés (Tsubaki *et al.*, 2014). En la Tabla 2 se muestran algunos catalizadores a base de zeolitas ácidas que han sido evaluados en la reacción. Aquí se reportan algunos datos de operación y la información referente a los rendimientos catalíticos obtenidos.

Tabla 2. Catalizadores a base de zeolitas ácidas en la reacción MTD.

| Referencia | Catalizador | T (°C) ^a | P ^b | Reactor | Flujo | R% ^c | | t ^f | g ^g |
|------------------------------|--|---------------------|----------------|------------|--------------------------------------|-------------------------|--|----------------|----------------|
| | | | | | | X% ^d | S% ^e | | |
| (Hwang <i>et al.</i> , 2004) | NaH-ZSM-5 (Si/Al=30) | 250 | 1 bar | Lecho fijo | WHSV 4 h ⁻¹ | 62 | | 50 h | 0.2 g |
| (Jun <i>et al.</i> , 2004) | NaH-ZSM-5 (Si/Al=20) | 270–340 | 1 bar | Lecho fijo | LHSV 10 h ⁻¹ 0.25 mL/min. | 73–84 | | 14 días | 1.5 mL |
| (Hayes <i>et al.</i> , 2011) | Zeolitas (HY, HZSM-5 y HM) | 110–135 | 900 kPa | Batch | 120 g de sol. | 5–20 (150 °C – 1.7 MPa) | 0.02 mol/g cat. HZSM-5 0.06 mol/g cat. HM | 8 h | 4 g |
| (Sanaa <i>et al.</i> , 2013) | Nanozeolitas H-Beta y H-Mordenita tratadas con ultrasonido | 100–225 | - | Lecho fijo | 0.333 mL/min – 0.111 mL/min. | 100 (150 °C) | | - | 2.5 g |
| (Jun <i>et al.</i> , 2017) | HZSM-5 | 190–400 | 1–10 bar | Lecho fijo | LHSV 10 h ⁻¹ | 90 (300 °C – 10 bar) | | - | 1 g |

a. Temperatura b. Presión c. Rendimiento d. Conversión e. Selectividad f. Tiempo de estabilidad g. Carga de catalizador al reactor. (WHSV Weight Hourly Space Velocity, LHSV Liquid Hourly Space Velocity).

Es necesario tener en cuenta que la estructura cristalina, la distribución del tamaño de poro y el tamaño del cristal de las zeolitas afectan su rendimiento en la reacción. Rownaghi *et al.* (2012) estudiaron los efectos del tamaño de cristal y la distribución de tamaño de poro en el rendimiento de un catalizador tipo ZSM-5. En conclusión, demostraron que la actividad se correlaciona con el tamaño del cristal, mientras que la selectividad es proporcional a la distribución de sitios ácidos en la superficie. A su vez, la estabilidad del catalizador se promovió con la reducción del tamaño de cristal, debido a una transferencia de masa más eficiente en los productos de la reacción a través de los cristales y poros de la zeolita. Los autores indicaron que los nanocristales de ZSM-5 con tamaños uniformes son catalizadores más activos y selectivos.

1.1.4 Catalizadores a base de materiales compuestos

Recientemente se han evaluado las propiedades de materiales compuestos con el objetivo de favorecer y combinar las propiedades que dos o más catalizadores pueden aportar en la reacción. Jun *et al.* (2006) sintetizaron cristales de zeolita ZSM-5 (intercambiada con iones Na^+) mezclados mecánicamente con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formando una matriz homogénea. Este catalizador compuesto mostró un mejor desempeño catalítico y una mayor selectividad hacia DME debido a la dilución efectiva de los sitios ácidos fuertes de la zeolita sobre la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por su parte Li *et al.* (2013) reportaron las propiedades catalíticas de un tamiz molecular micro y mesoporoso compuesto por una matriz de zeolita HZSM-5 con un material mesoporoso tipo MCM-41. En este material se logra combinar la mesoporosidad de la MCM-41 con la acidez de la zeolita. Los catalizadores así sintetizados presentaron una acidez moderada con una distribución efectiva de los sitios ácidos sobre el bulto, una mayor área superficial debido a la mesoporosidad del compuesto y una porosidad jerárquica especial debido a la mezcla de micro y mesoporos en la matriz potenciada por la presencia de nanocristales de la zeolita. Este catalizador compuesto permitió obtener una alta actividad catalítica con una selectividad hacia DME cercano al valor límite de equilibrio. Wang J. *et al.* (2012) reportaron resultados similares.

1.1.5 Catalizadores a base de materiales mesoporosos

Los principales catalizadores mesoporosos que han sido evaluados en la reacción de MTD son del tipo MCM-41 y HMS, modificados. En el 2000 se empieza a evidenciar el inicio del estudio de los catalizadores

mesoporosos en la reacción de deshidratación de metanol, debido a su alta área superficial específica y a que la mesoporosidad permite una mayor transferencia de masa de los productos de reacción, evitando así la desactivación por obstrucción de los poros con coque o la generación de subproductos no deseados. Según la base de datos SCOPUS se tiene un total de 21 publicaciones hasta la fecha, de los cuales aproximadamente el 50% corresponde al uso de estas estructuras mesoporosas en un material compuesto. En la Figura 5 se muestra el número de publicaciones por año que se han generado sobre el uso de catalizadores mesoporosos en la reacción. Lo anterior indica que el uso de materiales mesoporosos en la reacción de deshidratación de metanol es un tema relativamente nuevo y en crecimiento.

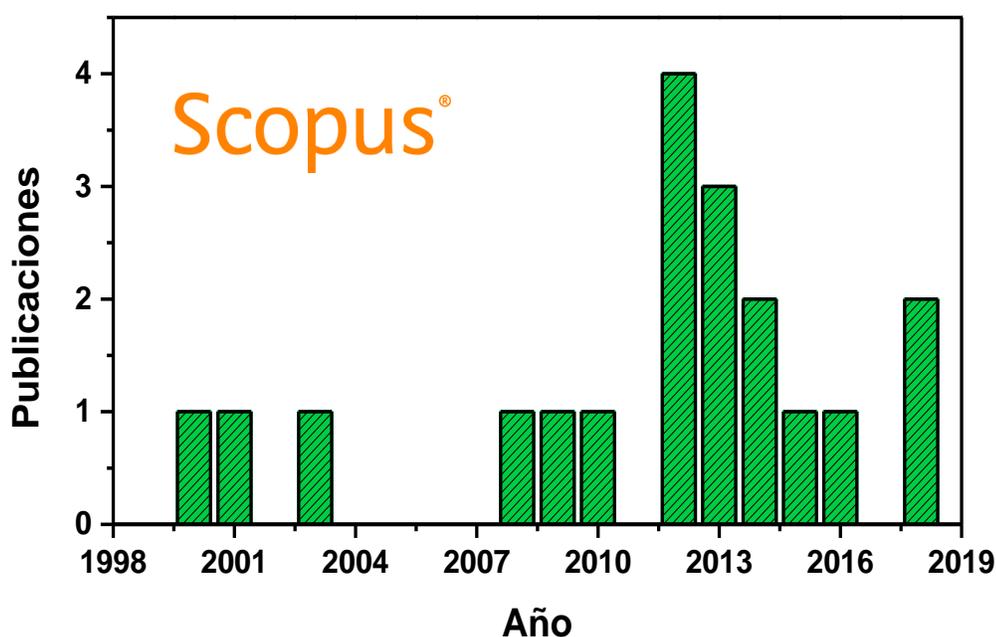


Figura 5. Publicaciones por año. Palabras claves: MCM-41 – Methanol dehydration (Scopus, 2018).

1.1.5.1 Materiales mesoporos tipo MCM-41 (Mobil Composition of Matter)

En 1992, investigadores de Mobil Oil Company publicaron la síntesis de un grupo de materiales mesoporosos a partir de surfactantes de tipo alquiltrimetilamonio, llamados M41S (Beck *et al.*, 1992). Estos materiales se caracterizan por tener distribuciones estrechas del tamaño de poro (entre 2 y 7 nm), una gran área superficial específica y exhiben paredes amorfas. Su estructura base del M41S no presenta acidez pero pueden introducirse en ella diversos iones metálicos u óxidos metálicos para tener una dispersión uniforme de componentes activos (Deshmane *et al.*, 2016). Funcionalizando la superficie de los

grupos hidroxilo en la sílice mesoporosa con silanos que contienen grupos ácidos, se proporciona un método alternativo para introducir la acidez en la sílice mesoporosa (Liu *et al.*, 1997). Entre estas modificaciones, los tamices moleculares mesoporosos a los que se les incorpora aluminio en su estructura poseen sitios ácidos activos y una buena estabilidad térmica (Naik *et al.*, 2010).

La acidez generada por la incorporación de metales es asociada usualmente con la naturaleza de los enlaces químicos producidos por los iones metálicos en la estructura de la sílice. Cuando un catión trivalente como Al^{3+} sustituye a uno de Si^{4+} , el armazón posee una carga negativa que puede ser compensada por un protón para formar un sitio ácido de Brønsted. También se presenta la posibilidad de que se precipite una fase de alúmina donde los sitios correspondientes al Al^{3+} pueden ser una fuente de acidez de Lewis en la estructura (Liu *et al.*, 1997). Un caso similar sucede con la vacancia electrónica del Si^{4+} en el puente Si-O-Al que lo convierte en un ácido Lewis por su capacidad de aceptar electrones. Naik *et al.* (2010) lograron probar que la acidez obtenida con la incorporación de Al^{3+} en un catalizador tipo Al-MCM-41 es selectiva hacia la formación de DME para conversiones cercanas al valor límite de equilibrio. En dicho trabajo se evaluó el efecto de la temperatura, la velocidad de la alimentación de reactivos y el agente orientador de estructura para la síntesis del catalizador, logrando establecer valores óptimos de operación. Por su parte Sang *et al.* (2013) evaluaron el efecto de la incorporación de diferentes metales como sustitutos parciales del Si y comprobaron que el Al^{3+} en una relación Si/Al igual a 10 es el que presenta mejores propiedades catalíticas para la reacción de deshidratación de metanol. Kongkachuichay *et al.* (2015) incorporaron Cu en la estructura Al-MCM-41 y determinaron que la acidez inducida por la presencia del ion Al^{3+} enlazado se podría moderar al introducir nanopartículas de óxido de Cu sobre la superficie del material mesoporoso. Por su parte Chu *et al.* (2017) encontraron un resultado similar al introducir nanopartículas de Pd.

A partir de estos antecedentes se trazaron los objetivos del trabajo de investigación, en el que se reporta el estudio la actividad catalítica de materiales mesoporosos a escala nanométrica con la incorporación de nanopartículas de cobre, en la reacción de deshidratación de metanol para obtener DME. Así, se aporta al creciente conocimiento que se ha generado alrededor de dicha reacción, en pro de los significativos beneficios del DME como combustible renovable sustituto.

1.2 Hipótesis

La modificación de las dimensiones estructurales de los nanocatalizadores mesoporosos tipo Al-MCM-41 y la incorporación de nanopartículas de Cu en su superficie, incrementará el rendimiento catalítico hacia la formación de DME en la reacción de deshidratación de metanol.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de las dimensiones estructurales y la incorporación de nanopartículas de Cu en nanocatalizadores mesoporosos tipo Al-MCM-41 sobre su rendimiento catalítico en la reacción de deshidratación de metanol para producir DME.

1.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanocatalizadores Al-MCM-41 por el método *sol-gel*, modificando sus dimensiones estructurales.
- Incorporar nanopartículas de Cu sobre la superficie mesoporosa del catalizador a través del método de impregnación húmeda (0–6 % en peso).
- Determinar las propiedades estructurales, texturales y térmicas de los materiales sintetizados; antes de su evaluación catalítica.
- Evaluar el rendimiento catalítico de los nanocatalizadores Al-MCM-41_x y Al-MCM-41_x Cu (Y%), en la reacción de deshidratación de metanol.
- Correlacionar el rendimiento catalítico con las propiedades estructurales y texturales de los nanocatalizadores evaluados.
- Determinar los cambios en las propiedades estructurales y texturales de los nanocatalizadores después de su evaluación catalítica.
- Evidenciar la estabilidad de los nanocatalizadores con mejor rendimiento catalítico.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Síntesis de nanomateriales

La síntesis de los nanomateriales se realiza a través del método *sol-gel*. Este método es uno de los más sencillos que actualmente se implementa para la síntesis de catalizadores a base de aluminosilicatos. Esta técnica consiste en la mezcla de los precursores minerales en medio acuoso y bajo la presencia de un agente orientador de estructura, el cual es específico para cada uno de los arreglos estructurales que se deseen obtener. Controlando las condiciones del medio reaccionante como la temperatura, la agitación, el pH y el tiempo es posible modificar las propiedades del catalizador sintetizado. Finalmente, el material es separado del solvente por centrifugación y se somete a calcinación o tratamientos químicos para eliminar la fase orgánica.

2.1.1 Síntesis MCM-41

Específicamente, la síntesis de la MCM-41 se lleva a cabo mediante la interacción en medio acuoso entre una fase inorgánica (precursor silíceo no ionizado – tetraetil ortosilicato TEOS) y otra fase de naturaleza orgánica tipo micelar (agente director de la estructura – bromuro de hexadeciltrimetilamonio CTAB). Este agente director de estructura consiste, a su vez, de agentes tensoactivos o surfactantes encargados de moldear la estructura porosa interna del material. El precursor silíceo una vez hidrolizado, se condensa y polimeriza alrededor de dichos agregados. Cuando se genera la construcción de paredes amorfas alrededor del surfactante, el agente director se elimina por calcinación o tratamientos químicos dando paso al arreglo estructural de interés (Beck *et al.*, 1992). Para realizar modificaciones sobre la morfología y las dimensiones estructurales, se toma como referencia la síntesis planteada por Kong *et al.* (2012) en donde se sintetizan nanoesferas tipo MCM-41 con diámetro variable en el intervalo entre los 40 y los 160 nm. Las modificaciones estructurales se logran a través de la variación en la relación NaOH/TEOS del *gel* de síntesis. Inicialmente 192 mL de H₂O destilada se mezclan con X mL de NaOH 2M (X es función de la relación NaOH/TEOS deseada, cuyo valor se especifica en la Tabla 3), generando una solución de pH básico igual a 10. Esta mezcla se lleva al baño maría en aceite a una temperatura de 80 °C y 300 rpm de agitación. Es indispensable que se cuente con un sistema de reflujo para evitar la evaporación del solvente. Una vez se logran estas condiciones de síntesis, se adicionan 0.4 g de CTAB y se deja la mezcla en agitación durante 10 minutos, tiempo en el que el CTAB se disuelve por completo. Transcurrido este tiempo, se adicionan

gota a gota y muy lentamente 2.68 mL de TEOS, observándose la formación del *sol* y posterior *gel* de síntesis con variaciones en las características físicas del sistema como el color y la viscosidad. Finalmente, el medio se mantiene en estas condiciones durante 2 horas. Una vez cumplido el tiempo de síntesis, el material obtenido es recuperado por centrifugación a 4000 rpm durante 5 minutos. Este proceso se repite lavando el material con H₂O destilada hasta que el pH del sobrenadante sea neutro. Luego que el material es recuperado, se seca a 100 °C por 12 horas. La cantidad de muestra obtenida es de aproximadamente 0.7 g. La Figura 6 muestra el esquema representativo de los pasos necesarios para la síntesis de nanoesferas tipo MCM-41_x según el procedimiento anteriormente descrito.

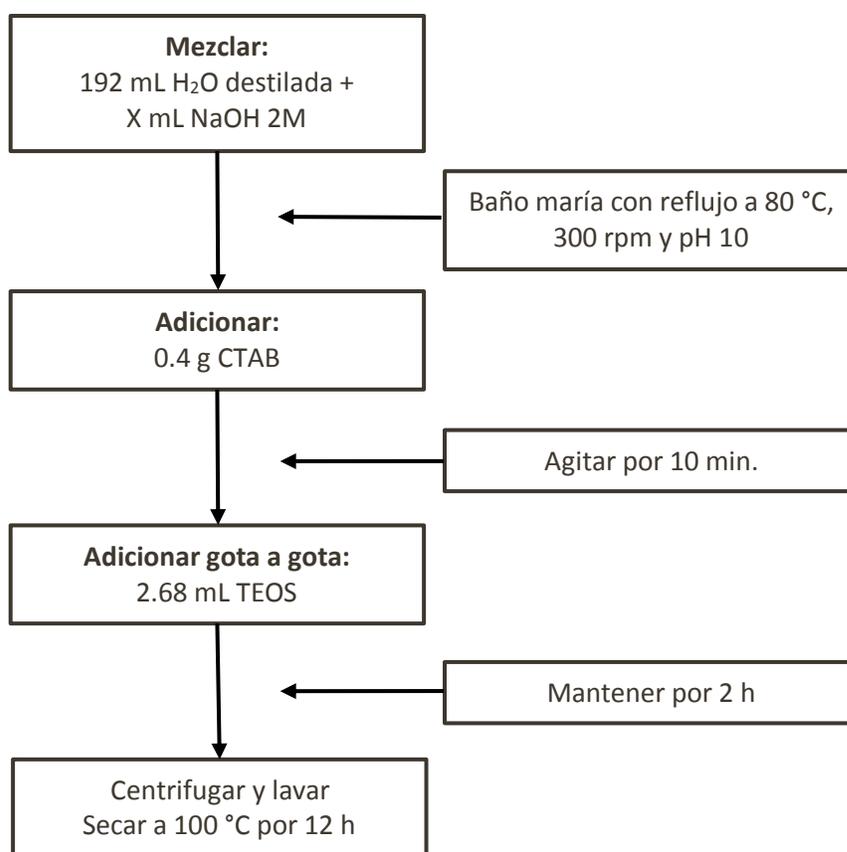


Figura 6. Procedimiento esquemático para la obtención de nanoesferas tipo MCM-41_x por el método *sol-gel*.

La Tabla 3 muestra la nomenclatura de los materiales sintetizados y los valores de X (mL de NaOH 2 M) para cada una de sus síntesis.

Tabla 3. Relaciones NaOH/TEOS y valores de X (mL NaOH 2M) para las muestras de MCM-41 sintetizadas.

| Material | NaOH/TEOS | NaOH 2M (X) |
|------------|-----------|-------------|
| MCM-41_0.2 | 0.2 | 0.90 mL |
| MCM-41_0.3 | 0.3 | 1.40 mL |
| MCM-41_0.4 | 0.4 | 1.85 mL |
| MCM-41_0.5 | 0.5 | 2.30 mL |

Una vez sintetizado el material es importante remover la fase orgánica de tal manera que los mesoporos, que se encuentran obstruidos por el agente orientador de estructura, queden libres. Este procedimiento se puede hacer a través de calcinación o remoción química. Para eliminar la fase orgánica, se usa el tratamiento químico propuesto por los autores (Kong *et al.*, 2012) debido a que es un procedimiento más amigable con el medio ambiente y requiere condiciones energéticas menos extremas. En este caso, el material se pone en contacto con una mezcla etanol/HCl 37% v/v, de tal manera de que por cada 0.5 g de muestra se adicionan 100 mL y 2 mL, respectivamente. El pH de la mezcla es de 2 y el sistema se lleva a una temperatura de 60 °C a 300 rpm por 6 horas. Nuevamente, es indispensable que se cuente con un sistema de reflujo que evite que el solvente se evapore. Una vez cumplido el tiempo de contacto el material se recupera a través de centrifugación a 4000 rpm durante 5 minutos. Este proceso se repite lavando el material con H₂O destilada hasta que el pH del sobrenadante es neutro. El material recuperado se seca a 100 °C por 12 horas. La cantidad de material obtenida es de aproximadamente 0.4 g. La Figura 7 muestra el esquema representativo de los pasos necesarios para remover la fase orgánica de las nanoesferas tipo MCM-41_x sintetizadas, según el procedimiento anteriormente descrito.

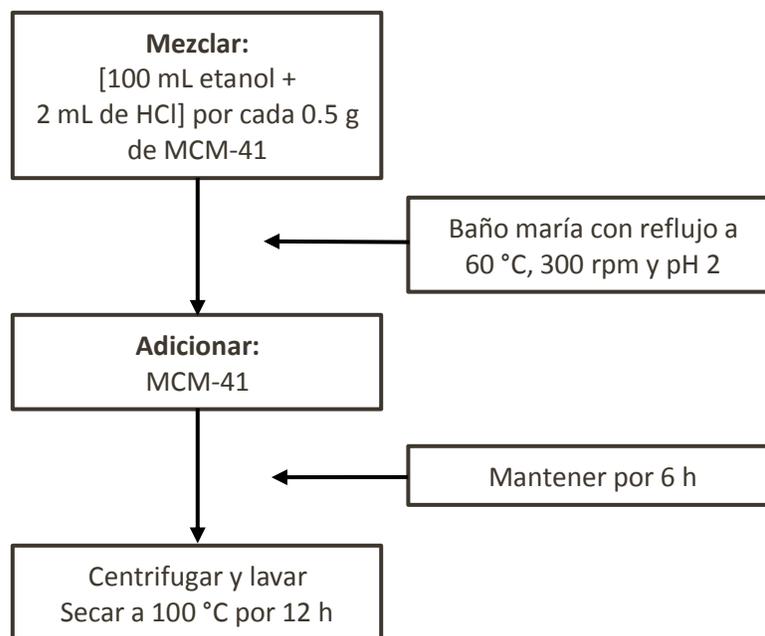


Figura 7. Procedimiento esquemático para la remoción de la fase orgánica en nanoesferas tipo MCM-41_x por tratamiento químico.

2.1.2 Síntesis Al-MCM-41

La incorporación de aluminio en la estructura se realiza a través de una sustitución isomórfica de los iones Si^{4+} por iones Al^{3+} con el balance de carga de los cationes H^+ y Na^+ del medio circundante. Para esto, se parte del procedimiento anteriormente descrito para la síntesis de nanoesferas tipo MCM-41 con las modificaciones que se muestran a continuación. Inicialmente se prepara una solución A en la cual se disuelven 0.223 g de isopropóxido de aluminio en 40 mL de etanol absoluto. Esta mezcla se deja en agitación a 300 rpm durante 5 minutos y posteriormente se lleva a ultrasonido durante 10 minutos. Luego de la sonicación se mantiene la agitación para completar un ciclo de 1 hora de disolución, de tal manera que todo el aluminio quede homogéneamente disuelto en el medio. Una vez cumplido el tiempo se adicionan 2.43 mL de TEOS (para una relación $\text{Si}/\text{Al}=10$ con base en los resultados obtenidos por Sang *et al.* (2013)) y se deja el sistema en agitación durante 15 minutos más. La solución B corresponde a la etapa inicial del procedimiento de síntesis de nanoesferas MCM-41 sin aluminio, en el que 192 mL de H_2O destilada se mezclan con X mL de NaOH 2M en un sistema de baño maría de aceite. Nuevamente X es función de la relación NaOH/TEOS del *gel* de síntesis y su valor se especifica en la Tabla 4. La temperatura del medio es de 80 °C y la agitación es de 300 rpm. Una vez se logren estas condiciones se adicionan 0.4 g

de CTAB y se mantiene estable el sistema durante 10 minutos, tiempo en el cual se logra la disolución completa del CTAB en el medio. Posteriormente la solución A es añadida a la solución B gota a gota y muy lentamente. Al igual que en el procedimiento anterior, se observa la formación del *sol* y posterior *gel* de síntesis con un cambio de coloración y viscosidad del medio. El *gel* formado se deja bajo las mismas condiciones de temperatura y agitación de la solución B (80 °C y 300 rpm) durante 1 hora. Una vez que se cumple este tiempo el material es recuperado por centrifugación (4000 rpm por 5 minutos) con lavados sucesivos de H₂O destilado hasta que el pH del sobrenadante sea neutro. El material recuperado se seca durante la noche a una temperatura de 100 °C. La cantidad de material obtenida es de aproximadamente 0.6 g, exactamente igual al caso anterior. La Tabla 4 muestra la nomenclatura de los materiales sintetizados y los valores de X (mL de NaOH 2 M) para cada uno de ellos.

Tabla 4. Relaciones NaOH/TEOS y valores de X (mL NaOH 2M) para las muestras de Al-MCM-41_x sintetizadas.

| Material | NaOH/TEOS | NaOH 2M (X) |
|---------------|-----------|-------------|
| Al-MCM-41_0.2 | 0.2 | 0.90 mL |
| Al-MCM-41_0.3 | 0.3 | 1.40 mL |
| Al-MCM-41_0.4 | 0.4 | 1.85 mL |
| Al-MCM-41_0.5 | 0.5 | 2.30 mL |

La Figura 8 muestra el esquema representativo de los pasos necesarios para la síntesis de nanoesferas de Al-MCM-41_x según el procedimiento anteriormente descrito. La remoción de la fase orgánica se da a través de calcinación a diferencia del caso anterior en el que los autores proponen un tratamiento químico. Esto se debe a que al hacer uso del tratamiento químico, se presenta un proceso de dealuminización en el que el aluminio incorporado a la estructura es removido, debido al fuerte carácter ácido del método. Esto se observó a través de los análisis de composición química, en los que mediante un comparativo, se determina que el contenido de aluminio se reduce para la muestra tratada químicamente respecto al material calcinado. La calcinación del material se lleva a cabo a 600 °C durante 5 horas con una rampa de temperatura de 3 °C/min. La Figura 9 es un esquema representativo del método de calcinación usado en los materiales sintetizados.

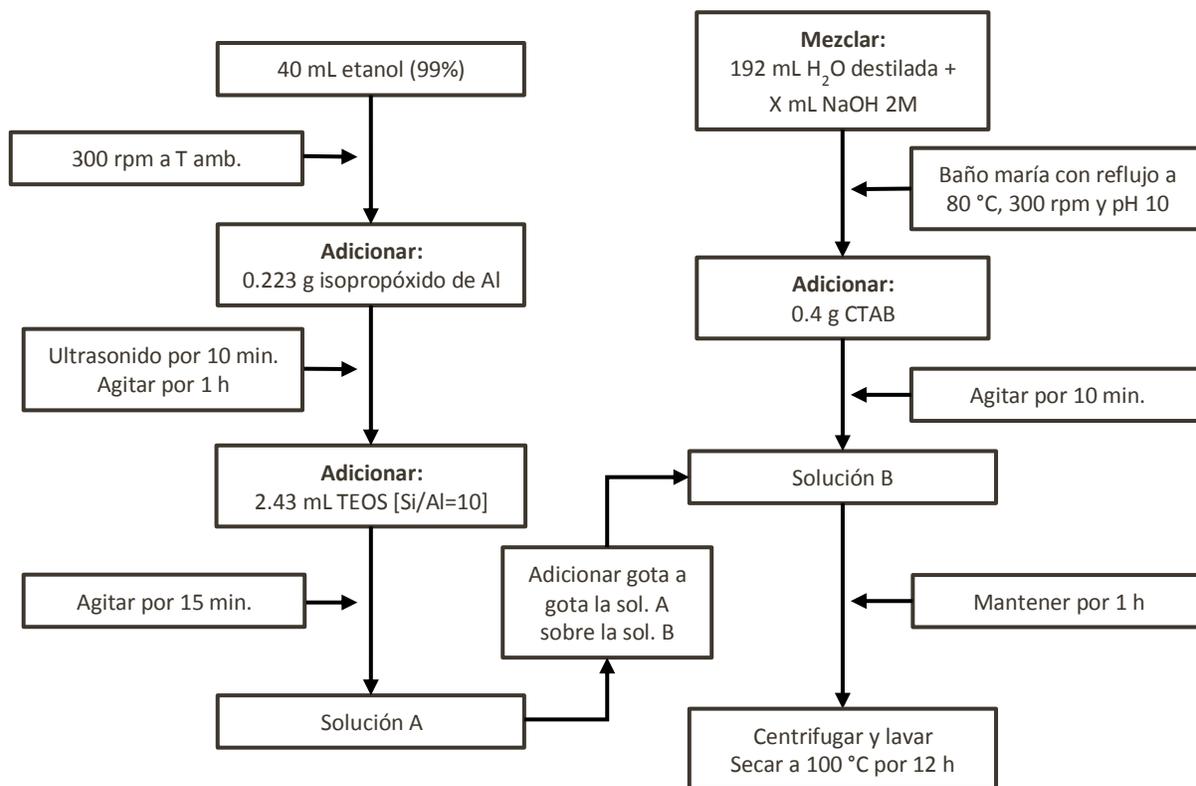


Figura 8. Procedimiento esquemático para la obtención de nanoesferas Al-MCM-41_x por el método *sol-gel*.

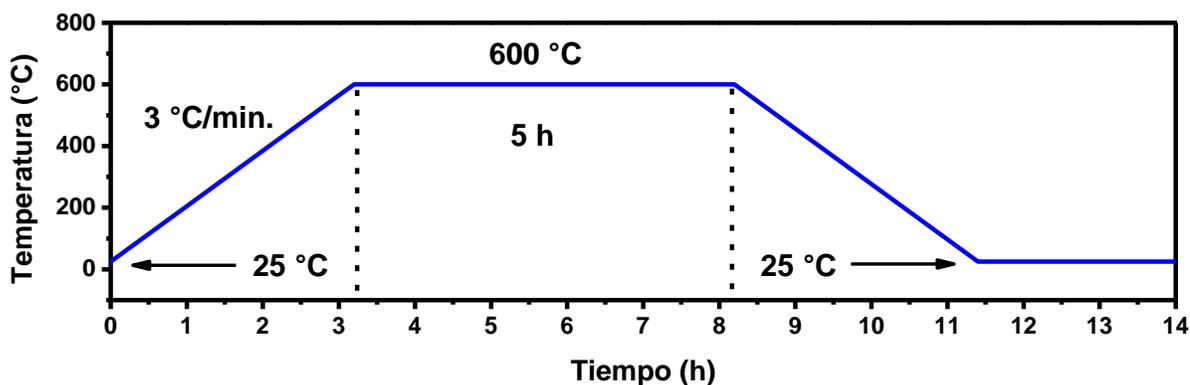


Figura 9. Rampa de temperatura para el proceso de calcinación de las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (Y%).

En la Figura 10 se muestra una propuesta esquemática de las etapas de las cuales se compone el mecanismo de formación de las nanoesferas tipo MCM-41 propuesto por (Kong *et al.*, 2012), con la respectiva adición de la etapa de incorporación del aluminio (Al-MCM-41) a través del isopropóxido de aluminio como precursor. Inicialmente se tiene bien definido que la formación de una estructura mesoporosa regular está dominada por la cantidad de micelas alineadas (c) que se formen en el medio. La

formación de dichas micelas alineadas depende de las etapas I y II. En la etapa I se generan las micelas (a) a partir de la interacción del CTAB con el agua, liberando el bromo (Br^-) en el medio acuoso y por lo tanto manteniendo una carga total positiva en la superficie. En la etapa II se produce la hidrólisis de los precursores (TEOS e isopropóxido de aluminio) formando silicatos y aluminatos (de carga superficial negativa), los cuales interactúan electrostáticamente con la superficie de la micela, (surfactante-inorgánico, S^+I^-) dando paso a la formación de (c) en la etapa III. Posteriormente, las micelas alineadas se aglomeran (etapa IV) favoreciendo la formación de una fase líquida cristalina (d) a través de enlaces tipo Si-O-Si y Si-O-Al . Finalmente, muchas de estas unidades que forman el líquido cristalino (d) se polimerizan y crecen en tamaño dando lugar a la formación de las nanoesferas (etapa V), las cuales posteriormente se precipitan en el medio. Cabe resaltar que las etapas I y III son relativamente rápidas pues involucran interacciones electrostáticas de compuestos en el medio, mientras que la etapa II y IV son procesos lentos ya que incluyen la hidroxilación y condensación de los precursores orgánicos, y por lo tanto son las etapas que rigen el proceso de formación de las nanoesferas. En vista de que la hidrólisis y condensación de los precursores se da a través de fenómenos catalizados en medio básico, un alto contenido de NaOH ($\text{NaOH}/\text{TEOS}=0.5$) favorece la velocidad de formación de la etapa II generando una mayor cantidad de (c) y por lo tanto favoreciendo un crecimiento en el diámetro de la nanoesfera. Por el contrario, un bajo contenido de NaOH ($\text{NaOH}/\text{TEOS}=0.2$) disminuye la velocidad de formación de la etapa II desfavoreciendo la formación de (c) y reduciendo el diámetro de las nanoesferas.

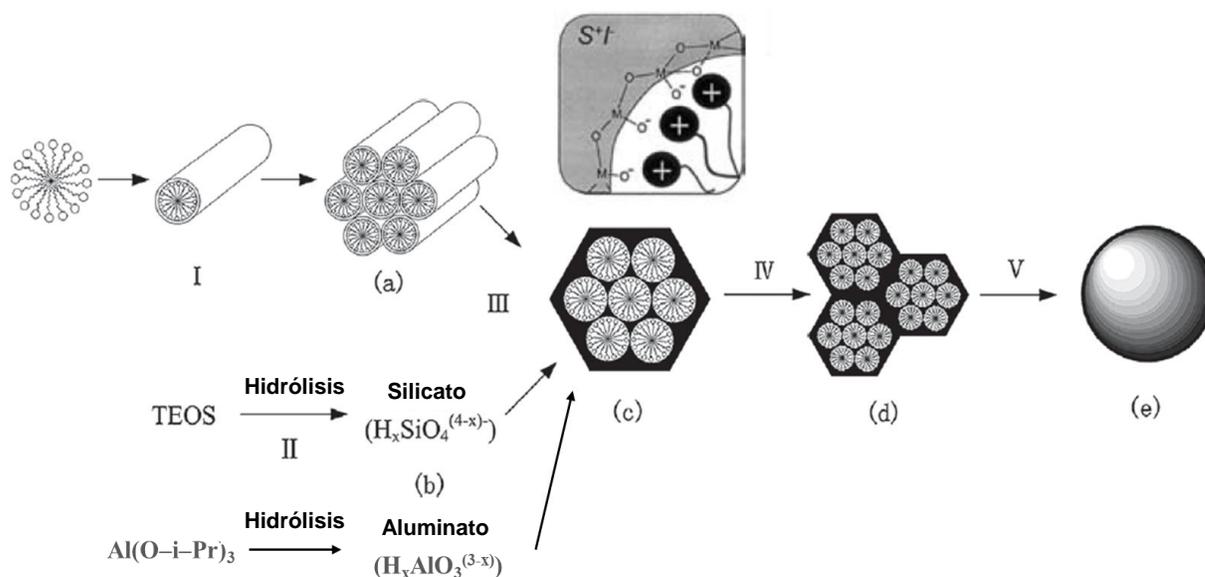


Figura 10. Propuesta de mecanismo de formación de nanoesferas tipo Al-MCM-41.

2.1.3 Incorporación de nanopartículas de Cu

La incorporación de las nanopartículas de Cu (1–6 % en peso) sobre la estructura del nanomaterial se realizará bajo la técnica de impregnación húmeda siguiendo la metodología propuesta por Kongkachuichay *et al.* (2015). Este método consiste en la interacción de la muestra con un precursor de Cu (nitrato de cobre trihidratado $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en medio acuoso altamente concentrado (40 mL de H_2O destilada por cada gramo del material a impregnar). Dicha mezcla se deja en agitación de 300 rpm a temperatura ambiente por 10 horas. Posteriormente se incrementa la temperatura a un valor cercano a la de evaporación del agua (90 °C) tal que se logre la evaporación completa de la fase líquida. Una vez depositado el precursor sobre la estructura, se somete el material a calcinación en atmósfera de aire, bajo las mismas condiciones que en el proceso de síntesis (600 °C durante 5 horas a una rampa de temperatura de 10 °C/min). En la Figura 11 se muestra un esquema representativo del proceso y en la Tabla 5 muestran las cantidades de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ usadas para cada uno de los porcentajes de impregnación establecidos.

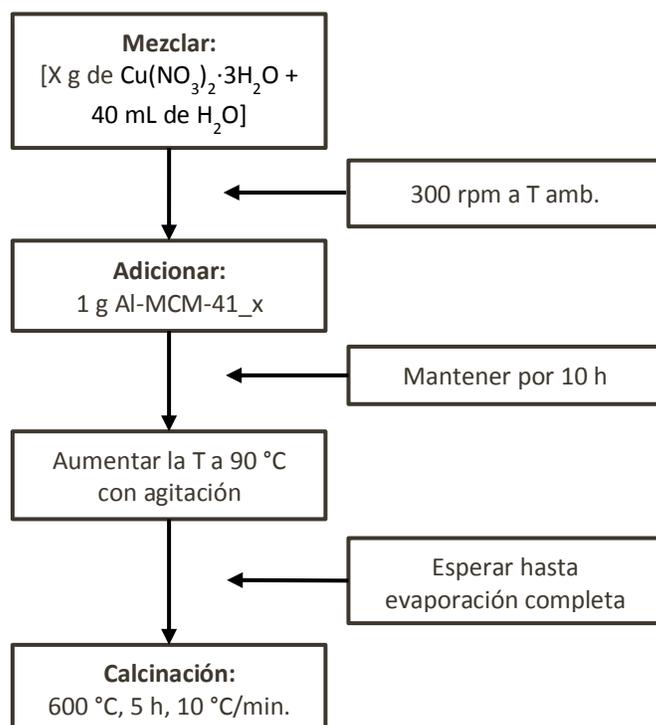


Figura 11. Procedimiento esquemático para la impregnación de nanopartículas de Cu en nanoesferas tipo Al-MCM-41_x.

Tabla 5. Cantidad de precursor usado en función del porcentaje de Cu a impregnar en las muestras de Al-MCM-41_x Cu (Y%) sintetizadas.

| Cu % peso | Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O |
|-----------|--|
| 1% | 0.038 g/g cat. |
| 3% | 0.118 g/g cat. |
| 6% | 0.243 g/g cat. |

2.2 Caracterización de los nanomateriales

La caracterización de los nanomateriales se realiza con el objetivo de elucidar sus propiedades estructurales, texturales y térmicas; antes y después de la reacción. La caracterización posterior a las pruebas catalíticas, permite detectar los cambios en dichas propiedades ocasionados por el medio de reacción. Respecto a la caracterización estructural fue necesario definir el arreglo hexagonal del material a través de la técnica de difracción de rayos X (DRX por sus siglas en español). Sin embargo, se debe tener en cuenta que el material tipo MCM-41 presenta arreglos geométricos cuyas paredes están construidas por sílice amorfa, y por lo tanto, solamente presentan difracción a bajo ángulo. Una vez confirmado el arreglo geométrico de la red fue necesario medir la composición química de dicha estructura, logrando evaluar si se mantiene la relación Si/Al esperada, la cual es proporcional a la acidez del material. Para estimar la composición química de las especies en el material se empleó la técnica de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés). Posteriormente se obtuvo la morfología y el tamaño de las partículas formadas en la síntesis, lo cual es un parámetro de interés puesto que tiene una influencia significativa en los fenómenos de transferencia de masa de los productos de reacción en el medio. Estos parámetros se obtuvieron por la técnica de microscopia electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés). La técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés) fue usada para determinar el estado químico y la estructura electrónica de los elementos presentes en las muestras, específicamente para las especies impregnadas en la superficie.

Respecto a la caracterización textural del material se calculó el área superficial específica de las nanoesferas mediante la técnica de fisisorción de N₂. Esta técnica permite medir tanto el área superficial como el volumen y diámetro de poro, que dan información del área total disponible para la reacción y de

la formación de una estructura mesoporosa. Finalmente, se evaluaron las propiedades térmicas de los catalizadores con el objetivo de especificar su estabilidad en función de la temperatura, la cual se usa como patrón básico para definir las temperaturas de reacción y de calcinación posterior a síntesis. Esto se hace a través de la técnica de análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) y de la técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC por sus siglas en inglés).

2.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos cristalinos. Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos al tener una longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. Estos rayos son colimados y direccionados a la muestra provocando interacciones de difracción, transmisión, refracción, dispersión y absorción. El grado de difracción depende del arreglo atómico de los planos dentro de la red cristalina del material. Un detector capta estas señales para brindar un difractograma, donde la intensidad está en función del ángulo 2θ (Das *et al.*, 2014). Si un rayo X golpea un átomo, éste se dispersará débilmente en todas las direcciones. Si encuentra una matriz periódica de átomos, las ondas dispersadas por cada átomo se reforzarán en cierta dirección y se anularán en las demás. Geométricamente, es posible imaginar que un cristal está conformado por familias de planos, y que la dispersión por cada familia de planos solo será fuerte si los rayos X reflejados por cada plano llegan en fase al detector. El haz de rayos X emergente tras esta interacción elástica contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino (Giacovazzo *et al.*, 2002).

2.2.1.1 Ley de Bragg

Cuando un rayo X incide sobre la superficie de un cristal a un ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa donde otra vez una fracción es dispersada y la porción restante pasa a la tercera capa. Cuando el conjunto de haces dispersados presentan interferencias constructivas, se produce un patrón de difracción relacionado con el espaciamiento regular periódico de los planos del cristal. Bragg, expresó las condiciones necesarias para

la difracción entre planos de átomos, en una forma matemáticamente simple conocida como Ley de Bragg (Ecuación 5) (1913):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta) \quad (5)$$

donde n es un número entero (denominado orden de reflexión), λ es la longitud de la onda incidente, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el haz incidente y el material (Figura 12). A través de la ley de Bragg se explica por qué el material tipo MCM-41 solamente presenta difracción a bajo ángulo, puesto que en este arreglo hexagonal, la distancia d corresponde al diámetro del poro ($\sim 20 \text{ \AA}$) y para este valor de d grande solamente a ángulos θ pequeños se presentara difracción.

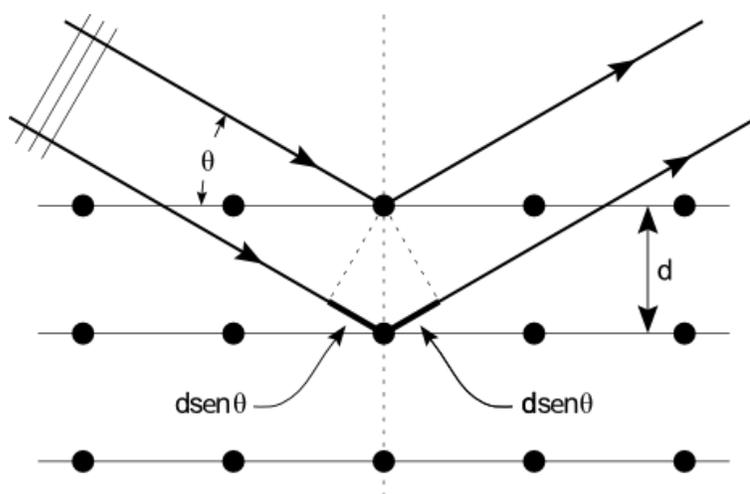


Figura 12. Representación esquemática de la ley de Bragg.

2.2.1.2 Ecuación de Scherrer

La cristalinidad de una muestra está relacionada con la anchura e intensidad de los picos de difracción presentes en el difractograma. Picos estrechos corresponden a muestras muy cristalinas y con un tamaño de cristal grande. Por el contrario, picos anchos y de baja intensidad corresponden a materiales que presentan bajas dimensiones estructurales. La anchura del pico y el tamaño de los cristales se relacionan a través de la ecuación de Scherrer (Ecuación 6) (1912):

$$dp = L \frac{\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (6)$$

donde dp es el diámetro de la partícula, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción, L es el factor de forma (que toma un valor medio de 0.9 para cristales esféricos) y B es el ancho del pico de mayor intensidad a la altura media (expresado en radianes).

2.2.1.3 Equipo utilizado y condiciones de análisis de difracción de rayos X

El difractómetro utilizado para el análisis de rayos X (a través del método de polvos con una configuración geométrica Bragg-Brentano) fue un difractómetro de rayos X (Philips modelo X'Pert). El goniómetro cuenta con una amplitud de barrido de 0.5° a 140° en 2θ y lleva acoplada una unidad de programa de control que permite seleccionar las condiciones óptimas para la obtención del difractograma. Se utilizó la radiación K_α de Cu con una longitud de onda de 1.5418 nm, un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA. La velocidad de paso fue de $0.005^\circ/s$ en el eje de las abscisas, en un intervalo de análisis de 1.5° a 8° . Cabe resaltar que se hace uso de un método de difracción de rayos X a bajo ángulo debido a que las muestras a analizar se componen de un arreglo hexagonal periódico cubierto de paredes de óxido de silicio amorfo (SiO_2). Generalmente los materiales amorfos no presentan difracción, sin embargo en la MCM-41 es posible observar planos de difracción a ángulos 2θ bajos, pertenecientes al arreglo hexagonal mesoporoso (Beck *et al.*, 1992).

2.2.2 Análisis termogravimétrico y calorimétrico de barrido diferencial

2.2.2.1 Análisis termogravimétrico

Un análisis termogravimétrico es una técnica en la que se registra continuamente la masa de una muestra en una atmósfera controlada (generalmente oxígeno, aire o nitrógeno) en función de la temperatura. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de una microbalanza sensible (también llamada termobalanza), un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (argón, nitrógeno, entre otros) o algunas veces reactiva (oxígeno, metano, entre otros) y un sistema computarizado para el control del instrumento y la adquisición de los datos. Las aplicaciones son variables, pero además de la estabilidad térmica de las

muestras, se puede detectar la existencia de especies intermedias y el contenido de solventes o compuestos orgánicos no pertenecientes a la estructura del material; y en función de la atmósfera de trabajo, la adsorción-desorción de moléculas, propiedades ácido-base y reductoras-oxidativas (Coats y Redfern, 1963).

2.2.2.2 Calorimetría de barrido diferencial

La calorimetría de barrido diferencial es una técnica termoanalítica normalmente usada debido a su rapidez, sencillez y disponibilidad. En la calorimetría de barrido diferencial la muestra es ubicada en un recipiente el cual se encuentra junto a otro de idénticas características que actúa como referencia. Los sistemas de calentamiento suben la temperatura mediante una velocidad o rampa específica ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) o bien, mantienen el sistema a una temperatura determinada. El instrumento mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia. La calorimetría de barrido diferencial es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de energía y se considera una técnica cuantitativa. En este tipo de técnica se puede apreciar y cuantificar las etapas exotérmicas o endotérmicas que ocurren durante la descomposición del material, por efecto de la temperatura sobre los compuestos que puedan estar presentes en la muestra (Dean, 1995).

2.2.2.3 Equipo utilizado y condiciones del análisis termogravimétrico y calorimétrico de barrido diferencial

Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza TA *instruments* SDT-Q600. El intervalo de temperatura disponible se encuentra entre la temperatura ambiente (T_{amb}) y los 1300°C . La velocidad de calentamiento máxima permitida es de $99.9^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Todo el dispositivo se encuentra conectado a una estación de datos digital operada a través del software del proveedor. El equipo lleva un sistema de entrada de gases de flujo controlado (aire y nitrógeno de alta pureza). La sensibilidad es de $100\ \mu\text{g}$ y la pérdida de peso se refleja directamente en porcentaje respecto a la cantidad de muestra inicial. El intervalo de temperatura que se utilizó fue de 30°C a 800°C con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La cantidad de muestra que se usó en cada medición fue de $5 \pm 0.05\ \text{mg}$ en un crisol de alúmina y el flujo de aire de $100\ \text{mL}/\text{min}$.

2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica de caracterización de materiales que permite identificar la morfología y cristalinidad de una muestra de interés. Así es posible obtener información de la estructura cristalina, la textura y la distribución de tamaño de partícula; entre otras características. Este tipo de microscopía hace uso de un haz de electrones producido por un filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano (LaB_6) a través del cual se hace pasar una corriente, de tal manera que se emitan electrones desde la superficie. Dichos electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo (100 kV–1000 kV) y posteriormente son manipulados a través de lentes electromagnéticas. Inicialmente una lente condensadora se encarga de dirigir los electrones en una sola dirección y posteriormente una lente objetivo se encarga de enfocar la mayor cantidad de electrones posible en la región a analizar. A partir de la interacción del haz de electrones con la muestra se generan diferentes tipos de señales (Figura 13), de las cuales solo son de interés las que corresponden a los electrones que fueron transmitidos a través del material bajo análisis. Después de pasar a través de la muestra, los electrones son recogidos y focalizados por el lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen continúa su ampliación, gracias a los lentes proyectores que controlan la ampliación de la imagen en una pantalla fluorescente o en una película fotográfica (Fultz y Howe, 2013). El esquema general del microscopio de transmisión se muestra en la Figura 13.

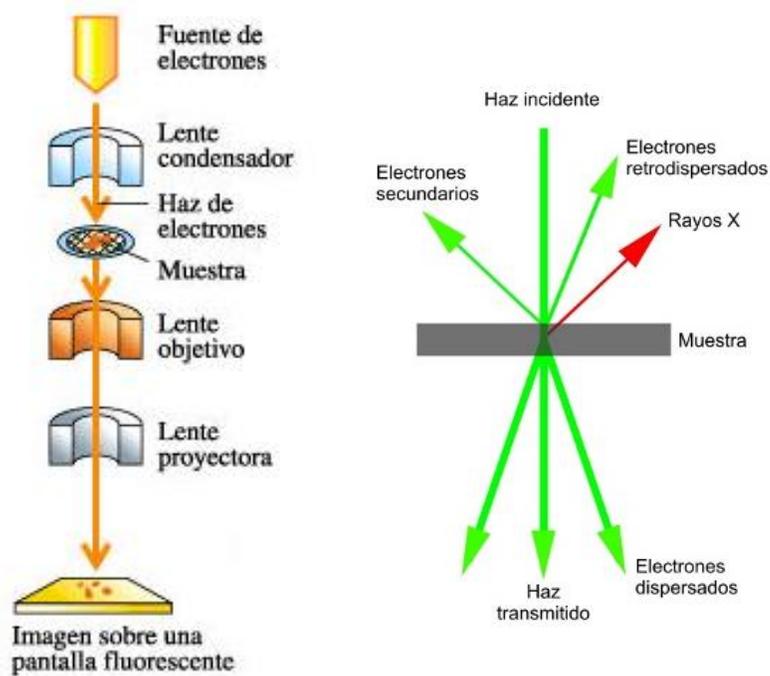


Figura 13. Esquema general de un microscopio electrónico de transmisión (izquierda) y posibles interacciones del haz de electrones con la muestra en análisis (derecha).

2.2.3.1 Equipo utilizado y condiciones de análisis de microscopia electrónica de transmisión

Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL JEM-2010 que opera con un filamento de tungsteno a un voltaje de aceleración de 200 kV con una resolución punto a punto de 0.19 nm. Tiene un equipo EELS integrado. Todo el equipo está conectado a un sistema periférico de cómputo donde se registran las imágenes. Las muestras previamente fueron preparadas dispersándolas en isopropanol con ayuda de un ultrasonido, para posteriormente dejar caer una gota en una rejilla de cobre malla 200 recubierta de una película de carbón amorfo.

2.2.4 Fisorción de nitrógeno

La fisorción de N_2 es una técnica que permite calcular el área superficial específica de un sólido y algunas de sus propiedades texturales como el volumen y el diámetro de poro. Esta técnica consiste en el estudio y cuantificación de la cantidad de N_2 adsorbidas por el material en función de la presión relativa del gas del medio, a una temperatura constante cercana a la de licuefacción del gas (N_2). La curva característica que se obtiene a partir de esta medida se conoce como isoterma de adsorción-desorción. En la estructura porosa de cualquier material, el tamaño de poro es uno de los parámetros de gran interés. La clasificación del tamaño de poro adoptada por la IUPAC (Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada) fue propuesta por Dubinin (1960) y divide los materiales porosos en tres categorías principales: Macroporosos, mesoporosos y microporosos. Esta calificación se obtiene a partir de los efectos observados en las isotermas de adsorción. Las isotermas se clasifican en seis tipos básicos. Esta clasificación fue propuesta por Brunauer, L. Deming, W. Deming y Teller; y recibe el nombre de BDDT (1940). En la Figura 14 se muestra un esquema representativo de cada una de ellas.

La isoterma tipo I o isoterma de adsorción de Langmuir se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y en una monocapa. Es propia de sólidos microporosos como las zeolitas y el carbón activado. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos y por lo tanto no presenta el fenómeno de histéresis (fenómeno caracterizado por la no coincidencia entre la curva de adsorción y la de desorción). Por el contrario, la isoterma tipo IV a pesar de que es muy similar a la II, es característica de sólidos mesoporosos, presenta un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias, que ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja respecto a la interacción entre las moléculas

del mismo adsorbato y por lo tanto la adsorción se da por un fenómeno de condensación del gas sobre la superficie. Ejemplo de este comportamiento es la adsorción de agua sobre carbón activado. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme (Brunauer *et al.*, 1940).

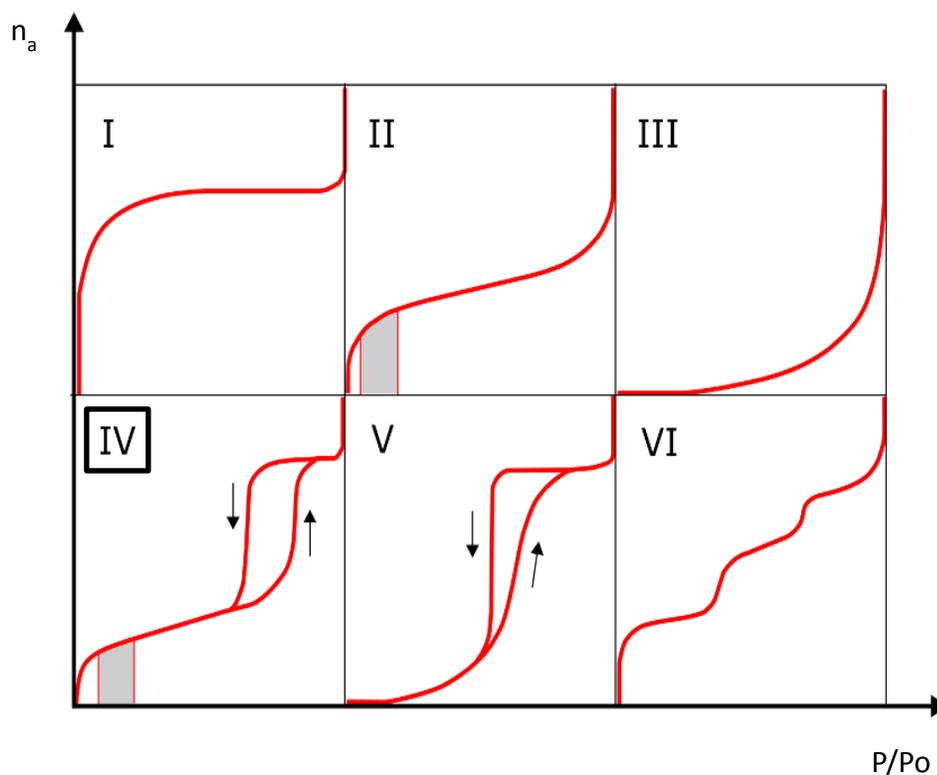


Figura 14. Esquema representativo de los seis tipos de isothermas de adsorción-desorción de N_2 (n_a corresponde a la cantidad de gas adsorbido por gramo de material y P/P_o representa la presión relativa del sistema).

Ambas curvas, desorción y adsorción, no tienen por qué coincidir en todo el intervalo de presiones relativas. La diferencia entre una y otra se conoce como curva de histéresis. Para un tipo de sólido la forma de la isoterma y del ciclo de histéresis están determinados por la estructura porosa (De Boer, 1958). De esta manera, la primera fuente de información sobre la textura de un sólido se obtiene de la forma de la isoterma de adsorción y del ciclo de histéresis.

2.2.4.1 Cálculo del área superficial a través del Método BET (Brunauer, Emmet y Teller)

Cuando se tienen sistemas de adsorción en multicapas la IUPAC recomienda el uso del método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET) (1938). Basados en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a la de condensación de los mismos, los autores propusieron un método de análisis e interpretación de resultados que se basa en ciertas premisas que conducen, mediante consideraciones cinéticas, a la ecuación BET (Ecuación 7):

$$\frac{P}{V_{abs}(P - P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (7)$$

donde P es presión parcial del gas que se adsorbe, P_0 es presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción, V_m es volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa, C es una constante que depende del calor de condensación y adsorción del adsorbato y V_{ads} es volumen de gas adsorbido a la presión P . Con los datos experimentales correspondientes a la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de $P/V_{ads}(P-P_0)$ frente a P/P_0 será una línea recta según la ecuación 7. En esta recta, de la pendiente y la ordenada al origen se puede calcular C y V_m . Una vez conocido el volumen de la monocapa, la superficie específica o área superficial viene dada por ecuación 8:

$$S_g = \frac{V_m N A_m}{M g} \quad (8)$$

donde N es el número de Avogadro, M es el volumen molar, V_m es volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa, g es el peso de la muestra de adsorbente empleado y A_m es la sección ocupada por la molécula adsorbida (se puede calcular haciendo similitud del estado adsorbido con el estado líquido) que para el caso del nitrógeno a la temperatura de condensación (-196°C) se admite 0.162 nm^2 (IUPAC).

2.2.4.2 Equipo utilizado y condiciones de análisis de fisorción de nitrógeno

El análisis de las propiedades texturales de las muestras se llevó a cabo mediante un equipo Micromeritics Tristar II, con un intervalo de presión de 0 a 950 mm Hg y una relación de presión (P/P_0) mínima de 0.001. El equipo consta de un sistema de vacío con dos bombas rotatorias (bombas Edwards independientes para desgasificación y análisis). El vacío alcanzado es de 5×10^{-4} mm Hg y el sistema de desgasificación va desde

temperatura ambiente hasta 900 °C con mantas calefactoras para el portamuestras fabricado de vidrio. La selección es digital con incrementos de 5 °C. La capacidad de los recipientes es de 1.91 L de nitrógeno líquido que mantiene su nivel para el análisis aproximadamente 60 h sin necesidad de reposición. La incorporación de datos, tanto de la muestra como las condiciones de análisis es controlada por un sistema periférico de cómputo. Las muestras (0.2 g) se desgasificarón previamente a 300 °C durante aproximadamente 3 h hasta llegar a una presión final del orden de 1×10^{-3} mm Hg. El análisis fue realizado en portamuestras de vidrio a temperatura de nitrógeno líquido (- 196 °C).

2.2.5 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X

La espectroscopia de dispersión de energía de rayos X es una técnica espectroscópica acoplada al microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) que permite determinar la composición química de una muestra problema a través de los rayos X emitidos por el material, debido a su interacción con el haz incidente de electrones (Goldstein, 2012). En la Figura 15 se muestra el esquema general del SEM con el sistema EDS acoplado. El sistema de generación del haz incidente de electrones es muy similar a lo descrito para el microscopio electrónico de transmisión (TEM), pero a diferencia de este último el SEM hace uso de los electrones secundarios para formar la imagen y por lo tanto tiene una resolución más baja. La detección y el análisis de rayos X permiten cuantificar la cantidad y cualificar la distribución de los elementos en el material analizado. Los rayos X son producidos en toda el área de interacción haz incidente-muestra junto con electrones secundarios, electrones retrodispersados y electrones Auger. Se debe tener en cuenta que los rayos X son fotones (a diferencia del haz incidente compuesto de electrones) y tienen mucho menos probabilidad de perder su energía debido a la dispersión inelástica. Debido a esto la profundidad de escape de los rayos X es la misma que la del área de interacción haz incidente-muestra (Goldstein, 2012). Los rayos X son resultado de dispersiones inelásticas mediante una vacancia en un orbital de una capa interior que es llenada por un electrón de una capa de mayor energía. La diferencia de energía entre las capas puede ser emitida en forma de rayos X. Los elementos en una muestra pueden ser identificados midiendo su energía (para el caso de la espectroscopia EDS) o la longitud de onda de los rayos X producidos (Goldstein, 2012). La energía y longitud de onda de los rayos X emitido están correlacionados por la ecuación 9:

$$\lambda (nm) = \frac{1.2398}{E (eV)} \quad (9)$$

El límite de detección del análisis de rayos X a través del EDS es de partes por mil, contrario a otras técnicas analíticas como absorción atómica o espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP por sus siglas en inglés), las cuales tienen límites de detección de partes por millón o superiores. Un valor típico de concentración de un elemento dado presente en la muestra y que pudiera ser detectado en la técnica EDS es de 0.08% en peso.

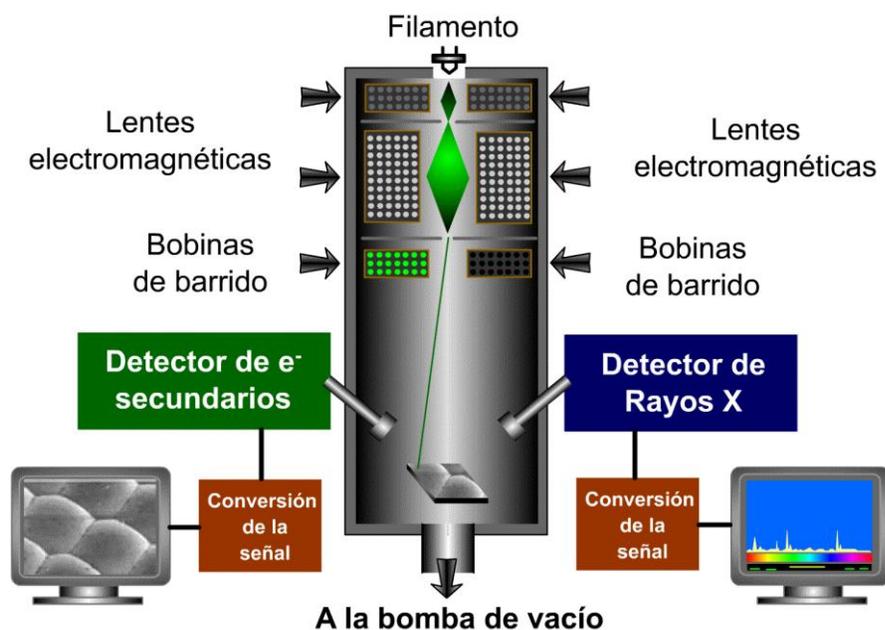


Figura 15. Esquema representativo del microscopio electrónico de barrido con la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X acoplado.

2.2.5.1 Equipo y condiciones de análisis de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X

El equipo que se utilizó para realizar los análisis de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X fue un microscopio electrónico de barrido ZEISS EVO MA-15 integrado con un analizador de energía por dispersión de electrones BRUKER con ventana para la detección de elementos ligeros. El voltaje aplicado fue de 15 kV utilizando un filamento de tungsteno. La presión de operación del equipo fue de 1×10^{-5} Torr. La preparación de la muestra consistió en adherir la mayor cantidad de muestra posible sobre una cinta de grafito previamente ubicada en un portamuestras.

2.2.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X es una técnica que se sitúa dentro de la familia de las técnicas de espectroscopias fotoelectrónicas y mide la energía cinética de los electrones que son fotoemitidos desde el material cuando se irradia con un haz de rayos X. Su uso se centra principalmente en la caracterización superficial ya que tiene un bajo poder de penetración, típicamente entre 1 y 3 nm. Esta técnica fue desarrollada en 1950 y desde entonces se utiliza en el estudio y caracterización de muchos sistemas catalíticos, electrónicos, electroquímicos, entre otros (Moulder *et al.*, 1992). Su principio de operación se basa en el hecho de que cuando una muestra sólida es irradiada con un haz monocromático de rayos X se puede dar lugar al proceso de emisión de fotoelectrones (Figura 16). La forma más sencilla es a través de la remoción de la capa de valencia o de la capa interna del átomo y solo una fracción de esos electrones excitados abandona la muestra y pasa al vacío generado en el interior del equipo (Moulder *et al.*, 1992). La energía cinética de los electrones fotoemitidos elásticamente es:

$$E_c = E_{hv} - E_E - \phi \quad (10)$$

donde E_c es la energía cinética del electrón emitido, E_{hv} es la energía de la fuente de rayos X, E_E es la energía del enlace del electrón excitado relativo al nivel de Fermi y ϕ es la función de trabajo la cual depende fundamentalmente del espectrómetro y de la muestra. Para un determinado átomo se pueden encontrar distintas energías de enlace para los diferentes electrones, que dependen del orbital del que procedan así como del estado de valencia del mismo. Por lo que mediante esta técnica podemos obtener información tanto de la composición elemental, como del estado químico de los átomos en la superficie. Cabe recordar que como norma general la energía de enlace aumenta a medida que aumenta el estado de oxidación del átomo (Moulder *et al.*, 1992).

El ancho de energía del pico obtenido en el espectro XPS (ΔE) está definido por el nivel interno del cual se expulsó el electrón (ΔE_n), la fuente de rayos X (ΔE_p) y la resolución del analizador (ΔE_α) como lo muestra la ecuación 11. La forma del pico generalmente es una combinación Gaussiana-Lorentziana debido al efecto del instrumento y al comportamiento de la emisión de fotoelectrones, sin embargo, se pueden obtener picos con algunos componentes asimétricos debido a la pérdida de energía en colisiones no elásticas que tengan lugar en el proceso (Moulder *et al.*, 1992).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_n)^2 + (\Delta E_p)^2 + (\Delta E_\alpha)^2} \quad (11)$$

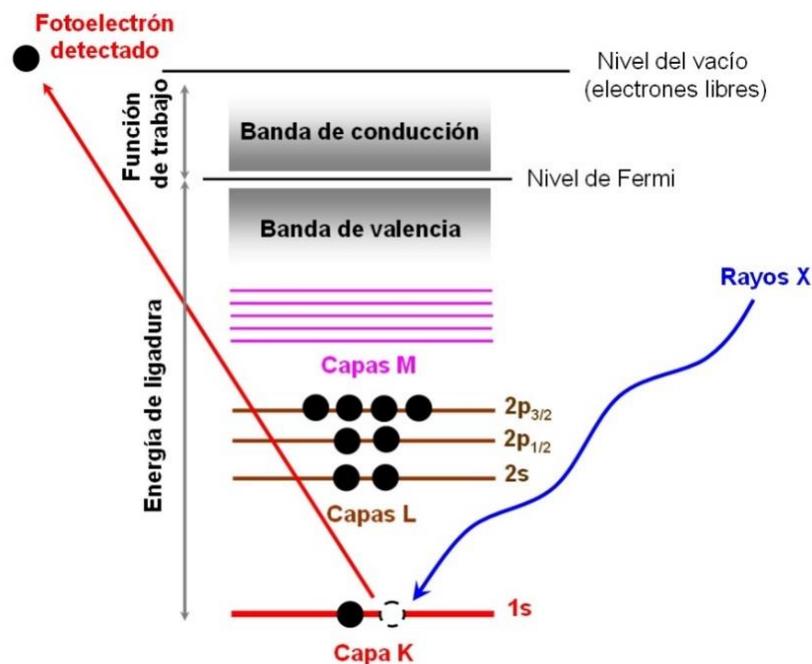


Figura 16. Esquema para la excitación y emisión de electrones en la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.

El detector de energía de los electrones mide la distribución de los electrones emitidos desde la muestra. El equipo posee un detector tipo CMA, el cual consta de dos cilindros concéntricos cada uno de ellos con un potencial negativo diferente, con una superficie equipotencial media entre ellos. De forma que según la energía de los electrones, estos sufren una mayor o menor deflexión a lo largo de la trayectoria entre los hemisferios. Los electrones de alta energía moviéndose a velocidades relativamente altas chocan con el hemisferio externo, mientras que los electrones de baja energía son desviados y chocan con el hemisferio interno. Esto permite la cuantificación de los electrones de una determinada energía mediante los detectores de electrones situados a tal efecto en la zona de impacto (Moulder *et al.*, 1992).

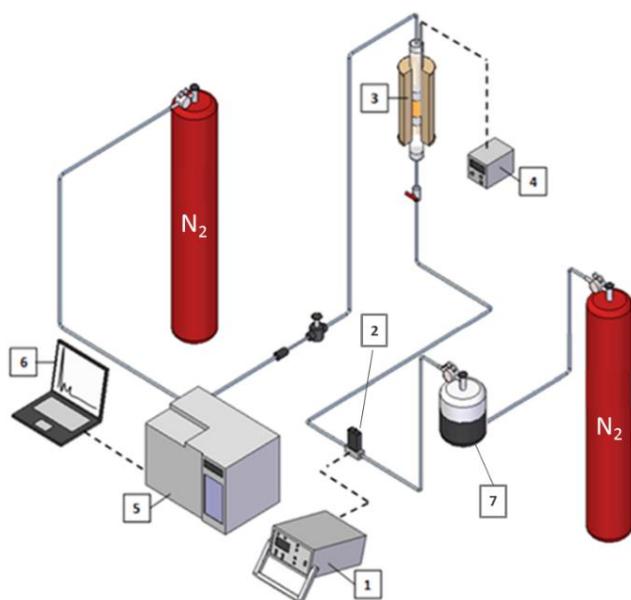
2.2.6.1 Equipo utilizado y condiciones de análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

En el sistema es necesario trabajar a alto vacío para que los electrones alcancen el analizador sin que colisionen con moléculas gaseosas residuales. El equipo utilizado realiza un vacío de 10^{-9} Torr y está construido de acero inoxidable debido a que es un material de baja permeabilidad. Los espectros de XPS

se obtienen en un espectrómetro equipado con una fuente de rayos X de Al $K_{\alpha 1, 2}$ de 1486.6 eV. El dispositivo en general es un sistema de ablación laser (Riber LDM-32) y está equipado con un analizador de electrones marca CAMECA modelo MAC-3.

2.3 Pruebas catalíticas

Para las pruebas catalíticas se hace uso de un reactor de lecho empacado de flujo continuo. Este tipo de reactor consiste de un tubo vertical donde la longitud es mucho mayor que el diámetro interno. En el interior del tubo se introduce el catalizador, el cual permanecerá fijo durante toda la reacción. Se debe tener en cuenta la relación entre el diámetro de las partículas del catalizador (d_p) y el diámetro del reactor (d_r), ($d_r/d_p > 30$) para evitar problemas de transferencia de masa y de calor en el proceso (Levenspiel, 1999). El material se procesó para lograr un tamaño de partícula pasante malla 18 retenido malla 32 serie U.S. estándar (0.5 mm). El sistema se encuentra aislado por una cubierta cerámica y a su vez permite ajustar la temperatura del lecho catalítico a través de resistencias eléctricas. En total se realizan mediciones en el intervalo de temperatura entre 100–400 °C cada 50 °C. Todas las mediciones catalíticas se realizan a presión ambiente. La alimentación al reactor consiste en una mezcla N_2 /metanol altamente diluida con el fin de favorecer gradientes de concentración que permitan una mejor transferencia de masa. Para lograr dicha mezcla, el flujo de N_2 (20 mL/min) se pone en contacto con metanol líquido (100 mL a 30 °C y presión ambiente) a través de un saturador, para un flujo de metanol de 0.33 mL/h que equivale a una velocidad espacial de 7.5 h^{-1} (Weight Hourly Space Velocity, WHSV). El flujo total de alimentación se define de tal manera que en el proceso solamente se tengan efectos de la difusión convectiva (Re modificado > 40) y se garantice un buen contacto entre los reactivos y el catalizador (tiempo de residencia) (Levenspiel, 1999). Antes de la reacción todas las muestras fueron pretratadas a 450 °C en flujo de N_2 durante 1 h. Los productos de reacción son cuantificados a través de cromatografía de gases usando un cromatógrafo HP 6890 Series I, el cual cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés) y una columna capilar Supelcowax 10 (30 m de longitud, 0.53 mm de diámetro interno y 0.5 μm de espesor de película). Se usa N_2 como gas de referencia del detector y como gas de arrastre al interior de la columna. Las especificaciones del método de cromatografía utilizado se pueden consultar en los anexos. En la Figura 17 se muestra un esquema representativo del sistema de reacción acoplado. Las pruebas de estabilidad se llevan a cabo con los catalizadores que presenten mejores rendimientos y se define en un periodo de tiempo de 48 horas.



| # | Componente |
|---|-----------------------------------|
| 1 | Controlador de flujo |
| 2 | Válvulas del controlador de flujo |
| 3 | Reactor |
| 4 | Controlador de temperatura |
| 5 | Cromatógrafo |
| 6 | CPU |
| 7 | Burbujeador de CH ₃ OH |

Figura 17. Esquema representativo del sistema de reacción acoplado para la reacción de deshidratación de metanol.

La conversión del metanol (X) se calcula a través de la ecuación 12:

$$X = \frac{A_{CH_3OH,0} - A_{CH_3OH,t}}{A_{CH_3OH,0}} \quad (12)$$

donde $A_{CH_3OH,0}$ es el área del cromatograma que corresponde a la alimentación del metanol al reactor y $A_{CH_3OH,t}$ es el área del cromatograma que corresponde al metanol a la salida del reactor.

La selectividad hacia la reacción de deshidratación (S) se calcula a través de la ecuación 13:

$$S = \frac{A_{p,DME} + A_{p,H_2O}}{\sum A_{p,i}} \quad (13)$$

donde $A_{p,DME}$ es el área del cromatograma que corresponde al dimetil éter como producto, A_{p,H_2O} es el área del cromatograma que corresponde al agua como producto y $\sum A_{p,i}$ es la sumatoria del área del cromatograma que corresponde a los productos que se obtienen en la reacción.

El rendimiento del catalizador (R) se calcula a través de la ecuación 14, donde X es la conversión y S la selectividad.

$$R = X * S \quad (14)$$

Capítulo 3. Resultados

3.1 Caracterización previa a reacción

3.1.1 Difracción de rayos X

3.1.1.1 Nanoesferas MCM-41

Los patrones de difracción de rayos X de las nanoesferas tipo MCM-41_x sintetizadas con diferentes diámetros modificando la relación NaOH/TEOS, se presentan en la Figura 18. En los difractogramas se observa la presencia de la fase característica de la MCM-41 a bajos ángulos de difracción (ICDD # 49-1712). El arreglo hexagonal para la MCM-41 presenta reflexiones en ángulos 2θ de 2.3° , 4° , 4.57° y 6° que corresponden a los planos (100), (110), (200) y (210), respectivamente.

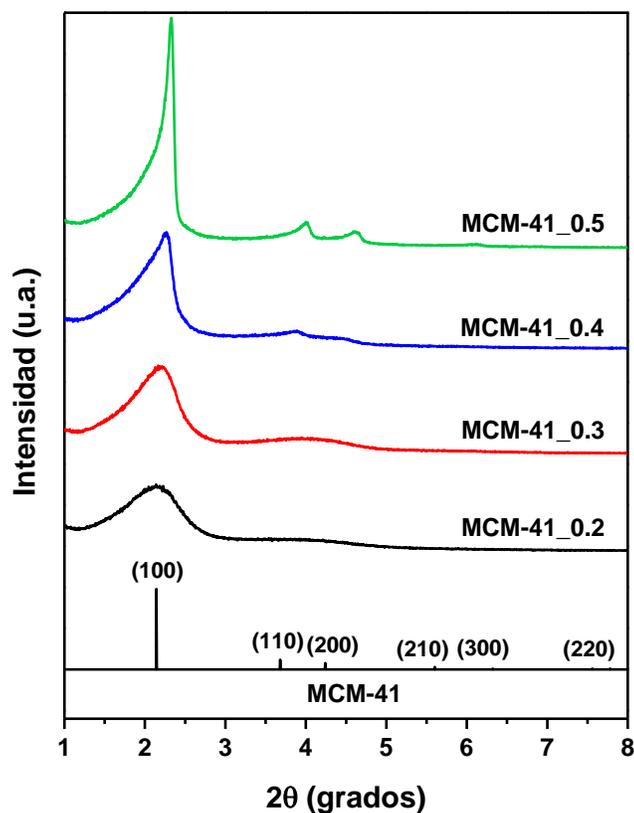


Figura 18. Patrones de difracción de rayos X para las nanoesferas tipo MCM-41_x.

En los patrones de difracción obtenidos se observan señales anchas y de baja intensidad, lo cual indica que hay una buena dispersión y que las partículas son de bajas dimensiones estructurales de acuerdo a la ley de Scherrer. Es evidente que a medida que se aumenta la relación NaOH/TEOS la intensidad de los picos incrementa y su ancho disminuye. Esto se debe precisamente a que una alta concentración de NaOH en el medio de síntesis favorece la nucleación de las nanoesferas, haciendo que estas aumenten en tamaño. Este comportamiento también es consistente con reflexiones más definidas correspondientes a los planos (110), (200) y (210) de la muestra MCM-41_0.5 respecto a la muestra MCM-41_0.2, que es la que menos NaOH posee en el medio de síntesis.

3.1.1.2 Nanoesferas Al-MCM-41

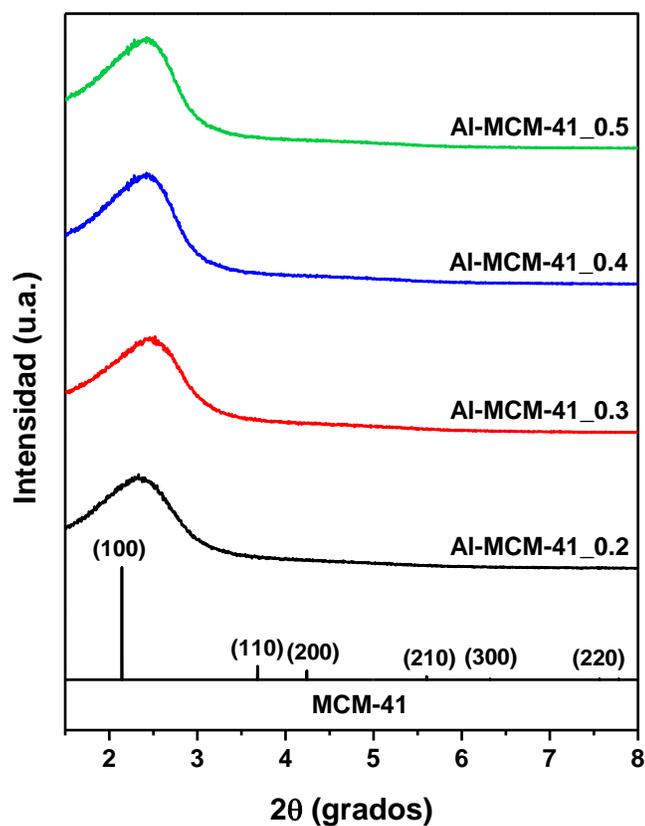


Figura 19. Patrones de difracción de rayos X para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x.

La Figura 19 corresponde a los patrones de difracción de rayos X de las nanoesferas a las cuales se les incorpora Al^{3+} a través de una sustitución isomórfica. Al igual que la fase correspondiente a la MCM-41, las nanoesferas de Al-MCM-41 presentan picos de difracción en ángulos 2θ de 2.3° , 4° , 4.57° y 6° que corresponden a los planos (100), (110), (200) y (210), respectivamente. Esto es debido a que el arreglo hexagonal no se modifica en el proceso de síntesis.

Al igual que en el caso anterior, en los patrones de difracción se observan picos anchos y de baja intensidad que concuerda con una buena dispersión en la que las partículas presentan estructuras de poca dimensión, directamente proporcional a la relación NaOH/TEOS. Los picos correspondientes a los planos (110), (200) y (210) no se definen con claridad en ninguna de las muestras y la intensidad y el ancho del pico, que corresponde al plano de difracción (100), no presenta variaciones significativas entre una y otra relación NaOH/TEOS. Este comportamiento se podría explicar debido a que la presencia de isopropóxido de aluminio en el medio de síntesis afecta las etapas de hidrólisis, condensación y polimerización de los precursores. Estas etapas son las que se ven favorecidas por el aumento de iones OH^- en el medio y por ende, son las encargadas de incrementar el diámetro de las nanoesferas formadas. Se ha reportado que la presencia de Al^{3+} en la estructura típica de la MCM-41 afecta el arreglo hexagonal de dicho material (Brown *et al.*, 1969).

3.1.2 Análisis termogravimétrico

El material mesoporoso tipo MCM-41 presenta un carácter hidrofílico y por lo tanto baja estabilidad térmica. La superficie de la sílica está compuesta de grupos silanol terminales, vecinales y geminales; además de grupos siloxano. Alrededor de los 400°C todos los grupos vecinales se condensan produciendo vapor de agua y únicamente permanecen en la superficie del material grupos silanol simples, geminales y terminales; al igual que los grupos siloxano. Por encima de una temperatura de 550°C se sugiere que la pérdida de peso para este material mesoporoso es debida a la condensación de grupos silanol internos (agua enlazada estructuralmente) (Bergna y Roberts, 2005).

La Figura 20 presenta el análisis termogravimétrico de la muestra Al-MCM-41_0.2 antes y después de calcinación en el proceso de síntesis. El material antes de calcinación, donde la fase orgánica que corresponde al agente director de estructura (CTAB) aún se encuentra presente, pierde un 45% del peso total a una temperatura máxima de 800°C . En este caso se muestran dos pendientes de alta inclinación

con la correspondiente variación del flujo de calor a través de fenómenos exotérmicos, y una pérdida inicial del 5% relacionada con el agua fisisorbida en la superficie. La primera etapa se encuentra en el intervalo entre 200 °C y 350 °C asociado con la pérdida de peso del agua químicamente adsorbida sobre la superficie del material y a la pérdida simultánea de la fase orgánica (25% de pérdida de peso). La variación en el flujo de calor se muestra como dos picos: uno estrecho de alta intensidad y otro ancho de baja intensidad. La segunda etapa se da en el intervalo entre 350 °C y 600 °C que corresponde con la pérdida de peso de la fase orgánica restante (15% de pérdida de peso). Para la muestra después de calcinación, solamente se obtiene una pérdida de peso inicial hasta los 200 °C de aproximadamente el 10% y sin variaciones significativas en el flujo de calor. Está pérdida se asocia con agua fisisorbida sobre la superficie del material. La diferencia en el porcentaje de pérdida de peso total entre el material antes y después de calcinación es del 35.7%. A través del análisis termogravimétrico se estableció la rampa de calcinación de las muestras (600 °C, 5 h y 3 °/min) y se confirma la eliminación completa de la fase orgánica.

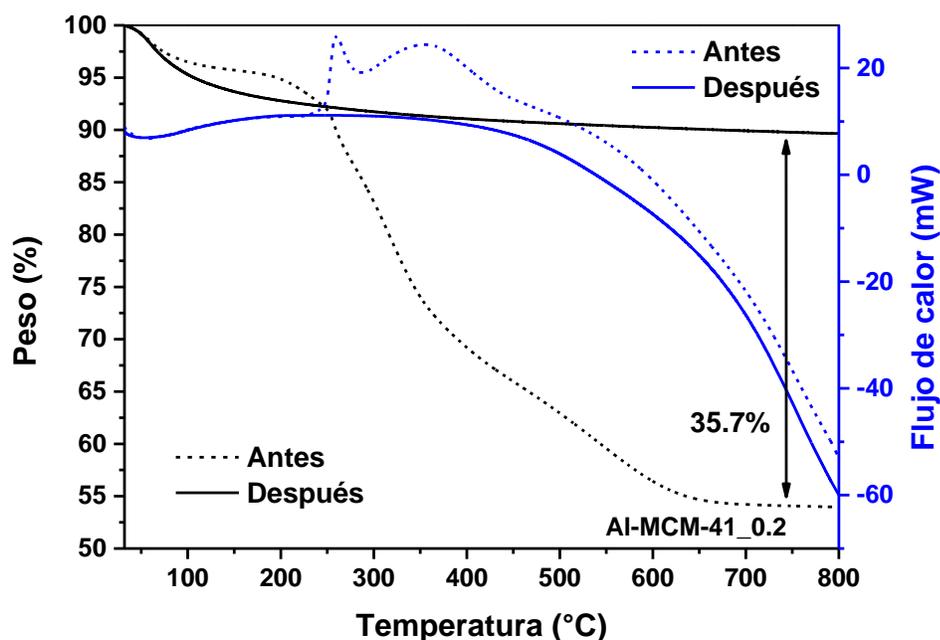


Figura 20. Termogramas para el material tipo Al-MCM-41_0.2 antes y después de calcinación.

La Figura 21 presenta el análisis termogravimétrico realizado a la muestra Al-MCM-41_0.2 Cu (3%) antes y después de calcinación en el proceso de impregnación. El material antes de calcinación presenta una pérdida de peso total del 27% a una temperatura máxima de 800 °C. En la pérdida de peso en función de

la temperatura para la muestra antes de calcinación se observan dos etapas características. La primera etapa (aproximadamente 15% de pérdida respecto al valor inicial) entre las temperaturas de 30 °C y 150 °C está asociada con la pérdida de agua fisisorbida sobre la superficie del material y a la condensación de grupos OH^- sobre la superficie. La segunda etapa (aproximadamente 12% de pérdida respecto al valor inicial) se encuentra entre los 150 °C y los 400 °C perteneciente a la pérdida de peso debido al agua quimisorbida por el material, a la condensación de grupos OH^- internos y a la descomposición del hidróxido formado en la superficie a partir del precursor $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, transformándose en el óxido de cobre (Kayani *et al.*, 2015). Esta descomposición continúa hasta los 800 °C pero sin una pérdida de peso considerable. Ambas etapas tienen su respectivo efecto en el flujo de calor respecto a la variación en temperatura. La etapa inicial presenta una caída en el flujo de calor pronunciada (pico endotérmico), debido a que el agua fisisorbida adsorbe calor para ser desorbida de la superficie del material en un intervalo de temperatura muy estrecho. Por su parte, la adsorción de calor para la segunda etapa aumenta pero presenta un pico más ancho ya que el intervalo de temperatura es mayor y los fenómenos de desorción y descomposición se dan de forma progresiva. En este caso la descomposición corresponde a la transformación del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en óxido de cobre (Kayani *et al.*, 2015). Este resultado se verifica a través de análisis de XPS. La muestra después de calcinación posee una pérdida total del 7% correspondiente al agua físicamente adsorbida. A partir de los 200 °C la pérdida de peso se estabiliza sin presentarse cambios de fase significativos.

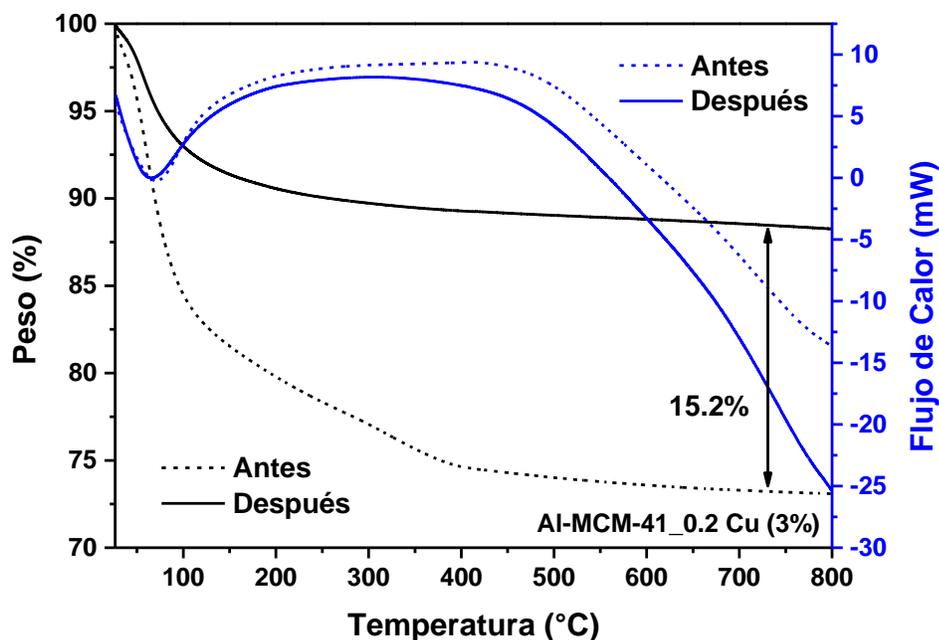


Figura 21. Termogramas para el material tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (3%) antes y después de calcinación.

3.1.3 Microscopia electrónica de transmisión

En las Figuras 22 a 25 se muestran las micrografías TEM tomadas para las muestras tipo Al-MCM-41_x. Inicialmente, a través de todas las imágenes es posible confirmar la morfología esférica de los materiales. En las Figuras 22a hasta 25a se muestran micrografías a una escala de 200 nm. En general las imágenes muestran que cada uno de los materiales sintetizados corresponde a nanoesferas con una distribución de tamaños parcialmente homogénea. En primera instancia se observó una variación en el diámetro de las esferas, la cual aumenta a medida que se incrementa la relación NaOH/TEOS entre los materiales Al-MCM-41_0.2 y Al-MCM-41_0.5. La Figura 22b corresponde a una ampliificación en una escala de 20 nm para el material Al-MCM-41_0.2. En esta micrografía es posible determinar que las nanoesferas sintetizadas son materiales altamente porosos y que el perímetro de la esfera está formado por caras rectas, que es consecuente a los lados del arreglo hexagonal inherente de la MCM-41. Este arreglo hexagonal es consistente con los patrones de difracción de rayos X y a su vez está acorde con lo reportado por Kong *et al.* (2012), en cuyo trabajo se confirma que la morfología esférica final es consecuencia del apilamiento de múltiples unidades básicas de construcción hexagonales (micelas alineadas). Las Figuras 23b a 25b permiten elucidar que el carácter poroso de las nanoesferas no se ve afectado por una variación de la relación NaOH/TEOS en el *gel* de síntesis. En este acercamiento se puede confirmar que todos los materiales sintetizados tipo Al-MCM-41_x presentan morfología esférica y que su tamaño varía con la relación NaOH/TEOS.

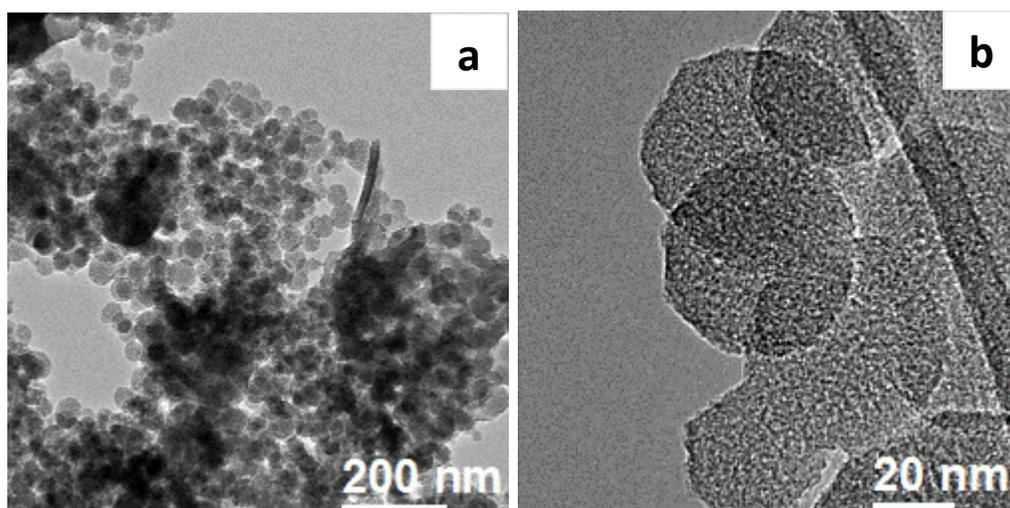


Figura 22. Micrografías TEM para el nanocatalizador Al-MCM-41_0.2.

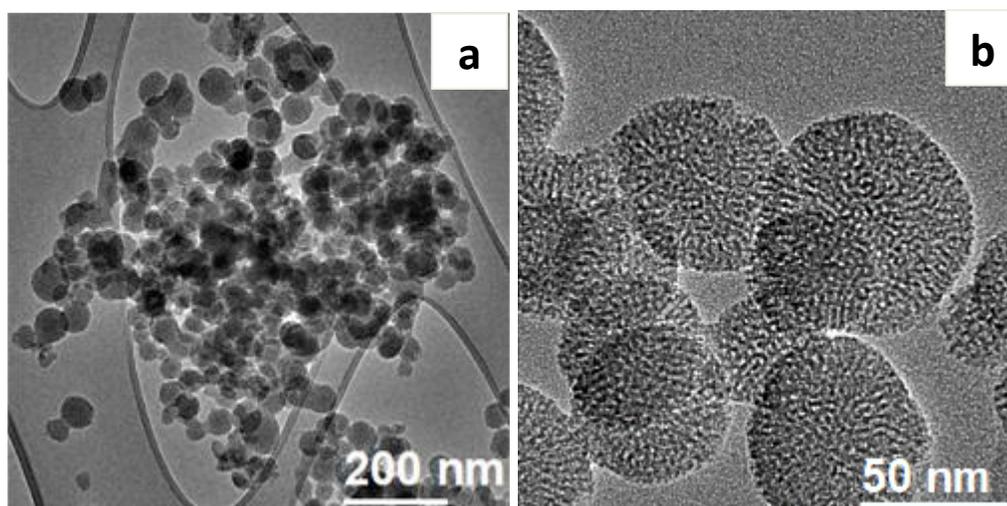


Figura 23. Micrografías TEM para el nanocatalizador Al-MCM-41_0.3.

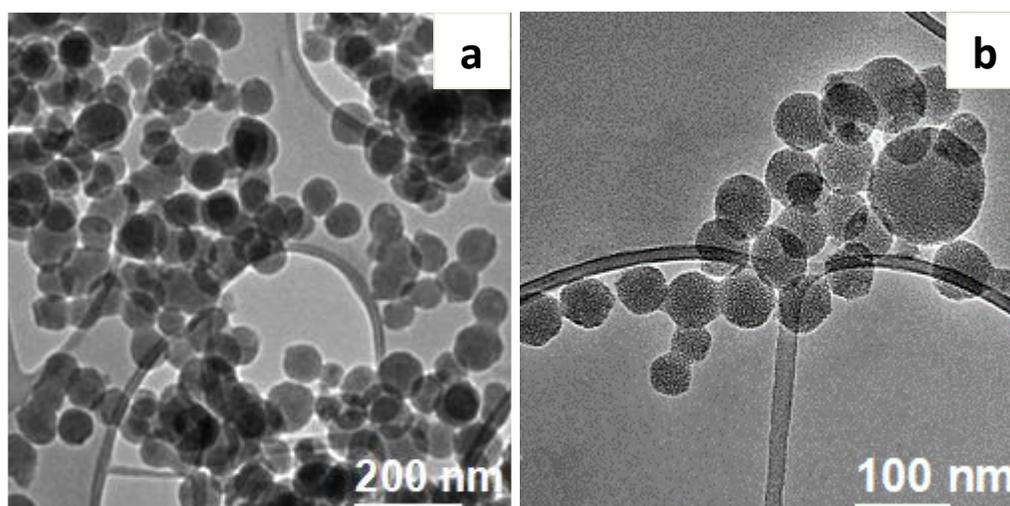


Figura 24. Micrografías TEM para el nanocatalizador Al-MCM-41_0.4.

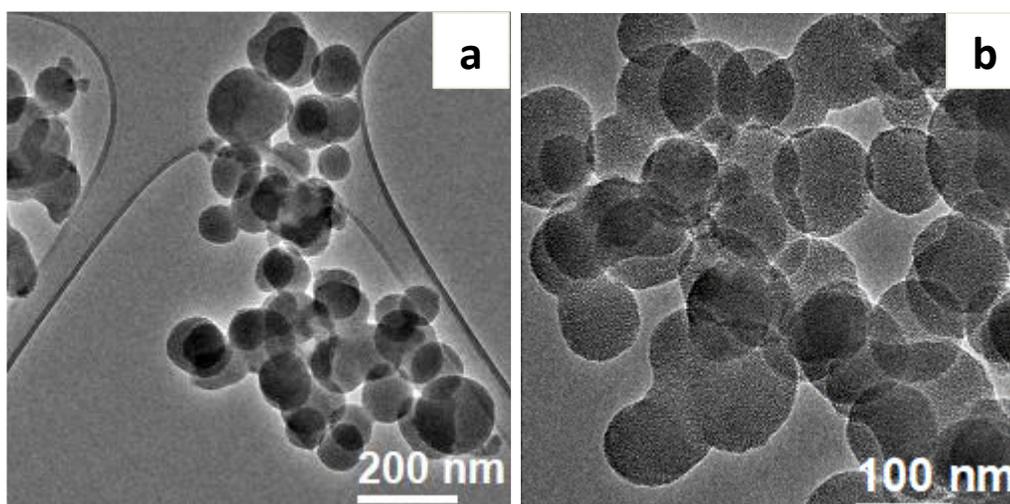


Figura 25. Micrografías TEM para el nanocatalizador Al-MCM-41_0.5.

En la Figura 26 se presenta la distribución de tamaños de partícula para los materiales sintetizados tipo Al-MCM-41_x. A través de dicha distribución se confirman los diferentes diámetros de la nanoesferas en función de la relación NaOH/TEOS del medio de síntesis. Se observó que dicha distribución no es muy estrecha, especialmente para las nanoesferas de mayor diámetro; sin embargo es posible obtener un valor promedio.

La Tabla 6 muestra los diámetros promedio obtenidos para cada material y su desviación estándar. El diámetro de las nanoesferas varía entre 35 nm (Al-MCM-41_0.2) y 90 nm (Al-MCM-41_0.5). Por su parte la desviación estándar es ± 9 nm. Los valores promedio finales permiten establecer que a medida que se aumenta la relación NaOH/TEOS del *gel* de síntesis el tamaño incrementa, pero se ve un efecto más significativo en el diámetro cuando variamos dicha relación entre 0.4 y 0.5 respecto a una variación entre 0.2 y 0.3. Esto es consistente con los fenómenos de hidrólisis, condensación y polimerización presentes en el método *sol-gel* de síntesis, los cuales al ser catalizados por un medio básico tendrán una mayor efectividad a medida que el medio se satura de especies OH^- . Dicha saturación aumenta la disponibilidad de unidades básicas de construcción (micelas alineadas) favoreciendo el apilamiento y por ende la formación de esferas de mayor tamaño.

Tabla 6. Diámetro promedio y desviación estándar para los nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x.

| Catalizador | Diámetro promedio (nm) | Desviación estándar |
|---------------|------------------------|---------------------|
| Al-MCM-41_0.2 | 35 | ± 6 |
| Al-MCM-41_0.3 | 45 | ± 9 |
| Al-MCM-41_0.4 | 60 | ± 9 |
| Al-MCM-41_0.5 | 90 | ± 13 |

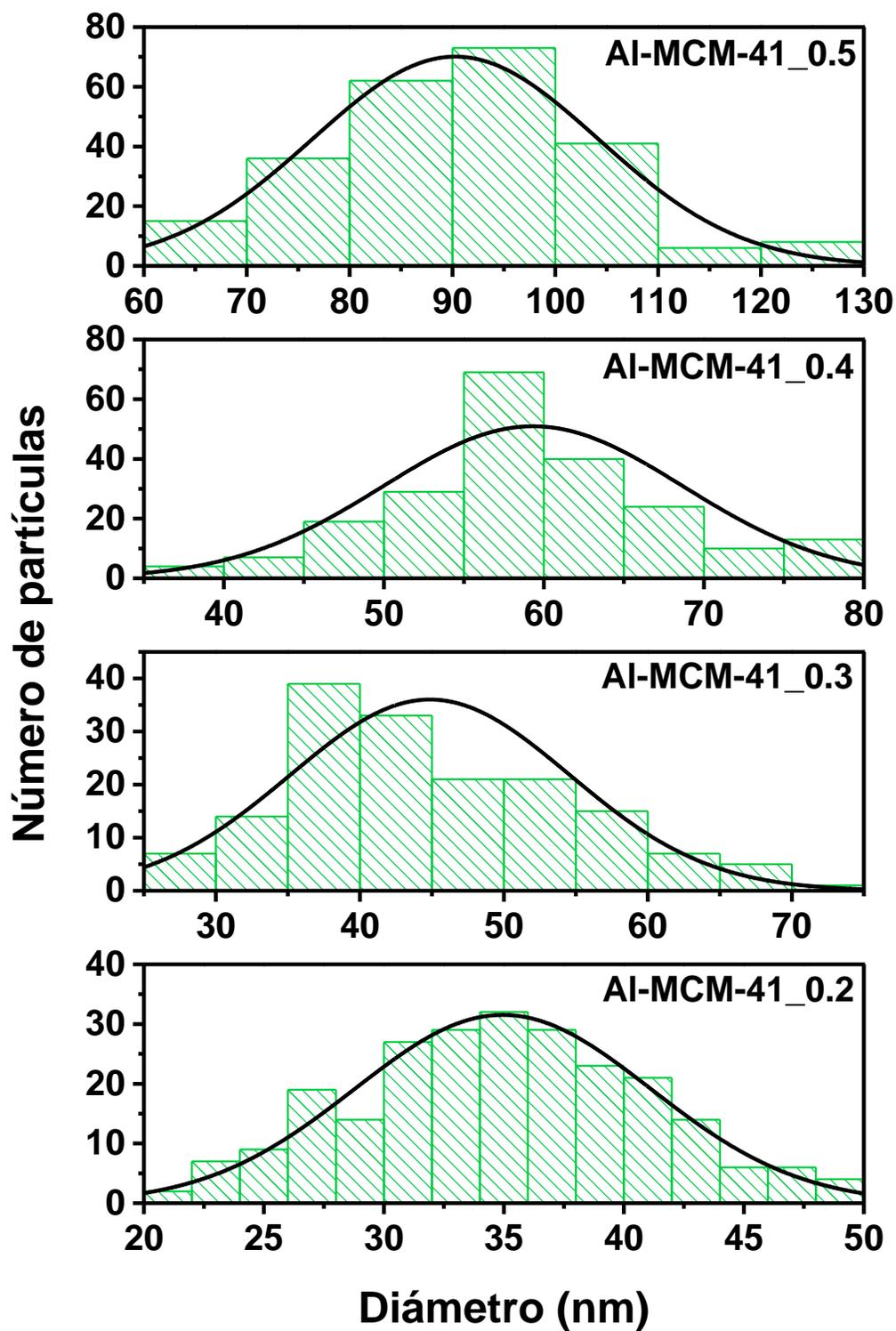


Figura 26. Distribución de tamaño de partícula para los nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x.

La Figura 27 muestra la distancia entre planos para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x. En la Figura 27a se muestra una micrografía TEM a una escala de 50 nm para el material Al-MCM-41_0.2, la cual permite observar tanto la porosidad como los planos formados en el interior de la nanoesfera. Estos planos corresponden al apilamiento de cada una de las unidades básicas hexagonales de construcción (micelas alineadas), los cuales son consistentes con el diámetro de poro una vez que la fase orgánica es removida por calcinación. La Figura 27b muestra una ampliificación de dichos planos aplicando un filtro de Fourier, lo que permite percibir con mayor claridad las diferentes caras formadas en la estructura. La Figura 27c representa la medición de las distancias de los planos con el software Digital Micrograph, donde se calculó que la distancia interplanar es de aproximadamente 2.98 nm, lo cual es consistente con el intervalo mesoporoso de la estructura del material.

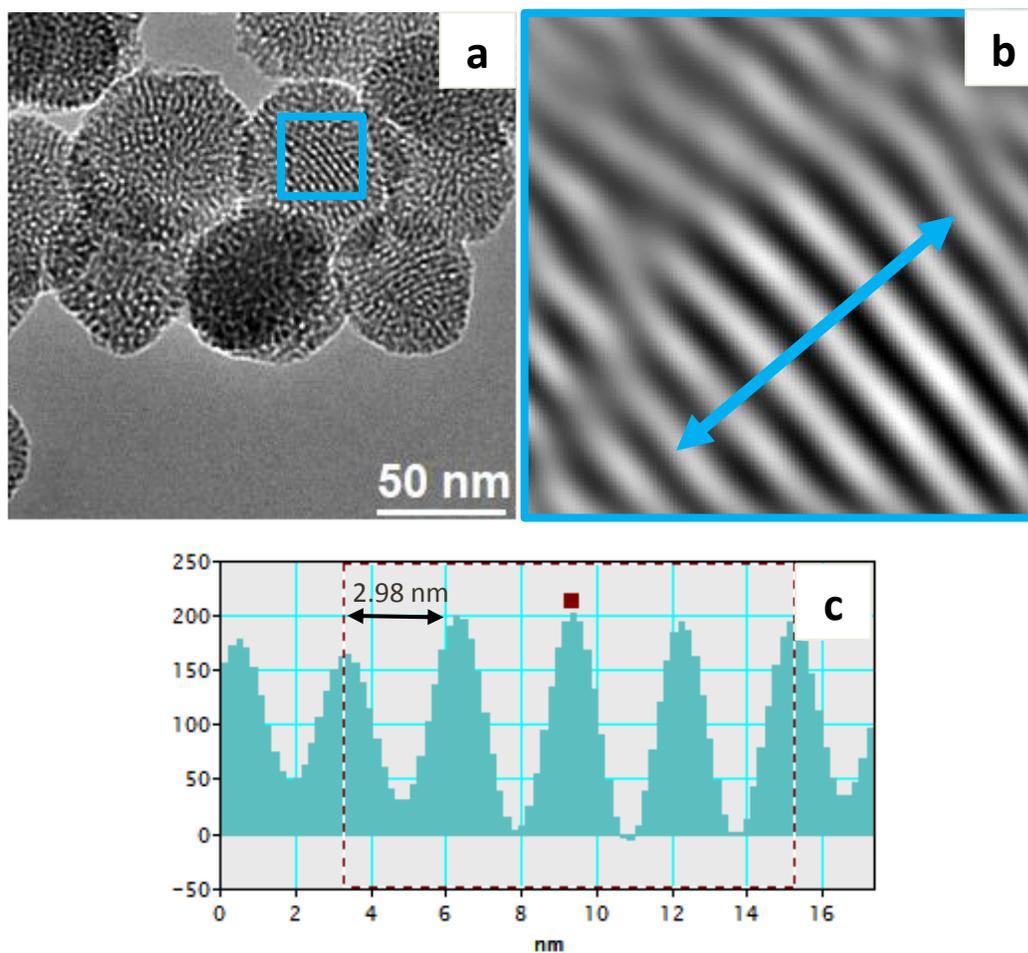


Figura 27. Distancia promedio entre planos para los nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x.

La Figura 28 muestra las micrografías TEM para el material tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%). A partir de las imágenes se identificó que la presencia del Cu en la superficie de la muestra no modifica su morfología esférica (Figura 28a). Igualmente se observa que el tamaño es muy cercano a los 35 nm de diámetro de las nanoesferas antes de la impregnación (Figura 28b). El bajo contenido de cobre en la muestra (1% en peso) para las características del equipo utilizado dificultan la obtención de imágenes que den certeza de la presencia del Cu en la superficie. Sin embargo, a pesar de que las micrografías no demuestran claramente la presencia del Cu y el área en el cual este es impregnado, se puede deducir que no hay presencia de aglomerados de una fase cristalina propia de la especie de Cu formada, y por lo tanto se concluye que este se encuentra altamente dispersado sobre la superficie del material. Igualmente al comparar la porosidad del material sin y con la presencia de Cu, se presentan ligeras variaciones respecto a la homogeneidad de los poros, y por lo tanto es posible que el Cu esté depositado en su interior.

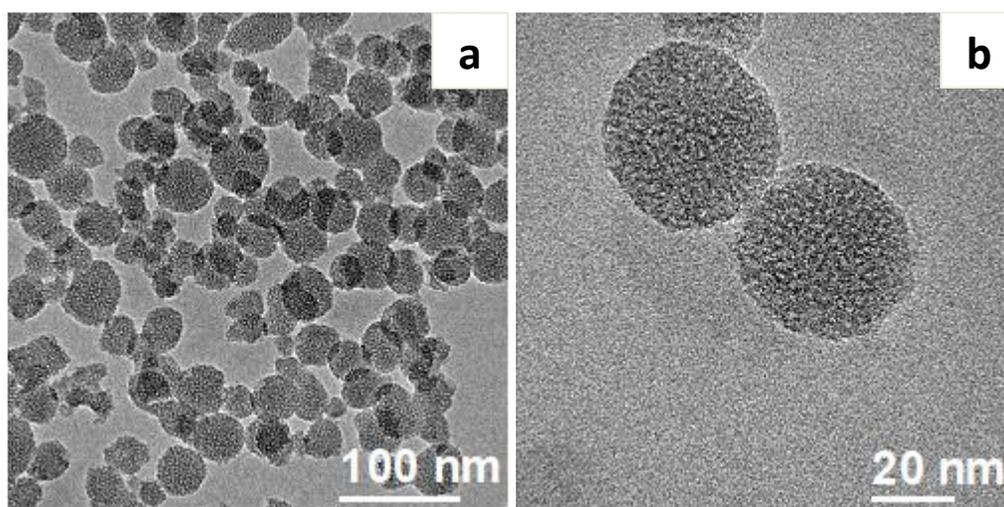


Figura 28. Micrografías TEM para el nanocatalizador Al-MCM-41_0.2 Cu (1%).

Al aumentar el contenido de cobre en la muestra Al-MCM-41_0.2 Cu (6%), es posible obtener imágenes que dan más claridad respecto a la presencia del Cu en la superficie. Las micrografías TEM para este material se muestran en la Figura 29. Las Figuras 29a y 29c son imágenes a una escala de 10 nm donde se observa la presencia de aglomerados de una fase cristalina que genera contraste respecto a la matriz correspondiente de la Al-MCM-41. En estas micrografías se aprecian aglomerados de aproximadamente 5 nm de diámetro y se observa que estos se incrustan en la porosidad del soporte. En la Figura 29b se muestran aglomerados de menor tamaño (~2 nm) y en la Figura 29d se exhibe la presencia de un cristal de morfología irregular que corresponde al óxido de cobre, obstruyendo parte de la porosidad del material.

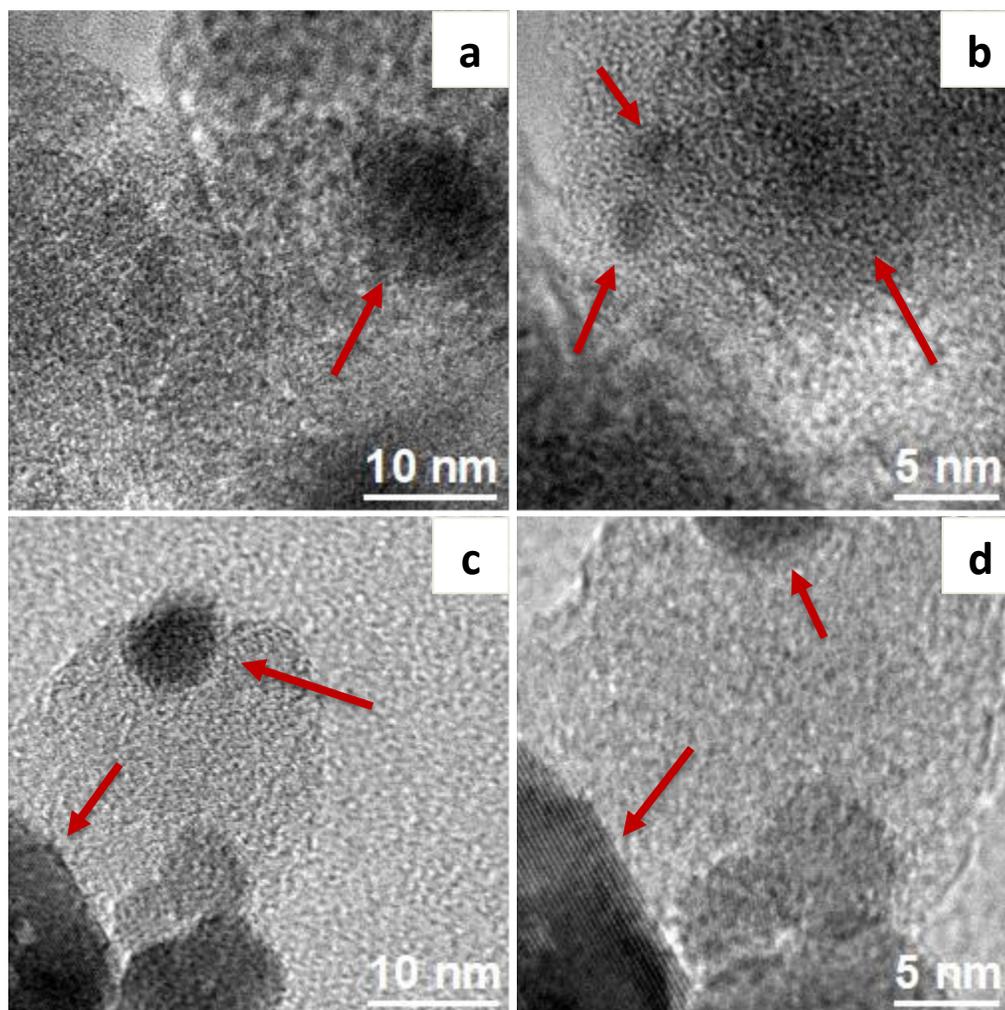


Figura 29. Micrografías TEM para el nanocatalizador Al-MCM-41_0.2 Cu (6%).

3.1.4 Fisisorción de nitrógeno

La Figura 30 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N_2 para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x. Todos los materiales presentan una isoterma de adsorción tipo IV de acuerdo a la clasificación IUPAC, correspondiente a la presencia de materiales con mesoporosidad en forma de canales cilíndricos. Este tipo de isoterma es típica del material MCM-41. La cantidad de volumen adsorbido (para un valor de presión relativa fijo) aumenta a medida que disminuye la relación NaOH/TEOS. Esto se debe a que cuando se disminuye la relación NaOH/TEOS en el *gel* de síntesis, se reduce el diámetro de las nanoesferas y por lo tanto hay una mayor área de adsorción. En las isothermas se percibe una pendiente de poca inclinación en el intervalo de 0.1–0.3 de presión relativa (P/P_0) y un lazo de histéresis estrecho entre 0.9 y 1.0.

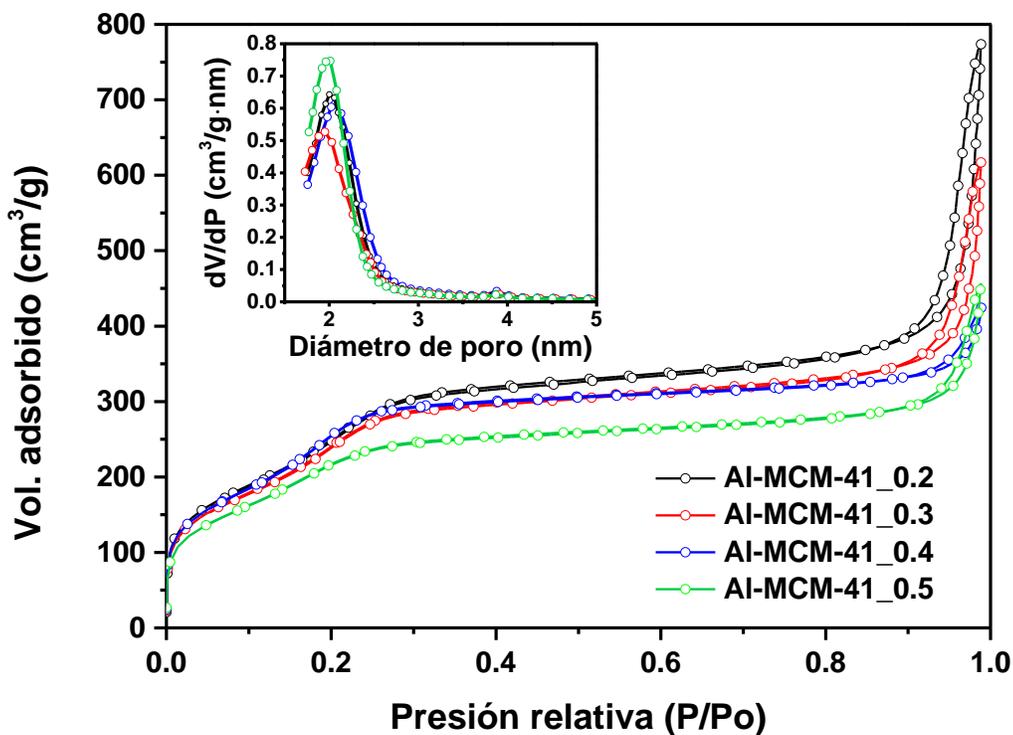


Figura 30. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x.

A través de la Figura 31 se calculó que la diferencia de áreas bajo la curva (normalizada) entre los fenómenos de adsorción y desorción es apenas del 1.16 %. Al presentarse un lazo de histéresis estrecho se puede inferir que los fenómenos de adsorción y desorción son muy similares, lo cual es una propiedad característica de materiales de baja dimensionalidad y con poros de poca profundidad. Este comportamiento favorece los fenómenos de transferencia de masa en las reacciones catalizadas por sólidos porosos de alta área superficial.

La Tabla 7 muestra las propiedades texturales para los materiales tipo Al-MCM-41_x. El área superficial fue calculada a partir del modelo BET en el intervalo lineal de 0.1–0.3 de presión relativa (P/P_o). Los valores de área superficial calculados se encuentran entre 1137 y 837 m^2/g . Como se elucidó en las isothermas de adsorción-desorción, el área superficial aumenta a medida que disminuye la relación NaOH/TEOS en el *gel*, lo cual es consecuencia directa de la disminución en el diámetro de las nanoesferas. La relación entre el diámetro de las nanoesferas y el área superficial específica se muestra en la Figura 32. El diámetro de poro es un valor aproximadamente constante (~ 2 nm) entre todas las muestras sintetizadas del tipo Al-MCM.41_x y no se ve influenciado por el cambio en las dimensiones estructurales. Este resultado es

consistente con la distribución de tamaño de poro a través del modelo BJH en el fenómeno de desorción (Figura 30). Por su parte el volumen de poro es proporcional al área superficial específica y aumenta a medida que se disminuye el diámetro de las nanoesferas.

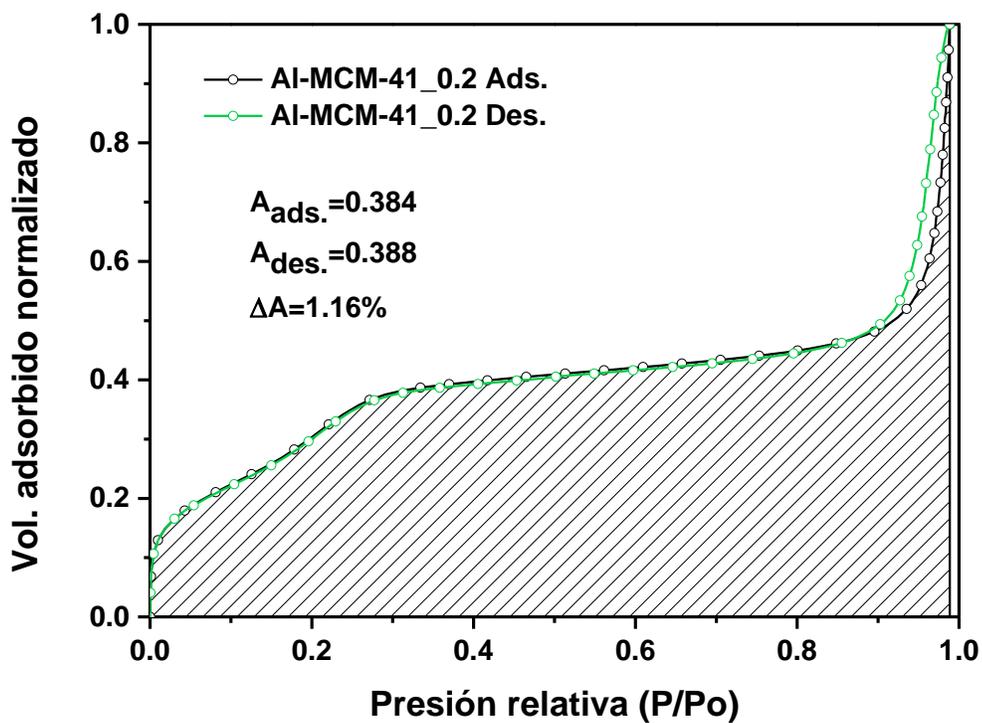


Figura 31. Área bajo la curva (normalizada) entre los fenómenos de adsorción y desorción para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2.

Tabla 7. Propiedades texturales para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x.

| Muestra | Área superficial BET (m ² /g) | Volumen de poro (cm ³ /g) | Diámetro de poro (nm) |
|---------------|--|--------------------------------------|-----------------------|
| Al-MCM-41_0.2 | 1137 | 1.03 | 2.22 |
| Al-MCM-41_0.3 | 1082 | 0.78 | 2.06 |
| Al-MCM-41_0.4 | 1065 | 0.45 | 2.03 |
| Al-MCM-41_0.5 | 837 | 0.54 | 2.12 |

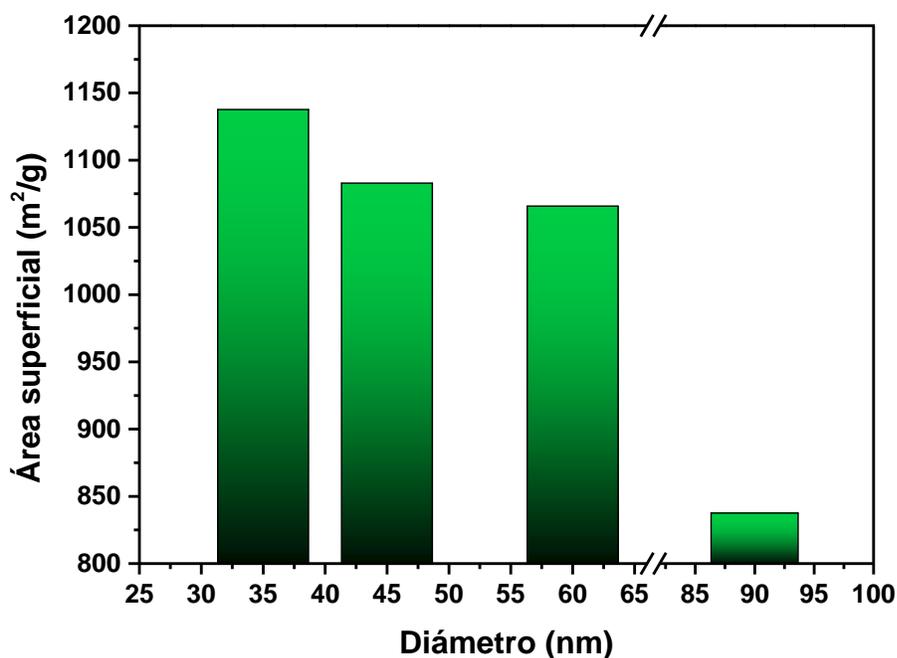


Figura 32. Área superficial específica de las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x en función del diámetro.

La Figura 33 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (3%). Al igual que en el caso de los materiales sin la incorporación de especies de Cu, se presentan isotermas de adsorción tipo IV (clasificación IUPAC), lo que señala que la porosidad en forma de canales cilíndricos aún está presente. Del mismo modo se mantiene la relación bajo la cual a medida que disminuye el diámetro de la nanoesfera, la cantidad de N_2 adsorbido (para un valor de presión relativa fijo) es mayor. Este resultado implica que el área superficial sigue siendo mayor a medida que el diámetro disminuye, independientemente de la presencia de Cu en la superficie, tal como se muestra en la Figura 34.

La Tabla 8 se resumen las propiedades texturales de los materiales tipo Al-MCM-41_x Cu (3%), en la cual se percibe una pérdida en el área superficial específica respecto a los materiales sin la presencia de especies de Cu para una misma relación NaOH/TEOS. Esto es consistente debido a que el Cu impregnado se deposita sobre la porosidad del material, generando que parte del área anteriormente expuesta se recubra. Nuevamente se observa que el diámetro de poro es muy similar en cada uno de los catalizadores evaluados, sin embargo, se percibe una pequeña disminución en su valor respecto a los materiales sin presencia de especies de Cu. Esto se podría explicar bajo la premisa de que el Cu impregnado sobre la superficie puede obstruir los canales de acceso de los poros formados, y por lo tanto generar una disminución en el diámetro promedio. Este resultado es consistente con la distribución de tamaño de poro calculada a través del modelo BJH en el fenómeno de desorción (Figura 33). El volumen de poro sigue siendo proporcional al área superficial específica.

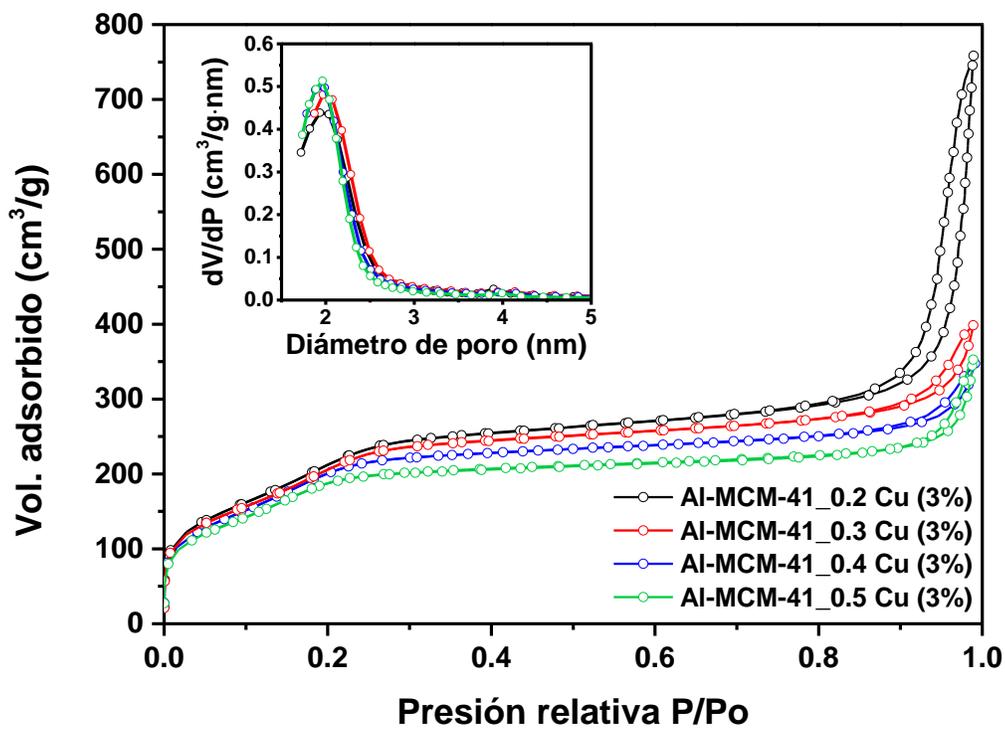


Figura 33. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de poro para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (3%).

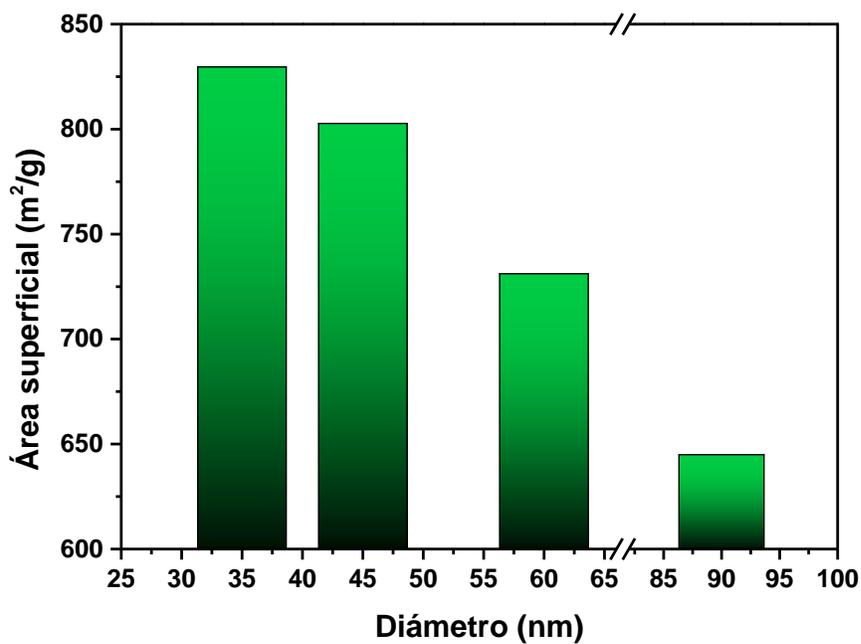


Figura 34. Área superficial específica de las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (3%) en función del diámetro.

Tabla 8. Propiedades texturales para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (3%).

| Muestra | Área superficial BET (m ² /g) | Volumen de poro (cm ³ /g) | Diámetro de poro (nm) |
|-----------------------|--|--------------------------------------|-----------------------|
| Al-MCM-41_0.2 Cu (3%) | 829 | 1.02 | 1.89 |
| Al-MCM-41_0.3 Cu (3%) | 802 | 0.46 | 2.01 |
| Al-MCM-41_0.4 Cu (3%) | 731 | 0.38 | 1.99 |
| Al-MCM-41_0.5 Cu (3%) | 644 | 0.41 | 1.96 |

La Figura 35 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (Y%). Para este caso en el que la relación NaOH/TEOS se mantiene constante e igual a 0.2, se determina que la variación en el contenido de Cu sobre la superficie de la estructura porosa no modifica el comportamiento de la isoterma. En todos los materiales se reporta una isoterma tipo IV (clasificación IUPAC) con un lazo de histéresis de baja amplitud característica de la MCM-41. En este caso el contenido de N₂ adsorbido disminuye a medida que se aumenta en contenido de Cu en la superficie para un valor de presión relativa fijo.

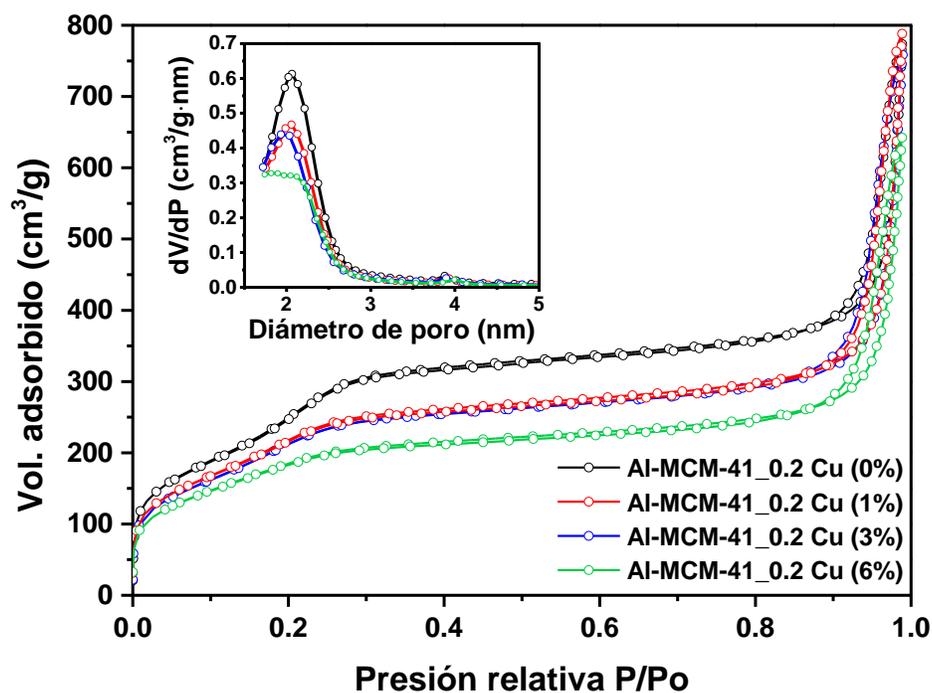


Figura 35. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ y distribución de tamaño de poro para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (Y%).

Tabla 9. Propiedades texturales para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (Y%).

| Muestra | Área superficial BET (m ² /g) | Volumen de poro (cm ³ /g) | Diámetro de poro (nm) |
|-----------------------|--|--------------------------------------|-----------------------|
| Al-MCM-41_0.2 Cu (0%) | 1137 | 1.03 | 2.22 |
| Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) | 866 | 1.19 | 2.13 |
| Al-MCM-41_0.2 Cu (3%) | 829 | 1.02 | 1.89 |
| Al-MCM-41_0.2 Cu (6%) | 677 | 0.98 | 1.82 |

La Tabla 9 muestra las propiedades texturales de los materiales tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (Y%), donde se reporta una disminución en el área superficial a medida que aumenta el porcentaje de Cu impregnado. Este comportamiento indica que a pesar de que las nanoesferas son de las mismas dimensiones (Al-MCM-41_0.2), un mayor contenido de Cu sobre la superficie recubre una mayor área superficial y por lo tanto la adsorción de N₂ es menor y el área disminuye. La relación entre el área superficial y el contenido de Cu en los materiales se grafica en la Figura 36. Por otra parte, a medida que el porcentaje de impregnación de Cu aumenta el volumen y el diámetro de poro disminuyen, puesto que como se mencionó anteriormente, el Cu en la superficie bloquea el acceso al poro. Este resultado se obtiene a través de la distribución del tamaño de poro utilizando el modelo BJH en la desorción (Figura 35).

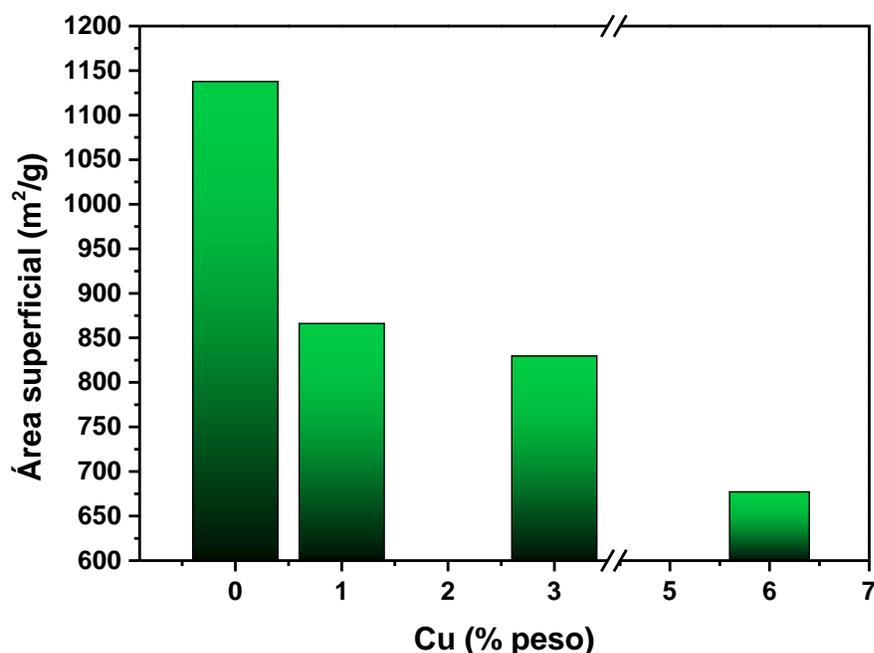


Figura 36. Área superficial específica de las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (Y%) en función del porcentaje en peso de impregnación de Cu.

3.1.5 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X

La Figura 37 muestra los espectros EDS para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x. Inicialmente se observa la presencia del óxido de silicio como principal componente del material, debido a las señales representativas en las posiciones de O y Si, ambas de alta intensidad. Una tercera señal es percibida, la cual corresponde a la presencia del aluminio en función de su energía de emisión (keV). Evidentemente esta línea de emisión es de menor intensidad respecto a las de O y Si. En el espectro también se identifica un pico de baja intensidad a una energía de emisión de 1.04 keV correspondiente al Na.

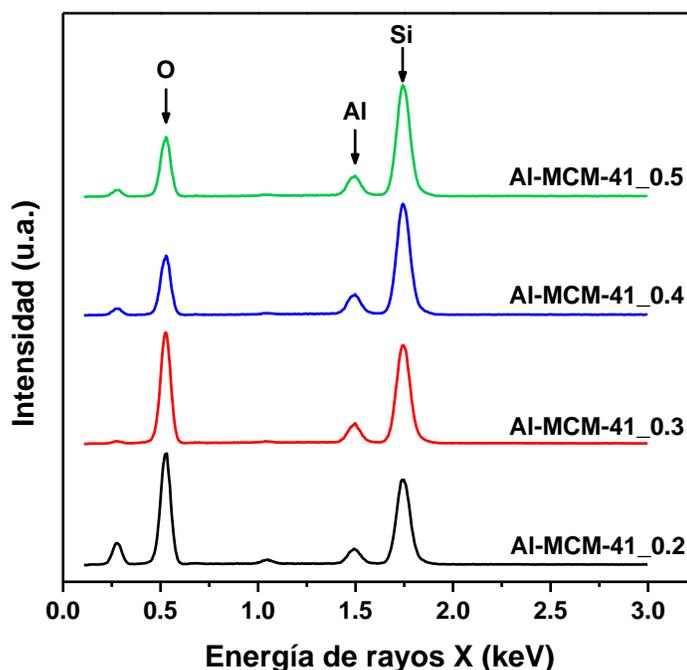


Figura 37. Espectros EDS para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x.

En la Tabla 10 se presenta la composición química de los materiales tipo Al-MCM-41_x analizados a partir de su espectro EDS. Uno de los parámetros de interés para el diseño de este tipo de materiales es la relación Si/Al. A partir de los datos se determinó que dicha relación es muy similar entre los nanocatalizadores sintetizados y es muy aproximada al valor nominal de Si/Al=10. Las diferencias entre la relación calculada y el valor nominal corresponden a la incompleta incorporación del Si y/o del Al en el proceso de síntesis y a un error experimental de la medición. Dicho error en la medición es debido a que esta es una técnica superficial influenciada por la zona del material en la cual se realiza el análisis, cuando este no es completamente homogéneo.

Tabla 10. Composición química elemental para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x por EDS.

| Catalizador | Si % at. | Al % at. | Si/Al |
|---------------|----------|----------|-------|
| Al-MCM-41_0.2 | 20.09 | 2.81 | 7.1 |
| Al-MCM-41_0.3 | 21.73 | 3.15 | 6.9 |
| Al-MCM-41_0.4 | 31.74 | 4.60 | 6.9 |
| Al-MCM-41_0.5 | 20.72 | 3.64 | 5.7 |

Los espectros EDS de las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (3%) se reportan en la Figura 38. Al igual que en el caso anterior, es evidente que la mayor composición del material corresponde a óxido de silicio en función de las líneas de emisión correspondientes al O y Si, ambos de alta intensidad. Sin embargo, se observa un tercer pico correspondiente a la energía de emisión del Al a los 1.49 keV, este de menor intensidad que el de los componentes principales. En este caso un cuarto pico se presenta en los espectros, el cual corresponde al Cu a una energía de emisión de 0.95 keV. Este pico es de baja intensidad respecto a los demás elementos presentes en la estructura debido a que la impregnación del cobre es del 3%.

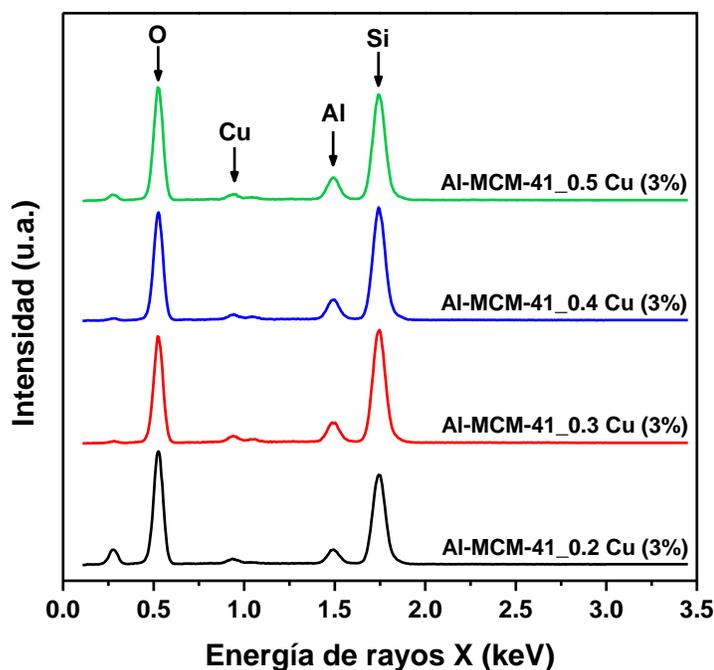
**Figura 38.** Espectros EDS para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (3%).

Tabla 11. Composición química elemental para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (3%) por EDS.

| Catalizador | Si % at. | Al % at. | Si/Al | Cu % peso |
|-----------------------|----------|----------|-------|-----------|
| Al-MCM-41_0.2 Cu (3%) | 20.09 | 2.81 | 7.1 | 2.95 |
| Al-MCM-41_0.3 Cu (3%) | 21.73 | 3.15 | 6.9 | 3.82 |
| Al-MCM-41_0.4 Cu (3%) | 31.74 | 4.60 | 6.9 | 2.89 |
| Al-MCM-41_0.5 Cu (3%) | 20.72 | 3.64 | 5.7 | 3.05 |

En la Tabla 11 se presenta la composición química de los materiales tipo Al-MCM-41_x Cu (3%) analizados a partir de su espectro EDS. En base a los datos de la tabla se puede concluir que el proceso de impregnación no afecta la relación Si/Al inicial del material. Esto es coherente con el método de impregnación, ya que dicho proceso es una incorporación superficial del Cu en la estructura y no debe modificar la composición química de la matriz base. Respecto al porcentaje de Cu impregnado, se verifico que el valor experimental se aproxima al valor nominal (3%), lo cual permite inferir que el proceso de impregnación es altamente eficiente respecto al contenido de Cu que se desea impregnar en el material.

Para determinar la composición química de los materiales impregnados con diferentes porcentajes de Cu, se realizaron mediciones de EDS. En la Figura 39 se muestran los espectros de emisión de rayos X para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (Y%). Tal como se señaló en los casos anteriores, la fase predominante corresponde al óxido de silicio amorfo. Además se observaron dos picos característicos en dicho espectro; el primero, a una energía de emisión a los 1.49 keV que corresponde a la presencia del Al, con una intensidad menor que el del Si. El segundo pico corresponde al Cu a una energía de emisión por debajo de 0.95 keV. Debido a que este compuesto se impregna en un porcentaje \geq al 6%, la intensidad de la emisión es muy baja. En esta figura es notorio que al incrementar el contenido de Cu en la muestra, su línea de emisión aumenta en intensidad. Para el caso en el que el porcentaje de impregnación del Cu es nulo, no se obtiene emisión en dicho valor de energía.

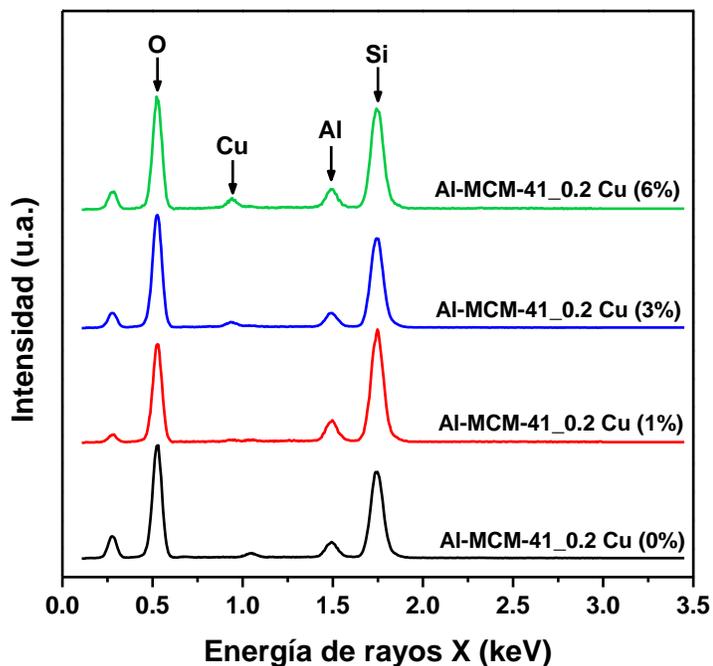


Figura 39. Espectros EDS para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (Y%).

La composición química de los materiales tipo Al-MCM-41_x Cu (Y%) analizados a partir de su espectro EDS se presenta en la Tabla 12. Inicialmente es claro que la relación Si/Al en todas las muestras analizadas es igual, debido a que utiliza el mismo material tipo Al-MCM-41_0.2 como soporte durante el proceso de impregnación, el cual tiene una composición química con una relación Si/Al igual a 7.1. Por otro lado el porcentaje de impregnación del Cu confirma que las muestras presentan un valor de impregnación muy cercano al nominal. Esto muestra la eficiencia del proceso de impregnación y por lo tanto se concluye que las modificaciones en las propiedades estructurales y catalíticas podrían ser debidas a la variación en el porcentaje de impregnación del metal sobre la estructura tipo Al-MCM-41_0.2.

Tabla 12. Composición química elemental para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x Cu (Y%) por EDS.

| Catalizador | Si at. % | Al at. % | Si/Al | Cu % peso |
|-----------------------|----------|----------|-------|-----------|
| Al-MCM-41_0.2 Cu (0%) | 20.09 | 2.81 | 7.1 | 0.00 |
| Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) | 20.09 | 2.81 | 7.1 | 0.99 |
| Al-MCM-41_0.2 Cu (3%) | 20.09 | 2.81 | 7.1 | 2.95 |
| Al-MCM-41_0.2 Cu (6%) | 20.09 | 2.81 | 7.1 | 6.27 |

3.1.6 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

La Figura 40 muestra el espectro XPS en la región correspondiente al Cu $2P_{3/2}$ y $2P_{1/2}$. Ambos picos son característicos de la energía de enlace del Cu en diferentes estados de oxidación con una separación spin-orbita característica de 19.8 eV, siendo $2P_{3/2}$ el pico principal localizado en 933.08 eV. Esta energía de enlace se podría atribuir a la fase del óxido de cobre (Cu_2O) (Moulder *et al.*, 1992) y por lo tanto se puede concluir que dicha fase es la que se deposita sobre la superficie del material luego del proceso de impregnación y posterior calcinación.

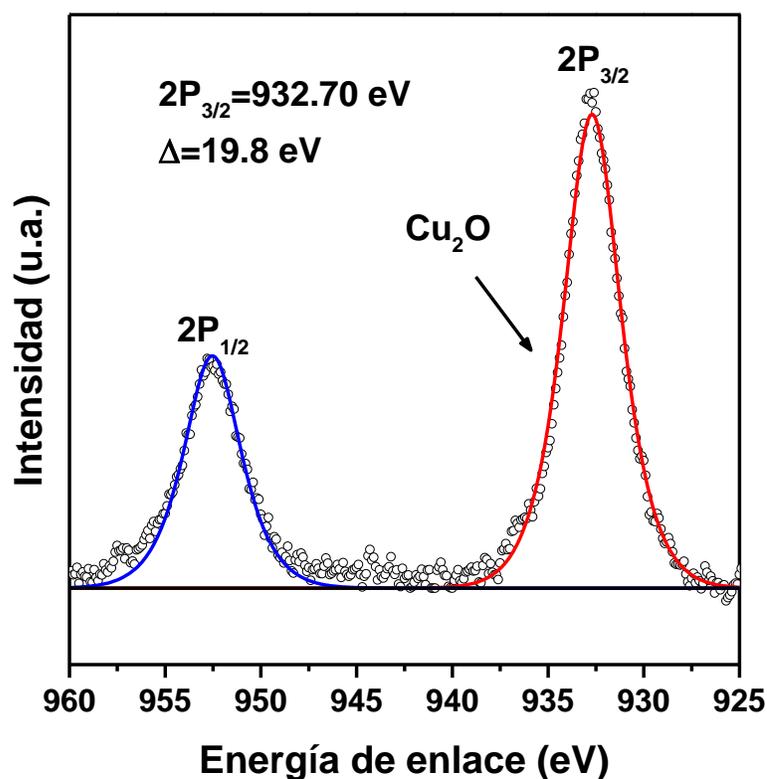


Figura 40. Espectro XPS en la región Cu $2P_{3/2}$ y $2P_{1/2}$ para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (3%).

El espectro XPS en la región correspondiente al Si 2P se muestra en la Figura 41. En este caso el espectro se deconvolucionó en dos picos con valores de energía de enlace de 103.82 eV y 101.36 eV. Cada uno de los picos representa un estado de oxidación específico del Si presente en la estructura del material. La contribución de mayor intensidad con energía de enlace de 103.82 eV corresponde al óxido de silicio amorfo (SiO_2) (Moulder *et al.*, 1992) y la segunda a una energía de enlace de 101.36 eV la cual se podría asignar a la formación del enlace Si-O-Al, según lo reportado por Wang Q. *et al.* (2014).

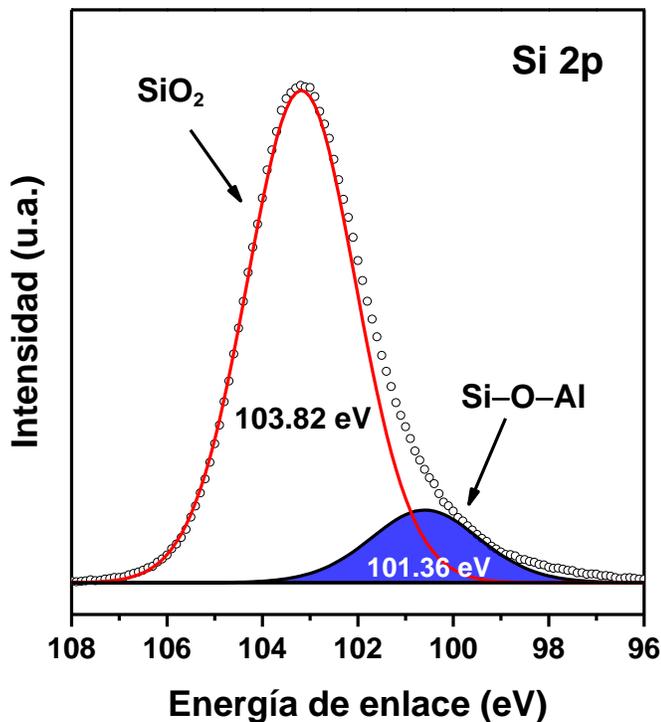


Figura 41. Espectro XPS en la región Si 2P para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (3%).

3.2 Pruebas catalíticas

En la Figura 42 se reporta el rendimiento catalítico de los catalizadores tipo Al-MCM-41_x en función de la temperatura que varía desde 100 °C hasta 400 °C. A partir de las mediciones se calculó que los catalizadores son 100% selectivos respecto a la reacción de deshidratación de metanol, obteniendo como productos principales DME y agua. A partir de los 300 °C todos los catalizadores lograron valores de desempeño catalítico cercanos o iguales al límite termodinámico, mientras que a temperaturas inferiores se observó una relación entre el porcentaje de rendimiento y el diámetro de las nanoesferas. A partir de esta relación se percibe que al disminuir el diámetro de la nanoesfera la actividad aumenta. A pesar de que la conversión es inferior respecto al valor límite de equilibrio, se presenta un incremento en las propiedades catalíticas del material cuando se reduce el diámetro. En este caso el material con un diámetro de esfera de 35 nm (Al-MCM-41_0.2) exhibe un rendimiento del 35.5% a 250 °C y del 78.8% a 300 °C. Dicho rendimiento es 6% mayor respecto al material con un diámetro de 90 nm (Al-MCM-41_0.5). Este aumento en la actividad catalítica se asocia con el hecho de incrementar el área superficial y favorecer los fenómenos de transferencia de masa durante el proceso catalítico, cuando se reduce el tamaño de las estructuras evaluadas.

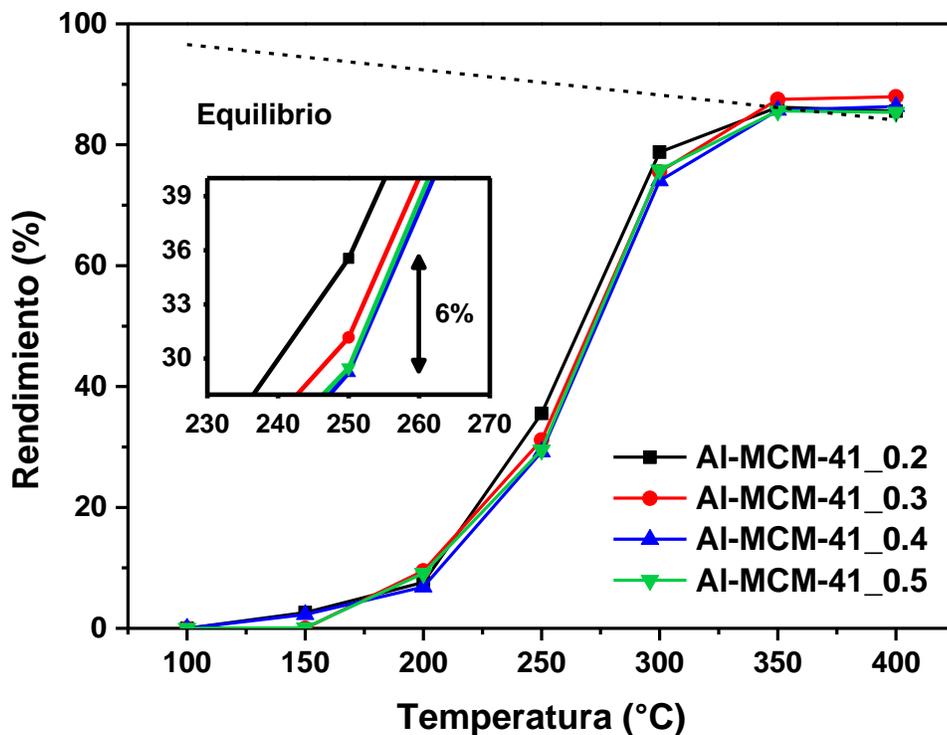


Figura 42. Rendimiento catalítico para nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x en la reacción de deshidratación de metanol como función de la temperatura.

Los resultados catalíticos para los nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x Cu (3%) se muestran en la Figura 43. En este caso se observa una tendencia similar a los materiales sin especies de Cu impregnadas, en la cual a medida que se disminuye el diámetro de las nanoesferas a través de la relación NaOH/TEOS, se favorece el desempeño catalítico del material. En consecuencia el material con una relación NaOH/TEOS=0.2 sigue presentando la mayor actividad, independientemente de la presencia del Cu. Respecto al desempeño de los materiales que no fueron impregnados con Cu, se obtiene una mejora en las propiedades catalíticas para una impregnación del 3% del metal. Para este caso el material que presenta mejores rendimientos catalíticos en todas las temperaturas evaluadas es el Al-MCM-41_0.2 Cu (3%). A pesar de que todos los materiales aumentaron su rendimiento respecto a su similar relación NaOH/TEOS sin presencia de cobre (Figura 42), la brecha entre una relación NaOH/TEOS igual a 0.2 y una relación de 0.5 fue del 14.4% a una temperatura de 250 °C. Esto quiere decir que una disminución en las dimensiones estructurales de las nanoesferas favorece un mejor desempeño del material para una misma cantidad de Cu impregnado. Cabe resaltar que todos los materiales que se reportan en la Figura 43 fueron 100% selectivos hacia los productos de la reacción de deshidratación de metanol.

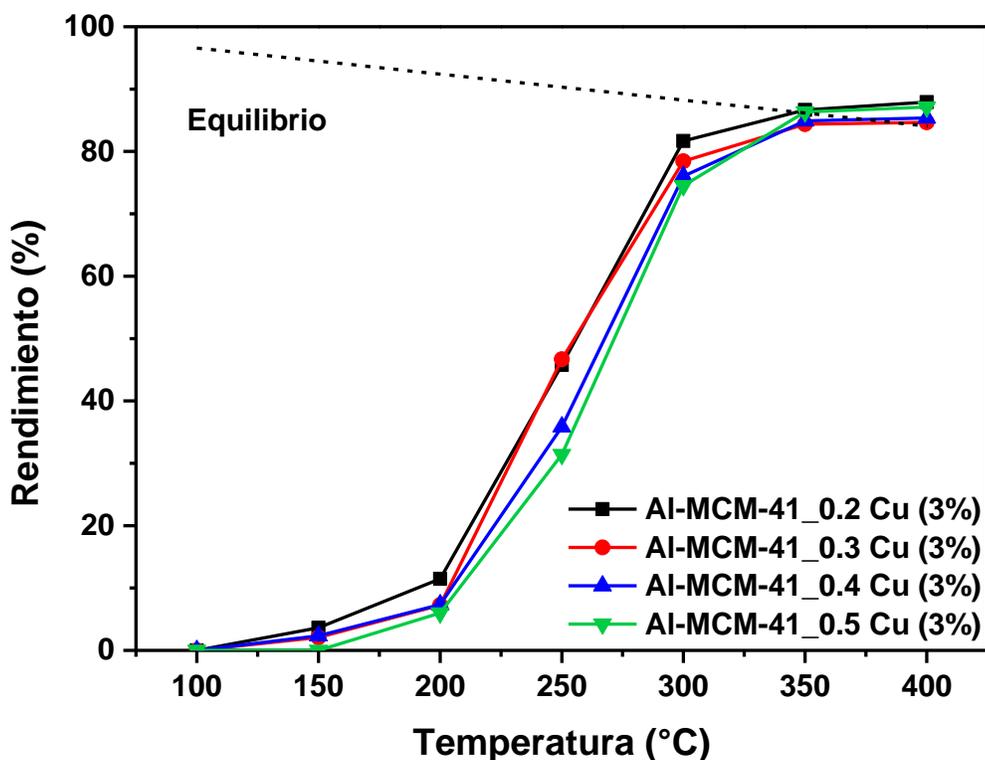


Figura 43. Rendimiento catalítico para nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x Cu (3%) en la reacción de deshidratación de metanol como función de la temperatura.

Para mostrar el aumento en el desempeño catalítico de los materiales con la presencia de Cu respecto a sus similares sin especies metálicas impregnadas, se grafican de manera individual (Figura 44). En este caso se observa un aumento en el desempeño del material a temperaturas bajas a excepción del catalizador tipo Al-MCM-41_0.5, el cual muestra un rendimiento muy similar con y sin la presencia del metal. El aumento en el rendimiento catalítico respecto a la relación NaOH/TEOS fue del 10% para una relación de 0.2, 15% para una relación de 0.3, 5% para una relación de 0.4 y 1% para una relación de 0.5; a una temperatura de 250 °C. Se puede determinar que a pesar de la reducción en el área superficial por la impregnación del metal (Figuras 32 y 34), el desempeño catalítico mejora por la presencia del Cu sobre la superficie de las nanoesferas. Según los resultados obtenidos por Kongkachuichay *et al.* (2015), la presencia del óxido de cobre a través de un proceso de impregnación, modifica la acidez del material promoviendo la presencia de sitios ácidos Brønsted. La promoción de una acidez moderada en la superficie a través de la presencia de iones OH^- , aumenta en el número de sitios catalíticamente activos a la deshidratación de metanol y mejora las propiedades catalíticas del material.

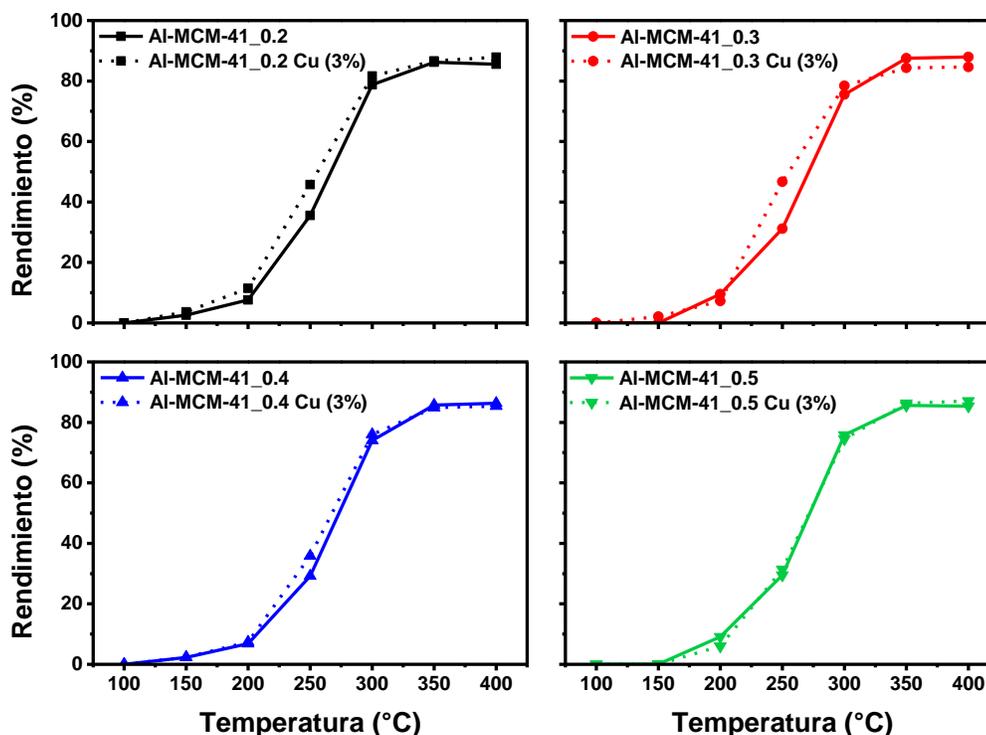


Figura 44. Comparativo del rendimiento catalítico entre nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x y tipo Al-MCM-41_x Cu (3%), en la reacción de deshidratación de metanol como función de la temperatura.

Una vez que se identifica que el mejor desempeño catalítico se logra con el material Al-MCM-41_0.2 Cu (3%), se modificó el porcentaje de impregnación del metal con el objetivo de correlacionar el efecto de dicho porcentaje en la actividad catalítica. En la Figura 45 se reporta el rendimiento en función de la temperatura para los nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (Y%). Los resultados mostraron que un aumento en el porcentaje de impregnación del 3% al 6%, disminuye la actividad catalítica del material en un 10.8% para una temperatura de 250 °C. Por otra parte, una reducción en el contenido de Cu del 3% al 1% muestra un aumento en el desempeño catalítico del 10.6% a una temperatura de 250 °C. Este comportamiento es similar en las demás temperaturas evaluadas. Finalmente, se logró determinar que el material que presenta el mejor rendimiento hacia la deshidratación de metanol es el nanocatalizador tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) con un rendimiento del 56.4% a los 250 °C y del 83.2% a los 300 °C. Igual que para los casos anteriores, todos los materiales que se reportan en la Figura 45 fueron 100% selectivos hacia los productos de la reacción de deshidratación de metanol.

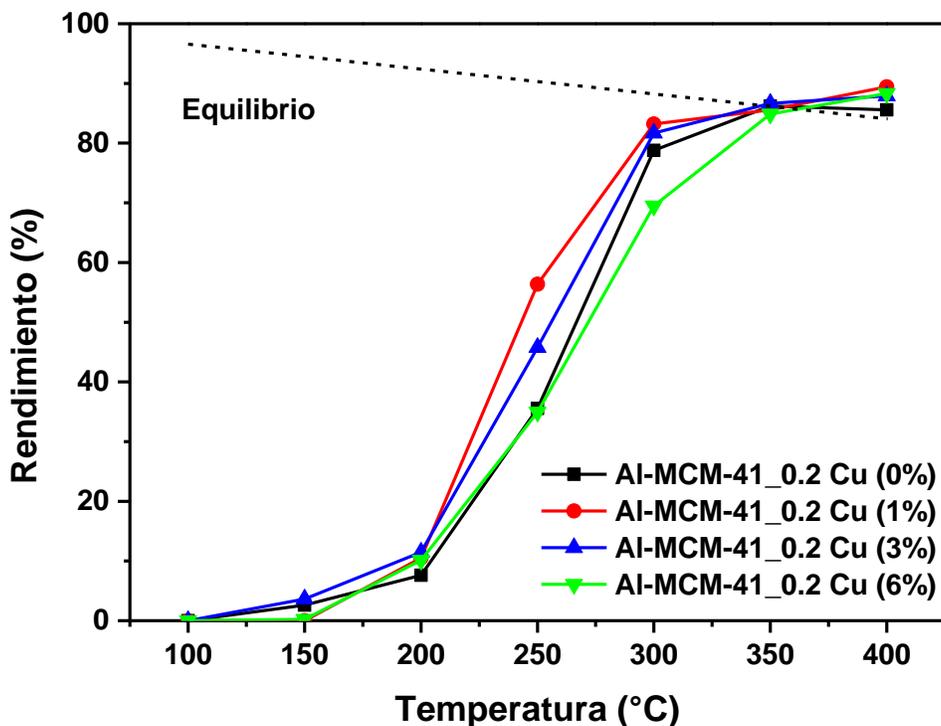


Figura 45. Rendimiento catalítico para nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (Y%) en la reacción de deshidratación de metanol como función de la temperatura.

Una vez que se definen los nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_0.2 y Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) como los candidatos con mejor desempeño catalítico sin y con la presencia de Cu respectivamente, se procede a determinar su estabilidad en función del tiempo a una temperatura de 300 °C durante 48 h. Este valor de temperatura se definió en función de que es la temperatura más baja a la cual se logran rendimientos catalíticos muy cercanos al valor del equilibrio termodinámico en ambos materiales. Las mediciones de estabilidad se realizaron tanto para el material fresco como para el material regenerado luego de 48 h de reacción, a través de una calcinación en atmósfera de aire bajo las mismas condiciones del proceso de síntesis (600 °C, 5 h y 3 °C/min). La Figura 46 muestra la estabilidad catalítica del nanocatalizador tipo Al-MCM-41_0.2 y su regeneración. El desempeño catalítico en el tiempo cero para el material fresco es cercano al 80%. Luego de 48 h de reacción el rendimiento disminuye hasta un 62%. En total se cuantifica una pérdida de la actividad catalítica de un 18%. Posterior a la regeneración, el material inicia con un rendimiento del 68% (12% por debajo del valor inicial del material fresco) y luego de 48 h de reacción su actividad catalítica es del 40%. Esto representa una pérdida de 28% muy similar a la obtenida para el material fresco.

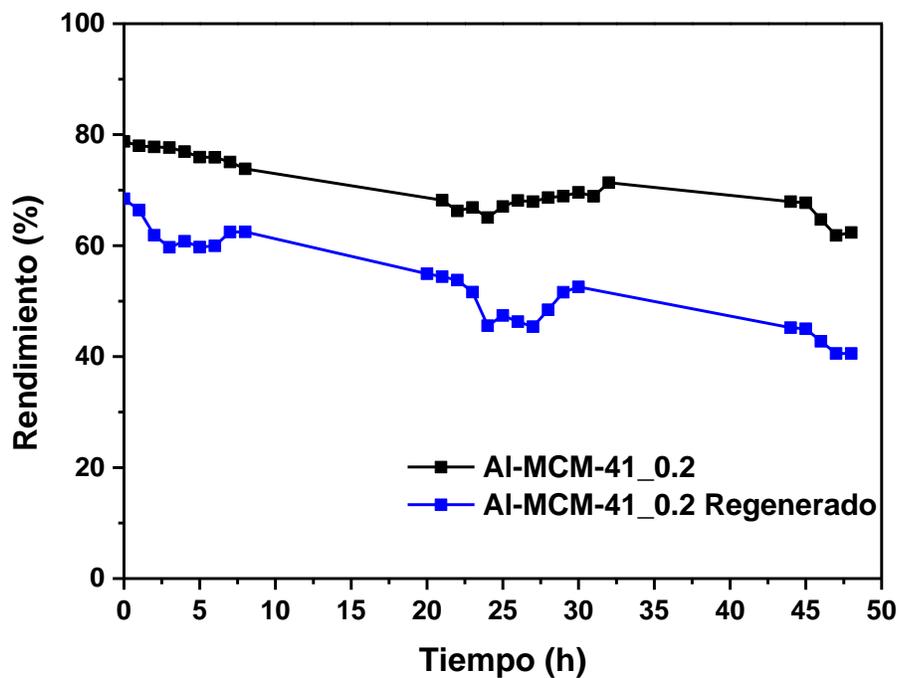


Figura 46. Estabilidad catalítica para el nanocatalizador tipo Al-MCM-41_0.2 y su regeneración, en la reacción de deshidratación de metanol como función del tiempo.

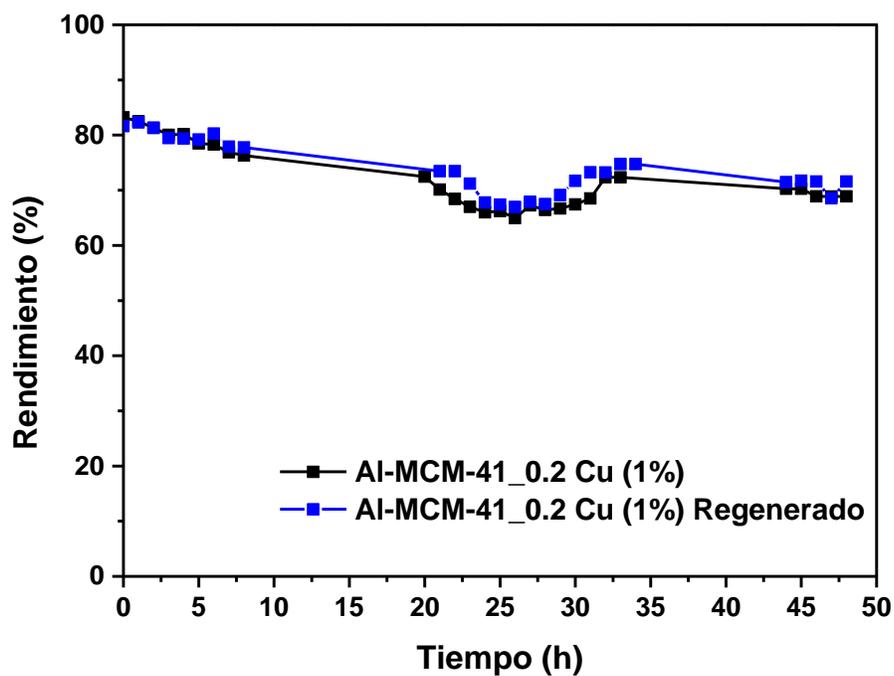


Figura 47. Estabilidad catalítica para el nanocatalizador tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) y su regeneración, en la reacción de deshidratación de metanol como función del tiempo.

En la Figura 47 se muestran los resultados para la estabilidad catalítica del material Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) y su regeneración. El material fresco inició con un rendimiento del 83% en el tiempo 0. Luego de 48 h de reacción el rendimiento catalítico fue del 69%, disminuyendo el desempeño en 14%. Luego de la regeneración el material presenta el mismo comportamiento respecto del material fresco. El valor inicial es del 81% y la pérdida en desempeño luego de 48 h de reacción es de aproximadamente 10%, obteniendo curvas muy similares en ambas mediciones.

3.3 Caracterización posterior a reacción

3.3.1 Análisis termogravimétrico

A través del análisis termogravimétrico es posible determinar un aumento en la masa del catalizador luego de la reacción correspondiente al depósito de especies externas en la estructura inicial. En la Figura 48 se muestra el análisis termogravimétrico y la calorimetría de barrido diferencial para el catalizador tipo Al-MCM-41_0.2 antes y después de reacción. La pérdida de peso en función de la temperatura en el intervalo entre 30 °C y 300 °C presenta un comportamiento muy similar para ambas mediciones. En este intervalo la pérdida de peso corresponde principalmente a agua física y químicamente adsorbida sobre la superficie del catalizador. El porcentaje de pérdida en este intervalo es de aproximadamente el 8%. A partir de los 300 °C el material fresco no presenta una pérdida significativa respecto a la ya mencionada, llegando a un valor máximo de pérdida del 10% a una temperatura de 800 °C. Sin embargo, el material luego de la reacción presenta una pendiente entre los 300 °C y los 500 °C con una pérdida de peso total del 13.3% a los 800 °C. Esto implica una diferencia del 3.3% en pérdida de peso para el material antes y después de reacción. Esta diferencia se asocia a la formación de coque sobre la superficie del material, el cual es eliminado de la superficie a través de oxidación. Al corroborar este comportamiento con el análisis calorimétrico de barrido diferencial se observa que para la muestra después de reacción se tienen dos picos de baja intensidad. El primero a los 300 °C y el segundo a los 500 °C. Esta variación en el flujo de calor corresponde a fenómenos exotérmicos que se relacionan con la oxidación y posterior desorción de las especies de carbono adsorbidas sobre la superficie del catalizador, tanto en la parte interna como externa a los poros.

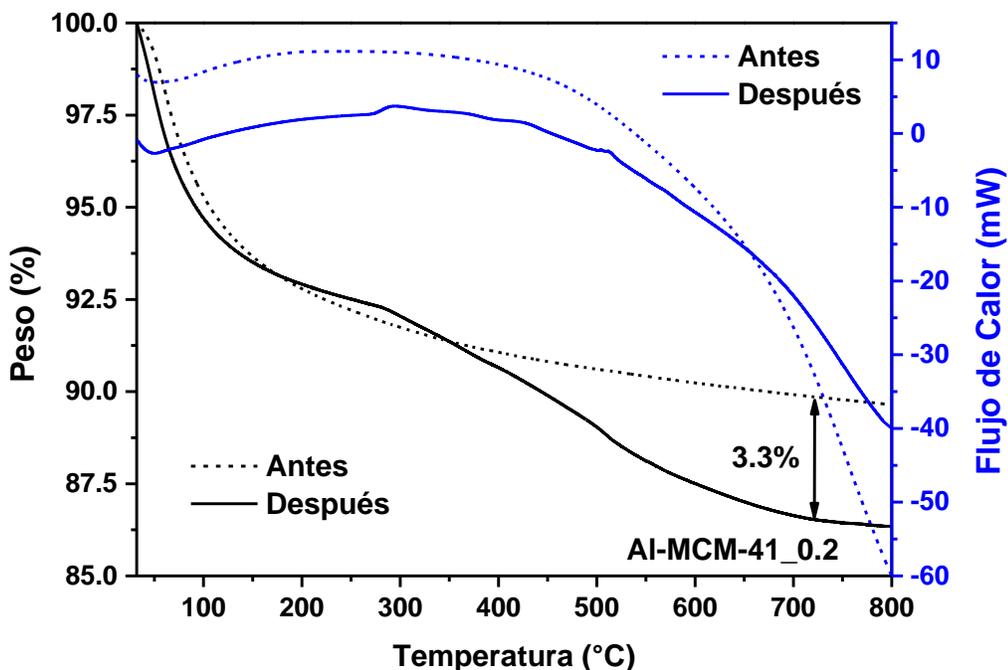


Figura 48. Termogramas para el material tipo Al-MCM-41_0.2 antes y después de la reacción.

3.3.2 Espectroscopia electrónica de transmisión

La Figura 49 muestra las micrografías TEM para el material tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) después de la reacción. Una vez que el material es usado para la reacción se estiman dos variaciones fundamentales en sus propiedades estructurales y texturales. En la Figura 49a se observa que la morfología de las muestras ya no es completamente esférica y que la porosidad se reduce considerablemente. Esto demuestra la presencia de un material recubriendo la superficie y que según el conocimiento que se tiene del proceso catalítico, se asume que es el coque depositado durante la reacción. Debido a las condiciones y características del equipo utilizado no es posible determinar con exactitud las propiedades fisicoquímicas del material que se encuentra recubriendo la superficie. En las Figuras 49b a 49d se observa la presencia de aglomerados de partículas esféricas de aproximadamente 20 nm de diámetro. Respecto a las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%), para las cuales a través de micrografías TEM no es posible percibir la presencia de aglomerados de especies de Cu, se concluye que dichas especies (altamente dispersas sobre la superficie) sufren un fenómeno de sinterización, aglomerándose en partículas de gran tamaño durante el proceso catalítico. Esto, sumado a la formación del coque, explica la pérdida de actividad catalítica una vez que el material es expuesto a reacción durante un tiempo prolongado (48 h).

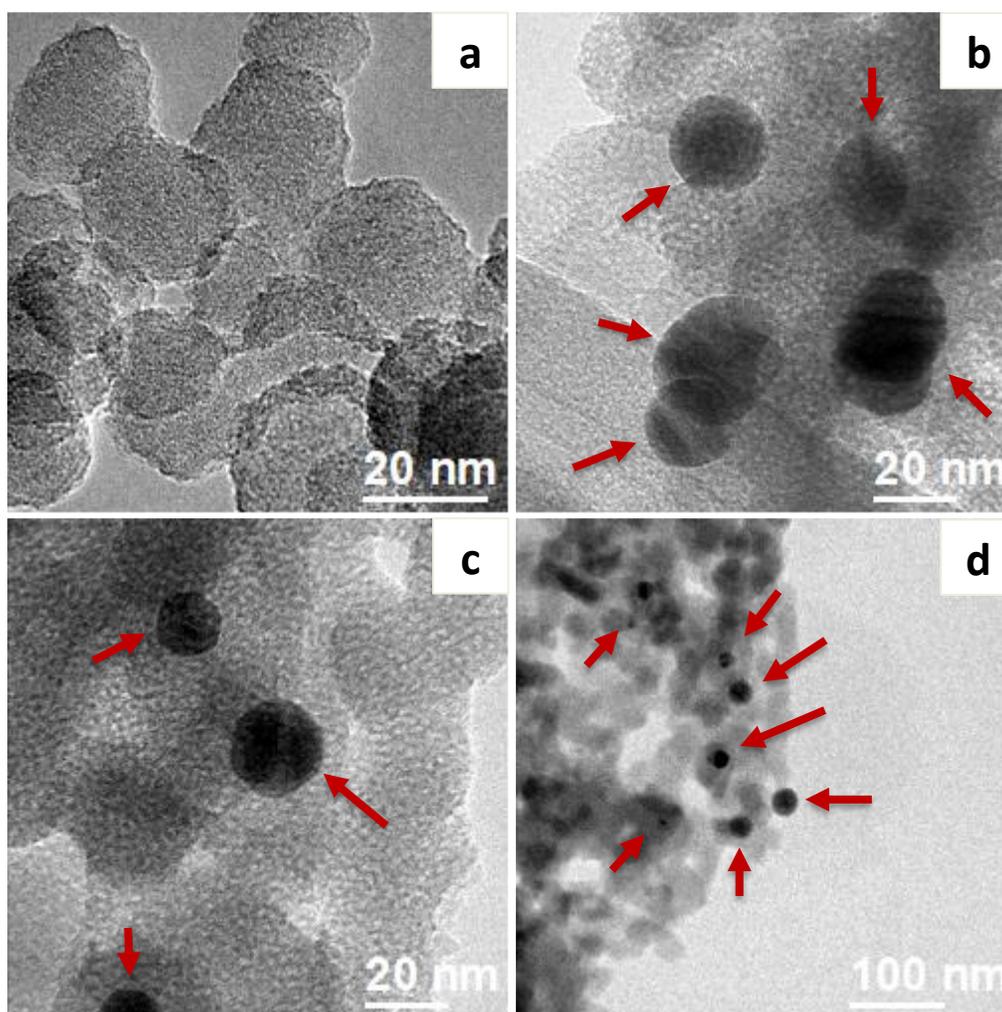


Figura 49. Micrografías TEM para el nanocatalizador Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) después de la reacción.

3.3.3 Fisisorción de nitrógeno

Para identificar los cambios en las propiedades texturales de los catalizadores antes y después de la reacción, se realizan mediciones de fisisorción de nitrógeno del material luego de las pruebas de estabilidad, y se comparan con el material fresco. La Figura 50 muestra las isotermas de adsorción-desorción y la distribución de tamaño de poro para el catalizador tipo Al-MCM-41_0.2 antes y después de la reacción. En la gráfica se puede establecer que la fisisorción del material antes y después de la reacción se describe a través de una isoterma tipo IV propia de materiales mesoporosos, por lo que los fenómenos de adsorción y desorción no se ven afectados luego del proceso catalítico. Igualmente se observa que el volumen adsorbido, para una presión relativa constante, es mayor en el material fresco que en el material luego de la reacción. Esto se debe a que la muestra luego de la reacción presenta un depósito de coque

en su estructura lo cual reduce el área disponible para la adsorción. Respecto a la distribución de tamaño de poro se reporta un desplazamiento del punto máximo hacia diámetros de poro menores para el material luego de la reacción.

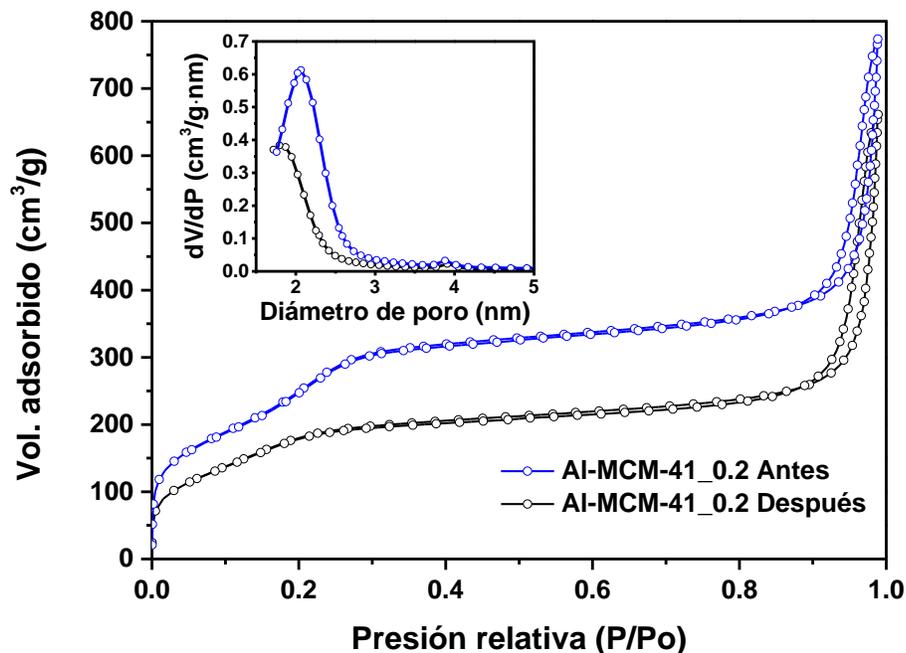


Figura 50. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución del tamaño de poro para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 antes y después de la reacción.

La Tabla 13 muestra el resumen de las propiedades texturales del material tipo Al-MCM-41_0.2 antes y después de la reacción. Como se observó en las isothermas de adsorción-desorción hay una disminución del área superficial del material luego de ser expuesto a la reacción. Esta reducción corresponde al 44% del área superficial del material fresco. Se relaciona la disminución en el área superficial después de la reacción con la formación de coque sobre la superficie del catalizador durante la reacción. Por otra parte se observa una disminución en el volumen de poro y en el diámetro de poro, la cual es consecuente con el desplazamiento en el punto máximo de la gráfica de distribución del tamaño de poro. Esta disminución también se asocia al coque depositado, el cual obstruye parte de los poros del material y reduce el diámetro de acceso a los mismos.

Tabla 13. Propiedades texturales para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 antes y después de reacción.

| Muestra | Área superficial BET (m²/g) | Volumen de poro (cm³/g) | Diámetro de poro (nm) |
|-----------------------|---|---|------------------------------|
| Al-MCM-41_0.2 antes | 1,137 | 1.03 | 2.22 |
| Al-MCM-41_0.2 después | 640 | 0.97 | 1.79 |

La Figura 51 muestra las isotermas de adsorción-desorción y la distribución del tamaño de poro para el catalizador tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) antes y después de reacción. Las curvas señalan que el material presenta una isoterma tipo IV antes y después de la reacción y por lo tanto los fenómenos de adsorción y desorción siguen siendo característicos de un material mesoporoso. Respecto a la cantidad adsorbida, se muestra que es mayor el volumen adsorbido por el material fresco respecto al material luego de la reacción para una presión relativa constante. Una vez más se le atribuye este comportamiento al depósito de coque sobre la estructura del material. Sin embargo, esta reducción en el volumen adsorbido también puede ser debida al fenómeno de sinterización que sufren las nanopartículas de óxido de cobre, las cuales aumentan de tamaño luego de la reacción de acuerdo a lo observado en las micrografías TEM. Este aumento en tamaño reduce parte del área superficial disponible y obstruye parte de la porosidad del material, tal y como sucede con el coque. La distribución del tamaño de poro nuevamente presenta un desplazamiento hacia valores menores para el material luego de la reacción.

En la Tabla 14 se reportan las propiedades texturales del material tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) antes y después de la reacción. En los resultados se reporta una disminución del área superficial específica para el material luego de la reacción. Esta disminución corresponde al 37% del valor inicial. Igualmente se observa una reducción del diámetro y del volumen de poro una vez que el material es expuesto a la reacción. Este comportamiento es consecuencia del depósito de coque sobre la superficie del material que obstruye los poros y reduce el diámetro de acceso a los mismos, lo cual reduce considerablemente el área superficial específica del material. Esta disminución en las propiedades texturales también está influenciada por el agrupamiento y crecimiento en tamaño de las nanopartículas cristalinas de óxido de cobre, impregnadas sobre la superficie del material.

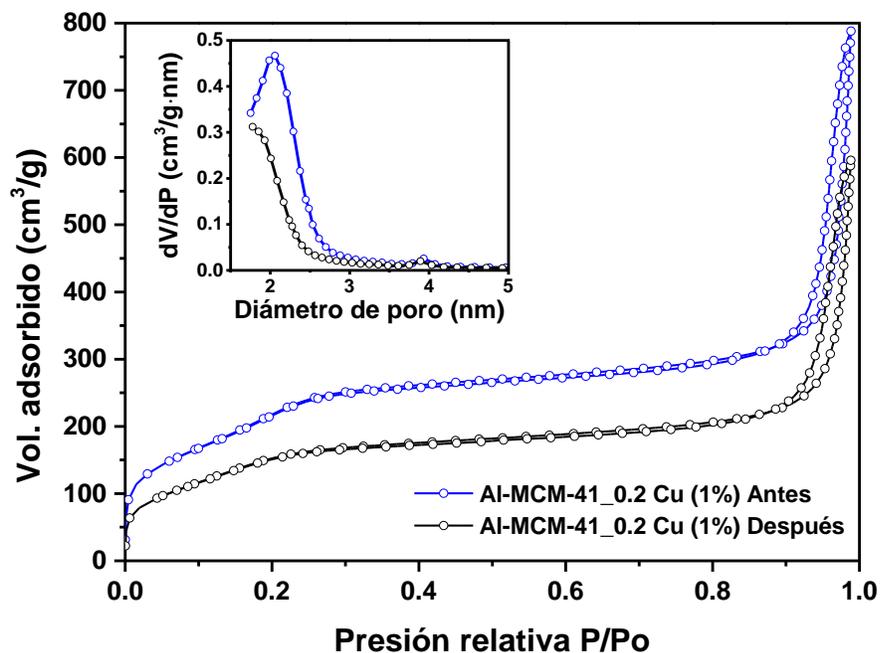


Figura 51. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 y distribución del tamaño de poro para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) antes y después de la reacción.

Tabla 14. Propiedades texturales para las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) antes y después de reacción.

| Muestra | Área superficial BET (m^2/g) | Volumen de poro (cm^3/g) | Diámetro de poro (nm) |
|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) antes | 866 | 1.19 | 2.13 |
| Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) después | 548 | 0.88 | 1.78 |

Capítulo 4. Discusión

Los catalizadores tipo Al-MCM-41 son materiales que poseen una gran área superficial con un arreglo hexagonal altamente ordenado y un diámetro de poro dentro del intervalo de mesoporo (~2 nm). La presencia del aluminio a través de una sustitución isomórfica de iones silicio en la estructura le confiere un carácter ácido superficial y promueve sitios catalíticos para la deshidratación de metanol. Una morfología esférica de pequeñas dimensiones estructurales (35 nm de diámetro) favorece los fenómenos de transferencia de masa al interior del material, permitiendo que el catalizador tenga usos potenciales en la deshidratación de metanol para producir DME. Al incorporar óxidos de cobre sobre la superficie de la Al-MCM-41 se potencian las propiedades catalíticas en la reacción, aumentando el rendimiento y mejorando la estabilidad.

La síntesis de nanoestructuras tipo MCM-41_x a través del método *sol-gel* se realizó de manera exitosa de acuerdo con la referencia consultada (Kong *et al.*, 2012). A través de los difractogramas de rayos X (Figura 18) se confirmó que la fase obtenida corresponde con el patrón de referencia de la MCM-41, el cual equivale a una mesoestructura 2d-hexagonal (simetría tipo panal de abejas p6mm) altamente ordenada. Las diferencias significativas entre los cuatro materiales sintetizados (variando la relación NaOH/TEOS) se obtuvieron principalmente en el ancho e intensidad de los picos, especialmente el que corresponde a la difracción de los planos (100) y el cual es el de menor ángulo en 2θ . Dichas diferencias se asocian principalmente al tamaño de las estructuras sintetizadas, en base a la ecuación de Scherrer, comprobando que a medida que se reduce el contenido de NaOH en el medio de síntesis se obtienen partículas más pequeñas.

La incorporación de aluminio en una sustitución isomórfica de iones Si^{4+} por Al^{3+} se realizó siguiendo el mismo procedimiento de síntesis *sol-gel* de nanoestructuras tipo MCM-41. En este caso, la adición del precursor de aluminio (isopropóxido de aluminio) en el medio solo es posible si este se disuelve en un solvente orgánico (etanol) y se incorporaba junto con el precursor de silicio (TEOS 98%). Esto se explica debido a que los fenómenos de hidrólisis, condensación y polimerización de los precursores sobre la estructura micelar son los que rigen el modelo de síntesis, y por lo tanto, se debe de favorecer un sistema competitivo entre ambos reactivos de tal manera que los dos logren incorporarse exitosamente. La obtención de la fase hexagonal correspondiente al material tipo Al-MCM-41_x se determinó por difracción de rayos X (Figura 19). En este caso, los patrones de difracción no presentaron diferencias significativas respecto al aumento en el contenido de NaOH en la síntesis. Esto implica que las nanoesferas sintetizadas con la presencia del aluminio poseen dimensiones estructurales menores a sus análogas sin aluminio, lo

cual se asocia con el hecho de que la incorporación del aluminio a través de un puente Al–O–Si genera una pérdida de rigidez y homogeneidad estructural. Esto se debe a la modificación en las distancias de enlace de la estructura base, puesto que el enlace Al–O (1.72 Å) es de mayor distancia que el enlace Si–O (1.63 Å) (Brown *et al.*, 1969). Esta pérdida de homogeneidad y rigidez desfavorece los fenómenos de condensación y polimerización de los precursores sobre el arreglo hexagonal de la plantilla estructural, haciendo que el crecimiento de las nanoestructuras se debilite y se obtengan materiales de menor dimensión.

Los análisis termogravimétricos permitieron definir las condiciones de calcinación óptimas para remover toda la fase orgánica de la estructura. Por su parte las mediciones a través de EDS determinaron la composición química de los materiales, para los cuales la relación Si/Al se mantiene muy cercana entre ellos (Si/Al \approx 7) y por debajo del valor nominal (Si/Al=10). Esta diferencia es debida en parte al grado de error asociado a las mediciones a través de una técnica superficial y a la presencia del Al en el medio, desfavoreciendo la incorporación del Si en la estructura.

A través de las micrografías TEM se observó una morfología esférica para los materiales tipo Al-MCM-41_x. Esta morfología se mantiene independientemente de la relación NaOH/TEOS, sin embargo, es posible determinar que una mayor presencia de NaOH en el medio de síntesis favorece un aumento en el diámetro de las esferas sintetizadas. Los diámetros de los materiales se encuentran entre 35 nm (NaOH/TEOS=0.2) y 90 nm (NaOH/TEOS=0.5). El material con el diámetro más pequeño muestra la formación de caras facetas que corresponden al apilamiento de unidades básicas de construcción hexagonales, lo cual es consistente con el mecanismo de formación propuesto.

La variación dimensional se correlaciona con los análisis de fisisorción de N₂. Las mediciones elucidaron la presencia de una isoterma tipo IV propia de la estructura mesoporosa de la MCM-41. El área superficial aumenta a medida que disminuye el diámetro de las nanoesferas, lo cual es consecuencia de reducir las dimensiones del material logrando una mayor área expuesta por gramo de muestra. Por su parte, el volumen de poro disminuye a medida que este diámetro aumenta mientras que el tamaño de poro es constante, en función de que el agente director de estructura (CTAB) encargado de diseñar el sistema de canales cilíndricos mesoporosos, no se modifica en la síntesis de los diferentes materiales.

La incorporación de especies de cobre sobre la superficie de las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x se llevó a cabo eficientemente a través del método de impregnación húmeda. Mediante análisis termogravimétricos se definieron las condiciones de calcinación óptimas, las cuales fueron coincidentes con las del proceso de síntesis inicial. La composición química del material se definió a través de análisis por EDS, donde se

determinó el contenido de cobre impregnado sobre la superficie, el cual coincide con el valor nominal y muestra que el proceso de impregnación aparte de ser sencillo y económico es eficiente respecto al contenido del metal que se desea incorporar. Mediciones de XPS indicaron que la especie de cobre impregnada corresponde al Cu_2O (óxido de cobre I), puesto que el desplazamiento en la energía de enlace coincide con la formación de dicha especie. Las isothermas de fisisorción de N_2 registran una reducción en el área superficial a medida que se aumenta el contenido de impregnación del óxido. Este comportamiento se debe a que este se deposita sobre el área expuesta tanto en la parte interna como externa a los poros, lo cual reduce considerablemente el área disponible para la adsorción. Por su parte el volumen de poro y el diámetro de poro también se reducen con el aumento del contenido de cobre en la estructura, lo cual nuevamente es consecuencia de la obstrucción de los poros con el óxido del metal que se depositó en las nanoesferas, obstruyendo el acceso a los mismos.

Mediante micrografías TEM se determinó la presencia de nanopartículas cristalinas del óxido de cobre formado. A medida que se aumenta el contenido de cobre en la superficie se favorece la formación de nanopartículas de gran tamaño, las cuales se aglomeran y no mantienen una dispersión homogénea. Esto influye sobre las propiedades texturales disminuyendo el área superficial y obstruyendo el acceso a los poros del material. Sin embargo, cuando el contenido de cobre es muy bajo (1%) no se logra identificar claramente la presencia de nanopartículas de cobre en la superficie y por lo tanto se asume que dichas nanopartículas son muy pequeñas y con una alta dispersión.

Las pruebas catalíticas mostraron que todos los materiales evaluados en la reacción son 100% selectivos con respecto a la reacción de deshidratación de metanol para producir dimetil éter y agua. Los nanocatalizadores tipo Al-MCM-41_x presentaron un rendimiento catalítico cercano al límite termodinámico por encima de los 300 °C, e igualmente exhibieron un aumento en el rendimiento en función de la reducción del diámetro de las nanoesferas para temperaturas por debajo de los 300 °C. Este resultado se ve altamente influenciado por el incremento en el área superficial y el volumen de poro que se obtiene al reducir el diámetro de las nanoestructuras sintetizadas, e igualmente a los fenómenos de transferencia de masa en el interior de los poros que se favorecen al reducir el tamaño del material catalítico. Cabe resaltar que hasta la fecha es la primera vez que se evalúa el efecto de las dimensiones estructurales de nanoesferas tipo Al-MCM-41 en la reacción de deshidratación de metanol, a diferencia de los reportado por Naik *et al.* (2010) y Sang *et al.* (2013) donde se evalúa el material en bulto.

La incorporación del Cu_2O mediante impregnación potenció las propiedades catalíticas de las nanoesferas tipo Al-MCM-41_x, manteniendo la relación entre el rendimiento catalítico y las dimensiones

estructurales. Un contenido de Cu por debajo del 3% mejora considerablemente el rendimiento hacia la deshidratación de metanol, donde el material con mejores propiedades catalíticas a una temperatura por debajo de los 300 °C es al que se le introduce Cu en un 1%. Por su parte, una impregnación del metal por encima del 3% reduce su actividad catalítica. Las mejoras obtenidas con la presencia del metal se deben a que este favorece la formación de sitios ácidos Brønsted en sustitución de sitios ácidos Lewis presentes en el material antes de la impregnación, tal y como lo reportan Kongkachuichay *et al.* (2015). Esto favorece una acidez moderada en la nanoestructura de tal manera que los sitios activos para la reacción (grupos OH⁻ en la superficie) aumentan en número y por lo tanto el rendimiento catalítico mejora. Para el caso en el que la impregnación del metal es un porcentaje alto, el fenómeno de reducir el área superficial del material tiene más relevancia que la modificación de la acidez por la presencia del Cu y por lo tanto la actividad catalítica se reduce. Es de resaltar en nuestro trabajo, que a la fecha se tienen pocos reportes donde se estudia el efecto de la incorporación de óxido de cobre en la superficie de nanoesferas tipo Al-MCM-41 sobre la deshidratación de metanol para producir DME, a diferencia de los reportado por Sang *et al.* (2013) donde se estudia el efecto del Cu y el Al de forma independiente y lo reportado por Hadjiivanov *et al.* (2011) donde el Cu es incorporado a la estructura de la MCM-41 a través de un intercambio iónico.

La estabilidad de los catalizadores con mejores desempeños (Al-MCM-41_0.2 y Al-MCM-41_0.2 Cu (1%)) muestra que los materiales son estables durante las 48 h, donde su rendimiento catalítico no logra disminuir por debajo del 20%. La reducción en el rendimiento del material es atribuida a la formación de coque, tal y como se observa en los análisis termogravimétricos y de fisisorción de N₂ del material fresco respecto al material luego de reacción. La formación de coque es atribuida a la adsorción de moléculas de metanol las cuales se deshidrogenan y favorecen una polimerización del carbón debido a las altas temperaturas en el sistema de reacción. Este carbón polimerizado posteriormente se deposita sobre la superficie del material, disminuyendo el área superficial y obstruyendo sitios activos. En consecuencia la actividad catalítica se reduce. El coque es retirado de la superficie a través de calcinación en atmósfera de aire haciendo uso de un horno convencional. Esto regenera el catalizador de tal manera que el área y los sitios activos obstruidos por coque durante la reacción quedan de nuevo disponibles para su uso.

Para el material tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) se observa que las nanopartículas cristalinas de óxido de cobre presentan un fenómeno de sinterización, agrupándose entre sí y aumentando de tamaño. Este aumento de tamaño es debido a la exposición prolongada del material a temperaturas altas y genera una reducción considerable de la actividad por efecto de una baja dispersión del óxido en la superficie. A su vez, la presencia de partículas de óxido de gran tamaño tiene un efecto similar al que realiza el coque, que disminuye el área disponible para la reacción y obstruye los sitios activos.

Capítulo 5. Conclusiones

- En este trabajo de investigación se lograron modificar las dimensiones estructurales de nanoesferas tipo Al-MCM-41 con diámetros entre 35 nm y 90 nm, en donde las nanoesferas más pequeñas (Al-MCM-41_0.2) exhibieron un mejor desempeño catalítico para la deshidratación de metanol. Además, se encontró que la impregnación en un 1% de óxido de cobre sobre la Al-MCM-41 resulta en la más alta actividad catalítica.
- Se estableció un método *sol-gel* de síntesis para nanoesferas tipo Al-MCM-41, logrando incorporar Al^{3+} en el arreglo hexagonal con una relación $\text{Si}/\text{Al}\approx 7$ y permitiendo la modificación del diámetro a través de la relación NaOH/TEOS en el *gel* de síntesis.
- A través de los resultados de DRX, se identificó la presencia de una mesoestructura 2d-hexagonal de paredes amorfas y de simetría tipo panal de abejas ($p6mm$), para todas las muestras sintetizadas. Antes de la incorporación del Al^{3+} los patrones de difracción presentaron reflexiones más intensas con el aumento en la relación NaOH/TEOS .
- Una vez se integra el Al^{3+} al arreglo hexagonal no se reportan diferencias significativas en los patrones de difracción, debido a que la presencia del metal favorece la formación de estructuras de menor tamaño con un deterioro en la periodicidad y la simetría. Esto último se confirma a través de micrografías TEM en las cuales se define una morfología esférica con la formación de lados facetados que representan el apilamiento de unidades básicas de construcción hexagonales.
- Los análisis de fisisorción de N_2 registran un aumento en el área superficial específica en el intervalo de $1137\text{--}837\text{ m}^2/\text{g}$, inversamente proporcional al diámetro de las nanoesferas sintetizadas. El diámetro de poro ($\sim 2\text{ nm}$) confirma la formación de una estructura mesoporosa en la que el volumen de poro disminuye conforme aumenta del diámetro.
- En las muestras en las que se impregnó óxido de cobre en el intervalo 0–6% a través del método húmedo se definió la presencia de un estado de oxidación correspondiente al Cu_2O a través de los espectros XPS. Por otro lado, las líneas de emisión por EDS confirman que el método de impregnación es eficiente, puesto que los porcentajes de impregnación son cercanos al valor nominal.
- La impregnación del óxido de cobre reduce el área superficial en las muestras ya se obstruyen los poros del material, disminuyendo su volumen y su diámetro. Este efecto es más significativo a medida que se aumenta el porcentaje de impregnación. Las imágenes TEM muestran que para un valor de

impregnación igual al 1% las especies en la superficie son altamente dispersas, sin embargo, para un porcentaje del 6% se formaron cristales de mayor tamaño.

- Mediante las pruebas catalíticas se identificó un comportamiento inverso entre la conversión a bajas temperaturas (<300 °C) y el diámetro de las nanoesferas, con una selectividad del 100% hacia los productos de la deshidratación de metanol. El material tipo Al-MCM-41_0.2 presentó el mejor desempeño catalítico con rendimientos del 35.5% a una temperatura de 250 °C y del 78.8% a 300 °C.
- Se concluye que el porcentaje de impregnación óptimo de óxido de cobre es del 1%, con un rendimiento del 56.4% a una temperatura de 250 °C y del 83.2% a 300 °C. La presencia de este óxido en la superficie de las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) aumenta el rendimiento del catalizador en función de la acidez, a pesar de que se reduce el área superficial y el volumen-diámetro de poro. Este material sigue siendo 100% selectivo hacia los productos de la deshidratación de metanol.
- El alto contenido de cobre en las nanoesferas tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (6%) reduce la actividad catalítica del material en función de que se disminuye considerablemente el área superficial y el volumen-diámetro de poro; independientemente de la modificación de la acidez promovida por la presencia del óxido de cobre en la superficie.
- Los materiales con mejores desempeños catalíticos con y sin la presencia de cobre (Al-MCM-41_0.2 y Al-MCM-41_0.2 Cu (1%), respectivamente), mostraron ser estables durante 48 h a una temperatura de 300 °C. Posterior a la reacción, ambos materiales fueron regenerados manteniendo una estabilidad similar a las mismas condiciones.
- La disminución en la actividad catalítica posterior a las 48 h puede atribuirse al depósito de coque sobre los sitios activos, así como a la sinterización del óxido de cobre en la superficie. Ambos fenómenos disminuyen el área superficial disponible para la reacción y a su vez restringen el acceso a los poros del material.

Futuro trabajo a desarrollar

- Evaluar el efecto de una relación NaOH/TEOS por debajo de 0.2, con el objetivo de determinar las posibles variaciones estructurales y texturales del material, en virtud de reducir el diámetro de las nanoesferas por debajo del valor más pequeño logrado.
- Determinar el desempeño catalítico del material con un porcentaje de impregnación de Cu por debajo del 1%, observando si es posible obtener mejoras en las propiedades catalíticas.
- Comprobar si a través de diferentes procedimientos de incorporación del cobre en la estructura de la Al-MCM-41 como intercambio iónico, sustitución isomórfica, impregnación en seco, entre otros; es posible mejorar las propiedades catalíticas del material.
- Realizar mediciones de acidez mediante técnicas como desorción a temperatura programada de amoníaco (DTP-NH₃) o FTIR con piridina adsorbida, para cuantificar el número total de sitios ácidos presentes en la muestra y la naturaleza de la acidez inducida con la incorporación del Al y del Cu en la estructura.
- Llevar a cabo cálculos respecto a la cinética de la reacción con el objetivo de determinar parámetros como la velocidad de reacción, la energía de activación y algunas propiedades termodinámicas del proceso catalítico.
- A través de las mediciones de acidez y de los valores obtenidos a partir de la cinética de la reacción, lograr determinar el TOF (turn over frequency). Este es un parámetro definido en la catálisis que permite realizar un comparativo más directo entre diferentes catalizadores para una misma reacción, eliminando el efecto de variables como la cantidad de catalizador usado, el flujo y la concentración de la alimentación, entre otros.
- Evaluar el desempeño catalítico de los materiales sintetizados cuando a la mezcla de reactivos que ingresan al reactor se le introduce agua en diferentes porcentajes. Esto con el objetivo de determinar las posibles limitaciones funcionales del catalizador con la presencia de agua, simulando un proceso más cercano a su aplicación a escala industrial.

Literatura citada

- Armor, J. N. (2011). A history of industrial catalysis. *Catalysis Today*, 163(1), 3–9.
<http://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.11.019>
- Balamurugan, T., y Nalini, R. (2014). Experimental investigation on performance, combustion and emission characteristics of four stroke diesel engine using diesel blended with alcohol as fuel. *Energy*, 78, 356–363. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2014.10.020>
- BCC research. (2015). Global markets for catalysts: Focus on catalyst regeneration. Retrieved from <https://www.bccresearch.com/market-research/chemicals/catalyst-regeneration-global-markets-chm046c.html>
- Beck, J. S., *et al.* (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27), 10834–10843.
<http://doi.org/10.1021/ja00053a020>
- Bergna, H., y Roberts, W. (2005). *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*. Taylor and Francis, Wilmington Delaware.
- Blaszkowski, S. R., y Van Santen, R. A. (1996). The mechanism of dimethyl ether formation from methanol catalyzed by zeolitic protons. *Journal of the American Chemical Society*, 118(13), 5152–5153. <http://doi.org/10.1021/ja954323k>
- Bragg, W. L. (1913). The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 17, 43–57.
- British Petroleum Company. (2017). BP statistical review of world energy 2017. Retrieved from <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>
- Brown, G. E., Gibbs, G. V., y Ribbe, P. H. (1969). Nature and the variation in length of the Si–O and Al–O bonds in framework silicates. *American Mineralogist*, 54(7-8), 1044–1061.
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., y Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7), 1723–1732.
<http://doi.org/10.1021/ja01864a025>

- Brunauer, S., Emmett, P. H., y Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <http://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Central Intelligence Agency. (2015). *The world factbook 2014-15*. Retrieved from <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/>
- Chen, H. J., Fan, C. W., y Yu, C. S. (2013). Analysis, synthesis, and design of a one-step dimethyl ether production via a thermodynamic approach. *Applied Energy*, 101, 449–456. <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.08.025>
- Chu, R., Hou, W., Xu, T., Meng, X., Miao, Z., y Cheng, S. (2017). Effect of modification on Pd dispersion, acidity, sulfur resistance and catalysis of Pd/Al-MCM-41 zeolite. *Journal of Porous Materials*, 24(6), 1647–1654. <http://doi.org/10.1007/s10934-017-0404-3>
- Coats, A. W., y Redfern, J. P. (1963). Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst*, 88(1053), 906–624. <http://doi.org/10.1039/AN9638800906>
- Das, R., Eaqub Ali, M., y Abd Hamid, S. B. (2014). Current applications of X-ray powder diffraction - a review. *Reviews on Advanced Materials Science*, 38(2), 95–109.
- De Boer, J. H. (1958). *The structure and properties of porous materials*. Butterworths, London.
- Dean, J. A. (1995). *The Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hill, New York.
- Deshmane, V. G., Kuila, D., y Abrokwah, R. Y. (2016). Comparative performance of M-MCM-41 (M: Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts for steam reforming of methanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 425, 10–20. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.09.019>
- Dubinin, M. M. (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews*, 60(2), 235–241. <http://doi.org/10.1021/cr60204a006>
- Fei, J., Yang, Q., Kong, M., Fan, Z., Meng, X., y Xiao, F. (2012). Aluminum fluoride modified HZSM-5 zeolite with superior performance in synthesis of dimethyl ether from methanol. *Energy Fuels*, 26(7), 4475–4480. <http://doi.org/10.1021/ef3006383>
- Fernández-Luqueño, F., Pérez-Denicia, E., Vilariño-Ayala, D., Manuel Montaña-Zetina, L., y Alfonso Maldonado-López, L. (2017). Renewable energy sources for electricity generation in Mexico: A

review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 597–613.

<http://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.009>

Fultz, B., y Howe, J. (2013). *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials* (4th ed.). Springer, Berlin Heidelberg.

Giacovazzo, C., H.L. Monaco, G. Artioli, G. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zannotti, M. C. (2002). *Fundamentals of crystallography*. Oxford University Press, New York.

Goldemberg J. (2008). Environmental and ecological dimensions of biofuels. In *Ecological dimensions of biofuels*, Marzo 10, Ecological society of America (pp. 16–18). Washington, DC.

Goldstein, J. (2012). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, Berlin Heidelberg.

Good, D. A., Francisco, J. S., Jain, A. K., y Wuebbles, D. J. (1998). Lifetimes and global warming potentials for dimethyl ether and for fluorinated ethers: CH₃OCF₃ (E143a), CHF₂OCHF₂ (E134), CHF₂OCF₃ (E125). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D21), 28,181–28,186.
<http://doi.org/10.1029/98JD01880>

Goodman, D. W., Xu, M., Lunsford, J. H., y Bhattacharyya, A. (1997). Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 149(2), 289–301.
[http://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00275-X](http://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00275-X)

Grabow, L. C., Ghorbanpour, A., y Rimer, J. D. (2016). Computational assessment of the dominant factors governing the mechanism of methanol dehydration over H-ZSM-5 with heterogeneous aluminum distribution. *ACS Catalysis*, 6(4), 2287–2298. <http://doi.org/10.1021/acscatal.5b02367>

Ha, K. S., *et al.* (2011). New reaction pathways and kinetic parameter estimation for methanol dehydration over modified ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 395(1-2), 95–106.
<http://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.025>

Hadjivanov, K., Chakarova, K., Petrova, G., Dimitrov, M., Dimitrov, L., Vayssilov, G., y Tsoncheva, T. (2011). Coordination state of Cu⁺ ions in Cu-[Al]MCM-41. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(1-2), 186–194. <http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.024>

Hansen, G. (2004). Driving technology in the motor vehicle industry. In *Proceedings of the IPCC expert meeting on industrial technology development, transfer and diffusion*, Septiembre 21-23, Ministry

of Economy, Trade and Industry (METI), Japan (pp. 213–223). Tokyo.

Hayes, R. E., Hosseinejad, S., y Afacan, A. (2011). Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(6), 825–833.

<http://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.007>

Hook, M., y Tang, X. (2013). Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change — A review.

Energy Policy, 52, 797–809. <http://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.10.046>

Hwang, J., Park, S., Jiang, S., Jin, T., Cai, T., y Cho, W. (2004). Dehydration of methanol to dimethyl ether over ZSM-5 zeolite. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 25(2), 185–189.

<http://doi.org/10.5012/bkcs.2004.25.2.185>

Iglesia, E., Carr, R. T., y Neurock, M. (2011). Catalytic consequences of acid strength in the conversion of methanol to dimethyl ether. *Journal of Catalysis*, 278(1), 78–93.

<http://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.11.017>

IHS Markit. (2016). Catalysts: Petroleum and Chemical Process. Retrieved from

<https://ihsmarkit.com/products/chemical-catalysts-petroleum-and-chemical-scup.html>

IUPAC. (1997). *Compendium of Chemical Terminology (the “Gold Book”)* (2nd ed.). Blackwell Scientific Publications, Oxford. <http://doi.org/doi.org/10.1351/goldbook>

Jun, K. W., Kim, S. D., Baek, S. C., Lee, Y. J., Kim, M. J., y Yoo, I. S. (2006). Effect of γ -alumina content on catalytic performance of modified ZSM-5 for dehydration of crude methanol to dimethyl ether.

Applied Catalysis A: General, 309(1), 139–143. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.05.008>

Jun, K. W., Kim, S. D., Kim, T. K., Zhang, C., y Kwak, G. (2017). Effect of Reaction Conditions on the

Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether Over a K-modified HZSM-5 Catalyst. *Catalysis Letters*, 147(3), 792–801. <http://doi.org/10.1007/s10562-017-1981-0>

Jun, K. W., Kim, S. M., Lee, Y. J., Bae, J. W., y Potdar, H. S. (2008). Synthesis and characterization of a highly active alumina catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General*, 348(1), 113–120. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.032>

Jun, K. W., Lee, Y. J., Kim, J. M., Bae, J. W., y Shin, C. H. (2009). Phosphorus induced hydrothermal

stability and enhanced catalytic activity of ZSM-5 in methanol to DME conversion. *Fuel*, 88(10),

1915–1921. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.04.007>

Jun, K. W., Vishwanathan, V., Kim, J. W., y Roh, H. S. (2004). Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 276(1-2), 251–255. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.011>

Kayani, Z. N., Umer, M., Riaz, S., y Naseem, S. (2015). Characterization of copper oxide nanoparticles fabricated by the sol–gel method. *Journal of Electronic Materials*, 44(10), 3704–3709. <http://doi.org/10.1007/s11664-015-3867-5>

Khaleel, A. (2010). Methanol dehydration to dimethyl ether over highly porous xerogel alumina catalyst: Flow rate effect. *Fuel Processing Technology*, 91(11), 1505–1509. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.028>

Kong, Y., *et al.* (2012). The Complete Control for the Nanosize of Spherical MCM-41. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(9), 7239–7249. <http://doi.org/10.1166/jnn.2012.6459>

Kongkachuichay, P., Intana, T., Föttinger, K., y Rupprechter, G. (2015). Physicochemical properties of Cu loaded onto core – shell Al-MCM-41: Effect of loading methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 467, 157–165. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.048>

Kozhevnikov, I. V., Alharbi, W., y Kozhevnikova, E. F. (2015). Dehydration of methanol to dimethyl ether over heteropoly acid catalysts: The relationship between reaction rate and catalyst acid strength. *ACS Catalysis*, 5(12), 7186–7193. <http://doi.org/10.1021/acscatal.5b01911>

Levenspiel, O. (1999). *Chemical reaction engineering. Industrial and Engineering Chemistry Research* (3rd ed.). John Wiley and Sons, New York.

Li, H., He, S., Ma, K., Wu, Q., Jiao, Q., y Sun, K. (2013). Micro-mesoporous composite molecular sieves H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether: Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio in H-ZSM-5. *Applied Catalysis A: General*, 450, 152–159. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.014>

Lin, K., y Chiang, C. (2017). Preparation and characterization of CuO–Al₂O₃ catalyst for dimethyl ether production via methanol dehydration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(37), 23526–23538. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.063>

- Liu, D., Yao, C., Zhang, J., Fang, D., y Chen, D. (2011). Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over modified γ -Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, 90(5), 1738–1742. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.038>
- Liu, J., Feng, X., Fryxell, G. E., Wang, L. Q., Kim, A. Y., y Kemner, K. M. (1997). Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports. *Science*, 276(5314), 923–926. <http://doi.org/10.1126/science.276.5314.923>
- Lora, E. S., Escobar, J. C., Venturini, O. J., Yáñez, E. E., Castillo, E. F., y Almazan, O. (2009). Biofuels: Environment, technology and food security. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6-7), 1275–1287. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.014>
- Louis, B., Laugel, G., Nitsch, X., y Ocampo, F. (2011). Methanol dehydration into dimethylether over ZSM-5 type zeolites: Raise in the operational temperature range. *Applied Catalysis A: General*, 402(1-2), 139–145. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.05.039>
- Mordor Intelligence. (2017). *Global Catalysts in Petroleum Refining, Chemicals, and Polymer Synthesis Market - Growth, Trends, and Forecasts (2017 - 2022)*. Retrieved from <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/global-market-for-catalysts-in-petroleum-refining-chemicals-and-polymer-synthesis-industry>
- Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., Parejo-Pérez, C., y López Ramón, M. V. (2001). Dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by oxidized activated carbons with varying surface acidic character. *Carbon*, 39(6), 869–875. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00192-5](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00192-5)
- Moses, P. G., y Nørskov, J. K. (2013). Methanol to dimethyl ether over ZSM-22: A periodic density functional theory study. *ACS Catalysis*, 3(4), 735–745. <http://doi.org/10.1021/cs300722w>
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., y Sobol., P. E. (1992). *Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Minnesota.
- Muraza, O., Elamin, M. M., Malaibari, Z., Ba, H., Nhut, J. M., y Pham-Huu, C. (2015). Microwave assisted growth of SAPO-34 on β -SiC foams for methanol dehydration to dimethyl ether. *Chemical Engineering Journal*, 274, 113–122. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.118>
- Naik, S. P., Bui, V., Ryu, T., Miller, J. D., y Zmierczak, W. (2010). Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 381(1-2), 183–190. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.007>

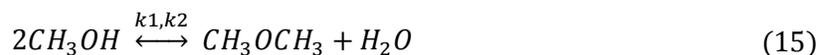
- Ojeda, M., Ladera, R., Finocchio, E., Rojas, S., Busca, G., y Fierro, J. L. G. (2013). Supported WO_x-based catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether. *Fuel*, 113, 1–9.
<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.083>
- Ong, H. C., Mardhiah, H. H., Masjuki, H. H., Lim, S., y Lee, H. V. (2017). A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 1225–1236.
<http://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036>
- Paykani, A., Kakaee, A.-H., y Ghajar, M. (2014). The influence of fuel composition on the combustion and emission characteristics of natural gas fueled engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 64–78. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.080>
- Peyrovi, M. H., Sabour, B., Hamoule, T., y Rashidzadeh, M. (2014). Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Al-HMS catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(1), 222–227. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.03.044>
- Praserthdam, P., Khom-in, J., Panpranot, J., y Mekasuwandumrong, O. (2008). Dehydration of methanol to dimethyl ether over nanocrystalline Al₂O₃ with mixed γ - and χ -crystalline phases. *Catalysis Communications*, 9(10), 1955–1958. <http://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.03.009>
- Rojas, S., Ladera, R. M., Fierro, J. L. G., y Ojeda, M. (2014). TiO₂-supported heteropoly acids for low-temperature synthesis of dimethyl ether from methanol. *Journal of Catalysis*, 312, 195–203.
<http://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.01.016>
- Rooney, D., Abu-Dahrieh, J., Goguet, A., y Saih, Y. (2012). Activity and deactivation studies for direct dimethyl ether synthesis using CuO–ZnO–Al₂O₃ with NH₄ZSM-5, HZSM-5 or γ -Al₂O₃. *Chemical Engineering Journal*, 203, 201–211. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.011>
- Rownaghi, A. A., Rezaei, F., Stante, M., y Hedlund, J. (2012). Selective dehydration of methanol to dimethyl ether on ZSM-5 nanocrystals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 119-120, 56–61.
<http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.02.017>
- Sanaa M, S., Noha A.K, A.-G., Fathia M, T., M, S., y Hanan A, A. (2013). Performance of ultrasonic – Treated nano-zeolites employed in the preparation of dimethyl ether. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22(1), 91–99. <http://doi.org/10.1016/j.ejpe.2012.09.003>

- Sang, Y., Li, H., y Zhu, M. (2013). Catalytic performance of metal ion doped MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether. *Journal of Porous Materials*, 20(6), 1509–1518.
<http://doi.org/10.1007/s10934-013-9737-8>
- Scherrer, P. (1912). Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (Vol. 277). http://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7
- Semelsberger, T. A., Borup, R. L., y Greene, H. L. (2006). Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources*, 156(2), 497–511. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.082>
- Takeishi, K. (2010). Dimethyl ether and catalyst development for production from syngas. *Biofuels*, 1(1), 217–226. <http://doi.org/10.4155/bfs.09.16>
- Trippe, F., Fröhling, M., Schultmann, F., Stahl, R., Henrich, E., y Dalai, A. (2013). Comprehensive techno-economic assessment of dimethyl ether (DME) synthesis and Fischer-Tropsch synthesis as alternative process steps within biomass-to-liquid production. *Fuel Processing Technology*, 106, 577–586. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.029>
- Tsubaki, N., Sun, J., Yang, G., y Yoneyama, Y. (2014). Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis. *ACS Catalysis*, 4(10), 3346–3356. <http://doi.org/10.1021/cs500967j>
- Wang, J., Tang, Q., Xu, H., Zheng, Y., Li, H., y Zhang, J. (2012). Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro-mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*, 413-414, 36–42. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.039>
- Wang, Q., Ye, G., Zhang, C., Zhu, L., Song, X., y Ma, J. (2014). Chemical bonding and interlocking between hydratable alumina and microsilica after drying at 110 °C and firing at 800 °C, 49(9), 3331–3336.
<http://doi.org/10.1007/s10853-014-8040-7>
- Yaghoob, S., Reza, M., y Nikou, K. (2014). Investigation of different precipitating agents effects on performance of γ -Al₂O₃ nanocatalysts for methanol dehydration to dimethyl ether. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4421–4428. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.010>
- Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I., y Perregaard, J. (2005). Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts. *Catalysis Communications*, 6(2), 147–152.
<http://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.11.012>

Anexos

Anexo 1. Condición de equilibrio termodinámico

En la ecuación 15 se plantea la reacción reversible para la deshidratación de metanol.



La velocidad de reacción global se expresa como:

$$r = k1 * [CH_3OH]^2 - k2 * [CH_3OCH_3] * [H_2O] \quad (16)$$

En la condición de equilibrio la velocidad de reacción es $r = 0$, y por lo tanto a partir de 16 se tiene:

$$k1 * [CH_3OH]^2 = k2 * [CH_3OCH_3] * [H_2O] \quad (17)$$

Despejando de 17:

$$\frac{k1}{k2} = \frac{[CH_3OCH_3] * [H_2O]}{[CH_3OH]^2} = K(T) \quad (18)$$

En la Tabla 15 se plantean los cambios en la concentración para los diferentes compuestos durante la reacción de deshidratación de metanol. La condición de equilibrio es la suma entre la concentración inicial y el cambio en la concentración durante la reacción.

Tabla 15. Cambio en la concentración para los compuestos en la reacción.

| Compuesto | CH_3OH | CH_3OCH_3 | H_2O |
|------------|---|----------------------------------|-----------------------------|
| Inicial | $[CH_3OH]_0$ | 0 | 0 |
| Cambio | $-a$ | $\frac{a}{2}$ | $\frac{a}{2}$ |
| Equilibrio | $[CH_3OCH_3]$ $= [CH_3OH]_0$ $- a$ (19) | $[CH_3OCH_3] = \frac{a}{2}$ (20) | $[H_2O] = \frac{a}{2}$ (21) |

Remplazando 19, 20 y 21 en 18 tenemos:

$$K(T) = \frac{\frac{a}{2} * \frac{a}{2}}{[CH_3OH]^2} = \frac{\frac{a^2}{4}}{[CH_3OH]^2} \quad (22)$$

Despejando de 22:

$$4K(T) = \frac{a^2}{[CH_3OH]^2} \quad (23)$$

Sacando la raíz cuadrada a ambos lados del igual de 23 se tiene:

$$2\sqrt{K(T)} = \frac{a}{[CH_3OH]} \quad (24)$$

Despejando el valor de a de 19 se obtiene:

$$a = [CH_3OH]_0 - [CH_3OH] \quad (25)$$

Reemplazando 25 en 24:

$$2\sqrt{K(T)} = \frac{[CH_3OH]_0 - [CH_3OH]}{[CH_3OH]} \quad (26)$$

Despejando la concentración de metanol $[CH_3OH]$ de 26 se obtiene:

$$[CH_3OH] = \frac{[CH_3OH]_0}{1 + 2\sqrt{K(T)}} \quad (27)$$

En la ecuación 28 representa la conversión de equilibrio a partir de su definición:

$$X_e = \frac{[CH_3OH]_0 - [CH_3OH]}{[CH_3OH]_0} \quad (28)$$

Reemplazando 27 en 28:

$$X_e = \frac{[CH_3OH]_0 - \frac{[CH_3OH]_0}{1 + 2\sqrt{K(T)}}}{[CH_3OH]_0} \quad (29)$$

Cancelando términos y despejando de 29 se obtiene la conversión de equilibrio:

$$X_e = 1 - \frac{1}{1 + 2\sqrt{K(T)}} = \frac{2\sqrt{K(T)}}{1 + 2\sqrt{K(T)}} \quad (30)$$

A partir de 30 se determina que la conversión de equilibrio es función de la temperatura, puesto que la constante de equilibrio también lo es respecto a la ecuación de Arrhenius:

$$K(T) = A * e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (31)$$

Donde $K(T)$ es la constante de equilibrio como función de la temperatura, A es un factor de frecuencia, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura.

Tabla 16. Variables termodinámicas en función de la temperatura para la deshidratación de metanol.

| T^a (°C) | ΔH^b kJ/mol | ΔS^c J/mol*K | ΔG^d kJ/mol | K^e | ln K | X_e^f |
|------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------|------|---------|
| 25 | -23.9 | -16.6 | -24.6 | 810 | 6.70 | 0.98 |
| 100 | -23.2 | -14.8 | -22.4 | 118 | 4.77 | 0.96 |
| 120 | -23.0 | -14.4 | -21.9 | 81.9 | 4.41 | 0.95 |
| 150 | -22.7 | -13.7 | -21.2 | 49.1 | 3.90 | 0.93 |
| 200 | -22.2 | -12.7 | -20.1 | 25.2 | 3.23 | 0.91 |
| 300 | -21.2 | -10.8 | -18.2 | 9.6 | 2.26 | 0.86 |

a. Temperatura b. Cambio en la entalpía c. Cambio en la entropía d. Cambio en la energía libre de Gibbs
e. Constante global de velocidad de reacción en el equilibrio termodinámico f. Conversión de equilibrio.

En la Tabla 16 se reportan la constante de equilibrio para la reacción de deshidratación de metanol en función de la temperatura. Igualmente se registra la conversión de equilibrio calculada a partir de la ecuación 30 y algunos parámetros termodinámicos en función de la temperatura. Estos datos fueron calculados por Kozhevnikova *et al.* (2015) y se registran en la información suplementaria de dicha referencia.

Para una selectividad del 100% ($S = 1$) se calcula el rendimiento de equilibrio como:

$$R_e = X_e * S \quad (32)$$

La Figura 52 muestra la gráfica del rendimiento de equilibrio en función de la temperatura. Esta grafica es coincidente con la curva de equilibrio que se anexa a las Figuras 42 a 45. Los valores de equilibrio por encima de los 300 °C se calculan a partir de una extrapolación de la curva.

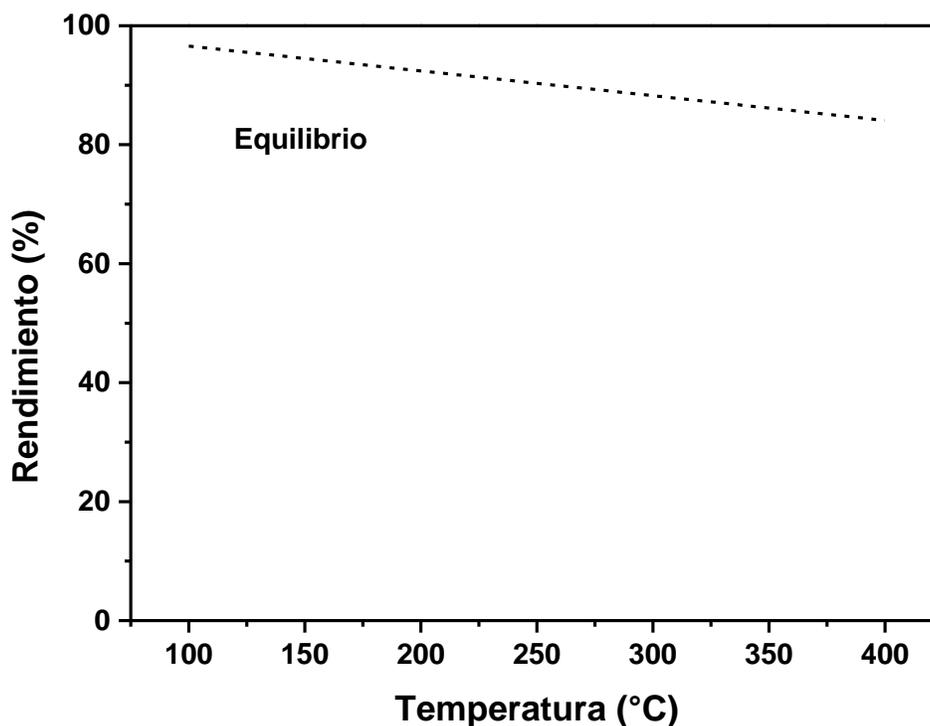


Figura 52 Rendimiento de equilibrio en función de la temperatura para la reacción de deshidratación de metanol.

Anexo 2. Método cromatográfico

En las Figuras 53 a 56 se muestran las condiciones del método cromatográfico utilizado para la realización de las pruebas catalíticas. Todos los parámetros establecidos para los componentes de los cuales esta provisionado el cromatógrafo de gases, se definieron a través de un proceso de optimización de tal manera que se lograra la mejor separación de los productos, y la mejor definición de los picos cromatográficos.

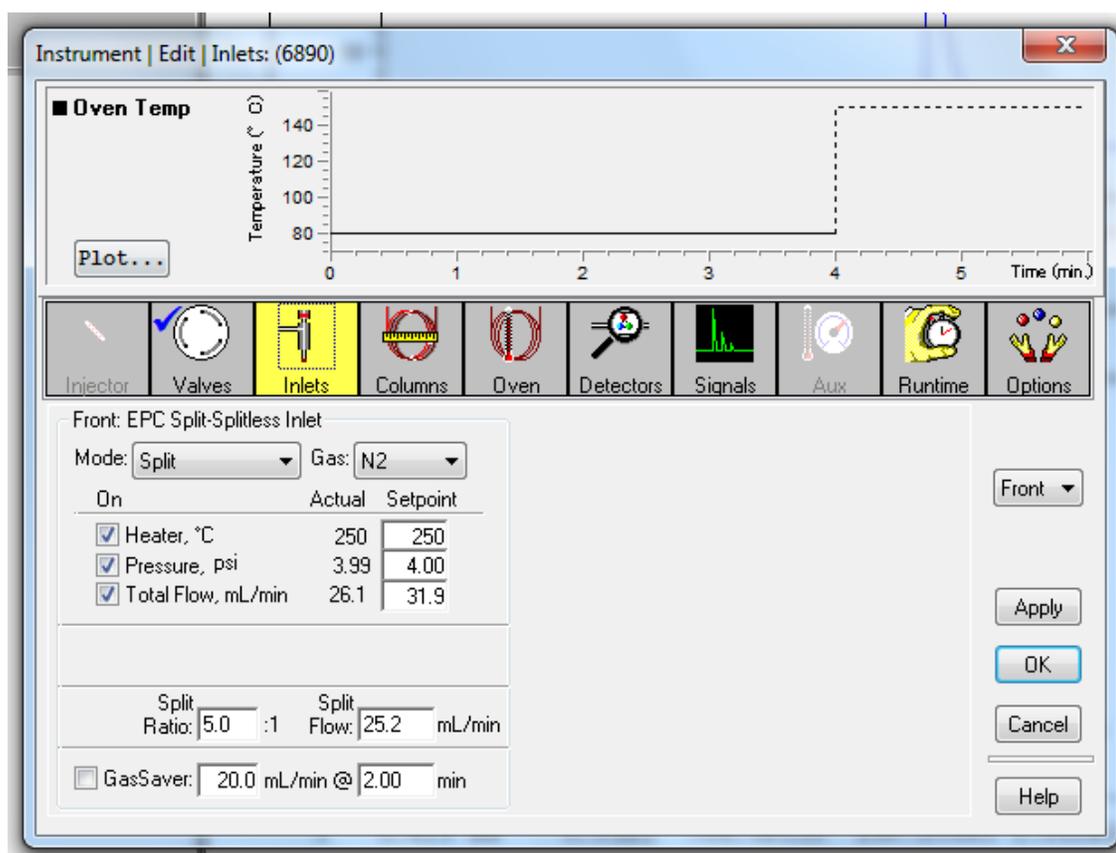


Figura 53. Parámetros establecidos para el inyector (Front inlet).

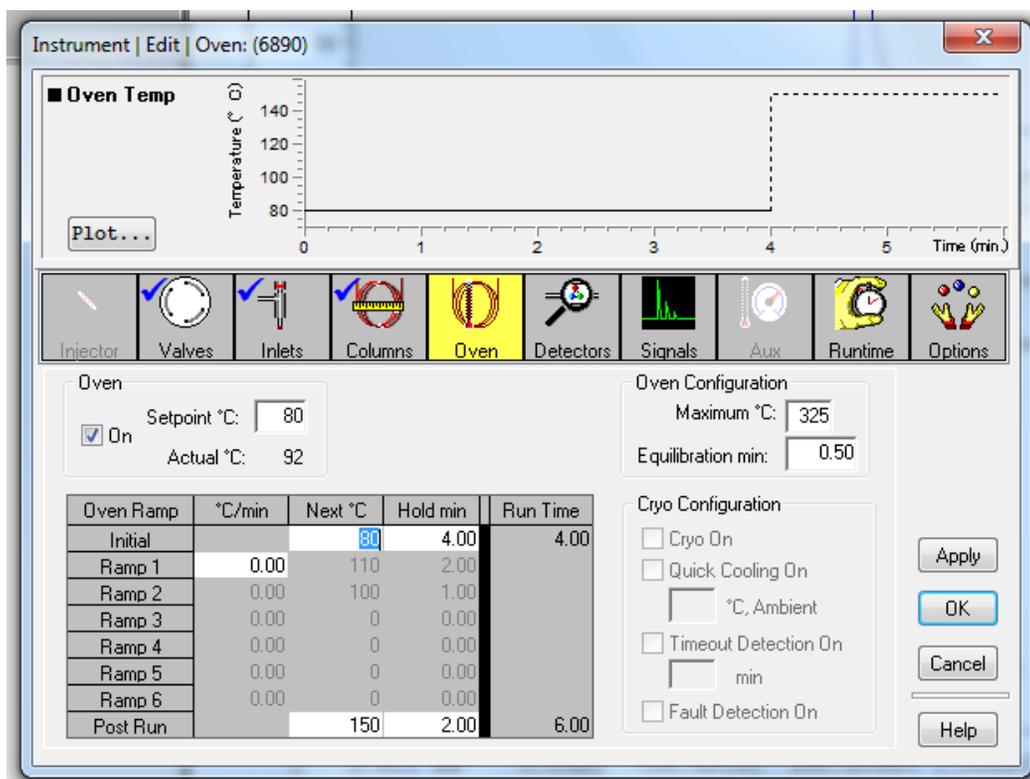


Figura 54. Parámetros establecidos para el horno (Oven).

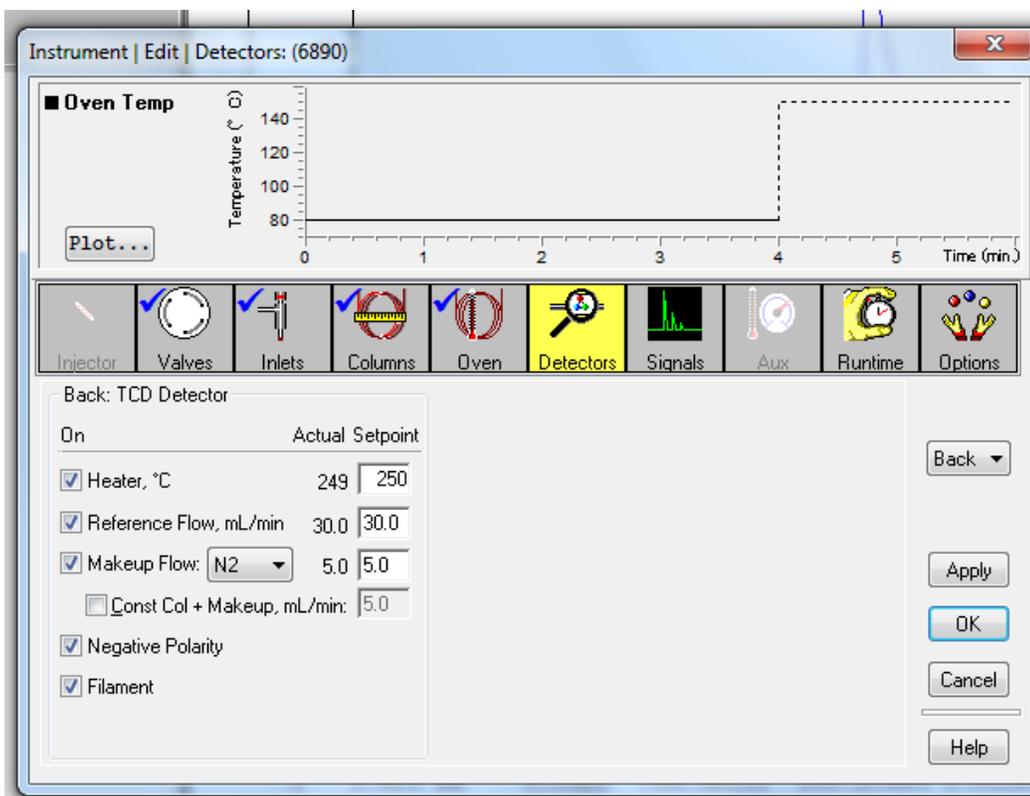


Figura 55. Parámetros establecidos para el detector (Back detector).

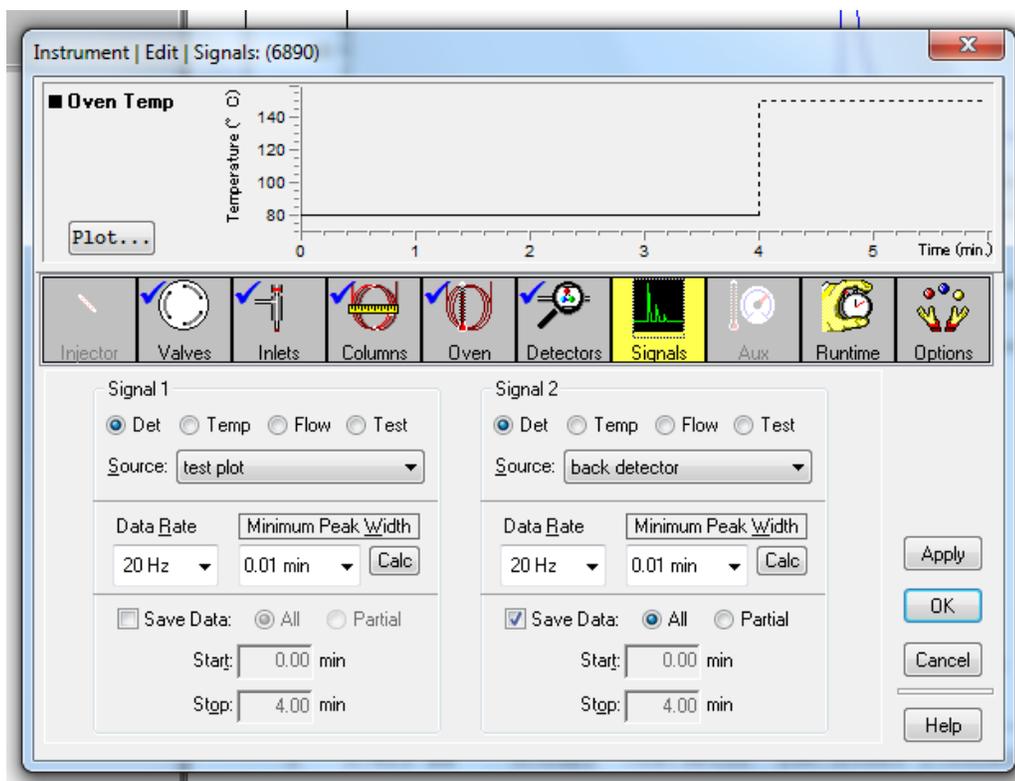


Figura 56. Parámetros establecidos para la señal de salida (Signal S2).

Con el objetivo de tener resultados estadísticamente representativos en las mediciones, se toman dos medidas por cada una de las temperaturas evaluadas y se calcula un valor promedio entre cada una de ellas. La Figura 59 muestra una segunda medición del material tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) a la temperatura de 400 °C. Como puede verse en los resultados del área de los picos obtenidos, las desviaciones no superan el 5% entre una medición y otra.

En la Tabla 18 se registran cada uno de las mediciones realizadas para la obtención del comportamiento catalítico del material tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) a la temperatura de 400 °C. En ambas medidas se registra el área asignada a cada uno de los compuesto de la corriente de salida y el valor promedio. A su vez se registran los tiempos de retención característicos.

Tabla 18. Resultados de los cromatogramas obtenidos para las pruebas catalíticas del material tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) a la temperatura de 400 °C.

| Compuesto | Tiempo de retención | Área 1 | Área 2 | Área promedio |
|-----------|---------------------|--------|--------|---------------|
| DME | 1.393 | 97.39 | 98.05 | 97.72 |
| Metanol | 1.602 | 29.63 | 33.25 | 31.44 |
| Agua | 1.907 | 639.18 | 617.52 | 628.35 |

La ecuación 33 representa el cálculo de la conversión respecto al área del cromatograma correspondiente al metanol a la entrada ($A_{CH_3OH,0}$) y a la salida ($A_{CH_3OH,t}$) del reactor.

$$X = \frac{A_{CH_3OH,0} - A_{CH_3OH,t}}{A_{CH_3OH,in}} \quad (33)$$

Para el caso de las mediciones realizadas a las 400 °C se tiene que la conversión es igual a:

$$X = \frac{297.37 - 31.44}{297.37} = 0.89 \quad (34)$$

La ecuación 35 representa el cálculo de la selectividad respecto al área del cromatograma correspondiente a los productos de la reacción de deshidratación ($A_{p,DME}$ y A_{p,H_2O}) respecto a todos los compuestos en la corriente de salida del reactor ($\sum A_{p,i}$).

$$S = \frac{A_{p,DME} + A_{p,H_2O}}{\sum A_{p,i}} \quad (35)$$

Para el caso de las mediciones realizadas a las 400 °C se tiene que la selectividad es igual a:

$$S = \frac{97.72 + 628.35}{97.72 + 628.35} = 1 \quad (36)$$

La ecuación 37 representa el cálculo del rendimiento catalítico.

$$R = X * S \quad (37)$$

Para el caso de las mediciones realizadas a las 400 °C se tiene que el rendimiento es igual a:

$$R = 0.89 * 1 = 0.89 \quad (38)$$

En la Tabla 19 se registran cada uno de las mediciones realizadas para la obtención del comportamiento catalítico del material tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) a las diferentes temperaturas evaluadas.

Tabla 19. Mediciones y cálculo del rendimiento catalítico para el material tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) en todas las temperaturas evaluadas durante la reacción.

| T ^a (°C) | Compuesto | Área 1 | Área 2 | Área promedio | X ^b | S ^c | R ^d |
|---------------------|-----------|--------|--------|---------------|----------------|----------------|----------------|
| 200 | DME | 15.64 | 14.71 | 15.18 | 0.10 | 1 | 0.10 |
| | Metanol | 262.93 | 269.38 | 266.15 | | | |
| | Agua | 41.04 | 37.84 | 39.44 | | | |
| 250 | DME | 60.49 | 57.13 | 58.81 | 0.55 | 1 | 0.55 |
| | Metanol | 130.64 | 134.43 | 132.55 | | | |
| | Agua | 222.43 | 213.46 | 217.95 | | | |
| 300 | DME | 82.26 | 84.04 | 83.15 | 0.83 | 1 | 0.83 |
| | Metanol | 48.68 | 51.21 | 49.95 | | | |
| | Agua | 349.06 | 350.17 | 349.62 | | | |
| 350 | DME | 84.34 | 84.91 | 84.63 | 0.86 | 1 | 0.86 |
| | Metanol | 42.88 | 42.99 | 42.94 | | | |
| | Agua | 461.88 | 454.36 | 458.12 | | | |
| 400 | DME | 97.39 | 98.05 | 97.72 | 0.89 | 1 | 0.89 |
| | Metanol | 29.63 | 33.25 | 31.44 | | | |
| | Agua | 639.18 | 617.52 | 628.35 | | | |

a. Temperatura b. Conversión c. Selectividad d. Rendimiento

La Figura 60 es la representación gráfica de dicho comportamiento donde se muestra la variación del rendimiento catalítico en función de la temperatura. Esta curva es correspondiente con los resultados reportados en la Figura 45.

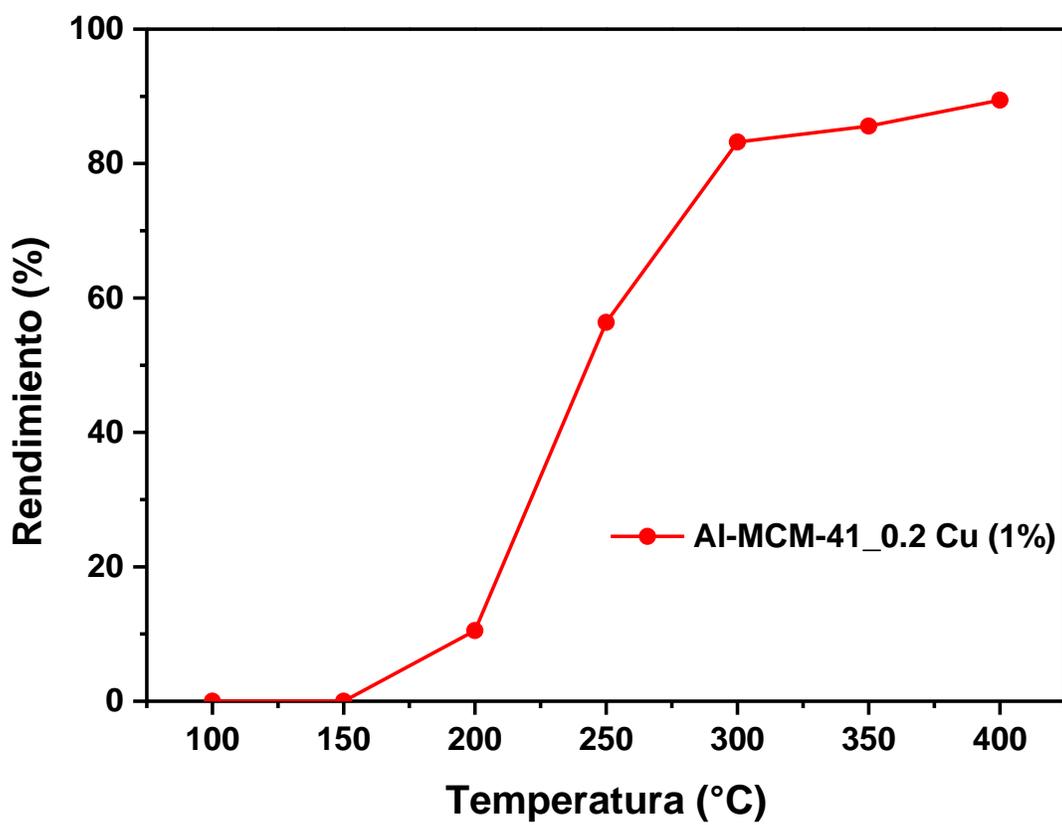


Figura 60. Rendimiento catalítico para el nanocatalizador tipo Al-MCM-41_0.2 Cu (1%) en la reacción de deshidratación de metanol como función de la temperatura.

Anexo 4. Patrón de difracción MCM-41 ICDD # 49-1712

Name and formula

Reference code: 00-049-1712
 PDF index name: Silicon Oxide
 Zeolite name: MCM-41
 Empirical formula: O_2Si
 Chemical formula: SiO_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown
 RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 Zeolite
 Quality: Doubtful (O)

Comments

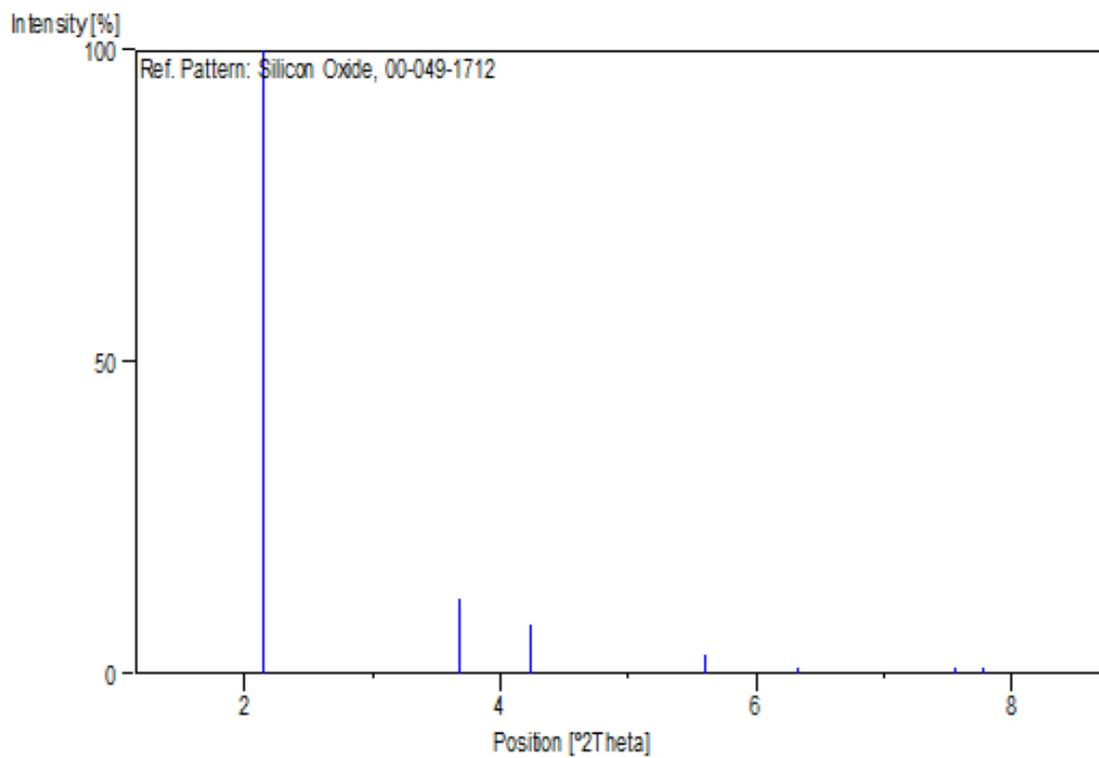
Color: White
 General comments: Calcined.
 Sample preparation: As-synthesized MCM-41 sample was calcined in air for 5 hours at 813 K.
 Unit cell: Reference reports: hexagonal, $a=47.578$, $c=infinite$.
 Reason "O" quality: O assigned due to uncertainty in crystal system and cell parameters.

References

Primary reference: Ryoo, R., Materials Chemistry Laboratory, Taejon, Korea., *Private Communication*, (1997)
 Powder data: Ryoo, R., Kim, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 711, (1995)

Peak list

| No. | h | k | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|----------|-------------|-------|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 41.20400 | 2.142 | 100.0 |
| 2 | 1 | 1 | 0 | 23.99300 | 3.680 | 12.0 |
| 3 | 2 | 0 | 0 | 20.81900 | 4.241 | 8.0 |
| 4 | 2 | 1 | 0 | 15.76900 | 5.600 | 3.0 |
| 5 | 3 | 0 | 0 | 13.96500 | 6.324 | 1.0 |
| 6 | 2 | 2 | 0 | 11.67800 | 7.564 | 1.0 |
| 7 | 3 | 1 | 0 | 11.35500 | 7.780 | 1.0 |

Stick Pattern

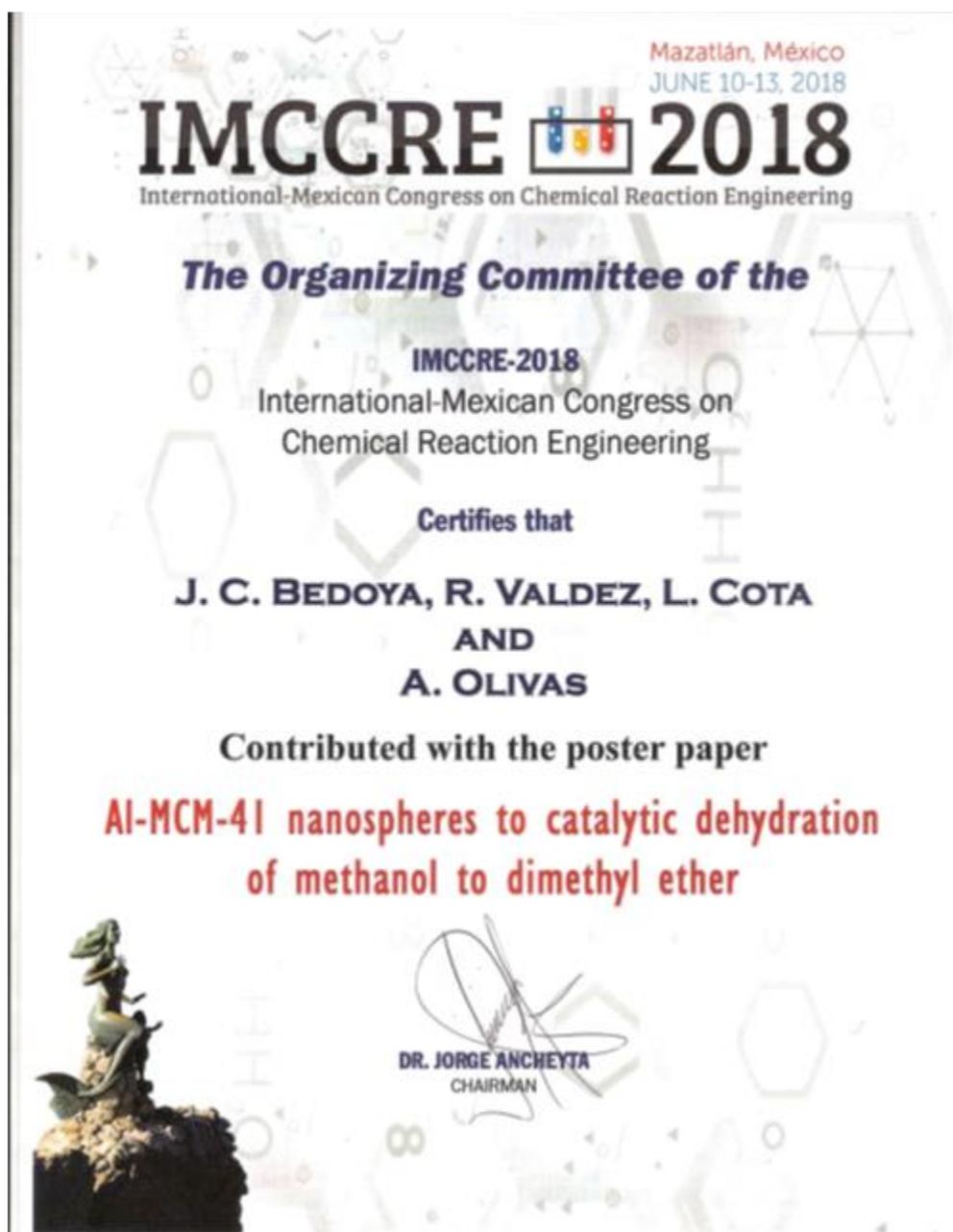
Anexo 4. Productos generados

International - Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (IMCCRE 2018)

Fecha: Junio 10–13, 2018.

Modalidad: Poster.

AI-MCM-41 nanospheres to catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether.



IV Symposium of Nanoscience and Nanomaterials

Fecha: Abril 23–27, 2018.

Modalidad: Poster.

AI-MCM-41 nanoparticles to methanol catalytic dehydration to DME.

