



Universidad de Oviedo

TRABAJO FIN DE MÁSTER  
**MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**DISEÑO DE UN PROCESO CATALÍTICO  
PARA LA OBTENCIÓN DE DIMETIL  
ÉTER A PARTIR DE GAS DE SÍNTESIS  
EN UNA SOLA ETAPA**

*por*

Raquel Peláez Fernández

*Tutores: Pablo Marín González  
Salvador Ordóñez García*

**Oviedo, febrero de 2016**

## RESUMEN

La dependencia energética de los combustibles fósiles, junto con el agotamiento de sus reservas y sus emisiones, han hecho del desarrollo de los biocombustibles y productos derivados de la biomasa una línea de investigación clave en el ámbito científico. En este sentido, el dimetil éter (DME) está recibiendo gran atención como combustible limpio y molécula plataforma, pudiendo ser obtenido a partir de fuentes renovables y sustituir a las naftas ligeras. El DME y sus derivados son, además, menos dañinos para el medioambiente.

El objetivo del presente trabajo es el estudio experimental del proceso de síntesis de DME a partir de gas de síntesis en una única etapa, empleando un catalizador híbrido formado por la mezcla física del catalizador para la síntesis de metanol,  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y de un catalizador activo para la deshidratación de alcoholes,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El proceso en una única etapa conlleva la integración de la síntesis de metanol y su deshidratación a DME en un único reactor; mejorando el rendimiento del proceso y suavizando las condiciones de presión del mismo, con la subsiguiente reducción de costes. El estudio se ha realizado empleando un reactor catalítico de lecho fijo isotérmico que opera a alta presión.

Los ensayos de estabilidad del catalizador reflejan que la actividad permanece constante a partir de las 10 h de reacción, con pérdidas iniciales de actividad debidas a la adsorción de agua y deposición de especies carbonosas sobre el catalizador. El estudio de la influencia de la temperatura entre 250-270°C evidencia una mejora en conversión con el incremento de temperatura, al permitir la desorción del agua que bloquea los centros activos de la alúmina a temperaturas inferiores. Estudios sobre el efecto de la presión (10-30 bar) muestran una influencia positiva sobre el rendimiento de la reacción, incrementando la conversión de reactivo con el aumento de presión sin afectar a la selectividad a DME. Por su parte, ensayos experimentales a diferentes velocidades espaciales han permitido determinar el valor a aplicar para el cambio de escala si se desea una conversión del 90% de la conversión de equilibrio, el cual se corresponde con un  $1.7 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Adicionalmente se ha modificado la relación de reactivos  $\text{H}_2/\text{CO}$  entre 0.67-1.5, observando un efecto positivo del exceso de  $\text{H}_2$  en la reacción y, determinando una relación óptima de reactivos de 1.5. Así mismo, se ha observado una influencia negativa de la presencia de  $\text{CO}_2$  en el gas de síntesis (0-14% mol) cuando éste es introducido en la reacción.

## EXECUTIVE SUMMARY

Energy dependence on fossil fuels, coupled with the depletion of its reserves and the concern about combustion emissions, have promoted the development of technologies for obtaining biofuels and chemicals from biomass. In this sense, Dimethyl Ether (DME) is receiving great attention as a clean alternative fuel, since it can be obtained from renewable sources and can replace light naphthas due to the similar physicochemical properties. Moreover, DME and its derivatives are less harmful to the environment, and can be an interesting platform molecule for chemical industry.

The scope of this work is to determine the efficiency of DME synthesis from syngas reaction by operating with mechanical mixtures of a CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (catalyst for methanol synthesis) and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dehydration catalyst). The integration of methanol and DME synthesis reactions in a single process allows the improvement of the equilibrium conversion of CO, obtained under conditions of higher temperature and lower pressure. Therefore, this process is a technology more efficient and favorable thermodynamically. An isothermal catalytic fixed bed reactor is used to perform the reaction, operating at high pressures.

Stability tests reflect a constant catalyst activity after 10 h on stream, with an initial loss of activity due to water adsorption and carbonaceous species deposition on the catalyst. The study about the influence of temperature (250-270°C) reveals a significant conversion improvement when the temperature is increased, due to the water desorption on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> active sites. Similarly, a positive effect of increased pressure (10-30 bar) over the yield of the reaction is determined. It produces an increase of conversion without affecting DME selectivity. Experimental tests at different space velocities have identified 1.7 Nm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> as the value that must be applied to scaling the process, for obtaining a conversion which corresponds with a 90% of the equilibrium conversion. Likewise, the effect of feed composition over the reaction yield is studied by changing reactants ratio H<sub>2</sub>/CO and the presence of some impurities in the syngas. Reactants ratio is changed between 0.67-1.5, showing a positive influence of H<sub>2</sub> excess. The optimal ratio corresponds with 1.5. The negative influence of the presence of CO<sub>2</sub> in the syngas feed is evaluated by introducing it in a 0-14% range into the reaction.

# ÍNDICE

<b>1. OBJETO</b>	<b>1</b>
<b>2. CONSIDERACIONES BÁSICAS</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Situación energética actual y perspectivas futuras</b>	<b>5</b>
<b>2.2. Tipos de biocombustibles</b>	<b>7</b>
2.2.1. Biocombustibles de primera generación (B1G)	7
2.2.2. Biocombustibles de segunda generación (B2G)	8
2.2.3. Biocombustibles de tercera y cuarta generación (B3G y B4G)	8
<b>2.3. Métodos de transformación de biomasa a B2G</b>	<b>10</b>
2.3.1. Obtención de gas de síntesis por gasificación y posterior transformación	12
<b>2.4. Dimetil éter: propiedades e importancia tecnológica</b>	<b>13</b>
2.4.1. Propiedades fisicoquímicas del DME	13
2.4.2. Dimetil éter como biocombustible	15
2.4.3. Dimetil éter como molécula plataforma	16
<b>2.5. Alternativas de fabricación de dimetil éter a partir de gas de síntesis</b>	<b>18</b>
2.5.1. Método tradicional en dos etapas	18
2.5.2. Síntesis directa de DME	19
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>22</b>
<b>3.1. Materiales y reactivos</b>	<b>23</b>
<b>3.2. Dispositivo experimental</b>	<b>23</b>
<b>3.3. Método de análisis</b>	<b>26</b>
<b>3.4. Caracterización de catalizadores</b>	<b>29</b>
3.4.1. Fisorción de nitrógeno	29
3.4.2. Análisis termogravimétrico	30
<b>3.5. Procedimiento experimental y análisis de resultados</b>	<b>31</b>
<b>3.6. Simulación del proceso mediante HYSYS</b>	<b>35</b>

<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>37</b>
<b>4.1. Decisiones previas: selección y caracterización del catalizador</b>	<b>38</b>
4.1.1. Selección de los catalizadores	38
4.1.2. Suministradores de los catalizadores	40
4.1.3. Caracterización de los catalizadores	41
<b>4.2. Ensayos de estabilidad</b>	<b>43</b>
4.2.1. Ensayos preliminares	43
4.2.2. Influencia de la temperatura	46
<b>4.3. Estudio de la influencia de las condiciones de operación</b>	<b>53</b>
4.3.1. Efecto de la temperatura	53
4.3.2. Efecto de la presión	56
4.3.3. Efecto de la velocidad espacial	58
4.3.4. Efecto de la composición del gas de síntesis: relación H <sub>2</sub> :CO	61
4.3.5. Efecto de la presencia de CO <sub>2</sub> en la alimentación	63
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>65</b>
<b>6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>68</b>
<b>APÉNDICES</b>	<b>74</b>
<b>A. Listas de símbolos</b>	<b>75</b>
<b>B. Cálculos y deducciones</b>	<b>76</b>
B.1. Relación entre flujos molares de entrada y salida al reactor	76
B.2. Conversión y selectividad a los diferentes productos de reacción	77

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.	Ventajas e inconvenientes según la generación de biocombustibles.	9
Tabla II.	Potencial de calentamiento global para distintos compuestos.	14
Tabla III.	Propiedades fisicoquímicas del DME y otros combustibles típicos.	15
Tabla IV.	Comparación del rendimiento de distintos catalizadores híbridos para la síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis.	39
Tabla V.	Suministradores disponibles para catalizadores de síntesis de metanol a partir de gas de síntesis.	40
Tabla VI.	Propiedades texturales de los catalizadores frescos obtenidas por fisisorción de nitrógeno.	41

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Evolución del consumo mundial de energía primaria en billones de toneladas equivalentes de petróleo (Btoe, Billion tonnes oil equivalent) en los últimos años y perspectivas de consumo hasta el año 2035.	5
Figura 2.	Materias primas típicas para biocombustibles de 1ª generación: maíz, caña de azúcar y colza.	7
Figura 3.	Rutas termoquímicas de transformación de biomasa en biocombustibles de segunda generación.	11
Figura 4.	Ejemplos de las múltiples rutas de transformación del gas de síntesis.	12
Figura 5.	Estructura química del dimetil éter.	14
Figura 6.	Diagrama de flujo del proceso convencional en dos etapas de obtención de dimetil éter a partir de gas de síntesis.	19
Figura 7.	Diagrama de flujo del proceso de obtención de dimetil éter en una etapa.	20
Figura 8.	Diagrama de flujo del equipo de reacción.	25
Figura 9.	Cromatógrafo de gases Agilent HP-6890N.	26
Figura 10.	Esquema de funcionamiento de la válvula de muestreo del cromatógrafo.	27
Figura 11.	Cromatograma ejemplo donde se identifican las distintas especies analizadas: a) señal correspondiente al detector FID, b) señal correspondiente al detector TCD.	28
Figura 12.	ASAP 2020 de Micromeritics para fisisorción.	29
Figura 13.	Sensys de Setaram para análisis termogravimétrico.	31
Figura 14.	Diagrama de flujo del reactor en el programa de simulación HYSYS.	36
Figura 15.	a) Catalizador METS-1 para síntesis de metanol de ChemPack, b) Alúmina de BASF.	41

- Figura 16. Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de: a) Catalizador METS-1 de ChemPack, b) Alúmina de BASF. 42
- Figura 17. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores frescos obtenido por fisisorción de nitrógeno: catalizador METS-1 (—) y alúmina (—). 42
- Figura 18. Evolución de la conversión con el tiempo para  $WHSV=60 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , 40 bar y  $250^\circ\text{C}$ . 43
- Figura 19. Evolución de la conversión con el tiempo para  $WHSV=7.5 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , 40 bar y  $250^\circ\text{C}$  en comparación con el mismo ensayo anterior a  $WHSV=60 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (zona clara). 44
- Figura 20. Selectividad a los diferentes productos tras 12 h de reacción (Condiciones:  $250^\circ\text{C}$ , 40 bar y  $WHSV=7.5 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). 45
- Figura 21. Curva de estabilidad ( $WHSV=4.26 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , 30 bar y  $250\text{-}270^\circ\text{C}$ ): a) conversión de CO y b) selectividades (●) DME, (▲)  $\text{CO}_2$  y (■) metanol. Las líneas discontinuas (---) indican los valores de equilibrio en cada caso. 47
- Figura 22. Análisis termogravimétrico del catalizador  $\text{CuO/ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizado durante la reacción: dTG (—) y pérdida de masa (—). 49
- Figura 23. Curva de estabilidad ( $WHSV=4.26 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , 30 bar y  $270^\circ\text{C}$ ). a) conversión de CO a  $270^\circ\text{C}$  (◆) comparado con el mismo ensayo a  $250^\circ\text{C}$  (◆) y b) selectividades (●) DME, (▲)  $\text{CO}_2$  y (■) metanol para ensayo a  $270^\circ\text{C}$ . Las líneas discontinuas (---) indican los valores de equilibrio en cada caso. 51
- Figura 24. Influencia de la temperatura sobre la conversión de CO (■) y selectividad a DME (■), a  $\text{CO}_2$  (■) y a metanol (■) en la reacción de síntesis de DME (para 30 bar,  $WHSV=4.26 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). Las zonas de líneas (—) indican los valores de equilibrio. 54
- Figura 25. Influencia de la presión de operación a  $270^\circ\text{C}$  y  $WHSV=4.26 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ : a) conversión de CO, b) selectividad de (●) DME, (▲)  $\text{CO}_2$  y (■) metanol. Las líneas discontinuas (---) indican los valores de equilibrio en cada caso. 57
- Figura 26. Influencia de la velocidad espacial en la reacción a  $270^\circ\text{C}$  y 30 bar sobre: a) conversión de CO, b) selectividad de (●) DME, (▲)  $\text{CO}_2$  y (■) metanol. Las líneas discontinuas (---) indican los valores de equilibrio en cada caso. 59

- Figura 27. Extrapolación de la velocidad espacial de reacción utilizada para cambio de escala del proceso. La línea discontinua (---) indica el valor de equilibrio correspondiente a estas condiciones. 60
- Figura 28. Influencia de la relación molar  $H_2:CO$  en la reacción de síntesis de DME a  $270^\circ C$ , 30 bar y  $WHSV=5 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ : a) conversión de CO, b) selectividad de (●) DME, (▲)  $CO_2$  y (■) metanol. Las líneas discontinuas (---) indican los valores de equilibrio en cada caso. 62
- Figura 29. Influencia de la concentración de  $CO_2$  en la reacción de síntesis de DME a  $270^\circ C$ , 30 bar y  $WHSV=5 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . a) conversión de CO, b) selectividad de (●) DME, (▲)  $CO_2$  y (■) metanol. Las líneas discontinuas (---) indican los valores de equilibrio en cada caso. 64

**1. OBJETO**

En los últimos años, el desarrollo de nuevos biocombustibles se ha convertido en un reto para la comunidad científica y económica mundial. Este creciente interés deriva de la necesidad de sustitución de los combustibles fósiles tradicionales, principalmente fundamentada en la fuerte dependencia de los mismos, junto a la preocupación por el agotamiento de sus reservas, sus fluctuaciones de precio, y las emisiones que producen, con una contribución significativa al calentamiento global.

En este contexto, la biomasa resulta una fuente energética de gran relevancia y se está convirtiendo en una fuente estratégica de energía renovable y productos químicos básicos, debido a esta necesidad de sustituir los combustibles fósiles por fuentes de energía neutras de carbono (Sanna, 2014). Se puede distinguir entre biocombustibles de primera, segunda, tercera y cuarta generación en función del tipo de biomasa utilizada para su elaboración. Los combustibles de primera generación, como biodiésel o bioetanol, se producen a partir de materia prima comestible como almidón, azúcar, aceite vegetal y grasas animales. Su producción es un proceso ampliamente estudiado, con tecnologías bien establecidas, tratándose del principal tipo de biocombustibles con producción a nivel industrial y con mercados comerciales ya maduros, para su uso en aplicaciones de transporte por carretera fundamentalmente (Damartzis y Zabaniotou, 2011; Sims *et al.*, 2010). Por su parte, las otras generaciones de biocombustibles todavía se encuentran bajo investigación tecnológica en relación con las tecnologías de conversión y las operaciones de proceso. Los combustibles de segunda generación derivan de biomasa lignocelulósica no comestible, generalmente catalogada como residuos agrícolas y subproductos, residuos industriales, y desechos orgánicos entre otros (Mohammadi *et al.*, 2011), y presentan vías de conversión que abarcan desde rutas termoquímicas a rutas (bio)químicas. Por último, los biocombustibles de tercera generación están representados de manera principal por las algas y microalgas, así como otros cultivos energéticos específicamente diseñados; y los de cuarta generación se producen a partir de bacterias genéticamente modificadas, empleando dióxido de carbono o alguna otra fuente de carbono para la obtención del producto. El número de estudios para estas dos últimas generaciones es mucho más limitado y aún se encuentran en una fase de desarrollo muy temprana que hace inviable su implementación a nivel comercial.

Los conflictos asociados a la utilización de alimentos para la producción de biocombustibles de primera generación han fomentado el desarrollo de los combustibles de segunda generación. Éstos, además de solucionar los problemas relacionados con el consumo de combustibles fósiles, presentan el valor añadido de que permiten solucionar otros problemas asociados a la gestión de residuos, tanto agrícolas como urbanos.

---

El dimetil éter (DME) constituye uno de los productos que puede desempeñar un papel importante en el entorno energético del futuro. Su obtención a partir del gas de síntesis hace posible su producción mediante otras fuentes fósiles, materiales residuales o biomasa en aquellas zonas geográficas sin reservas petrolíferas. El gas de síntesis necesario para su posterior transformación a DME puede ser fácilmente obtenido mediante el proceso de gasificación tradicional, empleando biomasa como materia prima. El hecho de que exista la posibilidad de obtener DME a partir de biomasa, resulta muy atractivo desde el punto de vista medioambiental y le convierte en biocombustible de segunda generación y molécula plataforma de gran interés. El DME presenta unas propiedades que permiten su utilización como combustible y materia prima para la obtención de otros carburantes y productos intermedios de gran consumo en la industria petroquímica, como son las olefinas y compuestos aromáticos, con ventajas medioambientales muy significativas.

El DME es obtenido tradicionalmente mediante dos etapas: producción de metanol a partir de gas de síntesis y deshidratación posterior de este metanol. La síntesis catalítica de DME a través de una ruta de alta eficiencia sigue siendo un desafío, puesto que la mayor parte de los esfuerzos se centraron en la síntesis de metanol. Sin embargo, la producción de metanol a partir de gas de síntesis es una reacción reversible exotérmica y por ello a nivel comercial se opera a alta presión (50-150 bar), para desplazar equilibrio termodinámico y alcanzar conversiones competitivas. En la síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis, la síntesis de metanol se acopla *in situ* con su deshidratación para dar DME. Esto permite reducir la concentración de metanol en el medio de reacción y desplazar fácilmente el equilibrio termodinámico, sin la necesidad de operar a una presión excesivamente alta. En consecuencia, la conversión de CO en la síntesis directa de DME puede ser de hasta un 80% en un reactor de lecho fijo, significativamente más alta que en la síntesis de metanol tradicional, con una conversión por paso media del 20% (Ordonsky *et al.*, 2014).

El estudio experimental de esta reacción en una única etapa constituye el principal objetivo de este proyecto. Se trata de estudiar el rendimiento de la reacción en diferentes condiciones de operación, empleando un catalizador que constituye una mezcla física de CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (catalizador comercial típicamente empleado en la síntesis de metanol), junto a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (catalizador ácido que favorece la condensación de metanol a DME). De esta forma, se busca determinar aquellas condiciones óptimas para su desempeño en cuanto a conversión y selectividad obtenidas. De igual manera, se llevan a cabo diferentes ensayos con objeto de establecer la influencia de las distintas variables que pueden afectar al proceso sobre el rendimiento global de la reacción, como la composición de la alimentación o la presencia de CO<sub>2</sub> en la misma.

## **2. CONSIDERACIONES BÁSICAS**

## 2.1. SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Desde el comienzo de la revolución industrial a finales del siglo XVIII y principios del XIX, la energía se ha convertido en un factor indispensable para la humanidad, que ha ayudado a preservar el crecimiento económico y mantener el nivel de vida. La mayor parte de la producción mundial de energía primaria se deriva de la energía fósil. Las actuales predicciones de la Agencia Internacional para la Energía (International Energy Agency) estiman un aumento de un tercio de la demanda energética mundial entre los años 2011 y 2035, y se estima un crecimiento económico mundial cercano al 3.6% al año hasta 2035. La demanda de combustibles fósiles seguirá creciendo anualmente, estimándose un 13% en petróleo, un 17% en carbón y un 48% en gas natural hasta el año 2035 (Ministerio de Industria, 2013). Esta situación se produce a pesar de las políticas de sustitución de los combustibles fósiles por energías menos contaminantes. El mayor crecimiento en consumo estará focalizado principalmente en Asia, debido a una mayor demanda energética de países en vías de desarrollo como India y China, así como será en parte debido a un notable incremento en la población mundial.

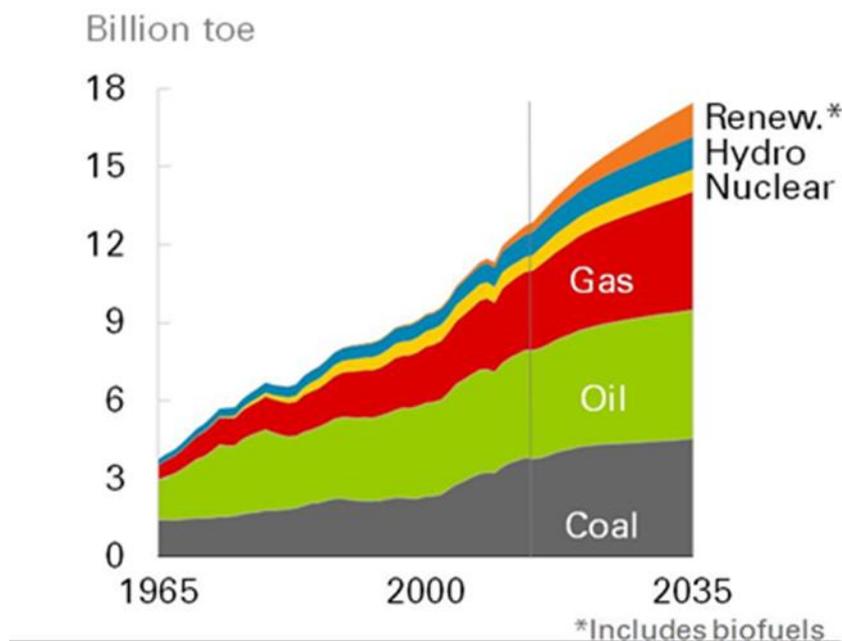


Fig. 1. Evolución del consumo mundial de energía primaria en billones de toneladas equivalentes de petróleo (Btoe, Billion tonnes oil equivalent) en los últimos años y perspectivas de consumo hasta el año 2035 (BP, 2015).

Este continuo crecimiento del consumo energético mundial implica el aumento de la dependencia energética de los países consumidores de las importaciones de petróleo y gas natural respecto a un reducido número de países productores. Por ello, esta escasa diversidad geográfica de la oferta supone, en líneas generales, una menor seguridad de suministro energético y un incremento de los precios de la energía. Se deben considerar además los numerosos riesgos para el medio ambiente asociados al incremento en el consumo energético, dado que el aumento de la demanda de energía hará subir las emisiones de CO<sub>2</sub> y otros gases de efecto invernadero, causantes del calentamiento global del planeta.

En 2013, el total mundial de suministro de energía primaria (OTEP) fue de 13 555 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), de los cuales sólo el 13.5% se produjo a partir de fuentes de energía renovables. De igual manera, se prevé una elevada cuota de combustibles fósiles en la demanda global de energía primaria en el año 2035, situándose por encima del 75% (Ministerio de Industria, 2013).

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, a pesar de estos porcentajes, recientemente se está produciendo una expansión de las energías renovables. Desde 1990, las energías renovables han crecido en una tasa anual promedio de 2.2%, un crecimiento ligeramente más alto que la tasa de crecimiento de la OTEP mundial, cuyo valor medio es de un 1.9% (International Energy Agency, 2015). Los limitados recursos de combustibles fósiles tradicionales y el aumento de las preocupaciones ambientales, hacen de las fuentes alternativas de energía un requisito indispensable para el futuro. De esta manera, el desarrollo de la energía alternativa es una opción inevitable para el crecimiento económico sostenible (Lin *et al.*, 2011).

El sector transporte constituye uno de los principales focos de demanda energética. La participación del transporte en el consumo total de petróleo del mundo presenta una tendencia creciente desde la década de 1950. Este sector representa aproximadamente el 25% de la demanda energética mundial y el 61.5% del petróleo usado cada año. En la actualidad, el sector transporte es casi completamente dependiente (al 95%) de los productos del petróleo, con la excepción de los ferrocarriles que utilizan energía eléctrica (Rodrigue *et al.*, 2013). Su sustitución por biocombustibles supondría, por tanto, una notable mejora en términos de reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y menor dependencia energética de los combustibles fósiles tradicionales.

## 2.2. TIPOS DE BIOCOMBUSTIBLES

Los biocombustibles constituyen una alternativa muy efectiva para la sustitución de los combustibles fósiles al tratarse de una fuente de energía renovable e inagotable, respetuosa con el medio ambiente. El creciente interés en su utilización tiene por objeto reducir la actual dependencia de los combustibles fósiles, minimizar las emisiones de gases de efecto invernadero debidas a los mismos, además de solventar la inestabilidad y preocupación asociadas a la fluctuación de costes del petróleo y restricciones de suministro.

Según el tipo de materia prima utilizada para su elaboración, se puede distinguir entre biocombustibles de primera, segunda, tercera e incluso cuarta generación.

### 2.2.1. Biocombustibles de primera generación (B1G)

Los combustibles de primera generación se producen a partir de materia prima comestible como almidón, azúcar, aceite vegetal y grasas animales. Los tres tipos principales utilizados comercialmente son: el biodiésel, producido a través de transesterificación de aceites vegetales y aceites y grasas residuales; el bioetanol, obtenido a partir del azúcar contenido en las plantas o el almidón de las semillas de cereales a través de la fermentación; y biogás, producido a través de la digestión anaerobia de purines y otros residuos alimentarios digeribles (Naik *et al.*, 2010). Su proceso de producción se considera tecnología establecida y se producen grandes cantidades en el mundo.

La sostenibilidad de estos biocombustibles ha sido muy cuestionada dado el carácter alimentario de la materia prima utilizada en su producción, los efectos sobre el medio ambiente y el cambio climático (Eisentraut, 2010). Ha surgido así un debate alimento vs. combustible basado en la competición entre producción para vía alimentaria o combustible en el sector agrícola, con la consecuente subida de los precios y la reducción de la seguridad alimentaria (Thompson y Meyer, 2013; Tomei y Helliwell, 2015).



Fig. 2. Materias primas típicas para biocombustibles de 1ª generación: maíz, caña de azúcar y colza.

### **2.2.2. Biocombustibles de segunda generación (B2G)**

Los combustibles de segunda generación derivan de biomasa lignocelulósica no comestible, que incluye: subproductos (paja de cereales, bagazo de caña de azúcar, residuos forestales), residuos (componentes orgánicos de los residuos sólidos municipales), y materias primas especialmente dedicadas a su producción (como cultivos energéticos). Esta generación de biocombustibles constituye una solución al problema planteado por los combustibles de primera generación al proceder de biomasa no alimentaria. Presentan además mayor versatilidad ya que tienen tasas de crecimiento más elevadas, con mayor tolerancia a factores ambientales y permiten su cultivo en una gama de suelos mucho más amplia (Sanna, 2014). Su producción proporciona también los beneficios asociados al consumo de los residuos de desecho y uso de las tierras abandonadas, lo cual podría promover el desarrollo rural y mejorar las condiciones económicas en las regiones emergentes y en desarrollo (Eisentraut, 2010).

Los biocombustibles de segunda generación aún no se producen de manera comercial, si bien en los últimos años se han desarrollado o anunciado un gran número de plantas piloto y de demostración. La capacidad para proporcionar un suministro de materia prima de biomasa competitivo y durante todo el año a una planta a escala comercial es un reto, así como lo es la mejora del rendimiento del proceso de conversión para reducir los costes, con tecnologías aún poco desarrolladas a tales efectos (Sims *et al.*, 2010).

### **2.2.3. Biocombustibles de tercera y cuarta generación (B3G y B4G)**

Los biocombustibles de tercera generación emplean como materia prima cultivos bioenergéticos específicamente diseñados o adaptados, a menudo por medio de técnicas de biología molecular, para mejorar la conversión de biomasa a biocombustible. Están basados en la utilización de especies no comestibles de rápido crecimiento y gran potencial energético. Un ejemplo es el desarrollo de los árboles “bajos en lignina”, que reducen los costes de pretratamiento y mejoran la producción de etanol, o el maíz con celulasas integradas (Agencia Andaluza de la Energía, 2011). No obstante, expertos señalan a las microalgas como los más característicos y prometedores biocombustibles de tercera generación. Con ellas se puede producir un aceite que tras ser refinado puede utilizarse como biodiésel, y si se las manipula de forma genética se pueden elaborar todo tipo de combustibles (Hayes *et al.*, 2015).

Los biocombustibles de cuarta generación llevan la tercera generación un paso más allá. La obtención del biocombustible se realiza a partir de bacterias genéticamente modificadas, empleando dióxido de carbono. La clave es la captación y almacenamiento de

carbono, tanto a nivel de la materia prima como de la tecnología de proceso. La materia prima no sólo se adapta para mejorar la eficiencia de proceso, sino que se diseña para captar más dióxido de carbono, a medida que el cultivo crece. De esta manera, se cree que los biocombustibles de cuarta generación contribuyen más a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, porque son más neutros o incluso negativos en carbono si se comparan con los biocombustibles de las otras generaciones (Agencia Andaluza de la Energía, 2011).

Ambas generaciones innovadoras aún están empezando a ser exploradas y los procesos de conversión que se han desarrollado hasta el momento resultan excesivamente caros y no son, por tanto, rentables (Hayes *et al.*, 2015; Ribeiro y Silva, 2013). Se favorece así el actual desarrollo de los biocombustibles de segunda generación.

Tabla I. Ventajas e inconvenientes según la generación de biocombustibles (Dutta *et al.*, 2014).

<b>Generación</b>	<b>Pros</b>	<b>Contras</b>
Primera	Ahorro GEI Tecnología de conversión simple y de bajo coste	Bajo rendimiento Causa crisis alimentaria ya que se requiere una gran porción de tierra cultivable
Segunda	Ahorro GEI Utiliza desechos de alimentos como materias primas No hay competencia con cultivos alimentarios Uso de tierras no cultivables para el crecimiento de cultivos poco energéticos	Pretratamiento costoso de la materia prima lignocelulósica Se necesita el desarrollo de tecnología muy avanzada para lograr un coste eficaz de conversión de la biomasa a combustible
Tercera	Facilidad para el cultivo de algas Mayor tasa de crecimiento No hay competencia de cultivos alimentarios Versatilidad: puede utilizar las aguas residuales, agua de mar	Mayor consumo de energía para el cultivo de algas (para mezclar, filtración, centrifugación, etc.), bajo contenido en lípidos o problema de contaminación de biomasa en el sistema de estanque abierto Alto coste del fotobiorreactor
Cuarta	Alto rendimiento con algas de alto contenido en lípidos Mayor capacidad de captura de CO <sub>2</sub> Tasa de producción alta	La inversión inicial es alta La investigación se encuentra en su etapa primaria

### 2.3. MÉTODOS DE TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA A B2G

Existen dos rutas principales para la transformación de biomasa de segunda generación en biocombustibles: procesos (bio)químicos y procesos termoquímicos.

La ruta bioquímica implica la conversión de la celulosa y hemicelulosa de la biomasa en una mezcla de azúcares monoméricos fermentables utilizando enzimas o por hidrólisis ácida; seguido a continuación de la fermentación de esos azúcares a alcohol utilizando microorganismos (Mohammadi *et al.*, 2011).

Por su parte, los procesos de transformación termoquímica incluyen: combustión directa, gasificación, pirólisis y licuefacción, siendo éstos preferidos ante los procesos bioquímicos (Sanna, 2014). Esto es debido a que la ruta termoquímica presenta menos obstáculos técnicos que la ruta bioquímica, fuertemente limitada por el elevado coste de los pretratamientos requeridos (Sims *et al.*, 2010). Además, los procesos termoquímicos presentan mayores eficiencias que los bioquímicos en términos de menores tiempos de reacción requeridos y mayor habilidad para destruir la mayoría de los compuestos orgánicos (Zhang *et al.*, 2010).

- La combustión consiste en una reacción de oxidación exotérmica llevada a cabo entre la biomasa y un agente oxidante ( $O_2$ ) para dar lugar a  $CO_2$  y agua, con generación de energía. Se trata de la técnica más antigua de conversión de biomasa utilizada, cuyo uso se remonta prácticamente a tiempos prehistóricos (Zhang *et al.*, 2010). La co-combustión de biomasa junto a combustibles fósiles como el carbón representa otra opción muy realista puesto que permite reducir la aparición del ensuciamiento y corrosión asociados a la combustión (Ericsson, 2007).
- La gasificación es un proceso que consiste en la conversión de la biomasa en combustibles gaseosos mediante una serie de reacciones químicas en presencia parcial de oxígeno (generalmente un 35% del  $O_2$  necesario para combustión completa) y a altas temperaturas. En general, el propósito de la gasificación es crear productos gaseosos valiosos para la combustión directa o para otras aplicaciones (Zhang *et al.*, 2010).

- La pirólisis, por su parte, es una reacción de descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno, la cual se lleva a cabo en un rango de temperaturas de 350-700°C. Los principales productos de la reacción se corresponden con una mezcla de gases rica en hidrocarburos, un líquido similar al aceite, y un residuo sólido rico en carbono. El proceso se puede ajustar a favor del producto deseado con un 95.5% de eficiencia: carbón (baja temperatura, baja velocidad de calentamiento), productos líquidos (temperatura moderada, alta velocidad de calentamiento y tiempo de residencia corto) y gas combustible (alta temperatura, baja velocidad de calentamiento y elevado tiempo de residencia) (Canabarro *et al.*, 2013; Demirbas, 2004).
- Por último, la licuefacción consiste en el procesado de la biomasa en un disolvente a presiones elevadas (120-200 bar) y a temperaturas medias (300-400°C) para la producción directa de productos líquidos (biocrudo). Se trata de una despolimerización térmica en medio acuoso u orgánico, donde las cadenas poliméricas lignocelulósicas largas se descomponen a cadenas cortas similares a los hidrocarburos del petróleo y otros productos químicos (Elliott *et al.*, 2015).

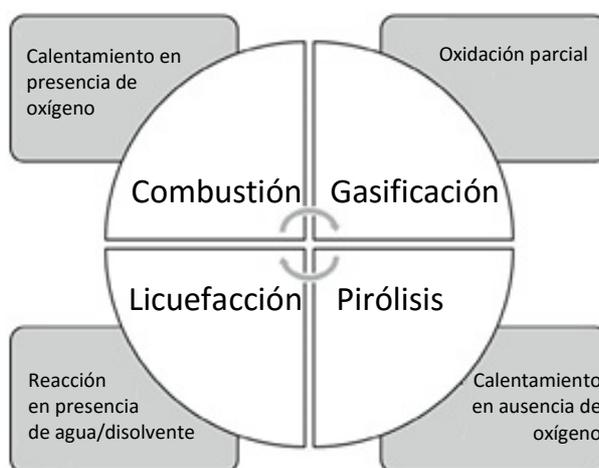


Fig. 3. Rutas termoquímicas de transformación de biomasa en biocombustibles de segunda generación (Bhaskar y Pandey, 2015).

### 2.3.1. Obtención de gas de síntesis por gasificación y posterior transformación

La gasificación consiste en la transformación termoquímica de la biomasa en combustibles gaseosos por oxidación parcial a altas temperaturas. El agente de gasificación utilizado en el proceso puede variar entre oxígeno, aire, vapor, o mezcla de los tres anteriores; dependiendo de las características del producto deseadas. La gasificación permite reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, aumentar la eficiencia térmica y utilizar equipos mucho más compactos, lo cual le convierte en un proceso realmente interesante.

A diferencia de la combustión, donde la oxidación es sustancialmente completa con el propósito de generar calor, la gasificación convierte la energía química intrínseca del carbono en la biomasa en un gas combustible (McKendry, 2002). Este proceso incluye una compleja combinación de reacciones químicas que se pueden agrupar en cuatro etapas principales: secado, pirólisis (ruptura térmica) y gasificación del carbón y del alquitrán. Comparado con la gasificación de carbón tradicional, este proceso se lleva a cabo a baja temperatura (~900°C) debido a que el alto contenido en volátiles de la biomasa, así como la presencia de ciertos metales en su composición, tienden a aumentar su reactividad (Yang y Chen, 2015).

Los productos gaseosos obtenidos tras la gasificación pueden ser utilizados para la combustión directa o para su transformación en productos de mayor valor (Zhang *et al.*, 2010). El producto principal es el gas de síntesis o syngas, compuesto principalmente por CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> así como otras impurezas como nitrógeno. Este syngas puede ser quemado para la obtención de calor o transformado en biocombustibles a través de procesos como la síntesis de Fisher Tropsch, conversión a metanol, conversión a dimetil éter, etc.

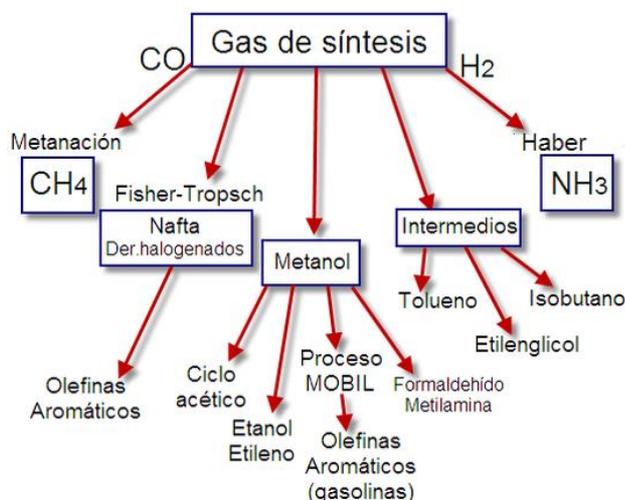


Fig. 4. Ejemplos de las múltiples rutas de transformación del gas de síntesis.

La síntesis de Fisher Tropsch abarca un conjunto de reacciones a través del cual el gas de síntesis se transforma a hidrocarburos líquidos. La reacción FT produce una mezcla de alquenos de cadena lineal y alcanos como principales productos, incluyendo  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , GLP ( $\text{C}_3$  a  $\text{C}_4$ ), gasolina ( $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{12}$ ), combustible diésel ( $\text{C}_{13}$  a  $\text{C}_{22}$ ) y ceras ( $\text{C}_{23}$  a  $\text{C}_{33}$ ) hasta  $\text{C}_{50}$ . Los hidrocarburos obtenidos por esta técnica resultan una alternativa a los combustibles fósiles tradicionales muy interesante ya que se obtienen libres de azufre y de nitrógeno y con un contenido en compuestos aromáticos muy bajo, lo cual les convierte en combustibles respetuosos con el medio ambiente.

La síntesis de metanol consiste en otra de las rutas de transformación del gas de síntesis de especial relevancia. Las características del metanol como combustible líquido así como la diversidad de fuentes a partir de las que puede ser obtenido, lo convierten en una buena alternativa de combustible. El metanol puede ser utilizado además para la producción de dimetil éter, puede ser transformado a olefinas y gasolinas, y es un componente en la producción de biodiésel. Actúa también como transportador ideal para las pilas de combustible.

La obtención de dimetil éter, planteada en este trabajo, constituye otra alternativa surgida en los últimos años y de gran importancia en la actualidad. Como ya se ha mencionado, el dimetil éter es un compuesto que está despertando gran interés como combustible alternativo y molécula plataforma y, por tanto, con un futuro muy prometedor en el sector energético.

## **2.4. DIMETIL ÉTER: PROPIEDADES E IMPORTANCIA TECNOLÓGICA**

### **2.4.1. Propiedades fisicoquímicas del DME**

El dimetil éter es el éter más simple, de fórmula química  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ . En condiciones estándar (1 bar y  $25^\circ\text{C}$ ) es un gas incoloro más denso que el aire. Cuando se presuriza por encima de 5 bar, condensa en fase líquida, con una densidad aproximada de dos tercios la densidad del agua. Sus propiedades físicas son similares a las de la fracción licuada del petróleo (LPG: propano y butano), por lo que su almacenamiento y transporte pueden realizarse de manera similar a la de los gases transportables de uso doméstico, con la salvedad de que requiere materiales adecuados (el politetrafluoroetileno (PTFE) es uno de los pocos polímeros que no se disuelven en DME) (Arcoumanis *et al.*, 2008).

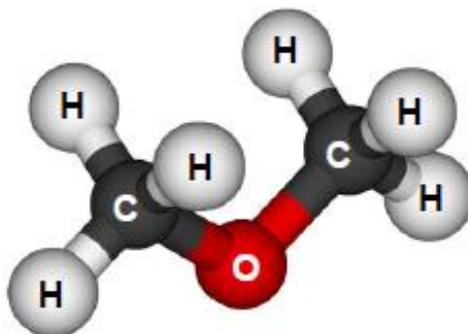


Fig. 5. Estructura química del dimetil éter.

El dimetil éter es un compuesto orgánico volátil pero no es cancerígeno, teratogénico, mutagénico, ni tóxico. No tiene efectos negativos para la salud cuando se encuentra por debajo del 10%, aunque puede presentar cierto efecto narcótico para concentraciones superiores tras largas exposiciones. Para estas concentraciones elevadas puede apreciarse mediante el olfato, dado su olor dulce característico de los éteres (Arcoumanis *et al.*, 2008; Semelsberger *et al.*, 2006).

Además, el DME es benigno desde el punto de vista medioambiental ya que no conduce a la formación de ozono troposférico, ni es un gas de efecto invernadero. Good *et al.* (Good y Francisco, 2003) modelaron su tiempo de vida y potencial de calentamiento global, con unos resultados que indican un tiempo de vida medio en la atmósfera muy bajo (5.1 días) y un potencial de calentamiento global mucho menor que el CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O (tabla II).

Tabla II. Potencial de calentamiento global para distintos compuestos (Good y Francisco, 2003).

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

En lo referente a la seguridad, es importante mencionar que la operación del DME requiere de medidas de seguridad rigurosas dada su elevada inflamabilidad, y durante su combustión el DME da lugar a una llama azul (similar a la del gas natural) (Arcoumanis *et al.*, 2008; Semelsberger *et al.*, 2006).

### 2.4.2. Dimetil éter como biocombustible

El principal uso comercial del DME hasta principios del siglo XXI se limitaba a su utilización como propelente en aerosoles, en sustitución de los perjudiciales CFCs. Sin embargo, pronto se planteó la posibilidad de que el DME podría ser un combustible alternativo para motores diésel, ya que presenta bajas emisiones contaminantes, y es posible su producción a gran escala mediante tecnologías de deshidratación de metanol (Fleisch *et al.*, 2012). En las últimas décadas el interés por el DME como combustible limpio ha continuado creciendo.

Este interés del DME como combustible está basado en su similitud en propiedades con los LPG, y en su aplicabilidad en diferentes sectores de consumo energético (doméstico, de automoción y de generación de energía eléctrica).

La tabla III compara las propiedades principales del DME y otros combustibles tradicionales.

Tabla III. Propiedades fisicoquímicas del DME y otros combustibles típicos (Fleisch *et al.*, 2012).

Propiedad	Propano	Metanol	DME	Diésel	Metano
Punto de ebullición (°C)	-42	64.6	-25.1	180-360	-161.5
Presión de vapor a 20°C, bar	8.4	-	5.1	-	-
Densidad del líquido a 20°C, g <sub>m</sub> cm <sup>-3</sup>	0.509	0.79	0.67	0.84	-
Gravedad específica del gas (vs. aire)	1.52	-	1.69	-	0.55
Límites de inflamabilidad en aire, % vol.	2.1-0.4	5.5-36	3.4-17	0.6-7.5	5-15
Índice de Wobbe, kJ m <sup>-3</sup>	69560	-	46198	-	48530
Número de cetano	5	5	55-60	40-55	0
Valor calorífico, LHV, Kcal kg <sup>-1</sup>	11100	4800	6900	10200	12000
Valor calorífico, LHV, Kcal nm <sup>-3</sup>	21800	-	14200	-	8600

El DME puede emplearse como combustible con una eficiencia térmica similar a la del combustible diésel tradicional mediante pequeñas modificaciones en los motores diésel convencionales. Entre sus principales ventajas se encuentra su bajo contenido en oxígeno, lo cual junto a la ausencia de enlaces C-C hace posible una combustión con una generación de hollines y partículas mucho más inferior que en el caso de los combustibles tradicionales. Además, decrece de manera significativa la emisión de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, hidrocarburos y CO. Así

---

mismo, la contaminación acústica del motor que utiliza DME es menor (Semelsberger *et al.*, 2006). Se debe considerar además que, la baja temperatura de vaporización y el alto índice de cetano (>55) del DME, ofrecen una mayor consistencia de ignición en motores de compresión (Arcoumanis *et al.*, 2008).

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

En la actualidad, los mercados potenciales del DME como combustible son: en mezclas con gas licuado de petróleo, como sustituto del diésel, en turbinas de generación eléctrica y como intermedio químico para la obtención de olefinas y gasolina (Cai *et al.*, 1995).

### **2.4.3. Dimetil éter como molécula plataforma**

Además de sus buenas propiedades como combustible limpio, el DME presenta gran interés como precursor para la síntesis de otros productos químicos. Surge así el concepto de biorrefinería termoquímica basada en dimetil éter como intermedio, con una gran cantidad de posibilidades de transformación a productos muy diversos.

Una de las posibilidades, analizada en numerosos estudios disponibles en la bibliografía, se corresponde con la transformación de DME a olefinas (Cai *et al.*, 1995; Nasser *et al.*, 2016). La producción de olefinas mediante esta técnica constituye una manera prometedora para producir plásticos a partir de biomasa. Los principales productos, etileno y propileno, representan alrededor del 84% en masa del total de hidrocarburos producidos (Haro *et al.*, 2013).

La conversión de DME a gasolina sintética también ha sido considerada, puesto que se trata de uno de los combustibles alternativos más prometedores ya que puede ser utilizado en los motores de combustión interna sin modificaciones. La conversión de DME a hidrocarburos sigue un mecanismo de reacción complejo de metilación, oligomerización, formación de hidrocarburos y craqueo utilizando zeolitas como catalizador. Esta transformación resulta en: alrededor de un 22% de gases ligeros, 66% de hidrocarburos en el rango de gasolina ligera y 12% en el intervalo de la gasolina pesada (% masa) (Haro *et al.*, 2013).

El DME puede ser convertido además en acetato de metilo mediante carbonilación catalítica heterogénea, una reacción que se ha desarrollado recientemente en escala de laboratorio (Liu *et al.*, 2013). En una segunda etapa, este acetato de metilo puede ser transformado en etanol y metanol, o puede ser vendido directamente como producto de alto valor añadido. La producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica mediante hidrocarboxilación de dimetil éter ha resultado ser una ruta indirecta más competitiva en costes que las actuales rutas de producción de bioetanol (Haro *et al.*, 2012; San *et al.*, 2009).

Otros usos del dimetil éter engloban la producción de gas de síntesis e hidrógeno mediante reformado con vapor de agua y la utilización del DME en pilas de combustible. Recientemente, el DME se ha convertido en un combustible potencial para la producción de hidrógeno para ser utilizado en pilas de combustible. Esto es debido a que el DME constituye una excelente fuente de hidrógeno, dado que un 13% en peso de la molécula es H<sub>2</sub> (Takeishi y Akaike, 2016).

De manera adicional a las aplicaciones ya mencionadas, una de las vías de transformación más interesantes se corresponde con la síntesis a partir de DME de productos químicos actualmente producidos a partir de metanol, dado que es más barato y menos tóxico y corrosivo que éste. La sustitución del metanol por dimetil éter convierte, por tanto, a estos procesos en menos dañinos para el medio ambiente. En este sentido, la producción de formaldehído a partir de dimetil éter es una de las rutas que resulta más relevante, dado que más de la mitad del metanol mundial se utiliza para su producción (Huang *et al.*, 2006). El formaldehído es un componente clave en la industria química orgánica, principalmente utilizado como intermedio para la síntesis de productos para diferentes ramas de la industria, como resinas, fertilizantes o incluso medicamentos. Su obtención a partir de DME se trata por tanto de un proceso cuyo desarrollo está generando gran interés. Actualmente, los métodos de producción de formaldehído se basan en la transformación de metanol por deshidrogenación sobre catalizadores de plata, u oxidación con catalizadores de molibdato de hierro. La obtención de formaldehído a partir de DME se lleva a cabo por oxidación catalítica selectiva del DME en presencia de óxidos de metales activos, entre los cuales los óxidos de molibdeno y vanadio soportados sobre alúmina sugieren buenos rendimientos.

Además de la amplia aplicabilidad del formaldehído, recientemente ha sido planteada la síntesis de diversos compuestos como 1,1-dimetoximetano o polioximetilen dimetil éteres (PODE o DMM<sub>n</sub>) a partir de mezclas formaldehído-DME. Los PODE se tratan de una clase de compuestos químicos poliméricos de fórmula molecular H<sub>3</sub>CO(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>, donde n se sitúa típicamente entre 3 y 8. El 1,1-dimetoximetano o metilal se corresponde con el PODE

con  $n=1$ . El interés en estos compuestos radica en su posibilidad de utilización como aditivos para el diésel, o disolventes. Su empleo como aditivo para combustibles constituye una vía muy prometedora ya que puede mejorar la combustibilidad del diésel, mejorar la eficiencia de la combustión y reducir la emisión de contaminantes. Resultan especialmente interesantes las cadenas  $\text{DMM}_{3-8}$ , dado que exhiben alto contenido de oxígeno, puntos de ebullición moderados, excelente miscibilidad con el diésel y un número promedio de cetano superior a 76 (Zhao *et al.*, 2011). Los datos disponibles indican que, mediante la adición de un 20% de  $\text{DMM}_{3-8}$  en el diésel, las cantidades de contaminantes pulverulentos y la cantidad de  $\text{NO}_x$  liberada tras la combustión se pueden reducir en un 80-90% y 50% respectivamente (Fleisch y Sills, 2004).

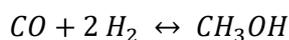
## 2.5. FABRICACIÓN DE DIMETIL ÉTER A PARTIR DE GAS DE SÍNTESIS

La producción de DME a partir de gas de síntesis fue promovida por la crisis energética como paso intermedio para la producción de gasolina sintética. Este proceso puede ser llevado a cabo mediante dos métodos diferentes: el primero de ellos se corresponde con el método de obtención tradicional, se denomina ruta indirecta y transcurre mediante dos etapas de reacción consecutivas, con el metanol como especie intermedia. El segundo método, por su parte, plantea una alternativa innovadora que propone una ruta directa donde el dimetil éter es producido a partir del gas de síntesis en un único paso. Ambos métodos se detallan a continuación.

### 2.5.1. Método tradicional en dos etapas

El proceso convencional de obtención de DME consiste en un método de dos etapas que comprende la producción de metanol a partir de gas de síntesis, su purificación, y su posterior deshidratación a DME en otro reactor en serie.

En una primera etapa, el metanol se genera a partir de gas de síntesis por medio de una reacción reversible exotérmica en fase gas que emplea un catalizador metálico, típicamente  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , cuyas proporciones varían entre 40-80% de  $\text{CuO}$ , 10-30% de  $\text{ZnO}$  y 5-10% de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



El reactor opera típicamente a una temperatura de 210-280°C, presión de 30-150 bar y velocidad espacial GHSV (caudal de gas/volumen de catalizador) de 5000-20000 h<sup>-1</sup>. A continuación, se efectúa una separación y purificación intermedia del metanol por rectificación.

La segunda etapa se corresponde con la deshidratación directa de metanol, la cual puede llevarse a cabo bien en fase gaseosa con diferentes catalizadores ácidos:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolitas ácidas (como HZSM-5, HZSM-22; HY o H-SAPO), heteropoliácidos o compuestos óxidos (SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>); o bien en fase líquida con ácido sulfúrico. La utilización de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la vía más eficiente dado su bajo coste, alta selectividad, resistencia mecánica y su tiempo de vida, aunque las zeolitas también son ampliamente utilizadas (Sun *et al.*, 2014). Esta reacción también es reversible, pero el reactor puede operarse en un amplio intervalo de presiones y temperaturas. Las condiciones de operación más habituales en este proceso se corresponden con 200-400°C (Yaripour *et al.*, 2005) y presión de 10-20 bar.

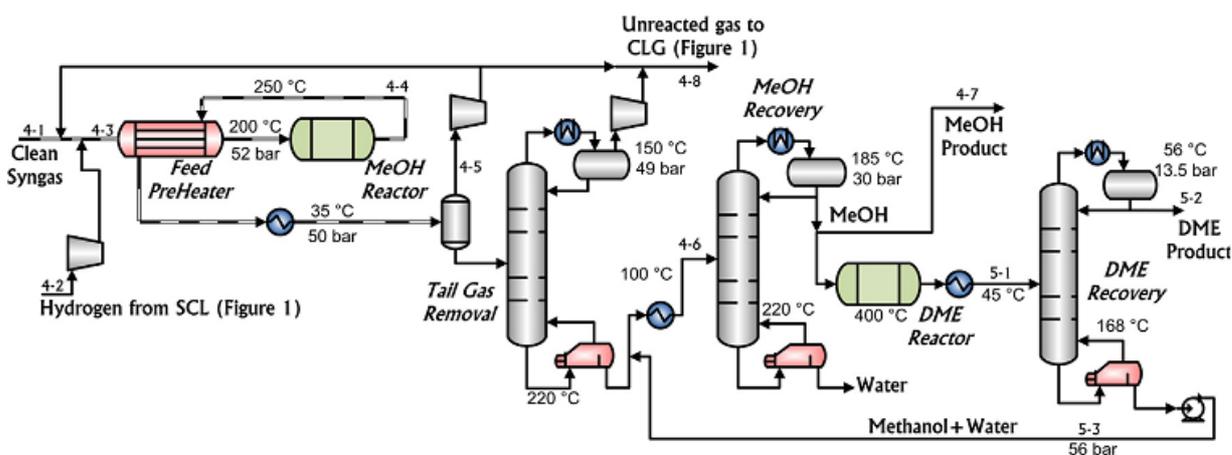
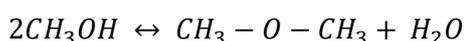
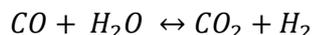
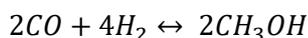


Fig. 6. Diagrama de flujo del proceso convencional en dos etapas de obtención de dimetil éter a partir de gas de síntesis (Salkuyeh y Adams, 2014).

### 2.5.2. Síntesis directa de DME

El coste de producción de DME por el método tradicional viene condicionado por el precio y disponibilidad del metanol de la etapa anterior, producto generalmente caro. Surge así como alternativa un método de obtención directa a través del gas de síntesis en un solo paso (proceso STD, Syngas-To-DME), el cual presenta múltiples ventajas económicas y técnicas respecto al anterior.

Este proceso involucra el desarrollo de las dos reacciones de síntesis y deshidratación de metanol de manera consecutiva en un mismo reactor, con la reacción de desplazamiento de gas de agua como reacción lateral (reacción WGSR).



De manera global se corresponde con:



Las dos reacciones principales mencionadas son reversibles, por lo que su integración en una única etapa permite alcanzar mayores conversiones al minimizar la limitación de equilibrio en la síntesis de metanol. Esta sinergia del proceso integrado permite trabajar a mayor temperatura y con mayores conversiones, a menor presión que la requerida en la síntesis de metanol, de forma que el proceso integrado tiene un coste de capital menor y una mayor eficiencia energética que el proceso de dos etapas. Además, como no se necesita un reactor WGSR adicional, los costes se reducen (Stiefel *et al.*, 2011). Esta producción directa a partir de gas de síntesis se trata, por tanto, de una tecnología más eficiente y favorable termodinámicamente (Bozga *et al.*, 2013).

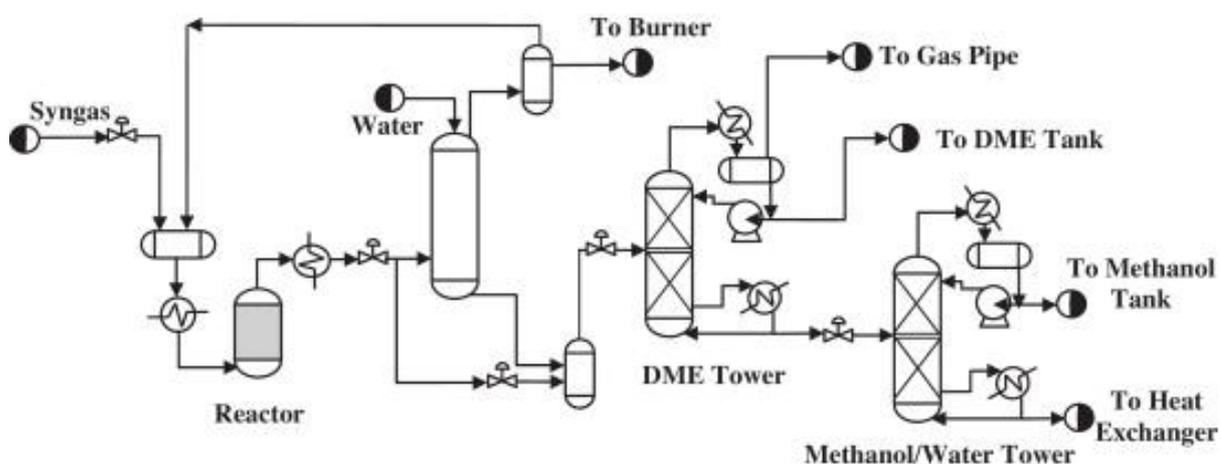


Fig. 7. Diagrama de flujo del proceso de obtención de dimetil éter en una etapa (Azizi *et al.*, 2014).

La síntesis directa de dimetil éter se lleva a cabo en reactores de lecho fijo o slurry. Dependiendo de la actividad catalítica y la composición del gas de síntesis inicial, la reacción en un solo paso se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 200-320°C y presiones de 30 a 100 bar (Bozga *et al.*, 2013). Este proceso permite alcanzar mayores conversiones por paso a presiones de operación inferiores, sin necesidad de añadir recirculaciones al proceso. El catalizador que debe ser empleado se corresponde con un catalizador híbrido bifuncional, con una función metálica que actúe como catalizador para la síntesis de metanol y, a su vez, una función ácida que catalice la deshidratación de éste.

### **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

### 3.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Los gases utilizados en este proceso fueron suministrados por la empresa Air Liquide. La mezcla de reactivos utilizada se obtiene a partir de gases de gama industrial, a excepción del hidrógeno, de alta pureza:

- Monóxido de carbono (>99%)
- Hidrógeno (gama Alphagaz 1, >99.999%)
- Dióxido de carbono (>99%)
- Nitrógeno industrial (>99%)

Así mismo, los gases necesarios para el funcionamiento del cromatógrafo se corresponden con: He (utilizado como gas portador), Aire no respirable (accionamiento de las válvulas), e H<sub>2</sub> (para el detector FID). Los gases suministrados para estas aplicaciones se corresponden con la línea Alphagaz 1 de Air Liquide, al igual que en el caso del hidrógeno utilizado como reactivo. Ésta se trata de una línea de gases puros y mezclas especialmente diseñados para aplicaciones analíticas, asegurando una pureza del 99.999%.

Es necesaria también la utilización de una botella de DME para su calibración como producto, suministrada por Air Liquide, dentro de su línea de gases especiales, con una pureza elevada.

Por su parte, se utiliza también para su calibración Metanol anhidro, suministrado por Sigma Aldrich con una pureza del 99.8%.

### 3.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable de 3/8 de pulgadas de diámetro interno y 60 cm de longitud. Este reactor se encuentra termostatzado mediante un horno eléctrico tubular que lo envuelve. Este horno cubre los 40 cm centrales del reactor, quedando 10 cm al descubierto en la parte superior e inferior del reactor.

La temperatura del reactor es monitorizada por medio de un termopar tipo K situado a la altura de la superficie inferior del lecho catalítico. Esta temperatura sirve como temperatura de control del horno eléctrico (TIC 01 en el diagrama). Dicho termopar se conecta con un controlador PID de temperatura Eurotherm, modelo 2116. Con él se pueden desarrollar diferentes programas de temperatura, que incluyen rampas y escalones, y

permiten observar la respuesta del sistema a la variación de temperatura. Se dispone de otros termopares adicionales situados a distintas alturas en el exterior del reactor y adosados al horno calefactor.

En el interior del reactor, el lecho está constituido por diferentes capas: un soporte de lana de acero, un pequeño lecho constituido por vidrio (355-710  $\mu\text{m}$ ), el lecho principal formado por una mezcla de catalizador (100-250  $\mu\text{m}$ ) y vidrio (355-710  $\mu\text{m}$ ), finalmente un lecho de esferas de vidrio (1 mm). El empleo de vidrio a modo de inerte tiene por objeto garantizar la isothermicidad del lecho (el calor de reacción se libera/consume a lo largo de una mayor longitud), así como evitar desviaciones del flujo ideal de tapón a causa de caminos preferenciales.

El modelo ideal de flujo de tapón supone que en el interior del reactor sólo se produce gradiente en la dirección axial, tanto de concentración como de temperatura. Se ignora cualquier tipo de perfil en la partícula y en la película que pudieran originarse en el lecho de catalizador. En la práctica, conseguir un frente plano de velocidades, es decir, flujo en pistón, depende de las relaciones geométricas,  $L/d_p$  y  $D/d_p$ , entre la longitud y diámetro del reactor y el diámetro de partícula del catalizador utilizado. De forma empírica (Rase, 1977) se ha establecido que la desviación respecto al flujo de pistón resulta despreciable para:

- $\frac{L}{d_p} > 100$
- $\frac{D}{d_p} > 10$  (o  $> 30$  si se aplica un factor de seguridad)

La longitud de lecho de catalizador en el interior del reactor se corresponde con 8.5-9 cm. Teniendo en cuenta el resto de dimensiones ya mencionadas, se comprueban los criterios anteriores para nuestro caso:

- $\frac{L}{d_p} = 486$
- $\frac{D}{d_p} = 54$

Se puede concluir entonces que los experimentos llevados a cabo en este estudio transcurren en flujo de tapón y siguen, por tanto, el modelo ideal.

La Fig.8 representa un diagrama de flujo del dispositivo experimental:

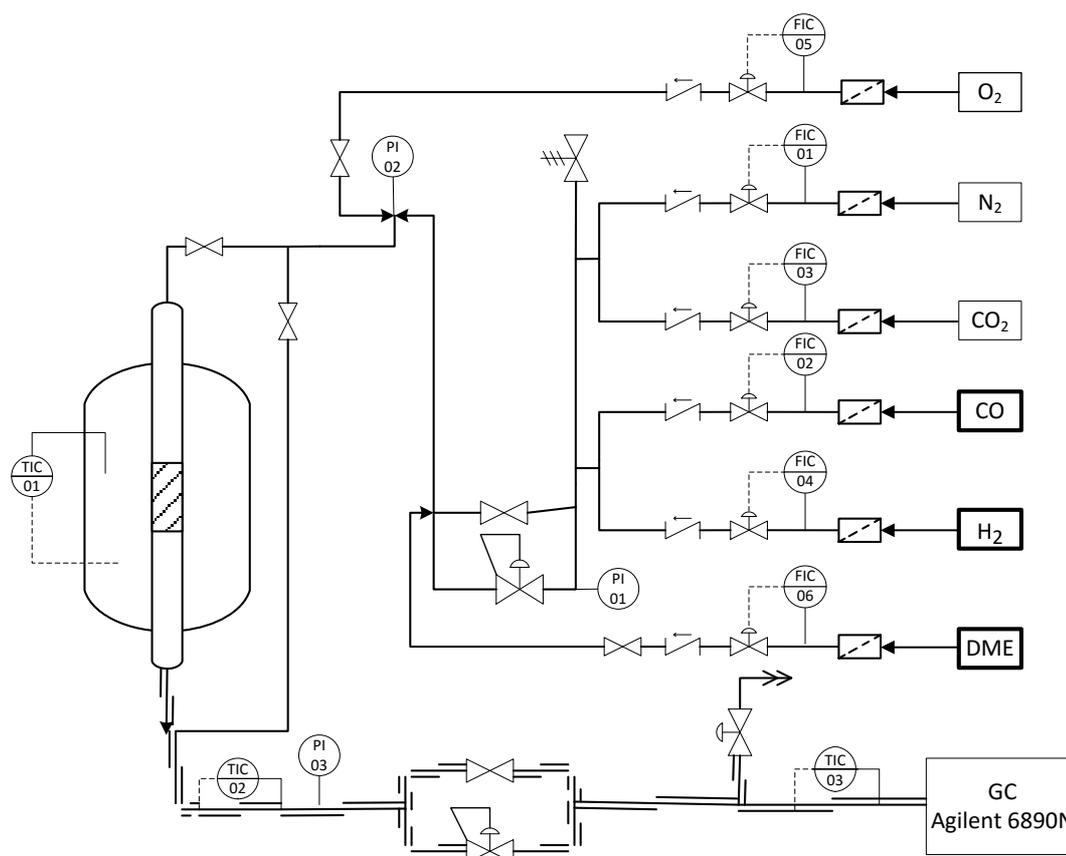


Fig. 8. Diagrama de flujo del equipo de reacción.

La alimentación al reactor se genera mezclando los gases correspondientes ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  y  $N_2$ ) en proporciones adecuadas. Los gases se suministran en bombonas B10 (Air Liquide); cada línea de gases consta de un manorreductor para reducir la presión de la bombona, seguido de un filtro de partículas, un regulador de flujo másico y una válvula antirretorno. Los reguladores de flujo másico (*Bronkhorst High-Tech EL-FLOW Select Series*) miden (principio de medida basado en la conductividad térmica del gas) y regulan el flujo másico de gas por medio de un sistema de control realimentado integrado (etiquetados en el diagrama como FIC 01 - FIC 06). El registro y actuación de los reguladores de flujo másico se realiza por medio de un ordenador equipado con tarjetas Adlink de entrada/salida, modelos PCI-6208 y PCI-9112.

Por motivos de seguridad, se ha instalado una válvula de alivio de presión antes del reactor que desaloje los gases cuando se alcance una presión máxima de 50 bar. Así si se produjese una obstrucción en el reactor, la válvula de alivio entraría en acción. De igual manera, se dispone de detectores de gases para  $CO$  y gases inflamables, de forma que se

garantice la seguridad durante las operaciones, y las botellas con los gases más peligrosos (CO, H<sub>2</sub>, y DME) se encuentran situadas dentro de la campana.

A la salida del reactor, se tiene un regulador de presión de tipo *back-pressure*, cuya misión es la de reducir la presión desde la presión de trabajo en el reactor a la presión atmosférica. Este regulador permite ajustar la presión del reactor al valor deseado en el intervalo 0-30 bar y la mantiene constante, pese a que haya cambios en el caudal de gas. La presión en el sistema es medida mediante varios manómetros situados en diferentes líneas del equipo (PI 01 – PI 03), con el fin de detectar de manera rápida cualquier posible obstrucción en el mismo.

Una fracción de los productos de reacción se envía en continuo a un cromatógrafo de gases mediante una línea termostaticada a 150°C, de manera que se evitan posibles condensaciones de subproductos en las líneas del sistema. Al igual que la temperatura del reactor, esta temperatura es controlada mediante sendos termopares conectados a controladores PID de temperatura Eurotherm, modelo 2116 (TIC 02 y TIC 03). La otra fracción del efluente de salida es desechada.

### 3.3. MÉTODO DE ANÁLISIS

El análisis de los productos de reacción se lleva a cabo en continuo mediante un cromatógrafo de gases Agilent modelo *HP-6890N*.



Fig. 9. Cromatógrafo de gases Agilent HP-6890N.

Para ello, el cromatógrafo dispone de una válvula de muestreo de gases, que inyecta la corriente de salida del reactor al interior de la columna. Se trata de una válvula de dos posiciones (carga e inyección). En la posición de carga, la corriente de gas externo fluye a través de un bucle de muestreo (*loop*) acoplado y sale por la posición de residuos. En la posición de inyección el bucle de muestreo que se encuentra lleno se inserta en la corriente de gas portador para iniciar el análisis.

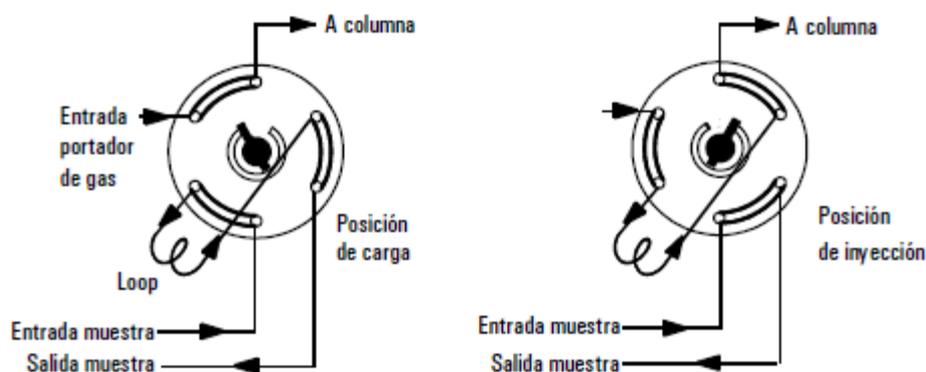


Fig. 10. Esquema de funcionamiento de la válvula de muestreo del cromatógrafo.

El cromatógrafo se encuentra equipado con dos columnas capilares en serie:

- HP Plot Q (0.53 mm (ID) x 30 m (longitud) x 40  $\mu\text{m}$  (película): utilizada para separar  $\text{CO}_2$ , agua, metanol y DME.
- HP MoleSieve 5A (MS-5) (0.53 mm (ID) x 30 m (longitud) x 50  $\mu\text{m}$  (película)): separa  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}$ .

La columna HP MoleSieve 5A está conectada a su vez a una segunda válvula capaz de conectarla en serie con la salida de la columna HP Plot Q y aislarla del sistema. Se trata de una válvula de intercambio de dos posiciones y seis vías cuyas tareas son: la selección de columna, aislamiento de columnas y muchas otras posibilidades.

El análisis se realiza por medio de dos detectores instalados en serie: conductividad térmica (TCD) e ionización de llama (FID). En el cromatograma mostrado a continuación en la Fig. 11 se pueden distinguir las señales ocasionadas por cada compuesto de interés, así como las asociadas a los cambios de válvula mencionados o distintas impurezas ocasionadas en la reacción. Atendiendo al tamaño de las señales originadas por estas impurezas se puede concluir que a todos efectos resultan despreciables en el balance global de la reacción.

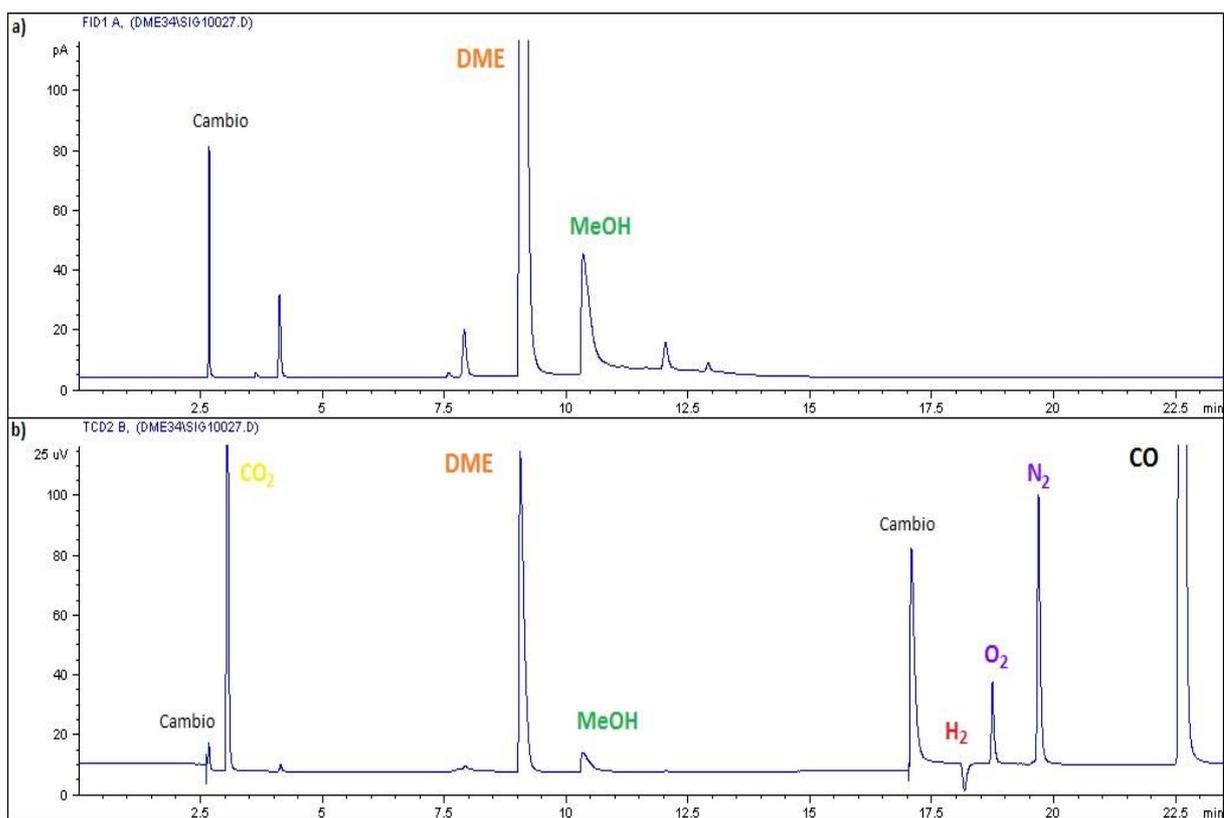


Fig. 11. Cromatograma ejemplo donde se identifican las distintas especies analizadas: a) señal correspondiente al detector FID, b) señal correspondiente al detector TCD.

Para la cuantificación de los compuestos a partir de los cromatogramas, se ha efectuado un calibrado mediante mezclas de gases de concentración conocida. El área de cada uno de los picos cromatográficos es proporcional a la cantidad molar de ese compuesto presente en la muestra. Esto permite relacionar las áreas de cada componente obtenidas con la correspondiente fracción molar en el gas ( $y_i$ ) según:

$$y_i = \text{Área}_i \cdot \frac{y_{i_{\text{calibrado}}}}{\text{Área}_{\text{calibrado}}} \quad (1)$$

### 3.4. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### 3.4.1. Fisisorción de nitrógeno

Las técnicas de adsorción y desorción de gases constituyen un conjunto de ensayos muy utilizados para la determinación de las propiedades superficiales de los sólidos. La determinación de las propiedades físicas de los catalizadores utilizados en este trabajo se ha llevado a cabo en un equipo de adsorción-desorción de gases *ASAP 2020* de *Micromeritics* (Fig. 12).



Fig. 12. ASAP 2020 de Micromeritics para fisisorción.

El procedimiento consiste en una desgasificación de la muestra en condiciones de vacío y a 200°C durante unas horas, con objeto de eliminar las impurezas presentes. Posteriormente, le sigue una adsorción-desorción de nitrógeno en varias etapas de equilibrio hasta la saturación de la muestra, hasta la temperatura de criogenización del N<sub>2</sub> líquido, a -196°C.

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

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

*Etapas 2:* Con aumento de la presión, la capa de moléculas adsorbidas aumenta formando una monocapa densa. Esto permite determinar el área superficial.

---

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

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

La superficie específica se determina mediante la cuantificación de la cantidad de gas ( $N_2$ ) adsorbida para formar una monocapa sobre la superficie del sólido y por aplicación del método de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Del mismo modo, se determina el volumen de microporos, mesoporos y la distribución del volumen de poros. Estos últimos parámetros se determinan a partir de la rama de desorción, utilizando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

### 3.4.2. Análisis termogravimétrico

Un análisis térmico termogravimétrico determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. La muestra se ve sometida a un aumento progresivo de temperatura en una atmósfera controlada de manera que se registra su masa en función de la temperatura o el tiempo de manera continua. El termograma final obtenido representa la variación de esta masa en función de la temperatura y suministra información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra y de los intermedios que se puedan formar durante el análisis.

En el presente trabajo, se recurre a esta técnica para determinar la presencia de especies carbonosas (coque) en los catalizadores híbridos tras ser ensayados en el proceso de síntesis directa de DME. Si bien la información que proporcionan estos análisis es muy amplia y permite realizar ensayos de muy diversos tipos, como pueden ser reacciones de descomposición y oxidación, procesos de desorción, vaporización o sublimación.

El análisis termogravimétrico fue llevado a cabo en un equipo comercial modelo *Sensys* de *Setaram* (Fig. 13), que combina la termogravimetría y la calorimetría diferencial de barrido, TG-DSC. Para estos análisis se utilizan dos portamuestras o crisoles de alúmina, los cuales albergarán la muestra a analizar y el material de referencia. Como material de referencia se utiliza  $\alpha$ -alúmina. La cantidad de muestra utilizada se corresponde con 20 mg para ambos materiales. El programa de temperatura utilizado consiste en una rampa de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $700^\circ\text{C}$  bajo un flujo de nitrógeno de  $20\text{ mL min}^{-1}$ .



Fig. 13. Sensys de Setaram para análisis termogravimétrico.

### 3.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Antes de proceder al arranque del equipo, se ponen en funcionamiento la campana y los detectores de gases por razones de seguridad para todos los ensayos.

Previamente al primer ensayo de reacción, y cada vez que se cambia la carga de catalizador, éste debe ser pretratado *in situ* en el propio reactor. Por recomendación de los fabricantes, el catalizador es sometido a un pretratamiento inicial con objeto de reducir la fase activa. Éste consiste en un tratamiento en una corriente al 4% de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> con una rampa de temperatura de 2°C min<sup>-1</sup> hasta 220°C, temperatura que se mantiene durante 2 h. A continuación, se enfría en esta misma corriente hasta temperatura ambiente.

Cada serie de experimentos comienza con la calibración de los diferentes compuestos en el cromatógrafo. Para ello se dispone de una línea de *bypass* al reactor paralela al mismo y con iguales dimensiones, por la cual se hace circular la mezcla de gases previamente configurada en el ordenador. De esta manera, los gases recorren el mismo recorrido que seguirán posteriormente durante la reacción. Para evitar cualquier tipo de desviación debida a la temperatura, las mantas calefactoras que recubren las líneas al cromatógrafo se encuentran encendidas y a temperatura constante de 150°C durante la calibración. Se ajusta el regulador *back-pressure* hasta que se alcanza la presión de trabajo deseada.

Dado que se conoce el volumen total del sistema y el flujo volumétrico medio de gases introducido (0.50 NL min<sup>-1</sup>), se puede estimar el tiempo que deben circular los gases para que la concentración en el sistema sea homogénea. Este tiempo se corresponde a

---

0.3 min para presión atmosférica, y 8 min cuando se trabaja a una presión de 30 bar, tanto por la línea de bypass como por el reactor. Teniendo en cuenta estos valores y aplicando un margen de seguridad, se ha establecido un tiempo mínimo de espera antes de realizar cualquier análisis de al menos 15 minutos para todos los ensayos, tanto de calibrado como de reacción. De esta manera se asegura que las concentraciones analizadas son constantes y coinciden con aquellas correspondientes al estado estacionario, evitando cualquier tipo de error asociado al estado transitorio del sistema.

Alcanzado el estado estacionario, se configura el análisis de la mezcla de calibrado en el cromatógrafo con el método adecuado. Para ello se establecen tres análisis consecutivos y la media de los tres valores de área obtenidos se corresponderá con el valor de calibrado en cada caso.

Todos los compuestos son calibrados de esta manera a excepción del metanol, cuya naturaleza líquida hace necesaria su inyección manual en el cromatógrafo mediante una jeringa. Teniendo en consideración los parámetros de volumen, temperatura y presión en el bucle de la válvula de muestreo del cromatógrafo junto con el volumen de metanol inyectado (0.20  $\mu\text{L}$ ), se determina la fracción molar de metanol inyectada en la columna, la cual se corresponderá con el área leída en los cromatogramas de calibrado. Nuevamente se repite en tres ocasiones para obtener un valor de área medio.

Mientras el último análisis de calibrado tiene lugar, se configura en el ordenador la mezcla de gases correspondiente a la alimentación de reacción y se abre paso al reactor, cerrando la línea de bypass para el calibrado. Este cambio debe hacerse muy despacio para evitar posibles golpes de presión que desplacen el lecho del reactor. Además, se enciende el horno que envuelve al reactor y se configura una rampa de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta la temperatura de reacción deseada, donde se mantiene. Cuando finaliza el calibrado y han transcurrido los 15 min de estabilización a la temperatura final deseada, se configura en el cromatógrafo una secuencia de análisis que cubra todas las horas de reacción deseadas. De esta manera se registrarán todos los posibles cambios que surjan durante la evolución de la reacción.

Cuando se varía manualmente alguna variable del sistema con objeto de estudiar su influencia, esto debe realizarse de manera inmediata tras la inyección anterior del cromatógrafo en la columna. De esta forma, el tiempo que dura el análisis es suficiente para alcanzar el estado estacionario en el sistema antes de realizar la siguiente inyección.

Los resultados de reacción se expresan en función de los siguientes parámetros: conversión ( $X_i$ ) y selectividad ( $S_i$ ) a los productos obtenidos (DME, metanol y  $\text{CO}_2$ ).

La conversión de reactivo es calculada como la fracción de moles reaccionados, de acuerdo a su definición:

$$X_{CO} = \frac{F_{CO_0} - F_{CO}}{F_{CO_0}} = 1 - \frac{F_{CO}}{F_{CO_0}} \quad (2)$$

donde  $F_{CO}$  y  $F_{CO_0}$  se refieren al flujo molar de CO a la salida y a la entrada del reactor respectivamente ( $\text{mol s}^{-1}$ ).

Dado que el análisis con el cromatógrafo proporciona las fracciones molares de cada compuesto en las corrientes gaseosas de entrada y salida, se relacionan los flujos molares con las mismas (Apéndice B.2).

$$X_{CO} = 1 - \frac{y_{CO}}{y_{CO_0}} \left( \frac{F}{F_0} \right) \quad (3)$$

donde  $y_{CO}$  e  $y_{CO_0}$  se corresponden con la fracción molar de CO a la salida y a la entrada del reactor respectivamente, y  $F$  y  $F_0$  al flujo molar total a la salida y a la entrada del reactor ( $\text{mol s}^{-1}$ ). Ambos flujos son diferentes dado que se trata de una reacción donde se produce un cambio en el número de moles entre reactivos y productos.

Para el cálculo de esta relación entre flujos molares de entrada y salida, es necesario nuevamente relacionarlos con las fracciones molares de los compuestos analizados. Como el hidrógeno y el agua no son cuantificados con el cromatógrafo, éstos se obtienen por diferencia. Teniendo en consideración las distintas reacciones implicadas así como la estequiometría de las mismas, se obtiene una ecuación final como la siguiente (Apéndice B.1):

$$\left( \frac{F}{F_0} \right) = \frac{y_{H_2_0}}{1 - y_{CO} + y_{CH_3OH} + 2y_{DME} - y_{CO_2}} \quad (4)$$

donde  $y_{H_2_0}$  se corresponde con la fracción molar de  $H_2$  a la entrada del reactor, y  $y_{CO}$ ,  $y_{CH_3OH}$ ,  $y_{DME}$ ,  $y_{CO_2}$  se corresponden con las fracciones molares a la salida del reactor de CO, metanol, dimetil éter y  $CO_2$ , respectivamente.

Por su parte, la selectividad es la relación entre el caudal molar del compuesto en la corriente de productos y el caudal molar de reactivo convertido en el reactor. Se define para cada producto de la manera indicada a continuación (Apéndice B.2).

$$S_i(\%) = \frac{(F_i - F_{i0})/v_i}{(F_{CO_0} - F_{CO})/v_{CO}} \cdot 100 \quad (5)$$

donde:  $F_{CO}$  y  $F_i$  se corresponden con el flujo molar de CO y del compuesto  $i$  a la salida del reactor ( $\text{mol s}^{-1}$ ),  $F_{CO_0}$  y  $F_{i0}$  flujos molares de CO y compuesto  $i$  a la entrada del reactor ( $\text{mol s}^{-1}$ ), y  $v_i$  y  $v_{CO}$  se corresponden con los coeficientes estequiométricos del producto  $i$  y el reactivo CO.

Al igual que en el caso de la conversión, es necesario transformar las ecuaciones para expresarlas en función de la fracción molar de los distintos compuestos y de los flujos molares totales de entrada y salida del reactor. Se obtiene así una expresión general con la siguiente forma:

$$S_i(\%) = \frac{\left(y_i \left(\frac{F}{F_0}\right) - y_{i0}\right)/v_i}{(y_{CO_0} \cdot X_{CO})/v_{CO}} \cdot 100 \quad (6)$$

donde:  $y_{CO_0}$  se corresponde con la fracción molar de CO a la entrada del reactor,  $X_{CO}$  es la conversión de la reacción,  $y_i$  e  $y_{i0}$  representan la fracción molar de producto  $i$  a la salida y a la entrada del reactor respectivamente,  $F$  y  $F_0$  al flujo molar total a la salida y a la entrada del reactor ( $\text{mol s}^{-1}$ ), y  $v_i$  y  $v_{CO}$ , como ya se ha indicado, se corresponden con los coeficientes estequiométricos del producto  $i$  y el reactivo CO.

Con objeto de validar la metodología empleada, se comprueba en balance al carbono obtenido en cada ensayo. Esto permite determinar el porcentaje de materia que está siendo analizado y discernir si éste es representativo o no. Para que el balance se cierre de manera que confirme que no hay especies sin analizar, se debe cumplir que la suma de las distintas selectividades obtenidas sea del 100%. De manera general, el rango observado en los distintos ensayos se corresponde con un 80-90%. La diferencia puede ser atribuida a subproductos minoritarios que no se están teniendo en cuenta en los análisis, debidos a posibles reacciones laterales de craqueo o descomposición de las moléculas, así como a inexactitudes experimentales asociadas al método de análisis.

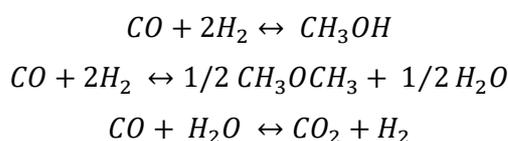
### 3.6. SIMULACIÓN DEL PROCESO

Con objeto de conocer los valores máximos de las variables de estudio que podremos alcanzar debido al equilibrio de las reacciones, se procede a su simulación mediante el programa HYSYS, de AspenTech. Éste se trata de una herramienta que permite la modelización de los procesos químicos. Esencialmente permite la simulación de procesos químicos, y además de simulaciones de diagramas de flujo, se puede realizar estimación de propiedades de compuestos, análisis de sensibilidad de variables de procesos, obtención de especificaciones de diseño de proceso y síntesis y análisis de procesos químicos, entre otras tareas de diseño de procesos y equipos.

Para comenzar es necesario introducir los componentes del proceso en el Entorno Base del programa (*Basis Environment*). Los componentes involucrados en el reactor son: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, dimetil éter, agua, y metanol. Estos componentes se encuentran disponibles en la base de datos de HYSYS y pueden añadirse directamente.

El siguiente paso en la simulación es la selección del paquete de propiedades según el tipo de compuestos y las condiciones operativas, es decir, el modelo termodinámico a aplicar. Ésta es una decisión clave de la cual radicará la precisión y proximidad a la realidad de los resultados finales, puesto que la amplitud y calidad de la base de datos disponible en el simulador determinará, como es evidente, el ajuste de los resultados obtenidos, siempre dentro del intervalo de validez de aplicación del método elegido. La simulación de un proceso requiere entonces disponer del valor de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de las mezclas de compuestos que circulan, y para ello se dispone de diferentes técnicas de predicción que permiten estimar estos valores: ecuaciones de estado, modelos de actividad, modelos de presión de vapor, etc. En esta ocasión, y dado los componentes de los que se dispone y la presión de trabajo necesaria, se escoge como modelo PRSV. Éste se trata de una ecuación de estado aplicable a sistemas moderadamente polares, como éteres y alcoholes, resultante de una modificación que mejora la ecuación de estado de Peng-Robinson, la cual aplica un tratamiento especial para distintos componentes, entre ellos varios de los involucrados en este proceso: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, o CH<sub>3</sub>OH.

A continuación se introducen las reacciones químicas involucradas en el proceso como reacciones de equilibrio y se le asocia el paquete termodinámico:



Tras estos pasos previos, se construye el diagrama de flujo en el Entorno de Simulación (*Simulation Environment*). Para ello se utiliza un reactor de equilibrio al que se le asocia el paquete de reacciones creado con anterioridad, y se crean las corrientes de entrada y salida del reactor. La composición de la corriente de entrada así como las condiciones de presión y temperatura tanto de entrada como de salida del reactor se modificarán según el caso de estudio a analizar. Se asocia además una corriente energética al reactor de forma que se pueda mantener éste de manera isotérmica, y se desprecia cualquier pérdida de presión debida al lecho de catalizador. Se inserta una Hoja de cálculo propia de HYSYS (*Spreadsheet*), y se importan en ella las variables para los cálculos de conversión y selectividad a los distintos componentes, así como las fórmulas necesarias, correspondientes a las explicadas en el apartado anterior pero expresadas en función de los flujos molares de los componentes.

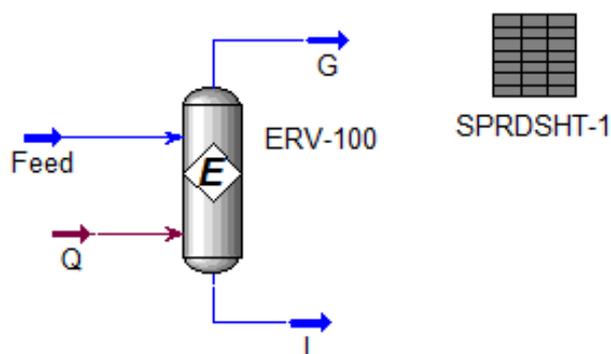


Fig. 14. Diagrama de flujo del reactor en el programa de simulación HYSYS.

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

## 4.1. CATALIZADORES: SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN

### 4.1.1. Selección de los catalizadores

La reacción de obtención directa de DME a partir de gas de síntesis requiere el empleo de catalizadores bifuncionales capaces de llevar a cabo la obtención de metanol, por un lado, y su posterior deshidratación, por otro. El número de catalizadores bifuncionales que ha sido estudiado es amplio y se encuentra disponible en la bibliografía. El principal objetivo es encontrar un catalizador con una alta selectividad a DME y baja tendencia a la generación de coque, que desactivaría el catalizador, o hidrocarburos (Azizi *et al.*, 2014).

El tipo de catalizador empleado en el método tradicional para la transformación de metanol a DME es ácido. La obtención de este metanol a partir de gas de síntesis, por su parte, requiere el empleo de catalizadores metálicos. Esto hace que los catalizadores para el proceso directo sean, comúnmente, catalizadores compuestos por una función metálica, para la obtención de metanol, y una función ácida para su transformación en DME. Para la función metálica generalmente se emplean óxidos como CuO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los catalizadores ácidos para la deshidratación del metanol son, por su parte, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resinas de intercambio iónico o diferentes zeolitas, entre otros.

Sin embargo, no sólo la composición del catalizador juega un papel relevante en el rendimiento de la reacción, sino que también se ha demostrado que el método de preparación de estos catalizadores bifuncionales afecta directamente a la actividad de los mismos. Las distintas técnicas estudiadas incluyen desde una mezcla física de los catalizadores de ambas reacciones, coprecipitación, impregnación, o incluso combinación coprecipitación-ultrasonidos. De manera general, se ha determinado que los catalizadores preparados por mezcla física presentan mayor actividad que aquellos preparados por las anteriores técnicas (Azizi *et al.*, 2014).

La tabla IV compara los resultados obtenidos con distintos catalizadores, así como la influencia del método de preparación de los mismos. Puede ser observado que el catalizador híbrido que mayor conversión de reactivo permite, independientemente del método de preparación utilizado, es el compuesto por CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la síntesis de metanol y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la reacción de deshidratación del mismo. Éstos se tratan de los catalizadores más utilizados a nivel industrial cuando el proceso transcurre con las dos reacciones por separado.

Respecto al método de preparación, aquel catalizador preparado por coprecipitación permite alcanzar valores de conversión ligeramente superiores, si bien la selectividad a DME obtenida es notablemente inferior a la correspondiente al mismo catalizador preparado por mezcla física. Teniendo en cuenta ambos valores, y con objeto de seleccionar aquel catalizador que permita un mejor compromiso entre selectividad y conversión, se considera el catalizador obtenido por mezcla física de CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el catalizador más adecuado para este proceso. Éste es, por tanto, el catalizador seleccionado para el desarrollo de los ensayos experimentales posteriores.

Tabla IV. Comparación del rendimiento de distintos catalizadores híbridos para la síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis (Sun *et al.*, 2014).

Catalizador	Método de preparación	Conversión %	Selectividad a DME, %	Temperatura °C	Presión MPa	Relación H <sub>2</sub> /CO
CuZnAl + H-MF1400	Mezcla física	48	69	250	5.1	1
CuZnAl + $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mezcla física	61	67	250	5.1	2
CuFeZr + HZSM-5	Mezcla física	28	65	260	3.0	5 (H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> )
CuZnAl/ H-MF1400	Coprecipitación impregnación	17	38	250	5.1	1
CuZnAl/ H-MF1400	Impregnación	10	61	250	5.1	1
CuZnAl/ H-MF1400	Coprecipitación con oxalato	45	66	250	5.1	1
CuZnAl/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Coprecipitación	66	49	250	5.0	2
CuZn/ HZSM-5	Pulverización catódica	14	92	250	5.0	2
CuZnAl@ HZSM-5	Cápsula	30	79	250	5.0	2
Pd-SiO <sub>2</sub> @ HZSM-5	Cápsula	9	69	250	5.0	2

#### 4.1.2. Suministradores de los catalizadores

El siguiente paso a llevar a cabo consiste entonces en la realización de un estudio de los diferentes proveedores comerciales disponibles para estos catalizadores.

- Catalizadores comerciales para la síntesis de metanol

Los catalizadores comerciales se basan en una mezcla de CuO y ZnO soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La forma comercial consiste en pellets de 5 mm de diámetro y 4-5 mm de altura con una densidad de 1.1-1.4 kg L<sup>-1</sup>. Se han encontrado los siguientes proveedores recogidos en la tabla V.

Tabla V. Suministradores disponibles para catalizadores de síntesis de metanol a partir de gas de síntesis.

Catalizador	Proveedor	Producto
METS-1	Chempack	Síntesis de MeOH
MK-121	Haldor-Topsoe	Síntesis de MeOH
TIGAS	Haldor-Topsoe	Síntesis de DME
KATALCO 51	Johnson-Matthey	Síntesis de MeOH
Megamax 800	Clariant	Síntesis de MeOH
SMC-601	SunCat	Síntesis de MeOH

Se dispone de muestras del catalizador METS-1 de Chempack con las que se realizarán los experimentos, el resto de los proveedores no suministran muestras con fines de investigación. La composición aproximada de este catalizador CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es 55/21-25/8-10 (% en peso).

- Catalizadores comerciales para la síntesis de dimetil éter

Los catalizadores comerciales para la síntesis de dimetil éter a partir de metanol se basan en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La forma de los catalizadores puede ser muy diversa (pellets, anillos, lóbulos, etc.), ya que este catalizador es muy empleado como adsorbente o soporte para otros catalizadores. Entre otros proveedores se encuentran: BASF, Haldor-Topsoe (DME-99 ECO), Chempack, SunCat, etc. En este caso se dispone de muestras de alúmina activada de BASF y se realizarán los ensayos con ellas.

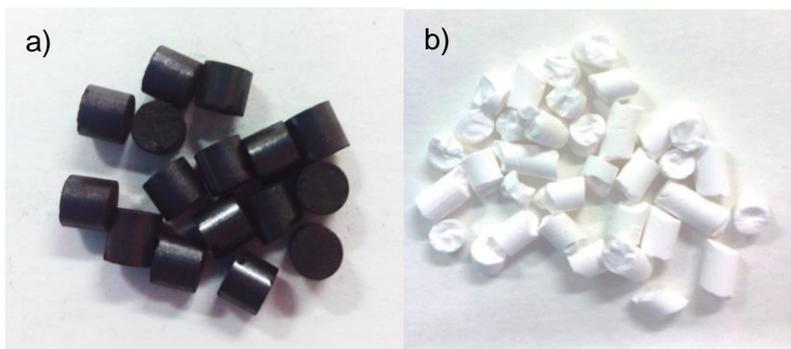


Fig. 15. a) Catalizador METS-1 para síntesis de metanol de ChemPack, b) Alúmina de BASF.

#### 4.1.3. Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los catalizadores frescos se ha realizado por fisisorción de nitrógeno mediante el proceso explicado en el capítulo 3 de Materiales y Métodos. Este análisis ha permitido la determinación de las propiedades texturales de los catalizadores (Tabla VI):

- área superficial (BET)
- volumen de poros
- tamaño medio de poro

Tabla VI. Propiedades texturales de los catalizadores frescos obtenidas por fisisorción de nitrógeno.

Suministrador	Tipo	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Vol. poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamaño poro (Å)
ChemPack	CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76.6	0.257	114
BASF	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	239	0.540	64

En la Fig. 16 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para cada uno de los materiales mencionados.

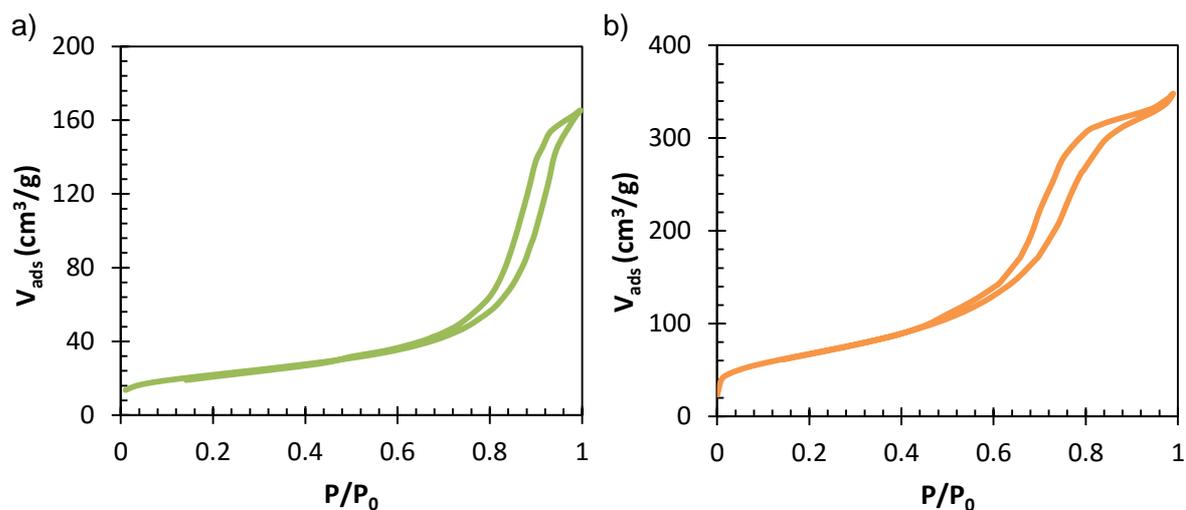


Fig. 16. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de: a) Catalizador METS-1 de ChemPack, b) Alúmina de BASF.

Las isothermas de los catalizadores presentan a valores de presión relativa superiores a 0.6 una histéresis pronunciada, lo cual resulta característico de materiales mesoporosos.

La alúmina de BASF dispone de una mayor área BET y mayor volumen de poros que el catalizador de óxidos metálicos. Respecto del catalizador de ChemPack éste presenta un tamaño de poro significativamente mayor.

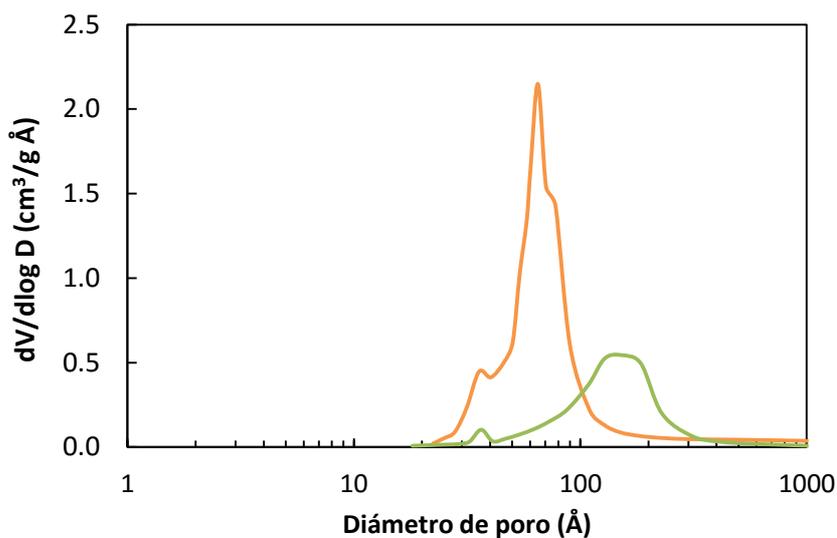


Fig. 17. Distribución de tamaño de poros de los catalizadores frescos obtenido por fisorción de nitrógeno: catalizador METS-1 (—) y alúmina (—).

## 4.2. ENSAYOS DE ESTABILIDAD

### 4.2.1. Ensayos preliminares

Se procede a la selección de la masa de catalizador adecuada para el desarrollo de la reacción. Como prueba inicial se carga el reactor de lecho fijo isotérmico con 0.5 g de una mezcla física del catalizador METS-1 de ChemPack y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  de BASF. Para ello se selecciona una formulación 1:1, de manera que el catalizador está formado por iguales cantidades de catalizador  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ambos molidos a 100-250  $\mu\text{m}$ .

Se alimenta al reactor una mezcla del 42% de CO y el 58% de  $\text{H}_2$ , con un caudal total de  $0.50 \text{ NL min}^{-1}$  ( $\text{WHSV}=60 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). Se establecen como condiciones de operación 40 bar de presión y  $250^\circ\text{C}$  como temperatura constante. La simulación del proceso mediante el programa de simulación de procesos químicos HYSYS sitúa la conversión de equilibrio en estas condiciones en un 89.6%.

La reacción transcurre un total de alrededor de 12 h, con objeto de alcanzar una actividad estable por parte del catalizador que se refleje en un valor de conversión estable. La Fig. 18 muestra el resultado obtenido en este caso.

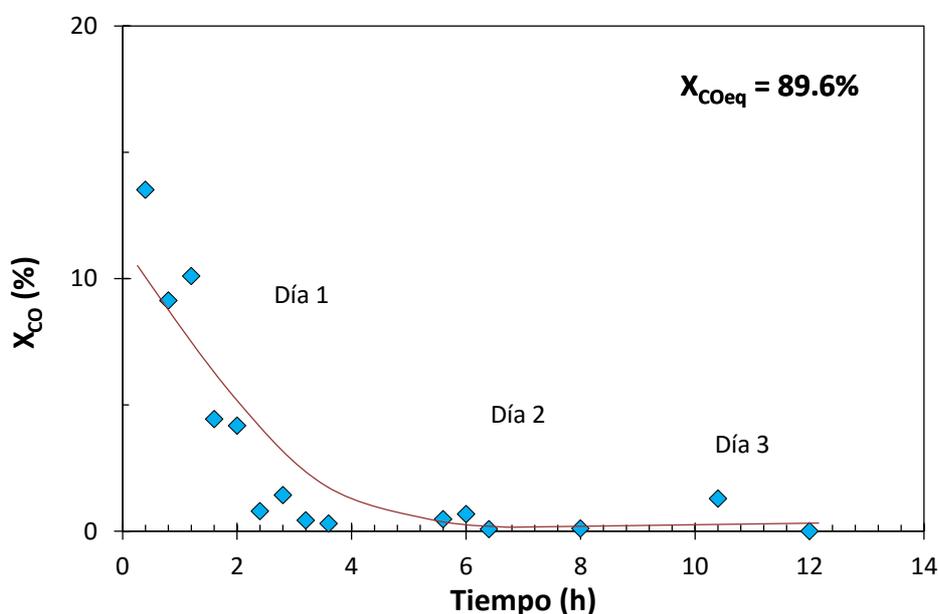


Fig. 18. Evolución de la conversión con el tiempo para  $\text{WHSV}=60 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , 40 bar y  $250^\circ\text{C}$ .

Como puede ser observado, la conversión cae a cero en apenas 7 horas, por una posible desactivación del catalizador. Los resultados obtenidos permiten concluir que el tiempo espacial utilizado es demasiado bajo y se debe aumentar, por tanto, la carga de catalizador para este mismo flujo total.

Se repite el ensayo en las mismas condiciones con una carga de catalizador compuesta por 2 g de catalizador METS-1 de ChemPack ( $\text{CuO}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y 2 g de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de BASF, ambos molidos y tamizados a  $100\text{-}250\ \mu\text{m}$ . De esta manera la velocidad espacial utilizada se corresponde con  $7.5\ \text{Nm}^3\ \text{kg}^{-1}\ \text{h}^{-1}$ , ocho veces menor que en el caso anterior. La alimentación utilizada se corresponde con un 40% de CO y 60% de  $\text{H}_2$ .

Los resultados obtenidos permiten confirmar que la cantidad de catalizador empleada en el ensayo anterior no era suficiente, puesto que en esta ocasión ya se obtienen valores de conversión significativos (Fig. 19). Además, se puede observar que el proceso de envejecimiento del catalizador es mayor durante las primeras 10 horas, momento a partir del cual la conversión alcanza un valor prácticamente constante. Este valor de conversión final se corresponde con un 11.6% de conversión de reactivo, valor muy alejado del correspondiente al equilibrio de reacción, situado en un 89.6%.

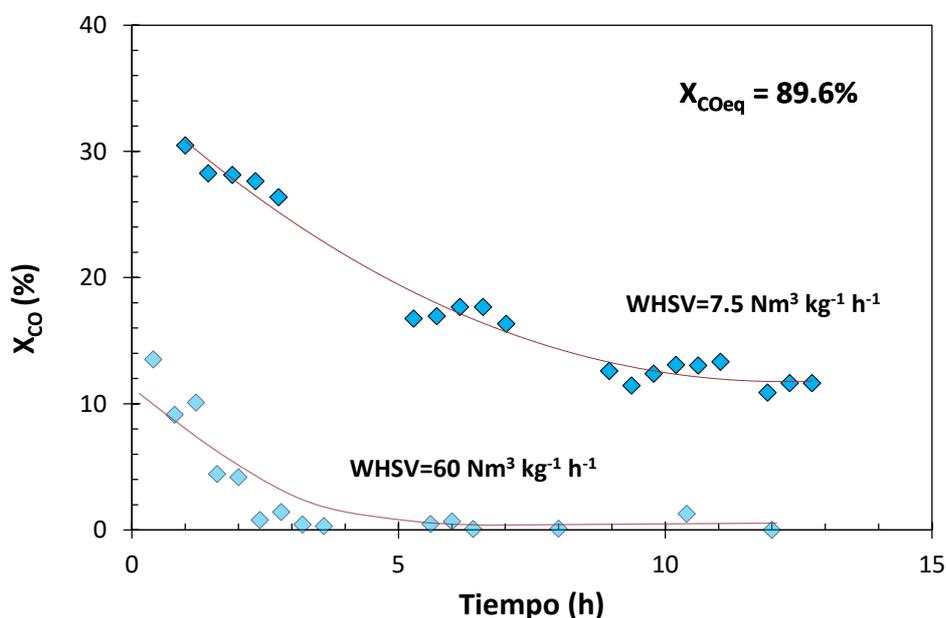


Fig. 19. Evolución de la conversión con el tiempo para  $\text{WHSV}=7.5\ \text{Nm}^3\ \text{kg}^{-1}\ \text{h}^{-1}$ , 40 bar y  $250^\circ\text{C}$  en comparación con el mismo ensayo anterior a  $\text{WHSV}=60\ \text{Nm}^3\ \text{kg}^{-1}\ \text{h}^{-1}$  (zona clara).

Con respecto a la selectividad, se procede a la comparación de los valores obtenidos tras el envejecimiento del catalizador, cuando éste ya presenta un comportamiento estable, con los valores de equilibrio simulados a partir de HYSYS (Fig. 20). Tal y como puede ser comprobado, el valor de selectividad obtenido de manera experimental, del 66.9%, se corresponde prácticamente con el valor correspondiente a las condiciones de equilibrio, del 66.6%. Para el caso del CO<sub>2</sub> ocurre lo mismo, con un valor experimental del 32.8% y un valor de equilibrio del 30.3%. En ambos casos, el resultado obtenido es ligeramente superior al de equilibrio, si bien se debe tener en cuenta que la diferencia puede estar debida a que las trazas de metanol detectadas apenas son cuantificables, mientras que el equilibrio prevé una selectividad del 3.1% a metanol.

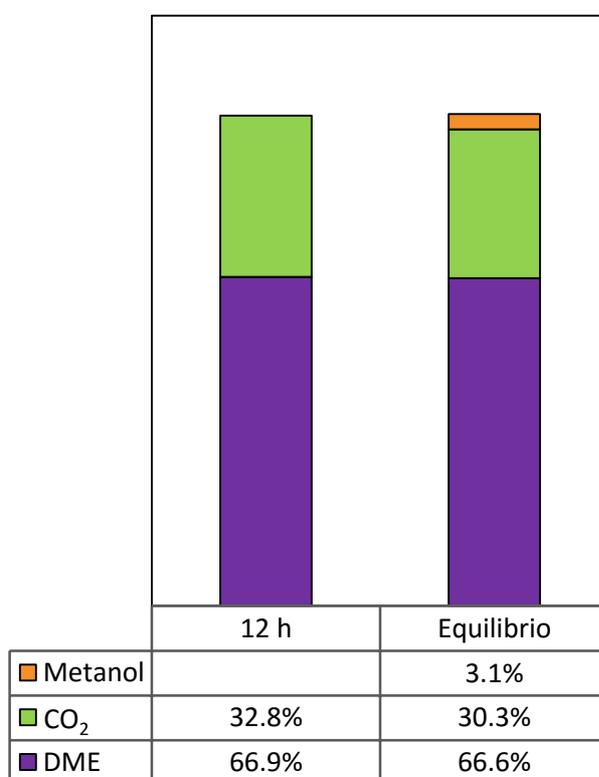


Fig. 20. Selectividad a los diferentes productos tras 12 h de reacción (Condiciones: 250°C, 40 bar y WHSV=7.5 Nm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>).

Como ya ha sido mencionado, los resultados obtenidos muestran una conversión de reactivo final, ya estable, de 11.6%, muy inferior si se compara con el valor de la conversión de equilibrio, situada en 89.6%. Con objeto de acercarnos aún más a la conversión de equilibrio estimada, se decide la realización de los siguientes ensayos con una velocidad espacial ligeramente inferior, de en torno a 5 Nm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. La baja cantidad de metanol obtenida en el ensayo anterior indica que la reacción de síntesis de dimetil éter a partir de

metanol es mucho más rápida que la reacción previa de síntesis de metanol, de manera que todo el metanol formado se transforma rápidamente en el producto de interés. Con objeto de compensar ambas reacciones, es necesario recurrir a una reformulación del catalizador. Para ello, y con la intención de potenciar la síntesis de metanol dado que es el paso de reacción más lento, se decide aumentar la relación entre la carga de CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de ChemPack y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de BASF. La velocidad espacial se modifica entonces mediante el aumento de la carga de catalizador de CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta 4 g, mientras que la carga de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mantiene en 2 g como en el ensayo anterior. Por tanto, se establece una relación de masa 2:1 entre la función metálica y la función ácida. De esta manera, se alcanza un nivel de sinergismo mayor entre ambos catalizadores (Aguayo *et al.*, 2007).

#### 4.2.2. Influencia de la temperatura

La estabilidad del catalizador para la reacción de síntesis directa de dimetil éter se ha estudiado en un reactor de lecho fijo isotérmico con la carga de catalizador decidida tras los ensayos previos mostrados en el apartado anterior: 4 g de CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ChemPack) y 2 g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BASF), ambos molidos a 100-250  $\mu$ m. Se realizó el pretratamiento previo del catalizador indicado. La alimentación al reactor ha consistido en una mezcla del 47% de CO y 53% H<sub>2</sub> a 30 bar de presión con un flujo total de 0.43 NL min<sup>-1</sup>.

En la Fig. 21, se muestra la evolución de la conversión de CO en función del tiempo para la reacción a 250°C. Se observa como durante las dos primeras horas la conversión baja, para luego estabilizarse hasta las 10 h de reacción, cuando se produce una caída brusca en la conversión desde el 52% a 28%. La conversión de equilibrio correspondiente a la reacción en estas condiciones se corresponde con un valor de 88.8%, muy alejado del resultado experimental obtenido. Esto confirma que la estabilidad del catalizador puede ser estudiada adecuadamente, ya que permite asegurar que toda la masa de catalizador introducida en el reactor se encuentra activa. Si la conversión experimental obtenida fuese similar a la predicha para el equilibrio, implicaría que la cantidad de catalizador utilizada en el experimento resulta excesiva para el flujo de alimentación utilizado y parte del catalizador no estaría actuando. Esto se vería reflejado en un valor de conversión constante durante toda la reacción, independientemente del tiempo, dado que según se desactivase parte del catalizador, empezaría a funcionar la parte de catalizador que se encontraba en exceso.

Tras la caída observada en la conversión, se decide aumentar la temperatura de operación a 270°C con objeto de solventar tal efecto. Como puede ser observado en la Fig. 21, el efecto de un aumento de la temperatura es muy rápido, y permite una recuperación en la conversión hasta una situación similar al principio de la reacción (55%).

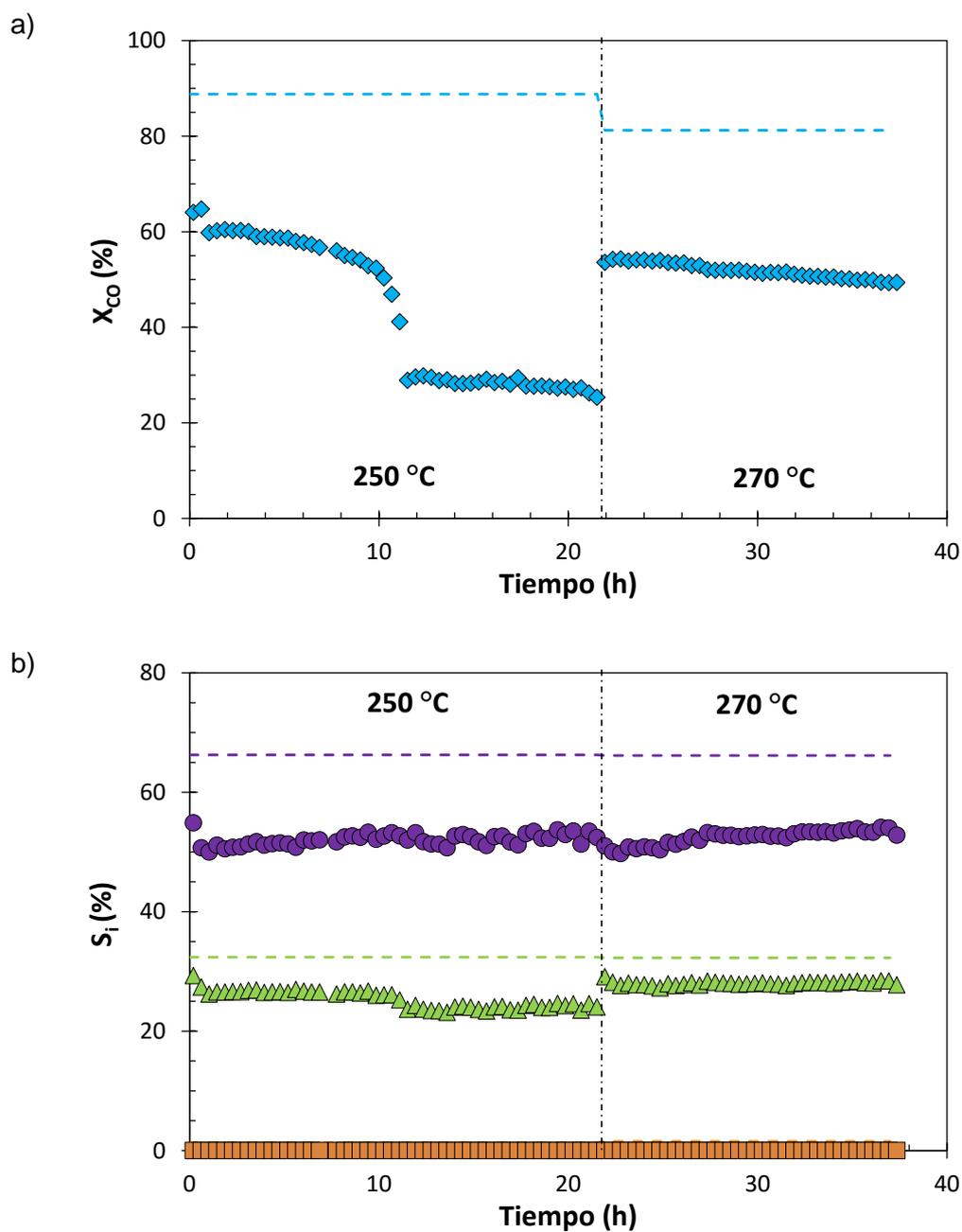


Fig. 21. Curva de estabilidad ( $WHSV=4.26 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , 30 bar y 250-270°C): a) conversión de CO y b) selectividades (●) DME, (▲) CO<sub>2</sub> y (■) metanol. Las líneas discontinuas (---) indican los valores de equilibrio en cada caso.

Los resultados experimentales sugieren que el descenso de actividad está relacionado con la adsorción de agua sobre los centros activos de la alúmina. El ascenso de la temperatura provocaría su desorción, al menos en parte, dado que la adsorción de agua en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es un fenómeno reversible. El descenso en la conversión observado a 250°C se debe posiblemente a la adsorción del agua generada como producto en la condensación de

---

metanol a dimetil éter sobre los centros activos de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Cuando se produce la saturación de la misma, el bloqueo parcial de los centros ácidos provoca la rápida caída observada en la conversión de CO. Se atribuye, por tanto, el efecto negativo observado a la presencia de agua en el medio de reacción.

Durante la reacción, tiene lugar una competencia entre las reacciones de equilibrio en que participa el agua: síntesis de DME, equilibrio de adsorción-desorción en la alúmina y reacción de desplazamiento de gas de agua. A bajas temperaturas, la constante de adsorción es alta por lo que el agua producto de la síntesis de DME no se desorbe tanto en la última etapa del mecanismo de reacción y hace que la fracción de centros activos libres y disponibles para que reaccione el metanol sean menores. El agua que sí consigue desorberse, una vez en fase gas, reacciona en el otro catalizador según la reacción de desplazamiento de gas de agua para dar  $\text{CO}_2$ . A alta temperatura, sin embargo, la constante de adsorción disminuye, lo cual implica que se desorbe mayor cantidad de agua. Esto tiene dos consecuencias principales: se forma más  $\text{CO}_2$  por la reacción de desplazamiento de gas de agua, reflejándose en un mayor rendimiento a  $\text{CO}_2$  aunque la selectividad sea igual, y, por otro lado, la fracción de centros activos libres aumenta. Esto hace que aumente la velocidad de reacción de metanol a DME, lo cual arrastra por el equilibrio la reacción de CO a metanol.

Como puede apreciarse, la ruptura en la curva tarda varias horas en observarse. Esto es debido a que al inicio de la reacción se dispone de alúmina fresca sin agua y que se encuentra en exceso, lo cual puede asegurarse de acuerdo a las bajas concentraciones de metanol obtenidas durante la reacción. En realidad, la cantidad no desorbida de agua es poca y ésta está continuamente acumulándose; sin embargo, este exceso en cantidad de alúmina hace que tarde en acumularse la cantidad suficiente sobre ella como para que se reduzca una fracción de centro activos libres que afecte a la reacción global.

Finalmente, se lleva a cabo la reacción durante otras 20 h para descartar nuevas caídas bruscas en la conversión en estas condiciones, de manera que se determina que  $270^\circ\text{C}$  es una temperatura suficiente para minimizar este efecto. Un incremento mayor de la temperatura no es recomendable, ya que aumenta la velocidad de sinterización del catalizador de  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; el suministrador recomienda una temperatura máxima de operación a escala industrial de  $280^\circ\text{C}$ .

Durante el periodo estudiado a  $270^\circ\text{C}$  tiene lugar una ligera desactivación del catalizador propia del envejecimiento del mismo, reflejándose en una pequeña disminución de la conversión hasta un valor final de 49.4%. Esta desactivación es fuerte al principio, si bien luego se reduce en gran medida, alcanzando un valor prácticamente constante a partir

de las 10 h de reacción en estas condiciones. Este valor experimental se encuentra muy alejado del valor de equilibrio correspondiente a la reacción a 270°C, el cual se corresponde con 81.2%.

Las dos principales posibles causas de esta desactivación, dado que se ha descartado la influencia de agua a esta temperatura de trabajo, se corresponden con deposiciones carbonosas precursoras de coque o sinterización del material. Este coque podría formarse por degradación de los iones metoxi (procedentes del dimetil éter o metanol), generados en la interfase entre el Cu y su soporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a partir de compuestos oxigenados presentes en el medio de reacción (Ereña *et al.*, 2008; Sierra *et al.*, 2010). La deposición sobre el catalizador de la función ácida ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) tendría lugar después de que el se saturase el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  del catalizador de síntesis de metanol, por lo que su desactivación sería menos importante.

Con objeto de evaluar cuál de estas causas se corresponde se lleva a cabo un análisis termogravimétrico. Los resultados del análisis, Fig. 22, muestran, tras una desorción de la humedad del catalizador a temperaturas bajas, la presencia de depósitos carbonosos que se descomponen entre 220-325°C y 325-475°C. La pérdida de masa asociada a los mismos se sitúa en un 1.7%, lo cual es coherente con la baja desactivación observada durante los ensayos de reacción.

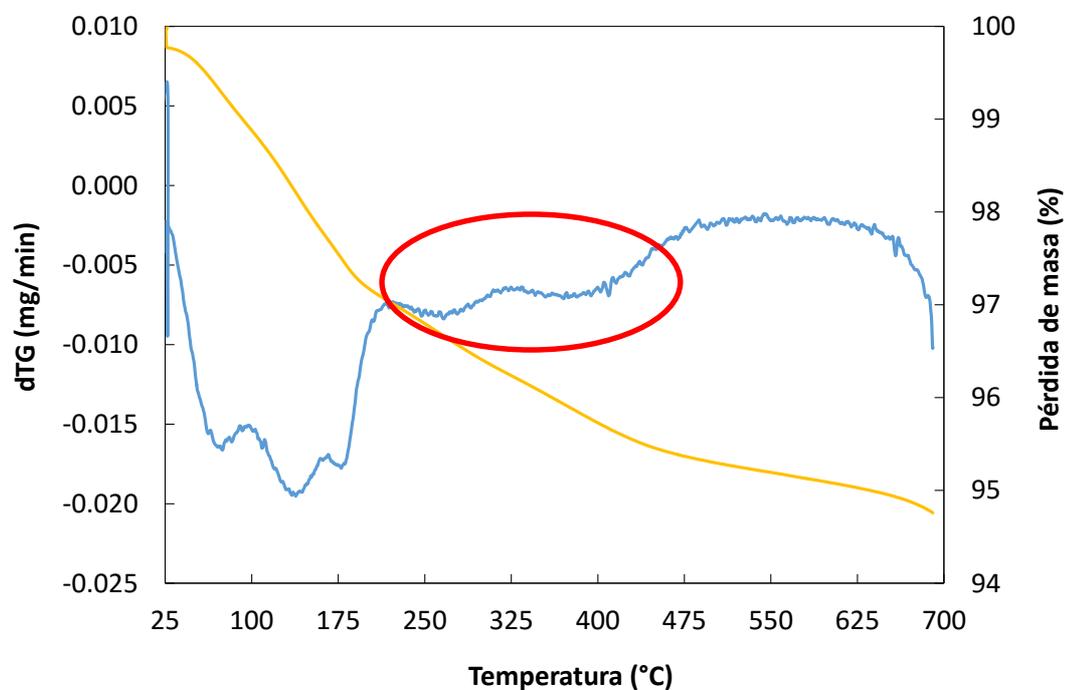


Fig. 22. Análisis termogravimétrico del catalizador  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizado durante la reacción: dTG (—) y pérdida de masa (—).

---

Con respecto a las selectividades, destaca el hecho de que la selectividad al producto deseado, DME, se mantiene constante en torno al 52% independientemente de la temperatura y el tiempo de reacción empleados. Los datos correspondientes a condiciones de equilibrio de reacción también predicen que la temperatura no afecta a las selectividades a los distintos productos, la cual se sitúa para el dimetil éter en un 66.2%.

Considerando la selectividad a metanol, durante el ensayo experimental sólo se detectan trazas apenas cuantificables, lo cual coincide con el valor predicho esperado correspondiente únicamente con un 1.4%. Éste se trata del mismo comportamiento observado en los ensayos preliminares y confirma que la reacción de transformación de metanol a DME es muy rápida, de manera que éste se consume apenas se forma.

Este comportamiento también se confirma para el caso del CO<sub>2</sub>. En la Fig. 21 puede ser observado que los valores de selectividad son prácticamente constantes, con una variación mínima reflejada en una ligera caída producida desde un 26.5% a 24%, cuando la reacción transcurre a 250°C y cae la conversión, si bien este valor se recupera cuando se eleva la temperatura a 270°C hasta un 28%. Al igual que en los casos anteriores, el equilibrio no predice efecto alguno de la temperatura sobre la selectividad a CO<sub>2</sub>, manteniéndose en un valor constante del 32.4%.

De acuerdo a los resultados experimentales, se puede concluir que todas las selectividades son prácticamente constantes y muy cercanas a los valores de equilibrio, independientemente de la temperatura. En estas condiciones, tienen lugar de manera simultánea una reacción cinética, de síntesis de metanol, y dos reacciones de equilibrio, de síntesis de DME y desplazamiento del gas de agua. Esto se justifica en base a las bajas concentraciones de metanol y agua detectadas, prácticamente nulas, lo cual implica que ambas reacciones son rápidas y su equilibrio se encuentra desplazado hacia productos. Si estas dos últimas reacciones no alcanzasen el equilibrio, se apreciarían variaciones en la selectividad, puesto que dependería de las velocidades relativas de cada reacción.

La constante de adsorción de agua es el único parámetro afectado por la temperatura, de manera que la mayor o menor presencia de agua en el medio provoca el desplazamiento del resto de reacciones de equilibrio. Esto afecta al rendimiento global al producto, pero no necesariamente a su selectividad. La medida en que afecta la temperatura al resto de constantes de equilibrio es mínima ya que son reacciones que ya estaban fuertemente desplazadas a productos, lo cual confirma la poca variación observada en las selectividades a productos.

El ensayo de estabilidad se ha repetido en condiciones análogas (30 bar y  $4.26 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) con una carga de catalizador fresca, pero operando a  $270^\circ\text{C}$  desde su comienzo. El principal objetivo es evaluar el progreso de la actividad catalítica a dicha temperatura y corroborar si en este caso existe algún tipo de inhibición causada por el agua, por lo que se mantiene el mismo tiempo de reacción. La Fig. 23 recoge los resultados obtenidos.

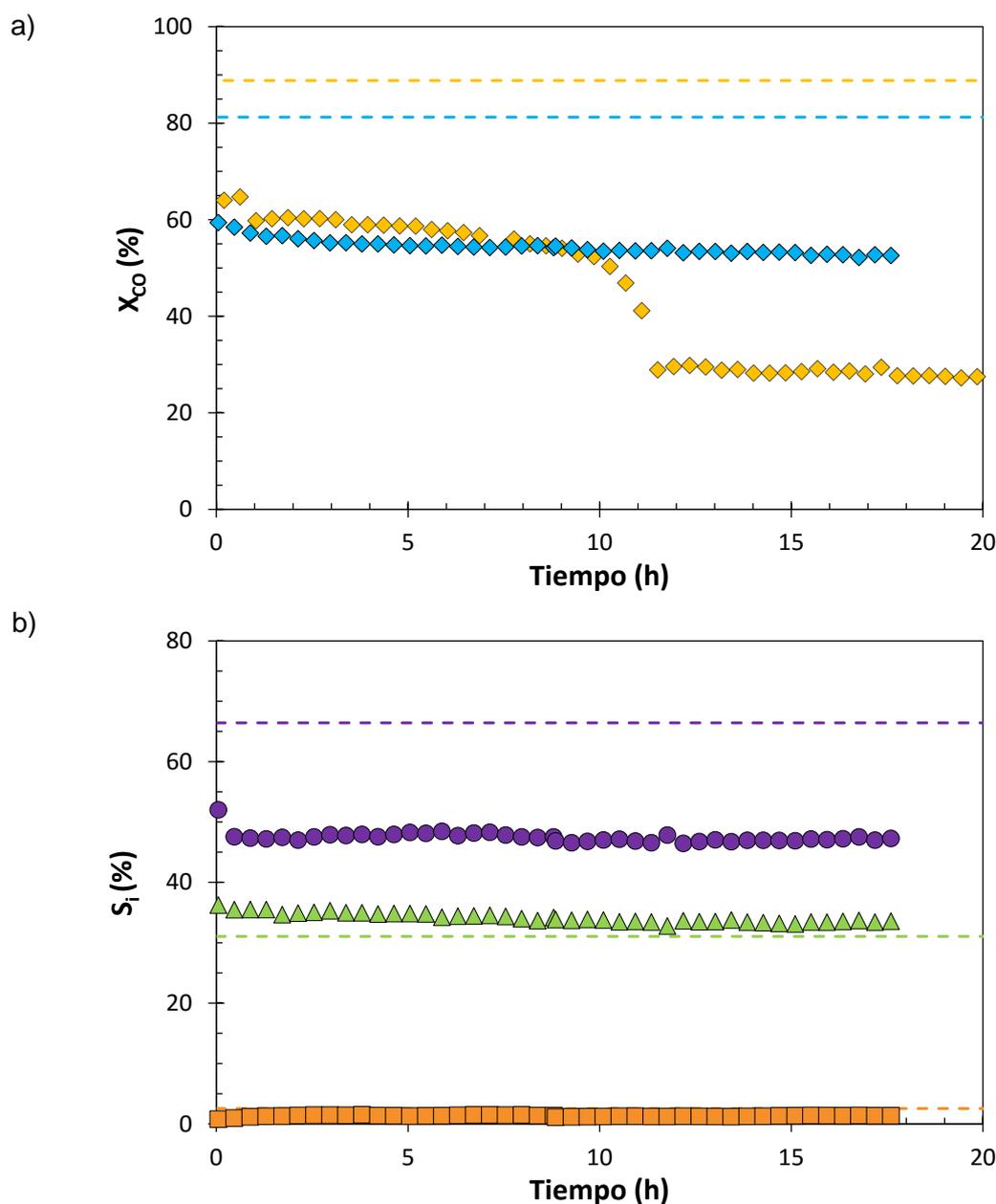


Fig. 23. Curva de estabilidad (WHSV= $4.26 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , 30 bar y  $270^\circ\text{C}$ ). a) conversión de CO a  $270^\circ\text{C}$  (♦) comparado con el mismo ensayo a  $250^\circ\text{C}$  (◆) y b) selectividades (●) DME, (▲) CO<sub>2</sub> y (■) metanol para ensayo a  $270^\circ\text{C}$ . Las líneas discontinuas (---) indican los valores de equilibrio en cada caso.

La evolución de la conversión durante el tiempo de reacción refleja una pérdida de actividad progresiva, desde un valor inicial de 60% a tiempo cero hasta un valor final de 51.2%. En esta ocasión no se observa la ruptura obtenida a tiempo 10 h cuando la reacción transcurre a 250°C, lo cual permite descartar la inhibición por presencia de agua. Este valor final de conversión de 51.2% para reacción a 270°C coincide prácticamente con el obtenido en el ensayo anterior tras el salto de temperatura, situado en un 50.3%. De igual manera, los valores de selectividad obtenidos se corresponden con los del ensayo anterior, situándose en un 48% y 33% para el DME y CO<sub>2</sub> respectivamente.

Tras las dos primeras horas de reacción, donde el catalizador pierde actividad para ambas temperaturas, las conversiones obtenidas para la reacción hasta las 9 h son similares. Estos datos son comparables entre sí ya que el agua todavía no afecta a la reacción, puesto que no ha sido capaz de afectar en gran medida a la fracción de centros activos libres debido al poco tiempo de reacción y la poca agua formada; se desagrega por tanto su efecto. La similitud entre ambos valores de conversión es debida a que al tratarse de reacciones reversibles exotérmicas, un aumento de la temperatura aumenta la velocidad de la reacción directa, por un lado, y por otro disminuye la constante de equilibrio que aumenta la velocidad de la reacción inversa. Dependiendo de las condiciones de operación ambos efectos se compensan y apenas se observa un cambio en la conversión.

El análisis de las pendientes de las curvas en la zona de situación estable permite concluir que no hay diferencias notables en la velocidad de desactivación.

### 4.3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Una vez fijadas las condiciones de operación que permiten la operación estable del catalizador, se procede a la realización de ensayos que permitan estudiar la influencia de distintas variables del proceso sobre el rendimiento de la reacción.

Para ello se evalúa en qué modo afectan a la conversión de CO obtenida, así como a la selectividad de los diferentes productos (en especial para el caso del dimetil éter, producto de interés en este proceso de estudio) las siguientes condiciones de operación:

- La temperatura
- La presión
- La velocidad espacial empleada
- La composición de la alimentación, sobre la cual se evalúa la relación entre ambos reactivos y presencia de CO<sub>2</sub> en la misma

#### 4.3.1. Efecto de la temperatura

Como se ha podido observar durante los ensayos de estabilidad, la temperatura es un factor clave que afecta directamente al rendimiento de la reacción. Se realiza entonces un estudio para determinar la influencia de la temperatura sobre la conversión de CO y selectividad a los distintos productos obtenidos durante la reacción. La reacción se ha llevado a cabo con un flujo de gas de síntesis de 0.43 NL min<sup>-1</sup> y una relación molar de 47/53 para CO/H<sub>2</sub>. La carga de catalizador se corresponde con los ya mencionados: 4 g de CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ChemPack) y 2 g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BASF), lo cual implica una velocidad espacial de 4.26 Nm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

El estudio se realiza para dos temperaturas diferentes 250°C y 270°C y a presión constante de 30 bar, tal y como ya se ha visto. Con objeto de realizar la comparación se seleccionan los valores estacionarios para cada temperatura ya mostrados en la curva de estabilidad reflejada en la Fig. 21. El análisis numérico de ambas condiciones se resume en la Fig. 24 adjunta a continuación.

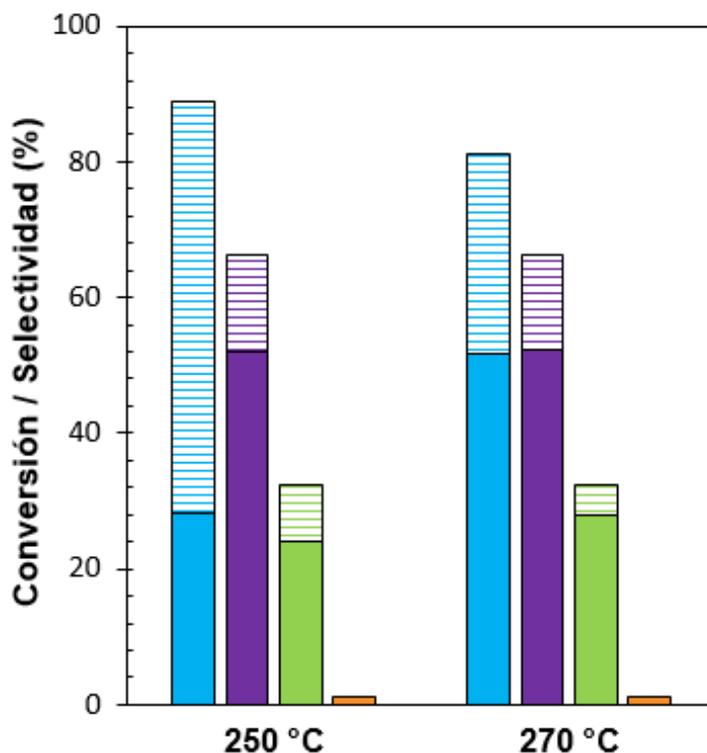


Fig. 24. Influencia de la temperatura sobre la conversión de CO (■) y selectividad a DME (■), a CO<sub>2</sub> (■) y a metanol (■) en la reacción de síntesis de DME (para 30 bar, WHSV=4.26 Nm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). Las zonas de líneas (–) indican los valores de equilibrio.

Los resultados permiten apreciar que, para un mismo tiempo de reacción, la conversión prácticamente se duplica con este aumento de temperatura (28-52%). Esta tendencia es contraria a la esperada de acuerdo a los datos de equilibrio, que predicen un descenso en el valor de la conversión del 88% al 81% cuando la temperatura se aumenta de 250°C a 270°C. Se debe tener en cuenta que en las predicciones no se tiene en consideración ningún tipo de efecto del catalizador. Como ya se había mencionado, este aumento de la temperatura permite la desorción del agua que bloquea los centros activos del catalizador y, por tanto, favorece la actividad del mismo.

Considerando la selectividad, para el caso del producto de interés (DME) los resultados experimentales muestran una tendencia constante en un valor en torno al 52%, independientemente de la temperatura de reacción utilizada. Esta tendencia es la predicha por los datos de equilibrio, que no muestran variación con la temperatura empleada para llevar a cabo la reacción, si bien estos sitúan el valor de la selectividad a DME en un valor ligeramente superior, del 66.2%.

En el caso de la selectividad a  $\text{CO}_2$ , los resultados experimentales muestran cómo ésta se ve levemente afectada por la temperatura de operación, variando su valor del 24% al 28% con el incremento de temperatura. Estos valores sin embargo son más cercanos al 32.4% predicho como valor teórico para ambas temperaturas. Este aumento en la selectividad experimental podría deberse a que se produce una mayor conversión, lo cual implica una mayor producción de agua, que reacciona con el CO presente en el medio de reacción y resulta en una mayor formación de  $\text{CO}_2$  mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua. Por último, la selectividad de equilibrio a metanol varía entre 1.4-1.6% con el aumento de temperatura, lo cual coincide con los resultados experimentales donde el metanol aparecía como trazas. Esto confirma que, en este intervalo de temperaturas, la componente ácida del catalizador es capaz de deshidratar el metanol producido de manera efectiva para formar dimetil éter. Las diferencias en el balance al carbono total entre ambas temperaturas no son significativas.

La conversión aumenta a medida que aumenta la temperatura, si bien no se ha podido determinar ningún valor máximo en el rango de temperaturas estudiado. Esto es debido a que no se ha considerado la realización del ensayo a mayores temperaturas puesto que no se recomienda la utilización de temperaturas superiores a  $280^\circ\text{C}$  para el catalizador de síntesis de metanol. A temperaturas elevadas tiene lugar un nuevo modo de desactivación del catalizador, no experimentado a las temperaturas inferiores estudiadas: su desactivación por efectos de sinterización de las partículas de cobre. La sinterización está causada por el crecimiento o aglomeración de las partículas metálicas de la fase activa (que conforman la alta dispersión del catalizador). Este rearrreglo estructural observado en la sinterización lleva a un decrecimiento en el número de sitios activos, que se detecta como una disminución del área activa en el catalizador y, por tanto, menor actividad del mismo. Este tipo de proceso supone una desactivación irreversible del catalizador de metanol y, por tanto, constituye uno de los principales factores que debe evitarse, dado que no hay posibilidad de regeneración posterior.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que, teniendo en consideración los diferentes efectos que pueden afectar a la actividad catalítica, la temperatura óptima de operación para el proceso de síntesis directa de dimetil éter se corresponde con  $270^\circ\text{C}$ .

### 4.3.2. Efecto de la presión

El efecto de la presión sobre el rendimiento de la reacción fue estudiado mediante la variación de la presión del sistema para tres valores diferentes: 10, 20 y 30 bar, para la carga de catalizador óptima determinada (4 g de CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ChemPack) y 2 g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BASF)) y una temperatura de operación óptima de 270°C. La alimentación al reactor consistió en una corriente de 0.43 NL min<sup>-1</sup> con una composición molar del 47% de CO y 53% de H<sub>2</sub>. No se realiza el ensayo a presiones superiores puesto que, además de que encarecería relativamente el proceso, resultados previos recogidos en la bibliografía indican que por encima de 40 bar la presión no tiene ningún tipo de efecto sobre la conversión o selectividad a dimetil éter.

Para la obtención de los valores de equilibrio correspondientes a este intervalo de presiones se elabora en HYSYS un Estudio (*Case Study*). En él se introduce la presión de la corriente de alimentación como variable independiente y los valores calculados en la Hoja de cálculo para la conversión así como la selectividad a cada producto se introducen como variables dependientes para el cálculo. Se itera entre unos límites de 10 bar y 30 bar, con un tamaño de paso de 0.5 bar. Con la tabla de valores obtenida se realiza la representación en Excel, incluyendo en la misma gráfica los valores experimentales observados, de manera que se pueda realizar una comparación entre valor predicho para el equilibrio y valor experimental. La Fig. 25 recoge los resultados obtenidos en cada caso.

El análisis de los datos de reacción recogidos deja en evidencia una fuerte dependencia entre la conversión y la presión. Tal y como se puede observar se produce un aumento desde un 10% a 10 bar hasta un valor de 52% a 30 bar. Ésta es una consecuencia lógica explicada por el hecho de que la síntesis de metanol es el paso limitante de la reacción global. Esta reacción está fuertemente influenciada por la presión y, como es conocido, presenta bajas conversiones de equilibrio cuando se trabaja a presiones bajas. Esta tendencia coincide con la reflejada en el resultado del Estudio evaluado con HYSYS, donde la conversión de equilibrio aumenta desde un 52% a un 81% cuando la presión se eleva de 10 a 30 bar. Se puede observar además que durante el ensayo nos hayamos bastante alejados de las condiciones predichas de equilibrio.

Con respecto a la influencia de la presión sobre la selectividad a DME, ésta presenta una variación menos acusada, entre un 42-50%, más cercano al valor de equilibrio predicho de 66.2%. En el caso del CO<sub>2</sub>, la selectividad aumenta ligeramente con la presión (22-35%) frente al 32.4% constante predicho para el equilibrio. Y el metanol por su parte presenta la tendencia contraria, decreciendo su selectividad desde un 10% a un 1%, con un valor de equilibrio de 1.5%. Esto se explica porque, a bajas presiones, la velocidad de deshidratación

de metanol a dimetil éter ya no es tan rápida y por tanto, no alcanza el equilibrio. A 10 bar, ambas reacciones, síntesis de metanol y DME, son cinéticamente relevantes porque ambas tienen velocidades de reacción del mismo orden de magnitud. Esto hace que aparezca metanol no reaccionado a la salida del reactor, y disminuya la selectividad observada a DME. Por tanto, la presión de trabajo recomendada en base a estos resultados es 30 bar.

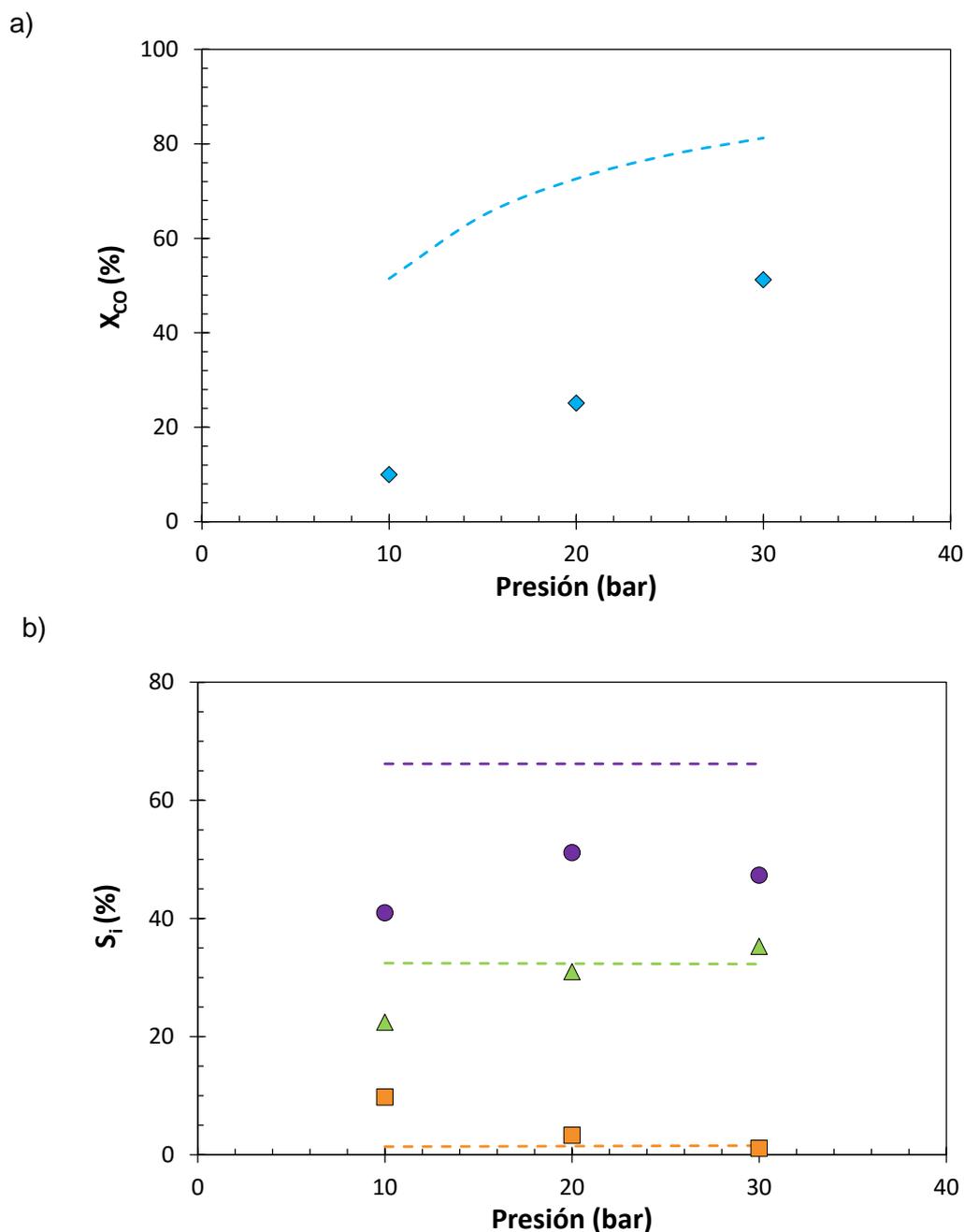


Fig. 25. Influencia de la presión de operación a 270°C y WHSV=4.26 Nm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>: a) conversión de CO, b) selectividad de (●) DME, (▲) CO<sub>2</sub> y (■) metanol. Las líneas discontinuas (---) indican los valores de equilibrio en cada caso.

### 4.3.3. Efecto de la velocidad espacial

La influencia de la velocidad espacial sobre la reacción fue estudiada mediante la reducción del flujo total de alimentación, desde los ya vistos  $0.50 \text{ NL min}^{-1}$ ,  $0.43 \text{ NL min}^{-1}$  al 75% y 50%:  $0.32$  y  $0.21 \text{ NL min}^{-1}$  ( $3.20 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  y  $2.13 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  respectivamente) para la misma carga de catalizador: 4 g de  $\text{CuO/ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ChemPack) y 2 g de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (BASF)). Se define la velocidad espacial como la relación entre el flujo volumétrico total a la entrada del reactor y la masa del lecho de catalizador, bajo condiciones normales, de manera que indica el número de volúmenes de alimentación que pueden ser tratados en el reactor por unidad de tiempo y masa de catalizador. La reacción se lleva a cabo con una alimentación formada por un 47% de CO y un 53% de  $\text{H}_2$  a una presión de operación de 30 bar y  $270^\circ\text{C}$ .

Los resultados del efecto de la velocidad espacial sobre la conversión de CO obtenida y las selectividades a los distintos productos se reflejan en la Fig. 26. Puede ser observado que la conversión decrece progresivamente a medida que aumenta la velocidad espacial, desde un valor del 68% para la menor velocidad espacial, hasta una conversión del 52% para el caso de mayor velocidad. Este se corresponde con el comportamiento esperado, puesto que mayor velocidad espacial implica menor tiempo de residencia en el interior del reactor y, por tanto, menor tiempo de reacción, lo cual se refleja en una menor conversión de los reactivos.

La selectividad a los distintos productos sí parece mantenerse constante a pesar de las modificaciones en la velocidad espacial. Presenta además unos valores bastante similares a los correspondientes a los valores de equilibrio, especialmente en el caso del metanol y el dióxido de carbono, cuyas selectividades del 1% y 28% respectivamente son próximas a los valores predichos: 1.5% y 32.3% en cada caso. Esto es coherente con los resultados anteriores, ya que el cambio en la velocidad espacial afectaría a la velocidad de reacción de todas las reacciones por igual, y por tanto, las reacciones de síntesis de DME y desplazamiento del gas de agua seguirían siendo mucho más rápidas, que la reacción de síntesis de metanol, ambas alcanzando el equilibrio.

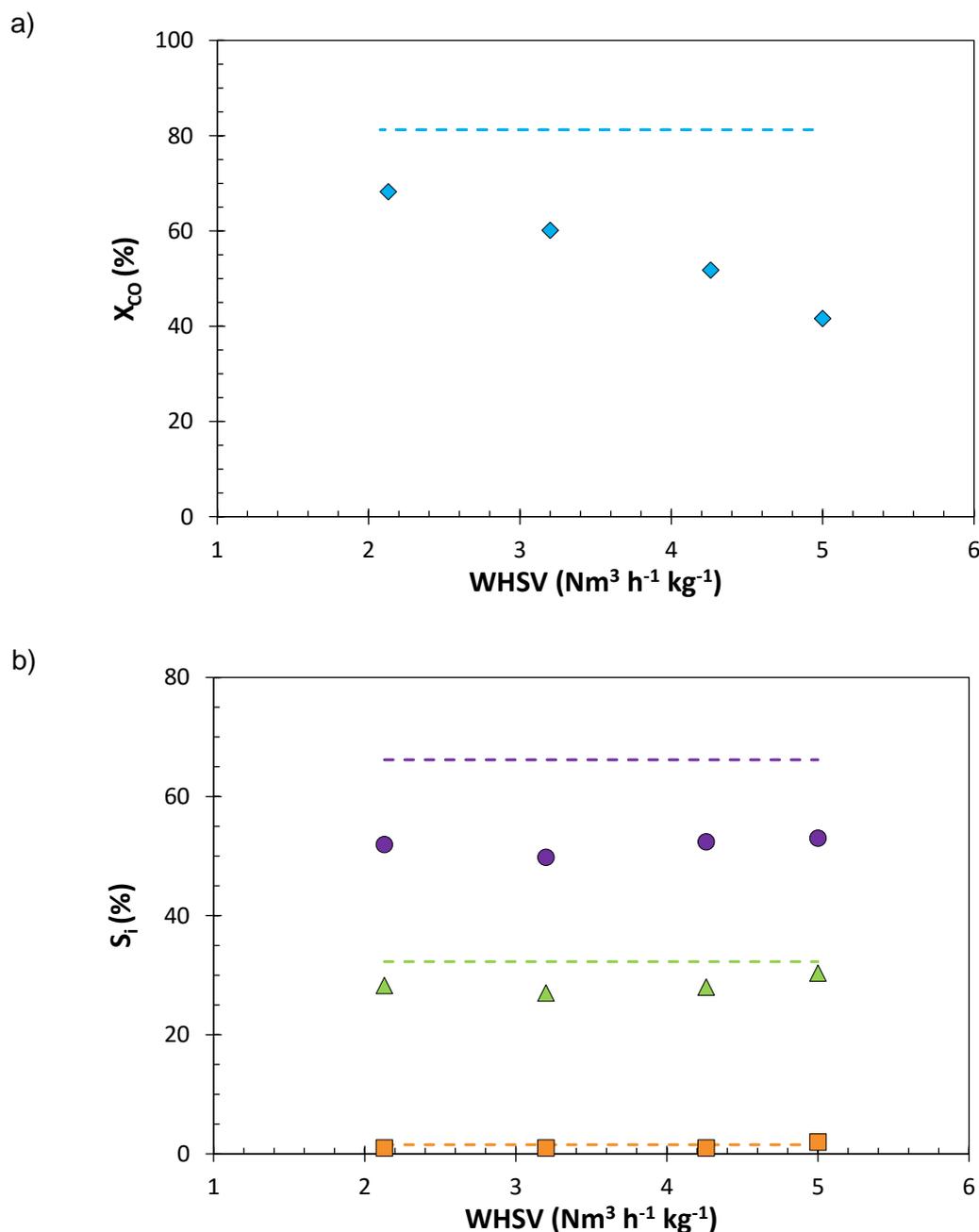


Fig. 26. Influencia de la velocidad espacial en la reacción a 270°C y 30 bar sobre: a) conversión de CO, b) selectividad de (●) DME, (▲) CO<sub>2</sub> y (■) metanol. Las líneas discontinuas (---) indican los valores de equilibrio en cada caso.

De acuerdo a la tendencia asintótica mostrada en los resultados experimentales de conversión y, dado que la selectividad no se ve afectada por la velocidad espacial, se pueden utilizar estos datos para el cambio de escala del proceso. Para ello basta con realizar un ajuste de los resultados experimentales de conversión que permita estimar la velocidad espacial a utilizar si se desea operar en un valor de conversión del 90% de la conversión de equilibrio.

El valor de conversión de equilibrio predicho para las condiciones de operación de estudio se sitúa en un 81.2%.

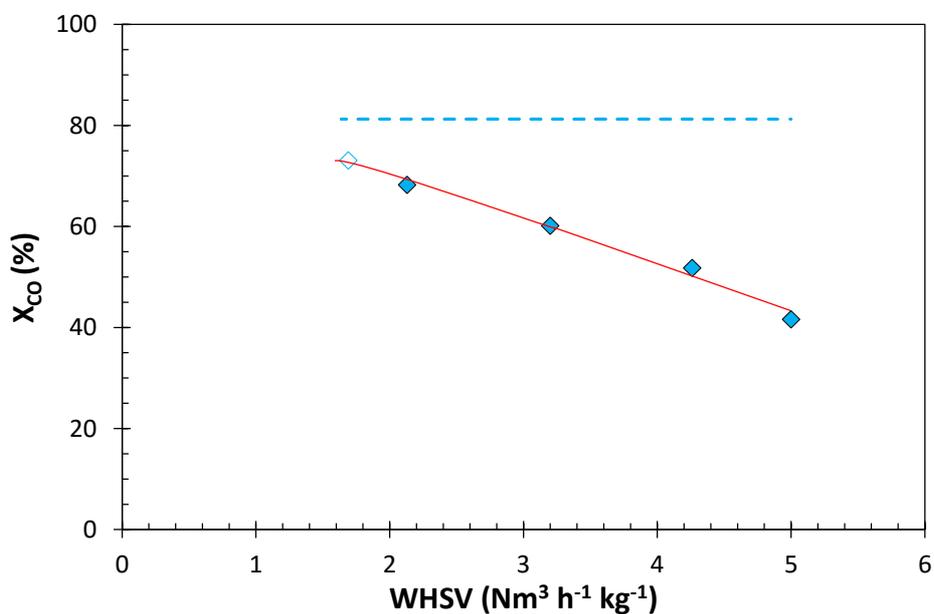


Fig. 27. Extrapolación de la velocidad espacial de reacción utilizada para cambio de escala del proceso. La línea discontinua (---) indica el valor de equilibrio correspondiente a estas condiciones.

Se realiza la extrapolación suponiendo una reacción reversible de primer orden y se puede concluir que la velocidad espacial que debe utilizarse para el escalado del proceso según este criterio se sitúa entre  $1.7 Nm^3 kg^{-1} h^{-1}$ , correspondiente con una conversión global de 73.1%.

#### 4.3.4. Efecto de la composición del gas de síntesis: relación H<sub>2</sub>:CO

Con objeto de evaluar la influencia de la composición del gas de síntesis, se estudiaron tres proporciones de H<sub>2</sub>:CO diferentes. La reacción se lleva a cabo en las condiciones ya establecidas de 30 bar, 270°C, y carga de catalizador compuesta por: 4 g de CuO/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ChemPack) y 2 g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BASF). El flujo total se mantiene en 0.50 NL min<sup>-1</sup>, modificando únicamente la fracción volumétrica introducida de cada reactivo.

Los resultados, reflejados en la Fig. 28, permiten concluir que la conversión aumenta a medida que aumenta la cantidad de hidrógeno presente en la alimentación (pasando de un 16% a un 24% cuando H<sub>2</sub>:CO sube de 0.67 a 1.5). Esto implica que, como consecuencia del incremento de la concentración de hidrógeno, la reacción de conversión de CO a metanol se ve favorecida. Este comportamiento se explica debido al desplazamiento que sufre el equilibrio de la reacción dada la presencia de H<sub>2</sub> en exceso. Para bajos contenidos de H<sub>2</sub> en la alimentación, el H<sub>2</sub> es el reactivo limitante y la producción de metanol es baja, lo cual da lugar a un menor rendimiento de DME. Por otra parte, no se consideran relaciones superiores a 1.5 ya que si se aumentase demasiado el contenido de H<sub>2</sub> en la alimentación, se desplazaría el equilibrio de la reacción de desplazamiento de gas de agua hacia reactivos, por lo que se reduciría el consumo del agua formada en la síntesis de DME. En consecuencia, se obtendrían rendimientos más bajos de DME, dado que la reacción de deshidratación de metanol también se vería desplazada hacia los reactivos. En esas condiciones se ha demostrado que se produce además un aumento en el rendimiento a hidrocarburos y parafinas ligeras por reacciones de hidrocraqueo (Ereña *et al.*, 2005).

La tendencia que se puede observar para la selectividad a DME muestra un aumento cuando se produce el primer incremento en la concentración de H<sub>2</sub> en la alimentación, debido al ya mencionado desplazamiento del equilibrio de la reacción de síntesis de metanol, si bien a partir de la relación 1:1 se mantiene constante. Este desplazamiento tiene influencia sobre el resto de reacciones de equilibrio y provoca también un aumento de la selectividad de CO<sub>2</sub>, mientras que disminuye la cantidad de metanol presente en el medio de reacción. La formación de CO<sub>2</sub> tiene lugar mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua por reacción entre CO y el H<sub>2</sub>O. Como esta agua es generada en la condensación de metanol a DME, esto implica que la selectividad a CO<sub>2</sub> se ve ligeramente incrementada al aumentar la concentración de hidrógeno. Como ya ha sido comentado, la baja selectividad a metanol indica que la reacción de formación de dimetil éter es muy rápida en comparación con la propia reacción de síntesis de metanol.

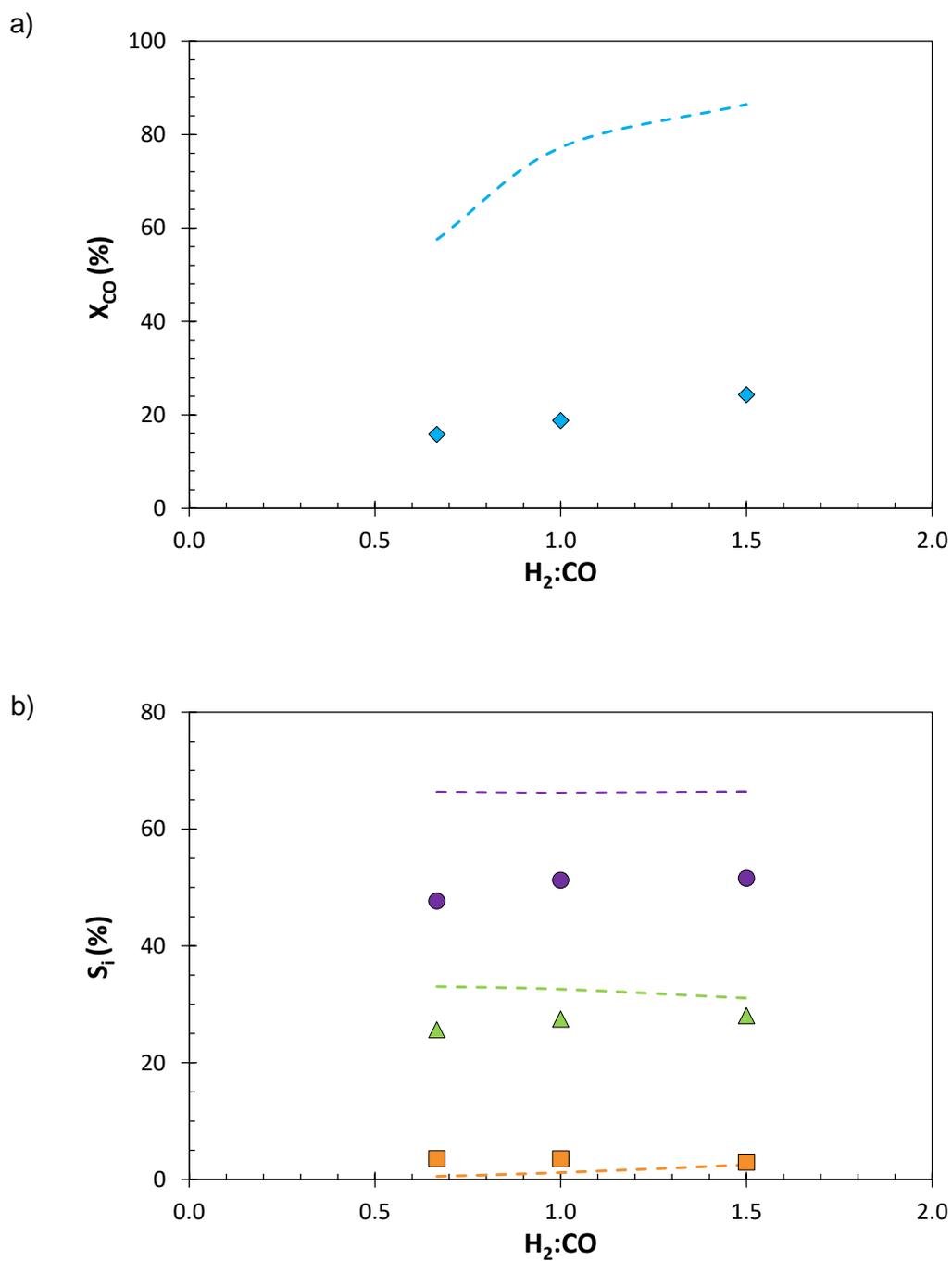


Fig. 28. Influencia de la relación molar H<sub>2</sub>:CO en la reacción de síntesis de DME a 270°C, 30 bar y WHSV=5 Nm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>: a) conversión de CO, b) selectividad de (●) DME, (▲) CO<sub>2</sub> y (■) metanol. Las líneas discontinuas (---) indican los valores de equilibrio en cada caso.

#### 4.3.5. Efecto de la presencia de CO<sub>2</sub> en la alimentación

El efecto de la presencia de CO<sub>2</sub> en la alimentación fue evaluado para la misma carga de catalizador a distintas concentraciones en el intervalo 0-14% (mol), manteniendo la relación H<sub>2</sub>:CO en un valor de 1.5 y con un flujo total de 0.50 NL min<sup>-1</sup> a 270°C. Resulta especialmente interesante para la viabilidad económica del proceso el buen comportamiento cinético del catalizador a una presión moderada de 30 bar ante la presencia de CO<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos se recogen en la Fig. 29.

Se puede observar que la presencia de CO<sub>2</sub> en la alimentación resulta en una menor conversión de CO para concentraciones de CO<sub>2</sub> mayores. Este resultado puede ser debido a que la presencia de una mayor concentración de CO<sub>2</sub>, producto de la reacción de desplazamiento del gas de agua, reduce la extensión de dicha reacción reversible, lo que implica una mayor cantidad de agua en el medio de reacción, y por tanto, una menor extensión de la reacción reversible de deshidratación del metanol. La hidrofiliidad de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con la consiguiente adsorción de agua, exige por tanto un mayor contenido de esta función en el catalizador, para que la deshidratación del metanol no esté limitada. Puede ser observado además que concentraciones de CO<sub>2</sub> bajas tienen un efecto positivo sobre la conversión. Esto se debe a que una pequeña cantidad de agua en el medio de reacción es capaz de desorber los distintos precursores de coque de los centros activos del catalizador (Stiefel *et al.*, 2011). Se debe resaltar entonces la importancia de la concentración de H<sub>2</sub>O en el medio de reacción, puesto que por un lado atenúa la velocidad de las dos etapas de reacción, pero por otro, tiene el efecto positivo de atenuar la deposición de coque, al controlar la formación de iones metoxi, intermedios activos en la formación de los primeros hidrocarburos precursores del coque (Sierra *et al.*, 2011).

Analizando la distribución de productos obtenida a la salida del reactor, se puede observar que la selectividad a DME prácticamente no se ve afectada, tal y como predecía el comportamiento en el equilibrio. Sin embargo, las selectividades a metanol y CO<sub>2</sub> sí se ven afectadas por este cambio en la alimentación, aumentando la primera y disminuyendo la segunda a medida que se incrementa el porcentaje de CO<sub>2</sub> alimentado. La disminución de la selectividad a CO<sub>2</sub> implica menor consumo de agua por la reacción de desplazamiento del gas de agua y, por tanto, reduce la extensión de la reacción de deshidratación de metanol a DME. Esta tendencia coincide, al igual que en el caso anterior, con la predicha mediante la simulación y los valores obtenidos de manera experimental resultan muy próximos a los correspondientes a la situación de equilibrio.

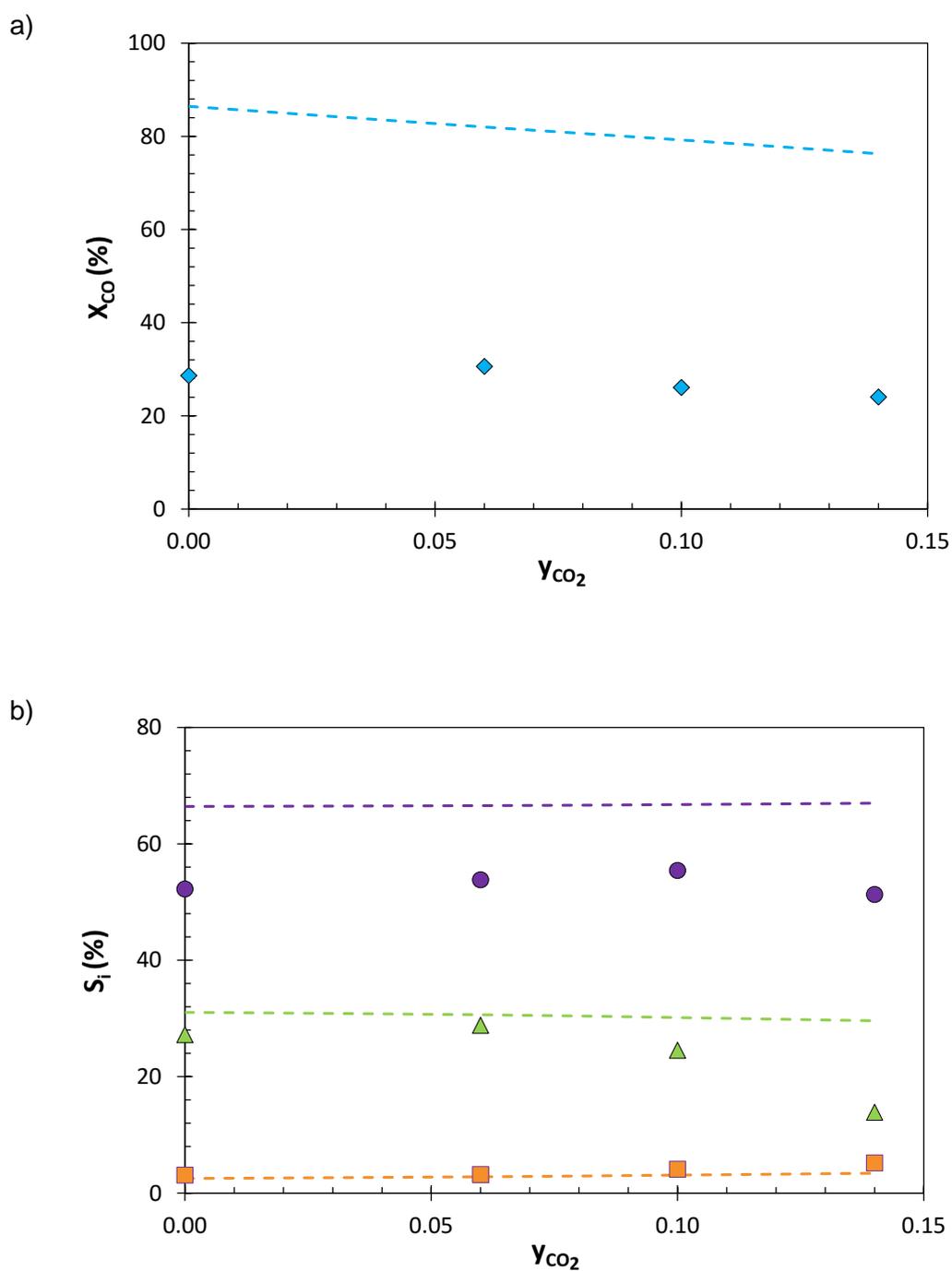


Fig. 29. Influencia de la concentración de  $CO_2$  en la reacción de síntesis de DME a  $270^\circ C$ , 30 bar y  $WHSV=5 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . a) conversión de CO, b) selectividad de (●) DME, (▲)  $CO_2$  y (■) metanol. Las líneas discontinuas (---) indican los valores de equilibrio en cada caso.

## **5. CONCLUSIONES**

---

La reacción de síntesis directa de dimetil éter a partir de gas de síntesis ha sido estudiada empleando un catalizador híbrido compuesto por una mezcla física de  $\text{CuO/ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , catalizadores más utilizados en el proceso tradicional en dos etapas. Para ello se ha utilizado un reactor de lecho fijo que opera a altas presiones de manera isoterma. Los resultados experimentales permiten confirmar la eficacia de este catalizador para la reacción de estudio, así como conocer la influencia de diferentes variables de operación sobre el rendimiento global de la misma. De manera general, estas pueden resumirse en los apartados mostrados a continuación:

- Los ensayos de estabilidad muestran una pérdida progresiva de actividad que se refleja en una menor conversión de CO. Esta pérdida es mayor durante las dos primeras horas de reacción y luego se estabiliza. A  $250^\circ\text{C}$ , esta estabilidad continua hasta las 10 h de reacción, donde se produce un descenso brusco de la conversión, estabilizándose de nuevo en el valor de conversión más bajo. Esta curva de ruptura no se observa cuando la reacción se lleva a cabo a  $270^\circ\text{C}$ , cuya estabilidad continua desde las dos primeras horas hasta el final de la reacción. Temperaturas superiores a  $270^\circ\text{C}$  pueden dar lugar a fenómenos de sinterización del cobre en la superficie del catalizador y no son, por tanto, recomendadas por el fabricante.
- La temperatura óptima recomendada para las condiciones de operación empleadas en estos ensayos se corresponde con  $270^\circ\text{C}$ , alcanzando una conversión del 52%. La utilización de esta temperatura favorece la actividad del catalizador al permitir la desorción del agua que bloquea los centros activos del catalizador para temperaturas inferiores ( $250^\circ\text{C}$ ), lo cual descende la conversión a un 28%. En ningún caso la selectividad a los diferentes productos posibles se ve afectada por el descenso de la velocidad de reacción ocasionado. Los resultados experimentales indican bajas concentraciones de metanol y de agua en el medio de reacción, lo que significa que la síntesis de DME y la reacción de desplazamiento del gas de agua alcanzan el equilibrio porque son muy rápidas, frente a la síntesis de metanol, etapa limitante.
- Un incremento de la presión aumenta la conversión de CO y la selectividad a DME, gracias al aumento en la velocidad de reacción y el desplazamiento del equilibrio de reacción. Sin embargo, al aumentar la presión también incrementa el coste del proceso, por lo que una presión de 30 bar supone un buen compromiso.

- Un defecto de  $H_2$  en la alimentación frente a la relación estequiométrica 1:1 de la reacción global a DME implica una menor conversión, mientras que un exceso mejora el valor significativamente. La relación 1.5:1 resulta ser el valor óptimo. De igual manera, la selectividad a DME aumenta con la concentración de  $H_2$  alimentado por desplazamiento de la reacción de síntesis de metanol.
- La comprobación experimental de que la incorporación de  $CO_2$  en la alimentación disminuye la conversión, se atribuye al desplazamiento del equilibrio de la reacción de desplazamiento del gas de agua, que eleva la concentración de  $H_2O$  generada como producto en el medio de reacción, la cual se adsorbe en los centros ácidos de la alúmina.
- Los estudios realizados variando la velocidad espacial permiten extrapolar la velocidad espacial necesaria para alcanzar una conversión del 90% de la conversión de equilibrio. Este valor de velocidad espacial se correspondería con aquel que debe ser utilizado para el cambio de escala del reactor, y se sitúa en un valor de  $1.7 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . La selectividad a los distintos productos no se ve afectada por esta variable de operación.

## **6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 
- AGENCIA ANDALUZA DE LA ENERGÍA. Estudio básico sobre el sector de los biocarburantes. *Consejería de Economía, Innovación y Ciencia*. 2011.
  - AGUAYO, A. T., *et al.* Kinetic Modeling of Dimethyl Ether Synthesis in a Single Step on a CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catalyst. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**(17), 5522-5530.
  - ARCOUMANIS, C., *et al.* The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. *Fuel*, 2008, **87**(7), 1014-1030.
  - AZIZI, Z., *et al.* Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2014, **82**, 150-172.
  - BHASKAR, T. y PANDEY, A. *Advances in Thermochemical Conversion of Biomass-Introduction*. En PANDEY, A., *et al.*, Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass. Boston: Elsevier, 2015, 3-30 pp. ISBN: 978-0-444-63289-0
  - BOZGA, G., *et al.* Dimethyl ether synthesis catalysts, processes and reactors. *Recent Patents on Catalysis*, 2013, **2**(1), 68-81.
  - BP p.l.c. BP Energy Outlook 2035. Londres, 2015.
  - CAI, G., *et al.* Light alkenes from syngas via dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General*, 1995, **125**(1), 29-38.
  - CANABARRO, N., *et al.* Thermochemical processes for biofuels production from biomass. *Sustainable Chemical Processes*, 2013, **1**(1), 22.
  - DAMARTZIS, T. y ZABANIOTOU, A. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15**(1), 366-378.
  - DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2004, **30**(2), 219-230.
  - DUTTA, K., *et al.* Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation. *Renewable Energy*, 2014, **69**, 114-122.
  - EISENTRAUT, A. Sustainable Production of Second-Generation Biofuels. *International Energy Agency*, 2010.

- 
- ELLIOTT, D. C., *et al.* Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process. *Bioresource Technology*, 2015, **178**(0), 147-156.
  - EREÑA, J., *et al.* Direct synthesis of dimethyl ether from (H<sub>2</sub>+CO) and (H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>) feeds. Effect of feed composition. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2005, **3**, 16.
  - EREÑA, J., *et al.* Deactivation of a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the synthesis of dimethyl ether. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, **47**(7), 2238-2247.
  - ERICSSON, K. Co-firing—A strategy for bioenergy in Poland? *Energy*, 2007, **32**(10), 1838-1847.
  - FLEISCH, T. H., *et al.* Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2012, **9**, 94-107.
  - FLEISCH, T. H. y SILLS, R. A. *Large-scale gas conversion through oxygenates: beyond GTL-FT*. En XINHE, B., y YIDE, X., *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 147. Dalian, China: Elsevier, 2004. 31-36 pp. ISBN: 978-0-444-51599-5.
  - GOOD, D. A. y FRANCISCO, J. S. Atmospheric Chemistry of Alternative Fuels and Alternative Chlorofluorocarbons. *Chemical Reviews*, 2003, **103**(12), 4999-5024.
  - HARO, P., *et al.* Technoeconomic assessment of lignocellulosic ethanol production via DME (dimethyl ether) hydrocarbonylation. *Energy*, 2012, **44**(1), 891-901.
  - HARO, P., *et al.* Bio-syngas to gasoline and olefins via DME – A comprehensive techno-economic assessment. *Applied Energy*, 2013, **108**, 54-65.
  - HAYES, C. J., *et al.* *Combustion Pathways of Biofuel Model Compounds: A Review of Recent Research and Current Challenges Pertaining to First-, Second-, and Third-Generation Biofuels*. En H.WILLIAMS, I. y H.WILLIAMS, N., *Advances in Physical Organic Chemistry*. Vol. 49. Oxford: Academic Press, 2015, 103-187 pp. ISBN: 978-0-12-802228-3.
  - HUANG, X., *et al.* Mechanistic Study of Selective Oxidation of Dimethyl Ether to Formaldehyde over Alumina-supported Molybdenum Oxide Catalyst. *Catalysis Letters*, 2006, **108**(1), 79-86.

- 
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Renewables Information. *Statistics*, 2015.
  - LIN, L., *et al.* Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Applied Energy*, 2011, **88**(4), 1020-1031.
  - LIU, Y., *et al.* Synthesis of ethanol from methanol and syngas through an indirect route containing methanol dehydrogenation, DME carbonylation, and methyl acetate hydrogenolysis. *Fuel Processing Technology*, 2013, **110**, 206-213.
  - MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresource Technology*, 2002, **83**(1), 55-63.
  - MINISTERIO DE INDUSTRIA, ENERGÍA Y TURISMO, Gobierno de España. La energía en España. Madrid, 2013.
  - MOHAMMADI, M., *et al.* Bioconversion of synthesis gas to second generation biofuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15**(9), 4255-4273.
  - NAIK, S. N., *et al.* Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**(2), 578-597.
  - NASSER, G., *et al.* Dimethyl ether to olefins over dealuminated mordenite (MOR) zeolites derived from natural minerals. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, **28**, 566-571.
  - ORDOMSKY, V. V., *et al.* The role of external acid sites of ZSM-5 in deactivation of hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalyst for direct dimethyl ether synthesis from syngas. *Applied Catalysis A: General*, 2014, **486**, 266-275.
  - RASE, H. F. *Chemical Reactor Design for Process Plants: Principles and Techniques*. 1ª ed. Vol.1, New York: John Wiley & Sons Inc, 1977. ISBN 978-0471018919
  - RIBEIRO, L. A. y. SILVA, P. P. D. Surveying techno-economic indicators of microalgae biofuel technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, **25**(0), 89-96.
  - RODRIGUE, J. P., *et al.* *The Geography of Transport Systems*. 3ª ed., New York: Routledge: Taylor & Francis, 2013. ISBN 978-1136777325.

- 
- SALKUYEH, Y. K. y ADAMS II, T. A. A new power, methanol, and DME polygeneration process using integrated chemical looping systems. *Energy Conversion and Management*, 2014, **88**, 411-425.
  - SAN, X., *et al.* New synthesis method of ethanol from dimethyl ether with a synergic effect between the zeolite catalyst and metallic catalyst. *Energy & Fuels*, 2009, **23**(5), 2843-2844.
  - SANNA, A. Advanced Biofuels from Thermochemical Processing of Sustainable Biomass in Europe. *BioEnergy Research*, 2014, **7**(1), 36-47.
  - SEMELSBERGER, T. A., *et al.* Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources*, 2006, **156**(2), 497-511.
  - SIERRA, I., *et al.* Co-feeding water to attenuate deactivation of the catalyst metallic function (CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by coke in the direct synthesis of dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **106**(1–2), 167-173.
  - SIERRA, I., *et al.* Deactivation kinetics for direct dimethyl ether synthesis on a CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, **49**(2), 481-489.
  - SIMS, R. E. H., *et al.* An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(6), 1570-1580.
  - SRIRANGAN, K., *et al.* Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources. *Applied Energy*, 2012, **100**, 172-186.
  - STIEFEL, M., *et al.* Direct synthesis of dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and operating conditions. *Fuel Processing Technology*, 2011, **92**(8), 1466-1474.
  - SUN, J., *et al.* Catalysis Chemistry of Dimethyl Ether Synthesis. *ACS Catalysis*, 2014, **4**(10), 3346-3356.
  - TAKEISHI, K. y AKAIKE, Y. Hydrogen production by dimethyl ether steam reforming over copper alumina catalysts prepared using the sol–gel method. *Applied Catalysis A: General*, 2016, **510**, 20-26.
  - THOMPSON, W. y MEYER, S. Second generation biofuels and food crops: Co-products or competitors? *Global Food Security*, 2013, **2**(2), 89-96.

- TOMEI, J. y HELLIWELL, R. Food versus fuel? Going beyond biofuels. *Land Use Policy*, 2015.
- YANG, H. y CHEN, H. *Biomass gasification for synthetic liquid fuel production*. En: SPEIGHT, J. y LUQUE, R., *Gasification for Synthetic Fuel Production*. Reino Unido: Woodhead Publishing, 2015, 241-275 pp. ISBN: 978-0-85709-802-3
- YARIPOUR, F., *et al.* Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts. *Catalysis Communications*, 2005, **6**(2), 147-152.
- ZHANG, L., *et al.* Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, 2010, **51**(5), 969-982.
- ZHAO, Q., *et al.* Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and trioxymethylene with molecular sieves as catalysts. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, **39**(12), 918-923.

**APÉNDICES**

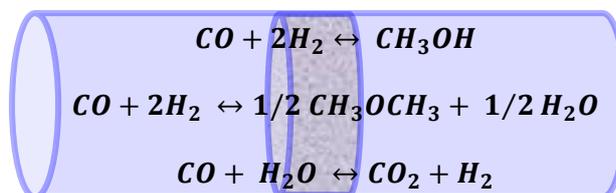
---

**APÉNDICE A: LISTA DE SÍMBOLOS**

DME	Dimetil éter
F	Flujo molar total a la salida del reactor ( $\text{mol s}^{-1}$ )
$F_i$	Flujo molar de la especie $i$ a la salida del reactor ( $\text{mol s}^{-1}$ )
$F_0$	Flujo molar total a la entrada del reactor ( $\text{mol s}^{-1}$ )
$F_{i0}$	Flujo molar de la especie $i$ a la entrada del reactor ( $\text{mol s}^{-1}$ )
GEI	Gas de efecto invernadero
GHSV	<i>Gas hourly space velocity</i> – Velocidad espacial del gas por volumen de reactor
LPG	<i>Liquefied petroleum gas</i> – Gas licuado de petróleo
$S_i$	Selectividad al producto de reacción $i$
STD	Syngas to DME process
$v_i$	Coefficiente estequiométrico de la especie $i$
WGSR	<i>Water-gas shift reaction</i> – Reacción de desplazamiento del gas de agua
WHSV	<i>Weight hourly space velocity</i> – Velocidad espacial del gas por masa de catalizador
$X_{\text{CO}}$	Conversión de reactivo CO
$y_i$	Fracción molar de producto $i$ a la salida del reactor
$y_{i0}$	Fracción molar de producto $i$ a la entrada del reactor

## APÉNDICE B: CÁLCULOS Y DEDUCCIONES

Las tres reacciones implicadas en el proceso se corresponden con las siguientes:



### B.1. Relación entre flujos molares de entrada y salida al reactor

De acuerdo a las diferentes especies implicadas en la reacción, el flujo molar de gas a la salida se puede definir como:

$$F = F_{\text{CO}} + F_{\text{CH}_3\text{OH}} + F_{\text{DME}} + F_{\text{CO}_2} + F_{\text{H}_2} + F_{\text{H}_2\text{O}} (=) \text{mol s}^{-1} \quad (7)$$

Estos dos últimos términos, pueden ser expresados en función del resto de componentes si se tiene en cuenta la estequiometría de las reacciones en las que se ven involucrados, ya que no son analizados con el cromatógrafo. De esta manera se reduce además el número de variables a emplear:

$$F_{\text{H}_2} = F_{\text{H}_{20}} - 2 \cdot F_{\text{CH}_3\text{OH}} - 4 \cdot F_{\text{DME}} + (F_{\text{CO}_2} - F_{\text{CO}_{20}}) \quad (8)$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}} = F_{\text{DME}} - (F_{\text{CO}_2} - F_{\text{CO}_{20}}) \quad (9)$$

Sustituyendo en la expresión anterior, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 F = F_{\text{CO}} + F_{\text{CH}_3\text{OH}} + F_{\text{DME}} + F_{\text{CO}_2} + F_{\text{H}_{20}} - 2 \cdot F_{\text{CH}_3\text{OH}} - 4 \cdot F_{\text{DME}} + (F_{\text{CO}_2} - F_{\text{CO}_{20}}) + F_{\text{DME}} \\
 - (F_{\text{CO}_2} - F_{\text{CO}_{20}})
 \end{aligned} \quad (10)$$

$$F = F_{\text{CO}} - F_{\text{CH}_3\text{OH}} - 2 \cdot F_{\text{DME}} + F_{\text{CO}_2} + F_{\text{H}_{2\text{in}}} \quad (11)$$

Se tiene en cuenta la definición de flujo molar de una especie en la mezcla:

$$F_i = y_i F_t \quad (12)$$

$$F = y_{\text{CO}} F - y_{\text{CH}_3\text{OH}} F - 2 \cdot y_{\text{DME}} F + y_{\text{CO}_2} F + y_{\text{H}_{20}} F_0 \quad (13)$$

Sacando factor común y reorganizando, se llega a la expresión final utilizada para la consideración del incremento de número de moles en la reacción:

$$F = (y_{CO} - y_{CH_3OH} - 2 \cdot y_{DME} + y_{CO_2}) \cdot F + y_{H_2O} F_0 \quad (14)$$

$$\frac{F}{F_0} = \frac{y_{H_2O}}{1 - (y_{CO} - y_{CH_3OH} - 2 \cdot y_{DME} + y_{CO_2})} \quad (15)$$

## B.2. Conversión y selectividades a los diferentes productos de reacción

De acuerdo con la expresión anterior, se define la conversión de reactivo:

$$X_{CO} = \frac{F_{CO_0} - F_{CO}}{F_{CO_0}} = 1 - \frac{F_{CO}}{F_{CO_0}} = 1 - \frac{y_{CO}}{y_{CO_0}} \left( \frac{F}{F_0} \right) \quad (16)$$

y las selectividades a cada producto, con una expresión general:

$$S_i = \frac{(F_i - F_{i0})/v_i}{(F_{CO_0} - F_{CO})/v_{CO}} = \frac{\left( y_i \left( \frac{F}{F_0} \right) - y_{i0} \right) / v_i}{(y_{CO_0} \cdot X_{CO}) / v_{CO}} \quad (17)$$

Aplicado de manera particular a cada caso:

$$S_{DME} = \frac{(F_{DME})/(1/2)}{(F_{CO_0} - F_{CO})/1} = \frac{2 \cdot F_{DME}}{(F_{CO_0} - F_{CO})} = \frac{2 \cdot y_{DME} \cdot F}{(y_{CO_0} \cdot X_{CO}) \cdot F_0} = \frac{2 \cdot y_{DME}}{(y_{CO_0} \cdot X_{CO})} \left( \frac{F}{F_0} \right) \quad (18)$$

$$S_{CH_3OH} = \frac{(F_{CH_3OH})/1}{(F_{CO_0} - F_{CO})/1} = \frac{F_{CH_3OH}}{(F_{CO_0} - F_{CO})} = \frac{y_{CH_3OH} \cdot F}{(y_{CO_0} \cdot X_{CO}) \cdot F_0} = \frac{y_{CH_3OH}}{(y_{CO_0} \cdot X_{CO})} \left( \frac{F}{F_0} \right) \quad (19)$$

$$S_{CO_2} = \frac{(F_{CO_2} - F_{CO_2_0})/1}{(F_{CO_0} - F_{CO})/1} = \frac{F_{CO_2} - F_{CO_2_0}}{(F_{CO_0} - F_{CO})} = \frac{y_{CO_2} \cdot F - y_{CO_2_0} \cdot F_0}{(y_{CO_0} \cdot X_{CO}) \cdot F_0} = \frac{y_{CO_2} \left( \frac{F}{F_0} \right) - y_{CO_2_0}}{(y_{CO_0} \cdot X_{CO})} \quad (20)$$

Para que el balance al carbono cierre, se debe cumplir que:

$$\sum_i S_i = 1 \quad (21)$$