

Estudio de segregación de sólidos aptos para la reacción de síntesis de dimetil éter por hidrogenación de CO₂ en lecho fluidizado asistida por adsorbente

María Edurne Val Planells, Simona Renda, Javier Lasobras, Jaime Soler, Javier Herguido, Miguel Menéndez

Afiliación: Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail 775417@unizar.es

Resumen

El éter dimetílico (DME) es un compuesto químico con un alto potencial como combustible alternativo. Enmarcado en el proceso de síntesis de DME asistido por adsorción de agua en un lecho fluidizado, se estudió la segregación entre catalizador y adsorbente.

Introducción

El DME es un compuesto orgánico (CH₃OCH₃) que representa un combustible alternativo para vehículos [1] y se puede sintetizar por hidrogenación de CO₂ según la Ec.1.



Una opción muy prometedora es llevar a cabo la síntesis de DME asistida por adsorción de agua para favorecer el desplazamiento del equilibrio químico según el principio de Le Châtelier. Aún es más interesante hacer este proceso en un reactor de lecho fluidizado con entrada y salida de uno de los sólidos. Esto permite la posibilidad de regenerar la zeolita sin dañar el catalizador, como lo propuesto por Menéndez *et al.* en una patente recién publicada [2]. Para lograrlo, es necesario que los sólidos se segreguen para asegurar la salida de solo uno de los dos. La segregación de sólidos en un lecho fluidizado es el fenómeno por el cual las partículas sólidas de diferentes tamaños o densidades tienden a separarse durante el movimiento ascendente del gas a través del lecho [3]. La situación óptima implica que sea el adsorbente el que salga del reactor, para llevar a cabo la regeneración en un reactor secundario con temperatura más alta, manteniendo el catalizador en el reactor. Tras estudios anteriores de configuración del reactor, se ha determinado que la mejor condición es que la zeolita entre al reactor desde abajo y salga de la parte de arriba del lecho.

El objetivo final de esta investigación es estudiar la modalidad con que se separan catalizador y zeolita, teniendo en cuenta la relación de sólidos que se utiliza (zeolita/catalizador) y de la velocidad de gas con la que se trabaja, para elegir la condición óptima para obtener el perfil de concentración deseado.

Experimental

Los sólidos utilizados en este trabajo son: un catalizador bifuncional para la síntesis de DME y una zeolita como adsorbente de agua. El catalizador tiene formulación de In₂O₃/ZrO₂@HZSM-5, donde @ indica aglomeración de sólidos. El adsorbente es zeolita 13X, con tamaño específico logrado mediante aglomeración, molienda y tamizado. Las propiedades físicas de los sólidos están en la Tabla 1. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de vidrio pyrex con un diámetro de 26,6 mm. Este reactor cuenta además con una placa porosa que permite soportar los sólidos y distribuye el gas de fluidización (específicamente nitrógeno). En los estudios de segregación, se investigó el efecto de la velocidad relativa (velocidad del gas entre velocidad de mínima fluidización de la mezcla, como en Ec.2) variando su valor entre 1 y 2,5. Además, se evaluó el efecto de la proporción zeolita/catalizador usando dos ratios, específicamente 1:1 y 2:1. Para expresar la segregación del lecho en una condición específica se utiliza el índice de mezcla (Ec.3).

$$U_R = U_0 / U_{mf} \quad (\text{Ec.2})$$

$$M = \frac{\int_0^{H^*} |X_j^* - X_j| dz}{\int_0^{H^*} |X_j^* - X_{j0}| dz} \quad (\text{Ec.3})$$

Cada experimento de segregación consiste en fluidizar el lecho de sólidos con la velocidad deseada y luego sacar muestras en cada centímetro del lecho para determinar cómo varía la concentración de los

mismos con la altura del lecho, según el esquema de la Figura 1 (a).

Resultados

El resultado de un típico ensayo de segregación está representado en Figura 1 (b). La figura enseña los perfiles de concentración (porcentaje másico) de los sólidos frente al altura del lecho. Estos perfiles permiten calcular el índice de mezcla según la Ec.3. Los índices de mezcla para todas las condiciones están representados en Figura 1 (c). En ambos ratios estudiados, con velocidades del gas cercanas a la mínima fluidización, el lecho no experimenta suficiente movimiento para que ocurra la segregación de los sólidos, y, por eso, se observa un elevado índice de mezcla. Sin embargo, al incrementar la velocidad relativa, se observa un aumento en la segregación (específicamente en velocidades de 1,15 a 1,5), pero al continuar aumentando la velocidad del gas, los sólidos vuelven a mezclarse.

Como se mencionó anteriormente, es crucial que los sólidos se segreguen, especialmente en la parte superior del lecho, para garantizar una salida continua de solo adsorbente. Por eso, en la Figura 1 (d) se enseña el porcentaje de catalizador que queda en la porción superior del lecho. Utilizar un ratio zeolita/catalizador de 2:1 ayuda mucho a disminuir la cantidad de catalizador que podría salir del sistema de forma no deseada. Además, juntando las Figuras 1 (c) y (d) se puede ver como la condición de $U_R=1,5$ determina una cantidad de catalizador mínima en la parte superior del lecho, pero también un índice de mezcla muy bajo, que indica una segregación elevada también en la parte inferior del lecho. Por otro lado, la condición de $U_R=1,25$ podría asegurar tener un lecho más mezclado en la parte inferior sin perder

demasiado catalizador en la parte superior. Por lo tanto, estas condiciones se identifican como las más prometedoras para trabajar con el sistema continuo.

Conclusiones

Se observó que con velocidades relativas superiores a 1 se consigue la segregación del lecho para ambas condiciones de ratio zeolita/catalizador. Al aumentar la velocidad relativa, se observó que los sólidos vuelven a mezclarse. Se seleccionaron como condiciones de trabajo más prometedoras el ratio de sólidos 2:1 y las velocidades relativas de 1,25 y 1,5 para asegurar la segregación deseada y la concentración mínima de catalizador en la sección superior del lecho.

Como trabajo futuro, se propone estudiar la segregación de la mezcla catalizador-adsorbente en un reactor con entrada y salida continua de sólido en las condiciones optimizadas en el presente trabajo.

REFERENCIAS

- [1] G. Bonura, M. Cordaro, L. Spadaro, C. Cannilla, F. Arena, and F. Frusteri, "Hybrid Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO₂ hydrogenation," Appl. Catal. B Environ.
- [2] Menéndez, M.; Herguido, J.; Soler, J.; Lasobras, J. Application EP23382685.8: Reactor System for Sorption-Enhanced Catalytic Reactions with Continuous Regeneration of Sorbent and Related Methods 2023.
- [3] S. Turrado, J. R. Fernández, and J. C. Abanades, "Investigation of the Segregation of Binary Mixtures with Iron-Based Particles in a Bubbling Fluidized Bed," Spanish Research Council, INCAR-CSIC, CO₂ Capture Group, Francisco Pintado Fe, n. 26, 33011 Oviedo, Spain

Tabla 1.- Propiedades físicas de los sólidos

| | Umf (cm/min) | Densidad (p) (g/cm ³) | Rango tamaño (μm) |
|--------------|--------------|-----------------------------------|-------------------|
| Catalizador | 166 | 1,4 | 150-200 |
| Zeolita 13-X | 62 | 0,91 | 75-150 |

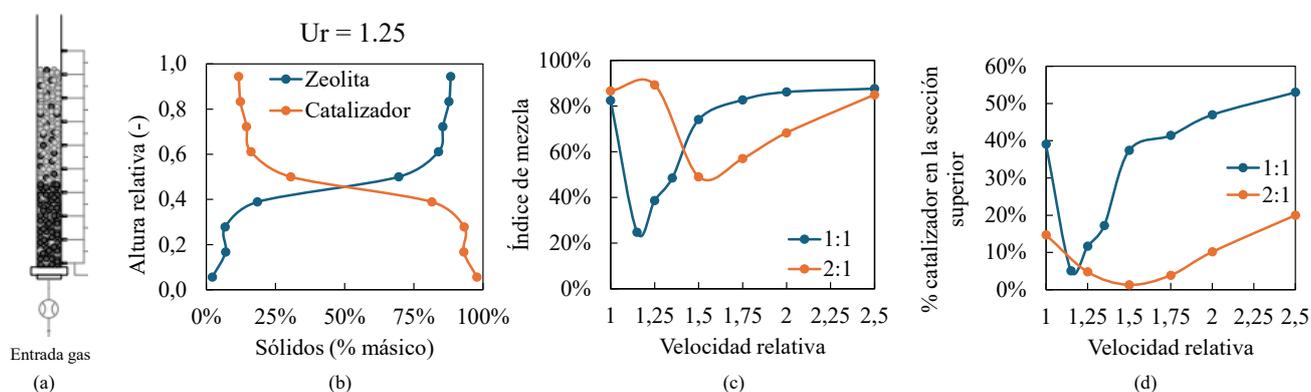


Figura 1.- (a) Esquema del sistema, (b) Ejemplo segregación, (c) Índice de mezcla, (d) % catalizador en la parte superior del lecho