

Caracterización de catalizadores multifuncionales basados en Cu/Zn/Zr (CZZ) para la producción de dimetil éter (DME) en reactor de lecho fluidizado

Alejandro J. Calavia, Javier Lasobras, Jaime Soler, Javier Herguido, Miguel Menéndez

Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
e-mail: gtmiguel@unizar.es

Resumen

Debido a la gran problemática ambiental actual es necesario desarrollar combustibles sintéticos con emisiones neutras de carbono. En este trabajo se ha realizado un estudio fluidodinámico de catalizadores multifuncionales basados en Cu/Zn/Zr para la reacción de hidrogenación de CO₂ a DME en reactores de lecho fluidizado.

Introducción

Con el objetivo de reducir la huella de carbono surge la idea de reciclar el CO₂ producido en diversos procesos industriales y usarlo como materia prima para la elaboración de combustibles sintéticos (*e-fuels*) más sostenibles y como alternativa a los combustibles fósiles. En particular, el DME es considerado como un combustible de gran perspectiva de futuro y apto para motores de combustión interna debido a su elevado número de cetano [1]. El DME es un compuesto orgánico (C₂H₆O) incoloro, no tóxico y gas en condiciones ambientales, que se convierte en líquido a presiones moderadas. Es especialmente interesante por no tener efecto corrosivo sobre el motor y por la ausencia de azufre en su composición.

Convencionalmente, la producción de DME se ha llevado a cabo en un proceso de dos etapas en dos reactores diferentes. En la primera etapa, el gas de síntesis se hidrogena para formar metanol y en la segunda se deshidrata el mismo produciendo DME. Una alternativa es la conversión directa de CO₂ a

DME en un solo paso y con un catalizador multifuncional, superando así las limitaciones termodinámicas de la síntesis de metanol. Además, la integración de dos reactores reduce el costo de capital y operativo. Atendiendo a las mejoras que suponen este proceso, se considera un enfoque prometedor y económico para reducir emisiones de CO₂ [2].

En este trabajo se ha realizado la síntesis de dos catalizadores multifuncionales adecuados para el proceso de conversión directa de CO₂ a DME y un estudio fluidodinámico y caracterización de los mismos en un reactor de lecho fluidizado.

Experimental

Se sintetizan dos catalizadores basados en Cu/Zn/Zr (CZZ) junto a una zeolita comercial (CBV3024E, Zeolyst) con el objetivo de introducirla en el interior del catalizador durante la precipitación. Para ello se lleva a cabo la coprecipitación de los nitratos de los metales con carbonato. El catalizador resultante es CuO/ZnO/ZrO₂ con un ratio en peso 3/1/3. La proporción zeolita/catalizador es 1/1 en peso.

La síntesis consiste en la adición de manera continuada y en paralelo de una disolución 1 M de los nitratos y otra de 1 M de NaHCO₃ en el primer caso y (NH₄)₂CO₃ en el segundo, sobre una suspensión de la zeolita dispersada en una disolución de carbonato 0,2 M, que se encuentra en un baño de ultrasonidos a 80°C, con agitación mecánica

y manteniendo un pH entre 7 y 7,5. Una vez se han añadido los reactivos se envejece la suspensión resultante 30 min bajo agitación y misma temperatura. Posteriormente se lava el sólido con agua a 70°C con el objetivo de eliminar impurezas del catalizador para mejorar su actividad. Por último, se calcina y se tamiza al tamaño deseado, en este caso entre 75 y 150 μm [3].

Se ha realizado un estudio fluidodinámico para obtener la velocidad de mínima fluidización y caracterización de ambos sólidos. Para ello se hace pasar una corriente de N_2 a través de una placa porosa en el reactor y se miden la pérdida de carga y altura del lecho a distintos caudales. A partir de estos valores experimentales se calculan la velocidad de mínima fluidización (u_{mf}), porosidad (ϵ), densidad de la partícula (ρ_s) y densidad del lecho (ρ). Además, se ha medido la superficie específica BET (S_{BET}) de ambos sólidos ya que va a ser determinante de la actividad de los catalizadores.

Resultados

En la *Tabla 1* se pueden ver los resultados de velocidad de mínima fluidización y propiedades de los dos catalizadores sintetizados. En la *Figura 1* se representan los datos experimentales de la pérdida de carga del lecho con respecto a la velocidad del gas. Gráficamente, se puede hallar la velocidad de mínima fluidización del sólido con la intersección de la parte lineal con la pérdida de carga máxima.

Conclusiones

Ambos catalizadores sintetizados tienen un comportamiento similar y son aptos para reacciones con lecho fluidizado.

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.*,

vol. 140–141, pp. 16–24, 2013.

[2] R. Singh, K. Tripathi, K. K. Pant, and J. K. Parikh, "Unravelling synergetic interaction over tandem Cu-ZnO-ZrO₂/hierarchical ZSM5 catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol and DME," *Fuel*, vol. 318, p. 123641, 2021.

[3] F. Frusteri, M. Cordaro, C. Cannilla, and G. Bonura, "Multifunctionality of Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO₂-to-DME hydrogenation reaction," *Appl. Catal. B Environ.*, 162, pp. 57–65, 2015.

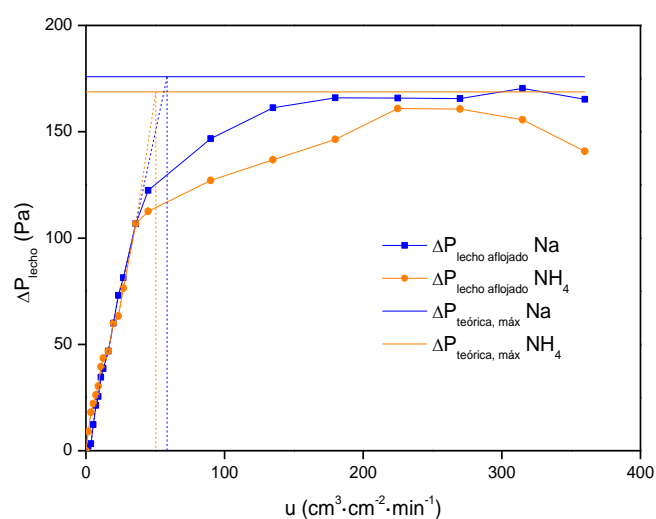


Figura 1. Representación de la velocidad mínima de fluidización para ambos catalizadores multifuncionales.

Parámetro	Catalizador Na	Catalizador NH ₄
u_{mf} (cm ³ /cm ² ·min)	58,5	50,4
ϵ (-)	0,45	0,50
ρ_s (g/cm ³)	0,81	0,82
ρ (g/cm ³)	0,45	0,41
S_{BET} (m ² /g)	285	293

Tabla 2. Resultados pruebas fluidización y caracterización de catalizadores multifuncionales basados en Cu/Zn/Zr para la producción de DME.