

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

**DESARROLLO DE CATALIZADORES ÁCIDOS DE $H_3PW_{12}O_{40}$
SOPORTADOS EN SÍLICES MESOPOROSAS COMO COMPONENTE
DE UN CATALIZADOR BIFUNCIONAL PARA PRODUCCIÓN DE
DIMETIL ÉTER.**

TESIS

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA

Ing. JUDITH RAQUEL TRUJILLO ORTIZ

DIRIGIDO POR:

Dr. RUFINO NAVA MENDOZA

Dr. Rufino Nava Mendoza

Presidente

Dr. Rufino M. Navarro Yerga

Secretario

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández

Vocal

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Suplente1

Dra. Noelia Mota Toledo

Suplente 2

Santiago de Querétaro, Querétaro, México

Diciembre 2023



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



Desarrollo de catalizadores ácidos de H₃PW₁₂O₄₀
soportados en sílices mesoporosas como componente
de un catalizador bifuncional para producción de
dimetil éter.

por

Judith Raquel Trujillo Ortiz

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Clave RI: FQMAC-227546

Dedicatoria

El presente trabajo de tesis es dedica a mi madre Judith Raquel Ortiz Rojas.

A mis hermanos que me brindaron su apoyo y su confianza.

Para crecer personalmente y profesionalmente.

Agradecimientos

Principalmente quiero agradecer al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España.

Agradezco a los doctores que me instruyeron a lo largo del proyecto, especialmente al Dr. Rufino Navarro Yerga, por confiar en mí y aceptarme como su alumna dentro de su proyecto.

A la Dra. Noelia Mota Toledo, por la paciencia, su amistad, por los buenos momentos que me hizo pasar, por estar a mi lado durante el desarrollo del proyecto y por brindarme su apoyo a lo largo de mi estadía en España.

Al Dr. Rufino Nava Mendoza, por su confianza, su amabilidad, por apoyarme en cada momento y por ser mi formador durante este proceso.

Agradezco de todo corazón a mi familia, por confiar en mí, por brindarme su apoyo incondicional, por su amor y comprensión.

RESUMEN

En este trabajo de investigación se ha estudiado el efecto de diferentes sílices mesoporosas (SBA-15, TIP y ECMS-2), como soportes de catalizadores ácidos, basados en ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$, HPW) en la síntesis directa de dimetil éter (DME) a partir de gas de síntesis (30 bar, 250 °C). Los catalizadores ácidos se prepararon con 0.15 monocapas de HPW (0.15HPW/SBA-15, TIP y ECMS-2, respectivamente) y se mezclaron físicamente con el catalizador de síntesis de metanol ($Cu/ZnO-Al_2O_3$ CZA) con una relación másica 30:1 (CZA:0.15HPW/SBA-15, TIP y ECMS-2, respectivamente) para la obtención de los catalizadores bifuncionales de síntesis de DME.

Las diferencias observadas en las propiedades texturales de las sílices mesoporosas, como soportes de la función ácida del catalizador bifuncional, conllevan modificaciones en las propiedades ácidas y en la superficie específica de cobre de los catalizadores bifuncionales que dan lugar a diferencias en la actividad catalítica de producción de DME en una sola etapa. El catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/SBA-15 presentó la menor producción de DME ($214 \mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$), mientras que la mayor producción de DME se observó para los catalizadores CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2 ($238,244 \mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$, respectivamente).

A pesar de que el catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/ECMS-2 mostró menor área superficial de Cu que el catalizador CZA, las mejores propiedades texturales de la ECMS-2 (mayor área superficial, mayor volumen de poro y la presencia de poros más grandes) promovieron la formación de una mayor densidad de sitios ácidos con fuerza débil-media (como así lo demuestra el mayor número de protones por unidad Keggin del HPW soportado en ECMS-2), los cuales permitieron realizar la deshidratación del metanol para una más efectiva producción de DME.

Palabras clave: Dimetil éter, Sílice, Heteropoliácido, Cobre, Zinc.

Abstract

In this research work we have studied the effect of different mesoporous silica (SBA-15, TIP and ECMS-2), as supports of acid catalysts, based on phosphotungstic acid ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, HPW) in the direct synthesis of dimethylether (DME) from synthesis gas (30 bar, 250 °C). Acid catalysts were prepared with 0.15 monolayers of HPW (0.15HPW/SBA-15, TIP and ECMS-2, respectively) and physically mixed with the methanol synthesis catalyst (CZA) with a 30:1 mass ratio (CZA:0.15W/SBA-15, TIP and ECMS-2, respectively) for the production of bifunctional DME synthesis catalysts.

The observed differences in the textural properties of mesoporous silicas as supports of the acid function in the bifunctional catalyst, involve modifications in the acidic properties and specific copper surface of the bifunctional catalysts that result in differences in the catalytic activity of SMD production in a single stage. The bifunctional catalyst CZA-0.15HPW/SBA-15 showed the lowest production of DME ($214 \mu\text{mol}/\text{min g}_{\text{cat}}$), while the highest production of DME was observed for catalysts CZA-0.15HPW/TIP and CZA-0.15W/ECMS-2 ($238,244 \mu\text{mol}/\text{min g}_{\text{cat}}$, respectively).

Although the bifunctional catalysts the CZA-0.15HPW/ECMS-2 showed lower surface area of Cu than the catalyst CZA, the better textural properties of ECMS-2 (greater surface area, higher pore volume and presence of larger pores) promoted the formation of a higher density of acid sites with weak-medium strength (as evidenced by the higher number of protons per Keggin unit of HPW supported in ECMS-2), which allowed methanol dehydration for more effective DME production.

Keywords: Dimethyleter, Silice, Heteropolyacid, Copper, Zinc.

Declaración de responsabilidad del estudiante

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y se dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en este documento.



JUDITH RAQUEL TRUJILLO ORTIZ

Lista de figuras

Figura 1. Suministro total de energía primaria. Datos históricos 1990-2017. [15]	15
Figura 2. Desglose de las emisiones mundiales de CO ₂ por división de transporte. [20].....	16
Figura 3. Producción y aplicaciones representativas de DME en todo el mundo. a) La primera planta de producción de DME del Japón; b) la producción de camiones pesados DME de Volvo; c) una estación DME en Shanghai, China. [24].....	18
Figura 4. Mecanismo de síntesis de la sílice mesoporosa SBA-15. [45]	24
Figura 5. Esquema ECMS-1	24
Figura 6. Isotermas de adsorción-desorción del soporte SBA-15 (A), TIP (B), ECMS-2 (C) y de los catalizadores ácidos 0.15HPW/SBA-15, 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2.	37
Figura 7. Distribución de tamaño de poro del soporte SBA-15 (A), TIP (B), ECMS-2 (C) y de los catalizadores ácidos 0.1HPW/SBA-15, 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2.	38
Figura 8. Perfiles de difracción a ángulo bajo del soporte SBA-15, y de los catalizadores ácidos 0.15 HPW/SBA-15, 0.15 HPW/TIP y 0.15 HPW/ECMS-2. (B), y a ángulo normal de los catalizadores ácidos HPW/SBA-15, 0.15 HPW/TIP y 0.15 HPW/ECMS-2, y del HPW másico (A).	41
Figura 9. Imágenes TEM de los soportes y de los catalizadores ácidos 0.15 HPW/SBA-15, 0.15 HPW/TIP y 0.15 HPW/ECMS-2.....	43
Figura 10. Espectros FT-IR de los soportes SBA-15(A), TIP(B) y ECMS-2 (C) y catalizadores 0.15 HPW/SBA-15, 0.15 HPW/TIP y 0.15 HPW/ECMS-2.	44
Figura 11. Perfiles de desorción de nitrógeno durante la desorción de amoníaco a temperatura programada de los catalizadores ácidos 0.15HPW/SBA-15, 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2, y del HPW másico.	45
Figura 12. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro del catalizador CZA (d) y de los catalizadores bifuncionales CZA-0.15HPW/SBA-15 (a), CZA-0.15HPW/TIP (b) y CZA-0.15HPW/ECMS-2 (c), en estado oxidado.	46

Figura 13. Difractogramas del catalizador CZA y de los catalizadores bifuncionales CZA-0.15HPW/SBA-15 (a), CZA-0.15HPW/TIP (b) y CZA-0.15HPW/ECMS-2 (c), en estado oxidado CuO(o) , ZnO(*) , $\text{H}_3\text{PO}_{12}\text{W}_{40}6\text{H}_2\text{O (+)}$, grafito y Al_2O_3	48
Figura 14. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores de referencia CZA y catalizadores bifuncionales en estado oxidado: CZA-0.15HPW / SBA-15 (a) CZA- 0.15HPW / TIP (b) y CZA-0.15HPW / ECMS-2 (c).....	50
Figura 15. Perfiles de desorción de nitrógeno durante la desorción de amoníaco a temperatura programada de los catalizadores bifuncionales reducidos 0.15HPW/SBA-15, 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2(c), y del CZA puro.....	52
Figura 16. Difractogramas del catalizador CZA y de los catalizadores bifuncionales CZA-0.15HPW/SBA-15 (a), CZA-0.15HPW/TIP (b) y CZA-0.15HPW/ECMS-2 (c) reducidos ($\text{Cu}^\circ (*)$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} *6\text{H}_2\text{O (+)}$, ZnO(o) y grafito reducidos.	53
Figura 17. Rendimiento de metanol y DME ($\mu\text{mol}/\text{min}/\text{g}$ catalizador) a partir de gas de síntesis sobre CZA-0.15HPW/SBA-15, CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2 reducidos.	57
Figura 18. Difractogramas del catalizador CZA y de los catalizadores bifuncionales CZA-0.15HPW/SBA-15 (a), CZA-0.15HPW/TIP (b) y CZA-0.15HPW/ECMS-2 (c) en estado usado ($\text{Cu}^\circ (o)$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} 6\text{H}_2\text{O (+)}$, ZnO(*) y grafito	60

Lista de ecuaciones

Ecuación 1.Reacción de hidrólisis	25
Ecuación 2 Reacción de grupos hidróxilos.....	26
Ecuación 3 Reacción de un grupo hidroxilo.....	26
Ecuación 4 Síntesis de metanol y deshidratación de metanol	¡Error! Marcador no definido.

Contenido

I. ANTECEDENTES	10
II. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	12
III. JUSTIFICACIÓN.....	13
IV. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	15
V. HIPÓTESIS	27
VI. OBJETIVOS.....	27
VII. METODOLOGÍA	28
VIII. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	36
IX. CONCLUSIONES	61
X. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	63

I. ANTECEDENTES

El dimetil éter (DME) se considera un combustible de transporte ultra limpio. Se ha reportado que el DME, como combustible en vehículos, ha cumplido con las estrictas regulaciones de ultra bajas emisiones establecidas en el Estado de California de los Estados Unidos y ha demostrado tener mayor eficiencia que los combustibles líquidos sintéticos, tales como diésel y metanol [1].

A escala industrial, la producción industrial de dimetil éter se lleva a cabo en dos etapas: en la primera etapa tiene lugar la hidrogenación del gas de síntesis en metanol y en la segunda etapa la deshidratación del metanol para la obtención de DME. Sin embargo, el proceso de síntesis de DME en dos etapas, establecido industrialmente, presenta baja conversión de metanol por paso, además de elevados costes de capital y operación. Estos problemas se pueden solventar mediante la síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis, ya que aumentaría el rendimiento del proceso debido al desplazamiento del equilibrio hacia la formación de metanol. La síntesis directa de DME permite aumentar el nivel de conversión por paso, hasta un 90%, lo que conlleva a un ahorro significativo en inversión de capital y costos de producción de DME. De hecho, se estima que los costos de producción de DME mediante síntesis directa disminuyen en un 20-30% en comparación con el proceso tradicional en dos pasos.

La síntesis directa de DME requiere sistemas catalíticos altamente eficientes que combinen una función de hidrogenación de CO/CO₂ para la síntesis de metanol y una función ácida para la deshidratación de metanol. De acuerdo con el mecanismo de operación en la síntesis directa de DME, la actividad la eficiencia de los catalizadores bifuncionales para la síntesis directa de DME dependen de varios factores: (i) la obtención de centros activos con alta eficiencia para la síntesis de metanol, (ii) la naturaleza, fortaleza y estabilidad de los centros ácidos (Brønsted/Lewis), (iii) el control del equilibrio entre los centros de síntesis de metanol y los centros ácidos, y (iv) la distancia entre los centros de síntesis de metanol y los centros ácidos [2].

La producción de DME a partir de gas de síntesis conlleva el uso de catalizadores bifuncionales generalmente producidos a partir de la mezcla física de dos fases, una fase activa en la producción de metanol a partir de gas de síntesis, conteniendo Cu/ZnO-Al (CZA) principalmente y una fase activa para la deshidratación de metanol (catalizador ácido), principalmente HZSM-5. La eficiencia de los catalizadores CZA-HZSM-5 sigue siendo limitada. Los principales inconvenientes están asociados a: (i) sinterización de las partículas de Cu [4] o (ii) intercambio iónico de especies $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ con los protones de la zeolita debido a la interacción perjudicial entre ambas funcionalidades [7]. Los catalizadores ácidos que son muy prometedores para evitar los inconvenientes asociados con el uso de zeolitas (HZSM-5) son los heteropoliácidos (HPAs). Estos poseen una acidez muy alta, por lo tanto, generalmente permiten una deshidratación eficiente del metanol [3], también se han utilizado en la industria ya que generan beneficios económicos en el reemplazo de catalizadores ácidos dañinos para el medio ambiente como son: H_2SO_4 y HF [4] [5]. A pesar de la considerable atención que se está prestando a los HPAs aplicados a la deshidratación de metanol para la producción de DME [14-22], aún no se ha explotado su uso en catalizadores bifuncionales combinados con catalizadores Cu-ZnO(Al) para la síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis. Los sitios ácidos de los HPAs, como se observa en los demás catalizadores bifuncionales (Cu-ZnO(Al)/ γ - Al_2O_3 [6] y Cu-ZnO(Al)/HZSM-5) [7] podría producir una desactivación parcial de ambas funcionalidades. Como se ha indicado anteriormente, se han reportado dos causas principales para la interacción perjudicial del cobre metálico con los sitios ácidos en catalizadores bifuncionales: (i) sinterización de Cu [4] o (ii) intercambio iónico de cobre y zinc con los protones de la zeolita [7].

Navarro *et al.* 2020 [8] estudiaron el efecto de la carga de heteropoliácido (ácido fosfotúngstico, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) soportado en TiO_2 en la dispersión y en las propiedades ácidas del heteropoliácido y su modificación en los catalizadores bifuncionales CZA-HPW/ TiO_2 para síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis. En este trabajo se estudió específicamente el efecto de la carga, la dispersión de los heteropoliácidos y su modificación en la hibridación con el catalizador CZA aplicado para la síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis. A pesar de la alta actividad presentada por los catalizadores

híbridos, estos mostraron una pérdida moderada en la producción de DME, que indica algún tipo de desactivación de la función de acidez en condiciones de reacción, probablemente relacionadas con el bloqueo de sitios ácidos por especies carbonatadas y/o intercambio parcial de protones por $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$.

Por tales motivos, en este proyecto de investigación se realizó el desarrollo de catalizadores ácidos soportados en espumas celulares mesoestructuradas de sílice, las cuales, al presentar alta área superficial, gran volumen de poro y diámetro de poro grande, permitieron una alta dispersión del heteropoliácido ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) en su superficie y por lo tanto se generó catalizadores más activos y con mayor estabilidad para la deshidratación de metanol. Se realizó la integración del catalizador ácido con el catalizador de Cu-ZnO (Al), a través de una mezcla mecánica muy controlada, para conformar un catalizador híbrido bifuncional, para la producción de dimetil éter en una sola etapa.

II. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El proceso industrial en la producción de dimetil éter (DME) consiste en dos etapas: la primera es la hidrogenación catalítica del gas de síntesis en metanol y la segunda es la deshidratación catalítica del metanol para producir DME. Sin embargo, este proceso en dos etapas presenta altos costos de capital y operación.

Tanto el metanol como el DME se pueden utilizar como combustibles sintéticos. Además, el DME proporciona una alta relación H/C. Por lo tanto, es más preferible y, a menudo, juega un papel alternativo al metanol [9].

La síntesis directa de DME requiere sistemas catalíticos altamente eficientes que combinen una función de hidrogenación de CO/CO_2 para la síntesis de metanol y una función ácida para la deshidratación de metanol. Hasta ahora se han explorado una gran variedad de métodos de síntesis (mezcla física, coprecipitación, integración por sonoquímica, etc.) y el uso de promotores o modificadores (MgO , ZnO , Na , Co , Fe , La , Ce , etc.) para la preparación de catalizadores bifuncionales de Cu-ZnO(Al)/HZSM-5 en la

síntesis directa de DME. El inconveniente de usar estos catalizadores se debe a la desactivación por el agua generada en la síntesis de DME—que oxida o sinteriza las partículas de Cu [2], otras de las desventajas se deben a sus fuertes interacciones entre el catalizador Cu-ZnO(Al) y la zeolita, lo cual produce la migración de Cu [10] y por último la formación de depósitos de coque [11].

Los HPA en forma pura, poseen una baja eficiencia catalítica debido a su baja área superficial, su estabilidad térmica es relativamente baja ya que la estructura Keggin se destruye a temperaturas entre 375°C–465°C dependiendo del átomo central [14]. Los intentos de superar estos inconvenientes incluyen la incorporación de HPW en soportes con una mayor área superficial para favorecer la síntesis directa de DME [12] [13].

Por tales razones, en este proyecto de tesis se estudió el efecto del diámetro y morfología de los poros de espumas celulares mesoestructuradas de sílice como materiales de soporte en la estructura y dispersión del heteropoliácido HPW soportado. Se realizó la integración del catalizador ácido con el catalizador de Cu-ZnO (Al), a través de una mezcla mecánica muy controlada, para conformar un catalizador híbrido bifuncional, para la producción de dimetiléter en una sola etapa.

III. JUSTIFICACIÓN

La creciente demanda de energías renovables y el cambio climático han impulsado intensas investigaciones académicas sobre nuevas rutas químicas para la producción de combustibles sustentables y limpios con el fin de satisfacer las demandas de la evolución industrial al resolver la crisis energética debido a las reservas limitadas de combustibles fósiles y al aumento de los contaminantes ambientales. Se puede mencionar la contaminación atmosférica, principalmente originada por la actividad antropogénica (dado por la quema de combustibles fósiles, el crecimiento del desarrollo industrial y del transporte) que contribuye a la disminución de la capacidad asimiladora y regeneradora

de la naturaleza [15]. La quema de combustibles fósiles produce grandes cantidades de gases contaminantes que ha ocasionado el calentamiento global debido a las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) principalmente y otros gases dañinos, tanto para el ser humano como para el planeta, algunos de los gases son: óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre.

Dentro de la toma de conciencia del impacto ambiental que están teniendo los combustibles fósiles, el DME está recibiendo gran atención como un combustible alternativo limpio. El DME (CH₃OCH₃) es el éter más simple y está considerado en la actualidad como uno de los sustitutos/aditivos más importantes para combustibles fósiles. Las propiedades físicas de este éter, son parecidas a las del GLP lo que facilita su manejo. Tiene un índice de cetano 55–60 por lo que es considerado como un posible sustituto del combustible diésel (cetano 50–55). Puede descomponerse fácilmente incluso si se filtra al aire, y es seguro y benigno para el medio ambiente. A nivel industrial sus principales aplicaciones son i) Blend de GLP; ii) sustituto del combustible diesel; iii) combustible en turbinas y iv) intermedio químico en la síntesis de olefinas y gasolinas [14]. La demanda global de DME se estima en unos 7 millones de toneladas métricas por año en 2015 [16].

Además, la rentabilidad de la producción de DME depende en gran medida de la materia prima; dado que el gas de síntesis (materia prima para la obtención del DME), se puede producir a partir del procesamiento de biomasa y otros recursos de desecho[16], por lo tanto, son necesarios estudios a profundidad de las tecnologías de proceso y la economía con diversas materias primas (biomasa o residuos). En otras palabras, el acoplamiento con fuentes renovables para la síntesis de DME será significativo para el aumento de la energía y las demandas sostenibles. Creemos que después de superar estos problemas, se espera que el crecimiento en el uso de DME, sea mayor año tras año. Además, se convertirá en una alternativa eficiente de producción de energía eléctrica para centrales de tamaño mediano en un futuro próximo.

IV. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

IV.1 Situación Energética Mundial

Actualmente la principal fuente de energía para satisfacer nuestras demandas energéticas son los combustibles fósiles, es decir los combustibles derivados del petróleo, carbón mineral y gas natural. Para el periodo de 1990 a 2018 los combustibles fósiles han mantenido una enorme participación del 87 % en el suministro de energía. El gas natural aumento, cuya participación es del 19% en 1990 al 39 % para 2018 [17]. En la **Figura 1** es importante señalar que el petróleo aún sigue siendo la principal fuente de energía a nivel mundial.

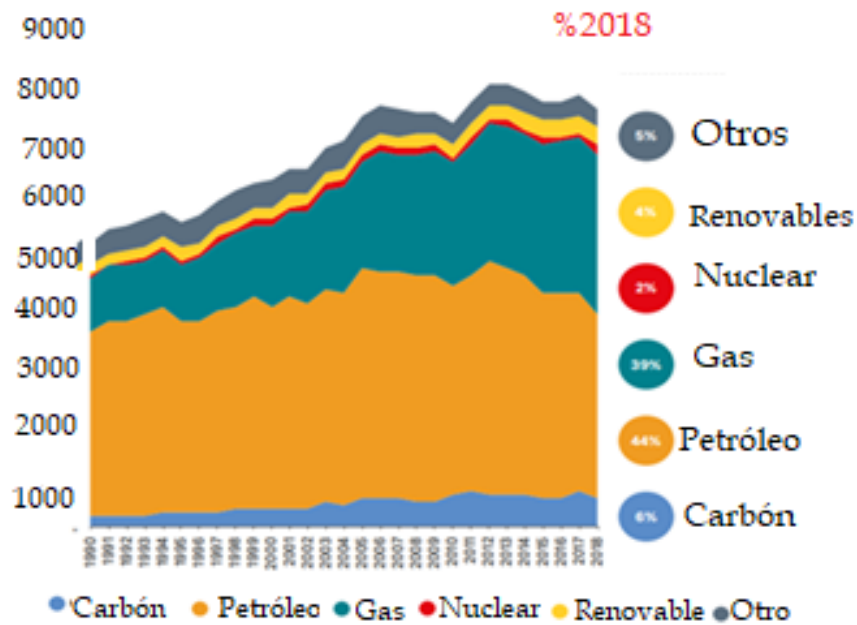


Figura 1. Suministro total de energía primaria. Datos históricos 1990-2017. [15]

Dentro de los problemas ambientales que están expuestos los ecosistemas, agudizados a partir de la mitad del siglo pasado, se puede mencionar la contaminación atmosférica, principalmente originada por la actividad antropogénica [15]. Sin embargo, el uso excesivo de los combustibles fósiles, ocasiona cambio climático, escasez de fuentes renovables y con ello la desaparición de la flora y la fauna.

Las actividades desarrolladas a partir de los sistemas y la industria del transporte posibilitan procesos que tienen como objetivo prioritario, no solo el desplazamiento físico, sino también la comunicación, y de este modo afectan a personas, animales, productos, materias primas, etc. De la misma forma, es imprescindible que existe un medio de transporte o vehículo para canalizar estos movimientos: barcos, aviones, trenes. El transporte contribuye a dañar el medio ambiente y la salud humana con la emisión de agentes contaminantes tóxicos y gases de efecto invernadero, la generación de residuos y contaminación acústica y la fragmentación del territorio [18].

El desglose de las emisiones globales de CO₂ por división de transporte puede verse en la **Figura 2**. Las cuales producen grandes cantidades de gases y por consiguiente el calentamiento global. El dióxido y el trióxido de azufre (SO₂ y SO₃ respectivamente) son óxidos presentes en la atmósfera. La principal fuente antropogénica de estos óxidos es la combustión de carburantes fósiles ricos en azufre (ej. carbón, fueloil, diésel...), lo que representa cerca de un tercio del total del SO₂ atmosférico [19].

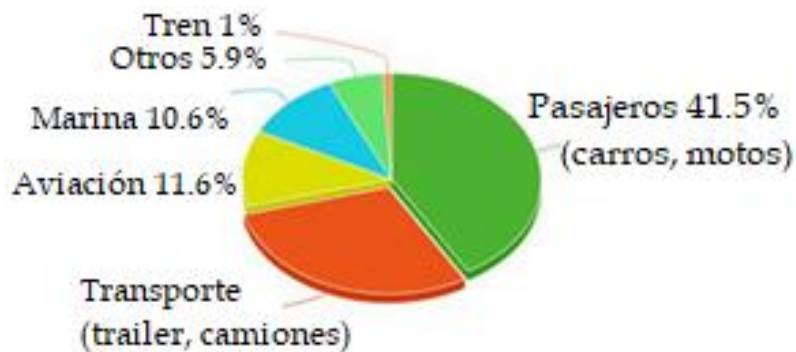


Figura 2. Desglose de las emisiones mundiales de CO₂ por división de transporte. [20]

Las emisiones de CO₂ en 2020 han sido de 407,695 megatoneladas, con lo que México está entre los países que más contaminan del ranking de países por emisiones de CO₂, formado por 184 países, en el que se ordenan los países de menos a más contaminantes (Organización Editorial Mexicana). [20] Nuestro país es líder en emisiones de CO₂ en América Latina, una posición poco envidiable que se ha ido consolidando en los últimos 20 años y, según especialistas, no ha hecho lo necesario para revertirla. Según el Atlas Global del Carbono, en nuestro país se registraron 477 megatoneladas de dióxido de carbono (MtCO₂) en 2018.

IV.2 Dimetil éter

En 1963, Akzo Nobel Corporation utilizó por primera vez DME como propulsor de aerosoles. En la década de 1970, los precios del petróleo aumentaron y se realizaron importantes esfuerzos para producir combustibles diésel más limpios y otros combustibles alternativos [21]. Desde fines de la década de 1970, una compañía petrolera global llamada Amoco comenzó a trabajar en la producción de combustibles líquidos a partir de gas de síntesis. Majunke y Mueller presentaron una patente alemana en 1984 donde señalaron combustible a base de metanol que consiste en DME [22]. Después de esta patente, se publicó otra patente de EE. UU. sobre el "método de funcionamiento de un motor diésel con un combustible que consta de >95 % de DME" en 1990. A fines de la década de 1990, Amoco colaboró conjuntamente con General Electric Co. (GE) y la Corporación de Desarrollo de Energía Eléctrica (EPDC) de Japón, el cual uso el DME como un "combustible para turbinas de gas". La producción de DME se realizó de manera eficiente en esta prueba y también mostró bajas emisiones de material particulado.

La mayoría de los estudios fundamentales se realizaron a escala de laboratorio, mientras que el desarrollo destacado para la síntesis de DME también se completó a escala industrial en los últimos años. Las plantas de producción de DME se encuentran en todo el mundo, especialmente en el área asiática. Haldor Topsoe, JFE Holdings, Air product & Chemical y Korea Gas Corporation (KOGAS) tienen plantas representativas en la conversión de gas de síntesis a DME en un solo paso. KOGAS empleó un

eficiente proceso de síntesis de DME de un solo paso a partir de gas natural, consistente en la sección del reformador CH_4 , la sección de eliminación de CO_2 , la sección de regeneración de metanol, la sección del reactor DME y la sección de purificación DME. Construye con éxito varias plantas, por ejemplo, la planta de la provincia de Sichuan y la provincia de Shanxi en China. **La Figura 3a** muestra la primera planta de producción de DME de Japón, ubicada en la planta industrial de Mitsubishi Gas Chemical en Niigata. [23]

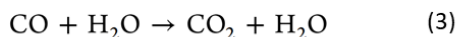
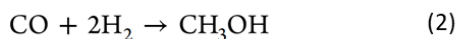
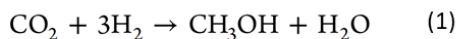
La aplicación DME industrial también está aumentando en función de la síntesis DME a gran escala. En América del Norte, Volvo comienza la producción de DME en camiones pesados o de carga (**Figura 3b**). Tras el éxito de las extensas pruebas de vehículos de flotas DME realizadas en Europa, Volvo Trucks se ha convertido en el primer fabricante en anunciar planes para comercializar camiones propulsados por DME en América del Norte. En China, las estaciones de DME son probadas por taxis en el distrito de Minhang de la ciudad de Shanghai y unas pocas líneas de autobuses locales (**Figura 3c**), según informó la Comisión Económica y de Tecnología de la Información de Shanghai.



Figura 3. Producción y aplicaciones representativas de DME en todo el mundo. a) La primera planta de producción de DME del Japón; b) la producción de camiones pesados DME de Volvo; c) una estación DME en Shanghai, China. [24]

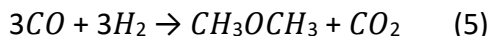
IV.2.1 Producción de Dimetil éter

La síntesis de dimetil éter a nivel industrial puede realizarse a partir de la deshidratación de metanol; En el primer paso, el metanol se produce a partir de mezclas de gas de síntesis de CO/CO₂/H₂ de acuerdo con las ecuaciones de equilibrio 1-3 (con fuerte preferencia por la vía de hidrogenación a partir de CO₂) eq.1. En un paso siguiente, el metanol se deshidrata para producir DME sobre un catalizador ácido (eq.4)



IV.2.2 Síntesis del DME en un paso a partir de gas de síntesis

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 a 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 a la ruta indirecta [47]. 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). [48] [49]. De manera global se corresponde con (eq5):



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 [50]. Esta producción directa a partir de gas de síntesis se trata, por tanto, de una tecnología más eficiente y favorable termodinámicamente [51].

La producción de DME a partir de gas de síntesis conlleva el uso de catalizadores bifuncionales generalmente producidos a partir de la mezcla física de dos fases, una fase activa en la producción de metanol a partir de gas de síntesis, conteniendo Cu/ZnO principalmente y una fase activa para la deshidratación de metanol (catalizador ácido). En este contexto catalizadores basados en mezclas físicas HPA-Cu/ZnO o incluso HPA soportados en Cu/ZnO son activos en la síntesis de DME a partir de gas de síntesis [14]. Un catalizador ácido ideal debe tener alta estabilidad, sitios ácidos necesarios, superficie hidrofóbica, bajo costo, alta actividad y selectividad para los productos deseados. Existen dos clases de catalizadores: catalizadores homogéneos, los cuáles se encuentran en la misma fase que la mezcla de la reacción; y catalizadores heterogéneos, los cuales están en una fase diferente a la de la mezcla de reacción.

Las propiedades ácidas Brønsted y/o Lewis de materiales tales como las zeolitas, los sílico-30 alúmino-fosfatos (SAPO) o la alúmina (Al_2O_3) son empleadas a nivel industrial para reacciones tales como el reformado de hidrocarburos, la isomerización de olefinas o las reacciones de deshidratación de alcoholes superiores. Los catalizadores ácidos sólidos, a saber, alúmina y zeolitas, se han utilizado principalmente para la deshidratación de metanol para formar DME de forma selectiva. Se cree que la reacción de deshidratación del metanol es catalizada por los sitios ácidos débiles a moderados, como los sitios ácidos de Lewis y Brønsted.

Un tipo de materiales con propiedades ácidas tipo Brønsted son los denominados heteropoliácidos (HPA). Permiten una deshidratación eficiente del metanol [25]. Los HPA más estudiados para la conversión de metanol a DME son los que tienen la estructura de Keggin y con mayor acidez, tales

como, $H_3PW_{12}O_{40}$ y $H_4SiW_{12}O_{40}$. Los HPA tipo Keggin consisten en cristales cúbicos de heteropolianiones con fórmula $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ [X es el heteroátomo (P^{5+} , Si^{4+})] y M es el llamado átomo de adición, típicamente (Mo^{6+} , W^{6+}) y estabilizado por protones [26] [15,16]. Se ha comportado admirablemente en una amplia variedad de reacciones catalizadas por ácido. Es importante destacar que, el agua juega un papel principal en la actividad ácida de los HPA porque determina la fuerza y accesibilidad del metanol a estos sitios ácidos y podrían ser alterados por tratamientos térmicos o por la modificación de los grupos metal-oxígeno en las estructuras locales de las unidades de Keggin [27].

Además, los HPA tienen un área de superficie limitada ($<5 \text{ m}^2/\text{g}$) y, por lo tanto, para mejorar la disponibilidad de sus protones internos, se está realizando investigación para la dispersión de HPA en soportes porosos neutros o ácidos (SiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_3 , TiO_2 , nitruro de boro, etc.) [18–22].

Los catalizadores con heteropoliácidos soportados en sólidos inorgánicos mediante la técnica de impregnación, consiguen tener un área que aumentan drásticamente y, por tanto, favorecen los procesos catalíticos en fase heterogénea. Así, se han preparado diversas series de catalizadores basados en HPA soportados en los diferentes soportes y con diferentes cargas de HPA en el soporte [14]. El uso de estos catalizadores bifuncionales a base de heteropoliácidos soportados en la síntesis del dimetil éter a partir de metanol posee la ventaja de realizarse en condiciones suaves de reacción, típicamente entre $140 - 180^\circ\text{C}$ y presión $1 - 10 \text{ bar}$, estas temperaturas de producción son inferiores a las utilizadas actualmente en estos procesos (alrededor de 250°C). Los catalizadores basados en Al_2O_3 no son activos en la producción de DME a partir de la deshidratación de metanol en temperaturas por debajo de los 180°C . Al trabajar a altas temperaturas se producen reacciones secundarias, tales como la producción de coque, que desactivan al catalizador.

Uno de los soportes más estudiados en la reacción de metanol a DME ha sido el TiO_2 y los resultados han mostrado una mayor accesibilidad del HPA soportado, que significa una mayor conversión de metanol por unidad de masa que las contrapartes no soportadas [28]. Sin embargo, se observaron diferencias notables en la deshidratación de metanol dependiendo de la carga de HPA y la interacción

de HPA con el soporte de TiO_2 porque estas interacciones cambian los enlaces oxígeno-metal en las unidades de Keggin modificando su fuerza de acidez y accesibilidad [19].

El uso de HPAs en catalizadores híbridos plantea nuevos desafíos, porque se utilizarán en condiciones de reacción diferentes ($T = 225\text{--}275\text{ }^\circ\text{C}$, $P > 30\text{ bar}$) a las utilizadas en la deshidratación de metanol ($T = 180\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$, presión atmosférica).

IV.3 Catalizadores ácidos soportados

El soporte proporciona el sitio para dispersar los componentes activos del catalizador, de aquí la importancia de tener una alta área superficial para generar catalizadores más activos. También, el soporte proporciona propiedades químicas superficiales que permiten una adecuada interacción con los componentes catalíticamente activos y con ello mejorar su estabilidad. Además, un buen material de soporte debe reunir las características de alta resistencia mecánica, térmica e hidrotérmica que garanticen la estabilidad del catalizador bajo las condiciones de reacción. Los componentes catalíticamente activos son los responsables de llevar a cabo la reacción, determinan la selectividad de los productos de reacción y la rapidez de su formación y pueden ser metales, óxidos metálicos o sulfuros metálicos. Un promotor es un componente menor del catalizador capaz de modificar sus propiedades, por ejemplo, puede modificar la acidez del componente principal del catalizador para hacerlo más eficiente.

IV.3.1 Materiales mesoporosos

De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, los materiales porosos se pueden clasificar en tres clases a partir del diámetro del poro (d_p) que presenten: microporosos ($d_p < 2\text{ nm}$), mesoporosos ($2 < d_p < 50\text{ nm}$) y macroporosos ($d_p > 50\text{ nm}$) [34].

Los primeros avances en la síntesis de materiales mesoporosos fueron realizados en 1992 por los investigadores de Toyota y Mobil [35], quienes descubrieron las primeras familias de tamices

moleculares mesoporosos altamente ordenados, denominada M41S (MCM-41, MCM-48 y MCM-50) [36] [37].

En 1998, investigadores del Laboratorio de Santa Bárbara en California, Estados Unidos, reportaron el desarrollo una nueva familia de materiales mesoporosos, denominados como SBA (Santa Barbara Amorphus); con la SBA-15 (Santa Barbara Amorfo No. 15) como su mayor exponente, desarrollado por Stucky y colaboradores [38]. La SBA-15, posee una estructura hexagonal de poros uniformes. Se puede preparar en un amplio rango de tamaños de poros (4.6 nm a 30 nm) y espesores de pared de poro gruesas (3.1 nm a 6.4 nm). El espesor de pared gruesa, le confiere a la SBA-15, alta estabilidad térmica, mecánica e hidrotérmica, en comparación con la MCM-41 [46-50], alta área superficial interna de 400–900 m²/g hace que SBA-15 sea un material muy adecuado para diversas aplicaciones. Se puede utilizar en análisis ambientales para adsorción y separación [39] [40], óptica avanzada [41] [42], como material de soporte para catalizadores [43] [44]. La SBA-15 se sintetiza por el método de sol-gel en un proceso cooperativo de autoensamblaje en condiciones ácidas utilizando el copolímero de tres bloques (Pluronic P-123, EO₂₀PO₇₀EO₂₀) como plantilla y tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de sílice y por medio de un mecanismo neutral que involucra interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno entre surfactantes neutros (copolímeros anfifílicos de tres bloques) como agentes directores de la mesoestructura y precursores inorgánicos neutros (**Figura 4**). El papel del surfactante es el de guiar la formación de la estructura mesoporosa. El copolímero de bloques es un surfactante que en solución tiene dos partes dentro de la misma molécula (un grupo de cabeza hidrofílico y una larga cola hidrofóbica) las cuales se agregan y auto-organizan de tal manera que minimizan el contacto entre sus extremos incompatibles. Con la adición del precursor inorgánico, las especies inorgánicas participan en interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno con los grupos de cabeza del surfactante dando como resultado la formación de una mesoestructura (inorgánico-surfactante) ordenada de forma hexagonal. Durante la etapa de madurado la mesoestructura se consolida adquiriendo sus características finales. Finalmente, el surfactante se elimina por extracción con un solvente o por tratamiento térmico (calcinado) para obtener el material mesoporoso ordenado [43-49].

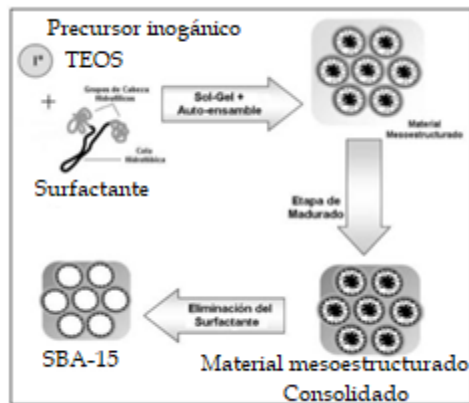


Figura 4. Mecanismo de síntesis de la sílice mesoporosa SBA-15. [45]

La sílice ECMS tiene tamaños de poro en el rango de 15-50 nm, que son mayores respecto a la SBA-15. Su estructura consiste en células esféricas y ventanas donde las celdas son de 20- 50 nm [46]. La ECMS se forma agregando un agente hidrofóbico de hinchamiento (TMB, TIPB), en una cantidad suficiente durante la síntesis de la SBA-15 para inducir una transformación de fase a partir de un ordenamiento alto hexagonal. La síntesis se realiza en condiciones ácidas en las que la cabeza hidrofílica (EO), y grupos cargados positivamente se ensamblan entre sí por medio de la electrostática. Al cambiar el tamaño de poro del grupo EO utilizando TMB o TIPB, como agente de hinchamiento, los materiales de SBA-15, se diferencian por su diámetro de poro.

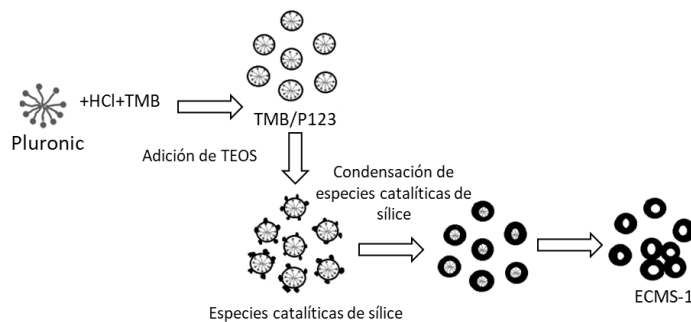


Figura 5. Esquema ECMS

IV.3.1.1 Preparación de materiales mesoporosos: método de sol-gel

El proceso sol-gel es un proceso que involucra la evolución de redes inorgánicas a través de la transformación continua de una solución a una dispersión coloidal (sol) y la condensación del sol para formar una red en fase líquida continua (gel) [29].

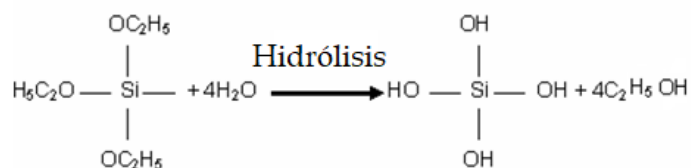
Los precursores de síntesis de estos coloides consisten de un metal o elemento metaloide rodeados por varios ligandos. Los alcóxidos metálicos son los más populares porque reaccionan rápidamente con agua. Los más usados son los alcoxisilanos, como el tetrametoxisilano (TMOS) y tetraetoxisilano (TEOS). [30]

Las etapas más importantes del proceso de Sol-Gel son:

- Hidrólisis y condensación de agua y alcohol

Al mezclar los reactivos, el tetraétilortosilicato (TEOS) reacciona con el agua dándose una reacción de hidrólisis, donde los grupos alcóxidos, OC_2H_5 , son sustituidos por hidróxilos (OH) obteniéndose etanol y silanol (hidróxidos de silicio).

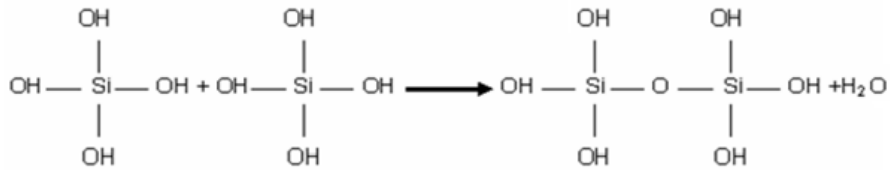
Ecuación 1. Reacción de hidrólisis



Los enlaces siloxanos, Si-O-Si, se llevan simultáneamente de dos maneras:

1. Condensación de agua con la reacción de grupos hidróxilos de los hidróxidos de silicio.

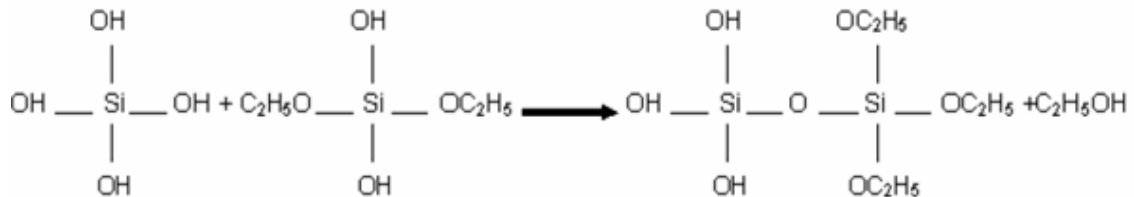
Ecuación 2. Reacción de grupos hidróxilos



2. Condensación de alcohol con la reacción de un grupo hidroxilo (Si-OH)

con un grupo alcóxido.

Ecuación 3. Reacción de un grupo hidroxilo



Reacción que se lleva a cabo hasta formar una red sólida tridimensional, gel, conteniendo en sus poros agua y etanol [29].

La estructura del gel se ve afectada por la temperatura, concentración de electrolitos, naturaleza del precursor, tipo de alcóxido, velocidad de reacción de hidrólisis y condensación [31]

- Gelificación

En esta etapa se forma una red tridimensional por la unión de las partículas de sílice condensadas, generándose un incremento en la viscosidad de la solución [32].

- Madurado

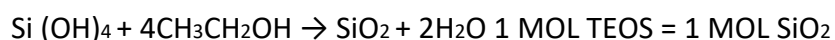
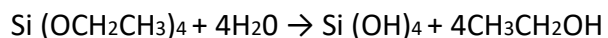
Es la etapa de reposo en el que se continúan condensando las partículas y se estabiliza la estructura [32].

- Secado

Eliminación del líquido que contiene el gel dentro de los poros formados por la red

- Calcinado

En ésta etapa se eleva la temperatura a 500°C para la eliminación del material orgánico, es decir a esta temperatura el grupo alcóxido (Si-OC₂H₅) se calcina, dejando en el material solamente enlaces siloxanos (Si-O-Si) [33].



V. HIPÓTESIS

Las propiedades texturales de las espumas celulares mesoestructuradas de sílice, como es el diámetro de poro en el rango mesoporoso, alta área superficial y gran volumen de poro, así como la interconectividad en sus poros, le confiere características que permitirán una mayor dispersión y estabilización del heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀ en la superficie interna de sus poros, lo cual generará catalizadores ácidos para su combinación en catalizadores bifuncionales para la obtención de dimetiléter en una sola etapa.

VI. OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar el efecto del diámetro y morfología de los poros de las espumas celulares mesoestructuradas de sílice en la estructura y dispersión del heteropoliácido H₃PW₁₂O₄₀ soportado, como componente de un catalizador bifuncional para la producción de dimetil éter en una sola etapa.

Objetivos particulares

1.- Aplicar la metodología experimental desarrollada por nuestro Grupo de Investigación para la preparación de los soportes (las espumas celulares mesoestructuradas de sílice) y para la preparación de los catalizadores ácidos heterogéneos soportados (incorporación de los heteropoliácidos en las espumas celulares mesoestructuradas de sílice).

2.- Determinar las propiedades texturales (área superficial, diámetro y volumen de poro), morfológicas (forma y tamaño de las partículas) y estructurales (estructura de los poros e interconectividad) de las espumas celulares mesoestructuradas de sílice.

3.- Determinar las propiedades texturales (área superficial, diámetro y volumen de poro), morfológicas (forma y tamaño de las partículas), estructurales (de los heteropoliácidos) y de acidez superficial de los catalizadores de heteropoliácidos soportados sobre espumas celulares mesoestructuradas de sílice.

4.-Aplicar la metodología experimental desarrollada por nuestro Grupo de Investigación para la integración del catalizador bifuncional (Cu-ZnO/Al₂O₃ con H₃PW₁₂O₄₀ soportado).

5.-Evaluar la actividad de los catalizadores en la reacción de producción de dimetiléter en una sola etapa.

VII. METODOLOGÍA

VII.1 Preparación de los soportes de sílice

Síntesis de la Sílice Hexagonal Mesoporosa SBA-15

El material mesoporoso de sílice SBA-15 se sintetizó de acuerdo al procedimiento descrito por Flodström [57] y modificado por Nava et al [58], utilizando 4.8 gr de copolímero de tres bloques Pluronic

(P123, EO20-PO70-EO20, BASF) como agente director de la estructura y tetraetil ortosilicato (TEOS, 98 %, Aldrich) como la fuente de sílice. En una síntesis típica, el copolímero de tres bloques se disuelve en una solución de agua y HCl 4M (HCl, 37.5%, J.T. Baker) 75 ml, con agitación constante y a una temperatura de 35 °C. Posteriormente, se adiciona 11 ml de TEOS, y la reacción se mantiene a 35 °C y con agitación constante durante 24 h. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla se transfiere a una autoclave y se calienta a 80 °C durante 24 h. Después de la síntesis, el sólido obtenido se recupera por filtración, se lava varias veces con agua destilada, se seca a temperatura ambiente (20-30 °C) y finalmente se calcina a 500 °C (2°C/min) durante 4 h para eliminar el molde orgánico.

Espuma de celular mesoestructura de sílice TIP

El material mesoporoso de sílice TIP se sintetizó utilizando 3.55 gr de copolímero de tres bloques Pluronic (P123, EO20-PO70-EO20, BASF) como agente director de la estructura y tetraetil ortosilicato (TEOS, 98 %, Aldrich) como fuente de sílice y 1,3,5-trisopropil benceno (TIPB, 99% Sigma-Aldrich) como agente de hinchamiento. En una síntesis típica, el copolímero de tres bloques se disuelve en una solución de agua y HCl 4M (HCl, 37.5 %, J.T. Baker) 106.37 ml, con agitación constante y a una temperatura de 35 °C. Se adiciona 5.3 gr de TIPB (trisopropil benceno 98 %, Aldrich) Posteriormente, se adiciona 8 ml de TEOS, y la reacción se mantiene a 35 °C y con agitación constante durante 24 h. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla se transfiere a una autoclave y se calienta a 80 °C durante 24 h. Después de la síntesis, el sólido obtenido se recupera por filtración, se lava varias veces con agua destilada 100 ml, se seca a temperatura ambiente (20-30 °C) y finalmente se calcina a 500 °C (2°C/min) durante 4 h para eliminar la plantilla orgánica.

Espuma celular mesoestructurada de sílice ECMS-2

La espuma celular mesoestructurada de sílice ECMS-2 se sintetizará de acuerdo al procedimiento experimental desarrollado [59] por el método sol-gel utilizando el surfactante copolímero de tres bloques Pluronic (P123, EO20-PO70-EO20, BASF) como agente director de la mesoestructura, tetraetil

ortosilicato (TEOS, 98 %, Aldrich) como fuente de sílice y 1,3,5-trimetil benceno (TMB, Sigma-Aldrich, 99%) como agente de hinchamiento. En una síntesis típica, el surfactante Pluronic P123 se disuelve en una solución de agua y HCl 1.6M (HCl, 37 %, J.T. Baker) 75 ml con agitación. Posteriormente, se adiciona 2.32 ml de TMB manteniendo la solución en agitación constante durante 23 h para asegurar su disolución completa, después se agrega 4.36 ml la cantidad requerida de TEOS a la solución a 35°C y bajo agitación durante 20 h. Se realiza tratamiento térmico a 100°C- 120°C (1°C/min) durante 24 h. Transcurrido el tiempo se seca a temperatura ambiente durante 2 hr, el sólido obtenido se recupera por filtración, se lava varias veces con agua desionizada 100 ml, se seca a temperatura ambiente (20-30 °C) y finalmente se calcina a 500 °C (2°C/min) durante 8 h para eliminar la plantilla orgánica.

VII.2 Preparación de los catalizadores

Catalizadores ácidos soportados en las sílices mesoporosas (HPW/Si)

Los catalizadores ácidos de $H_3PW_{12}O_{40}$ soportados en las sílices mesoporosas, se prepararon por el método humedad incipiente. Previo a la impregnación, el $H_3PW_{12}O_{40}$ se deshidrató por calentamiento a 150 °C (de $21H_2O$ a $6H_2O$).

La superficie de los soportes se desorbió de contaminantes con un rotavapor (BUCHI RE111) y un baño (BUCHI461) (100mbar, 95°C, 1/hr). La cantidad apropiada de $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW, Sigma-Aldrich, grado reactivo), 0.5 g de sílice (SBA-15, TIP y ECMS-2) y 10 ml de metanol (Scharlau), se introdujeron en el rotovapor anteriormente descrito.

Después de la impregnación la solución se mantendrá en agitación por 12/h, se eliminará el disolvente en el rotavapor (100mbar, 40°C, 15min), posteriormente serán tratados térmicamente a 100°C (1°C/min, 12h). Las muestras de los catalizadores ácidos obtenidos se denominaron como: 0.15HPW/SBA-15, 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2.

Catalizadores bifuncionales Cu/ZnO/Al₂O₃-H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ (CZA-HPW/Si)

Los catalizadores bifuncionales se obtuvieron mediante mezcla mecánica con espátula de cada uno de los catalizadores ácidos 0.15HPW/SBA-15, 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2 con el catalizador de síntesis de metanol Cu-ZnO/Al₂O₃ (CZA; Cu:ZnO:Al₂O₃= 65:30:10 relación atómica) [47], en forma de polvos. Previo a la mezcla, el catalizador CZA en forma de polvo fue dispersado en hexano.

Los catalizadores bifuncionales preparados de la manera anteriormente expuesta, tendrán una composición en masa de 30:1 (CZA-0.15HPW/soportado, respectivamente). Los catalizadores bifuncionales serán denominados como CZA-0.15HPW/SBA-15, CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2. Adicionalmente, y como catalizador de referencia, se usó el catalizador CZA puro.

VII.3 Técnicas de caracterización fisicoquímica

1) Isotermas de adsorción-desorción N₂

Los experimentos se llevaron a cabo en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica en la Universidad Autónoma de Madrid campus Cantoblanco. Las propiedades texturales (área superficial, diámetro y distribución del tamaño de poro) de los catalizadores ácidos y catalizadores bifuncionales en estado oxidado, se determinaron usando isotermas de adsorción de N₂ a 77 K por el método BET (instrumentos Quantachrome). Las muestras se desgasificaron a 120°C durante 16 h para garantizar una superficie limpia respecto a los soportes.

Las distribuciones de diámetro de poro se calculan a partir de las ramas de desorción correspondientes a las isotermas de nitrógeno por el método BJH.

2) Difracción de rayos X (DRX)

Los experimentos se llevaron a cabo en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica en la Universidad Autónoma de Madrid campus Cantoblanco. La difracción de Rayos-X a bajos ángulos (0.5-5.0° en 2θ) se

realizó para identificar las estructuras mesoporosas de los soportes (sílices mesoporosas). La difracción de Rayos-X a ángulos normales ($10-50^\circ$ en 2θ): permitió identificar las fases cristalinas del HPW impregnado en el material de soporte, analizar los catalizadores bifuncionales en estado oxidado, determinar el tamaño de Cu y ZnO en las muestras. También, se analizó para las muestras de los catalizadores bifuncionales usados. Los difractogramas se registrarán en un difractómetro X'Celerator de la marca BRUKER, utilizando radiación Cu $K\alpha_1$. El cálculo del tamaño de cristalito se realizó con la ecuación de Scherrer.

3) Espectroscopia de infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los experimentos se llevaron a cabo en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica en la Universidad Autónoma de Madrid campus Cantoblanco, las mediciones fueron de 200 acumulaciones, las muestras se colocaron en pastillas de KBr las cuales se toma cierta cantidad conocida (catalizadores ácidos y soportes puros) y una gota de hexano. Dicha pastilla se coloca en un portamuestras en el interior de una celda que permite realizar espectros IR.

4) Reducción a Temperatura Programada (H_2 -TPR)

Los experimentos se llevaron a cabo en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica en la Universidad Autónoma de Madrid campus Cantoblanco. Se utilizó el equipo (PID 97/23/EC) para la técnica TPR- H_2 junto a un detector de conductividad térmica (TCD). Se colocó un peso conocido de la muestra en el reactor de análisis, luego se desgasificó con He a $120^\circ C$ a una rampa térmica de $10^\circ C/min$. Posteriormente, se realizó el cambio de He gaseoso por $10\% H_2/Ar$ a $200^\circ C$. Se pasa de H_2/Ar a He durante 30 min, posteriormente se pasa un flujo de $2\% N_2O/Ar$ ($48 Nml/min$) durante 10 segundos a una temperatura de $32^\circ C$.

Los catalizadores ácidos y los catalizadores bifuncionales, se trataron previamente con He, (30 min) posteriormente se pasa un flujo de H_2/Ar hasta $250^\circ C$, posteriormente se pasa N_2O durante 10s.

5) Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (NH₃-TPD)

La acidez total se determinó mediante la desorción a temperatura programada de amoníaco (NH₃-TPD), en un aparato Micromeritics TPD/TPR 2900, junto con un espectrómetro de masas cuadrupolo (OmniStar de Pfeiffer Vacuum, Asslar, Alemania). El procedimiento que se utilizó es el siguiente: en el reactor se colocó un peso conocido de la muestra y luego se desgasificó a 140°C con flujo de He (30 ml/min). Posteriormente, se realizó el cambio del gas de He por 5% de NH₃/He, para la adsorción de NH₃ durante 30 min. Finalmente, el flujo de gas se cambió a He (30 ml/min) programado a 100 °C por 1h para eliminar NH₃ fisisorbidos. Finalmente se calentó a 750 °C a una rampa térmica de 10 °C/min. Las señales se registraron con un detector tipo TCD. Este procedimiento se siguió para los catalizadores ácidos. Para los catalizadores bifuncionales, después de la desgasificación se redujeron con 10% H₂/Ar y rampa térmica de 2°C/min hasta llegar a la temperatura máxima de reducción, luego se cambió el flujo de gas por He y se dejó por 1 hora a una temperatura de 110°C. Posteriormente, se retomó el procedimiento desde la adsorción de NH₃ y se continuó con el análisis TPD-NH₃. Los experimentos se llevaron a cabo en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica en la Universidad Autónoma de Madrid campus Cantoblanco

6) Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes de los catalizadores ácidos y las sílices mesoporosas se estudiaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se tomarán con un microscopio JEOL JEM 2100FX, con un voltaje de aceleración de 200 kV. Los materiales en seco y en polvo se dispersarán por ultrasonido en acetona a temperatura ambiente y luego se colocarán en los tamices recubiertas con carbono. Los experimentos se llevaron a cabo en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica en la Universidad Autónoma de Madrid campus Cantoblanco

VII.4 Medidas de actividad catalítica

Obtención de DME a partir de gas de síntesis

Las mediciones de la actividad catalítica de los catalizadores bifuncionales se determinaron en un reactor de lecho fijo, colocando 75 mg del catalizador bifuncional en el reactor con carburo de silicio (SiC, 3:1 vol, respectivamente) con el objetivo de evitar la presencia de puntos calientes en su interior, así como para disminuir la dispersión axial al aumentar la longitud del lecho. Los catalizadores bifuncionales se reducirán bajo un flujo de hidrógeno 2.21% vol. H₂/Ar (50 Nml/min, 0°C, 1 atm) durante 20 min, tras la reducción utilizando un flujo de H₂ (1.13Nml/min) durante 30 min el cual se utilizó dos pasos de temperatura: 150 °C (2 °C/min) y 200°C (1°C/min) durante 2 h, después se pasa un flujo de Ar (20Nml/min) durante 15 min a una temperatura de 227°C. Después de la reducción de las partículas de CuO a Cu°, la mezcla de gas de síntesis (75 Nml/min) la cual alimentará al reactor de lecho fijo. Las reacciones se efectuarán a 250°C y 30 bar manteniendo la reacción durante 12 h después de un tiempo de estabilización del catalizador bajo alimentación de gas de síntesis de 1h.

Los productos gaseosos de reacción serán analizados por un cromatógrafo de gases (Varian 450-GC) con TCD equipado con columnas capilares conectadas en serie (QS-bond: CO₂, CH₃OH, DME y H₂O y tamiz molecular 5A: H₂, O₂, N₂, CO) gas. Los datos de actividad se proporcionarán como conversión de CO, selectividad del producto (DME, metanol y CO₂) y tasa de producción de metanol/DME normalizada al peso del catalizador híbrido cargado en el reactor (μ mol CH₃OH o DME /g_{cat} min). Los experimentos se llevaron a cabo en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica en la Universidad Autónoma de Madrid campus Cantoblanco.

Análisis de datos.

Los resultados obtenidos a partir de la integración de las áreas de los picos registrados en el cromatograma se introdujeron en una hoja de cálculo Excel que se diseñó con el objetivo de obtener

los parámetros cinéticos (conversión, selectividad, velocidad de reacción), los cuales se presentan en las siguientes ecuaciones donde M es el caudal molar de cada componente.

Conversión de CO

$$X_{\text{CO}_x} (\%) = \frac{M_{\text{CO}(i)} - M_{\text{CO}(f)}}{M_{\text{CO}_x(i)}} 100$$

Selectividad DME

$$S_{\text{DME}} (\%) = \frac{M_{\text{DME}}}{\sum M_{\text{products}}} 100$$

Selectividad CH₃OH

$$S_{\text{CH}_3\text{OH}} (\%) = \frac{M_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\sum M_{\text{products}}} 100$$

Selectividad CO₂

$$S_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{M_{\text{CO}_2}}{\sum M_{\text{products}}} 100$$

Tasa de producción DME ($\mu\text{mol CH}_3\text{OH}/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ min})$):

$$R_{\text{P}_{\text{DME}}} = \frac{M_{\text{DME}} (\mu\text{mol})}{m_{\text{cat}} (\text{g}) \cdot t (\text{min})}$$

Tasa de producción CH₃OH ($\mu\text{mol DME}/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ min})$):

$$R_{\text{P}_{\text{CH}_3\text{OH}}} = \frac{M_{\text{CH}_3\text{OH}} (\mu\text{mol})}{m_{\text{cat}} (\text{g}) \cdot t (\text{min})}$$

VIII. RESULTADOS Y DISCUSIONES

VII.1 Soportes mesoporosos SiO₂ y catalizadores ácidos

Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Las isotermas de adsorción-desorción de los materiales se presentan en la **Figura 6**. Como se puede ver de la **Figura 6A**, tanto la SBA-15 pura como el catalizador ácido 0.15HPW/SBA-15 exhiben una isoterma de adsorción del tipo IV, con una curva de histéresis H1, efectivamente, éstas isotermas son características de materiales mesoporosos [52]. Como se observa en la Figura 6A las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de las matrices mesoporosas 0.15HPW/SBA-15 son similares, indicando que la mesoestructura del material SBA-15 se mantuvo después de la impregnación del heteropoliácido.

Las isotermas de adsorción-desorción de los materiales TIP pura y el catalizador ácido 0.15HPW/TIP, así como de los materiales ECMS-2 pura y el catalizador ácido 0.15HPW/ECMS-2, se presentan en las **Figura 6B y Figura 6C**, respectivamente. Las sílices mesoporosas puras (TIP Y ECMS-2) exhiben una isoterma de adsorción del tipo IV, con una curva de histéresis H2, que corresponde a una sílice mesoporosa, estas curvas de histéresis corresponden a espumas mesoporosas de sílice [49]. Además, las curvas de histéresis son alargadas ($0.45 < P/P_0 < 0.9$, para TIP) y ($0.55 < P/P_0 < 0.9$, para ECMS-2) en comparación con la SBA-15 ($0.5 < P/P_0 < 0.8$), indicando un incremento en el tamaño poro. Se observa en la **Figura 6B y Figura 6C** que las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de las matrices mesoporosas TIP y ECMS-2, así como de sus respectivos catalizadores ácidos 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2 son similares, indicando que las mesoestructuras del material TIP y ECMS-2 se mantuvieron después de la impregnación del heteropoliácido.

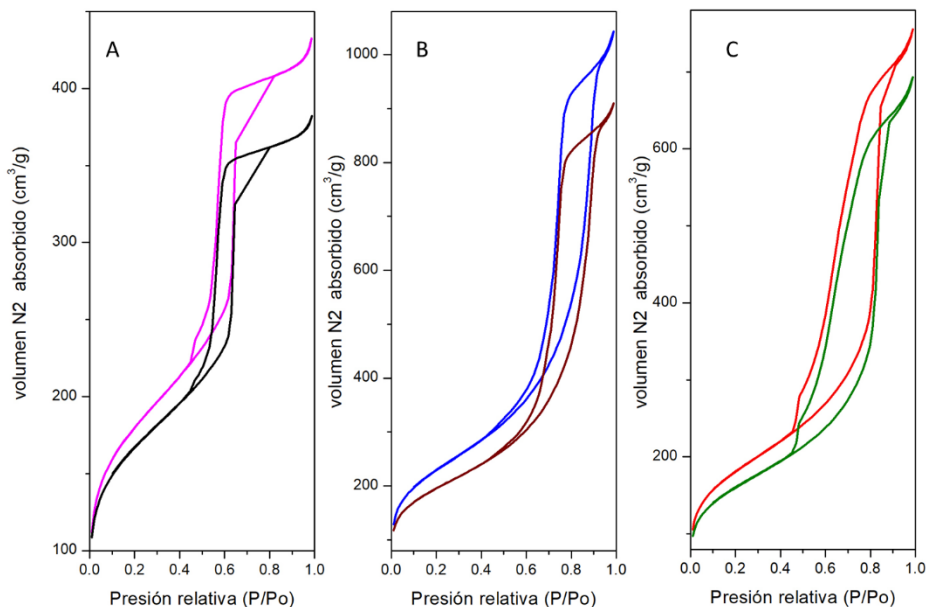


Figura 6. Isothermas de adsorción-desorción del soporte SBA-15 (A), TIP (B), ECMS-2 (C) y de los catalizadores ácidos 0.15HPW/SBA-15, 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2.

En la **Figura 7**, se exhiben las distribuciones del tamaño de poro de los materiales (soportes puros y catalizadores ácidos).

En la **Figura 7A** se presenta la distribución del tamaño de poro para la SBA-15 y para el catalizador ácido 0.15HPW/SBA-15. En ella se observa una distribución uniforme en el diámetro de poro (con un máximo en 4.8 nm) para ambos materiales. Lo que indica que el HPW, se encuentra altamente disperso en la superficie interna de los poros de la SBA-15.

En la **Figura 7B** se presenta la distribución del tamaño de poro para TIP y para el catalizador ácido 0.15HPW/TIP. En ella se observa una distribución uniforme en el diámetro de poro (con un máximo en 12.5 nm) para ambos materiales. Lo que indica que el HPW, se encuentra altamente disperso en la superficie interna de los poros de TIP.

En la **Figura 7C** se presenta la distribución del tamaño de poro para ECMS-2 y para el catalizador ácido 0.15HPW/ECMS-2. En ella se observa una distribución uniforme en el diámetro de poro (con un máximo

en 15.5 nm) para ambos materiales. Lo que indica que el HPW, se encuentra altamente disperso en la superficie interna de los poros de ECMS-2.

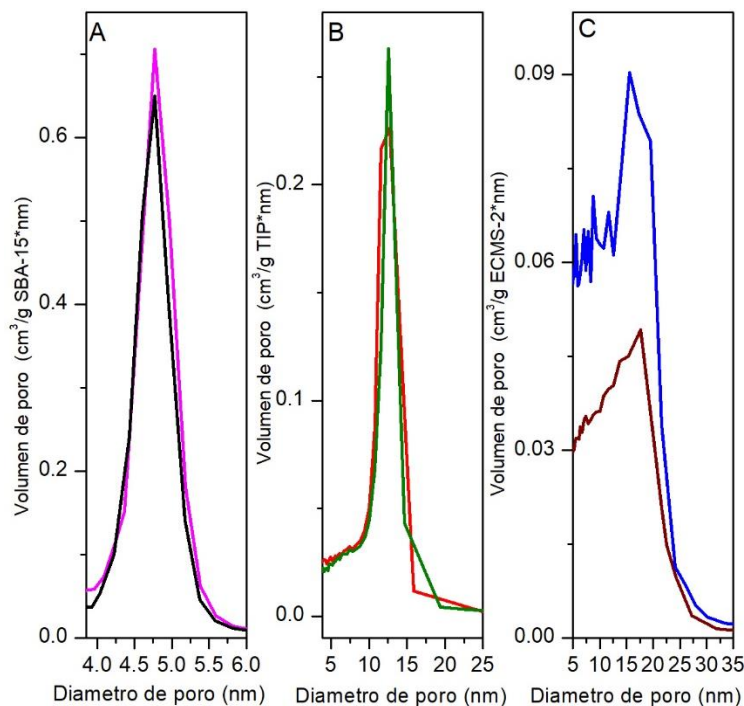


Figura 7. Distribución de tamaño de poro del soporte SBA-15 (A), TIP (B), ECMS-2 (C) y de los catalizadores ácidos 0.1HPW/SBA-15, 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2.

En la **Tabla 1** se presentan los resultados obtenidos del análisis textural de las muestras basados en la adsorción-desorción de N₂.

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes de sílice y de los catalizadores ácidos, determinadas a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

	SBET (m ² /g)	SBET* (m ² /g)	Smicroporos (t-plot) (m ² /g)	Smicroporos* (t-plot) (m ² /g)	Vporo (cm ³ /g)	Vporo* (cm ³ /g)
SBA-15	611	-	168.4	-	0.6	-

0.15HPW/SBA-15	430	554.8	122	158.4	0.4	0.5
TIP	626	-	112.4	-	1.2	-
0.15HPW/TIP	380.7	550.9	74.4	107.7	0.75	1.1
ECMS-2	801.6	-	104.8	-	1.6	-
0.15HPW/ECMS-2	430	676	77.7	122.2	0.9	1.4

Los valores que se muestran en la tabla tanto para SBET*, Smicroporos* (t-plot), Vporo*, se relativizaron respecto a la carga de SBA-15, TIP y ECMS-2 para tener en cuenta el efecto de dilución.

Para todos los catalizadores ácidos, los valores SBET (m²/g) y el volumen Vporo (cm³/g) son inferiores respecto al valor de las sílices puras (SBA-15, TIP y ECMS-2) lo que sugiere el llenado de los poros, con las partículas huésped del HPW que se encuentran dentro de ellos (**Tabla 1**).

De lo anterior, podemos afirmar que las estructuras keggin del HPW se depositan en la superficie interna de los poros de la SBA-15, TIP y ECMS-2.

Difracción de rayos X (DRX)

La cristalinidad del HPW puro y los catalizadores de 0.15HPW/SBA-15, 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2, el arreglo hexagonal de los poros en la SBA-15 y el arreglo amorfo de las espumas celulares de sílice, se confirmó mediante los patrones de difracción de rayos X a ángulos bajos y normales.

En la **Figura 8A** se presentan los patrones de difracción del HPW puro y de los catalizadores ácidos soportados. El difractograma del HPW (A4, color azul) exhibe reflexiones bien definidas, en los ángulos 2θ en 10.2°, 12.5°, 14.5°, 17.8°, 20.6°, 23°, 25.3°, 27.4°, 29.3°, 31.1°, 32.9°, 34.5° y 37° ° asociadas con las especies cristalinas cúbicas del H₃PW₁₂O₄₀ •6H₂O [53].

Los difractogramas para todos los catalizadores ácidos 0.15HPW/SBA-15 (A1, color rosa), 0.15HPW/TIP (A2, color café) y 0.15HPW/ECMS-2 (A3, color verde) presentan las reflexiones características del HPW, pero con menor intensidad y más amplias en comparación con el difractograma del HPW puro (sin soportar). Indicando muy probablemente que ha ocurrido una alta dispersión de los cristalitas de HPW en la superficie interna de los poros. El catalizador ácido 0.15HPW/SBA-15 es el que presenta las reflexiones del HPW con más alta intensidad, que se puede atribuir a cristalitas de HPW con mayor tamaño en comparación con los demás catalizadores ácidos, además las reflexiones son más estrechas. Mientras que para el catalizador 0.15HPW/TIP sus reflexiones son más anchas al igual que el catalizador 0.15HPW/ECMS-2 lo cual se asocia a tamaños más pequeños de cristalito del HPW.

Además, se aprecia la reflexión amplia centrada aproximadamente en 24° en 2θ , correspondiente a la sílice amorfa de los soportes (SBA-15, TIP y ECMS-2).

Se observa otra reflexión de muy baja intensidad en el rango de 2θ de 5° a 10° , lo cual nos indica la deshidratación del $\text{HPW} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pasando de 21 moléculas a 6 moléculas [54], la cual ayuda a la mejor dispersión del HPW sobre el soporte de la sílice, como se mencionó anteriormente [55].

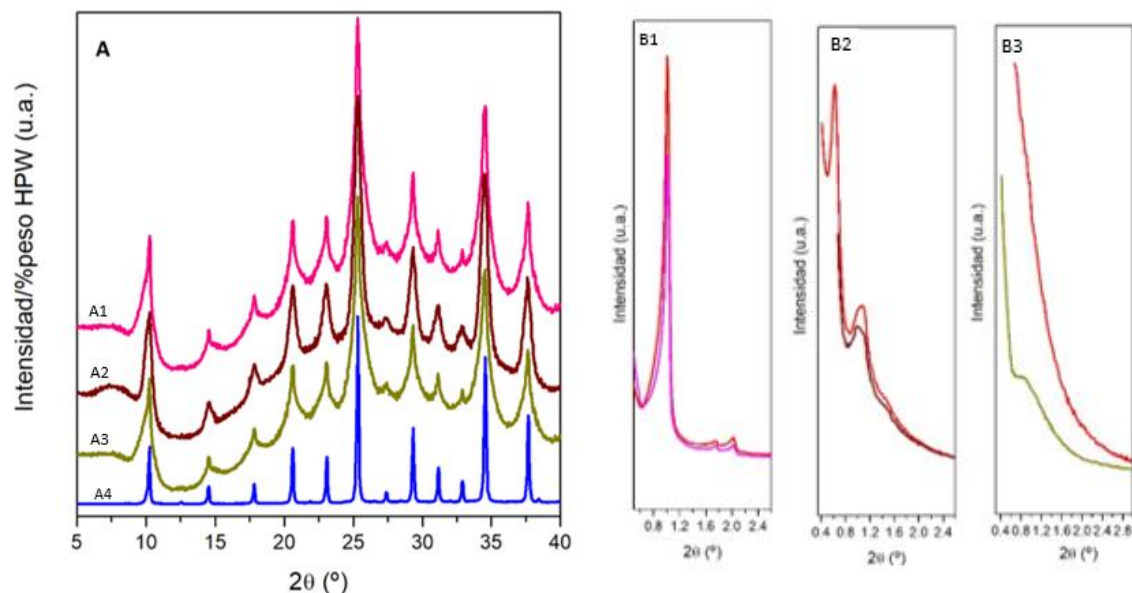


Figura 8. Perfiles de difracción a ángulo normal de los catalizadores ácidos 0.15 HPW/SBA-15 (A1), 0.15HPW/TIP (A2) y 0.15 HPW/ECMS-2 (A3) y del HPW másico (A4), y a ángulo bajo de los soportes, y de los catalizadores ácidos HPW/SBA-15 (B1), 0.15 HPW/TIP (B2) y 0.15 HPW/ECMS-2 (B3).

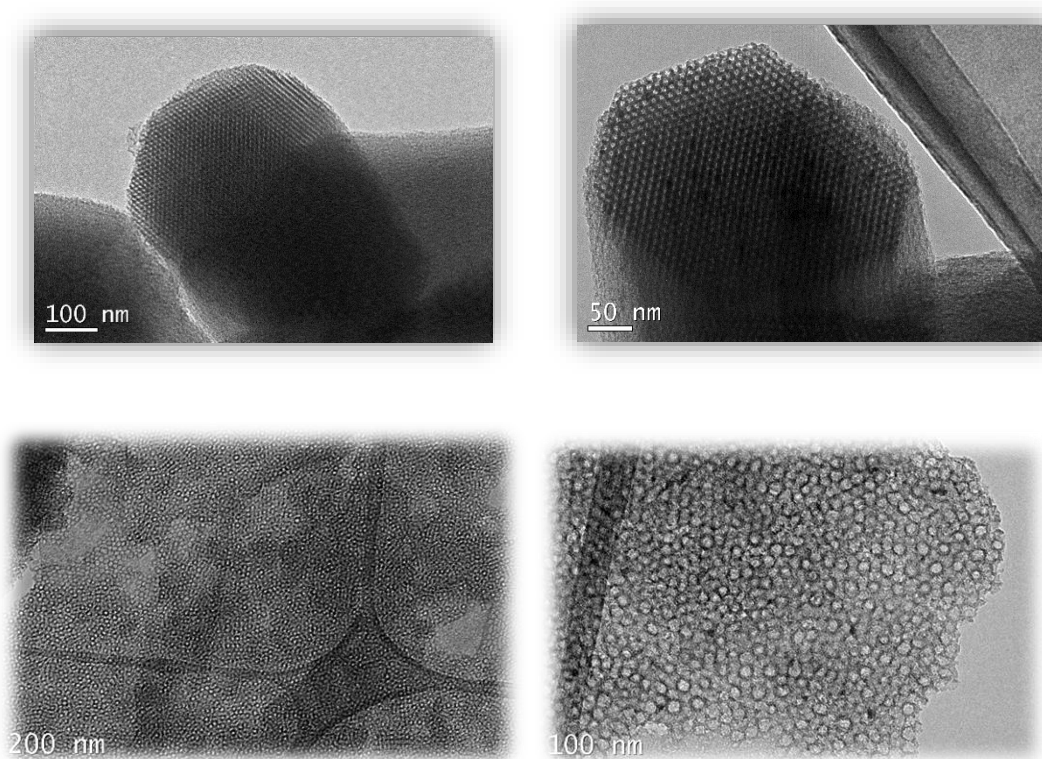
La **Figura 8B** muestra los patrones de DRX a ángulo bajo de los materiales 0.15HPW/SBA-15 (B1, color rosa), 0.15HPW/TIP (B2, color café) y 0.15HPW/ECMS-2 (B3, color verde). El difractograma para la muestra 0.15HPW/SBA-15, presentan las tres reflexiones características de la SBA-15, en 1° en 2θ (1 0 0), en 1.75° en 2θ (1 1 0) y 2.05° en 2θ (2 0 0) [58]. Mientras que para las espumas celulares mesoestructuradas de sílice, las reflexiones se desplazan hacia la izquierda, observándose únicamente, 1° en 2θ en el soporte TIP y 0.8° en 2θ , para ECMS-2. Los resultados indican la presencia de un arreglo hexagonal de poros, característico de la SBA-15. Para las muestras TIP y ECMS-2 este arreglo hexagonal se pierde ya que no presenta las mismas reflexiones características de la SBA-15. Destacando que la incorporación del HPW en la SBA-15 no modifica el arreglo hexagonal de los poros, mientras que tampoco se modifica el arreglo de TIP y ECMS-2. Además, la presencia del HPW en los soportes provoca un ligero desplazamiento de las reflexiones a mayores ángulos en 2θ , indicando que los cristalitas del HPW se han depositado en la superficie interna de los poros de los soportes.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) verifican los resultados de los patrones de difracción de rayos x a bajos ángulos, la **Figura 9**, muestra la imagen del catalizador 0.15HPW/SBA-15, se aprecia el arreglo hexagonal de poros ordenado, mientras que para los otros catalizadores ácidos 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2, este arreglo hexagonal característico de la SBA-15 ya no se encuentra en estas muestras ya que presentan un arreglo desordenado de poros debido al agente de hinchamiento utilizado durante su síntesis.

Similarmente para los otros soportes (TIP y ECMS-2) la introducción de HPW no alteran el orden regular de los mesoporos.

En las imágenes, para todos los catalizadores, se observan puntos oscuros que muy probablemente correspondan al wolframio del HPW incorporado en la superficie interna de las sílices mesoporosas (soportes). Además, en las imágenes no se aprecian HPW colocado en la superficie externa de las partículas de las sílices mesoporosas.



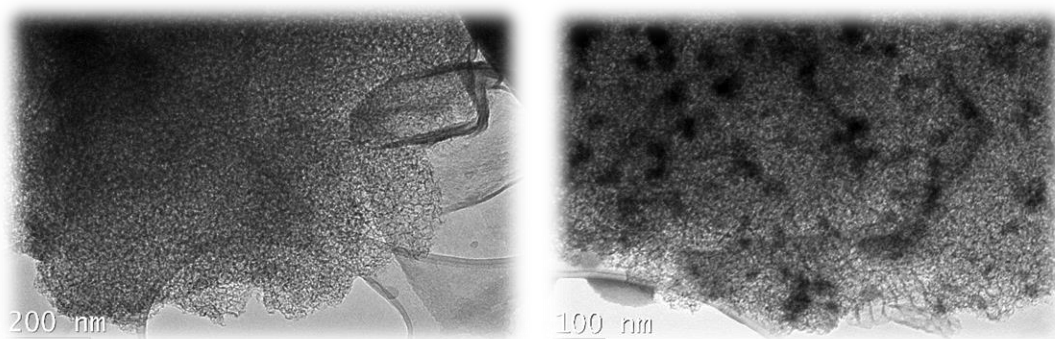


Figura 9. Imágenes TEM de los soportes y de los catalizadores ácidos 0.15 HPW/SBA-15, 0.15 HPW/TIP y 0.15 HPW/ECMS-2

Espectroscopia Infrarroja

En la **Figura 10** se muestran los espectros de IR de los soportes puros y de los catalizadores ácidos 0.15HPW/SBA-15, 0.15HPW/TIP, 0.15HPW/ECMS-2. El espectro IR de las sílices mesoporosas puras (SBA-15, TIP y ECMS-2), exhiben las vibraciones características de la SiO₂; las bandas de vibración en 1081 y 800 cm⁻¹ se asignan a las vibraciones de los grupos siloxanos Si-O-Si y la banda en 950 cm⁻¹ corresponde con la vibración de los grupos silanoles Si-OH [56].

De acuerdo con lo reportado en la literatura, se sabe que el HPW puro muestra bandas IR aproximadamente a 1081 cm⁻¹ (PO en el tetraedro central), 980 cm⁻¹ (W = O terminal), 887 cm⁻¹ y 800 cm⁻¹ (WOW) correspondientes a la vibración asimétrica asociada con el ion Keggin [57]. Cuando el HPW se incorpora en las sílices mesoporosas (SBA-15, TIP y ECMS-2), las vibraciones características de las sílices se ven con menor intensidad y con ciertos cambios en la forma de la banda característica de los grupos Si-OH (silanoles). Además, en los espectros de los catalizadores ácidos se observa la banda en 887 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de los enlaces del sistema WOW. Estos resultados indican que muy probablemente ha ocurrido una interacción entre el HPW y la sílice.

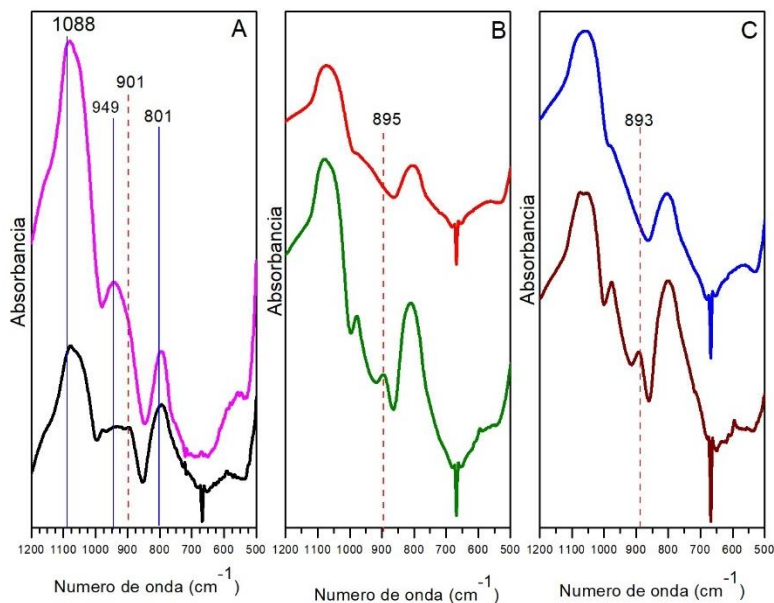


Figura 10. Espectros FT-IR de los soportes SBA-15(A), TIP(B) y ECMS-2 (C) y catalizadores 0.15 HPW/SBA-15, 0.15 HPW/TIP y 0.15 HPW/ECMS-2.

Desorción de amoníaco a temperatura programada (NH₃-TPD)

La acidez de los catalizadores ácidos, 0.15HPW/SBA-15, 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2, se determinó por desorción de NH₃ a temperatura programada, cuyos perfiles se muestran en la **Figura 11**.

El perfil de TPD-NH₃ del HPW puro (sin soportar) muestra una región principal de alta temperatura (AT~580 °C), el cual corresponde a la descomposición de (NH₄)₃PW₁₂O₄₀ formada mediante la reacción de los sitios ácidos fuertes de HPW con NH₃ [58] [59] [60]. Además, se observa la presencia de un pico de muy baja intensidad en aproximadamente 350°C que corresponden con sitios ácidos de fuerza media. Los perfiles de TPD-NH₃ de los catalizadores ácidos (HPW soportado en las sílices mesoporosas) presentan el pico de alta temperatura del HPW puro (581°C) pero desplazado a menor temperatura (550°C), indicando la presencia de sitios ácidos fuertes, ligeramente de menor fuerza acida que la del

HPW puro. De la misma manera los perfiles de los catalizadores ácidos presentan el pico de baja temperatura del HPW puro, asignado a sitios ácidos de fuerza media [58].

Suponiendo que el HPW puro (no soportado) tiene tres protones ácidos para cada unidad Keggin (KU), el número de protones ácidos en los catalizadores, se ha estimado en función del área relativa en relación de los picos de AT (**Tabla 2**). Basado en este cálculo, el número de protones ácidos por KU en los catalizadores varía con la naturaleza del soporte, aumentando de 0.3 H⁺/KU en 0.15HPW/SBA-15 hasta 0.6 H⁺/KU en 0.15HPW/ECMS-2. Este factor está en línea con trabajos previos reportados en literatura, la cual muestra menor acidez, respecto a los protones del HPW puro [61].

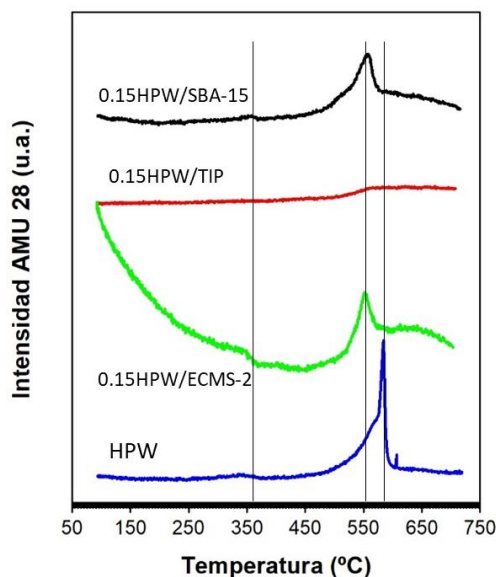


Figura 11. Perfiles de desorción de nitrógeno durante la desorción de amoníaco a temperatura programada de los catalizadores ácidos 0.15HPW/SBA-15, 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2, y del HPW másico.

Tabla 2. Datos cuantitativos de perfiles TPD-NH₃ de catalizadores de ácidos 0.15HPW/SBA-15, 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2, y del HPW másico.

	H ⁺ /KU
0.15HPW/SBA-15	0.3
HPW	3.00
0.15HPW/ECMS-2	0.6

VII.3 Catalizadores bifuncionales CZA-0.15HPW/ (SBA-15, TIP y ECMS-2) en estado oxidado.

Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Las isotermas de los catalizadores bifuncionales CZA-0.15HPW/SBA-15, CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2 y del catalizador CZA puro, se exhiben en la **Figura 12**. La curva de histéresis presentada por el catalizador CZA presenta una distribución amplia en el diámetro de poro y con poros desordenados (**Figura 12B**). Los catalizadores bifuncionales, además de presentar la curva de histéresis del catalizador CZA, exhibe una curva de histéresis en el rango de presiones relativas entre 0.5 y 0.9, característico de los catalizadores ácidos (HPW soportado en las sílices mesoporosas) presentado anteriormente en la **Figura 6**.

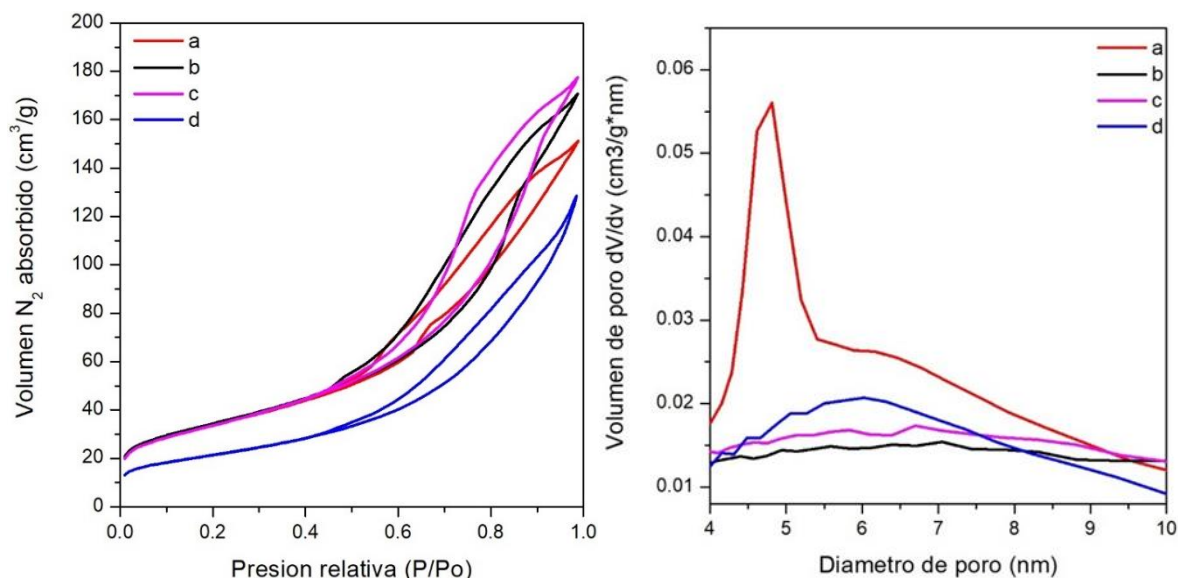


Figura 12. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro del catalizador CZA (d) y de los catalizadores bifuncionales CZA-0.15HPW/SBA-15 (a), CZA-0.15HPW/TIP (b) y CZA-0.15HPW/ECMS-2 (c), en estado oxidado.

El catalizador CZA posee un área superficial de BET más baja que en el caso de los catalizadores bifuncionales en estado oxidado (**Tabla 3**), como consecuencia de una menor porosidad en el catalizador CZA.

Tabla 3. Propiedades texturales del catalizador CZA y de los catalizadores bifuncionales en estado oxidado, determinadas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

	SBET (m ² /g)	Diámetro poro (nm)	Volumen poro (cm ³ /g)
CZA	76.34	8.64	0.2
CZA-0.15HPW/SBA-15	133.42	6.8	0.25
CZA-0.15HPW/TIP	122	7.4	0.3
CZA-0.15HPW/ECMS-2	120.4	7.7	0.3

Los catalizadores bifuncionales calcinados, exhibieron áreas superficiales similares, alrededor de 130m²/g, que es superior al catalizador CZA y por debajo de la superficie desarrollada de los catalizadores ácidos (alrededor de 550-680 m²/g) como se muestra en la **Tabla 3**.

Difracción de rayos X (DRX)

La **Figura 13** muestra los difractogramas de los catalizadores bifuncionales en estado oxidado CZA-0.15HPW/SBA-15, CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2 y del catalizador de referencia CZA en estado oxidado.

El difractograma del catalizador de referencia CZA oxidado, muestra las reflexiones características del CuO (PDF 00-048-1548) evidenciado por las reflexiones en $2\theta = 35.3^\circ$, 39° y las reflexiones de ZnO (PDF 01-079-2205) con $2\theta = 32.2^\circ$ y 35.3° . Por otro lado, todos los catalizadores bifuncionales presentan tanto estas reflexiones características del CZA, como las reflexiones (débiles) correspondientes al HPW. Indicando que en los catalizadores bifuncionales están presentes los sitios activos tanto para la síntesis de metanol como para su deshidratación a DME.

En la **Tabla 4** se presentan el tamaño de cristalito de CuO, ZnO y sus principales ángulos en 2θ para el catalizador CZA y para los catalizadores bifuncionales en estado oxidado. Para las especies de CuO el tamaño de los cristalitos no varía para los catalizadores bifuncionales, mientras que para el catalizador

CZA, donde el tamaño de las partículas de CuO manifiestan cambios importantes. El tamaño de las partículas para ZnO en los catalizadores bifuncionales y el catalizador CZA de referencia, no manifiestan cambios significativos.

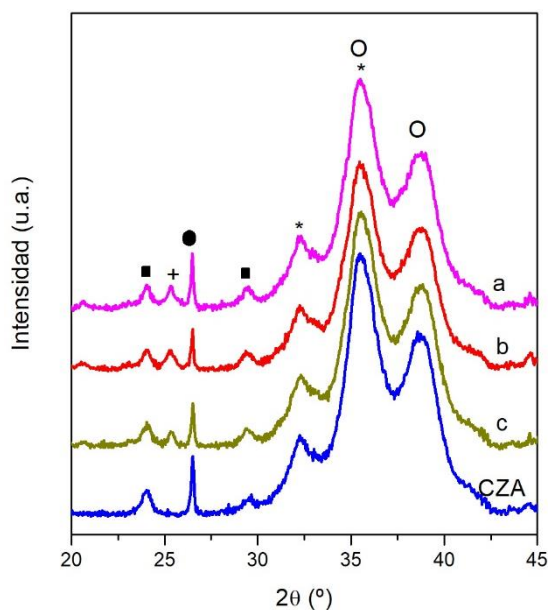


Figura 13. Difractogramas del catalizador CZA y de los catalizadores bifuncionales CZA-0.15HPW/SBA-15 (a), CZA-0.15HPW/TIP (b) y CZA-0.15HPW/ECMS-2 (c), en estado oxidado CuO(o), ZnO(*), H₃PO₁₂W₄₀ 6H₂O (+), grafito (●) y Al₂O₃ (■))

Tabla 4. Tamaño de cristal (nm) obtenido por DRX de CuO y ZnO del catalizador CZA y de los catalizadores bifuncionales en estado oxidado.

	CuO (111)		ZnO (100)	
	2θ (°)	(nm)	2θ (°)	(nm)
CZA	38.7	5.6	32.4	4.3
CZA-0.15HPW/SBA-15	39	3.6	33	4.4
CZA-0.15HPW/TIP	38.6	3.5	32.4	4.3
CZA-0.3HPW/ECMS-2	38.7	3.5	32.5	4.4

VII.3 Catalizadores bifuncionales reducidos

Reducción a temperatura programada H₂-TPR

La reducibilidad de los catalizadores bifuncionales CZA-0.15HPW/SBA-15, CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2, se estudió mediante reducción a temperatura programada de H₂(**Figura 14**).

El catalizador CZA puro exhibe una división en el pico principal de reducción, con un primer pico de reducción en 186°C y un segundo pico de reducción en 168°C, el cual se relaciona con la reducción de especies de CuO cristalino a Cu⁰ que interactúan con el ZnO [63]. Además, presenta un hombro muy débil alrededor de 145 °C que se puede atribuir ya sea a la reducción de CuO amorfo disperso en el catalizador o a la reducción de especies hidrocarbonatadas presentes en la estructura del catalizador después de la calcinación [64].

Por lo cual podemos afirmar que las especies de CuO cristalinas están altamente dispersas en el catalizador CZA, aportando mayor superficie, mediana temperatura de reducción y un alto consumo de hidrogeno (ver **Tabla 5**).

El perfil de TPR-H₂ del catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/SBA-15 presenta el pico principal de reducción a 183 °C, que es ligeramente menor, respecto al pico principal de mayor temperatura del catalizador puro CZA (186 °C). Es probable que la presencia de la SBA-15 mejore la distribución de calor en el sistema, provocando esta ligera disminución en la temperatura de reducción.

El perfil de TPR-H₂ del catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/TIP presenta el mismo pico principal de reducción a menor temperatura (171°C), en comparación con el catalizador CZA y el catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/SBA-15. Esta menor temperatura de reducción de las especies de CuO cristalino del CZA en mezcla con el catalizador ácido CZA-0.15HPW/TIP, probablemente indique que el soporte TIP (dp=15 nm), en el catalizador ácido, mejore la disponibilidad de energía térmica en el sistema y disminuya la temperatura de reducción de las especies de CuO cristalino del catalizador CZA.

El perfil de TPR-H₂ del catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/ECMS-2 muestra una división en el pico principal de reducción al igual que el catalizador CZA puro, con un primer pico de reducción en 174°C y un segundo pico de reducción en 196°C, que indica ligeros cambios en la homogeneidad de la reducción de las partículas de CuO y sus contactos con el ZnO, o a la diferencia en la conducción térmica en la ECMS-2 (5-30 nm). Se puede observar que este catalizador bifuncional presenta un mayor consumo de H₂ en comparación con el catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/TIP, pero ligeramente menor en comparación con el catalizador puro CZA y el catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/SBA-15.

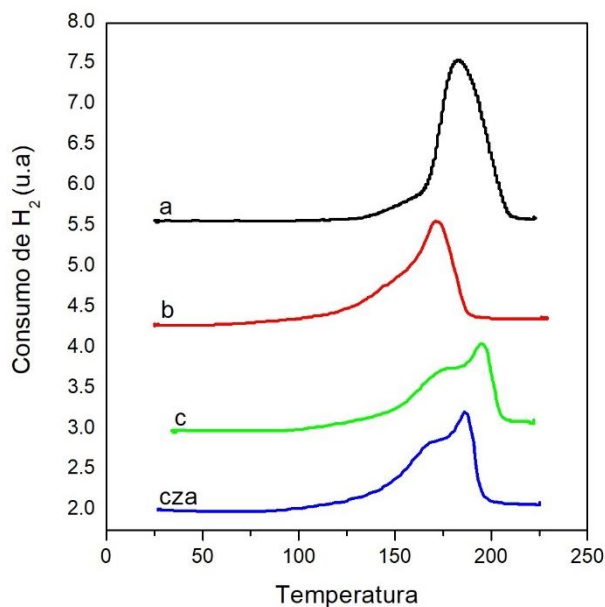


Figura 14. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores de referencia CZA y catalizadores bifuncionales en estado oxidado: CZA-0.15HPW / SBA-15 (a) CZA- 0.15HPW / TIP (b) y CZA-0.15HPW / ECMS-2 (c).

Tabla 5. Consumo de H₂ del catalizador CZA y de los catalizadores bifuncionales.

	Consumo de H ₂ (u.a.)	Consumo de H ₂ relativo al CZA
CZA	1.7	1.00
CZA-0.15HPW/SBA-15	2.3	1.3
CZA-0.15 HPW/TIP	0.8	0.47
CZA-0.15HPW/ECMS-2	1.5	0.88

VII.4 Catalizadores bifuncionales reducidos

Desorción de amoníaco a temperatura programada (NH₃-TPD)

Las propiedades ácidas de los catalizadores bifuncionales reducidos de CZA-0.15HPW/SBA-15, CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2 fueron evaluadas por NH₃-TPD y sus perfiles de desorción se muestran en la **Figura 15**. Se pueden observar diferencias significativas entre las propiedades ácidas de los catalizadores bifuncionales reducidos con respecto a la de los catalizadores ácidos antes de la hibridación (**Figura 11**).

Los perfiles de desorción de los catalizadores bifuncionales reducidos son similares entre ellos y a la del catalizador puro CZA e independientemente de los catalizadores ácidos y de la naturaleza del soporte de las sílices mesoporosas (SBA-15, TIP y ECMS-2) con picos de desorción, entre 276 y 370°C que corresponde a sitios ácidos de fuerza débil y media, respectivamente. De acuerdo con los resultados reportados en la literatura, los sitios ácidos de fuerza débil y/o moderada son los más deseables para la selectividad hacia DME ya que los sitios ácidos fuertes de Brönsted favorecen la conversión de DME a hidrocarburos [23]. Los sitios de acidez débil-media observados en los catalizadores bifuncionales reducidos contrastan con los sitios de acidez fuertes observados en los catalizadores ácidos soportados (0.15HPW/sílices mesoporosas) antes de la hibridación (585°C, **Figura 11**). Esto indica que la hibridación

con catalizadores de CZA da lugar a una disminución en la fuerza ácida del HPW con la desaparición de los sitios ácidos fuertes típicos de las unidades prístinas de HPW.

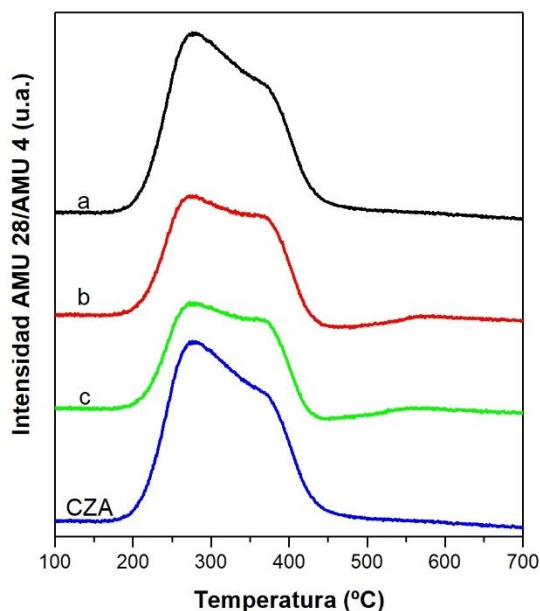


Figura 15. Perfiles de desorción de nitrógeno durante la desorción de amoníaco a temperatura programada de los catalizadores bifuncionales reducidos 0.15HPW/SBA-15, 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2(c), y del CZA puro.

Difracción de rayos X (DRX)

La **Figura 16** muestra los difractogramas de los catalizadores bifuncionales reducidos CZA-0.15HPW/SBA-15, CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2 y del catalizador de referencia CZA reducido.

El difractograma del catalizador de referencia CZA en su estado reducido, muestra las reflexiones características del Cu^o en los ángulos 43° y 50° (JCPDS 01-1241) y ZnO en los ángulos 31.8° y 36° (JCPDS 75-0576).

Los difractogramas de los catalizadores bifuncionales muestran principalmente las reflexiones características del catalizador CZA reducido (Cu^o y ZnO) y algunas reflexiones débiles correspondientes

al HPW. Indicando que los catalizadores bifuncionales están presentes los sitios activos tanto para la síntesis de metanol como para su deshidratación a DME.

En la **Tabla 6** se presentan el tamaño de cristalito de Cu° y ZnO y sus principales ángulos en 2θ para el catalizador CZA reducido y para los catalizadores bifuncionales reducidos. Para las especies de Cu° el tamaño de los cristalitos varía ligeramente para los catalizadores bifuncionales reducidos y en especial para el catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/ECMS-2, donde el tamaño de las partículas de Cu° y de ZnO manifiestan cambios importantes en su tamaño en comparación con el catalizador CZA reducido.

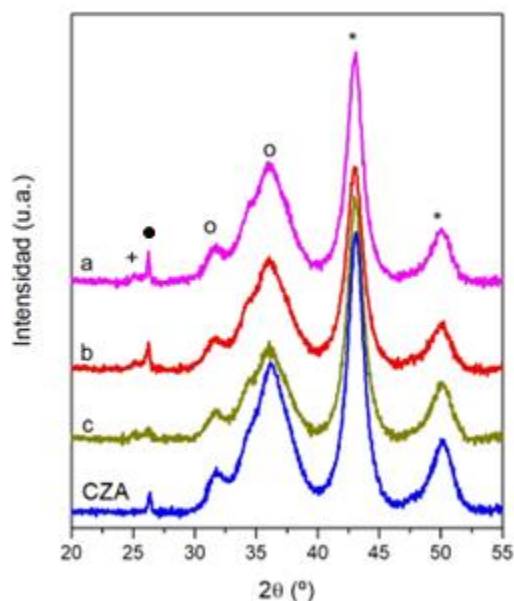


Figura 16. Difractogramas del catalizador CZA y de los catalizadores bifuncionales CZA-0.15HPW/SBA-15 (a), CZA-0.15HPW/TIP (b) y CZA-0.15HPW/ECMS-2 (c) reducidos (Cu° (*), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (+), ZnO (o) y grafito (●)reducidos.

Tabla 6. Tamaño de cristalito (nm) obtenido por DRX de Cu° y ZnO del catalizador CZA y de los catalizadores bifuncionales reducidos.

	$\text{Cu}^\circ(111)$		$\text{ZnO}(100)$	
	2θ (°)	(nm)	2θ (°)	(nm)
CZA	43	7	31.8	4.6

CZA-0.15HPW/SBA-15	43	6.2	31.7	4
CZA-0.15HPW/TIP	43	7.2	31.8	4.6
CZA-0.3HPW/ECMS-2	43	6	31.7	4

Quimisorción N₂O

La evolución de los contactos Cu–ZnO en catalizadores bifuncionales reducidos CZA-0.15HPW/SBA-15, CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2 con respecto a la referencia CZA puro, se evaluó a partir de la quimisorción de N₂O (**Tabla 8**), debido a que el N₂O titula selectivamente los átomos metálicos de Cu y las especies de ZnO parcialmente reducidas, que se encuentran en íntimo contacto.

En la **Tabla 8** se presentan las áreas superficiales del Cu y de las especies de ZnO reducidas, para todos los catalizadores.

El catalizador de referencia CZA puro, muestra una alta área superficial de Cu (42.7 m² /g), indicativo de buena interdispersión entre Cu y ZnO, que está en acuerdo con los valores usualmente reportados para los catalizadores de síntesis de metanol con alta actividad [65]. Los catalizadores bifuncionales (CZA-0.15HPW/SBA-15, CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2) presentan una disminución en el área superficial de Cu respecto al catalizador de referencia CZA (40.8 m² /g, 26.9 m² /g y 35.5 m² /g, respectivamente), siendo esta disminución menos significativa para el catalizador CZA-0.15HPW/SBA-15 (40.8 m² /g). La importante disminución en el área superficial del Cu en los catalizadores bifuncionales (CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2), se puede atribuir a un bloque físico de los sitios de Cu en el momento del mezclado con las partículas del catalizador ácido o a las modificaciones en las interacciones Cu y ZnO relacionadas con las migraciones de las especies Cu²⁺ o Zn²⁺ del catalizador CZA al catalizador ácido. Siendo esta última aseveración la causa principal de desactivación de los catalizadores bifuncionales conformados mediante Cu-ZnO-Al₂O₃ (CZA) y los catalizadores ácidos [66] [65] [67].

Tabla 7. Área superficial específica de Cu (a partir de la caracterización de quimisorción de N₂O) de los catalizadores bifuncionales reducidos y del CZA.

Área superficial específica Cu N ₂ O	
(m ² /g _{cat})	
CZA	42.7
CZA-0.15HPW/SBA-15	40.8
CZA-0.15HPW/TIP	26.9
CZA-0.15HPW/ECMS-2	35.5

VII.5 Medidas de actividad catalítica

Las actividades de los catalizadores bifuncionales CZA-0.15HPW/SBA-15, CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2 se evaluaron para la síntesis directa de DME (30 bar y 250 °C) y los datos de actividad se colectaron en la Tabla 8 y en la Figura 17. Además, los datos de actividad incluyen los resultados de la síntesis de metanol en el catalizador CZA puro.

La producción de metanol en presencia del catalizador CZA es considerablemente alta (714 μmol CH₃OH/min g_{cat}, Tabla 8), de acuerdo con los mejores resultados reportados en la literatura [63].

Como era de esperar, el comportamiento catalítico de los catalizadores bifuncionales CZA-0.15HPW/SBA-15, CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2 depende de la naturaleza de las sílices mesoporosas (SBA-15, TIP y ECMS-2), donde se soporta el HPW. Todos los catalizadores bifuncionales muestran únicamente la producción de DME, metanol y CO₂ como productos, sin la formación de hidrocarburos. La ausencia de hidrocarburos, que se presentaría durante la deshidratación de metanol, podría deberse a que los sitios ácidos presentes en nuestros catalizadores bifuncionales, son de fuerza débil a media (Figura 15) [64].

Es importante mencionar que la actividad de los catalizadores bifuncionales muestra diferencias en la conversión y selectividad de DME, como resultado de los cambios en las propiedades texturales de las sílices mesoporosas utilizadas como soportes para el catalizador ácido HPW (ver Figura 9).

La actividad de síntesis de metanol en catalizadores de Cu está directamente relacionada con el área superficial de Cu (especies de Zn reducidas en contacto con Cu y/o defectos en las partículas de Cu inducidas por su contacto con Zn) [69], de tal manera que el catalizador CZA puro, efectivamente manifestó alta actividad y selectividad de metanol (ver Figura 17A). Este catalizador no tiene sitios ácidos para efectuar la deshidratación del metanol a DME. Razón por la cual únicamente muestra la producción de metanol. En esta misma Figura 17A se aprecia que los catalizadores bifuncionales presentan baja producción de metanol, lo cual es así, debido a que los catalizadores bifuncionales presentan la función ácida, de tal manera que el metanol que se produce se deshidrata para producir DME.

En la Figura 17B, se exhibe la producción de DME para los diferentes catalizadores bifuncionales (CZA-0.15HPW/SBA-15, CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2). Se ve claramente que el catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/ECMS-2 manifestó la más alta producción de DME, seguido por el catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/TIP. El catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/SBA-15 manifestó la más baja producción de DME, a pesar de que este catalizador mostró la más alta área superficial específica de Cu.

Sin embargo, la secuencia en el área superficial de Cu en los catalizadores bifuncionales (CZA-0.15HPW/SBA-15, CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2, Tabla 7), no coincide con la pérdida del rendimiento global en los catalizadores bifuncionales, de tal manera que, el catalizador bifuncional con un área superficial de Cu intermedia (CZA-0.15HPW/ECMS-2, 35.5 m²/gcat), generó el más alto rendimiento global en los catalizadores bifuncionales.

La relación entre la rapidez de producción de DME y la fuerza ácida de los catalizadores está bien documentado en catalizadores de HPW [72]. Las diferencias en acidez observadas en los catalizadores

ácidos (Figura 11, Tabla 2) desaparece después de la hibridación, mostrando todos los catalizadores bifuncionales sitios ácidos similares de fuerza débil y media (Figura 7). Por lo tanto, se espera que los catalizadores bifuncionales muestren una rapidez similar de producción de DME y las diferencias observadas en la producción de DME en los catalizadores bifuncionales (Tabla 8) se podría deber a la diferente concentración de sitios ácidos provocado por la naturaleza de las sílices mesoporosas (SBA-15, TIP y ECMS-2), en las cuales se soportó el HPW.

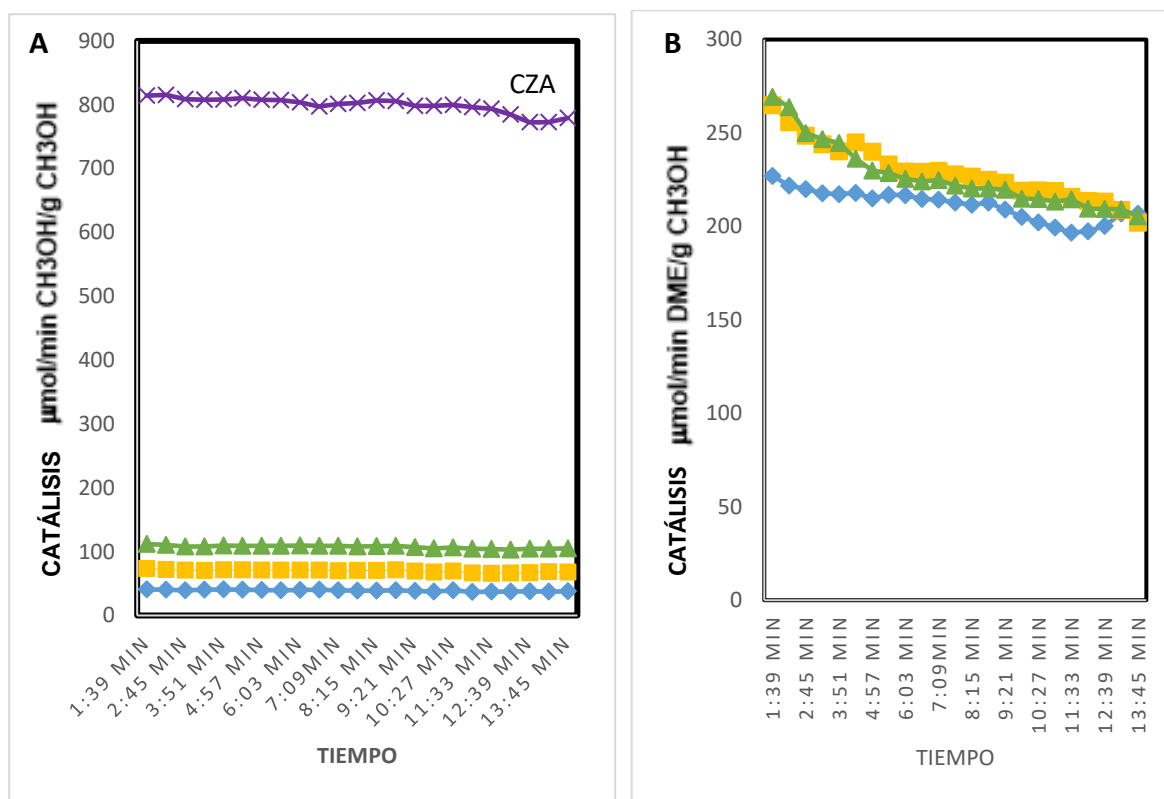


Figura 17. Rendimiento de metanol y DME ($\mu\text{mol}/\text{min}/\text{g}$ catalizador) a partir de gas de síntesis sobre CZA-0.15HPW/SBA-15(\blacklozenge), CZA-0.15HPW/TIP(\blacksquare) y CZA-0.15HPW/ECMS-2 (\blacktriangle)reducidos

Tabla 8. Datos iniciales de actividad catalítica (conversión de CO, selectividad y rendimiento de DME) y decaimiento en ($\mu\text{molDME}/\text{min g}_{\text{cat}}$) en síntesis directa de DME a partir de gas de síntesis sobre

catalizadores bifuncionales reducidos (los datos para la síntesis de metanol en CZA fue incluido como referencias).

	Conversión CO (%) (X_i ; X_f)	Selectividad (%)			DME ($\mu\text{mol}/\text{min}\cdot\text{g}_{\text{ca}}$) (X_i ; X_f)
		DME (X_i ; X_f)	Metanol (X_i ; X_f)	CO ₂ (X_i ; X_f)	
CZA	6%	0	105	-5.1	0.2
CZA-0.15HPW/SBA-15	11%	57.2	8.2	34.6	214
CZA-0.15HPW/TIP	20%	61	8.5	30.5	238
CZA-0.15HPW/ECMS-2	20%	60.2	7.4	32.4	244

	Relación DME/Metanol (X_i ; X_f)	Desactivación	
		Centros síntesis metanol (μmol CH ₃ OH/ $\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$)	Centros ácidos (μmol DME/ $\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$)
CZA	0	714	0.2
CZA-0.15HPW/SBA-15	6.9	42.9	289.1
CZA-0.15HPW/TIP	7	35.2	282.7
CZA-0.15HPW/ECMS-2	8.1	33.3	289.1

Catalizadores bifuncionales usados (después de reacción)

Difracción de rayos X (DRX)

La **Figura 18** muestra los difractogramas de los catalizadores bifuncionales usados CZA-0.15HPW/SBA-15, CZA-0.15HPW/TIP y CZA-0.15HPW/ECMS-2 y del catalizador de referencia CZA usado.

Los difractogramas de los catalizadores usados son muy similares con los difractogramas de los catalizadores reducidos (ver **Figura 16**), sin embargo, las reflexiones características del Cu^o y ZnO en los catalizadores usados, se aprecian más estrechos, indicando un incremento en el tamaño de los

cristalitos de Cu[°] y ZnO. Se espera que estos ligeros cambios en los tamaños de los cristalitos Cu[°] y ZnO no ocasionen cambios importantes en su estabilidad catalítica.

El difractograma del catalizador de referencia CZA usado, muestra las reflexiones características del ZnO (parcialmente reducido), que son las especies catalíticamente activas para llevar a cabo la síntesis de metanol.

Los difractogramas de los catalizadores bifuncionales muestran principalmente las reflexiones características del catalizador CZA usado (Cu[°] y ZnO) y algunas reflexiones débiles correspondientes al HPW.

En la **Tabla 9** se presentan los tamaños de los cristalitos de Cu[°] y ZnO y sus principales ángulos en 2 θ para el catalizador CZA usado y para los catalizadores bifuncionales usados. Para las especies de Cu[°] el tamaño de los cristalitos varía ligeramente para los catalizadores bifuncionales usados y en especial para el catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/ECMS-2, donde el tamaño de las partículas de Cu[°] y de ZnO manifiestan cambios importantes en su tamaño en comparación con el catalizador CZA reducido.

La reoxidación de los catalizadores bifuncionales usados (ocasionada por la presencia de moléculas de H₂O) es descartada como causa de desactivación. Los difractogramas de los catalizadores bifuncionales usados muestran un ligero aumento en el tamaño de las partículas de Cu[°] y ZnO que puede indicar que el mecanismo de desactivación en los catalizadores bifuncionales es relacionado con los procesos de sinterización.

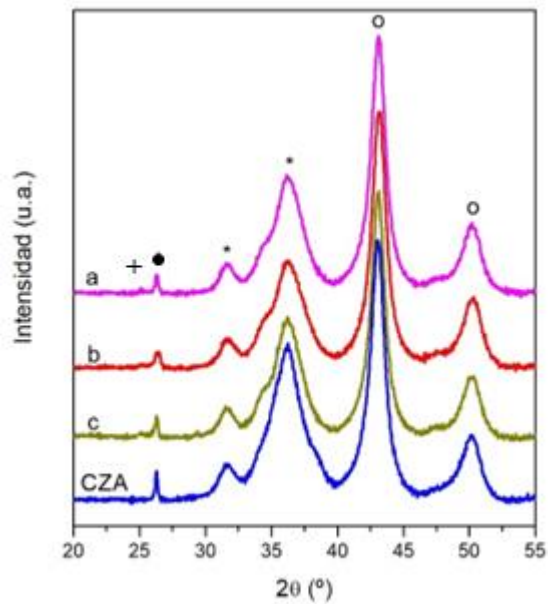


Figura 18. Difractogramas del catalizador CZA y de los catalizadores bifuncionales CZA-0.15HPW/SBA-15 (a), CZA-0.15HPW/TIP (b) y CZA-0.15HPW/ECMS-2 (c) en estado usado (Cu^0 (o), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (+), ZnO (*) y grafito (●)).

Tabla 9. Tamaño de cristalito (nm) obtenido por DRX de Cu^0 y ZnO del catalizador CZA y de los catalizadores bifuncionales usados.

	Cu^0 (111)		ZnO (100)	
	2θ (°)	(nm)	2θ (°)	(nm)
CZA	43	6.7	31.6	5.8
CZA-0.15HPW/SBA-15	43	6.9	31.7	6.5
CZA-0.15HPW/TIP	43	6.8	31.8	5.5
CZA-0.15HPW/ECMS-2	43	7	31.7	5.3

IX. CONCLUSIONES

Las metodologías experimentales utilizadas en esta tesis, permitieron preparar de manera exitosa:

- i) las sílices mesoporosas denominadas como SBA-15, TIP y ECMS-2 (por DRX a bajos ángulos, SBET y HRTEM).
- ii) los catalizadores ácidos soportados (0.15HPW/SBA-15, 0.15HPW/TIP y 0.15HPW/ECMS-2), mediante la incorporación exitosa del HPW, preferentemente en la superficie interna de los poros de las diferentes sílices mesoporosas utilizadas como soportes catalíticos (DRX a ángulos bajos y normales, SBET y HRTEM).
- iii) los catalizadores bifuncionales (CZA-0.15HPW/SBA-15, CZA-0.15HPW/TIP y CZA0.15HPW/ECMS-2), a través de la mezcla mecánica especial del catalizador CZA con los catalizadores ácidos soportados (DRX, SBET, TPR-H₂, TPD-NH₃ y quimisorción de N₂O).

La incorporación del HPW en la superficie de las sílices mesoporosas no destruye su mesoestructura (DRX a bajos ángulos, SBET y HRSEM). Las altas áreas superficiales de las sílices mesoporosas (600-800 m²/g), el alto volumen de poro (0.6-1.6 cm³/g) y su apropiado diámetro de poro en el rango mesoporoso (5-20 nm) permitió una alta dispersión de los cristalitos del HPW (fase cristalina cúbica) en su superficie (DRX y TEM), de tal manera que, después de la incorporación del HPW, los catalizadores ácidos soportados, registraron adecuadas propiedades texturales (380-430 m²/g, 0.4-0.9 cm³/g y 5-20 nm de diámetro de mesoporo) que permitió promover una alta densidad de sitios ácidos (SBET, DRX a ángulos bajos y normales y TPD-NH₃).

Sin embargo, la fuerza ácida del HPW se ve ligeramente disminuida cuando se soporta en las sílices mesoporosas (TPD-NH₃), indicando la existencia de una interacción entre los grupos -OH del HPW y los grupos silanoles (Si-OH) de las sílices mesoporosas (FT-IR). Además, el número de protones ácidos H⁺ por unidad Keggin disminuye de manera importante.

La conformación de los catalizadores bifuncionales en estado oxidado (CZA + 0.15HPW/sílices mesoporosas) exhibieron la presencia de las especies de CuO-ZnO altamente dispersas (DRX), es decir,

con una alta exposición de las especies de CuO cristalinas hacia la reducción con H₂ (TPR-H₂), indicando que las partículas del catalizador CZA se encuentran uniformemente distribuidas (mezcladas) con el catalizador ácido (CZA-0.15HPW/sílices mesoporosas).

Sin embargo, las diferentes propiedades texturales y morfología de los poros de las sílices mesoporosas utilizadas como soportes para los catalizadores ácidos (0.15HPW/sílices mesoporosas), ocasionaron cambios importantes en los perfiles de reducción de los catalizadores bifuncionales en estado oxidado y en el consumo de H₂. Siendo más pronunciado para cuando se utilizó como soporte la sílice mesoporosa TIP, con una menor temperatura en el pico máximo de reducción y un menor consumo de H₂; en contraposición cuando se utilizó como soporte la sílice mesoporosa ECMS-2 que manifestó una mayor temperatura de reducción, con un mayor consumo de H₂.

Los catalizadores bifuncionales en estado reducido manifestaron la formación de sitios ácidos de fuerza débil-media que son los sitios favorables para la selectividad hacia DME, evitando la formación de hidrocarburos y en consecuencia el envenenamiento por coque (TPD-NH₃). Además, en los catalizadores bifuncionales están presentes los sitios activos tanto para la síntesis de metanol como para su deshidratación a DME, con alta dispersión y tamaño de los cristalitas de Cu^o y ZnO muy pequeños (DRX). Sin embargo, cuando las sílices mesoporosas TIP y ECMS-2, se utilizaron como soportes, estos cristalitas incrementaron ligeramente sus tamaños y por lo tanto una disminución importante en las áreas específicas de Cu (quimisorción de N₂O).

El comportamiento catalítico de los catalizadores bifuncionales depende de la naturaleza de las sílices mesoporosas, donde se soporta el HPW. Todos los catalizadores bifuncionales muestran únicamente la producción de metanol y DME como productos, sin la formación de hidrocarburos. La ausencia de hidrocarburos, podría deberse a que los sitios ácidos presentes en nuestros catalizadores bifuncionales, son de fuerza débil-media.

El catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/ECMS-2 manifestó la más alta producción de DME, seguido por el catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/TIP. El catalizador bifuncional CZA-0.15HPW/SBA-15 manifestó

la más baja producción de DME, a pesar de que este catalizador mostró la más alta área superficial específica de Cu.

Este comportamiento se relaciona con las interacciones perjudiciales entre CZA y el exceso de agua desde la producción de DME, debido a que la cinética de formación de metanol es muy sensible al contenido de agua. Lo cual queda demostrado, debido a un incremento en la selectividad de CO₂ asociado a la reacción WGS cuya contribución se incrementa con un aumento en la concentración de agua. Además, del efecto inhibitor del agua en la cinética de síntesis de metanol, el agua también promovió la sinterización de las partículas de Cu.

Finalmente, los catalizadores bifuncionales usados (analizados después de reacción) manifestaron un ligero aumento en el tamaño de las partículas de Cu^o y ZnO sugiriendo que el mecanismo de desactivación en los catalizadores bifuncionales se relaciona con los procesos de sinterización.

X. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Semelsberger, T.A.; Borup, R.L.; Greene, H.L., «Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. J.,» *Power Sources*, vol. 156, p. 497–511, 2006.
- [2] J. Jung, Y. Lee, S. Um, P. Yoo, D. Lee, K.-W. Jun y J. Bae, «Effect of copper surface area and acidic sites to intrinsic catalytic activity for dimethyl ether synthesis from biomass-derived syngas,» *Appl. Catal. B Environ*, vol. 126, pp. 1-8, 2012.
- [3] Kozhevnikov, I.V., «Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids.,» *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 262, p. 86–92, 2007.

- [4] A.M. Alsalme, P.V. Wiper, Y.Z. Khimyak, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikova, «Solid acid catalysts based on H₃PW₁₂O₄₀ heteropoly acid: Acid and catalytic properties at a gas–solid interface,» *J. Catal.*, nº 276, pp. 181-189, 2010.
- [5] L.N. Yang, Y.T. Qi, X.D. Yuan, J. Shen, J. Kim, «Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 containing heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀,» *J. Mol. Catal. A: Chem.*, nº 229, pp. 199-205, 2005.
- [6] Moradi, G.R.; Nosrati, S.; Yaripor, F., «Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas.,» *Catal. Commun.*, vol. 8, p. 598–606, 2007.
- [7] García-Trenco, A.; Vidal-Moya, A.; Martínez, A., «Study of the interaction between components in hybrid CuZnAl/HZSM-5 catalysts and its impact in the syngas-to-DME reaction.,» *Catal. Today*, vol. 179, p. 43–51, 2012.
- [8] Millán, E.; N., Mota; Guil-López, R.; Pawelec, B.; Fierro, J.L.G.; Navarro, R., «Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas on Bifunctional Hybrid Catalysts Based on Supported H₃PW₁₂O₄₀ and Cu-ZnO(Al): Effect of Heteropolyacid Loading on Hybrid Structure and Catalysts,» vol. 10, p. 1071, 2010.
- [9] Kajornsak Faungnawakij, KongkiatSuriye, «Current Catalytic Processes with Hybrid Materials and Composites for Heterogeneous Catalysis,» de *Hybrid Materials, Composites, and Organocatalysts*, 2013, pp. 79-104.
- [10] Takeguchi, T.; Yanagisawa, K.-I.; Inui, T.; Inoue, M., «Effect of the property of solid acid upon syngas-to-dimethyl ether conversion on the hybrid catalysts composed of Cu–Zn–Ga and solid acids.,» *Appl. Catal. A Gen.*, nº 192, p. 201–209, 2000.

- [11] Abu-Dahrieh, J.; Rooney, Goguet, A.; Saih, Y., «Activity and deactivation studies for direct dimethyl ether synthesis using CuO–ZnO–Al₂O₃ with NH₄ZSM-5, HZSM-5,» *Chem. Eng. J.*, nº 203, pp. 201-211, 2012.
- [12] Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, «Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions,» *VCH*, p. 99, 1992.
- [13] A. Kukovecz, Z. Balogi, Z. Konya, M. Toba, P. Lentz, S.I. Niwa, F. Mizukami, A. Molnar, J.B. Nagy, I. Kiricsi, «Synthesis, characterisation and catalytic applications of sol–gel derived silica–phosphotungstic acid composites,» *Appl. Catal. A.*, nº 228, p. 83, 2002.
- [14] S. ROJAS MUÑOZ y M. L. G. R. M. y. G. F. J. L. OJEDA PINEDA, «CATALIZADOR HETEROPOLIÁCIDO SOPORTADO, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y UTILIZACION». Madrid, España Patente 201330225, 30 Junio 2015.
- [15] SEMARNAT, «Calidad del aire: una práctica de vida. Cuadernos de divulgación ambiental. Primera edición, Centro de Educación y Capacitación para el Desarrollo Sustentable,» *SEMARNAT*, p. 28, 2013.
- [16] Jian Sun, Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama, and Noritatsu Tsubaki, «Catalysis Chemistry of Dimethyl Ether,» de *Department of Applied Chemistry, School of Engineering, University of Toyama*, Japan, Gofuku 3190, pp. 930-8555.
- [17] Villa, Beatriz Olivera, «El camino de México hacia la justicia energética. México: Greenpeace México,» [En línea]. Available: <https://www.greenpeace.org/static/planet4-mexico-stateless/2021/02/d252044e-el-camino-de-mexico-hacia-la-justicia-energetica.pdf>. [Último acceso: Mayo 2022].
- [18] Agency, European Environment, «El transporte resulta cada vez más nocivo para el medio ambiente europeo,» 2016.

- [19] INECC, «Elaboracion del inventario nacional de emisiones de fuentes moviles para Mexico 2013 proyeccion 2030 mediante el modelo de Motor Vehicle Emission Simulator (MOVES),» 2014. [En línea]. Available: Elaboración del Inventario Nacional de Emisiones de Fuentes Móviles para México 2013 y proyección 2030 mediante el uso del modelo Motor Vehicle Emission Simulator (MOVES) (www.gob.mx). [Último acceso: 2022].
- [20] «México primer lugar en emitir CO₂ en América Latina cambio climático,» El sol de Mexico, Mexico, 2022.
- [21] T.H.Fleisch, A.Basu, M.J.Gradassi, «Dimethyl ether: A fuel for the 21st century,» *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 107, pp. 117-125, 1997.
- [22] H. M. G. H.J. Majunke.German Patente 3,307,091,, 1984.
- [23] Sun, J.; Yang, G.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N, «Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis.,» *ACS Catal.*, vol. 4, p. 3346–3356, 2014.
- [24] J. Y. G. Sun, Y. Yoneyama y N. Tsubaki, «Catalysis chemistry of dimethyl ether synthesis,» *ACS Catal*, vol. 4, p. 3346–3356, 2014.
- [25] Wenzhong Zhang, Thomas R Pauly, and Thomas J Pinnavaia., «Tailoring the framework and textural mesopores of hms molecular sieves through an electrically neutral (s i) assembly pathway.,» *Chemistry of Materials*, p. 9(11):2491–2498, 1997.
- [26] Wenzhong Zhang, Michael Froba, Jialiang Wang, Peter T Tanev, Joe Wong, and Thomas J Pinnavaia., «Mesoporous titanosilicate molecular sieves prepared at ambient temperature by electrostatic (s+ i-, s+ x-i+) and neutral (s i) assembly pathways: a comparison of physical properties and catalytic activity for peroxides oxidations,» *Journal of the American Chemical Society*, nº Mesoporous titanosilicate molecular sieves prepared at ambient temperature by electrostatic (s+ i-, s+ x-i+) and neutral (s i) assembly pathways: a comparison, pp. 9164-9171.

- [27] Schnee, J.; Gaigneaux, E.M., «Elucidating and exploiting the chemistry of kegglin heteropolyacids in the methanol-to-DME conversion: Enabling the bulk reaction thanks to operando raman.,» *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, pp. 817-830, 2017.
- [28] Ladera, R. M.; Fierro, J. L. G.; Ojeda, M.; Rojas, S. J., «TiO₂ -supported heteropoly acid catalysts for dehydration of methanol to dimethyl ether: Relevance of dispersion and support interaction.,» *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, p. 484–491, 2015.
- [29] Hench LL., West, JK., «The Sol-gel process,» *Chem Rev*, vol. 90, pp. 33-72, 1990.
- [30] Ojeda-López, R., Pérez-Hermosillo, I. J., Esparza-Schulz, J. M., y Domínguez-Ortiz, A, «Efecto de la temperatura de calcinación sobre la concentración de grupos silanoles en superficies de SiO₂ (SBA-15).,» *Revista Avances en Química.*, pp. 21-27., 2014.
- [31] Wan, Y., y Zhao, D, «On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates,» *Chemical reviews*, p. 2823, 2007.
- [32] Palma, M. T. R., Acuña, R. H., Acosta, G. E., y Padrón, G. H., «Estado del arte del proceso sol-gel en México.,» *CIENCIA ergo-sum*, pp. 183-188, 2010.
- [33] Acosta-Silva, Y. J., Nava, R., Hernández-Morales, V., Macías-Sánchez, S. A., y Pawelec, B, «TiO₂/DMS-1 disordered mesoporous silica system: Structural characteristics and methylene blue photodegradation activity,» *Microporous and Mesoporous Materials*, pp. 82-187, 2012.
- [34] Sing., Kenneth SW, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984).,» *Pure and applied chemistry*, p. 57(4):603–619, 1985.
- [35] CT Kresge, ME Leonowicz, W Jelal Roth, JC Vartuli, and JS Beck., «Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism.,» *Nature*, pp. 359(6397):710,, 1992.

- [36] JS Beck, JC Vartuli, GJ Kennedy, CT Kresge, WJ Roth, and SE Schramm., «Molecular or supramolecular templating: defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves.,» *Chemistry of materials*,, p. 6(10):1816–1821.
- [37] JC Vartuli, CT Kresge, ME Leonowicz, AS Chu, SB McCullen, ID Johnson, and EW Sheppard., «Synthesis of mesoporous materials: liquid-crystal templating versus intercalation of layered silicates,» *Chemistry of materials*, p. 6(11):2070–2077, 1994.
- [38] Grunwaldt, J.D.; Molenbroek, A.M.; Topsøe, N.Y.; Topsøe, H.; Clausen, B.S, «In situ investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts,» *J. Catal*, vol. 194, p. 452–460, 2000.
- [39] Hoang V T, Huang Q, Eic M, Do T O, Kaliaguine S., «Structure and diffusion characterization of SBA-15 materials,» *Lagmuir*, n° 21, p. 2051–2057, 2005.
- [40] Han Y J, Stucky G D, Butler A. J Am, «Mesoporous Silicate Sequestration and Release of Proteins,» *Chem Soc.*, n° 121, p. 9897–9898, 1999.
- [41] Scott B J, Wirnsberger G, Stucky G D., «Mesoporous and Mesostructured Materials for Optical Applications,» *Chem Mater*, n° 13, p. 3140–3150, 2001.
- [42] Cavalleri M, Hermann K, Knop-Gericke A, Hävecker M, Herbert R, Hess C, Oestereich A, Döbler J, Schlögl R., «Analysis of silica-supported vanadia by X-ray absorption spectroscopy: Combined theoretical and experimental studies,» *J Catal*, n° 262, p. 215–223, 2009.
- [43] C., Hess, «Nanostructured vanadium oxide model catalysts for selective oxidation reactions,» *ChemPhysChem*, n° 10, p. 319–326, 2009.
- [44] Cavalleri M, Hermann K, Knop-Gericke A, Hävecker M, Herbert R, Hess C, Oestereich A, Döbler J, Schlögl R., «Analysis of silica-supported vanadia by X-ray absorption spectroscopy: Combined theoretical and experimental studies,» *J Catal*, n° 262, p. 215–223, 2009.

- [45] Juan Pedro Ramírez-Pedroza, Daniela Salado-Leza, José Luis Rodríguez-López and Rufino Nava-Mendoza., «“Synthesis, characterization and perspectives of,” *Mesoporous silica-based nanoplatforms as drug delivery systems*, pp. 978-1-5386-7018, 2018.
- [46] Schmidt-Winkel P., Lukens W.W., Yang P., Margolese D.L., Lettow J.S., Ying J.Y., Stucky G.D., «Microemulsion Templating of Siliceous Mesostructured Cellular Foams with Well-Defined Ultralarge Mesopores,» *Chem. Mat*, nº 12, pp. 686-696, 2000.
- [47] Asadullah, M.; Ito, S.-i.; Kunimori, K.; Yamada, M.; Tomishige, K. J, *Catal.*, vol. 208, p. 255–259, 2002.
- [48] Minchener, A. J, *Eng. Chem. Res*, vol. 52, pp. 2222-2235, 2005.
- [49] Niu, M.; Huang, Y.; Jin, B.; Wang, X., *Eng. Chem. Res*, vol. 52, p. 14768–14775, 2013.
- [50] 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*, vol. 92, nº 8, pp. 1466-1474., 2011.
- [51] BOZGA, G., et al., «Dimethyl ether synthesis catalysts, processes and reactors.,» *Recent Patents on Catalysis*, vol. 2, pp. 68-81., 2013.
- [52] Van Deer Voort, P., M. Benjelloun., and E.F Vansant, «Rationalization of the synthesis of SBA-16: Controlling the Micro-and Mesoporosity. J,» *Phys. Chem. B*, vol. 10, pp. 9027-9032, 2002.
- [53] Micek-Ilnicka, A., «The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids,» *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 308, pp. 1-14, 2009.
- [54] Elena Millán, Noelia Mota, Rut Guil-López, Bárbara Pawelec , José L. García Fierro and Rufino M. Navarro, «Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas on Bifunctional Hybrid Catalysts Based

on Supported H3PW12O40 and Cu-ZnO(Al): Effect of Heteropolyacid Loading on Hybrid Structure and Catalytic Activity,» *MDPI*, pp. 1-3, 2020.

- [55] Gallardo, Rosa María Ladera, «SUPPORT EFFECTS IN SUPPORTED HPA CATALYSTS FOR METHANOL DEHYDRATION TO DIMETHYL ETHER,» de *Desarrollo de catalizadores de Wolframio altamente activos y selectivos para la síntesis de dimetil éter. Efecto de la estructura y de la interacción con el soporte*, Madrid, 2013.
- [56] Zhen Mu, Jin Jun Li, Zheng Ping Hao. Shi Zhang Qiao, «Direct synthesis of lanthanide-containing SBA-15 under weak acidic conditions and its catalytic study,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 113, pp. 72-80, 2008.
- [57] P Staiti a.S Frenia, S Hocevar b, «Synthesis and characterization of proton-conducting materials containing dodecatungstophosphoric and dodecatungstosilic acid supported on silica,» *Journal of Power Sources*, vol. 79, pp. 250-255, 1999.
- [58] Essayem, N.; Frety, R.; Coudurier, G.; Vedrine, J.C., «Ammonia adsorption–desorption over the strong solid acid catalyst H3PW12O40 and its Cs⁺ and NH₄⁺ salts comparison with sulfated zirconia,» *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, nº 93, p. 3243–3248, 1997.
- [59] Southward, B.W.L.; Vaughan, J.S.; Oconnor, C.T., «Infrared and thermal analysis studies of heteropoly acids,» *J. Catal*, nº 153, p. 293–303, 1995.
- [60] Newman, A.D.; Brown, D.R.; Siril, P.; Lee, A.F.; Wilson, K, «Structural studies of high dispersion H3PW12O40/SiO₂ solid acid catalysts.,» *Phys. Chem. Chem. Phys*, nº 8, p. 2893–2902, 2006.
- [61] García-López, E.I.; Marci, G.; Pomilla, F.R.; Kirpsza, A.; Micek-Ilnicka, A.; Palmisano, L., «Supported H3PW12O40 for 2-propanol (photo-assisted) catalytic dehydration in gas-solid regime: The role of the support and of the pseudo-liquid phase in the (photo)activity.,» *Appl. Catal. B Environ*, nº 189, p. 252–265, 2016.

- [62] Gholamreza Moradi, Javad Ahmadpour, Mahdi Nazari, and Ferydon Yaripour, «Effects of Feed Composition and Space Velocity on Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas,» *Ind. Eng. Chem*, vol. 47, p. 7672–7679, 2008.
- [63] Guil-López, R.; Mota, N.; Llorente, J.; Millán, E.; Pawelec, B.; García, R.; Fierro, J.L.G.; Navarro, R.M, «Structure and activity of Cu/ZnO catalysts co-modified with aluminium and gallium for methanol synthesis,» *Catal. Today*, 2019.
- [64] M. Shimokawabe, H. Asakawa, N. Takezawa., «Characterization of copper/zirconia catalysts prepared by an impregnation method,» *Appl. Catal.*, nº 45, 1990.
- [65] Peng, X.; Toseland, B.; Underwood, R., «Studies in surface science and catalysis. In Catalyst Deactivation,» *Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands*, p. 175–182, 1997.
- [66] García-Trenco, A.; Martínez, A., «Direct synthesis of dme from syngas on hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalysts: New insights into the role of zeolite acidity.,» *Appl. Catal.*, pp. 411–412, 170–179, 2012.
- [67] Ordonsky, V.V.; Cai, M.; Sushkevich, V.; Moldovan, S.; Ersen, O.; Lancelot, C.; Valtchev, V.; Khodakov, A.Y., «The role of external acid sites of ZSM-5 in deactivation of hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalyst for direct dimethyl ether synthesis from syngas.,» *Appl. Catal.*, nº 486, pp. 266-275, 2014.
- [68] Dadgar, F.; Myrstad, R.; Pfeifer, P.; Holmen, A.; Venvik, H.J., «Direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas: The influence of methanol dehydration on methanol synthesis reaction.,» *Catal. Today*, p. 76–84, 2016.
- [69] Baltés, C.; Vukojević, S.; Schüth, F., «Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis.,» *J. Catal.*, p. 334–344., 2008.

- [70] Vedage, G.A.; Pitchai, R.; Herman, R.G.; Klier, K, «Water promotion and identification of intermediates in methanol synthesis.,» de *International Congress on Catalysis*, Berlin, Germany, 1984.
- [71] Prašnikar, A.; Pavlišič, A.; Ruiz-Zepeda, F.; Kovač, J.; Likozar, B, «Mechanisms of copper-based catalyst deactivation during CO₂ reduction to methanol.,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 13021–13029, 2019.
- [72] Alharbi, W.; Kozhevnikova, E.F.; Kozhevnikov, I.V, «Dehydration of methanol to dimethyl ether over heteropoly acid catalysts: The relationship between reaction rate and catalyst acid strength,» *ACS Catal.*, vol. 5, p. 7186–7193, 2015.
- [73] C. Arcoumanis, C. Bae y R. Crookes, «Kinoshita,» de *E. Fue*, 2008, p. 1014–1030.
- [74] R. Ladera, E. Finocchio, S. Rojas, G. Busca, J. Fierro y M. Ojeda, *Fuels* , nº 113, pp. 1-9, 2013.
- [75] T. Semelsberger, R. Borup y H. Greene, «Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. J.,» *Power Sources* , vol. 156, p. 497–511, 2006.
- [76] M. M. M. a. R. P. S. Kumar, «Synthesis Methods of Mesoporous Silica,» *Materials Today: Proceedings*, pp. 350-357, 2017.
- [77] «Elaboraci,» 2014. [En línea]. Available: Elaboración del Inventario Nacional de Emisiones de Fuentes Móviles para México 2013 y proyección 2030 mediante el uso del modelo Motor Vehicle Emission Simulator (MOVES) (www.gob.mx). [Último acceso: 2022].
- [78] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühn, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep y e. al., «The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts,» *Science* , vol. 336, p. 893–897. , 2012.

- [79] Y. Kanai, T. Watanabe, T. Fujitani, M. Saito, J. Nakamura y Uchijima, «Evidence for the migration of ZnOx in a Cu/ZnO methanol synthesis catalyst,» *Catal. Lett.*, vol. 27, p. 67–78, 1994.
- [80] J. Schnee, A. Eggermont y E. Gaigneaux, «Boron nitride: A support for highly active heteropolyacids in the methanol-to-DME reaction.,» *ACS Catal.*, vol. 7, p. 4011–4017, 2017.
- [81] J. F. Q. H. N. M. G. H. Dongyuan Zhao, «Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom,» *American Association for the Advancement of Science*, vol. 279, nº 5350, pp. 548-552, 23 Junio 1998.
- [82] B. Zhou, N. Qi, B. Wang, Z.Q. Chen, «Effect of swelling agent on the pore structure of SBA-15 studied by positron annihilation,» *Applied Surface Science*, vol. 475, pp. 961-968, 2019.
- [83] Bei-Bei Dong, Bing-Bing, Zhang, Hai-Yan Wu, X iChen, KeZhang, Xiu Cheng Zheng, «Synthesis, characterization and catalytic evaluation of SBA-15 supported 12-tungstophosphoric acid mesoporous materials in the oxidation of benzaldehyde to benzoic acid,» *Materials Research Bulletin*, vol. 48, nº 7, pp. 2491-2496, 2013.
- [84] Feliczak-Guzik, Jadach, Piotrowska, Murias, JLulek and Nowak,, «Synthesis and characterization of SBA-16 type mesoporous materials containing amine groups.,» *Microporous and Mesoporous Materials*, nº 220, pp. 231-238, 2018.
- [85] Fang Chai, Lijuan Wang, Linlin Xu, Xiaohong Wang, Jiguo Huang, «Degradation of dye on polyoxotungstate nanotube under molecular oxygen,» *Dyes and Pigments*, vol. 76, nº 1, pp. 113-117, 2008.
- [86] Xie, Q.; Chen, P.; Peng, P.; Liu, S.; Peng, P.; Zhang, B.; Cheng, Y.; Wan, Y.; Liu, Y.; Ruan, R., «Single-step synthesis of DME from syngas on cuznal–zeolite bifunctional catalysts: The influence of zeolite type.,» *RSC Adv.*, vol. 5, p. 26301–26307, 2015.

- [87] Xu, M.; Lunsford, J. H.; Goodman, D. W.; Bhattacharyya, A. *Appl. Catal*, n° 149, p. 289–301, 1997.
- [88] Yanagisawa, T., «The Preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to Microporous Materials,» *Bulletin of Chemical Society of Japan*, vol. 63, n° 4, pp. 998-992, 1920.
- [89] Uchida, S.; Inumaru, K.; Misono, M., «States and dynamic behavior of protons and water molecules in H3PW12O40 pseudoliquid phase analyzed by solid-state MAS NMR.,» *Phys. Chem. B*, vol. 104, p. 8108–8115, 2000.
- [90] V. Hernández Morales, R. Nava, Y. J. Acosta Silva, S. A. Macías Sánchez, J. L., «Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with -NH₂ groups.,» *Microporous and Mesoporous Materials*, n° 160, pp. 133-142, 2012.
- [91] TeresaPinto, Philippe Arquillière, Véronique Dufaud, Frédéric Lefebvre, «Isomerization of n-hexane over Pt-H3PW12O40/SBA-15 bifunctional catalysts: Effect of the preparation method on catalytic performance,» *ELSEVIER*, vol. 528, n° 4, pp. 44-51, 2016.
- [92] T Halachev, R Nava, and L Dimitrov., «Catalytic activity of (p) nimo/ti-hms and (p) niw/ti-hms catalysts in the hydrogenation of naphthalene.,» *Applied Catalysis A: General*, n° T Halachev, R Nava, and L Dimitrov., p. 169(1):111–117, 1998.
- [93] Stephen A Bagshaw, Eric Prouzet, and Thomas J Pinnavaia, «Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants.,» *Science*, p. 1242–1244, 1995.
- [94] Song, W.; Marcus, D. M.; Fu, H.; Ehresmann, J. O.; Haw, J. F. J. Am., *Chem. Soc*, n° 124, p. 3844–3845., 2002.
- [95] S. Kumar, M. M. Malik and R. Purohit, «Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials,» *Materials Today: Proceedings*, pp. 350-357, 2017.

- [96] Kozhevnikov, I.V., «Catalysts for Fine Chemical Synthesis,» de *Catalysis by Polyoxometalates*, New York, Wiley, 2002.
- [97] Pinnavaia, E. Eric Prouzet and Thomas J., «Assembly of mesoporous molecular sieves containing wormhole motifs by a nonionic surfactant pathway: control of pore size by synthesis temperature,» *Angewandte Chemie International Edition in English*, p. 6(5):516–518, 1999.
- [98] Micek-Ilnicka, A., «The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids,» *J. Mol. Catal. A Chem*, vol. 308, pp. 1-14, 2009.
- [99] Newman, A.D.; Brown, D.R.; Siril, P.; Lee, A.F.; Wilson, K., «Structural studies of high dispersion H3PW12O40/SiO2 solid acid catalysts,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, p. 2893–2902, 2006.
- [100] L. B. McCusker, F. Liebau and G. Engelhardt, «"Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001,» *Microporous*, vol. 58, pp. 3-13, 2003.
- [101] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.*, nº 41, p. 221, 1996.
- [102] Rufino, Nava Mendoza, «Materiales mesoporosos SBA-15,» nº 5-8, pp. 5-8, 2007.
- [103] Morales V., Nava R. , Silva Y.J., Macías S.A, «Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized,» *Microporous and Mesoporous Materials*, pp. 133-142, 2012.
- [104] Yang, Q.; Kong, M.; Fan, Z.; Meng, X.; Fei, J.; Xiao, F.-S, de *Energy Fuels*, 2012, p. 4475–4480.
- [105] Peter Styring, George R. M. Dowson and Isabel O. Tozer, «Synthetic Fuels Based on Dimethyl Ether as a Future Non-Fossil Fuel for Road Transport From Sustainable Feedstocks,» *Frontiers*, pp. 1-22, 2021.

- [106] Kanai, Y.; Watanabe, T.; Fujitani, T.; Saito, M.; Nakamura, J.; Uchijima, T., «Evidence for the migration of ZnOx in a Cu/ZnO methanol synthesis catalyst.,» *Catal. Lett.*, vol. 27, p. 67–78, 1994.
- [107] Peter T Tanev, Malama Chibwe, and Thomas J Pinnavaia, «Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds,» p. 368(6469):321, 1994.
- [108] Fogler, H.S., «Elementos de Ingenieria de las reaccioanes químicas (tercera edición).,» 2001, vol. 69, pp. 582, 585, México: Pearson Educación..
- [109] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko , Alexander V. Neimark , James P. Olivier , Francisco Rodriguez-Reinoso , Jean Rouquerol and Kenneth S.W. Sing, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),» *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, pp. 9-10, 2015.
- [110] Jung, J.W.; Lee, Y.J.; Um, S.H.; Yoo, P.J.; Lee, D.H.; Jun, K.-W.; Bae, J.W., «Effect of copper surface area and acidic sites to intrinsic catalytic activity for dimethyl ether synthesis from biomass-derived syngas,» *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 126, pp. 1-8, 2012.
- [111] Janik, M.J.; Campbell, K.A.; Bardin, B.B.; Davis, R.J.; Neurock, M., «A computational and experimental study of anhydrous phosphotungstic acid and its interaction with water molecules.,» *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 256, p. 51–68, 2003.
- [112] Behrens, M., «Preparation and Characterization of Cu/ZnO Catalysts for Methanol Synthesis, Ph.D.,» *J. Catal*, nº 507-510, 2009.
- [113] Bonura, G.; Cordaro, M.; Spadaro, L.; Cannilla, C.; Arena, F.; Frusteri, F., «Hybrid Cu–ZnO–ZrO₂ /h-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO₂ hydrogenation.,» *Appl. Catal. B Environ*, vol. 140–141, p. 16–24, 2013.

- [114] Alfredsson, K. Flodström and V., «"Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica,» *Microporous and Mesoporous Materials*, nº 59, pp. 167-176, 2003.
- [115] Lina Yanga, Yutai Qi, Xingdong Yuan, Jian Shenb, Jiman Kim, «Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 containing heteropolyacid H3PW12O40,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 229, nº 1-2, pp. 199-205, 2005.
- [116] Jian Sun. Guohui Yang, Yoshiharu Yoneyama, «Catalysis Chemistry of Dimethyl Ether Synthesis,» de *Department of Applied Chemistry, School of Engineering, University of Toyama, Japan*, pp. Toyama 930-8555.
- [117] Liu, D.; Yao, C.; Zhang, J.; Fang, D.; Chen, D, *Fuel*, nº 1738–1742, p. 90, 2011.
- [118] Behrens, M.; Studt, F.; Kasatkin, I.; Kuhl, S, «K. Biofuels,» *Takeishi*, vol. 1, p. 217–226., 2010.
- [119] Fuentes, S., & Díaz, G., «Catalizadores: ¿La piedra filosofal del siglo XX? (tercera edición),» *México: Fondo de Cultura Económica*, pp. 13, 25, 47, 58, 70,, 1997.
- [120] Marisol, Faraldos, «Técnicas de Análisis y Caracterización,» de *Biblioteca de Ciencias, Madrid, CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS*, 2011, pp. 634-670.
- [121] Yaripour, F.; Baghaei, F.; Schmidt, I.; Perregaard, J, *Catal. Commun*, vol. 6, p. 147–152, 2005.
- [122] Yoon, E. S.; Han, C., «Comput.-Aided Chem. Eng.,» vol. 27, p. 169– 175, 2009.
- [123] Pinnavaia., Peter T Tanev and Thomas J, «A neutral templating route to mesoporous molecular sieves,» *Science*, p. 267(5199):865–867, 1995.
- [124] Moses, P. G.; Nørskov, J. K, *ACS Catal*, vol. 3, p. 735–745, 2013.

- [125] García-López, E.I.; Marci, G.; Krivtsov, I.; Casado Espina, J.; Liotta, L.F.; Serrano, A, «Local structure of supported kegglin and wells–dawson heteropolyacids and its influence on the catalytic activity.,» *J. Phys. Chem.*, Vols. %1 de %2123,, p. 19513–19527, 2019.
- [126] D. Zhao, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *J. Am., Chem. Soc.*, vol. 120, p. 6024, 1998.
- [127] Cai, M.; Palčić, A.; Subramanian, V.; Moldovan, S.; Ersen, O.; Valtchev, V.; Ordonsky, V.V.; Khodakov, A.Y., «Direct dimethyl ether synthesis from syngas on copper–zeolite hybrid catalysts with a wide range of zeolite particle sizes,» *J. Catal*, nº Cai, M.; Palčić, A.; Subramanian, V.; Moldovan, S.; Ersen, O.; Valtchev, V.; Ordonsky, V.V.; Khodakov, A.Y., p. 2016, 338.
- [128] Arcoumanis, C.; Bae, C.; Crookes, R.; Kinoshita, E, «The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: a review,» *Fuel*, vol. 87, p. 1014–1030, 2008.

XI.

Anexo 1

Lista de acrónimos

DME = Dimetiléter

HPA = Heteropoliácido

HPW = Ácido fosfotúngstico

H₃PW₁₂O₄₀ = Ácido fosfotúngstico

Al₂O₃ = Alúmina

TiO₂ = Dióxido de titanio

CO₂ = Dióxido de carbono

SiO₂ = Dióxido de silicio

ZrO₂ = Oxido de zirconio

CO = Monóxido de carbono

SO₂ = Dióxido de azufre

SO₃ = Trióxido de azufre

SBA-15 = Sílice mesoporosa

EMS-1 = Sílices mesoestructuradas

EMS-2 = Sílices mesoestructuradas

Zn = Zinc

Al = Aluminio

TEOS = Tetraetil ortosilicato

P123 = Pluronic 123

HZSM-5 = Zeolita

SEM = Microscopia electrónica de barrido

GLP = Gas Licuado del petróleo

MCM-41 = Sílice mesoporosa tipo hexagonal

DRIFT = Espectroscopia reflectancia difusa

