

# Conversión catalítica de metanol sobre catalizadores ácidos de carbono

*M.J. Valero-Romero, E.M. Calvo-Muñoz, R. Ruiz-Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero*

*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071, Málaga, España*

*mjvalero@uma.es*

**Palabras clave:** Biorefinería, dimetil-éter, carbones activos, desactivación, metanol

## 1. Introducción

En las últimas décadas, el estudio y desarrollo de carbones activos como catalizadores o soportes catalíticos se ha incrementado enormemente debido a las ventajas derivadas de su elevada capacidad adsorbente, inercia y estabilidad química, una química superficial versátil y elevada resistencia mecánica. Además, su preparación a partir de residuos biomásicos supone un beneficio no sólo económico, sino también medioambiental, que puede resultar clave en el contexto energético e industrial actual. Por otro lado, el proceso de producción de dimetil éter (DME) a partir de metanol es de gran interés industrial, dado que el DME es un compuesto base para la obtención de otros múltiples productos químicos y es, también, un combustible alternativo para motores diésel, de eficiencia similar pero más limpio que los tradicionales [1]. El DME puede producirse por dos vías: conversión directa de gas de síntesis sobre catalizadores bifuncionales o deshidratación de metanol sobre materiales porosos ácidos, principalmente  $\gamma$ -alúminas y zeolitas.

En este trabajo se analiza la conversión catalítica de metanol sobre un catalizador ácido carbonoso obtenido mediante activación química de huesos de aceituna con  $H_3PO_4$ . Se ha estudiado el papel y el efecto del oxígeno en la química superficial y actividad catalítica del catalizador, así como su posible regeneración.

## 2. Experimental

El carbón activo fue preparado por activación química de hueso de aceituna con  $H_3PO_4$ , a una relación de impregnación ácido/hueso 2:1, y una temperatura de activación de 800 °C, en atmósfera de  $N_2$  durante 2 horas, siguiendo el procedimiento detallado en trabajos previos [2].

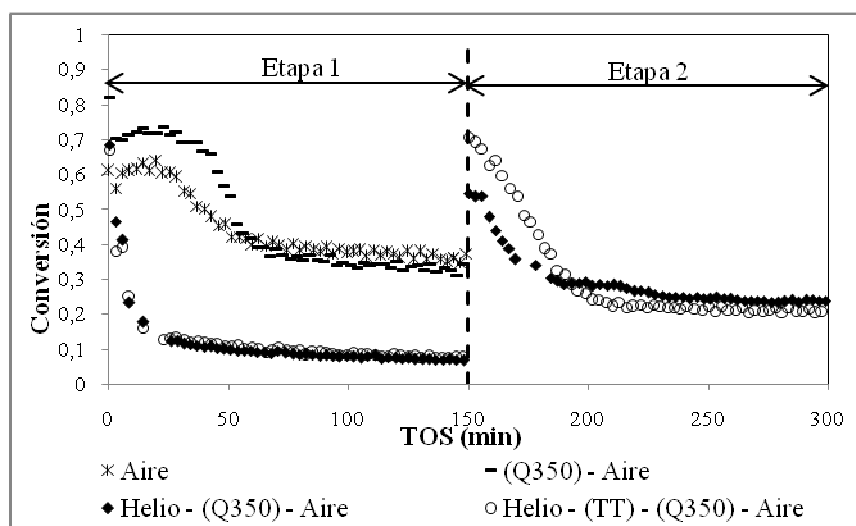
La reacción de deshidratación de metanol se realizó en fase gas, a presión atmosférica, en un reactor de lecho fijo de cuarzo (d.i. 4mm) situado en el interior de un horno eléctrico. Se ha analizado la influencia del tipo de atmósfera (inerte u oxidante), así como distintos procedimientos y condiciones de regeneración (tratamiento a elevada temperatura en atmósfera inerte (TT) y/o oxidación en aire a 350°C (Q350)). En un experimento típico se emplearon 150 mg de catalizador (100-300  $\mu$ m). Las variables de operación utilizadas en este estudio son la presión parcial de metanol, el tiempo

espacial, la temperatura de reacción y la atmósfera de reacción, helio o aire. Las concentraciones de reactivos y principales productos se siguieron por cromatografía de gases (490 micro-GC, equipado con las columnas PPQ, 5A molsieve y Wax, Agilent).

### 3. Resultados y discusión

El carbón activo ácido preparado ha resultado activo para la conversión catalítica de metanol, en aire, obteniéndose DME como producto principal de deshidratación. La formación de DME y olefinas ligeras durante análisis de DTP de metanol y el análisis de adsorción de piridina confirman la presencia de sitios activos fuertemente ácidos en el carbón estudiado.

La actividad catalítica del catalizador y la distribución de productos varían significativamente en función del tipo de atmósfera en la que se desarrolle la reacción, Fig.1. En ausencia de oxígeno, se observa una progresiva desactivación por deposición de coque sobre los centros ácidos. La selectividad es superior al 96% hacia DME, detectándose trazas de CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y olefinas ligeras. En presencia de oxígeno, sin embargo, la conversión alcanza un estado estacionario con un valor entorno al 40% tras 150 min de reacción. Los productos mayoritarios son DME ( $S_{DME} \geq 82\%$ ) y H<sub>2</sub>O, provenientes de la deshidratación del alcohol, cuantificándose también productos de oxidación como CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HCOOCH<sub>3</sub> y trazas de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. La generación de grupos superficiales de fósforo más oxidados, tras una etapa de oxidación en aire a 350°C durante 2h (Q350), da lugar a un aumento en la conversión inicial de metanol que supera el 70 %. Por otro lado, una vez desactivado el catalizador en atmósfera de helio, éste fue sometido a dos procesos de regeneración, oxidación (Q350), o bien, tratamiento térmico en atmósfera de He hasta 900°C (TT) y posterior oxidación. En ambos casos, la conversión de metanol aumentó significativamente en una segunda etapa de reacción en aire. Esto indica que el oxígeno no sólo es clave para evitar la desactivación del catalizador, sino que modifica su química superficial e incluso es capaz de regenerarlo parcialmente.



**Figura 1.** Evolución de la conversión de metanol en atmósfera de Helio o Aire ( $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P_{\text{MeOH}} = 0.02\text{ atm}$ ;  $W/F_{\text{MeOH}} = 0.1\text{ g}\cdot\text{s}/\mu\text{mol}$ )

### Agradecimientos

Proyectos MINECO (CTQ2009-14262 y CTQ2012-36408) y Junta de Andalucía (P09-FQM-F-5156 y P10FQM-6768). Universidad de Málaga, CEI Andalucía Tech. MJVR y ECM al MINECO y MECD por la concesión de beca FPI y FPU, respectivamente.

## **Bibliografía**

- [1] T.A. Semelsberger et al. *Journal of Power Sources* 2006; 156: 497–511.
- [2] J. Bedia, R. Barrionuevo, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011; 103 (3-4, 5): 302-310.