



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Fe–Cu
SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃, PARA LA REACCIÓN DE
DESHIDRATACIÓN DE METANOL**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:
MIGUEL ÁNGEL ARMENTA GUTIERREZ

TUTOR PRINCIPAL:
DRA. AMELIA OLIVAS SARABIA
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. TRINO ARMANDO ZEPEDA PARTIDA
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA
DR. JUAN MANUEL QUINTANA MELGOZA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

ENSENADA BAJA CALIFORNIA MÉXICO, NOVIEMBRE, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

COMITÉ TUTOR:

Dra. Amelia Olivas Sarabia
Director de tesis

Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza
Miembro de comité tutor

Dr. Trino Armando Zepeda Partida
Miembro de comité tutor

FIRMA:

Centro de Nanociencias y
Nanotecnología

Universidad Autónoma de Baja
California

Centro de Nanociencias y
Nanotecnología

Dedicatorias

A mi familia, María Leticia Gutiérrez Anduaga (Mamá), Miguel Ángel Armenta Heredia (Papá) y Delia Dallelhy Armenta Gutiérrez (Hermana). Por estar al pendiente en cada etapa de mi vida, de mi salud, y por estar formando de mi la mejor esencia de solidaridad, amor, y respeto hacia los demás seres humanos y al ambiente que nos rodea. Los amo!

A mis tíos Jorge Gutiérrez, Leticia Martínez, Micaela Gutiérrez y Yoyo Leyva.

A mis primos Glenda Leyva, Aryn Leyva, Alberto Pina, Karen Valenzuela y Martin Valenzuela.

A Isidora, Octavio y sus hijos, por toda la atención incondicional que me brindaron en su hogar por estos 7 años.

A mis amigos de Ciudad Obregón Sonora, Rolando Bojorges (Mosco), Mario Alfonzo (Puerco), Jesús Gutiérrez (Chacho), Víctor (Cheo), Miguel Castillo (Mickee), Eduardo García (Vaca) y Eduardo Castillo (Chuy).

A mis amigos de Ingeniería Ambiental, Víctor Maytorena (Camarón), Guillermo (Memo), Joel Murillo (Un bote nada!), Orlando Miranda (Pastor), Ivonne Torrez[†] (Ivonsita), Karla Izaguirre (Karlita) y Irma Beltrán (Un taco nada!).

¡Muchas gracias a todos!

“Para las personas creyentes, Dios está al principio; para los científicos, al final de todas las reflexiones”

Max Planck, Físico Alemán (1858-1947)

Agradecimientos

Primordialmente, un especial agradecimiento a mi asesora de tesis a la **Dra. Amelia Olivas Sarabia**, por toda su confianza, sus consejos, su disposición y por todo el apoyo brindado durante estos 4 años de trabajo.

Agradezco al **Dr. Trino Armando Zepeda** y al **Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza**, miembros de mi comité tutorial por brindarme su ayuda y asesorías para la realización de este trabajo.

A los miembros asignados para mi defensa de tesis: gratifico al **Dr. Eric Flores Aquino** (CNYN-Presidente), a la **Dra. Diana Tentori Santa Cruz** (CICESE-segundo vocal), **Dr. Heriberto Pfeiffer Perea** (IIM-tercer vocal) y al **Dr. Luis Antonio Flores Sánchez** (UABC-secretario). Por toda su ayuda incondicional dirigida hacia la mejora de mi tesis doctoral.

Quiero agradecer al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por permitirme realizar dos estancias de investigación, especialmente a la **Dra. Rebeca Silva Rodrigo** y al **Dr. Ricardo García Alamilla** por su colaboración en la parte experimental de esta investigación y al **Dr. Ricardo Valdez Castro** por toda su colaboración científica en redacción del artículo y tesis de doctorado.

A los técnicos del Centro de Nanociencia y Nanotecnología-CNyN-UNAM al, **Dr. Eric Flores Aquino**, **M.C. David Domínguez**, **Ing. Israel Gradilla Martínez**, **Ing. Francisco Ruiz Medina** y al **Ing. Juan Antonio** del IIM, por su asistencia técnica en el desarrollo de este trabajo.

Al personal administrativo del CNyN y PCeIM, por su ayuda en los trámites escolares que se requerían cada inicio de semestre.

A todas las personas que estuvieron siempre a mi lado orientándome de la mejor manera y las cuales forman parte de mi vida.

Agradecimiento al proyecto **PAPIIT No. IG100117 de la DGAPA** por el financiamiento para la investigación y apoyo económico.

Y finalmente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT** por su apoyo económico durante todo este tiempo.

CONTENIDO

	Pág.
Índice	iii
Resumen	vii
Lista de figuras	xi
Lista de tablas	xvi
Lista de acrónimos	xviii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	5
2.1 Propiedades del DME.....	5
2.2 DME en el ambiente.....	6
2.3 Aplicaciones del DME.....	7
2.4 Comparación del DME con combustibles tradicionales.....	8
2.4.1 Gas natural comprimido.....	8
2.4.2 Gas natural licuado.....	8
2.4.3 Gas de petróleo licuado.....	8
2.5 Síntesis de DME.....	9
2.5.1 Síntesis directa de DME.....	9
2.5.2 Síntesis indirecta de DME.....	11
2.6 Catalizadores en la síntesis de DME.....	12
2.6.1 Catalizadores en el método directo.....	12
2.6.2 Catalizadores en el método indirecto.....	14
2.7 Mecanismo de reacción en la deshidratación de metanol.....	16
2.8 Metales de transición en el método indirecto.....	18
2.9 Método de impregnación en catálisis heterogénea.....	20
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	22

CONTINUACIÓN

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
4.1 Síntesis y caracterización física de los materiales por el método de impregnación.....	23
4.1.1 Difracción de rayos-X (XRD).....	25
4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	25
4.1.3 Espectroscopia fotoelectrónica emitida por rayos-X (XPS).....	25
4.1.4 Espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía (EDS).....	26
4.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	26
4.1.6 Propiedades texturales.....	26
4.1.7 Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH ₃ -TPD).....	27
4.1.8 Análisis térmico (TGA/DSC).....	27
4.2 Actividad catalítica de los catalizadores.....	28
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
5.1 Síntesis y caracterización física de los materiales γ -Al ₂ O ₃ , CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ y CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	30
5.1.1 Difracción de rayos-X (XRD).....	31
5.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	32
5.1.3 Espectroscopia fotoelectrónica emitida por rayos-X (XPS).....	36
5.1.4 Espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía (EDS).....	39
5.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	41
5.1.6 Propiedades texturales.....	42
5.1.7 Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH ₃ -TPD).....	44
5.1.8 Análisis térmico (TGA/DSC).....	47
5.2 Actividad catalítica de los catalizadores γ -Al ₂ O ₃ , CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ y CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	50
5.3 Caracterización física de los catalizadores después de la reacción γ -Al ₂ O ₃ , CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ y CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	54

CONTINUACIÓN

5.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	54
5.3.2 Espectroscopia fotoelectrónica emitida por rayos-X (XPS).....	55
5.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	57
6. ESTUDIO DE LOS MATERIALES CON ÓXIDOS DE PALADIO COMO AGENTE ACTIVO	58
6.1 Síntesis y caracterización física de los materiales CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , PdO/ γ - Al ₂ O ₃ y CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃	58
6.1.1 Difracción de rayos-X (DRX).....	59
6.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	60
6.1.3 Espectroscopia fotoelectrónica emitida por rayos-X (XPS).....	62
6.1.4 Espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía (EDS).....	64
6.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	65
6.1.6 Propiedades texturales.....	66
6.1.7 Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH ₃ -TPD).....	68
6.2 Actividad catalítica de los catalizadores γ -Al ₂ O ₃ , CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , PdO/ γ - Al ₂ O ₃ y CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃	69
7. CONCLUSIONES	73
8. TRABAJOS FUTUROS	76
9. BIBLIOGRAFÍA	77
10. APÉNDICES	89
10.1 Estadística asociada a la carga metálica del metal sobre el soporte.....	89
10.2 Energía de rayos X característicos de los elementos.....	90
10.3 Fichas cristalográficas.....	93

CONTINUACIÓN

10.4 Sistema catalítico para la reacción de deshidratación de metanol.....	99
10.5 Propiedades termodinámicas de la reacción de deshidratación de metanol...	101
10.6 Evaluación cinética de la reacción de deshidratación de metanol por medio de los catalizadores γ -Al ₂ O ₃ , CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , PdO/ γ -Al ₂ O ₃ y CuO-PdO/ γ - Al ₂ O ₃	104
10.7 Ilustración esquemática del posible mecanismo de reacción de metanol sobre el catalizador para la producción de DME.....	109
10.8 Condiciones cromatográficas.....	111
10.9 Cromatogramas y cálculos de conversión catalítica.....	114
10.10 Evaluación catalítica de los catalizadores γ -Al ₂ O ₃ , CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ y CuO-Mn ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ en la reacción de deshidratación de metanol.....	120
11. PRODUCTOS GENERADOS	122
11.1 XIV Congreso Interamericano de Microscopía CIASEM.....	122
11.2 XV Congreso Mexicano de Catálisis.....	123
11.3 Simposio anual de estudiantes asociados al IIM.....	124
11.4 International-Mexico Congress on Chemical Reaction Engineering.....	125
11.5 Artículos publicados.....	126
12. Estancias de investigación	128
12.1 Centro de Investigación en petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.....	128

RESUMEN

Una alternativa reciente para reemplazar los combustibles tradicionales a base de hidrocarburos, tales como la gasolina, el diésel y el gas natural es el uso de éter dimetílico (DME). La combustión de DME genera bajas emisiones de compuestos orgánicos tales como CO₂, SO_x y NO_x, por lo que uno de los desafíos actuales es catalizar la deshidratación del metanol para producir selectivamente el DME ($2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Se ha comprobado que la γ -alúmina lleva a cabo la deshidratación de metanol, pero dicho proceso no es lo suficientemente selectivo hacia DME para aplicaciones industriales. Por estas razones, se sintetizaron la serie de catalizadores; CuO/ γ -Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ y CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ con el objetivo de mejorar la actividad catalítica y selectividad hacia la producción de DME. A partir de las pruebas catalíticas se determinó que el catalizador bimetalico CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ logró un valor máximo de 70% de conversión de metanol a una temperatura de 290 °C y presión atmosférica. Es importante resaltar que dicho valor de conversión es similar a los reportados recientemente en la literatura, pero cuando la reacción se lleva a cabo bajo condiciones más severas de presión y temperatura. Además, este mismo catalizador exhibió una selectividad de 100% hacia la producción de DME. Los espectros XPS indicaron que los estados de oxidación de Cu y Fe en el catalizador permanecen sin cambios después de la reacción de deshidratación de metanol, lo que implica estabilidad en la fase activa. Posteriormente, el catalizador bimetalico fue regenerado a 600 °C durante 2 h en atmósfera de aire. La actividad catalítica del catalizador regenerado llevó a cabo una conversión similar al catalizador fresco, lo que confirmó con éxito la reutilización del material sintetizado y por ende la reducción del impacto ambiental.

Adicionalmente, se preparó otra serie de catalizadores siguiendo el mismo procedimiento de síntesis y caracterización, también a base de cobre, pero sustituyendo el Fe por Pd; CuO/ γ -Al₂O₃, PdO/ γ -Al₂O₃, y CuO-PdO/ γ -Al₂O₃. En esta serie, todos los catalizadores también presentaron una selectividad del 100% hacia DME, independientemente de la temperatura de reacción. Al igual que en la primer serie de materiales, el catalizador bimetalico (CuO-PdO/ γ -Al₂O₃) presentó valores mayores de conversión que los monometálicos. Por ejemplo, este catalizador presentó una conversión de metanol del 88% a 275 °C. Es posible apreciar que el CuO-PdO/ γ -Al₂O₃ exhibió un mejor desempeño catalítico que el catalizador CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃. Sin embargo, los catalizadores sintetizados en este trabajo a base de hierro son de los más activos en la deshidratación de metanol para el método indirecto.

ABSTRACT

A recent alternative to replace traditional hydrocarbon-based fuels such as gasoline, diesel and natural gas is the use of dimethyl ether (DME), which is more environmentally friendly. The combustion of DME generates low emissions of organic compounds such as CO₂, SO_x and NO_x, so one of the current challenges is to catalyze the dehydration of methanol to selectively produce the DME ($2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$). It has been found that γ -alumina carries out the dehydration of methanol, but this process is not selective enough towards DME for industrial applications. For these reasons, the series of catalysts were synthesized; CuO/ γ -Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ and CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ with the aim of improving the catalytic activity and selectivity towards the production of DME. From the catalytic tests it was determined that the bimetallic catalyst CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ achieved a maximum value of 70% conversion of methanol at a temperature of 290 °C and atmospheric pressure. It is important to mention that this conversion value is similar to those recently reported in the literature, but when the reaction is carried out under more severe pressure and temperature conditions. In addition, this same catalyst exhibited a 100% selectivity towards DME production. The XPS spectra indicated that the oxidation states of Cu and Fe in the catalyst remain unchanged after the methanol dehydration reaction, which implies stability in the active phase. Subsequently, the bimetallic catalyst was regenerated at 600 °C for 2 h in an air atmosphere. The catalytic activity of the regenerated catalyst carried out a similar conversion to the fresh catalyst, which successfully confirmed the reuse of the synthesized material and therefore the reduction of the environmental impact.

Additionally, another series of catalysts was prepared following the same synthesis and characterization procedure, also based on copper, but replacing Fe with Pd; CuO/ γ -Al₂O₃, PdO/ γ -Al₂O₃, and CuO-PdO/ γ -Al₂O₃. In this series, all the catalysts also exhibited a 100% selectivity towards DME, regardless of the reaction temperature. As in the first series of materials, the bimetallic catalyst (CuO-PdO/ γ -Al₂O₃) showed higher conversion values than the monometallic ones. For example, this catalyst had a methanol conversion of 88% at 275 °C. It is possible to appreciate that the CuO-PdO/ γ -Al₂O₃ exhibited a better catalytic performance than the CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ catalyst. However, the catalysts synthesized in this iron-based work are the most active in the dehydration of methanol for the indirect method.

Lista de figuras

Fig.		Pág.
1	Productos de combustión generados por diésel y éter dimetílico.....	2
2	Demanda anual de DME por año.....	3
3	CO ₂ generado por diferentes fuentes energéticas.....	3
4	Esquema de la molécula de DME.....	5
5	Emisiones de a) CO y b) NO _x , generados por diésel, GLP y DME alimentados con una carga de 1400 rpm.....	7
6	Publicaciones por año. Palabras claves: <i>Direct synthesis of DME</i> (Scopus, 2018)	11
7	Publicaciones por año. Palabras claves: <i>Methanol dehydration</i> (Scopus, 2018)	12
8	Principales soportes utilizados en la síntesis de DME por el método indirecto	15
9	Vías asociativa y disociativa para la deshidratación de metanol a DME.....	17
10	Esquema del mecanismo propuesto de deshidratación de metanol hacia DME sobre γ -Al ₂ O ₃	17
11	Estructura cristalina asociada a la fase CuO.....	20
12	Estructura cristalina asociada a la fase α -Fe ₂ O ₃	20
13	Rampa de temperatura para el proceso de calcinación de los materiales CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ , PdO/ γ -Al ₂ O ₃ , CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ y CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃	24
14	Ilustración del sistema catalítico para la deshidratación de metanol en una micro-planta a presión atmosférica.....	29

CONTINUACIÓN

15	Patrones de difracción de rayos-X de los materiales a) γ -Al ₂ O ₃ , b) CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , c) Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ y d) CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	32
16	Micrografías por HRTEM a) morfología de γ -Al ₂ O ₃ , b) detalle de partícula de γ -Al ₂ O ₃ , c) imagen procesada de la partícula de γ -Al ₂ O ₃ correspondiente al plano (400) y d) distribución del tamaño de partícula.....	33
17	Micrográficas por HRTEM de los materiales a) CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , b) Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ , y c) CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	35
18	Espectros XPS para los materiales a) CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , b) amplificación de 950-925 eV para el material CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , c) CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , sintetizado por Ling <i>et al</i> , d) Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ , e) CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ y f) CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	38
19	Espectros EDS para las muestras Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ , CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , y CuO Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	40
20	Microscopía electrónica de barrido de las muestras; a) γ -Al ₂ O ₃ , b) Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ , c) CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , y d) CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	42
21	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las muestras γ -Al ₂ O ₃ , CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ y CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	43
22	Perfiles de NH ₃ -TPD para los materiales a) γ -Al ₂ O ₃ , b) CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , c) Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ y d) CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	46
23	Termograma del soporte γ -Al ₂ O ₃	48
24	Termograma del precursor Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O.....	49
25	Termograma del precursor Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O.....	49

CONTINUACIÓN

26	Rendimiento catalítico de los catalizadores en la deshidratación de metanol para producir DME a 290 °C. a) ■ γ -Al ₂ O ₃ (línea negra), ► Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ (línea verde), ▲ CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (línea azul) y ◆ CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ (línea violeta) y a 250 °C. b) ■ γ -Al ₂ O ₃ (línea negra), ► Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ (línea verde), ▲ CuO/ γ -Al ₂ O ₃ (línea azul) y ◆ CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ (línea violeta)	52
27	Medición de estabilidad del catalizador CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ fresco y regenerado.....	53
28	Imágenes TEM del catalizador a) CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ después de la reacción catalítica a 250 °C y b) CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ después de la reacción catalítica a 290 °C.....	55
29	Espectros XPS del catalizador CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ después de la reacción.....	56
30	Imágenes SEM del catalizador a) CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ después de la reacción catalítica a 250 °C y b) CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ después de la reacción catalítica a 290 °C.....	57
31	Patrones de difracción de rayos X de los materiales a) γ -Al ₂ O ₃ , b) CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , c) PdO/ γ -Al ₂ O ₃ y d) CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃	60
32	Micrografías HRTEM e histogramas de distribución de diámetro de nanopartícula de a) CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , b) PdO/ γ -Al ₂ O ₃ y c) CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃ ...	61
33	Espectros XPS de los siguientes materiales; a) CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , b) PdO/ γ -Al ₂ O ₃ , c) CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃ y d) CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃	63
34	Espectros EDS para las muestras CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , PdO/ γ -Al ₂ O ₃ y CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃	64

CONTINUACIÓN

35	Micrografías SEM de los materiales; a) γ -Al ₂ O ₃ comercial, b) CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , c) PdO/ γ -Al ₂ O ₃ y d) CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃	66
36	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales PdO/ γ -Al ₂ O ₃ y CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃	67
37	Perfiles de NH ₃ -TPD para los materiales a) PdO/ γ -Al ₂ O ₃ y b) CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃	68
38	Perfiles de temperatura contra conversión y selectividad para la reacción de deshidratación de metanol entre el intervalo de temperaturas de 200 a 350 °C para los siguientes catalizadores; γ -Al ₂ O ₃ , CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , PdO/ γ -Al ₂ O ₃ y CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃	70
39	Medidas de estabilidad del catalizador de CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃ fresco y regenerado.....	71
40	Esquema representativo del sistema de reacción utilizado para la reacción de deshidratación de metanol.....	100
41	Constante de equilibrio termodinámico en función de la temperatura para la reacción de deshidratación de metanol.....	103
42	Concentración inicial de metanol en función de la temperatura de reacción.....	105
43	Regresión lineal de la ecuación de Arrhenius para la formación de DME usando γ -Al ₂ O ₃ a 200, 225, 250, 275, 300, 325 y 350 °C y 1 atm.....	106
44	Regresión lineal de la ecuación de Arrhenius para la formación de DME usando CuO/ γ -Al ₂ O ₃ a 225, 250, 275, 300, 325 y 350 °C y 1 atm.....	106

CONTINUACIÓN

45	Regresión lineal de la ecuación de Arrhenius para la formación de DME usando PdO/ γ -Al ₂ O ₃ a 200, 225, 250, 275, 300 y 325 °C y 1 atm.....	107
46	Regresión lineal de la ecuación de Arrhenius para la formación de DME usando CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃ a 200, 225, 250, 275, 300, 325 y 350 °C y 1 atm.....	107
47	Ilustración esquemática del posible mecanismo de reacción de metanol sobre el catalizador para la producción de DME.....	110
48	Parámetros establecidos para el inyector (Front inlet)	111
49	Parámetros establecidos para la columna cromatográfica (Colum 1)	112
50	Parámetros establecidos para el horno (Oven)	112
51	Parámetros establecidos para el detector (Back detector)	113
52	Parámetros establecidos para la señal de salida (Signal S2)	113
53	Cromatograma correspondiente a la línea base del catalizador tipo PdO/ γ -Al ₂ O ₃ . T= 100 °C.....	114
54	Cromatograma correspondiente a la prueba catalítica (T = 200 °C) del catalizador tipo PdO/ γ -Al ₂ O ₃ . Prueba 1.....	116
55	Cromatograma correspondiente a la prueba catalítica (T = 200 °C) del catalizador tipo PdO/ γ -Al ₂ O ₃ . Prueba 2.....	117
56	Síntesis de los catalizadores por el método de impregnación.....	121
57	Perfiles de temperatura contra conversión y selectividad para la reacción de deshidratación de metanol entre 200–350 °C para los siguientes catalizadores; a) γ -Al ₂ O ₃ , b) CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , c) Mn ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ y d) CuO-Mn ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	121

Lista de tablas

Tabla		Pág.
1	Principales propiedades fisicoquímicas del diésel y DME.....	2
2	Sistemas catalíticos y condiciones de reacción para la síntesis de DME por el método directo.....	13
3	Principales catalizadores utilizados hasta la fecha en la síntesis de DME por el método indirecto.....	15
4	Materiales preparados durante este trabajo.....	24
5	Composición elemental por EDS de los materiales.....	40
6	Propiedades texturales de los materiales determinados por el modelo BET..	44
7	Análisis NH ₃ -TPD de las muestras γ -Al ₂ O ₃ , CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ y CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	47
8	Conversiones y selectividades de los catalizadores en la reacción de deshidratación de metanol.....	51
9	Carga metálica de los componentes de los materiales determinado por EDS.....	65
10	Propiedades texturales de los materiales γ -Al ₂ O ₃ , CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ y CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ determinado por EDS.....	67

CONTINUACIÓN

11	Carga metálica y estadística de los metales de transición depositados en el soporte.....	89
12	Energías de rayos X características de cada elemento de la tabla periódica	90
13	Coeficientes de capacidad calorífica del DME.....	102
14	Análisis termodinámico de la reacción de deshidratación de metanol.....	103
15	Análisis cinético para la formación de DME por medio de la deshidratación de metanol usando como catalizadores: γ -Al ₂ O ₃ , CuO/ γ -Al ₂ O ₃ , PdO/ γ -Al ₂ O ₃ y CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃ a 200, 225, 250, 275, 300, 325 y 350 C y 1 atm	108
16	Construcción de la línea base para el material PdO/ γ -Al ₂ O ₃	115
17	Resultados de los cromatogramas obtenidos para las pruebas catalíticas del material tipo PdO/ γ -Al ₂ O ₃ a la temperatura de 200 °C.....	118
18	Mediciones y cálculo de conversión y selectividad para el material tipo PdO/ γ -Al ₂ O ₃ en todas las temperaturas evaluadas durante la reacción.....	119

Lista de acrónimos

BET	Brunauer-Emmett-Teller
DME	Dimethyl Ether
DSC	Diferencial Scanning Calorimetry
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
GNC	Gas Natural Comprimido
GLP	Gas Licuado de Petróleo
GNL	Gas Natural Licuado
HRTEM	High Resolution Transmission Electronic Microscopy
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electronic Microscopy
TGA	Thermo Gravimetric Analysis
NH ₃ -TPD	Temperature Programmed Desorption of Ammonia
XRD	X-ray Diffraction
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

1. INTRODUCCIÓN

El uso de combustibles fósiles, como el diésel, es hasta hoy la fuente energética más usada por los sectores industriales, agrícolas y de transporte, sin embargo, su uso excesivo genera altas emisiones de partículas suspendidas y óxidos de nitrógeno (NO_x) debido a la combustión del mismo durante el proceso de auto-ignición [1]. Los residuos de esta combustión son clasificados como partículas menores a 10 micrómetros, mismas que son tóxicas para los seres vivos [2]. Se reporta que la exposición a dichas partículas ha causado 3.7 millones de muertes prematuras en todo el mundo [3].

Los NO_x afectan negativamente la capa de ozono troposférico y son precursores de la lluvia ácida [4]. La exposición prolongada a los NO_x puede causar tos crónica, dificultad para respirar, cianosis, neumonitis química retardada y edema pulmonar.

Recientemente, ha surgido una alternativa económica y ambientalmente amigable que consiste en el uso de éter dimetílico (DME) como combustible. El uso de DME ha atraído la atención a nivel global debido a que se pronostica que las reservas de petróleo en el mundo durarán ~30 años más así como también debido a las regulaciones ambientales. El DME puede ser utilizado hoy en día como un combustible alternativo en lugar del diésel por su alta eficiencia en la combustión por compresión. Por consiguiente, la síntesis de DME se ha convertido en una propuesta de sustitución al diésel que ha venido ganando aceptación por la comunidad científica e industrial [5]. En la Tabla 1 se muestran las principales propiedades de los combustibles: diésel y DME.

Tabla 1. Principales propiedades fisicoquímicas del diésel y DME [6].

Propiedades	DME	Diésel
Valor neto calorífico (kcal/mol)	6900	10000
Valor neto calorífico (kcal/L)	4620	8400
Presión de vapor (atm a 25 °C)	6.1	-
Punto de ignición (°C)	235	250
Número de cetano	55 a 60	40 a 55
Viscosidad (kg/ms a 25 °C)	0.12 a 0.15	2 a 4
Densidad líquida (kg/m ³ a 25 °C)	0.67	0.84
Punto de ebullición (°C)	-25	180 a 370

En la Figura 1 se muestran los principales contaminantes generados por la combustión de diésel y DME. Este último contiene una excelente energía como portador y puede ser almacenado en la misma infraestructura que el gas licuado de petróleo, GLP. Actualmente en Escandinavia y Asia Sudoriental ya se utiliza el DME como combustible, además, se han realizado diversos estudios enfocados hacia su producción y aplicación como combustible [7]. En la Figura 2 se observa la demanda anual que existe entre los principales países que producen DME entre los años 2011 y 2018.

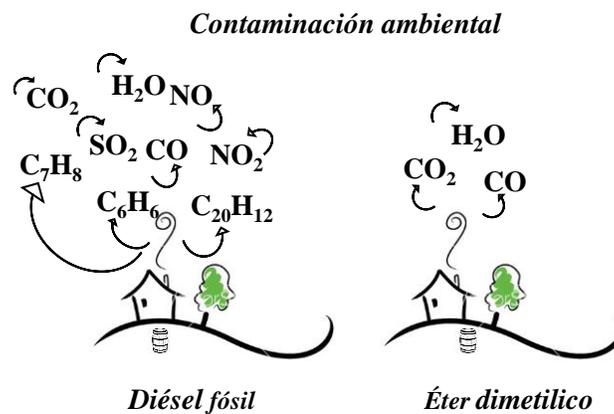


Figura 1. Productos de combustión generada por diésel y éter dimetílico.

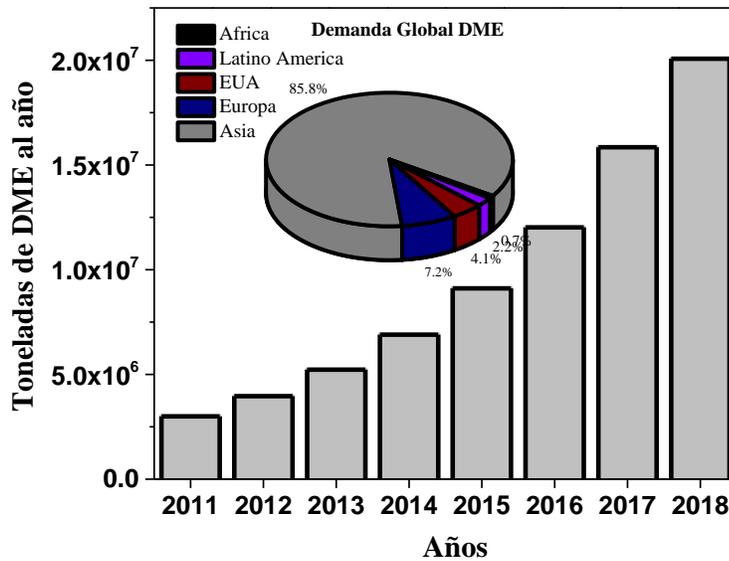


Figura 2. Demanda global de DME por año [8].

Actualmente, existen varias compañías y organizaciones que promueven la síntesis de DME como combustible alternativo entre las cuales se encuentran; Oberon Fuels situada en California, USA, International DME Association, Japan DME Association y Korean DME Association [9–11]. Recientemente, la compañía Oberon Fuels en su página de Internet, dio a conocer la cantidad de CO₂ generado por diferentes sistemas en función del combustible utilizado, estas cantidades se muestran en la Figura 3 [12].

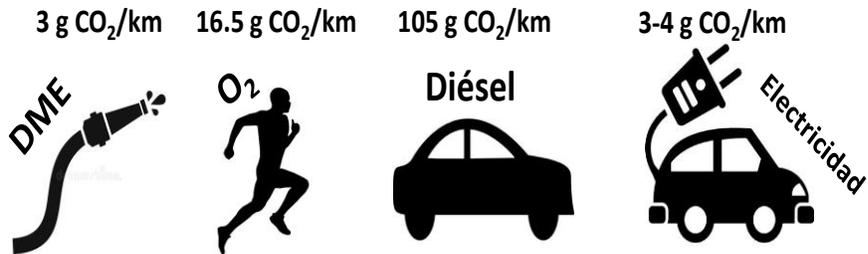


Figura 3. CO₂ generado por diferentes fuentes energéticas.

Existen principalmente dos rutas a seguir para la síntesis de DME las cuales se denominan síntesis directa e indirecta. En ambas rutas de síntesis de DME los catalizadores base son γ - Al_2O_3 y HZSM-5, debido a que presentan propiedades texturales y estructurales adecuadas para la reacción de deshidratación de metanol. Sin embargo, debido a la gran cantidad de agua producida en la misma reacción, estos materiales, γ - Al_2O_3 y HZSM-5, tienden a adsorber agua como parte del proceso de adsorción.

La ventaja del uso del método indirecto para producir DME (Ecuación 1) es que termodinámicamente los productos de reacción se ven favorecidos a bajas temperaturas, lo cual sugiere que en el diseño de catalizadores se debe buscar mejorar el desempeño de estos de tal forma que sus propiedades sean óptimas para deshidratar metanol a una temperatura de entre 150–300 °C y 1 atm de presión.



Varios de los catalizadores históricamente estudiados en esta reacción son sólidos ácidos (alúminas y zeolitas) que resultaron ser activos entre 200–300 °C. De acuerdo a nuestro conocimiento, son escasas las investigaciones que se han llevado a cabo con el objetivo de evaluar materiales ácidos con metales de transición como agentes activos para la reacción de deshidratación de metanol a bajas temperaturas.

El propósito de este estudio fue sintetizar catalizadores ácidos a base de metales de transición para la reacción de deshidratación de metanol en condiciones de temperatura en el rango de bajas a moderadas (200–300 °C) a presión atmosférica. Para este fin se utilizó como soporte a la γ - Al_2O_3 con una acidez fija y como agentes activos a los óxidos de Fe y Cu, inicialmente. La actividad catalítica se evaluó en una micro-planta piloto equipada con un reactor de flujo continuo. La caracterización física de los catalizadores antes y después de la reacción también fue realizada.

2.1. Propiedades del DME

La fórmula química condensada del DME es CH_3OCH_3 la cual se muestra en el esquema de la Figura 4. El DME se encuentra en forma de gas en condiciones estándar de presión y temperatura (1 atm y 25 °C). Cuando es presurizado por arriba de 4 atm es condensado en fase líquida. El DME en estado gas es más denso que el aire, mientras que en estado líquido tiene más densidad que el agua. La presión de vapor es similar al del gas natural licuado (GNL), 9 atm a 25 °C y requiere el mismo tipo de manejo y almacenamiento. El DME se disuelve en agua hasta en un 6% debido a la presencia de polaridad en la molécula. Existe la posibilidad de convertir la infraestructura del GLP a DME con un menor costo. Solo se necesitaría algunas modificaciones al equipo (sellos, válvulas, reguladores de presión y bombas) [13]. Por ejemplo, los sellos de caucho de nitrilo solamente servirían para el GLP pero no para el DME, en cambio sellos de poliamida, son compatibles con ambos compuestos [13].

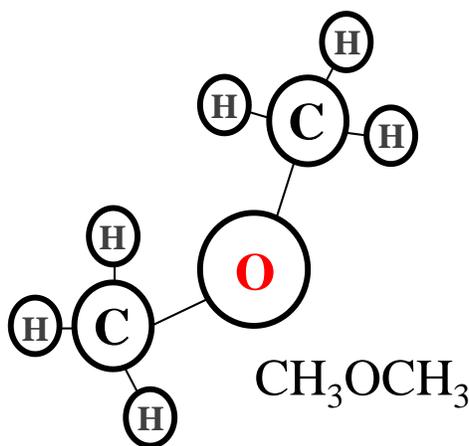


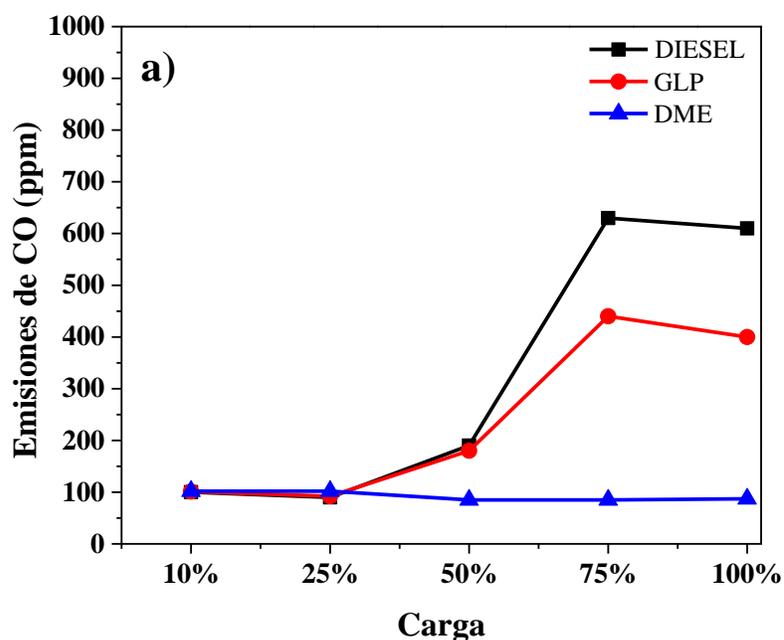
Figura 4. Esquema de la molécula de DME.

El DME posee dos grupos metilo que están enlazados al átomo de oxígeno por enlaces covalentes. Al igual que el agua, tiene una estructura angular debido a que el átomo de oxígeno presenta una hibridación sp^3 dando lugar a un enlace semi tetraédrico debido al par de electrones libres que posee. A diferencia del agua, la estructura voluminosa de los grupos metilo hace que el ángulo de enlace sea mayor a 110° en comparación a los 104.5° del agua.

De la Figura 4, se puede observar que el DME solo contiene enlaces C–H y C–O, pero no C–C, conteniendo aproximadamente 35% oxígeno en su molécula, debido a esto la variedad de sus productos de combustión es menor que los productos del GLP [14].

2.2. DME en el ambiente

La utilización del DME en motores de compresión, comparado con la utilización de combustibles tradicionales tales como diésel y GLP, son reportados en la Figura 5 en términos de generación de contaminantes tipo CO y NO_x . La emisión de CO y NO_x son reducidas en presencia de DME en motores a compresión [15].



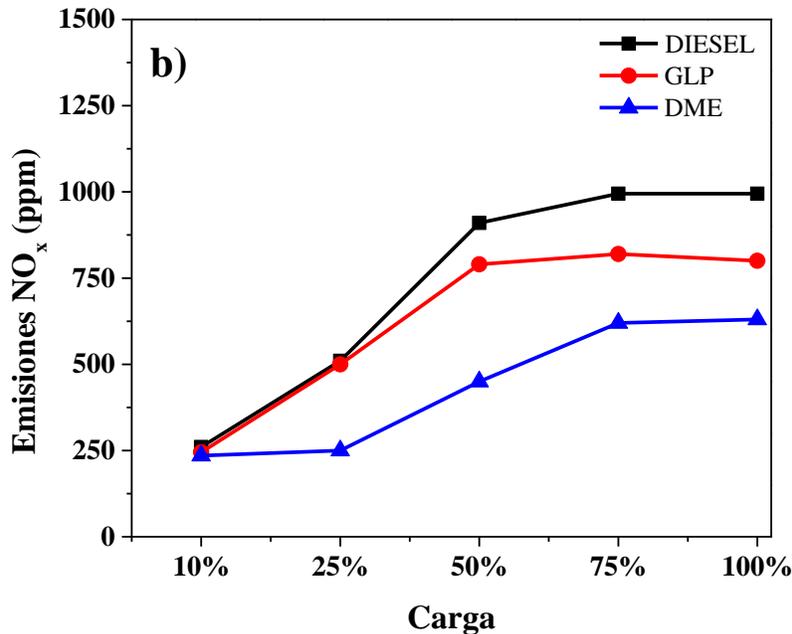


Figura 5. Emisiones de a) CO y b) NO_x, generados por diésel, GLP y DME alimentados con una carga de 1400 rpm [15].

El DME solo puede existir en la atmósfera en fase gas y su mecanismo principal de transporte en ese medio es la dispersión. El DME no se considera como un gas de efecto invernadero, pero se descompone en CO₂ y agua a través de una reacción con radicales hidroxilos producidos fotoquímicamente durante el día y noche. La degradación de DME en la atmósfera ocurre entre 5.4 días y 123 días, generalmente [16].

2.3. Aplicaciones del DME

Aunque actualmente la utilización de DME se ha dado principalmente como un combustible alternativo al uso de diésel, su utilización se entiende hasta una gran variedad de aplicaciones tales como: a) sustituto de gas natural licuado de petróleo (GLP) para uso doméstico, b) como precursor en la producción de sulfato dimetílico y ácido acético, c) como refrigerante y d) como solvente en la extracción de compuestos orgánicos.

El 15 de septiembre del 2015, Ford Company anunció los planes por desarrollar el primer carro en el mundo basado en el uso de DME. El 12 de enero del 2017 Obreron Fuels, productor de combustible DME, anunció el inicio de la fabricación del primer camión Mack con motor DME. La prueba es el primer paso hacia la generación de camiones de carga a base de DME con la estrategia de minimizar las emisiones de efecto invernadero hasta en un 80% para el 2025 [9, 10].

2.4. Comparación del DME con combustibles tradicionales

2.4.1. Gas natural comprimido (GNC)

El gas natural comprimido se almacena a presiones de 244 atm. El GNC se considera como un combustible de tubería ya que no se puede almacenar en camiones debido a su presión extremadamente alta. Los tanques de almacenamiento de GNC son mucho más caros en comparación a otros tanques de combustible. Con respecto a las emisiones de contaminantes, el GNC genera bajas cantidades de CO, NO_x y material particulado en comparación al diésel.

2.4.2. Gas natural licuado (GNL)

El gas natural licuado se almacena a temperaturas de $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se bombea a presiones entre 2 y 8 atm. A diferencia del GNC, el GNL se puede trasportar desde el sitio de abastecimiento hacia el vehículo. Sin embargo, los tanques suelen ser más caros en comparación a tanques convencionales tipo diésel y gasolina.

2.4.3. Gas licuado de petróleo (GLP)

El gas licuado de petróleo se ha utilizado en años como combustible doméstico para calefacción o cocina, pero además también se puede utilizar para impulsar vehículos. En

comparación al GNC, el GLP y DME tienen presiones de trabajo similares y pueden usarse los mismos tanques de almacenamiento.

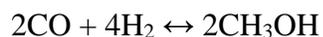
2.5. Síntesis de DME

El DME puede ser producido por diferentes materias primas tales como; carbón, gas natural, biomasa y petróleo. La síntesis más estudiada de DME es a través de gas de síntesis, una mezcla de CO y H₂, como un primer paso. Sin embargo, en la actualidad existe una gran variedad de recursos disponibles para la producción DME en el mundo. Generalmente se denomina síntesis directa a la que utiliza gas de síntesis como reactivo y síntesis indirecta a la que utiliza metanol como reactivo.

2.5.1. Síntesis directa de DME

Generalmente, la formación directa de DME se refiere a la reacción que procede en una sola etapa a partir de gas de síntesis el cual resulta de una mezcla de H₂ y CO obtenido a partir del reformado del gas natural, biomasa o gasificación de carbón [17, 18]. En este proceso, el gas de síntesis proveniente de cualquier fuente se convierte en DME de acuerdo con las siguientes reacciones catalíticas diferentes que se llevan a cabo en un mismo reactor de manera simultánea; hidrogenación de CO para producir metanol (Ecuación 2), la formación de DME, que procede como resultado de la deshidratación de metanol (Ecuación 3) y la reacción de *water-gas shift* (Ecuación 4). A continuación se muestran las reacciones de cada etapa:

Hidrogenación de CO:



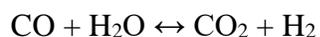
$$(\Delta H = -180.0 \text{ kJ/mol}; \Delta G = -25.34 \text{ kJ/mol}) \quad (2)$$

Deshidratación de metanol para obtener DME:



$$(\Delta H = -23.5 \text{ kJ/mol}; \Delta G = -16.55 \text{ kJ/mol}) \quad (3)$$

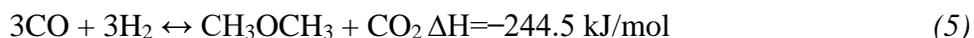
Reacción de *water-gas shift* (WGS):



$$(\Delta H = -41.0 \text{ kJ/mol}; \Delta G = -28.6 \text{ kJ/mol}) \quad (4)$$

Por lo tanto, la reacción general puede ser descrita de la siguiente manera (Ecuación 5):

Hidrogenación de CO hacia DME



El valor negativo del cambio de entalpía de la anterior reacción manifiesta que procede con liberación de energía, por lo que se debe tener el control apropiado del sistema de reacción. Hasta ahora, las condiciones de operación para la producción de DME están en el intervalo de 49.35–98.69 atm y 250 °C sobre catalizadores sólidos [19]. En la Figura 6 se muestra el número de publicaciones por año que se han generado sobre el uso de catalizadores en la síntesis de DME por el método directo, notándose un aumento en los últimos 14 años.

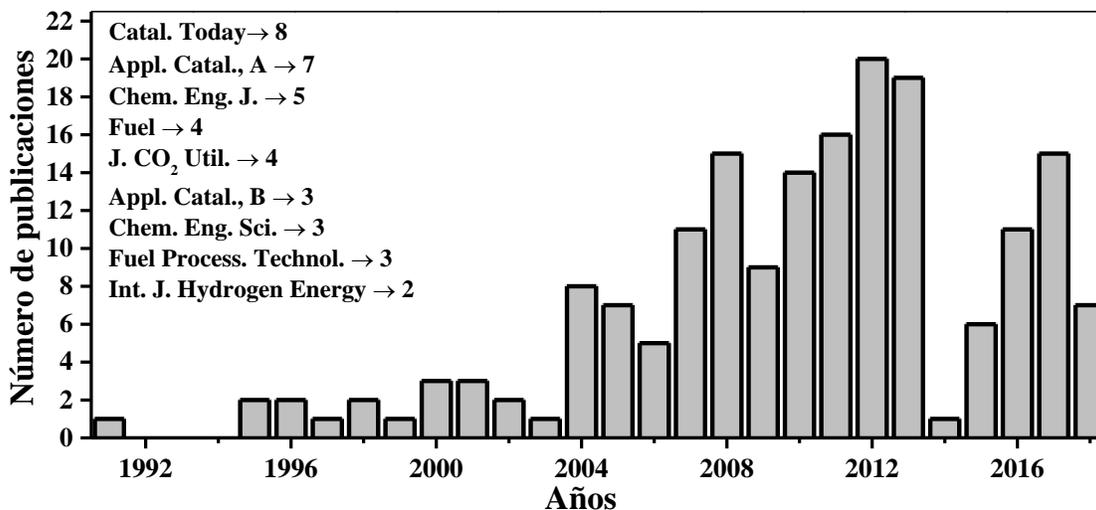


Figura 6. Publicaciones por año. Palabras claves: *Direct synthesis of DME* (Scopus, 2018).

2.5.2. Síntesis indirecta de DME

Este método consiste en producir DME por deshidratación de metanol a través de una sola etapa y por medio de un catalizador sólido ácido. Dos moléculas de CH₃OH se requieren para producir una molécula de CH₃OCH₃ y una molécula de H₂O. El proceso ocurre de acuerdo con la reacción observada en la Ecuación 3 [20]:

Las operaciones óptimas de síntesis de DME por el método indirecto requieren temperaturas en un intervalo de 200–300 °C y generalmente 1 atm de presión. La naturaleza exotérmica de la reacción de deshidratación de metanol provoca que el equilibrio termodinámico se desplace hacia temperaturas bajas de reacción. En contraste con el método directo, el cual requiere de condiciones de operación más severas de temperatura y presión que conducen a la producción de subproductos no deseados los cuales disminuyen el rendimiento de la reacción [21]. En la Figura 7 se muestra el número de publicaciones por año que se han generado sobre el uso de catalizadores en la reacción de deshidratación de

metanol, este número también aumentó en los últimos 14 años de forma similar al método directo.

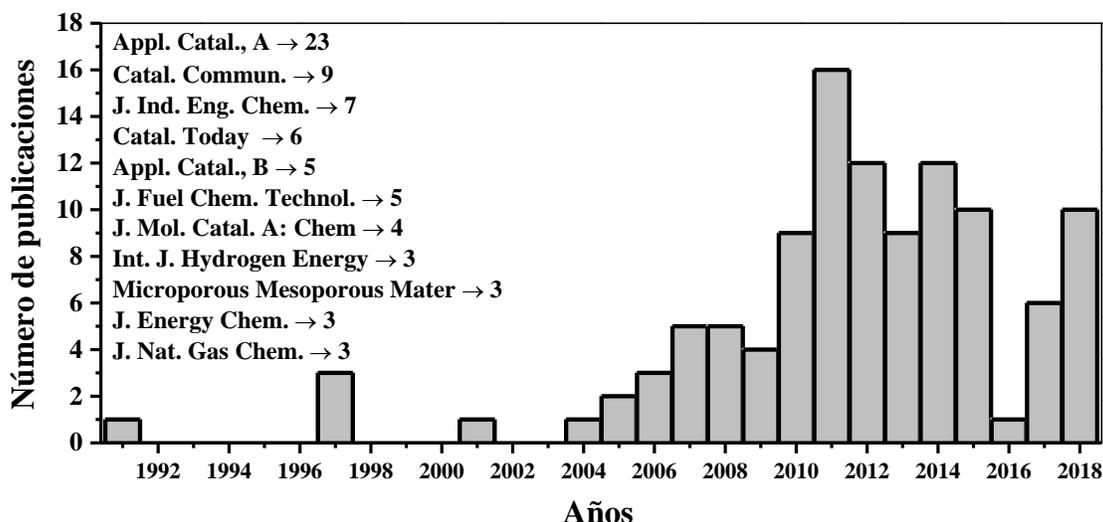


Figura 7. Publicaciones por año. Palabras claves: *methanol dehydration* (Scopus, 2018).

2.6. Catalizadores en la síntesis de DME

En esta sección se clasifica a los catalizadores más utilizados por el método directo e indirecto en la síntesis de DME. Se presenta una breve discusión sobre las propiedades de los catalizadores con respecto al rendimiento de la reacción de síntesis de DME.

2.6.1. Catalizadores en el método directo

En el proceso de síntesis de metanol es habitual que los sistemas catalíticos Cu/Zn/Al/O y Cu/Zn/Cr/O estén reportados en la literatura como los más utilizados [19]. De estas publicaciones el 75% ha demostrado que la fase activa en estos sistemas es el Cu. En este sentido, se agregan promotores para mejorar la dispersión del Cu en el catalizador, tales como; Pd, Cr, Mn, Zn y Ca. En la síntesis de DME a partir de metanol, los catalizadores más usados son del tipo alúminas (Al_2O_3) y zeolitas (HZSM-5). Las propiedades ácidas de Al_2O_3 y HZSM-5 son las causantes de la deshidratación de metanol y diferentes modificaciones a

estos catalizadores se han investigado para incrementar la acidez superficial [22]. Asimismo, con la intención de optimizar la síntesis directa de DME se han utilizado catalizadores bi-funcionales, es decir, que poseen dos centros diferentes de sitios activos; uno para sintetizar metanol y otro para la deshidratación del mismo [23]. Existen varios materiales del tipo bi-funcional para la síntesis de DME entre los cuales se encuentran; el $\text{CuO-ZnO-Nb}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que bajo condiciones de 49.35 atm y 265 °C alcanza el 66% de selectividad hacia DME; también se ha utilizado una combinación de alúmina y zeolita, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HZM-5}$ a presiones de 49.35 atm y 270 °C con un 35% de selectividad hacia DME; sistemas como $\text{CuO-ZnO-MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bajo condiciones de 49.35 atm y 260 °C alcanzaron una selectividad de 80% hacia DME; así como también el material de $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que bajo condiciones de 39.48 atm y 300 °C consiguió una selectividad del 82% hacia DME. En la Tabla 2 se presenta un resumen de las condiciones de operación de los compuestos mencionados anteriormente y para todos los casos el común denominador para la producción de subproductos de reacción fue la alta presión de operación del reactor que finalmente produjo la desactivación del catalizador.

Tabla 2. Sistemas catalíticos y condiciones de reacción para la síntesis de DME por el método directo.

Catalizador	Relación CO/H ₂	Presión (atm)	Temperatura (°C)	Selectividad (%)	Referencia
$\text{CuO-ZnO-Nb}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1:1	49.34	265	66	[24]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HZM-5}$	1:1	49.34	210-270	35	[25]
$\text{CuO-ZnO-MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1:1	49.34	260	80	[26]
$\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1:1	39.47	220	66	[24]
$\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1:1	39.47	300	82	[27]

2.6.2. Catalizadores en el método indirecto

La tendencia actual es llevar a cabo la reacción de deshidratación del metanol a bajas temperaturas de reacción con el objetivo de evitar los subproductos de reacción tales como olefinas o hidrocarburos ligeros. Actualmente, una gran variedad de materiales sólidos ácidos han sido probados en la reacción de deshidratación de metanol. Los sólidos ácidos se distinguen por tener acidez tipo Brønsted y/o Lewis, su fuerza ácida depende de la morfología del catalizador y propiedades texturales [28]. El diámetro de poro de los catalizadores determina la accesibilidad de los reactivos hacia los sitios activos del catalizador. Sin embargo, los sitios activos ácidos fácilmente se pueden desactivar en presencia de H_2S , CO , As y H_2O . Investigaciones realizadas por Spivey *et al.*, reportaron que sitios ácidos fuertes producen subproductos tales como hidrocarburos [28]. Aunque la acidez juega un papel importante en el desarrollo catalítico, otros factores tales como propiedades térmicas, mecánicas y texturales son también determinantes para la síntesis de DME [28].

Se ha reportado que el catalizador H-ZSM-5 es más activo para la producción de DME con respecto a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pero tiene el inconveniente de tener sitios ácidos fuertes los cuales favorecen la producción de hidrocarburos ligeros y los cuales se fijan sobre los sitios activos del catalizador [29-31]. Sin embargo, se registró que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es más selectiva hacia DME, pero presenta dos problemas a resolver; su baja actividad y rápida desactivación en presencia de agua [32]. Debido a lo mencionado anteriormente, se realizó una búsqueda bibliográfica de los múltiples materiales activos que pueden utilizarse como soportes para la síntesis de DME. De los ~117 artículos de investigación reportados hasta la fecha, el 49% de ellos utiliza Al_2O_3 como soporte, seguido de un 44% del HZSM-5 y finalmente se reporta un 7% de otros

materiales utilizados a base de TiO_2 , ZSM-5 entre otros. En la Figura 8 se presenta un gráfico de los principales soportes utilizados en la síntesis de DME por el método indirecto.

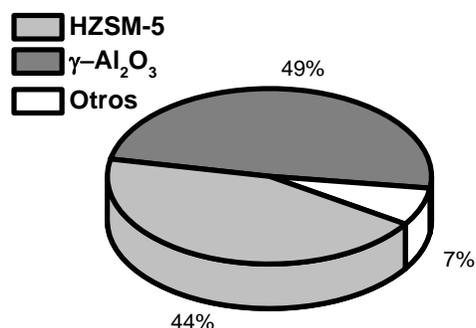


Figura 8. Principales soportes utilizados en la síntesis de DME por el método indirecto, 2018.

La Tabla 3 muestra los catalizadores más utilizados en las dos últimas décadas para la síntesis de DME. En esta tabla es posible apreciar que los únicos catalizadores que alcanzan valores de conversión igual o por arriba del 80% son; $\gamma\text{-}\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZSM-5, ZnO-CuO/ Al_2O_3 , H-ZSM5, FER-10, Bmin3OM $_{12}$ O $_{40}$, SAPO-11 y OBMBAC, pero en todos los casos, se reporta que, en el transcurso de la reacción, alguno de los factores listados a continuación se ve modificado, o la combinación de ellos; influencia de la acidez, cantidad de agua y la estructura de los catalizadores.

Tabla 3. Principales catalizadores utilizados hasta la fecha en la síntesis de DME por el método indirecto.

Catalizador	Presión (atm)	Temperatura (°C)	Catalizador (g)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Ref.
$\gamma\text{-}\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.98	300	0.2	100	90	[33]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.98	250	2	20	100	[34]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.98	300	2	40	100	[34]
ZSM-5	29.60	250	3	95	54	[35]
CuO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	49.34	250	1	65	60	[36]
ZnO-CuO/ Al_2O_3	0.98	300	0.1	80	75	[37]
H-ZSM5	3.94	240	0.5	80	100	[38]
FER-10	0.98	200	-	80	100	[39]
Bmin $_3$ PM $_{12}$ O $_{40}$	0.98	250	0.05	80	100	[40]
Al-HMS	1.97	250	0.5	55	100	[38]
CAT-030	0.98	290	-	73	100	[41]
SAPO-11	0.98	300	0.3	80	90	[42]
OBMBAC	0.98	350	0.5	85	100	[43]
Nb/TiO $_2$	0.06	300	0.5	11.3	93	[44]

En muchas de las reacciones en las que se utiliza el ZSM-5 este resultó ser un material con más resistencia a la adsorción de agua, pero su selectividad empieza a decaer por arriba de los 200 °C [39]. A temperaturas por arriba de 250 °C, la estructura de $B_{min}Al_3PMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$ no es completamente estable, por lo que se ve afectada la actividad catalítica [40]. Una limitación del uso de $AlOOH$ como catalizador en la reacción de deshidratación de metanol es que es una fase muy inestable, puesto que por arriba de 500 °C se transforma a Al_2O_3 [41]. Sin embargo, los autores solo reportan la reacción de síntesis de DME a 290 °C. Por lo que se puede deducir que el factor que más influye en la desactivación de la actividad catalítica en la producción de DME, en estos materiales, es la temperatura. Además, investigaciones recientes indican que un buen tratamiento térmico puede limitar la concentración de agua fisisorbida en el catalizador y como consecuencia, la concentración de agua será escasa durante el transcurso de la reacción [31].

2.7. Mecanismo de reacción en la deshidratación de metanol

Basados en los trabajos de investigación más recientes, la ruta de síntesis más aceptada por la comunidad científica es la que procede de dos moléculas de metanol no disociadas y adsorbidas en los sitios activos del catalizador. Particularmente, la formación de DME a partir del catalizador $\gamma-Al_2O_3$ es comúnmente representado por dos diferentes rutas llamadas; asociativa y disociativa, ambas toman lugar en sitios ácidos tipo Brønsted. En la ruta asociativa se incluye la adsorción de dos moléculas de metanol las cuales reaccionan y forman directamente DME. La ruta disociativa involucra la adsorción inicial de metanol, seguido de la eliminación del agua, permitiendo adsorber al grupo metilo y la molécula de agua sobre la superficie. Un segundo grupo metilo reacciona con una segunda molécula de metanol para formar DME, como se esquematiza en la Figura 9 [20].

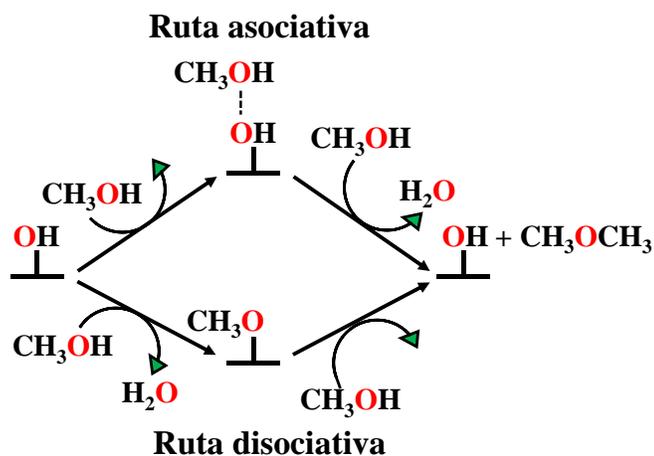


Figura 9. Vía asociativa y disociativa para la deshidratación de metanol a DME [20].

Existe un segundo mecanismo de reacción pero para catalizadores con acidez tipo Lewis. En este mecanismo, los aniones oxígenos superficiales excedentes de electrones muestran un carácter básico, mientras que en el aluminio deficiente en electrones presenta un carácter ácido. Las moléculas de metanol se adsorben sobre la superficie de la γ - Al_2O_3 sobre un centro ácido-básico. Inmediatamente las dos especies adsorbidas reaccionan mediante un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood dando lugar a una molécula de DME sobre el centro básico, y además de un protón que reacciona con el OH^- adsorbido sobre el centro ácido formando una molécula de agua que finalmente es desorbida hacia la fase gaseosa, como se esquematiza en la Figura 10 [12].

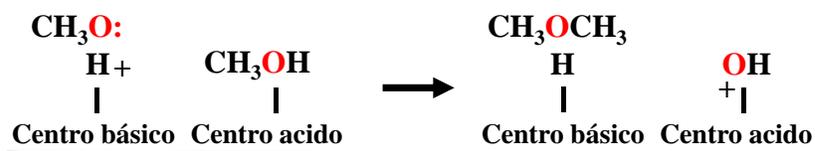


Figura 10. Esquema del mecanismo propuesto de deshidratación de metanol hacia DME sobre γ - Al_2O_3 [12].

2.8. Metales de transición en el método indirecto

El efecto de los metales de transición como agentes activos o promotores en los catalizadores para la reacción de deshidratación de metanol es de gran importancia debido a que al adicionarlos, en el 80% de los estudios reportados a la fecha, la actividad catalítica aumentó. Por ejemplo, se reportó que el CuO soportado en Al₂O₃ incrementó los sitios ácidos de Lewis y además incrementó la hidrofobicidad del soporte promoviendo una conversión del 85% a 300 °C [45]. De igual forma, el WO₃ depositado en Al₂O₃ alcanzó una conversión del 82% a 225 °C en comparación al soporte Al₂O₃, promovido por el incremento de sitios ácidos por efecto de WO₃ [46]. Por otro lado, el catalizador Cr–Al₄B₂O₉ mostró un mejor desempeño catalítico en la deshidratación de metanol debido a la sustitución de Cr³⁺ por Al³⁺ lo que promovió que la fuerza ácida del catalizador aumentara y finalmente presentara una conversión del 80% a 400 °C [47].

En otro estudio, con 10% de Ag soportado en η–Al₂O₃ el catalizador exhibió un alto grado de estabilidad bajo condiciones estándar de reacción, atribuido al incremento de sitios ácidos Lewis los cuales incrementan hasta un 85% de conversión a 300 °C, y a su alta hidrofobicidad [48]. Por último, el estudio de Ta₂O₅ soportado en γ–Al₂O₃, reportó un incremento en el número de sitios ácidos moderados lo que contribuyó en la formación selectiva de DME a bajas temperaturas, esto es 250 °C, obteniendo un 60% de selectividad [49]. En la búsqueda de alcanzar la máxima conversión en la reacción de deshidratación de metanol a bajas temperaturas, es necesario explorar nuevos materiales catalíticos basados en metales de transición abundantes en la corteza terrestre y eficientes catalíticamente. En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de materiales soportados en gamma-alúmina por el método de

impregnación húmeda, para determinar el efecto catalítico promovido por óxidos de Fe y Cu, inicialmente, en la conversión de metanol a DME.

En la Figura 11 y 12 se observan las estructuras cristalinas asociadas a la fase CuO y α -Fe₂O₃. El sistema cristalino al que pertenece el CuO es monoclinico y la forma de su celda unitaria es descrita por seis parámetros: tres longitudes axiales, ejes cristalográficos designados como $a=4.68 \text{ \AA}$, $b=3.42 \text{ \AA}$ y $c=5.13 \text{ \AA}$ y tres ángulos interaxiales de $\alpha=90^\circ$, $\beta=99.50^\circ$ y $\gamma=90^\circ$, respectivamente. Los catalizadores con estructura tipo CuO ha desempeñado un papel importante en el campo de la catálisis debido a que presenta excelentes propiedades catalíticas y además de ser accesible económicamente [50, 51]. Por otro lado, el sistema cristalino al que pertenece el α -Fe₂O₃ es rombohedral y la forma de su celda unitaria es descrita por seis parámetros: tres longitudes axiales, ejes cristalográficos designados como $a=5.03 \text{ \AA}$, $b= 5.03 \text{ \AA}$ y $c=13.75 \text{ \AA}$ y tres ángulos interaxiales $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$ respectivamente. La hematita, α -Fe₂O₃, es de importancia significativa en la catálisis, especialmente en procesos de oxidación. Además de su potencial catalítico, α -Fe₂O₃ se utiliza para muchas aplicaciones debido a su baja toxicidad, bajo costo de procesamiento, disponibilidad y estabilidad térmica [52, 53].

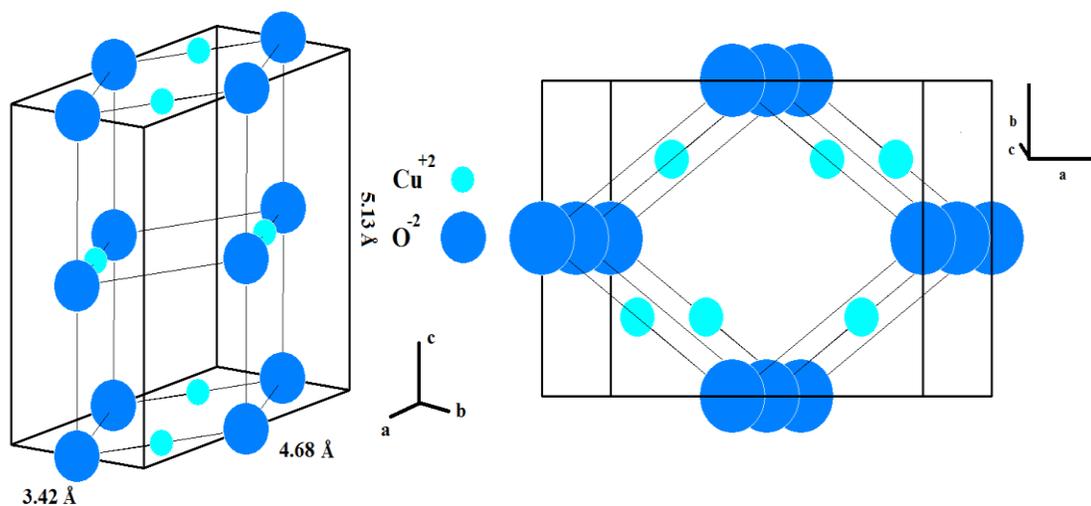


Figura 11. Estructura cristalina asociada a la fase CuO.

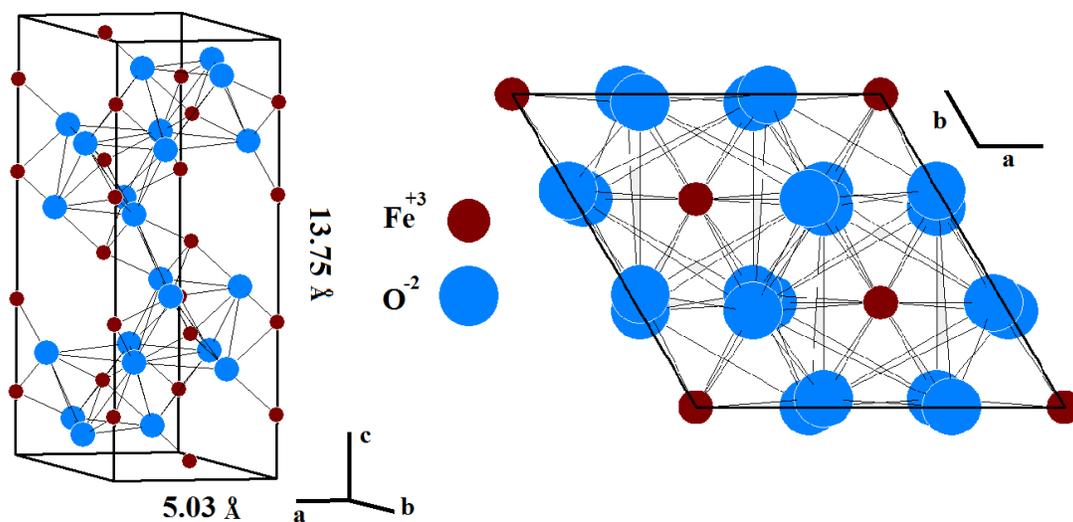


Figura 12. Estructura cristalina asociada a la fase α -Fe₂O₃.

2.9. Método de impregnación en catálisis heterogénea

Los catalizadores de óxidos metálicos corresponden a la clase más importante de catalizadores heterogéneos en la industria moderna. Los métodos más comunes que existen para preparar catalizadores en la actualidad son el intercambio iónico, la precipitación, el

depósito a vapor, y el método de impregnación, el más utilizado es este último que consiste básicamente en tres etapas; a) impregnación del metal, b) secado y c) calcinación. La característica más importante de esta ruta de síntesis es su simplicidad y rápida ejecución tanto en laboratorio como en la industria [54]. La temperatura y la concentración del precursor son factores que influyen en el método de preparación del catalizador por el método de impregnación. Sin embargo, la temperatura influye directamente en la solubilidad del precursor sobre los poros del soporte [55].

Dentro del método de impregnación existen dos rutas de preparación comúnmente llamadas: a) impregnación húmeda, la cual consiste en impregnar los poros del soporte con una solución que presenta un exceso de precursor, mientras que para b) impregnación seca, se utiliza una solución de precursor con un volumen igual al volumen de poro del soporte determinado previamente. Una desventaja de la impregnación seca es que el material resultante puede no ser tan uniforme como el preparado por impregnación húmeda, debido a que por ejemplo puede haber regiones del catalizador con poros más grandes en los que habrá mayores concentraciones del material catalíticamente activo que en otros [56].

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Hipótesis:

Es posible que al incorporar Cu, Fe y Pd como agente activo sobre alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) se forme un sistema catalítico con mejor actividad y selectividad hacia la formación de éter dimetílico (DME) que el soporte puro, en la reacción de deshidratación de metanol.

3.2. Objetivo principal:

Evaluar el efecto de la incorporación de óxidos mixtos de Cu, Fe y Pd sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la actividad catalítica que presentan en la reacción de deshidratación de metanol para producir DME.

3.3. Objetivos específicos:

- 3.3.1. Preparación del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- 3.3.2. Incorporación de nanopartículas de óxidos de Cu, Fe y Pd soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método de impregnación húmeda.
- 3.3.3. Determinar las propiedades estructurales, texturales y térmicas de los materiales sintetizados; antes de su evaluación catalítica.
- 3.3.4. Evaluar la actividad catalítica de los nanocatalizadores en la reacción de deshidratación de metanol.
- 3.3.5. Evaluar la estabilidad de los nanocatalizadores en la reacción de deshidratación de metanol con respecto al tiempo.
- 3.3.6. Evidenciar los cambios en las propiedades estructurales y morfológicas de los nanocatalizadores después de su evaluación catalítica.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Síntesis y caracterización física de los materiales por el método de impregnación

La síntesis de los materiales se realizó mediante el método de impregnación húmeda mencionado anteriormente y se llevó a cabo en tres etapas: 1) la impregnación del agente activo que son los óxidos de los metales de transición sobre el soporte, 2) el secado y 3) la calcinación. Se usó alúmina comercial (γ -Al₂O₃) suministrada por Aldrich con un tamaño de grano de 58 Å como soporte a la que previamente se le determinó su acidez en solución. Para la síntesis de los materiales, utilizamos nitrato nonahidratado, Fe(NO₃)₃·9H₂O y nitrato de cobre hidratado Cu(NO₃)₂·2.5H₂O. Antes de la impregnación, se prepararon soluciones de nitrato de hierro 0.38 M y de nitrato de cobre 0.17 M por separado. Se agitaron durante 4 horas a 25 °C hasta completar la disolución. Las cantidades de precursor se calcularon para alcanzar el 3% en peso de Fe y 3% en peso de Cu. Se preparó el material bimetalico Cu-Fe usando la mitad de las cantidades utilizadas para preparar los materiales monometalicos.

De igual manera, los óxidos de Cu y Pd se depositaron en alúmina comercial (Aldrich) por el método de impregnación. En resumen, preparamos una solución que contiene 0.17 M de nitrato de cobre hidratado, Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (Aldrich) y otra solución que contiene 0.06 M de nitrato de paladio, N₂O₆Pd₂H₂O (Aldrich). Las cargas metálicas se calcularon para alcanzar 3% peso para el Cu y 3% en peso para el Pd. Se preparó el material bimetalico Cu-Pd usando la mitad de las cantidades utilizadas para preparar los materiales monometalicos.

La impregnación se llevó a cabo utilizando las soluciones anteriores a 80 °C durante 10 h con un pH neutro. Por último, los materiales preparados como Cu/ γ -Al₂O₃, Fe/ γ -Al₂O₃, Pd/ γ -Al₂O₃ y Cu-Fe/ γ -Al₂O₃ y Cu-Pd/ γ -Al₂O₃ se activaron a 650 °C en una mufla convencional al aire y se almacenaron adicionalmente en atmósfera inerte. La Figura 13 es un esquema representativo del método de calcinación usado para los materiales sintetizados.

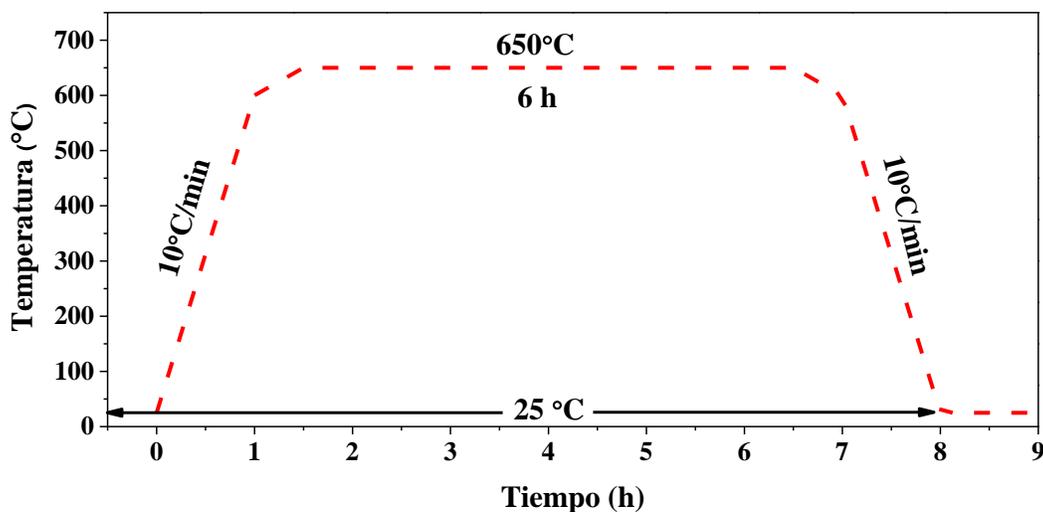


Figura 13. Rampa de temperatura contra tiempo para el proceso de calcinación de los materiales CuO/ γ -Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃, PdO/ γ -Al₂O₃, CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ y CuO-PdO/ γ -Al₂O₃.

En la Tabla 4 se presenta una lista de las muestras sintetizadas CuO/ γ -Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃, PdO/ γ -Al₂O₃, CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ y CuO-PdO/ γ -Al₂O₃.

Tabla 4. Materiales preparados durante este trabajo.

Catalizador-Promotor
Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ con 3% de Fe
CuO/ γ -Al ₂ O ₃ con 3% de Cu
PdO/ γ -Al ₂ O ₃ con 3% de Pd
CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ con Fe: Cu (1.5%/1.5%)
CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃ con Fe: Cu (1.5%/1.5%)

4.1.1. Difracción de rayos-X (XRD)

La técnica de XRD (por sus siglas en inglés: *X-ray Diffraction*) se utilizó para identificar las fases presentes en los materiales. Para este análisis, se utilizaron alrededor de 0.3 g de muestra. El análisis se llevó a cabo en un equipo X'pert Philips, haciendo un barrido en la muestra desde un ángulo 2θ de 10° hasta 80° , utilizando radiación $\text{CuK}\alpha=1.54 \text{ \AA}$, trabajando a 45 kV y 30 Amp [57].

4.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés; *transmission electron microscopy*) es una técnica de caracterización de materiales que permite identificar la morfología y cristalinidad de una muestra de interés. Así, es posible obtener información de la estructura cristalina y la distribución de tamaño de partícula; entre otras características. [58, 59]. En este estudio, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL JEM-2010. Opera con un voltaje de aceleración de 200 kV con una resolución de punto a punto de 0.19 nm. Todo el equipo está conectado a un sistema periférico de cómputo donde se registran las imágenes. Las muestras previamente fueron preparadas de la manera siguiente; primeramente se dispersaron en isopropanol con ayuda de un ultrasonido para posteriormente dejar caer una gota en una rejilla de cobre malla 200, recubierta de una película de carbón amorfo.

4.1.3. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés: *X-ray photoelectron spectroscopy*) es una técnica que fue utilizada para identificar los estados de oxidación de los compuestos presentes en los materiales. El equipo utilizado

realiza un vacío de 10^{-9} Torr y está construido de acero inoxidable debido a que es un material de baja permeabilidad. Los espectros de XPS se obtienen en un espectrómetro equipado con una fuente de rayos-X de Al $K_{\alpha 1}$, de 1,486.6 eV. El dispositivo en general es un sistema de ablación laser (Riber LDM-32) y está equipado con un analizador de electrones marca CAMECA modelo MAC-3 [60].

4.1.4. Espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía (EDS)

La espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS) (por sus siglas en inglés: *energy dispersive X-ray spectroscopy*) es una técnica que fue utilizada para la identificación de los elementos en los materiales. El sistema EDS normalmente se encuentra montado en un microscopio electrónico de barrido (SEM) y se usa un cañón de electrones para generar rayos-X de la muestra.

4.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido SEM (por sus siglas en inglés: *scanning electron microscopy*) es un instrumento que permitió la caracterización de la morfología superficial de los materiales. El SEM es un microscopio que utiliza electrones secundarios de baja energía (< 50 eV) emitidos de la superficie de la muestra con los que se puede formar una imagen [61]. El equipo utilizado para este trabajo fue un microscopio marca JEOL JSM-5300 [62].

4.1.6. Propiedades texturales

La fisiorción de N_2 es una técnica que permitió calcular el área superficial específica, volumen de poro y el diámetro de poro de los materiales. El análisis de las propiedades texturales de las muestras se llevó a cabo mediante un equipo Micromeritics Tristar II, con

un intervalo de presión de 0 a 950 mm Hg y una relación de presión (P/P_0) mínima de 0.001. El equipo consta de un sistema de vacío con dos bombas rotatorias (bombas Edwards independientes para desgasificación y análisis). El vacío alcanzado es de 5×10^{-4} mm Hg y el sistema de desgasificación va desde temperatura ambiente hasta 900 °C con mantas calefactoras para el portamuestras fabricado de vidrio. La selección es digital con incrementos de 5 °C. La capacidad de los recipientes es de 1.91 L de nitrógeno líquido que mantiene su nivel para el análisis aproximadamente 60 h sin necesidad de reposición. La incorporación de datos, tanto de la muestra como las condiciones de análisis es controlada por un sistema periférico de cómputo. Las muestras (0.2 g) se desgasificaron previamente a 300 °C durante aproximadamente 3 h hasta llegar a una presión final del orden de 1×10^{-3} mm Hg. El análisis fue realizado en portamuestras de vidrio a temperatura de nitrógeno líquido (-196 °C).

4.1.7. Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH₃-TPD)

El análisis NH₃-TPD (por sus siglas en inglés; *temperature programmed desorption of ammonia*) fue una técnica utilizada para cuantificar el número total de sitios ácidos de los materiales. La acidez de los catalizadores utilizados en este trabajo se determinó mediante un equipo ChemBet Pulsar TPR/TPD, utilizando NH₃ como molécula de prueba [63].

4.1.8. Análisis térmico (TGA/DSC)

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés: *thermogravimetric analysis*) es la técnica que se utilizó para medir el cambio de masa de una muestra mientras se somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera definida. La calorimetría de barrido diferencial (DSC por sus siglas in inglés; *differential scanning calorimetry*) es una

técnica que fue utilizada para cuantificar las etapas exotérmicas o endotérmicas que ocurren durante la descomposición del material, por efecto de la temperatura sobre los compuestos presentes en la muestra [64].

Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza TA instruments SDT-Q600. El intervalo de temperatura disponible se encuentra entre la temperatura ambiente (T amb.) y los 1300 °C. La velocidad de calentamiento máxima permitida es de 99.9 °C/min. Todo el dispositivo se encuentra conectado a una estación de datos digital operada a través del software del proveedor. El equipo lleva un sistema de entrada de gases de flujo controlado (aire y nitrógeno de alta pureza). La sensibilidad es de 100 µg y la pérdida de peso se refleja directamente en porcentaje respecto a la cantidad de muestra inicial. El intervalo de temperatura que se utilizó fue de 30 °C a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La cantidad de muestra que se usó en cada medición fue de 5 ± 0.05 mg en un crisol de alúmina y el flujo de aire de 100 mL/min. Los resultados de DSC se reportaron como el cambio de energía de la muestra durante el proceso como una función de la temperatura.

4.2. Actividad catalítica de los catalizadores

La deshidratación de metanol se realizó en una microplanta a presión atmosférica, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

1. El reactivo dentro de un recipiente cerrado se colocó en un baño de etilenglicol para mantener constante la temperatura de saturación a 10 °C.
2. La reacción se llevó a cabo dentro de un reactor tubular tipo U.
3. Los productos se identificaron utilizando un cromatógrafo de gases FID Varian Modelo 3400 (Chromosorb Carbowax 1540 columna) [65].

La Figura 14 muestra la configuración del reactor esquemático. Se usó una mezcla de metanol (0.825 mL/h) y nitrógeno (30 mL/min) como alimentación, lo que dio como resultado una velocidad espacial por hora de peso (WHSV) de 1.3 h^{-1} , un valor relativamente bajo.

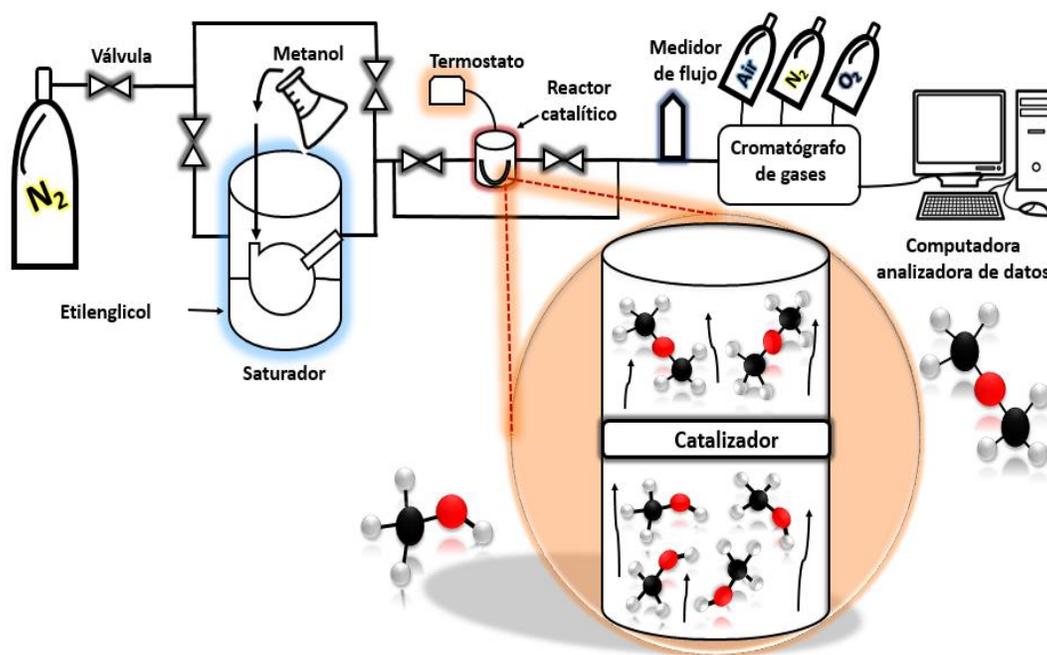


Figura 14. Ilustración del sistema catalítico para la deshidratación de metanol en una micro-planta a presión atmosférica.

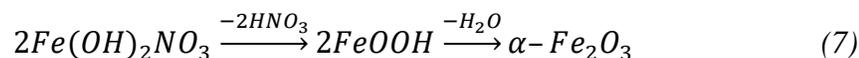
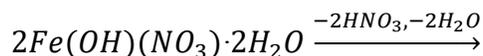
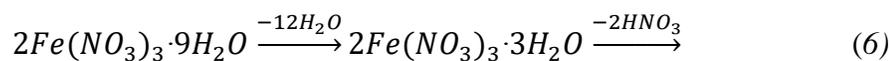
Se depositaron 0.15 g de catalizador sobre el lecho de fibra de vidrio del reactor para llevar a cabo la reacción catalítica. Antes de las mediciones, el agua fisisorbida de la muestra fue desorbida a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, la temperatura se elevó a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Después de eso, la temperatura se elevó de nuevo hasta $290 \text{ }^\circ\text{C}$. La reacción se controló durante 5 h, analizando los productos de reacción cada 10 min. Finalmente, el catalizador que alcanzó los valores de conversión más altos se sometió a un tratamiento de regeneración por calentamiento a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, en una atmósfera de aire con un flujo de 100 mL/min .

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

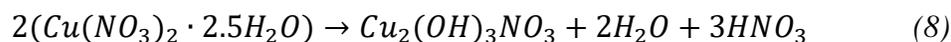
5.1. Síntesis y caracterización física de los materiales CuO/ γ -Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ y CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃

La formación de óxidos metálicos a partir de sales de nitrato juega un papel importante en diferentes áreas de la ciencia y tecnología, como por ejemplo en la preparación de catalizadores para la conversión y almacenamiento de energía, así como en la producción de combustibles, debido a que pueden ser producidos en un solo paso a través de una descomposición térmica [66].

En la literatura existen varios mecanismos propuestos en donde estudian la descomposición térmica del nitrato de hierro nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O) y del nitrato de cobre hemipentahidratado Cu(NO₃)₂·2.5H₂O para la formación de sus óxidos correspondientes Fe₂O₃ y CuO [67]. La composición correspondiente a Fe₂O₃ se encuentra por arriba de los 250 °C. Inicialmente, por arriba de los 50 °C el agua es rápidamente desorbida para producir de Fe(NO₃)₃·9H₂O → Fe(NO₃)₃·3H₂O (Ecuación 6) [68–70], gradualmente conforme aumenta la temperatura se obtiene α -Fe₂O₃ y lo cual puede ser corroborado por estudios TGA (Ecuación 7). Las ecuaciones químicas generales para la producción de α -Fe₂O₃ se presentan a continuación [71]:



La composición correspondiente a CuO se encuentra por arriba de los 310 °C. Primeramente, por arriba de los 140 °C el nitrato de cobre hidratado pasa por la siguiente transformación $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O \rightarrow Cu_2(OH)_3 \cdot NO_3$ (Ecuación 8), para finalmente pasar a CuO por arriba de los 310 °C (Ecuación 9) [72–75].



5.1.1. Difracción de rayos X

Para la identificación de las fases cristalinas presentes en cada material se utilizó la técnica XRD. Los patrones por XRD de los materiales γ -Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃ y CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ se presentan en la Figura 15. Se observa que las difracciones de alúmina están de acuerdo con la estructura correspondiente a la ficha (ICDD #: 10-0425), que muestra señales ubicadas a 37.3°, 45.8° y 67.2° correspondientes a los planos (311), (400) y (440), respectivamente. La hematita (Fe₂O₃, ICDD #: 01-1053) presenta una fase romboédrica, con grupo espacial R-3c, con difracciones observadas en los ángulos 2 θ de 32.9°, 37.3°, 39.5° y 45.8°, correspondientes a los planos (220), (311), (222) y (400), respectivamente [76]. El mineral conocido como tenorita (CuO) presenta un sistema cristalino monoclinico, con grupo espacial C2/c, y presenta las siguientes difracciones observadas a 37.3°, 61.7°, 65.8°, 67.2° y 72.2°, correspondientes a los planos (311), (-112), (022), y (440), respectivamente. Como era de esperarse, la baja intensidad de las señales de los óxidos metálicos o su traslape en comparación con el soporte puro γ -Al₂O₃, se debe a la baja carga de metal (Tabla 5).

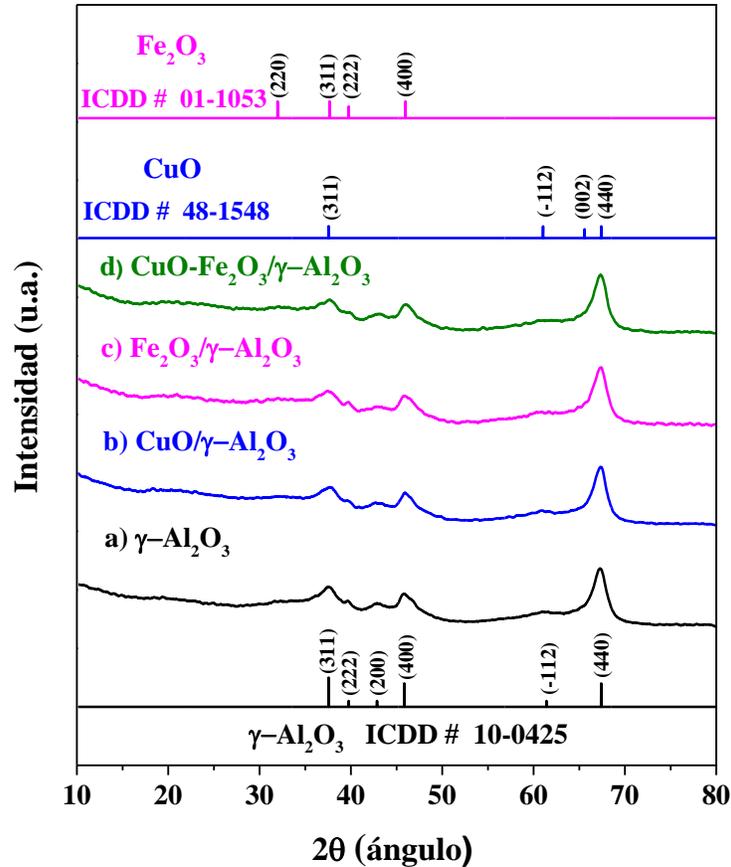


Figura 15. Patrones de difracción de rayos-X de los materiales a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y d) $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.1.2. Microscopía electrónica de transmisión

Se utilizó la técnica TEM para identificar las fases presentes de cada material, así como cuantificar la distribución del tamaño promedio de partícula y morfología presente en cada muestra. En la Figura 16 (a-d) se muestra la imagen TEM de las nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ altamente ordenadas, las cuales presentan un tamaño promedio de partícula de 10 ± 1 nm y una fracción del 12% correspondiente a nanopartículas de 12 nm. La forma geométrica de todas las nanopartículas sintetizadas es semiesférica. Además, se encontró el plano (400)

asociado a la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el cual corresponde a una distancia interplanar de 2.07 Å (Figura 16 c)) [77].

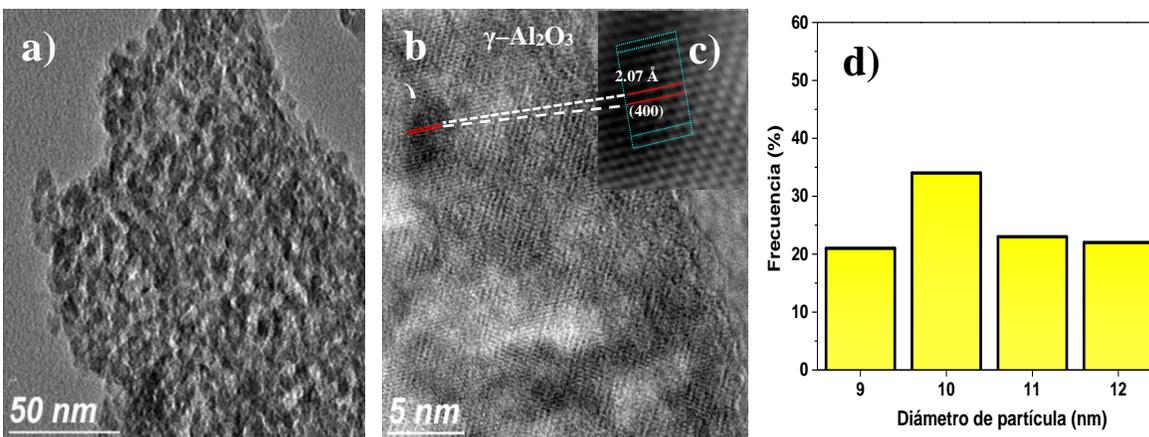


Figura 16. Micrografías por HRTEM a) morfología de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) detalle de partícula de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) imagen procesada de la partícula de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ correspondiente al plano (400) y d) distribución del tamaño de partícula.

En la Figura 17 se puede observar las micrografías TEM para los materiales $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la Figura 17 a), se observó que el tamaño de nanopartícula de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es de 10 ± 1 nm. Este intervalo de distribución se encuentra entre 9–13 nm de las cuales un 13% tienen tamaño de 12 a 13 nm, además todas las nanopartículas presentaron forma semiesférica. Se puede apreciar en la imagen procesada de la partícula de CuO que la distancia interplanar para la fase es de 1.8 Å correspondiente al plano (20-2) en acuerdo a lo reportado [78]. En la Figura 17 b) se observan micrografías para el material $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que exhibe un tamaño de nanopartícula de 15 ± 1 nm. La distancia interplanar para la nanopartícula de Fe_2O_3 es de 2.2 Å y 1.8 Å correspondientes al plano (113) y (024) de la imagen procesada [79]. En la Figura 17 c) se muestran las micrografías por TEM para el material $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la cual se puede notar que el tamaño de

nanopartícula es de 7 ± 2 nm, además de un 5% de nanopartículas con tamaño de 10 nm. De igual manera, procesando las imágenes en las zonas señaladas se encontró que la distancia interplanar de las fases CuO y Fe₂O₃ miden (2.3 y 2.2) Å correspondientes a los planos (111) y (113) [78]. Al igual que los anteriores materiales presentan una morfología semiesférica.

De manera general se puede afirmar que el tamaño de todas las nanopartículas varían de acuerdo con la siguiente tendencia Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ > CuO/γ-Al₂O₃ > γ-Al₂O₃ > CuO-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ respectivamente.

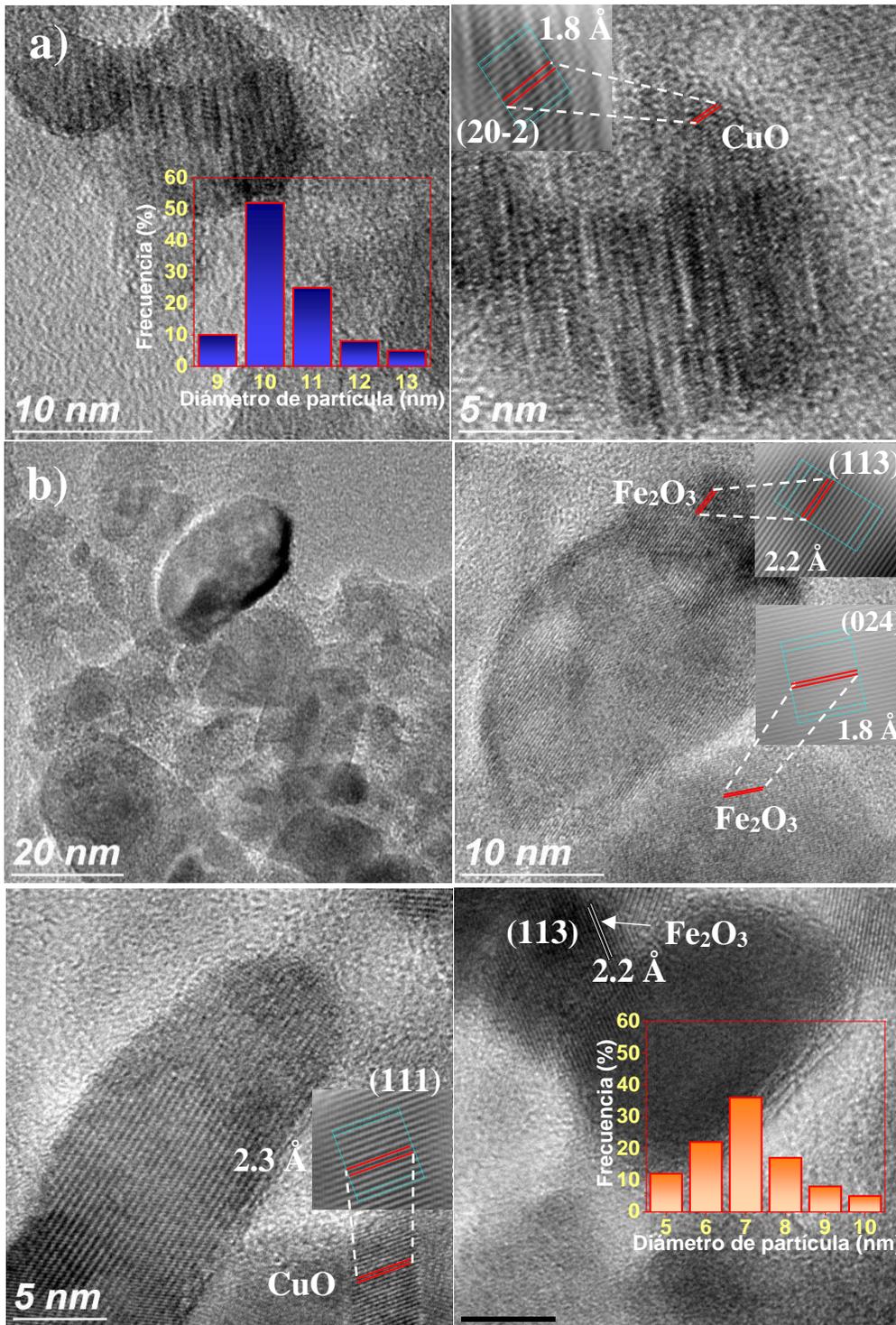


Figura 17. Micrográfías HRTEM de los catalizadores a) CuO/γ-Al₂O₃, b) Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ y c) CuO-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃.

5.1.3. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X

Para corroborar la composición elemental y fases presentes en los materiales sintetizados se utilizó la técnica XPS. Los espectros obtenidos por XPS de los materiales $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se presentan en la Figura 18. Se muestra que el material $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exhibe dos señales características a la energía de enlace de (953.6 y 933.8) eV, que concuerdan con las energías de unión reportadas para $\text{Cu } 2p_{1/2}$ y $\text{Cu } 2p_{3/2}$ las cuales corresponden a Cu^{2+} (ver Figura 18 a)) con una diferencia de pico a pico de 19.83 eV [80, 81]. En la Figura 18 b) se realiza una ampliación de la zona ilustre, indicando un pico satélite ubicado en 942.2 eV que es característico de la fase CuO [82], y además se situó un pico asociado a especies Cu^{2+} que es representativo de la interacción metal-soporte de acuerdo con lo publicado en la literatura, ver Figura 18 c) [83].

Por otro lado, el espectro XPS de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se muestra en la Figura 18 d), donde el pico $\text{Fe } 2p_{1/2}$ presenta una energía de enlace de 724.5 eV y la contribución de $\text{Fe } 2p_{3/2}$ se observa a 710.9 eV, con una variación de energía de pico a pico de 13.6 eV. Ambas energías, así como su variación de pico a pico son características del estado de oxidación reportado para Fe^{3+} , y además de la presencia del pico satélite ubicado en 718.6 eV los cuales confirman que la fase del Fe soportada es Fe_2O_3 [84, 85], se descarta la posibilidad de la presencia de las fases Fe_3O_4 y FeO , debido a que no se encontraron otras señales características para Fe^{2+} [86].

En la Figura 18 (e y f) se presentan los espectros XPS para el material $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el espectro de XPS de la Figura 18 e) se identificó la fase de óxido de cobre debido a la presencia de dos picos característicos en 933.8 eV y 942.6 eV correspondientes con las energías de unión $\text{Cu } 2p_{3/2}$ y pico satélite. En la Figura 18 f) se registraron dos señales entre

710.8 y 724.5 eV correspondientes a las fuerzas de unión Fe 2p_{3/2} y 2p_{1/2} respectivamente, lo que ratifica la presencia del Fe₂O₃. Los resultados obtenidos por XPS corroboran que las especies presentes en los materiales son CuO y Fe₂O₃, lo cual concuerda con lo obtenido por TEM y confirma la existencia de las fases que no lograron identificarse por XRD.

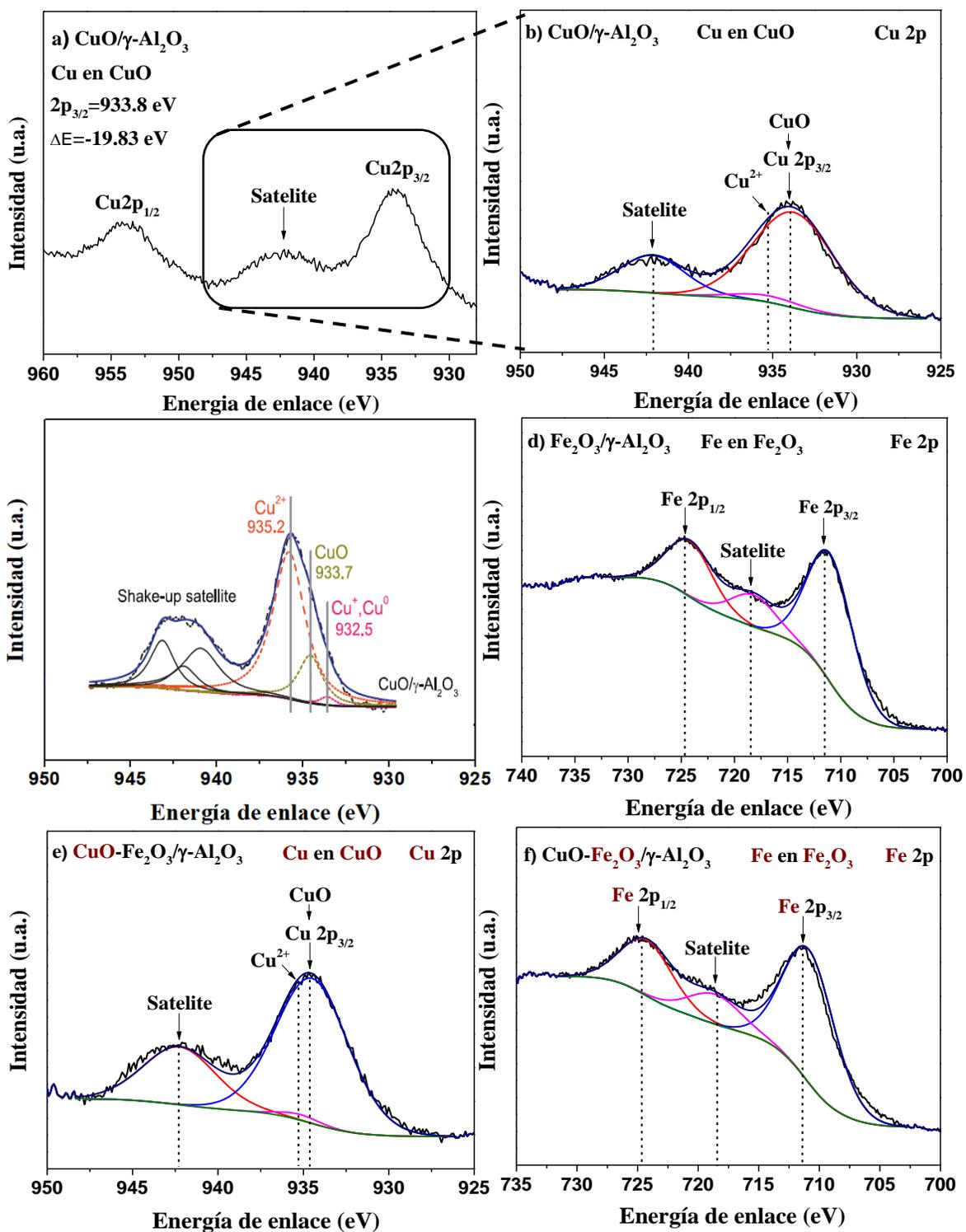


Figura 18. Espectros XPS para los materiales a) $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) amplificación de 950–925 eV para el material $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sintetizado por Ling p *et al.*, d) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e) $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y f) $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.1.4. Espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía

Para determinar la composición elemental de las muestras sintetizadas se utilizó la técnica EDS. Los espectros por EDS de las muestras CuO/ γ -Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ y CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ se presentan en la Figura 19 y proporcionan información cualitativa que permite la identificación de elementos esperados, contaminantes o remanentes de la reacción presentes en el material. Los resultados obtenidos en % peso elemental para cada elemento reportado en la Tabla 5, se generaron a partir de un promedio de diferentes mediciones puntuales en diferentes zonas de la muestra, acompañados de su respectiva desviación estándar (σ). En el espectro correspondiente a la muestra Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ se identificaron las energías características de rayos-X para el elemento Fe en (0.73, 6.3 y 7.05) keV asociadas a las líneas de emisión K _{α 1}, K _{α 2} y L _{α} respectivamente. Para el material CuO/ γ -Al₂O₃ las energías de rayos X características se localizaron en (0.94, 8.00 y 8.9) keV, asociadas a las líneas de emisión K _{α 1}, K _{α 2} y L _{α} respectivamente. Finalmente para la muestra CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ se identificaron las señales características en (0.73, 6.3 y 7.05) keV y (0.94, 8.0 y 8.9) keV para los elementos Fe y Cu respectivamente. Cabe mencionar que en todos los espectros se identificaron las señales características para los elementos aluminio (1.48670, 1.48627 y 1.55745) keV y oxígeno (0.52) keV correspondientes a las líneas de emisión (K _{α 1}, K _{α 2} y K _{β 1}) y (K _{α 1}), respectivamente. Podemos observar en la Tabla 5 que los valores promedio de carga metálica obtenidos por EDS para Cu y Fe difieren 0.2% y 0.8% con respecto al valor teórico esperado. En el caso del porcentaje de carga metálica promedio para la muestra bimetálica Cu-Fe difiere en un 0.6% para Cu y 0.2% para Fe, con respecto al valor teórico esperado. En el Apéndice 10.1 se presenta una tabla con los valores obtenidos para la estadística de

contenido de metal sobre el soporte. En el Apéndice 10.2 se presentan las energías características de rayos-X de los elementos en la tabla periódica.

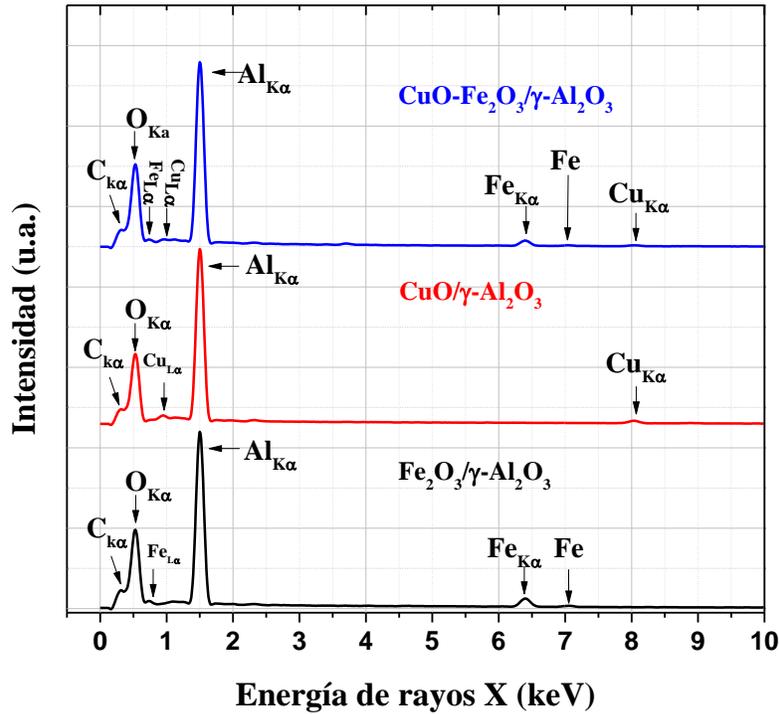


Figura 19. Espectros EDS para las muestras Fe₂O₃/γ-Al₂O₃, CuO/γ-Al₂O₃ y CuO-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃.

Tabla 5. Composición elemental por EDS de los materiales sintetizados.

Material	M (%)	Fe	Cu	Al	O
% peso					
γ-Al ₂ O ₃	-	--	--	60.2±11	39.3±11
CuO/γ-Al ₂ O ₃	3	--	3.28±0.92	50.92±0.58	45.72±0.40
Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	3	2.13±1.28	--	51.31±1.00	46.56±0.32
CuO-Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	1.5/1.5	1.30±0.08	2.08±0.29	50.62±0.21	45.87±0.13

M (%)= Carga metálica nominal

5.1.5. Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido para observar la morfología y distribución de los aglomerados antes y después de la impregnación de los siguientes materiales $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la Figura 20 se muestran las imágenes de SEM para los materiales $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la Figura 20 a) se observó que el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presento aglomerados con morfologías semiesféricas irregulares de tamaño promedio de 100 μm . Es posible distinguir que tras impregnar la alúmina con las fases Fe_2O_3 y CuO se genera un cambio en las formas y tamaños del aglomerado siendo más homogéneos con respecto a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tal como se observa en la Figura 20 b) y c). Por último, en la Figura 20 d) se confirma que la muestra bi-metálica $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presenta tamaño y forma de los aglomerados irregulares observándose una mezcla mecánica de los dos materiales. En todos los casos se observó que el método de impregnación húmeda en conjunto con la temperatura de calcinación modificó la forma y tamaño de los aglomerados en los materiales.

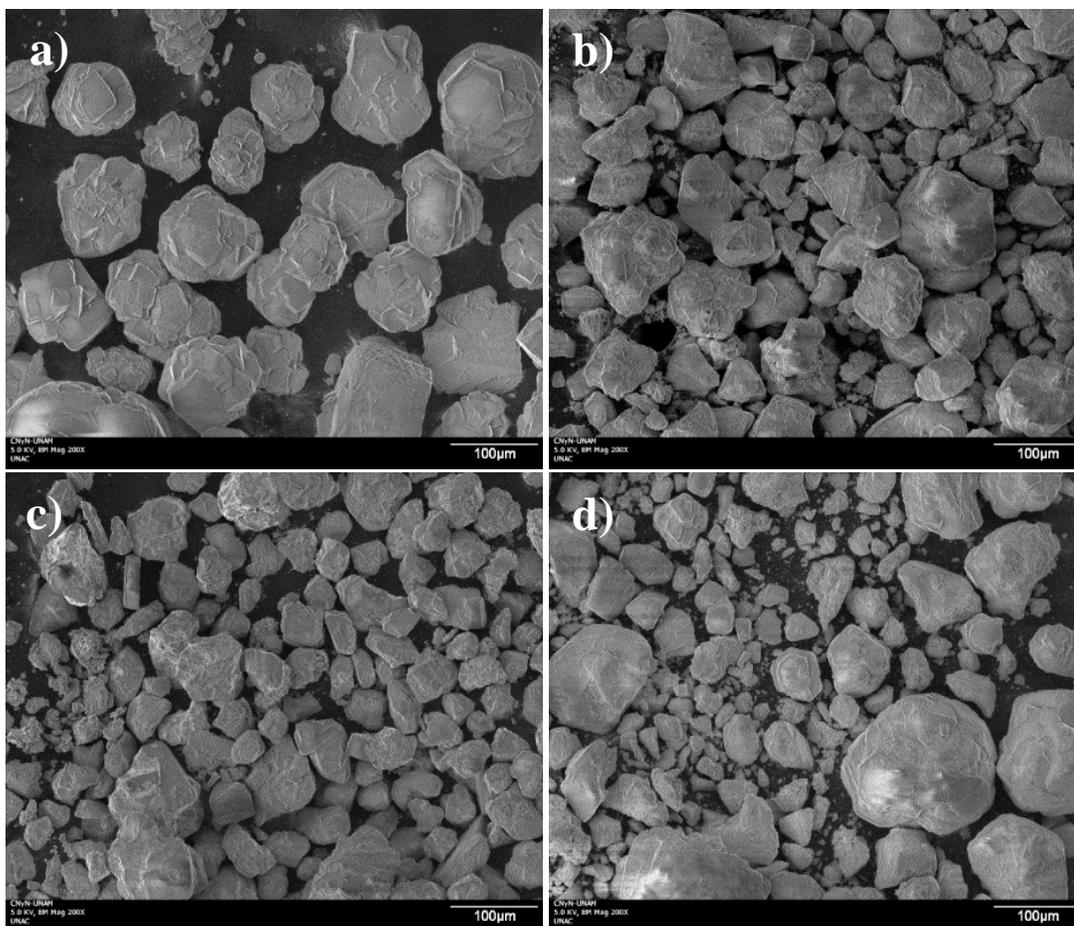


Figura 20. Micrografías por SEM de las muestras; a) γ - Al_2O_3 , b) CuO/γ - Al_2O_3 , c) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma$ - Al_2O_3 y d) $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma$ - Al_2O_3 .

5.1.6. Propiedades texturales

En la Figura 21 se observan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las muestras γ - Al_2O_3 , CuO/γ - Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma$ - Al_2O_3 y $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma$ - Al_2O_3 . En todos los materiales, las isotermas son de tipo IV (según la IUPAC), las cuales sugieren que estos se clasifican como sólidos mesoporosos [87]. La característica principal de las isotermas del tipo IV es la histéresis que presentan, la cual está asociada con la condensación capilar de las moléculas en dicho sólido [88].

El área superficial y diámetro de poro de los materiales disminuyeron con la incorporación de CuO, Fe₂O₃ y CuO–Fe₂O₃, esto se atribuyó a que el CuO y Fe₂O₃ cristaliza dentro de los poros del soporte [89]. Por ejemplo, el soporte γ -Al₂O₃ presentó un área superficial de 140 m²/g, mientras que CuO–Fe₂O₃ exhibió un valor de 130 m²/g, lo cual representa una ligera disminución del 9.4 m²/g de área superficial, como se observa en la Tabla 6. Los valores de volumen de poro de CuO/ γ -Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ fueron mayores que el valor de γ -Al₂O₃, sin embargo, para CuO–Fe₂O₃ el volumen de poro disminuyó de acuerdo con los resultados de la Tabla 6.

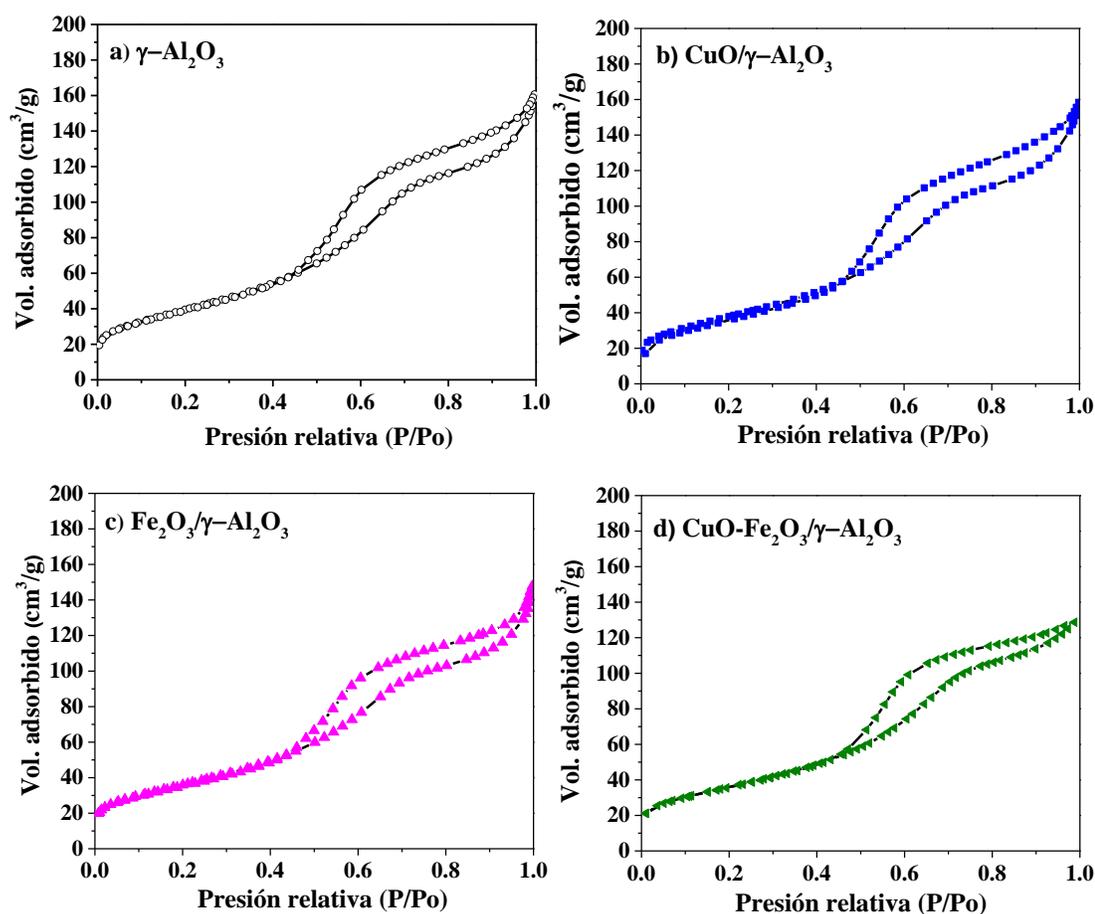


Figura 21. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las muestras γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ y CuO–Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃.

Tabla 6. Propiedades texturales de los materiales determinados por el modelo BET.

Material	% en peso en metal	S_{BET}	D_p	V_p
		(m ² /g)	(nm)	(cm ³ /g)
γ -Al ₂ O ₃	-	140.3	6.2	0.22
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	3	138.7	5.9	0.24
Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	3	132.1	5.3	0.22
CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	1.5/1.5	130.9	4.9	0.20

D_p = Diámetro promedio de poro
S_{BET} = Área superficial específica determinada por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller)

5.1.7. Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH₃-TPD)

Se realizó un análisis NH₃-TPD de los materiales γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ y CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ para cuantificar sitios ácidos totales utilizando amoníaco como molécula prueba (ver Figura 22). La acidez superficial fue calculada como densidad total de sitios ácidos y se expresa como cantidad molar de NH₃ desorbido por unidad de masa de material. En la Figura 22 a) se observa que el perfil NH₃-TPD de la γ -Al₂O₃ exhibió un pico de desorción de baja intensidad a 175 °C y otra señal con intensidad máxima a 407 °C correspondientes a un valor de acidez total de 1.14 mmol/g. Se ha reportado que picos de desorción ubicados entre 150–250 °C corresponden a sitios ácidos débiles, mientras que los picos de desorción entre 250–400 °C se atribuyen a la presencia de sitios ácidos moderados [90]. En el caso del CuO/ γ -Al₂O₃, este presentó un pico de desorción de amoníaco entre 150–250 °C, con un máximo ~180 °C, el cual corresponde a la desorción de amoníaco de sitios ácidos débiles del material (Figura 22 b). Existe otra señal entre 275–400 °C asociados a sitios ácidos moderados [37]. El número de sitios ácidos totales para el catalizador CuO/ γ -

Al_2O_3 es de 2.38 mmol/g. el cual corresponde a un aumento del 1.24 mmol en comparación a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la Figura 22 c) se aprecia que el $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó una señal entre 150–200 °C asociada a sitios ácidos débiles. Un segundo pico se encuentra entre 275–525 °C asociado a sitios ácidos moderados. En particular, la incorporación de la fase Fe_2O_3 al soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ incrementa la cantidad de los sitios ácidos moderados, presentando un valor de acidez total de 1.97 mmol/g [91]. Por último, en la Figura 22 d) se muestra el perfil NH_3 -TPD del $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en donde se aprecia un pico de baja intensidad a 178 °C y el pico de mayor intensidad a 377 °C. La contribución de mayor intensidad se asocia con la presencia de sitios ácidos moderados y el valor correspondiente a la acidez total del material es de 2.44 mmol/g. El análisis de los datos de NH_3 -TPD indica que las fases soportadas favorecen la obtención de sitios ácidos moderados y débiles en los materiales sintetizados por el método de impregnación húmeda de acuerdo con la siguiente tendencia $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. De acuerdo con la literatura, el aumento de la acidez en algunos soportes puede estar atribuida al incremento de sitios ácidos de Lewis, los cuales sobrepasan en cantidad a los sitios ácidos Brönsted [92, 93]. También se ha reportado que la interacción Fe–Cu presenta la característica de modificar sus propiedades superficiales, particularmente el área superficial y tipo de acidez por efecto sinérgico entre ambos metales [94, 95].

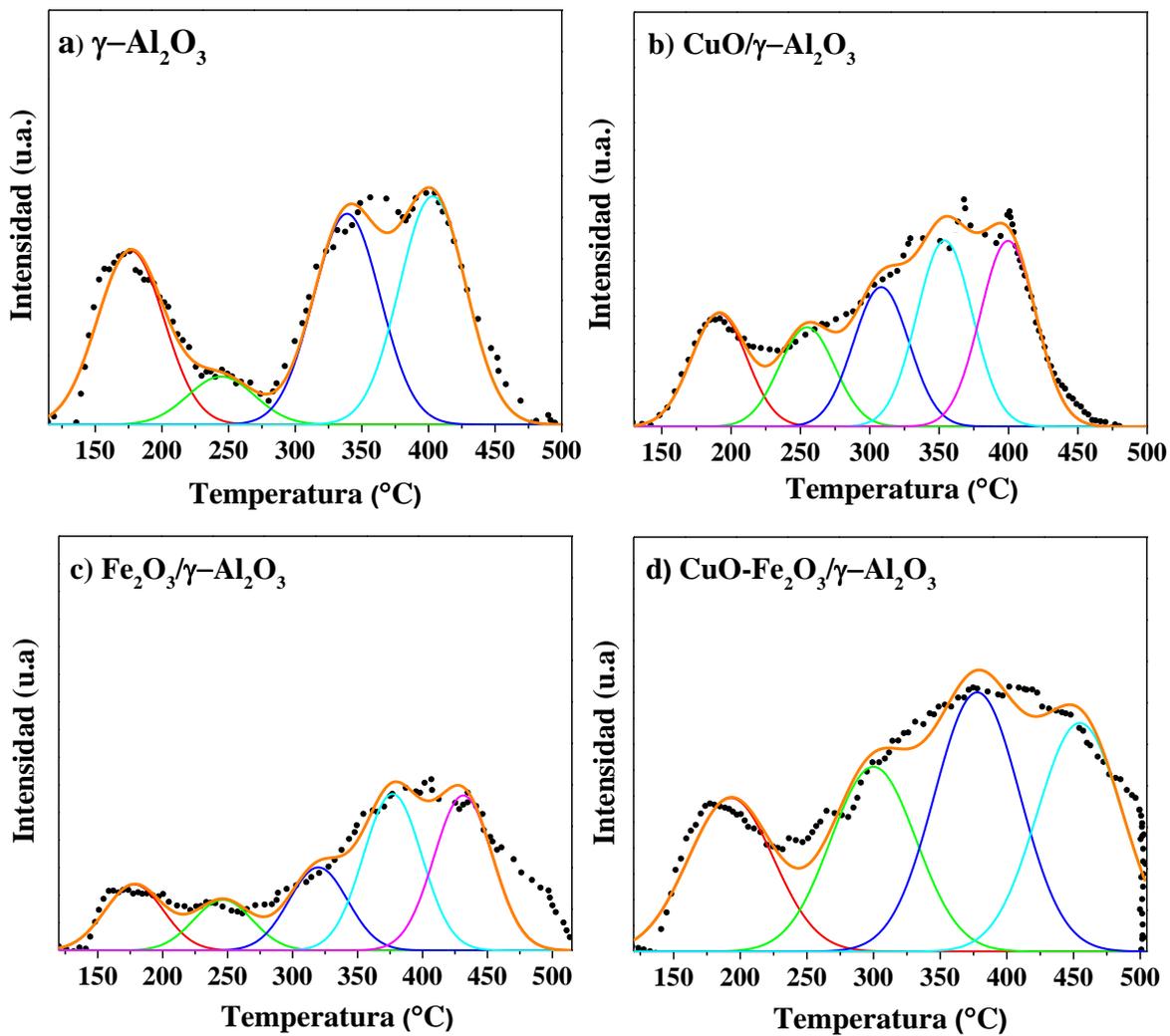


Figura 22. Perfiles de NH_3 -TPD para los materiales a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y d) $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La Tabla 7 muestra los valores de acidez total para los materiales a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y d) $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los sitios ácidos se calcularon con la siguiente fórmula asociada al equipo TPD/TPR:

$$\text{Moles de NH}_3 \text{ desorbidos} = 8.018 \times 10^{-11} \times \text{Área bajo la curva}$$

Tabla 7. Análisis NH₃-TPD de las muestras γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ y CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃.

Material	Acidez ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
γ -Al ₂ O ₃	1.1447
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	2.3841
Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	1.9761
CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	2.4483

5.1.8. Análisis térmico

Se utilizó la técnica de análisis termogravimétrico (TGA) para identificar las transiciones de la descomposición de los nitratos de Fe y Cu utilizados en la síntesis de los materiales, con la finalidad de esclarecer la obtención de las fases CuO y Fe₂O₃, además de determinar la estabilidad térmica del material. El análisis termogravimétrico se realizó para cada uno de los precursores presentes en los catalizadores como son: a) γ -Al₂O₃, b) Fe(NO₃)₃·9H₂O y c) Cu(NO₃)₂·2.5H₂O. Se ha reportado que γ -Al₂O₃ es usualmente preparada por calentamiento alrededor de los 500 °C a partir del precursor oxihidroxido de aluminio (bohemita, γ -AlOOH) y en los termogramas o curvas de descomposición térmica es posible observar que las transiciones específicas de γ -AlOOH son las siguientes: γ - \rightarrow δ - \rightarrow θ - \rightarrow α -Al₂O₃ [96]. En la Figura 23 se presenta el termograma de γ -Al₂O₃, donde existe una desorción de agua físicamente adsorbida en el intervalo de (25 a 100) °C, en ese punto comienza la eliminación del agua absorbida en el material la cual se lleva a cabo con una pendiente relativamente constante hasta el término del análisis. Con respecto al análisis calorimétrico diferencial, en el intervalo de temperaturas de (100 a 675) °C se identifica una señal característica a una transición de la fase asociada de γ -Al₂O₃ \rightarrow δ -Al₂O₃. Por arriba de los 675 °C, la estructura γ -Al₂O₃ requiere 0.5 W/g de energía (0.5 μ V) para cambiar a la fase δ -Al₂O₃ y finalmente para cambiar a la fase θ -Al₂O₃ se requiere elevar la temperatura hasta 920 °C [97]. La curva

TGA para $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ que es el precursor de la fase Fe_2O_3 (Figura 24) registra una primera pérdida de peso de 33.4% causada por la desorción del agua débilmente ligada al nitrato de hierro, mientras que la segunda pérdida de peso ubicada por arriba de los 133 °C corresponde al 40% la cual está asociada a la descomposición del nitrato de hierro y a las moléculas de agua absorbidas. La tercera etapa de pérdida corresponde al 6% la cual es atribuida a la formación de Fe_3O_4 , esta fase permanece estable en el intervalo de temperaturas de (207 a 440) °C. Por arriba de los 450 °C el peso de la muestra permanece constante y se relaciona a la fase Fe_2O_3 la cual es estable en el intervalo de temperaturas de 450 °C a 920 °C [98, 99]. Para el caso de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (Figura 25), el análisis TGA muestra que la primera pérdida de peso corresponde al 41% asociada a la degradación de las moléculas de agua débilmente adsorbidas y a la descomposición del NO_3 . Finalmente, de 200 a 400 °C empieza la segunda señal asociada a la pérdida de peso (25%) correspondiente a la formación inicial de la fase CuO [100].

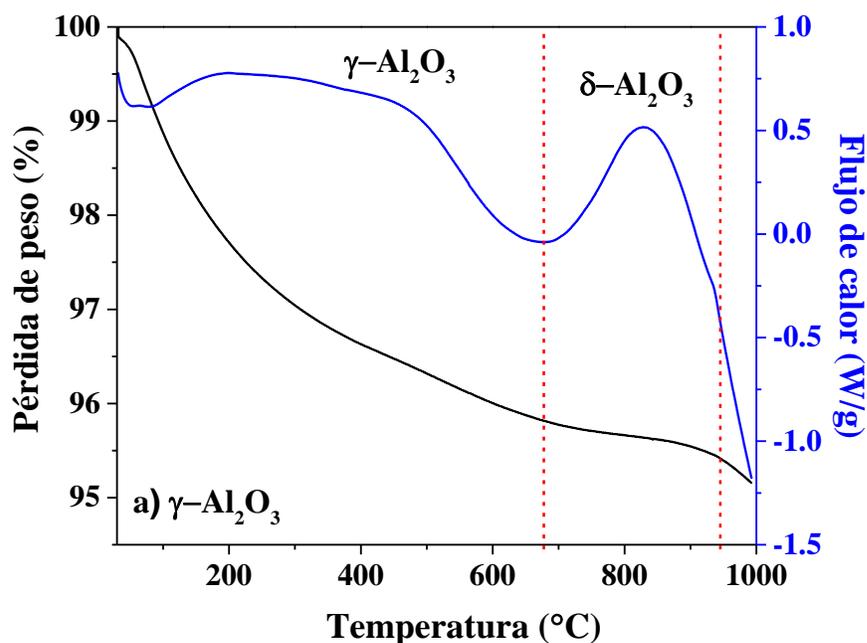


Figura 23. Termograma del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

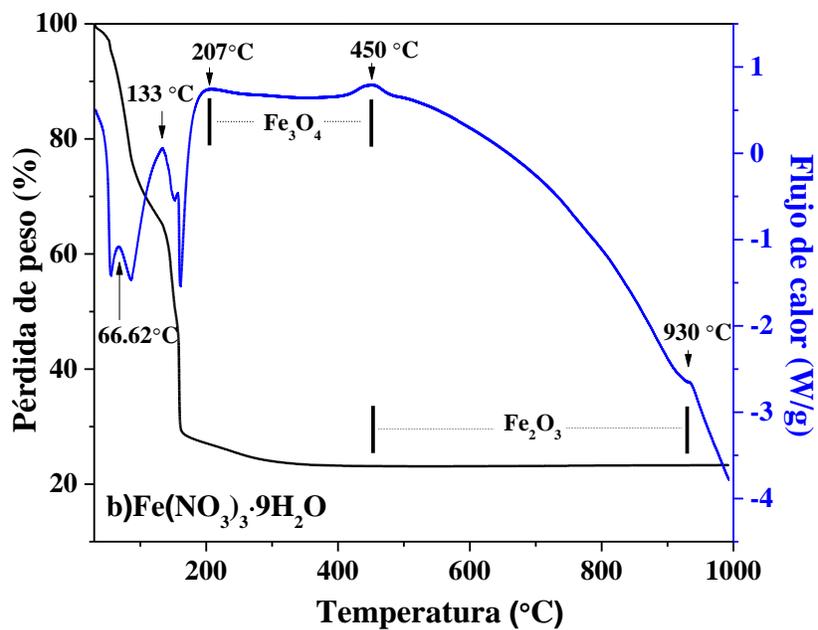


Figura 24. Termograma del precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

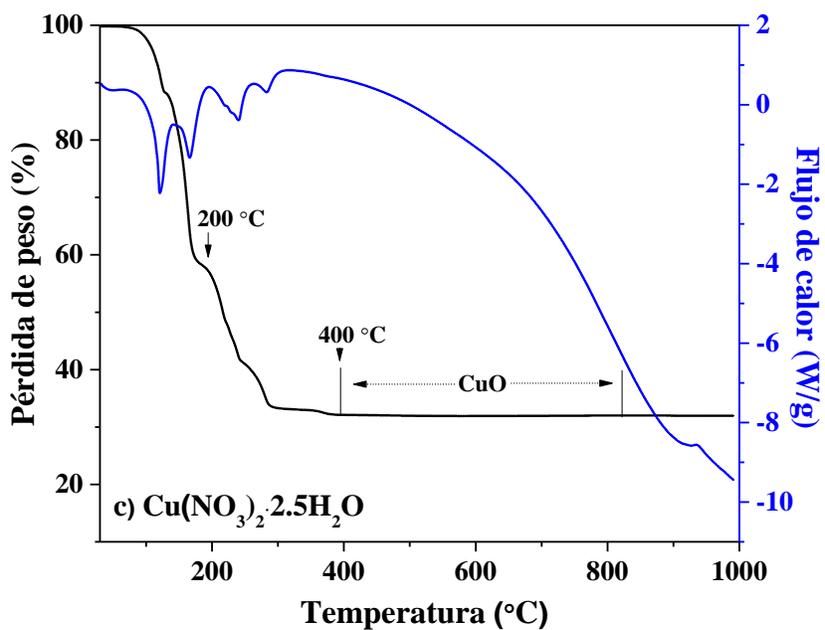


Figura 25. Termograma del precursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

5.2. Actividad catalítica de los catalizadores γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ y CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃

Posteriormente a la caracterización física de los materiales se evaluó la actividad catalítica, estabilidad y selectividad en la reacción de deshidratación de metanol a DME para los catalizadores preparados a base de γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ y CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃. En la Figura 26 a) se muestra el porcentaje de conversión de metanol y el porcentaje de selectividad a DME de los siguientes catalizadores γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ y CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ a la temperatura de reacción 290 °C. Todos los catalizadores alcanzaron el 100% de selectividad a DME durante las 5 horas de reacción de deshidratación de metanol lo cual indica que son estables bajo las condiciones reacción establecidas. Los catalizadores presentaron la siguiente tendencia de conversión de metanol a DME; CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ > γ -Al₂O₃ > CuO/ γ -Al₂O₃ > Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃. Hubo una diferencia cercana al 50% en los valores de conversión entre los materiales con menos actividad catalítica Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ con respecto al que tiene más valor de conversión CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃. La Figura 26 b) muestra el porcentaje de conversión de metanol y selectividad a DME de los catalizadores γ -Al₂O₃, Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃ y CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ evaluados a 250 °C. Para todos los casos, se alcanzó el 100% de selectividad a DME y se mantuvo estable durante 5 horas de reacción. Los valores de conversión se presentan en orden creciente de acuerdo al catalizador probado; CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ > γ -Al₂O₃ > CuO/ γ -Al₂O₃ > Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃. El mejor catalizador (CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃) presentó una diferencia de conversión del 23% con respecto al Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃.

Se logró observar que la conversión del catalizador CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ evaluado a 290 °C, disminuyó en un 10% a DME al final de la reacción, mientras que al evaluarlo a 250 °C

aumentó su conversión a DME en un 20% al final de la reacción. Es importante mencionar que a pesar de que el envejecimiento es más notable a 290 °C, la conversión de metanol a DME es 40% mayor con respecto al registrado a 250 °C. La Tabla 8 muestra un resumen de las conversiones y las selectividades en la reacción de deshidratación de metanol.

Los valores de actividad obtenidos en este trabajo son similares a los reportados por Lin *et al.* de 68% de conversión y 40% de selectividad usando CuO/Al₂O₃, pero bajo condiciones más severas de presión y temperatura [34]. De forma similar hay un catalizador ya reportado basado en γ -Al₂O₃ comercial, que bajo condiciones similares de presión y temperatura alcanza valores de 40% conversión y 100% de selectividad a 300 °C [36]. Se sabe que existe el riesgo de que al llevar a cabo reacciones superiores a 300 °C se formen subproductos de reacción tales como CO, CO₂, CH₄, HCOOH, entre otros, que conducen a la desactivación de los catalizadores [101]. Hasta ahora, podemos confirmar que a 290 °C la adición de Cu y Fe al γ -Al₂O₃ comercial mejora la reacción catalítica de deshidratación de metanol a DME mediante el efecto sinérgico, aunque el sistema CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ tiene área superficial más baja en comparación con los otros tres sistemas catalíticos, que son γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃ y Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ (con 6.7, 5.6 y 0.9% de diferencia respectivamente).

Tabla 8. Conversiones y selectividades de los catalizadores en la reacción de deshidratación de metanol.

Catalizador	% Conversión a 250 °C	% Selectividad a 250 °C	% Conversión a 290 °C	% Selectividad a 290 °C
γ -Al ₂ O ₃	34	100	60	100
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	32	100	45	100
Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	13	100	20	100
CuO-Fe ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	35	100	70	100

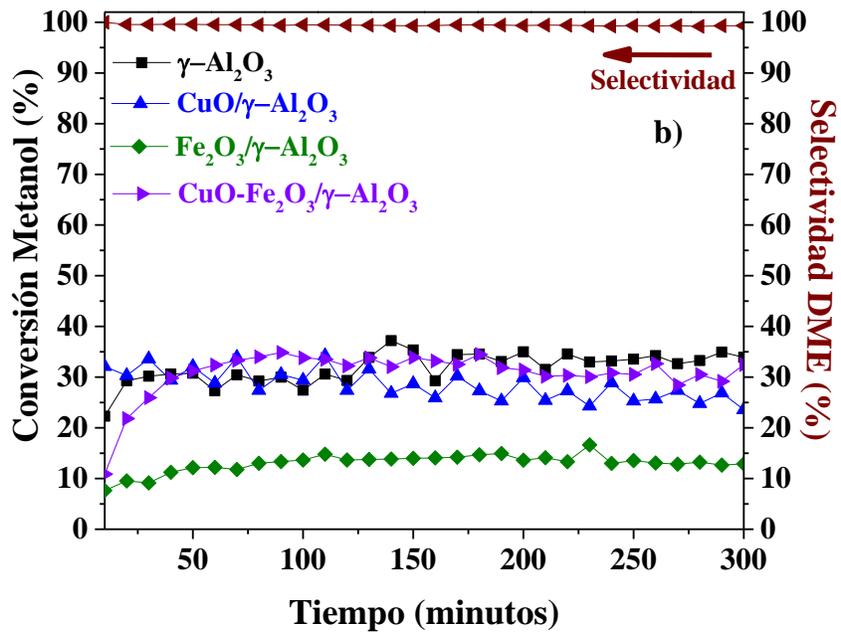
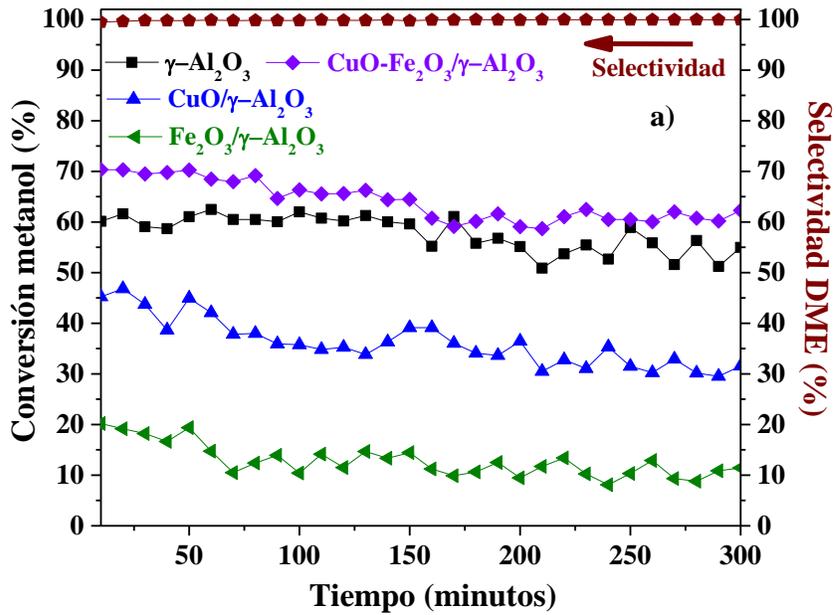


Figura 26. Conversión catalítica de los catalizadores en la deshidratación de metanol para producir DME a 290 °C: a) \blacksquare $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (línea negra), \blacktriangleright $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (línea verde), \blacktriangle $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (línea azul), y \blacklozenge $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (línea violeta) y a 250 °C: b) \blacksquare $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (línea negra), \blacktriangleright $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (línea verde), \blacktriangle $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (línea azul), y \blacklozenge $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (línea violeta).

Las medidas de estabilidad se llevaron a cabo en condiciones de 1 atm y 290 °C para el catalizador CuO–Fe₂O₃/γ–Al₂O₃. La regeneración se realizó para eliminar las especies que contienen carbono en la superficie del catalizador. Como podemos ver en la Figura 27, la actividad del catalizador regenerado alcanzó una conversión similar a la presentada por el catalizador fresco, dando un valor máximo de 70% antes de la regeneración y un valor del 66% después de la regeneración.

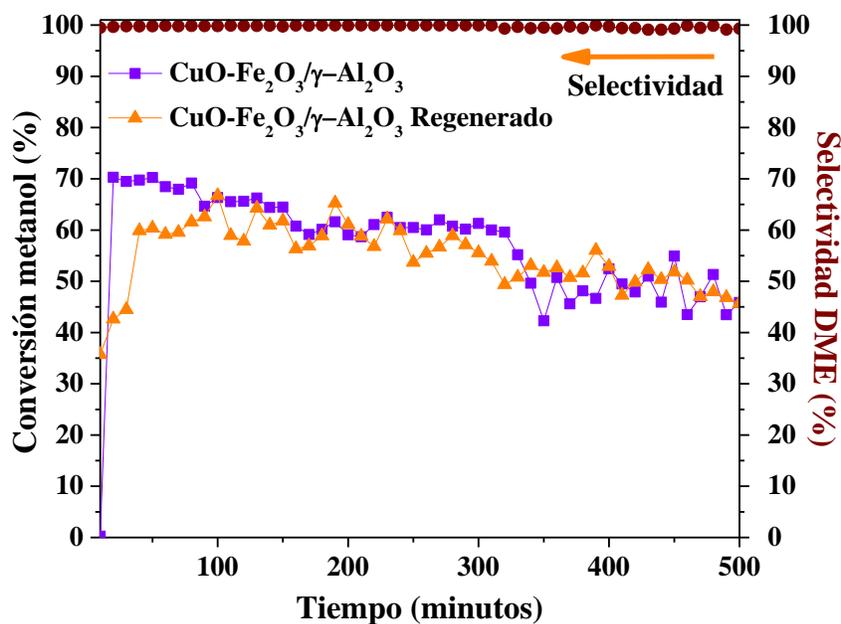


Figura 27. Medición de estabilidad del catalizador CuO–Fe₂O₃/γ–Al₂O₃ fresco y regenerado.

5.3. Caracterización física de los catalizadores después de la reacción

En esta sección describiremos el efecto que presenta la reacción de deshidratación de metanol sobre el catalizador con mejor actividad catalítica presentada en la sección anterior. Se caracterizó al catalizador $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por medio de TEM, XPS y SEM con la finalidad de observar si existe un cambio en la morfología y estructura del catalizador.

5.3.1. Microscopía electrónica de transmisión

Después de la reacción a $250\text{ }^\circ\text{C}$, las nanopartículas cambiaron de semi-esféricas a una geométrica similar a una aguja (Figura 28 a)). En la Figura 28 b), después de la reacción a $250\text{ }^\circ\text{C}$, se observó que el tamaño de la aguja es de aproximadamente 40 nm , mientras que a $290\text{ }^\circ\text{C}$ el tamaño aumenta a 50 nm . La generación de grupos hidroxilo (OH^-) generados por la disociación del H_2O a altas temperaturas promueven la modificación de la forma geométrica de las nanopartículas de CuO semiesférico a nano-agujas. Li *et al.*, sugieren que la presencia de grupos OH^- en la superficie del material generan ciertas reacciones que forman aglomerados de CuO con forma de nano-aguja [102]. Además, Lv *et al.*, demostraron que después de un tratamiento químico con CO sobre la superficie del material, la forma de la nanopartícula cambia de esférica a agujas [103]. Las orientaciones preferenciales para los materiales a veces juegan un rol importante en la catálisis. Es probable que la orientación de las nano-agujas de CuO sintetizadas pueda promover una mejor interacción con las nanopartículas de Fe_2O_3 . La generación de vapor de agua debido al aumento de la temperatura en la reacción de deshidratación de metanol probablemente genere una mayor cantidad de subproductos, que compiten por los sitios activos del catalizador, causando que la morfología de las nanopartículas cambie [101].

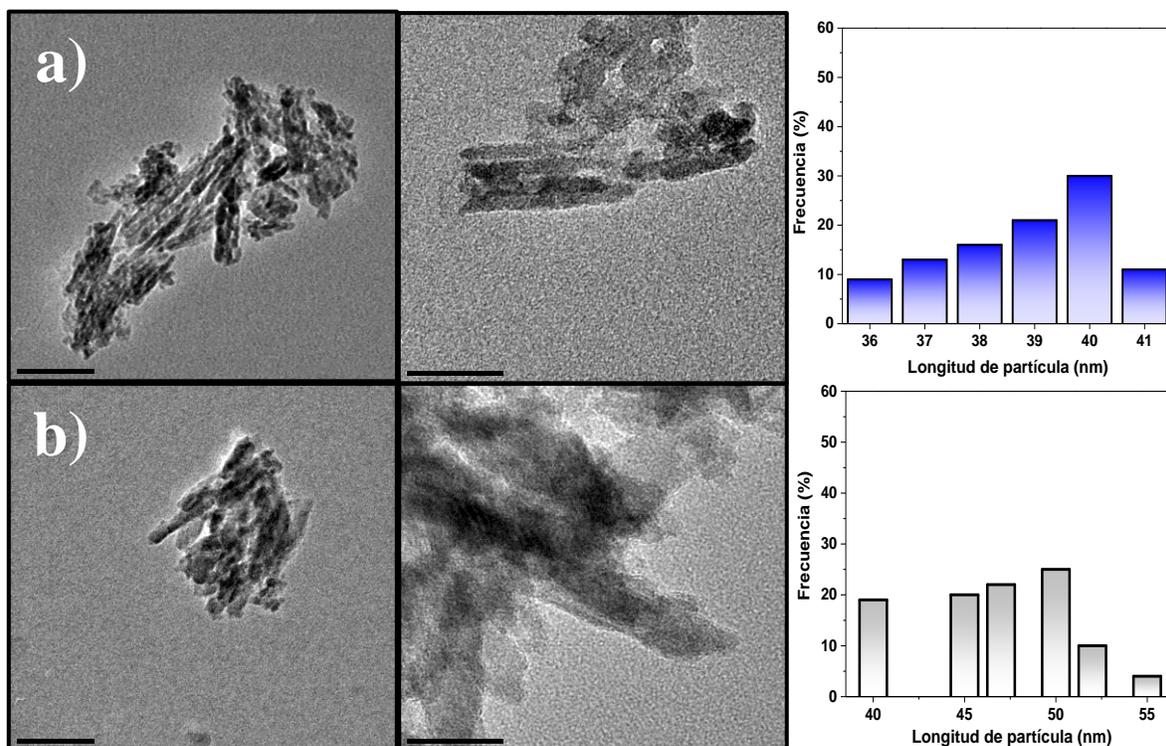


Figura 28. Imágenes TEM del catalizador a) $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la reacción catalítica a 250 °C y b) $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la reacción catalítica a 290 °C.

5.3.2. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X

En la Figura 29 a) se muestra el espectro XPS para el Cu. La señal centrada en 934.5 eV corresponde al Cu $2p_{3/2}$. La presencia de la señal satélite y la mayor energía de enlace del Cu $2p_{3/2}$ corresponden a señales principales de la fase CuO [104]. El espectro XPS del Fe de la Figura 29 b) señala los picos principales de Fe $2p_{3/2}$ y Fe $2p_{1/2}$ con energías de unión de (710.9 y 724.7) eV, respectivamente. Estas señales del Fe corresponden a la especie de Fe^{3+} en las fases de Cu-Fe soportadas sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

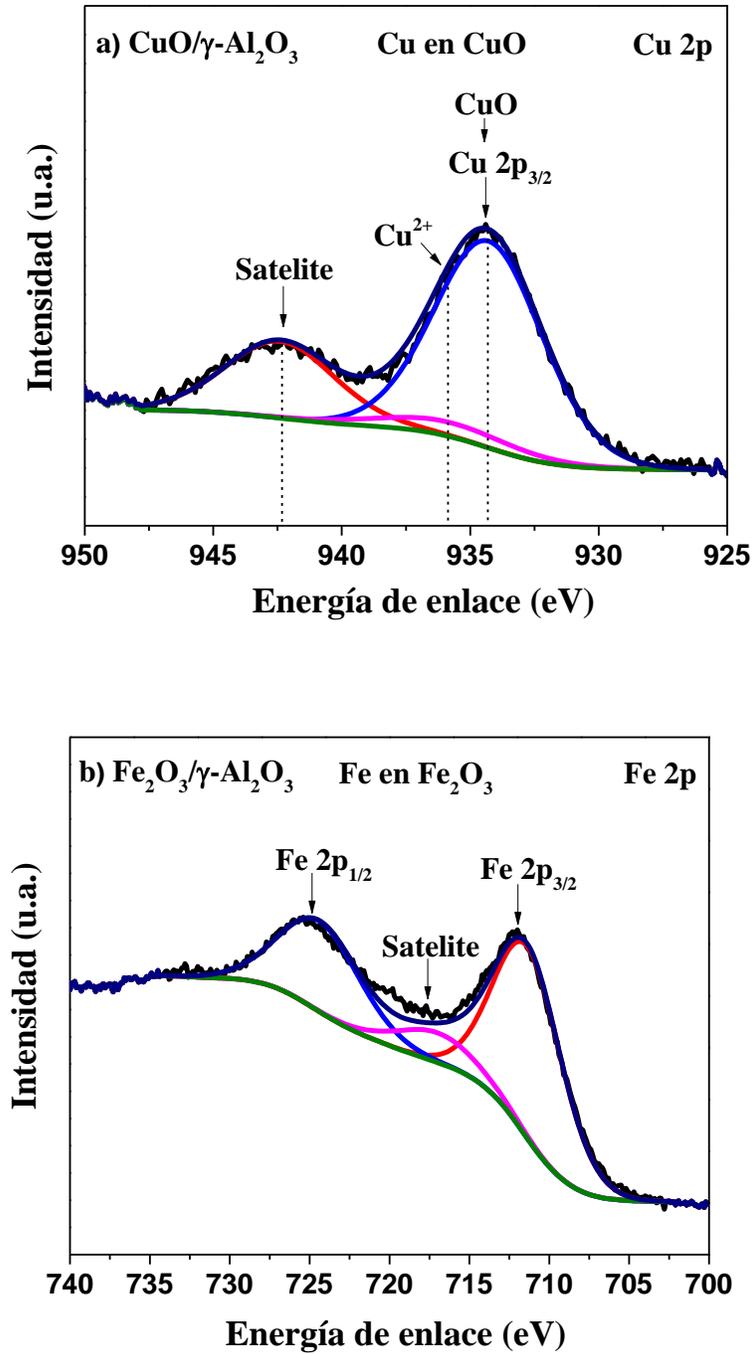


Figura 29. Espectros XPS del catalizador $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la reacción.

5.3.3. Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 30 se puede observar las micrografías SEM para el catalizador $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la reacción a (250 y 290) °C. En la Figura 30 a) se observó la imagen SEM del catalizador $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ después del proceso de reacción a 250 °C exhibe un cúmulo de tamaño similar con respecto al soporte puro, $< 100 \mu\text{m}$. Después de la reacción a 290 °C notamos que el catalizador $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ presentó aglomerados de menor tamaño que el soporte, debido a que la reacción influye en la morfología final de los catalizadores [36]. Podemos asegurar que después de la reacción de deshidratación de metanol a 290 °C, el tamaño de los aglomerados disminuye (ver Figura 30 b)).

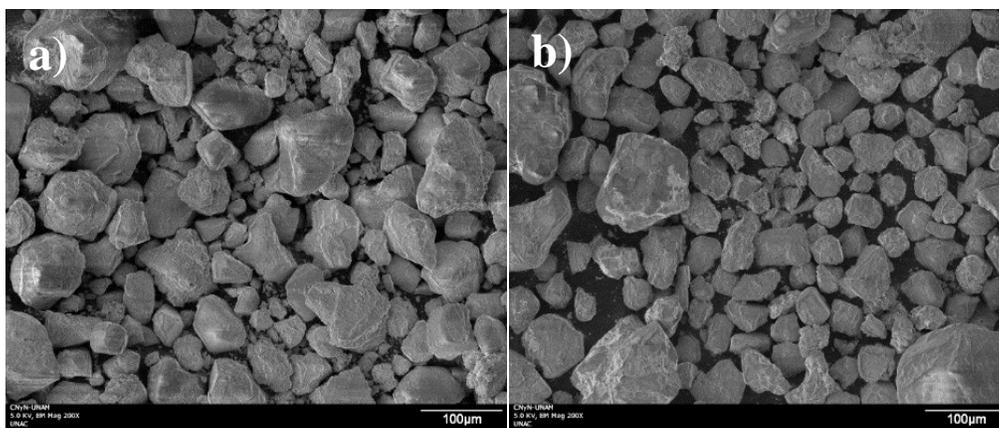


Figura 30. Imágenes SEM del catalizador a) $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la reacción catalítica a 250 °C y b) $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la reacción catalítica a 290 °C.

6. ESTUDIO DE LOS MATERIALES CON ÓXIDOS DE PALADIO COMO AGENTE ACTIVO

6.1. Síntesis y caracterización de catalizadores tipo $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO-PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La presencia de óxidos Pd y Cu como agente activo en un catalizador también tiene la ventaja de ser activo en sólidos ácidos, además de poseer un interesante desarrollo catalítico bajo condiciones leves de temperatura y presión [105, 106]. Indiscutiblemente, el PdO presenta un costo mayor al CuO y Fe_2O_3 ; sin embargo, su estructura es muy estable y se ha reportado muy poca sinterización cuando forma parte de un catalizador siempre y cuando se mantenga la reacción en la cual participa por debajo de $800\text{ }^\circ\text{C}$ [107, 108].

En 1997 fue registrado por primera vez el uso de Pd como agente activo para la reacción de deshidratación de metanol. El catalizador Pd/Cab-O-Sil resultó ser activo para la formación de DME. Por ejemplo, a 10 minutos de iniciada la reacción a $225\text{ }^\circ\text{C}$ el catalizador alcanzó una conversión de 27.9% con una selectividad del 78.9%. También mencionan en su estudio que con el uso del catalizador Pd/Cab-O-Sil no es posible alcanzar valores de selectividad del 100% a más alta temperatura, y atribuyen este comportamiento a la producción de subproductos de reacción tales como CO y CH_4 por efecto del incremento de la temperatura. Los autores concluyen que un tratamiento térmico controlado bajo atmósferas controladas de He o N_2 podría mejorar el rendimiento del agente activo Pd en la reacción de deshidratación de metanol [109].

Actualmente, y de acuerdo a nuestra búsqueda este estudio es el primero en utilizar el PdO soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la deshidratación de metanol. El efecto de la temperatura sobre las propiedades catalíticas de los sistemas $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO-PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en

la reacción de deshidratación de metanol se investigó de manera muy precisa además de relacionar las propiedades texturales, morfológicas y estructurales del material. En este trabajo se prepararon los catalizadores CuO/ γ -Al₂O₃, PdO/ γ -Al₂O₃ y CuO-PdO/ γ -Al₂O₃ siguiendo el mismo método de impregnación de los catalizadores descritos en la sección 4.1.

6.1.1. Difracción de rayos X

En la Figura 31 se logró observar las fases cristalinas presentes para cada muestra, γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃, PdO/ γ -Al₂O₃ y CuO-PdO/ γ -Al₂O₃. Los picos con mayor intensidad corresponden al soporte γ -Al₂O₃ con señales localizadas en 37.2°, 45.5° y 67.1°, correspondientes a los planos (311), (400), y (440), de acuerdo a lo reportado en la tarjeta cristalográfica (PDF # 10-0425). La fase CuO (tenorita) presenta un sistema cristalino monoclinico perteneciente al grupo espacial C2/c, con difracciones más intensas en 37.1°, 60.8°, 66.3° y 67.1° correspondientes a los planos (311), (-112), (022) y (440) [92]. La fase PdO presenta estructura tetragonal, grupo espacial P42/mmc y las principales difracciones se encuentran en 34.1°, 45.5° y 71.6°, correspondientes a los planos (111), (200) y (220), respectivamente [110].

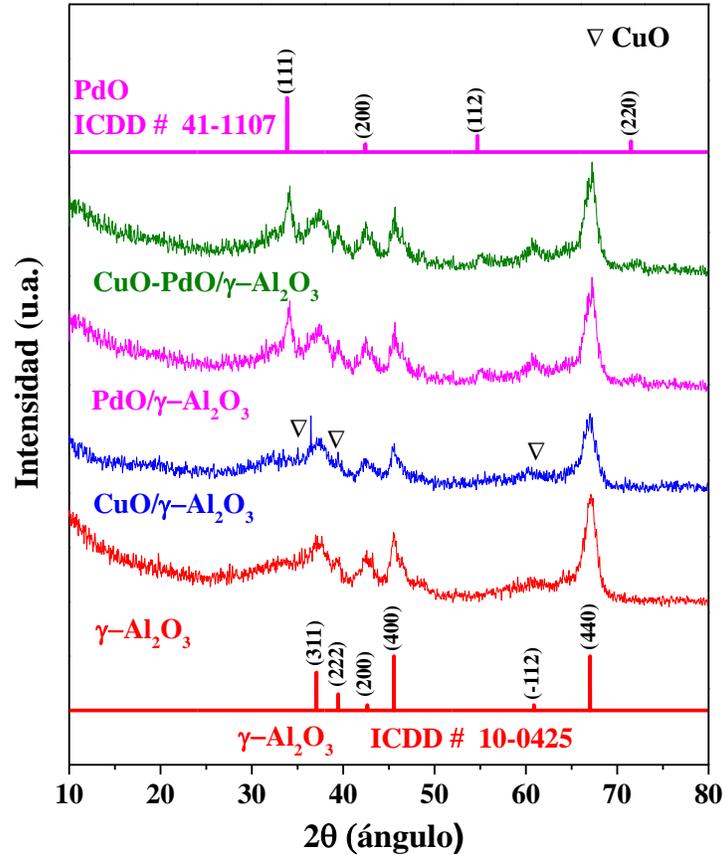


Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de los materiales a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y d) $\text{CuO-PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6.1.2. Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 32 se muestra la morfología y distribución de las nanopartículas que se forman en los materiales $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO-PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la Figura 32 a), se observó que las nanopartículas son semiesféricas y con un tamaño promedio de 10 ± 1 nm, presentando un porcentaje del 6% de nanopartículas de tamaño del 12 y 13 nm. La distancia interplanar característica de estas nanopartículas es de 2.5 \AA , la señalada en la imagen, correspondiente al plano (002) de la fase CuO. En la Figura 32 b), se logro apreciar que la forma de la nanopartícula es semiesférica y con tamaño promedio de 12 ± 2 nm. La nanopartícula de PdO presenta una distancia interplanar de 2.1 \AA asociado al plano (110) [111–113]. Cabe mencionar que en las imágenes TEM para los materiales a base de Pd solo

se mostro la presencia de la especie PdO. En la Figura 32 c), se observó que la forma de la nanopartícula es semiesférica con un tamaño promedio de ~18 nm. En conclusión, el tamaño de nanopartículas para los catalizadores sintetizados sigue una tendencia de; CuO–PdO > PdO > CuO, respectivamente, con el bimetalico como el de mayor tamaño.

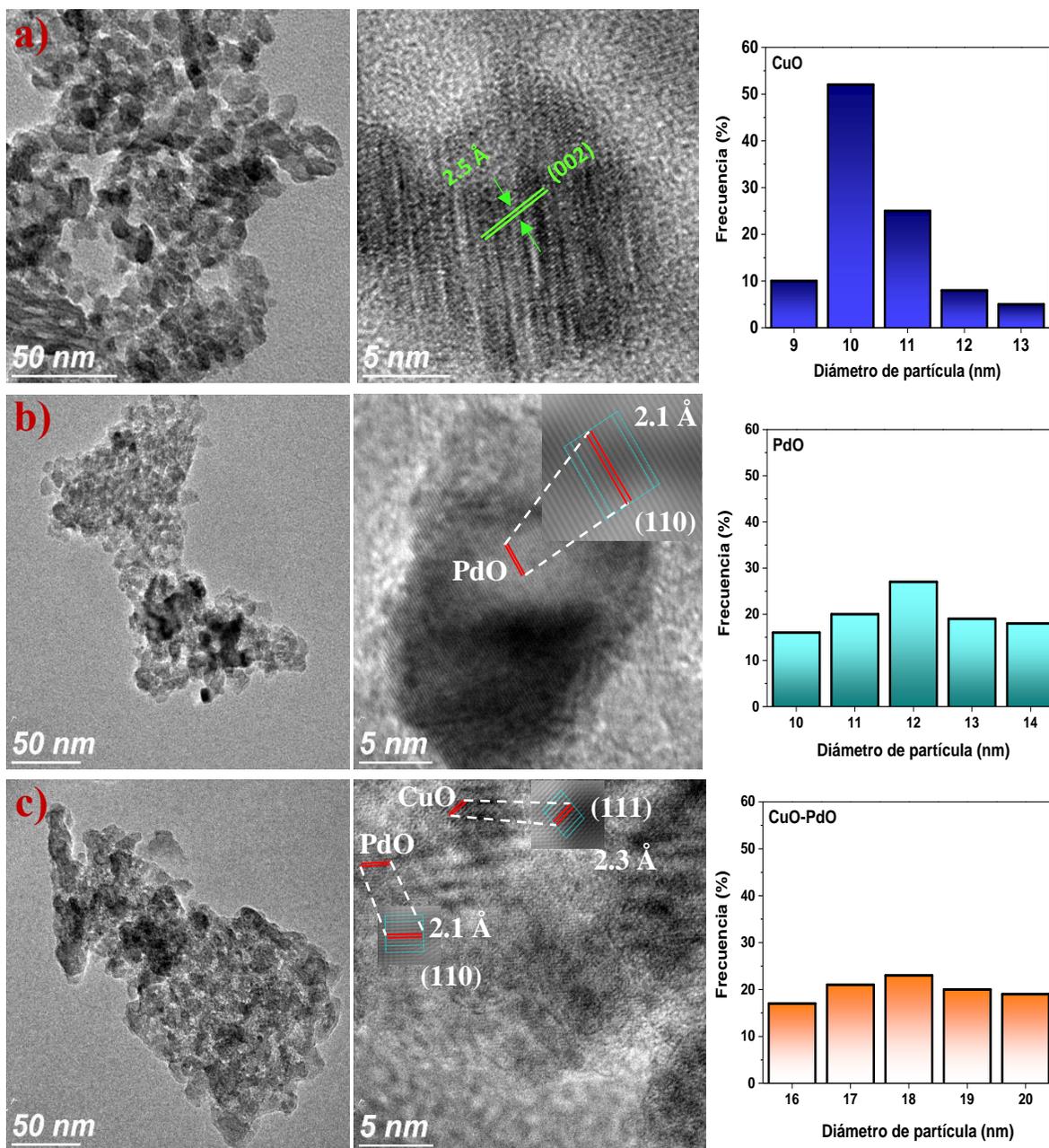


Figura 32. Micrografías HRTEM e histogramas de distribución de diámetro de nanopartícula de a) CuO/ γ -Al₂O₃, b) PdO/ γ -Al₂O₃, y c) CuO–PdO/ γ -Al₂O₃.

6.1.3. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X

Los resultados del análisis por XPS del estado de oxidación de los elementos en la superficie de los materiales, CuO/ γ -Al₂O₃, PdO/ γ -Al₂O₃ y CuO-PdO/ γ -Al₂O₃ se exhiben en la Figura 33. Se encontró que, como se muestra en la Figura 33 a), el Cu exhibe una señal a 933.4 eV, la cual corresponde con la energía de enlace 2p_{3/2} la cual está directamente asociada a la fase CuO [114, 115]. El Cu²⁺ presenta una señal característica a 935.3 eV y además exhibe una señal ancha que se encuentra entre (938 y 946) eV la cual es representativa de la estructura CuO [116]. En la Figura 33 b) el Pd²⁺ exhibe dos señales a (337.8 y 341.2) eV, las cuales corresponden a las energías de enlace de Pd 3d_{5/2} y Pd 3d_{3/2}, respectivamente [117]. Particularmente y según estudios reportados por Ivanova AS. *et al.*, el Pd soportado en γ -Al₂O₃ puede existir en tres formas (Pd⁰, PdO y PdO₂) o en una combinación de ellas mismas. En este estudio se encontró que la fase PdO predomina entre las fases Pd y PdO₂, debido a que el área bajo la curva de la fase PdO es más representativa [118]. En la Figura 33 c) y d) se observan los espectros del material CuO-PdO, los cuales poseen los mismos valores de energía correspondientes a los orbitales del Cu 2p y Pd 3d ya discutidos con anterioridad a excepción del material CuO-PdO donde el Pd ya no presenta la fase correspondiente a Pd⁰ en su espectro XPS.

De acuerdo con las anteriores técnicas de caracterización, es posible asegurar que las estructuras presentes en el material fueron identificadas como óxidos de Cu y Pd sobre gamma alúmina conforme a los resultados obtenidos y su interpretación, principalmente cuando se usaron las técnicas de XRD, TEM y XPS.

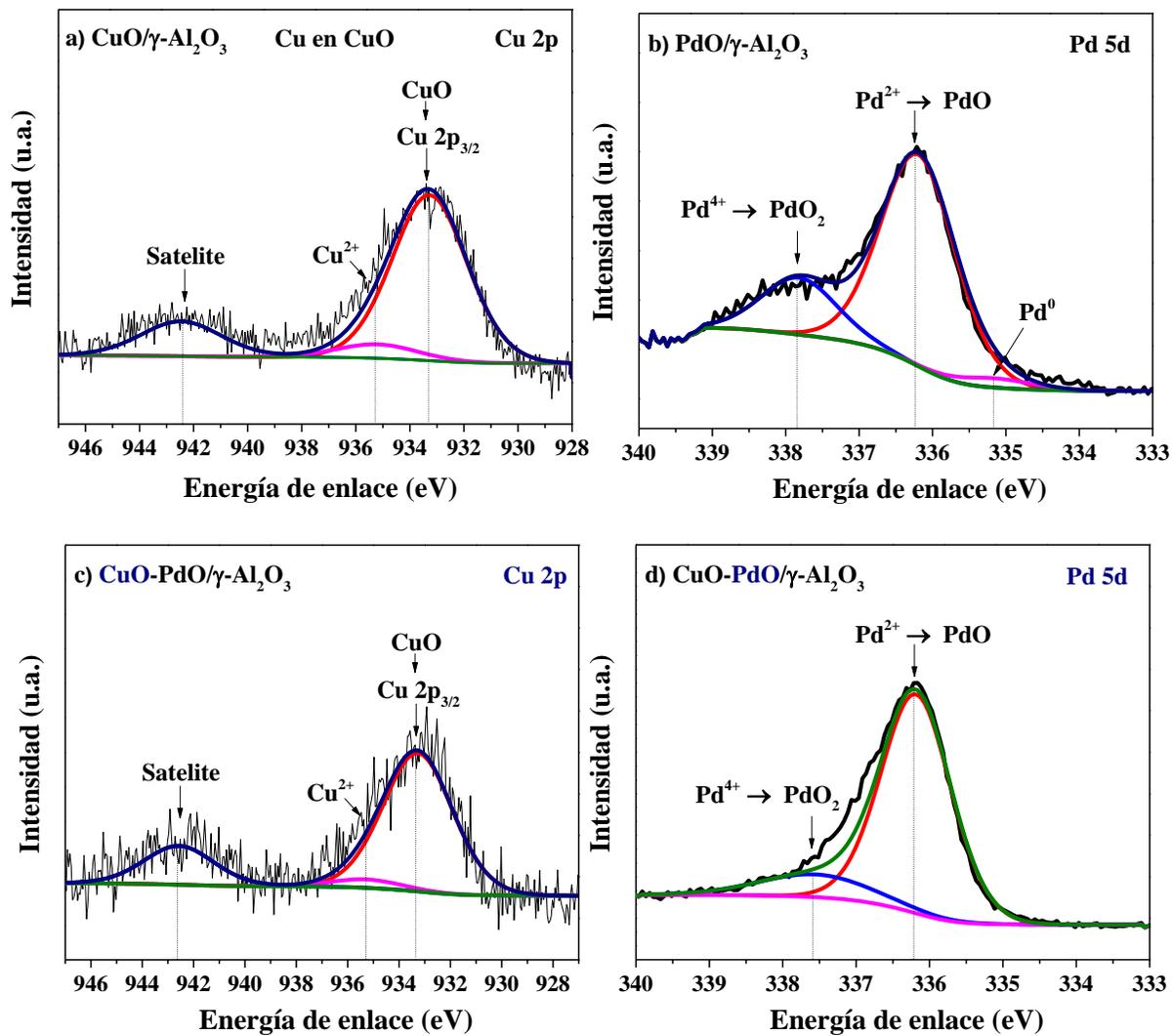


Figura 33. Espectros XPS de los siguientes materiales; a) CuO/γ-Al₂O₃, b) PdO/γ-Al₂O₃, c) CuO-PdO/γ-Al₂O₃ y d) CuO-PdO/γ-Al₂O₃.

6.1.4. Espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía

Los resultados de composición elemental de las muestras sintetizadas fueron obtenidos por EDS y los cuales se muestran en la Tabla 9. De los valores presentados en la Tabla 9, se puede observar de que existe una diferencia entre la carga nominal del Cu en 1.5% al valor experimental, mientras que la carga nominal del Pd difiere en un 1.8% al valor experimental. En este caso, el Cu se vió favorecido en la impregnación en comparación al Pd. En la Figura 34 se observan los espectros EDS para las muestras $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO-PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las energías características de rayos-X para los elementos Cu se encuentran en (0.94, 8.0 y 8.9) keV asociadas a las líneas de emisión $\text{K}\alpha_1$, $\text{K}\alpha_2$ y $\text{L}\alpha$ respectivamente. En el caso del Pd, la principal fuente de emisión de rayos-X se encuentra en 2.8 keV. En la Tabla 12 del Apéndice 10.2 se encuentra una lista de las principales emisiones de rayos-X de los elementos de la tabla periódica.

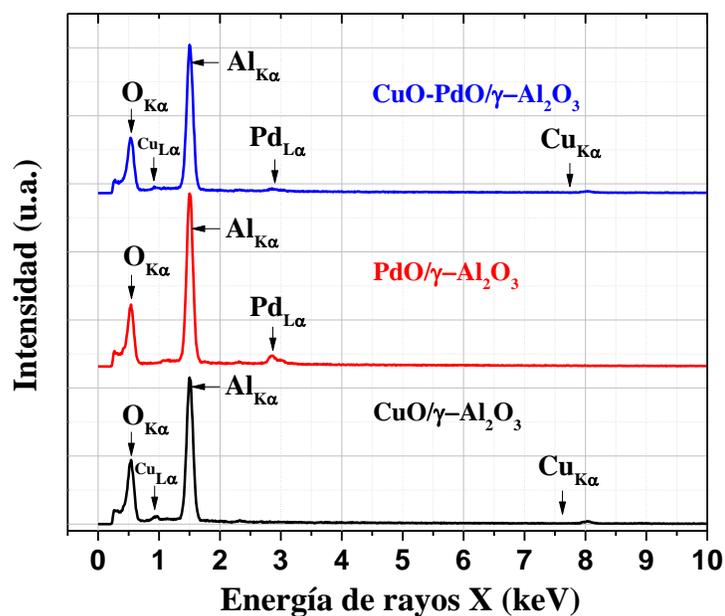


Figura 34. Espectros EDS para las muestras $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO-PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 9. Carga metálica de los componentes de los materiales determinado por EDS.

Material	M (%)	Cu	Pd	Al	O
				% peso	
γ -Al ₂ O ₃	-	--	--	59.9	40.1
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	3	1.45		63.9	34.7
PdO/ γ -Al ₂ O ₃	3		1.18	63.3	34.6
CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃	1.5/1.5	0.92	1.11	61.2	36.7

M (%)= Carga metálica nominal

6.1.5. Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes SEM de la Figura 35 muestran la forma y distribución de la morfología para las muestras CuO/ γ -Al₂O₃, PdO/ γ -Al₂O₃ y CuO-PdO/ γ -Al₂O₃. En la Figura 35 a), que corresponde al material γ -Al₂O₃ como fue recibido, se aprecia que la forma de los aglomerados es semiesférica y con un tamaño de aglomerado aproximado de 68 μ m. En la Figura 35 b), se observa que la morfología es semiesférica, pero con una distribución de aglomerado más disperso, pues tiene valores extremos de 40 a 75 μ m con un promedio de aglomerado de 60 μ m. En la Figura 35 c), podemos apreciar que el tamaño de aglomerado disminuye hasta 20 μ m, presentando un promedio de alrededor de 25 μ m con tamaño irregular. Posiblemente la interacción del PdO sobre el soporte es débil y provoca que los aglomerados se separen. En la Figura 35 d), podemos ver que los aglomerados poseen forma semiesférica con tamaño promedio de 35 μ m. Para todos los casos, podemos apreciar que después del proceso de impregnación y tratamiento térmico de las muestras la morfología final de los materiales cambia.

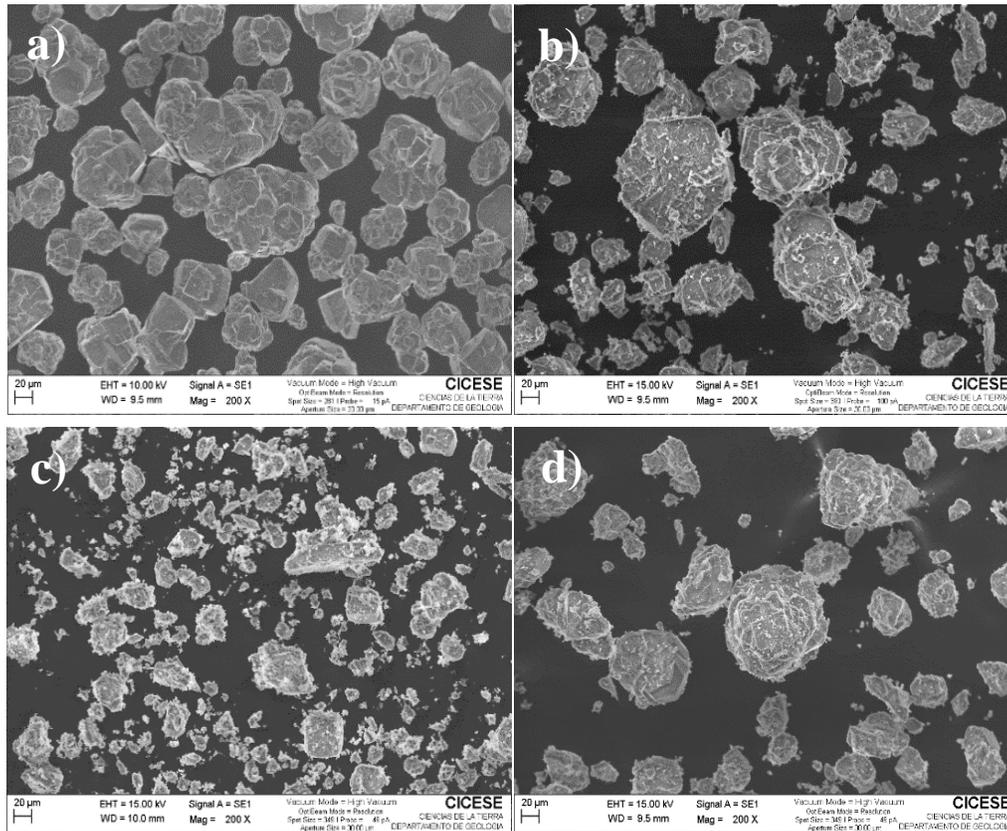


Figura 35. Micrografías SEM de los materiales; a) γ - Al_2O_3 comercial, b) CuO/γ - Al_2O_3 , c) PdO/γ - Al_2O_3 y d) $\text{CuO-PdO}/\gamma$ - Al_2O_3 .

6.1.6. Propiedades texturales

El área superficial y el diámetro de poro del soporte aumentaron con la incorporación de PdO y CuO-PdO como se muestra en la Tabla 10. Con respecto a la incorporación de CuO , el área superficial y el diámetro de poro disminuyeron, excepto por el volumen de poro. Los estudios elaborados por Carrier X *et al.*, indican que la presencia de óxidos de metales de transición en una escala nanométrica puede migrar a sitios intersticiales causando cambios en el diámetro de poro, volumen de poro y área de superficie de los materiales, especialmente si se utilizan métodos de síntesis como el de impregnación simple [119, 120]. El beneficio

de obtener catalizadores con áreas superficiales altas es favorecer la interacción del reactivo con los sitios activos en la superficie, lo que conduce a una mayor actividad catalítica. Además, la composición elemental determinada por EDS confirmó la presencia de los elementos depositados por el método de impregnación. En la Figura 36 se pueden observar las isothermas de adsorción de las muestras PdO/ γ -Al₂O₃ y CuO-PdO/ γ -Al₂O₃. Se puede corroborar que las isothermas son de tipo IV, características de sólidos mesoporosos.

Tabla 10. Propiedades texturales de los materiales γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃, PdO/ γ -Al₂O₃ y CuO-PdO/ γ -Al₂O₃ determinado por EDS.

Material	% peso	S _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	V _p (cm ³ /g)
γ -Al ₂ O ₃		140	6	0.22
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	3	138	5	0.24
PdO/ γ -Al ₂ O ₃	3	145	10	0.21
CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃	3/3	153	10	0.22

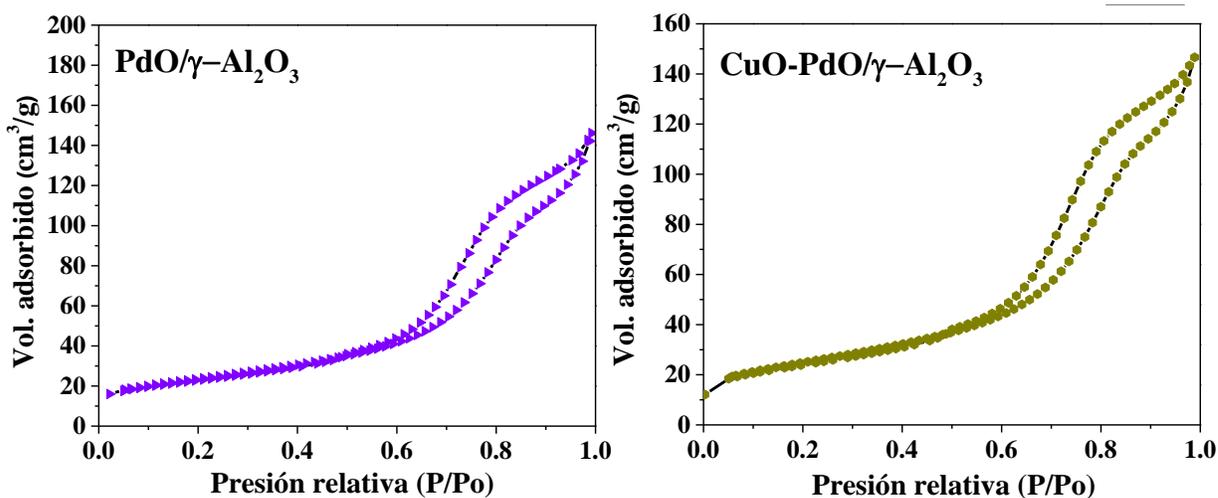


Figura 36. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales PdO/ γ -Al₂O₃ y CuO-PdO/ γ -Al₂O₃.

6.1.7. Desorción a temperatura programada de amoníaco (NH₃-TPD)

En la Figura 37 se presentan los resultados del análisis por NH₃-TPD que sirvieron para cuantificar sitios ácidos totales de las muestras PdO/ γ -Al₂O₃ y CuO-PdO/ γ -Al₂O₃. El inciso a) de la Figura 37 muestra el análisis NH₃-TPD para el material PdO/ γ -Al₂O₃. Este material exhibió un pico de baja intensidad a 365 °C y presentó una señal con intensidad máxima a 250 °C. El pico con intensidad más baja corresponde sitios ácidos débiles del material como ha sido anteriormente reportado [111]. La acidez total de la muestra PdO/ γ -Al₂O₃ corresponde a un valor de 0.82 mmol/g. En la Figura 37 b) se muestra el material CuO-PdO/ γ -Al₂O₃, el cual presentó un pico de desorción de amoníaco entre 150–450°C, con un máximo en 275 °C. Este pico de alta intensidad corresponde a la desorción de amoníaco de sitios ácidos débiles y moderados de la muestra [111], presentando un valor de 0.7788 mmol/g de acidez total. Aunque la diferencia en el número de sitios ácidos totales de cada muestra no excede al 0.05 mmol/g, la tendencia procede de la siguiente manera; PdO/ γ -Al₂O₃ > CuO-PdO/ γ -Al₂O₃.

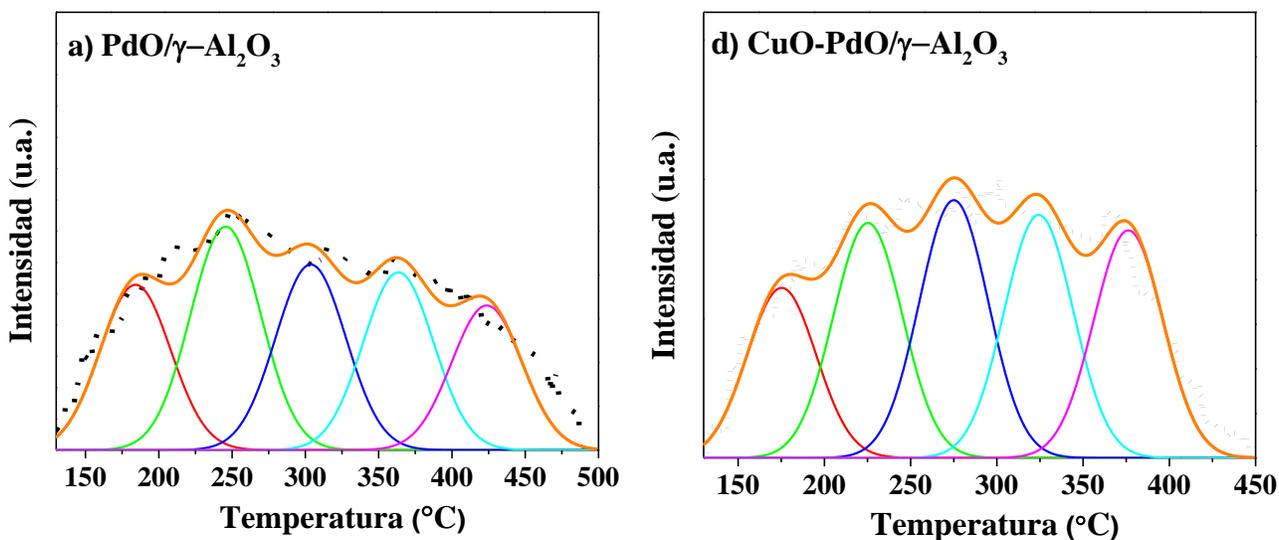


Figura 37. Perfiles de NH₃-TPD para los materiales a) PdO/ γ -Al₂O₃ y b) CuO-PdO/ γ -Al₂O₃.

6.2. Actividad catalítica de los catalizadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO-PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Consecutivamente a la caracterización física de los materiales, se evaluó la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores en la reacción de deshidratación de metanol a DME. En el Apéndice 10.4 se describe el sistema catalítico utilizado para la reacción de deshidratación de metanol. En la Figura 38 se muestra el rendimiento catalítico de los siguientes catalizadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y $\text{CuO-PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un intervalo de temperaturas que va desde 200 hasta 350 °C. La actividad catalítica para el catalizador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reveló que a 200 °C se alcanzó una conversión del 10%. Conforme aumento la temperatura cada 25 °C, entre el intervalo de 225 °C a 275 °C, la conversión incremento en un 28% aproximadamente. A partir de este punto la conversión aumento hasta alcanzar un valor máximo de 90% a 350 °C. La selectividad fue de 100% hacia DME para todo el intervalo de temperatura. El catalizador $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a 200 °C no presento actividad catalítica alguna por lo que no aparece reportada en la gráfica. Sin embargo, este catalizador empezó a tener actividad a partir de los 225 °C, la cual se fue incrementando conforme se aumentó la temperatura hasta llegar a los 350 °C. En esta temperatura presentó el mismo valor de actividad que el soporte puro. El catalizador $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó una selectividad del 100% hacia DME para todas las temperaturas de reacción. La actividad catalítica del catalizador $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presento una conversión del 13% a los 200 °C siendo este catalizador el que presenta una conversión inicial máxima a esta temperatura y conforme este parámetro aumento la conversión se vio incrementada hasta alcanzar un valor máximo del 93% a los 325 °C en donde se estabiliza. Igual que los anteriores catalizadores ya descritos, el $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ alcanzó una selectividad del 100% hacia DME a cualquier temperatura de

reacción de las aquí probadas. Los resultados de la evaluación de la actividad catalítica del catalizador bimetalico CuO–PdO/ γ -Al₂O₃ presentó un valor bajo de conversión de 9% a los 200 °C. Sin embargo, al aumentar la temperatura a 225 °C, presentó un incremento del valor de conversión muy notable por arriba de los catalizadores anteriormente probados, alcanzando un valor del 52% y con un máximo de conversión del 94% a 350 °C. Para todo el intervalo de temperatura de reacción, las muestras de CuO–PdO/ γ -Al₂O₃ presentaron 100% de selectividad hacia DME, tal como se observa en la Figura 38).

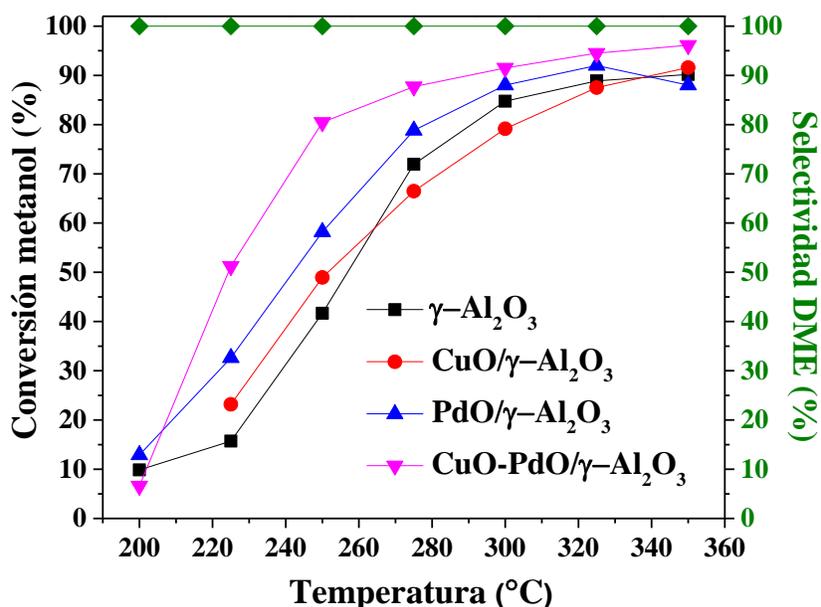


Figura 38. Perfiles de temperatura contra conversión y selectividad para la reacción de deshidratación de metanol entre el intervalo de temperaturas de 200 a 350 °C para los siguientes catalizadores; γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃, PdO/ γ -Al₂O₃ y CuO–PdO/ γ -Al₂O₃.

En la Figura 39 se muestran las pruebas de estabilidad catalítica del sistema CuO–PdO/ γ -Al₂O₃ a 275 °C por 48 horas. Al inicio de la reacción, se observó que la conversión aumentó de un valor de 88% hasta un valor de 94% en las primeras 8 horas de reacción. Posteriormente, y hasta después de las 17 horas de reacción, la conversión disminuye un 2%

para luego decrecer hasta alcanzar un valor de 84% al final de la reacción. En todo el transcurso de la reacción la selectividad fue del 100% hacia DME. El material regenerado presentó un patrón de estabilidad catalítica semejante al material fresco, con una diferencia negativa de conversión de 3% (81% de conversión final) en las 48 horas.

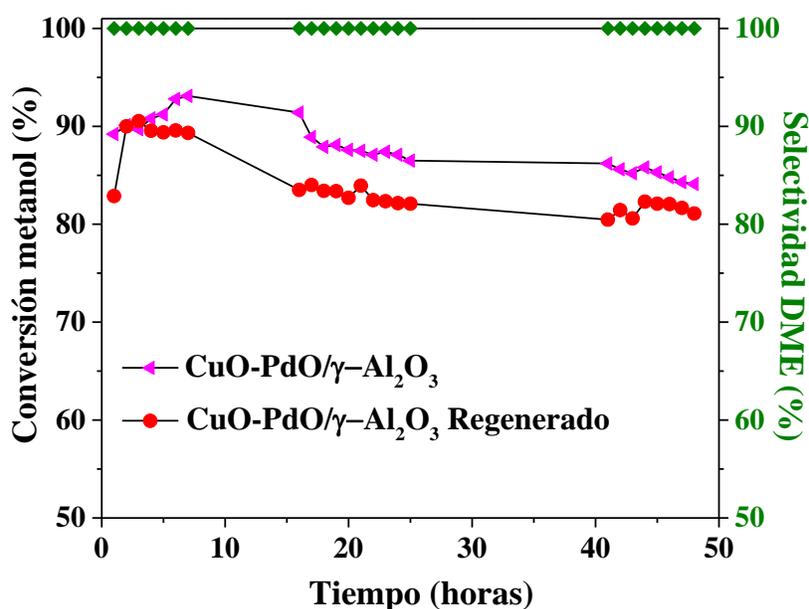


Figura 39. Medidas de estabilidad del catalizador de $\text{CuO-PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fresco y regenerado.

Adicionalmente, para estos catalizadores, en el Apéndice 10.5 y 10.6 se muestra un estudio termodinámico y cinético de la reacción de deshidratación de metanol en el que se determinaron las siguientes variables; ΔH , ΔS , ΔG y K de equilibrio, para todas las temperaturas de reacción reales de trabajo de los catalizadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO-PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Además, se evaluaron las energías de activación (E_a) para el soporte y para cada uno de los catalizadores mono-metálicos, así como el bi-metálico, todos ellos basados en Cu y Pd.

Con respecto a las propiedades texturales, los materiales que presentaron la mayor área superficial y diámetro de poro obtuvieron la mejor actividad catalítica para la formación de DME. Es evidente que el proceso de impregnación favoreció a los catalizadores de acuerdo con el siguiente orden de actividad catalítica; $\text{CuO-PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Con respecto a la estructura de los catalizadores se logró observar que la estructura del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no se modificó por la adición de las especies de CuO y PdO. Mediante el análisis SEM, fue posible observar que la morfología de los catalizadores fue influenciada por el proceso de impregnación.

En las imágenes HRTEM de las nanopartículas, se logró relacionar el tamaño promedio de los catalizadores PdO y CuO-PdO, (12 y 18) nm respectivamente con el material que presenta un mayor rendimiento para la conversión de metanol a DME. Mediante XPS, se verificó que las especies CuO y PdO depositadas en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son las que se esperaban obtener inicialmente por el método de síntesis. De acuerdo con la literatura, las estructuras de PdO y CuO-PdO depositadas sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no han sido reportadas hasta este momento como catalizadores para la reacción de deshidratación de metanol.

7. CONCLUSIONES

Como consecuencia de los resultados y discusiones obtenidas del capítulo 5 de este trabajo de investigación, se concluyó lo siguiente:

- Utilizando el método de impregnación húmeda como mecanismo del depósito de los óxidos de Cu y Fe sobre la γ - Al_2O_3 se logró obtener catalizadores del tipo $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de manera eficiente y sin remanentes de otras especies contaminantes.
- Utilizando técnicas de caracterización del tipo estructural XRD, XPS y TEM se logró identificar de manera precisa el estado de oxidación y tipo de estructura de las fases activas CuO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depositadas sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Utilizando las técnicas de caracterización del tipo textural y morfológico ($\text{NH}_3\text{-TPD}$, SEM y área superficial específica) se logró observar que el número total de sitios ácidos aumenta con la incorporación de Cu y Fe. También, se logró visualizar que la forma y tamaño de los aglomerados de los catalizadores $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ve influenciado por el método de impregnación. Asimismo, el área superficial de los catalizadores disminuye con la incorporación de Cu y Fe, presentando un valor menor para el catalizador $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lo cual sugiere que existe una buena dispersión de los óxidos de Cu y Fe.
- Los resultados por EDS mostraron que existe una buena distribución de los óxidos de Cu y Fe, lo cual favorece la incorporación de los metales sobre toda el área superficial del soporte.

- En este trabajo de investigación se logró incrementar la actividad catalítica en la reacción de deshidratación de metanol con la incorporación de Cu–Fe como agente activo en comparación al soporte puro por efecto del incremento del número de sitios ácidos, distribución homogénea del agente activo sobre toda el área superficial y estabilidad de las fases soportadas.
- Es evidente, que las propiedades electrónicas y químicas del catalizador bimetalito son diferentes al catalizador monometálico en la reacción de deshidratación de metanol. La diferencia en la actividad catalítica podría estar atribuida al cambio en la configuración y estructura electrónica de los cristales de ambos metales que forman parte de la fase activa.

Con respecto a los resultados y discusiones obtenidos en el capítulo 6 de este trabajo de investigación, se concluye lo siguiente:

- La ejecución del método de impregnación húmeda favoreció el depósito de los óxidos de Cu y Pd sobre la γ -Al₂O₃ de manera efectiva. En contraste al Cu depositado sobre γ -Al₂O₃, el Pd mostró una gran variedad de formas cuando se depositó sobre la superficie de la γ -Al₂O₃. La temperatura de calcinación del material, así como la mezcla de reacción de la sal precursora y el soporte son factores que modifican esta variedad de especies.
- Utilizando las técnicas de caracterización XRD, TEM y XPS se logró identificar específicamente las especies CuO y PdO sobre la γ -Al₂O₃. Aunque existe la presencia de otras formas de los óxidos de paladio depositados en los catalizadores, hasta el momento sus presencias solo pudieron ser percibidas por mediciones XPS.
- La incorporación de óxidos de paladio por el método de impregnación al sistema CuO/ γ -Al₂O₃ como catalizador bimetalico incrementó la conversión en un 88% a 275 °C y la selectividad en un 100% hacia la producción de DME en comparación el catalizador

bimetálico $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el cual presentó un valor de conversión del 70% a 290 °C y 100% de selectividad hacia DME

- La prueba de estabilidad para el catalizador bimetálico Cu-Pd exhibió un valor de conversión de 88% al inicio de la reacción y después de 48 horas este valor disminuyó a 84%.
- La disminución en la actividad catalítica posterior a las 48 h puede atribuirse al depósito de coque sobre los sitios activos, así como a la sinterización del óxido de cobre en la superficie. Ambos fenómenos disminuyen el área superficial disponible para la reacción y a su vez restringen el acceso a los poros del material.
- La regeneración del catalizador bimetálico Cu-Pd presentó el mismo comportamiento catalítico que el catalizador fresco $\text{CuO-PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

8. TRABAJOS FUTUROS

- ✓ **Tema:** Estudiar el efecto de la carga metálica Fe, Cu y Pd sobre la γ -Al₂O₃ en la reacción de deshidratación de metanol.

Lugar de trabajo: CNyN.

Colaboradores: Dra. Amelia Olivas y Dr. Ricardo Valdez

- ✓ **Tema:** Estudiar el efecto que presentan las diferentes estructuras tipo óxido de cada metal de transición previamente estudiado: Fe → Fe₃O₄ y FeO, Cu → Cu₂O y Pd → PdO₂ en la reacción de deshidratación de metanol.

Lugar de trabajo: CNyN.

Colaboradores: Dra. Amelia Olivas y Dr. Ricardo Valdez.

- ✓ **Tema:** Estudiar el efecto que presentan las diferentes estructuras tipo hidróxido de cada metal previamente estudiado: FeOH, CuOH y PdOH.

Lugar de trabajo: CNyN-UNAM.

Colaboradores: Dra. Amelia Olivas y Dr. Ricardo Valdez.

- ✓ **Tema:** Estudiar el posible mecanismo de adsorción de metanol sobre los diferentes metales de transición previamente estudiados.

Lugar de trabajo: CNyN, ITESCA y Queen's University Belfast.

Colaboradores: Dra. Amelia Olivas y M. C. Antonio Buentelo.

- ✓ **Tema:** Efecto de la velocidad espacial, masa de catalizador y temperatura de reacción para los catalizadores previamente estudiados en la reacción de deshidratación de metanol.

- ✓ **Lugar de trabajo:** CNyN, ITESCA, UNISON y Queen's University Belfast.

- ✓ **Colaboradores:** Dra. Amelia Olivas, M. C. Manuel Soria y M. C. Antonio Buentelo.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kumar BR and Saravanan S. Partially premixed low temperature combustion using dimethyl carbonate (DMC) in a DI diesel engine for favorable smoke/NO_x emissions. *Fuel*, 2016. 180: p. 396–406.
- [2] McEnally CS and Pfefferle LD. Sooting tendencies of oxygenated hydrocarbons in laboratory-scale flames. *Environmental Science & Technology*, 2011. 45(6): p. 2498–503.
- [3] World Health Organization. Ambient (outdoor) air quality and health. <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>>; 2016 [last accessed 05 February, 2016].
- [4] Mills A and Elouali S. The nitric oxide ISO photocatalytic reactor system: measurement of NO_x removal activity and capacity. *Journal Photochemistry Photobiology A*, 2015. 305: p. 29–36.
- [5] Sang Y, Liu H, He S, Li H, Jiao Q, Wu Q, Sun K. Catalytic performance of hierarchical H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether. *Journal of Energy Chemistry*, 2013. 22: p. 769–777.
- [6] McKone T, Rice D, Ginn T, Bastani M, Levy A, Lenhast A, Zyz BA, Boudreaux R. California Dimethyl Ether Multimedia Evaluation, 2015. p. 8–9.
- [7] Laugel G, Nitsch X, Ocampo F, Louis B. Methanol dehydration into dimethylether over ZSM-5 type zeolites: Raise in the operational temperature range. *Applied Catalysis A: General*, 2011. 402: p. 139–145.
- [8] Lee SH, Cho W, Song T, Ra YJ. Scale up study of DME direct synthesis technology. R y D Division, Korea Gas Corporation, Incheon, 406–130, Korea.
- [9] Oberon Fuels 2018; citado de; <http://oberonfuels.com/>.
- [10] International DME association; citado de: <https://www.aboutdme.org/index.asp>.
- [11] Japan DME Association; citado de: <http://japan-dme.or.jp/english/index.html>
- [12] Trencó AG. Desarrollo de catalizadores híbridos Cu-ZnO-Al₂O₃/Zeolita para el proceso de síntesis directa de DME. Tesis de Doctorado: Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química.

- [13] 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* 2008. 87: p. 1014–1030.
- [14] Azizi Z. *Chemical engineering and Processing*, 2014. 82: p.150–172.
- [15] Erdener H, Arinan A, Orman S. Future fossil fuel alternative; DME (A review). *International Journal of Renewable Energy Research*, 2011. 4: p. 252–258.
- [16] California dimethyl ether multimedia evaluation. The University of California, Davis; The University of California, Berkeley.
- [17] De Falco M, Capocelli M, Giannattasio A. Membrane reactor for one-step DME synthesis process: Industrial plant simulation and optimization. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017. 22: p. 33–43.
- [18] Prasertsri W, Frauzem R, Suriyaphadilok U, Gani R. Sustainable DME synthesis-design with CO₂ utilization. *Computer Aided Chemical Engineering*, 2016. 38: p. 1081–1086.
- [19] Naik SP, Ryu T, Bui V, Miller JD, Drinnan NB, Zmierzczak W. Synrthesis of DME from CO₂/H₂ gas mixture. *Chemical Enginneering Journal*, 2011. 167: p. 362–368.
- [20] Alharbi W, Kozhevnikova EF, Kozhevnikov IV. Dehydration of metanol to dimethyl ether over heteropoly acid catalysts: The relationship between reaction rate and catalyst acid strength. *ACS Catalysis*, 2015. 5: p. 7186–7193.
- [21] Bakhtyari A, Rahimpour MR. Methanol to dimethyl ether. *Methanol*, 2018: p. 281–311.
- [22] Kurzina IA, Reshetnikov SI, Karakchieva NI, Kurina LN. Direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas: Experimental study and mathematical modeling. *Chemical Engineering Journal*, 2017. 329: p. 135–141.
- [23] Ateka A, Pérez-Uriarte P, Gamero M, Ereña J, Aguayo AT. A comparative thermodynamic study on the CO₂ conversion in the synthesis of methanol and of DME. *Energy*, 2017. 120: p. 796–804.
- [24] Huamg Men-Han, Lee How-Ming, Liang Kuo-Chao, Tzeng Chin-Ching, Chen Wei-Hsin. An experimental study on single-step dimethyl ether (DME) synthesis from hydrogen

and carbon monoxide under various catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. 40: p. 13583–13593.

[25] Dadgar F, Myrstad R, Pfeifer P, Holmen A, Venvik HJ. Direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas: The influence of methanol dehydration on methanol synthesis reaction. *Catalysis Today*, 2015. 270: p. 76–84.

[26] Asthana S, Samanta C, Bhaumik A, Banerjee B, Voolapalli RK, Saha B. Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over Cu-based catalysts: Enhanced selectivity in the presence of MgO. *Journal of Catalysis*, 2016. 334: p. 89–101.

[27] Khoshbin R, Haghighi M, Asgari N. Direct synthesis of dimethyl ether on the admixed nanocatalysts of CuO–ZnO–Al₂O₃ and HNO₃-modified clinoptilolite at high pressures: Surface properties and catalytic performance. *Materials Research Bulletin*, 2013. 48: p. 767–777.

[28] Pakhare D and Spivey J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chemical Society Reviews*, 2014. 43: p. 7813–7837.

[29] Lee Y-J, Kim JM, Bae JW, Shin C-H, Jun K-W. Phosphorus induced hydrothermal stability and enhanced catalytic activity of ZSM-5 in methanol to DME conversion. *Fuel*, 2009. 88: p. 1915–1921.

[30] Osman AI, Abu-Dahrieh JK, Rooney DW, Halawy SA, Mohamed MA, Abdelkader A. Mohamedb, Adel Abdelkaderb. Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. 127: p. 307–315.

[31] Said AEI-AzizA, El-Wahab MMA, El-Aal MA. The catalytic performance of sulfated zirconia in the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014. 394: p. 40–47.

[32] Sabour B, Peyrovi MH, Hamoule T, Rashidzadeh M. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Al-HMS catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014. 20: p. 222–227.

- [33] Khom-in J, Praserttham P, Panpranot J, Mekasuwandumrong O. Dehydration of methanol to dimethyl ether over nanocrystalline Al_2O_3 with mixed γ - and χ - crystalline phases. *Catalysis Communications*, 2008. 9: p. 1955–1958.
- [34] Hosseini SY and Nikou MRK. Investigation of different precipitating agents effects on performance of γ - Al_2O_3 nanocatalysts for methanol dehydration to dimethyl ether. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014. 20: p. 4421–4428.
- [35] Khandan N, Kazemeini M, Aghaziarati M. Determining an optimum catalyst for liquid-phase dehydration of methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General*, 2008. 349: p. 6–12.
- [36] Chiang Chao-Lung, Lin Kuen-Song. Preparation and characterization of $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for dimethyl ether production via methanol dehydration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. 42: p. 23526–23538.
- [37] Aboul-Fotouh SMK. Production of dimethylether (DME) as a clean fuel using sonochemically prepared CuO and/ or ZnO -modified γ -alumina catalysts. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014. 42: p. 350–356.
- [38] Vanoye L, Favre-Réguillon A, Munno P, Rodríguez JF, Dupuy S, Pallier S, Pitault I, De Bellefon C. Methanol dehydration over commercially available zeolites: Effect of hydrophobicity. *Catalysis Today*, 2013. 215: p. 239–242.
- [39] Catizzone E, Migliori M, Purita A, Giordano G. Ferrierite vs. γ - Al_2O_3 : The superiority of zeolites in terms of water-resistance in vapour-phase dehydration of methanol to dimethyl ether. *Journal of Energy Chemistry*, 2018. DOI: [10.1016/j.jechem.2018.05.004](https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.05.004).
- [40] Ivanova S, Nitsch X, Romero-Sarria F, Louis B, Centeno MA, Roger AC, Odriozola JA. Ionic liquid protected heteropoly acids for methanol dehydration. *Catalysis Today*, 2011. 171: p. 236–241.
- [41] Liu L, Huang W, Gao Zhi-Hua, Yin Li-hua. Synthesis of AlOOH slurry catalyst and catalytic activity for methanol dehydration to dimethyl ether. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012. 18: p. 123–127.

- [42] Chen Z, Li X, Xu Y, Dong Y, Lai W, Fang W, Yi X. Fabrication of nano-sized SAPO-11 crystals with enhanced dehydration of methanol to dimethyl ether. *Catalysis Communications*, 2018. 103: p. 1–4.
- [43] Xiu T, Wang J, Liu Q. Ordered bimodal mesoporous boron-alumina composite: One-step synthesis, structural characterization, active catalysis for methanol dehydration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011. 143: p. 362–367.
- [44] Ladera R, Finocchio E, Rojas S, Fierro JLG, Ojeda M. Supported niobium catalysts for methanol to dimethyl ether: FTIR studies of acid properties. *Catalysis Today*, 2012. 192: p. 136–143.
- [45] Osman AI, Abu-Dahrieh JK, Rooney DW, Thompson J, Halawy SA, Mohamed MA. Surface hydrophobicity and acidity effect on alumina catalysts in catalytic methanol dehydration reaction. DOI: 10.1002/jctb.5371.
- [46] Said AEA, El-Wahab MMM, El-Aal MA. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over nanosized $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ system under inert and oxidative atmosphere. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 2016. 147: p. 1507–1516.
- [47] Xiang J, Li Q, Wang G, Ju J, Cong R, Yin W, Gao W, Yang T. $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ ($0.08 \leq x \leq 0.14$): Metal borates catalyze the dehydration of methanol into dimethyl ether. *Materials Research Bulletin*, 2015. 65: p. 279–286.
- [48] Osman AI, Abu-Dahrieh JK, Abdelkader A, Hassan NM, Laffir F, McLaren M, Rooney D. Silver-modified $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for DME production. *The Journal of Physical Chemistry A. Advanced Search*, 2017. 121: p. 25018–25032.
- [49] Wang Y, Lui H, Zhang H, Ying W. Ta_2O_5 modified $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a methanol dehydration component in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas. *Reaction kinetics, Mechanisms, and Catalysis*, 2016. 119: p. 585–594.
- [50] Shen J, Rao C, Fu Z, Feng X, Liu J, Fan X, Peng H, Xu X, Tan C, Wang X. The influence on the structural and redox property of CuO by using different precursors and precipitants for catalytic soot combustion. *Applied Surface Science*, 2018. 453: p. 204–213.

- [51] Renuka NK, Shijina AV, Praveen AK, Aniz CU. Redox properties and catalytic activity of CuO/ γ -Al₂O₃ meso phase. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014. 434: p. 195–200.
- [52] Amin NH, Ali LI, El-Molla SA, Ebrahim AA, Mahmoud HR. Effect of Fe₂O₃ precursors on physicochemical and catalytic properties of CuO/Fe₂O₃ system. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016. 9: p. 678–684.
- [53] Sanchez LAF. Síntesis y caracterización de óxidos catalizadores a base de Fe, Co, Ni, Cu, Zn para la reducción de NO con CO. Tesis: Universidad Autónoma de Baja California, facultad de ciencias químicas e ingeniería, abril del 2015.
- [54] Dillen AJV, Terorde RJAM, Lensveld DJ, Geus JW, Jong KP. Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes. *Journal of Catalysis*, 2003. 216: p. 257–264.
- [55] Deraz NM. The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods. *Journal of Industrial and Environmental Chemistry*, 2018. 2: p. 19–21.
- [56] Campanati M, Fornasari G, Vaccari A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 2003. 77: p. 299–314.
- [57] Arreola MAE. Estudio de las especies de oro en catalizadores de oro soportados en óxidos mixtos con diferente capacidad de almacenamiento de oxígeno. Tesis: Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.
- [58] Horiuchi S. “Fundamentals of High-Resolution Transmission Electron Microscopy”, Elsevier Science, 1994.
- [59] Carrasco AG. Caracterización de nanovarillas de óxido de zinc impurificadas con indio y antimonio por catodoluminiscencia y espectroscopia túnel. Tesis: Centro de Investigación y de Educación Superior de Ensenada.
- [60] Neal Fairley. *Casa XPS Manual*. Copyright 2009. p. 10–11.
- [61] Z.L Wang *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*. Springer 2005.

- [62] Castro RV. Síntesis y caracterización de catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd soportados en alúmina en la reacción de deshidratación de 2-propanol. Tesis: Universidad Nacional Autónoma de México, 2010.
- [63] Verhaak MJFM, van Dillen AJ, Geus JW. Measuring the acid-base properties of supported nickel catalysts using temperature-programmed desorption of ammonia. *Applied Catalysis A: General*, 1993. 105: p. 251–269.
- [64] Loganathan S, Valapa RB, Mishra RK, Pugazhenti G, Thomas S. Chapter 4 – Thermogravimetric analysis for characterization of nanomaterials. *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, 2017: p. 67–108.
- [65] Armenta MA, Valdez R, Quintana JM, Silva-Rodrigo R, Cota L, Olivás A. Highly selective CuO/ γ -Al₂O₃ catalyst promoted with hematite for efficient methanol dehydration to dimethyl ether. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018. 43: p. 6551–6560.
- [66] Malecka B, Lacz A, Drozd E, Malecki A. Thermal decomposition of d-metal nitrates on alumina. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015. 119: p. 1053–1061.
- [67] Cseri T, Békássy S, Kenessey G, Liptay G, Figueras F. Characterization of metal nitrates and clay supported metal nitrates by thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 1996. 288: p. 137–154.
- [68] Elmasry MAA, Gaber A, Khater EMH. Thermal decomposition of Ni(II) and Fe(III) nitrates and their mixture. *Journal of Thermal Analysis*, 1998. 52: p. 489–495.
- [69] Melnikov P, Nascimento VA, Arkhangelsky IV, Consolo LZZ, de Oliveira LCS. Thermal decomposition mechanism of iron (III) nitrate and characterization of intermediate products by the technique of computerized modeling. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014. 115: p. 145–151.
- [70] Wiczorek-Ciurowa and Kozak AJ. The thermal decomposition of Fe(NO₃)₃·9H₂O. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1999. 58: p. 647–651.
- [71] Erri P, Pranda P, Varma A. Oxidizer-fuel interactions in aqueous combustion synthesis. 1. Iron(III) nitrate-model fuels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004. 43: p. 3092–3096.

- [72] Morozov IV, Znamenkov KO, Korenev YuM, Shlyakhtin OA. Thermal decomposition of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at reduced pressures. *Thermochimica Acta* 2003, 403: p. 173–179.
- [73] L'vov BV and Novichikhin AV. Mechanism of thermal decomposition of hydrated copper nitrate in vacuo. *Spectrochimica Acta part B*, 1995. 50: p. 1459–1468.
- [74] Ding Z, Martens W, Frost RL. Thermal activation of copper nitrate. *Journal of Materials Science Letters*, 2002. 21: p. 1415–1417.
- [75] Ghose J and Kanungo A. Studies on the thermal decomposition of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Thermal Analysis*, 1981. 20: p. 459–462.
- [76] Zhang C, Chen H, Ma M, Yang Z. Facile synthesis of magnetically recoverable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ /molecularly imprinted TiO_2 nanocomposites and its molecular precognitive photocatalytic degradation of target contaminant. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015. 402: p. 10–16.
- [77] Samain L, Jaworsky A, Eden M, Ladd DM, Seo DK, Garcia-Garcia FJ, Haussermann U. Structural analysis of highly porous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014. 217: p. 1–8.
- [78] Zhou X, Su T, Jiang Y, Qin Z, Ji H, Guo Z. $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{HZSM-5}$ bifunctional catalyst hydrogenated CO_2 for enhanced dimethyl ether synthesis. *Chemical Engineering Science*, 2016. 153: p. 10–20.
- [79] Wu D, Hu Z, Zhang X, Zhang C, Sun K, Lu S. Remarkable lignin degradation in paper wastewaters over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts using the catalytic wet peroxide oxidation method. *RSC Adv*, 2017. 7: p. 37487–37494.
- [80] Hu Zhong-Pan, Zhu Yun-Pei, Gao Ze-Min, Wang G, Liu Y, Lui X, Yuan Zhong-Yong. CuO catalysts supported on activated red mud for efficient catalytic carbon monoxide oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 2016. 302: p. 23–32.
- [81] Fan J, Tang D, Wang D. Spontaneous growth of CuO nanoflakes and microflowers on copper in alkaline solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. 704: p. 624–630.
- [82] Oruc C and Altindal A. Structural and dielectric properties of CuO nanoparticles. *Ceramics International*, 2017. 43: p. 10708–10714.

- [83] Ling P, Li D, Wang X. Supported CuO/ γ -Al₂O₃ as heterogeneous catalyst for synthesis of diaryl ether under ligand-free conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012. 357: p. 112–116.
- [84] Wang X, Wu S, Zou W, Yu S, Gui K, Dong L. Fe-Mn/Al₂O₃ catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016. 37: p. 1314–1323.
- [85] Nagarjuna R, Challagulla S, Ganesan R, Roy S. High rates of Cr(VI) photoreduction with magnetically recoverable nano-Fe₃O₄@Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 2017. 308: p. 59–66.
- [86] Grosvenor AP, Kobe BA, Biesinger MC, Scntyre NS. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surface and Interface Analysis*, 2004. 36: p. 1564–1574.
- [87] Unnikrishnan P and Srinivas D. Chapter-3- Heterogeneous catalysis. Industrial catalytic processes for fine and specialty chemicals. *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, 2016: p. 41–111.
- [88] Kruk M and Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chemistry of Materials*, 2001. 13: p. 3169–3183.
- [89] Manukyan KV, Yeghishyan AV, Shuck CE, Monkovskikh DO, Rouvimov S, Wolf EE, Mukasyan AS. Mesoporous metal-silica materials: Synthesis, catalytic and thermal properties. *Microporous Mesoporous Materials*, 2018. 257: p. 175–184.
- [90] Morajkar PP and Fernandes JB. A new facile method to synthesize mesoporous γ -Al₂O₃ of high surface area and catalytic activity. *Catalysis Communications*, 2010. 11: p. 414–418.
- [91] Wu D, Hu Z, Zhang X, Zhang C, Sun K, Lu S. Remarkable lignin degradation in paper wastewaters over Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ catalysts using the catalytic wet peroxide oxidation method. *RSC Advances*, 2017. 7: p. 37487–37494.
- [92] Osman AI, Abu-Dahri JK, Rooney DW, Thompson J, Halawy S, Mohamed MA. Surface hydrophobicity and acidity effect on alumina catalyst in catalytic methanol dehydration reaction. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2017. 92: p. 2952–2962.

- [93] Suprun W, Lutecki M, Glaser R, Papp H. Catalytic activity of bifunctional transition metal oxide containing phosphated alumina catalysts in the dehydration of glycerol. *Journal of Molecular Catalysis A: General*, 2011. 342–343: p. 91–100.
- [94] Guo H, Zhang H, Peng F, Yang H, Xiong L, Huang C, Wang C, Chen X, Ma L. Mixed alcohols synthesis from syngas over activated palygorskite supported Cu-Fe-Co based catalysts. *Applied Clay Science*, 2015. 111: p. 83–89.
- [95] Torres-Blancas T, Roa-Morales G, Ureña-Núñez F, Barrera-Díaz C, Dorazco-González A, Natividad R. Ozonation enhancement by Fe-Cu biometallic particles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017. 74: p. 225–232.
- [96] Kozawa T and Naito M. Mechanically induced formation of metastable χ - and κ -Al₂O₃ from boehmite. *Advanced Powder Technology*, 2016. 27: p. 935–939.
- [97] Lamouri S, Hamidouche M, Bouaouadja N, Belhouchet H, Garnier V, Fantozzi G, Trellat JF. Control of the γ -alumina to α -alumina phase transformation for an optimized alumina densification. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2017. 56: p. 47–54.
- [98] Grigorie AC, Muntean C, Stefanescu M. Obtaining of γ -Fe₂O₃ nanoparticles by thermal decomposition of polyethyleneglycol-iron nitrate mixtures. *Thermochimica Acta*, 2015. 621: p. 61–67.
- [99] El-Sheikgh SM, Harraz FA, Abdel-Halim KS. Catalytic performance of nanostructured iron oxides synthesized by thermal decomposition technique. *Journal of Allowys and Compounds*, 2009. 487: p. 716–723.
- [100] Ashok A, Kumar A, Bhosale RR, Saleh MAH, van den Broeke LJP. Cellulose assisted combustion synthesis of porous Cu-Ni nanopowders. *RSC Advances*, 2015. 5: p. 28703–28712.
- [101] Pelka R. A method of determining nanoparticle size distribution in iron ammonia synthesis catalysts by measuring mass changes during the nitriding process. *Catalysis Today*, 2017. 286: p. 118–123.
- [102] Li C, Yin Y, Hou H, Fan N, Yuan F, Shi Y, Meng Q. Preparation and characterization of Cu(OH)₂ and CuO nanowires by the coupling route of microemulsion with homogeneous precipitation. *Solid State Communications*, 2010. 150: p. 585–589.

- [103] Lv Y, Liu L, Zhang H, Yao X, Gao F, Yao K, Dong L, Chen Y. Investigation of Surface synergetic oxygen vacancy in CuO-CoO binary metal oxides supported on γ -Al₂O₃ for NO removal by CO. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013. 390: p. 158–169.
- [104] Cao J-L, Wang Y, Yu X-L, Wang S-R, Wu S-H, Yuan Z-Y. Mesoporous CuO-Fe₂O₃ composite catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation. *Applied Catalysis B; Environmental*, 2008. 79: p. 26–34.
- [105] Namdeo A, Mahajani SM, Suresh AK. Palladium catalysed oxidation of glycerol–Effect of catalyst support. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016. 421: p. 45–56.
- [106] Chen L, Yan J, Tong Z, Yu S, Tang J, Ou B, Yue L, Tian L. Nanofiber-like mesoporous alumina supported palladium nanoparticles as a highly active catalyst for base-free oxidation of benzyl alcohol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018. 266: p. 126–131.
- [107] Xiong H, Peterson E, Qi G, Datye AK. Trapping mobile Pt species by PdO in diesel oxidation catalysts: Smaller is better. *Catalysis Today*, 2016. 272: p. 80–86.
- [108] Ding K, Li Y, Zhao Y, Liu L, Gu H, Liu L, Qui S, He C, Liu J, Wang Q, Guo Z. Dry-grinding synthesized multi-walled carbon nanotubes supported PdO catalyst for ethanol oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, 2014. 149: p. 186–192.
- [109] Xu M, Goodman DW, Bhattacharyya A. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Pd/Cab-O-Sil catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1997. 149: p. 303–309.
- [110] Mayedwa N, Mongwaketsi N, Khamlich S, Kaviyarasu K, Matinise N, Maaza M. Green synthesis of nickel oxide, palladium and palladium oxide synthesized via *aspalathus linearis* natural extracts: physical properties and mechanism of formation. *Applied Surface Science*, 2018. 446: p. 266–272.
- [111] Dai C, Li Y, Ning C, Zhang W, Wang X, Zhang C. The influence of alumina phases on the performance of Pd/Al₂O₃ catalyst in selective hydrogenation of benzonitrile to benzylamine. *Applied Catalysis A: General*, 2017. 545: p. 97–103.

- [112] Culussi S, Trovarelli A, Vesselli E, Baraldi A, Comelli G, Groppi G, Llorca J. Structure and morphology of Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ combustion catalysts in Pd-PdO transformation hysteresis. *Applied Catalysis A: General*, 2010. 390: p. 1–10.
- [113] Datye A, Bravo J, Nelson TR, Atanasova P, Lyubovsky M, Pfefferle L. Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd↔PdO transformation on alumina supports. *Applied Catalysis A: General*, 2000. 198: p. 179–196.
- [114] Hu Zhong-Pan, Zhu Yun-Pei, Gao Ze-Min, Wang G, Liu Y, Lui X, Yuan Zhong-Yong. CuO catalysts supported on activated red for efficient catalytic carbon monoxide oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 2016. 302: p. 23–32.
- [115] Fan J, Tang D, Wang D. Spontaneous growth of CuO nanoflakes and microflowers on copper in alkaline solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. 704: p. 624–630.
- [116] Li L, Han W, Dong F, Zong L, Tang Z, Zhang J. Controlled pore size of ordered mesoporous Al₂O₃-supported Mn/Cu catalysts for CO oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017. 249: p. 1–9.
- [117] Dodson JJ and Hagelin-Weaver HE. Effect of titania structure on palladium oxide catalysts in the oxidative coupling of 4-methylpyridine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015. 410: p. 271–279.
- [118] Ivanova AS, Slavinskaya EM, Gulyaev RV, Zaikovskii VI, Stonkus OA, Danilova IG, Plyasova LM, Polukhina IA, Boronin AI. Metal-support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. 97: p 57–71.
- [119] Carrier X, Royer S, Marceau E. Synthesis of metal oxide catalysts. *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, 2018: p. 43–103.
- [120] Gates BC. Supported nanostructured catalysts: Metal complexes and metal clusters. *Advances in Chemical Engineering*, 2017. 27: p. 49–77.

10. APÉNDICES

10.1 Estadística asociada a la carga metálica del metal sobre el soporte.

Para determinar la desviación estándar de la cantidad de muestras analizadas para determinar la presencia de Fe y Cu sobre el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se realizó un estudio por EDS para cuantificar la composición elemental de cada material: $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde se obtuvieron como resultados los valores presentados en la Tabla 11.

Tabla 11. Carga metálica y estadística de los metales de transición depositados en el soporte.

Catalizador	Metal	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Promedio	Desviación estándar
		Carga metálica				
$\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Cu	3.68	2.23	3.95	3.28	0.9249
	Al	50.61	51.60	50.57	50.92	0.5860
	O	45.51	46.18	45.48	45.72	0.4018
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Fe	1.31	1.44	3.66	2.13	1.2862
	Al	51.94	51.84	50.16	51.31	1.0011
	O	46.76	46.73	46.19	46.56	0.3214
$\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Cu	2.41	1.84	2.00	2.08	0.2940
	Fe	1.40	1.28	1.23	1.30	0.0874
	Al	50.43	50.86	50.59	50.62	0.2173
	O	45.76	46.02	45.83	45.87	0.1345

10.2 Energía de rayos X características de los elementos

Tabla 12. Energías de rayos X características de cada elemento de la tabla periódica [A1].

Elemento	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1}$	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$	$L_{\beta 2}$	$L_{\gamma 1}$
3	Li	0.0543						
4	Be	0.1085						
5	B	0.1833						
6	C	0.277						
7	N	0.3924						
8	O	0.5249						
9	F	0.6768						
10	Ne	0.8486	0.8486					
11	Na	1.04098	1.04098	1.0711				
12	Mg	1.25360	1.25360	1.3022				
13	Al	1.48670	1.48627	1.55745				
14	Si	1.73998	1.73398	1.83594				
15	P	2.0137	2.0127	2.1391				
16	S	2.30784	2.30664	2.46404				
17	Cl	2.62239	2.62078	2.8156				
18	Ar	2.95770	2.95563	3.1905				
19	K	3.3138	3.3111	3.5896				
20	Ca	3.69168	3.68809	4.0127	0.3413	0.3413	0.3449	
21	Sc	4.0906	4.0861	4.4605	0.3954	0.3954	0.3996	
22	Ti	4.51084	4.50486	4.93181	0.4522	0.4522	0.4584	
23	V	4.95220	4.94464	5.42729	0.5113	0.5113	0.5192	
24	Cr	5.41472	5.405509	5.94671	0.5728	0.5728	0.5728	
25	Mn	5.89875	5.88765	6.49045	0.6374	0.6374	0.6488	
26	Fe	6.40384	6.39084	7.05798	0.7050	0.7050	0.7185	
27	Co	6.93032	6.91530	7.64943	0.7762	0.7762	0.7914	
28	Ni	7.47815	7.46089	8.26466	0.8515	0.8515	0.8688	
29	Cu	8.04778	8.02783	8.90529	0.9297	0.9297	0.9498	
30	Zn	8.63886	8.61578	9.5720	1.0117	1.0117	1.0347	
31	Ga	9.25174	9.22482	10.2642	1.09792	1.09792	1.1248	
32	Ge	9.88642	9.85532	10.9821	1.18800	1.18800	1.2185	
33	As	10.54372	10.50799	11.7262	1.2820	1.2820	1.3170	
34	Se	11.2224	11.1814	12.4959	1.37910	1.37910	1.4192	

35	Br	11.9242	11.8776	13.2914	1.48043	1.48043	1.5259		
36	Kr	12.649	12.598	14.112	1.5860	1.5860	1.6366		
37	Rb	13.3953	13.3358	14.9613	1.69413	1.69256	1.7527		
38	Sr	14.1650	14.0979	15.8357	1.80656	1.80474	1.8717		
39	Y	14.9584	14.8829	16.7378	1.92256	1.92047	1.9958		
40	Zr	15.7751	15.6909	17.6678	2.04236	2.0399	2.1244	2.2194	2.3027
41	Nb	16.6151	16.5210	18.6225	2.16589	2.1630	2.2574	2.3670	2.4618
42	Mo	17.47934	17.3743	19.6083	2.29316	2.28985	2.39481	2.5118	2.6235
43	Tc	18.3671	18.2508	20.619	2.4240	–	2.5368	–	–
44	Ru	19.2792	19.1504	21.6568	2.55855	2.55431	2.68323	2.8360	2.9645
45	Rh	20.2161	20.0737	22.7236	2.69674	2.69205	2.83441	3.0013	3.1438
46	Pd	21.1771	21.0201	23.8187	2.83861	2.83325	2.99022	3.1717	3.3287
47	Ag	22.16292	21.9903	24.9424	2.98431	2.97821	3.15094	3.3478	3.51959
48	Cd	23.1736	22.9841	26.0955	3.13373	3.12691	3.31657	3.5281	3.71686
49	In	24.2097	24.0020	27.2759	3.28694	3.27629	3.48721	3.7138	3.92081
50	Sn	25.2713	25.0440	28.4860	3.44398	3.43542	3.66280	3.9048	4.13112
51	Sb	26.3591	26.1108	29.7256	3.60472	3.59532	3.84357	4.1007	4.34779
52	Te	27.4723	27.2017	30.9957	3.76933	3.7588	4.02958	4.3017	4.5709
53	I	28.6120	28.3172	32.2947	3.93765	3.92604	4.22072	4.5075	4.8009
54	Xe	29.779	29.458	33.624	4.1099	–	–	–	–
55	Cs	30.9728	30.6251	34.9869	4.2865	4.2722	4.6198	4.9359	5.2804
56	Ba	32.1936	31.8171	36.3782	4.46626	4.45090	4.82753	5.1565	5.5311
57	La	33.4418	33.0341	37.8010	4.65097	4.63423	5.0421	5.3835	5.7885
58	Ce	34.7197	34.2789	39.2573	4.8402	4.8230	5.2622	5.6134	6.052
59	Pr	36.0263	35.5502	40.7482	5.0337	5.0135	5.4889	5.850	6.3221
60	Nd	37.3610	36.8474	42.2713	5.2304	5.2077	5.7216	6.0894	6.6021
61	Pm	38.7247	38.1712	43.826	5.4325	5.4078	5.961	6.339	6.892
62	Sm	40.1181	39.5224	45.413	5.6361	5.6090	6.2051	6.586	7.178
63	Eu	41.5422	40.9019	47.0379	5.8457	5.8166	6.4564	6.8432	7.4803
64	Gd	42.9962	42.3089	48.697	6.0572	6.0250	6.7132	7.1028	7.7803
65	Tb	44.4816	43.7441	50.382	6.2728	6.2380	6.978	7.3667	8.102
66	Dy	45.9984	45.2078	52.119	6.4952	6.4577	7.2477	7.6357	8.4188
67	Ho	47.5467	46.6997	53.887	6.7198	6.6795	7.5253	7.911	8.747
68	Er	49.1277	48.2211	55.681	6.9487	6.9050	7.8109	8.1890	9.089
69	Tm	50.7416	49.7726	57.517	7.1799	7.1331	8.101	8.468	9.426
70	Yb	52.3889	51.3540	59.37	7.4156	7.3673	8.4018	8.7588	9.7801
71	Lu	54.0698	52.9650	61.283	7.6555	7.6049	8.7090	9.0489	10.1434

72	Hf	55.7902	54.6114	63.234	7.8990	7.8446	9.0227	9.3473	10.5158
73	Ta	57.532	56.277	65.223	8.1461	8.0879	8.3431	9.6515	10.8952
74	W	59.31824	57.9817	67.2443	8.3976	8.3352	9.67235	9.9615	11.2859
75	Re	61.1403	59.7179	69.310	8.6525	8.5862	10.0100	10.275	11.6854
76	Os	63.0005	61.4867	71.413	8.9117	8.8410	10.3553	10.598	12.0953
77	Ir	64.8956	63.2867	73.5608	9.1751	9.0995	10.7083	10.920	12.5126
78	Pt	66.832	65.112	75.748	9.4423	9.3618	11.0707	11.250	12.9420
79	Au	68.8037	66.9895	77.984	9.7133	9.6280	11.4423	11.584	13.3817
80	Hg	70.819	68.895	80.253	9.9888	9.8976	11.8226	11.924	13.8301
81	Tl	72.8715	70.8319	82.576	10.2685	10.1728	12.2133	12.271	14.2915
82	Pb	74.9694	72.8042	84.936	10.5515	10.4495	12.6137	12.622	14.7644
83	Bi	77.1079	74.8148	87.343	10.8388	10.73091	13.0235	12.979	15.2477
84	Po	79.290	76.862	89.80	11.1308	11.0158	13.447	13.340	15.774
85	At	81.52	78.95	92.30	11.4268	11.3048	13.876		16.251
86	Rn	83.78	81.07	94.87	11.7270	11.5979	14.316		14.770
87	Fr	86.10	83.23	97.47	12.0313	11.8950	14.770	14.45	17.303
88	Ra	88.47	85.43	100.13	12.3397	12.1962	15.2358	14.841	17.849
89	Ac	90.884	87.67	102.85	12.6520	12.5008	15.713		18.408
90	Th	93.350	89.953	105.609	12.9687	12.8096	16.2022	16.623	18.9825
91	Pa	95.868	92.287	108.427	13.2907	13.1222	16.702	16.024	19.568
92	U	98.439	94.665	111.300	13.6147	13.4388	17.2200	16.428	20.1671
93	Np				13.9441	13.7597	17.7502	16.840	20.7848
94	Pu				14.2786	14.0842	18.2937	17.255	21.4173
95	Am				14.6171	14.4119	18.8520	17.676	22.0652

[A1] Bearden JA. X-ray wavelengths, *Review of modern physics*, 1967.

10.3 Fichas cristalográficas

Name and formula

Reference code:	00-048-1548
Mineral name:	Tenorite, syn
PDF Index name:	Copper Oxide
Empirical formula:	CuO
Chemical formula:	CuO

Crystallographic parameters

Crystal system:	Monoclinic
Space group:	C2/c
Space group number:	15
a (Å):	4.6883
b (Å):	3.4229
c (Å):	5.1319
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	99.5060
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	6.51
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	81.22
Z:	4.00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or Intermetallic Corrosion Common Phase Forensic Superconducting Material Star (S)
Quality:	

Comments

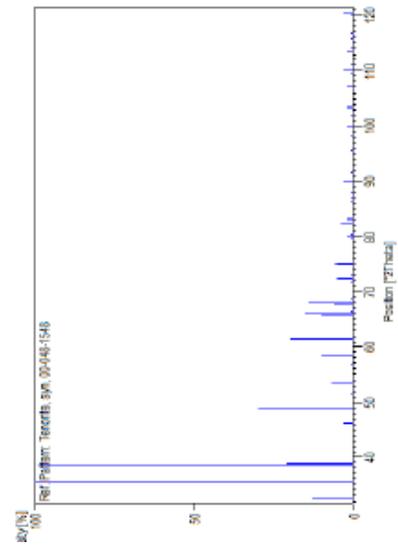
Sample preparation:	Cu ₂ (OH) ₃ NO ₃ was thermally decomposed to form CuO. This was annealed at 1000 C in air for 5 hours.
Additional pattern:	To replace 5-661.

References

Primary reference:	Langford, J., Louer, D., <i>J. Appl. Crystallogr.</i> , 24 , 149, (1991)
--------------------	---

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	2.75201	32.509	13.0
2	0	0	2	2.53236	35.418	37.0
3	1	1	-1	2.52367	35.544	100.0
4	1	1	1	2.32429	38.709	99.0
5	2	0	0	2.31315	38.903	21.0
6	1	1	-2	1.96095	46.260	3.0
7	2	0	-2	1.86764	48.717	30.0
8	1	1	2	1.77808	51.344	1.0
9	0	2	0	1.71179	53.487	7.0
10	0	2	1	1.62105	56.743	1.0
11	2	0	2	1.58227	58.265	10.0
12	1	1	-3	1.50600	61.526	20.0
13	0	2	2	1.41789	65.813	10.0
14	3	1	-1	1.41013	66.222	15.0
15	3	1	0	1.40586	66.449	1.0
16	1	1	3	1.37922	67.905	6.0
17	2	2	0	1.37530	68.125	14.0
18	2	2	-1	1.36158	68.907	1.0
19	3	1	-2	1.31552	71.683	1.0
20	3	1	1	1.30467	72.373	5.0
21	2	2	1	1.29586	72.944	1.0
22	0	0	4	1.26567	74.978	6.0
23	2	2	-2	1.26184	75.245	5.0
24	0	2	3	1.20171	79.733	1.0
25	2	0	-4	1.19642	80.157	2.0
26	1	1	-4	1.19538	80.241	1.0
27	3	1	-3	1.16989	82.362	4.0
28	2	2	2	1.16176	83.065	2.0
29	3	1	2	1.15604	83.568	2.0
30	4	0	-2	1.12388	86.533	1.0
31	2	2	-3	1.12137	86.775	1.0
32	1	1	4	1.10921	87.968	1.0
33	1	3	0	1.10835	88.054	1.0
34	1	3	-1	1.09137	89.790	3.0
35	1	3	1	1.07330	91.729	1.0
36	2	0	4	1.04010	95.565	1.0
37	2	2	3	1.01764	98.392	1.0
38	3	1	3	1.00789	99.684	2.0
39	4	0	2	0.99164	101.935	1.0
40	1	1	-5	0.98184	103.357	2.0
41	2	2	-4	0.98044	103.565	2.0
42	4	2	0	0.95795	107.049	2.0
43	1	3	-3	0.94314	109.519	1.0
44	4	2	-2	0.93939	110.170	3.0
45	4	0	-4	0.93362	111.191	1.0
46	1	1	5	0.92115	113.489	2.0
47	4	2	1	0.91816	114.060	1.0
48	1	3	3	0.90959	115.744	1.0
49	5	1	-1	0.90421	116.838	1.0
50	2	2	4	0.88848	120.221	1.0
51	3	3	1	0.88720	120.509	3.0



Name and formula

Reference code: 00-001-1053
 Mineral name: Hematite
 PDF index name: Iron Oxide
 Empirical formula: Fe₂O₃
 Chemical formula: Fe₂O₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
 Space group: R-3c
 Space group number: 167
 a (Å): 5.0280
 b (Å): 5.0280
 c (Å): 13.7300
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 120.0000
 Measured density (g/cm³): 5.26
 Volume of cell (10⁶ pm³): 300.60
 Z: 2.00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
 Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Alloy, metal or intermetallic
 Pharmaceutical
 Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: see Brindley report October 1954.
 Color: Red to steel gray
 Optical data: A=2.78, B=3.01, Sign=-
 Additional pattern: To replace 3-812.
 Melting point: 1350-1360
 Unit cell: Rhombohedral cell: a=5.420, a=55.28.

References

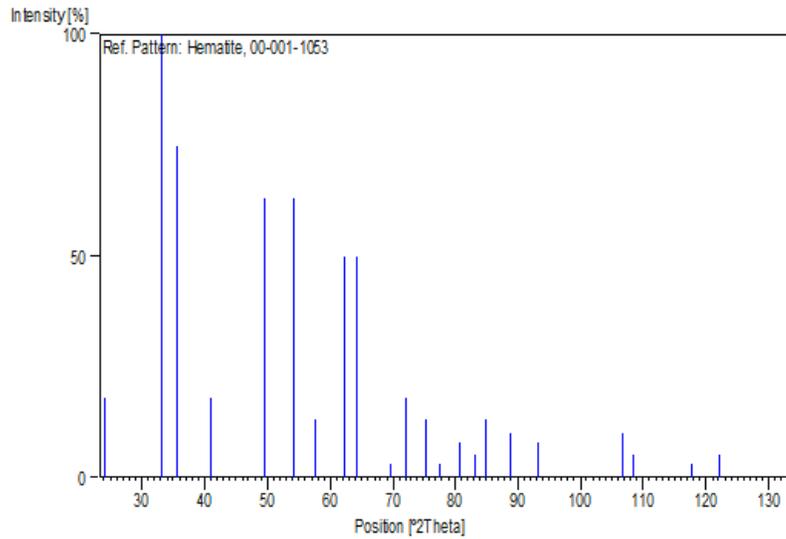
Primary reference: Hanawalt, et al., *Anal. Chem.*, **10**, 475, (1938)
 Unit cell: *Dana's System of Mineralogy*, 7th Ed.

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
-----	---	---	---	-------	-------------	-------

1	0	1	2	3.68000	24.165	18.0
2	1	0	4	2.69000	33.280	100.0
3	1	1	0	2.51000	35.744	75.0
4	1	1	3	2.20000	40.991	18.0
5	0	2	4	1.84000	49.498	63.0
6	1	1	6	1.69000	54.233	63.0
7	1	2	2	1.60000	57.559	13.0
8	2	1	4	1.49000	62.260	50.0
9	3	0	0	1.45000	64.179	50.0
10	2	0	8	1.35000	69.583	3.0
11	1	0	10	1.31000	72.033	18.0
12	2	1	7	1.26000	75.374	13.0
13	3	0	6	1.23000	77.549	3.0
14	3	1	2	1.19000	80.678	8.0
15	0	2	10	1.16000	83.219	5.0
16	1	3	4	1.14000	85.017	13.0
17	2	2	6	1.10000	88.898	10.0
18	2	1	10	1.06000	93.221	8.0
19	3	2	4	0.96000	106.719	10.0
20	4	1	0	0.95000	108.357	5.0
21	3	0	12	0.90000	117.716	3.0
22	4	1	6	0.88000	122.171	5.0
23	1	0	16	0.84000	132.990	5.0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-041-1107

Mineral name: Palladinite [NR]
Common name: palladinite
PDF index name: Palladium Oxide

Empirical formula: OPd
Chemical formula: PdO

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: P42/mmc
Space group number: 131

a (Å): 3.0456
b (Å): 3.0456
c (Å): 5.3387
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 8.21
Volume of cell (10⁶ pm³): 49.52
Z: 2.00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Common Phase
Superconducting Material

Quality: Star (S)

Comments

Color: Black

General comments: Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 4%.
Validated by a calculated pattern.

Sample source: Sample obtained from ROC/RIC.

Additional pattern: To replace 6-515.

References

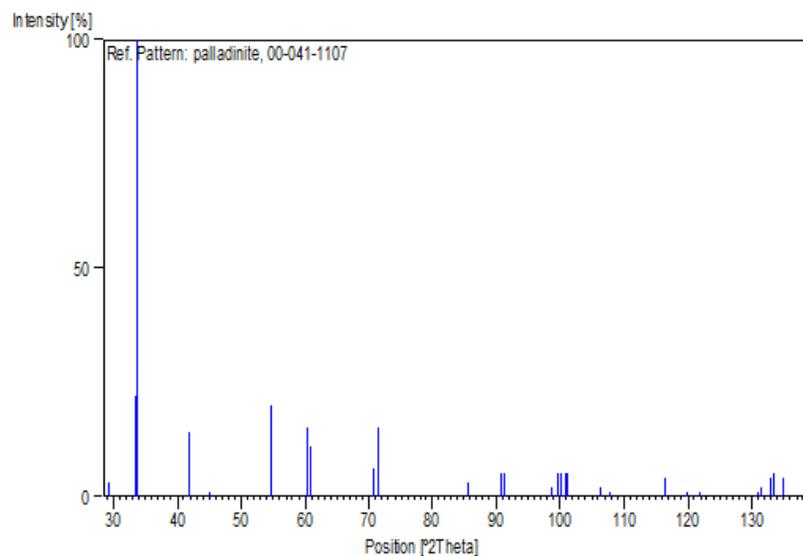
Primary reference: Welton-Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., *ICDD Grant-in-Aid* (1989)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	3.04400	29.317	3.0
2	0	0	2	2.66900	33.550	22.0
3	1	0	1	2.64700	33.837	100.0
4	1	1	0	2.15300	41.928	14.0
5	1	0	2	2.00700	45.139	1.0
6	1	1	2	1.67620	54.716	20.0
7	1	0	3	1.53550	60.220	15.0
8	2	0	0	1.52260	60.784	11.0
9	0	0	4	1.33430	70.523	6.0
10	2	0	2	1.32240	71.253	15.0
11	2	1	1	1.31910	71.459	13.0
12	1	1	4	1.13440	85.537	3.0
13	2	1	3	1.08150	90.837	5.0
14	2	2	0	1.07670	91.356	5.0
15	3	0	0	1.01510	98.724	2.0
16	1	0	5	1.00760	99.723	5.0
17	2	0	4	1.00360	100.266	5.0
18	2	2	2	0.99870	100.942	5.0
19	3	0	1	0.99710	101.165	5.0
20	3	1	0	0.96300	106.240	2.0
21	2	1	4	0.95330	107.809	1.0
22	3	1	2	0.90570	116.533	4.0
23	0	0	6	0.88970	119.948	1.0
24	3	0	3	0.88160	121.795	1.0
25	3	1	3	0.84690	130.887	1.0
26	3	2	0	0.84460	131.575	2.0
27	2	1	5	0.84030	132.896	4.0
28	2	2	4	0.83810	133.591	5.0
29	3	2	1	0.83430	134.823	4.0
30	1	1	6	0.82240	138.992	2.0

Date: 06-Jul-18 Time: 11:41:51 AM

File: 00-010-0425



10.4 Sistema catalítico para la reacción de deshidratación de metanol

Para las pruebas catalíticas se hace uso de un reactor de lecho empacado de flujo continuo. Este tipo de reactor consiste de un tubo vertical donde la longitud es mucho mayor que el diámetro interno. En el interior del tubo se introduce el catalizador, el cual permanecerá fijo durante toda la reacción. Se debe tener en cuenta la relación entre el diámetro de las partículas del catalizador (d_p) y el diámetro del reactor (d_r), ($d_r/d_p > 30$) para evitar problemas de transferencia de masa y de calor en el proceso [A2]. El sistema se encuentra aislado por una cubierta cerámica y a su vez permite ajustar la temperatura del lecho catalítico a través de resistencias eléctricas. En total se realizan mediciones en el intervalo de temperatura entre 100–350 °C cada 25 °C. Todas las mediciones catalíticas se realizan a presión ambiente. La alimentación al reactor consiste en una mezcla N_2 /metanol altamente diluida con el fin de favorecer gradientes de concentración que permitan una mejor transferencia de masa. Para lograr dicha mezcla, el flujo de N_2 (20 mL/min) se pone en contacto con metanol líquido (100 mL a 30 °C y presión ambiente) a través de un saturador, para un flujo de metanol de 0.33 mL/h que equivale a una velocidad espacial de 7.5 h^{-1} (Weight Hourly Space Velocity, WHSV). El flujo total de alimentación se define de tal manera que en el proceso solamente se tengan efectos de la difusión convectiva (Re modificado > 40) y se garantice un buen contacto entre los reactivos y el catalizador (tiempo de residencia) [A2]. Antes de la reacción todas las muestras fueron pretratadas a 450 °C en flujo de N_2 durante 1 h. Los productos de reacción son cuantificados a través de cromatografía de gases usando un cromatógrafo HP 6890 Series I, el cual cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés) y una columna capilar Supelcowax 10 (30 m de longitud, 0.53 mm de diámetro interno y 0.5 μm de espesor de película). Se usa N_2 como gas de referencia del detector y como gas de arrastre al interior de la columna. En la Figura 40 se muestra un esquema

representativo del sistema de reacción acoplado. Las pruebas de estabilidad se llevan a cabo con los catalizadores que presenten mejores rendimientos y se define en un periodo de tiempo de 48 horas.

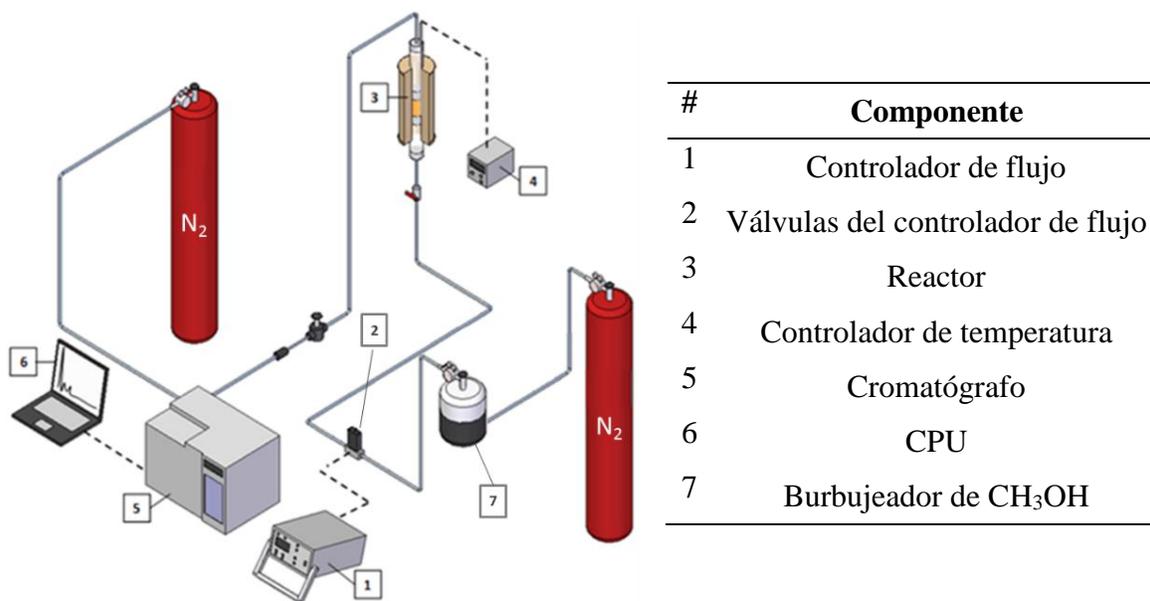


Figura 40. Esquema representativo del sistema de reacción utilizado para la reacción de deshidratación de metanol.

[A2] Levenspiel, O. *Chemical reaction engineering. Industrial and Engineering Chemistry Research (3rd ed.)*. John Wiley and Sons, New York, 1999.

10.5 Propiedades termodinámicas de la reacción de deshidratación de metanol

En este trabajo, la entalpía (ΔH_{298}^0), entropía (ΔS_{298}^0) y la energía libre de Gibbs (ΔG_{298}^0) en condiciones estándar fueron calculadas por las ecuaciones (10), (11) y (12). Así como también, la entalpía (ΔH_T^0), entropía (ΔS_T^0), energía libre de Gibbs (ΔG_T^0) y la constante de equilibrio (K_T^0) fueron obtenidas por las ecuaciones (13), (14), (15) y (16), donde R es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) y Y representa los parámetros A–D en la ecuación de capacidad calorífica (ΔC_p) (Ecuación 17) [A3].

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_i \nu_i H_i^0 \quad (10)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_i \nu_i S_i^0 \quad (11)$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \Delta S_{298}^0 \quad (12)$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + R \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{R} \frac{dT}{T} \quad (13)$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + R \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{R} \frac{dT}{T} \quad (14)$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_T^0 - 298 \Delta S_T^0 \quad (15)$$

$$K_T^0 = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right) \quad (16)$$

$$\frac{\Delta C_p}{R} = \Delta A + \Delta B T + \Delta C T^2 + \Delta D T^{-2} \quad (17)$$

Con la finalidad de obtener los parámetros ΔA , ΔB , ΔC y ΔD , se combinan las ecuaciones (13) y (17), dando como resultado la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0}{R} = \int_{298}^T \left(\Delta A \frac{dT}{T} + \Delta B T \frac{dT}{T} + \Delta C T^2 \frac{dT}{T} + \Delta D T^{-2} \frac{dT}{T} \right) \quad (18)$$

Una vez formulada esta ecuación, se evalúa con datos reportados en literatura y se genera una matriz de 4x4, esta se resuelve y se obtienen los parámetros buscados, después se obtienen los valores de; ΔH_T^0 , ΔS_T^0 , y ΔG_T^0 , evaluadas a las temperaturas de este trabajo. (Ver Tabla 13).

Tabla 13. Coeficientes de capacidad calorífica del DME.

ΔA	11.09841006
ΔB	-0.03242057
ΔC	2.92499×10^{-5}
ΔD	-286376.776

En la Tabla 14 se puede apreciar que $\Delta H_T^0 < 0$ para todas las temperaturas indicando que la reacción es exotérmica y favorable a bajas temperaturas. El efecto de la temperatura en la reacción de deshidratación de metanol disminuye la entropía de reacción del sistema ($\Delta S_T^0 < 0$, Tabla 14) asociada al movimiento rotacional y vibraciones de las moléculas de CH_3OH , CH_3OCH_3 y H_2O . A fin de determinar la espontaneidad de la reacción de deshidratación de metanol de una manera directa, se utilizó la función termodinámica energía libre de Gibbs con el objetivo de observar cómo afecta la temperatura a la reacción de deshidratación de metanol. Para todos los casos $\Delta G_T^0 < 0$, pero para ΔG^0 a 200 °C la reacción procede espontáneamente a bajas temperaturas y conforme va incrementando la temperatura el sistema tiende al equilibrio. En la Figura 41 se puede apreciar la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura. Para una $K > 1$ ΔG^0 es negativa y los productos son favorecidos sobre los reactivos en el equilibrio. Cuando K se aproxima a cero $\Delta G^0 = 0$ y CH_3OH , DME y H_2O son favorecidos en el equilibrio, esto es reactivo y productos. Los datos

termodinámicos están en acuerdo por lo reportado en literatura, pero utilizando otros métodos de calculo [A4].

Tabla 14. Análisis termodinámico de la reacción de deshidratación de metanol.

Temp. (°C)	ΔH_T^0 (KJ mol ⁻¹)	ΔS_T^0 (J mol ⁻¹)	ΔG_T^0 (kJ mol ⁻¹)	K_T^0
200	-22.46	-20.81	-12.61	25.00
225	-22.24	-20.37	-12.09	18.80
250	-22.02	-19.93	-11.59	14.56
275	-21.79	-19.50	-11.10	11.57
300	-21.54	-19.05	-10.61	9.41
325	-21.26	-18.58	-10.14	7.80
350	-20.96	-18.09	-9.69	6.57

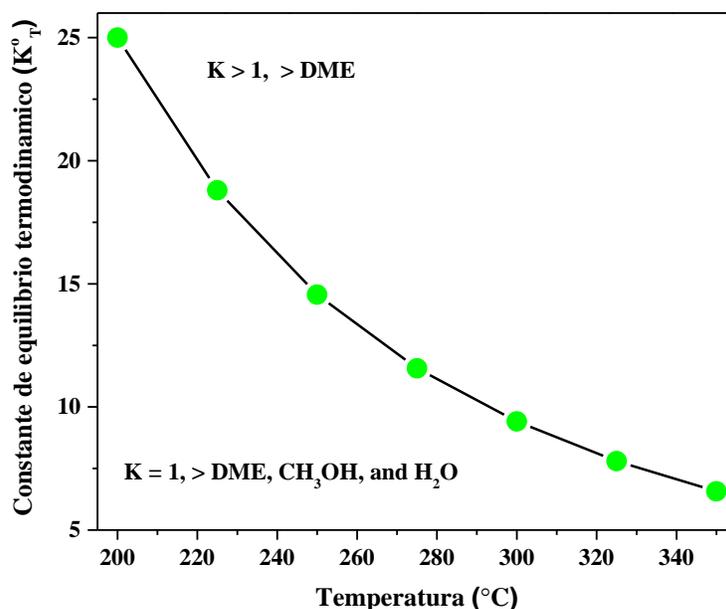


Figura 41. Constante de equilibrio termodinámico en función de la temperatura para la reacción de deshidratación de metanol.

[A3] Chiang Chao-Lung and Lin Kuen-Song. Preparation and characterization of CuO-Al₂O₃ catalyst for dimethyl ether production via metanol dehydration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. 42: p. 23526–23538.

[A4] Alharbi W, Kozhevnikova EF, Kozhevnikov IV. Dehydration of metanol to dimethyl ether over heteropoly acid catalysts: the relationship between reaction rate and catalyst acid strength. *ASC Catal*, 2015. 5(12): p. 7186–7193.

10.6 Evaluación cinética de la reacción de deshidratación de metanol por medio de los catalizadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO-PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para poder obtener las constantes de equilibrio (K) de la Ecuación 19 y posteriormente los parámetros de la Ecuación de Arrhenius (Ecuación 20), es necesario saber las concentraciones molares (mol/L), iniciales y finales del metanol al momento de la reacción, para ello se describirá de manera breve el sistema experimental, se utiliza como medio de transporte un flujo volumétrico de N_2 de 1.2 L/h (gas inerte), el cual se hace pasar a través de MeOH líquido consumiendo 0.33 mL/h a condiciones estándar ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ y una $P = 1\text{ atm.}$), y de forma constante para todos los experimentos, una vez formada la mezcla $\text{N}_2\text{-MeOH}$ (homogenizada) esta se dirige al reactor, el reactor se operó a diferentes temperaturas (200–350 $^\circ\text{C}$ a una $P = 1\text{ atm.}$), se supone que la mezcla de gases llega a la temperatura del reactor al momento de la reacción y se considera una mezcla ideal. Como es bien sabido el volumen de los gases es directamente proporcional a la temperatura que se le aplica si el resto de las variables se mantienen constantes ($PV = nRT$), para nuestro caso el número de moles de metanol inicial permanece constante, por lo tanto la concentración molar se verá afectada de forma directa por la temperatura a la que se opere el reactor, por la expansión de la mezcla $\text{N}_2\text{-MeOH}$. En la Figura 42 se muestra como varió la concentración inicial del metanol con respecto a la temperatura de operación del reactor. La concentración molar del metanol después de la reacción se consideró con el mismo flujo volumétrico estimado previo a la reacción y con el factor de conversión obtenido experimentalmente, una vez obtenidas las molaridades de cada experimento se sometieron en la Ecuación 22, para obtener los valores de K y después estos valores se graficaron en las Figuras 44–47 y con un estudio de regresión lineal se obtuvieron los valores de la energía de activación.

La pendiente de la regresión lineal de la ecuación de Arrhenius representa la proporción de la energía de activación para cada catalizador utilizado. Además, la ecuación de Arrhenius se aplicó bajo condiciones de la teoría cinética molecular asumiendo que la activación del metanol aumenta con el incremento de la temperatura. En la Tabla 15 se presenta las energías de activación y los valores de R^2 para cada catalizador utilizado en la reacción de deshidratación de metanol y los cuales concuerdan con trabajos ya realizados con anterioridad [A4].

$$K_T^E = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[CH_3OH]} - \frac{1}{[CH_3OH]} \right) \quad (19)$$

$$\ln K_T^E = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (20)$$

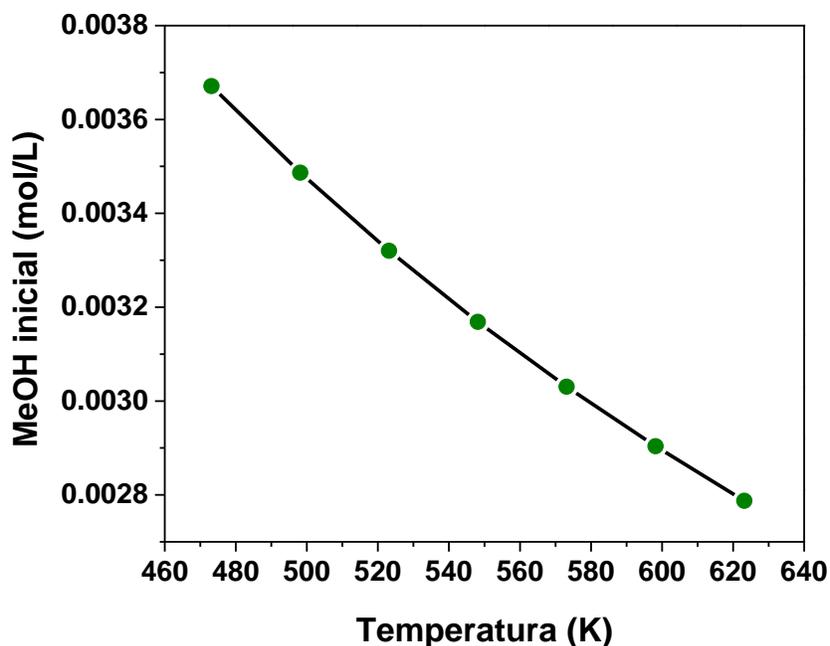


Figura 42. Concentración inicial de metanol en función de la temperatura de reacción.

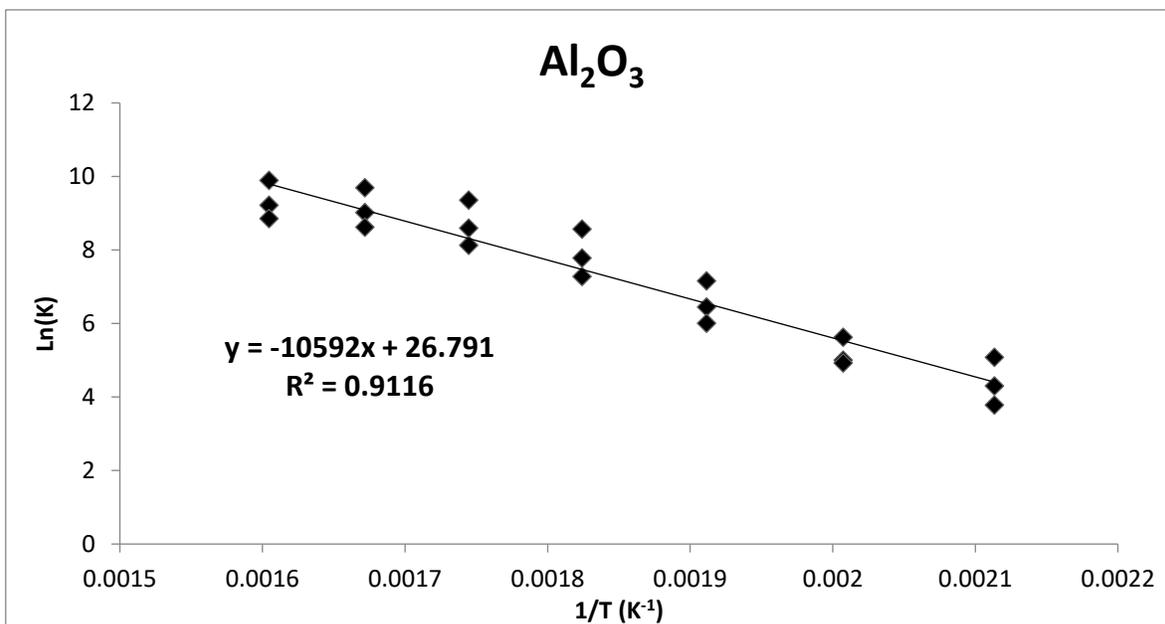


Figura 43. Regresión lineal de la ecuación de Arrhenius para la formación de DME usando γ -Al₂O₃ a 200, 225, 250, 275, 300, 325 y 350 °C y 1 atm.

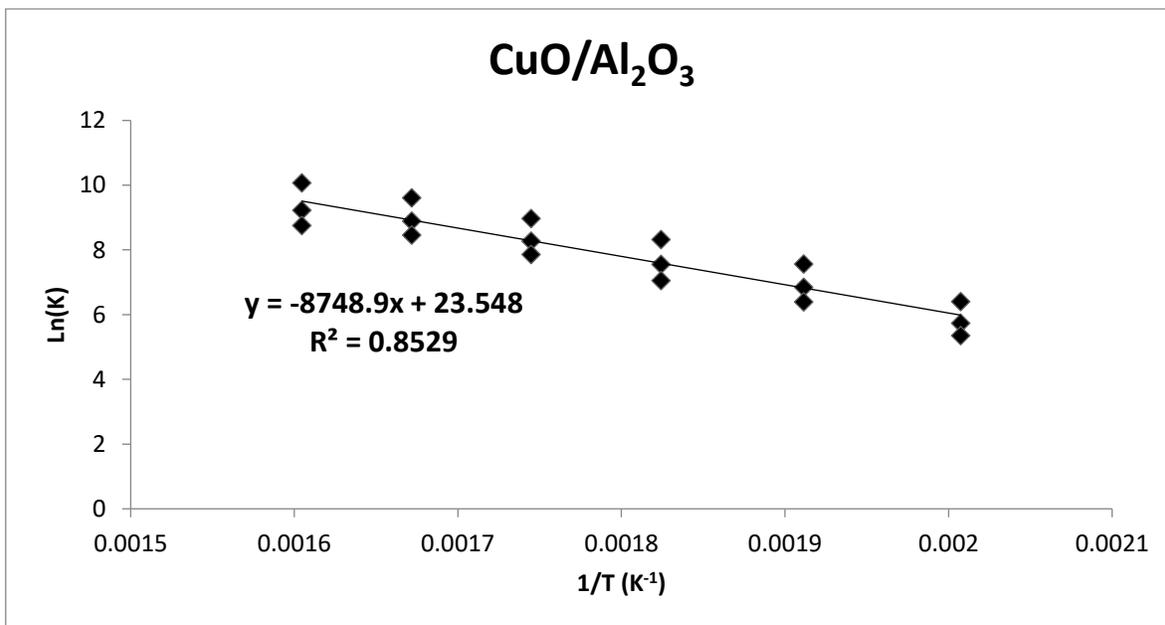


Figura 44. Regresión lineal de la ecuación de Arrhenius para la formación de DME usando CuO/ γ -Al₂O₃ a 225, 250, 275, 300, 325 y 350 °C y 1 atm.

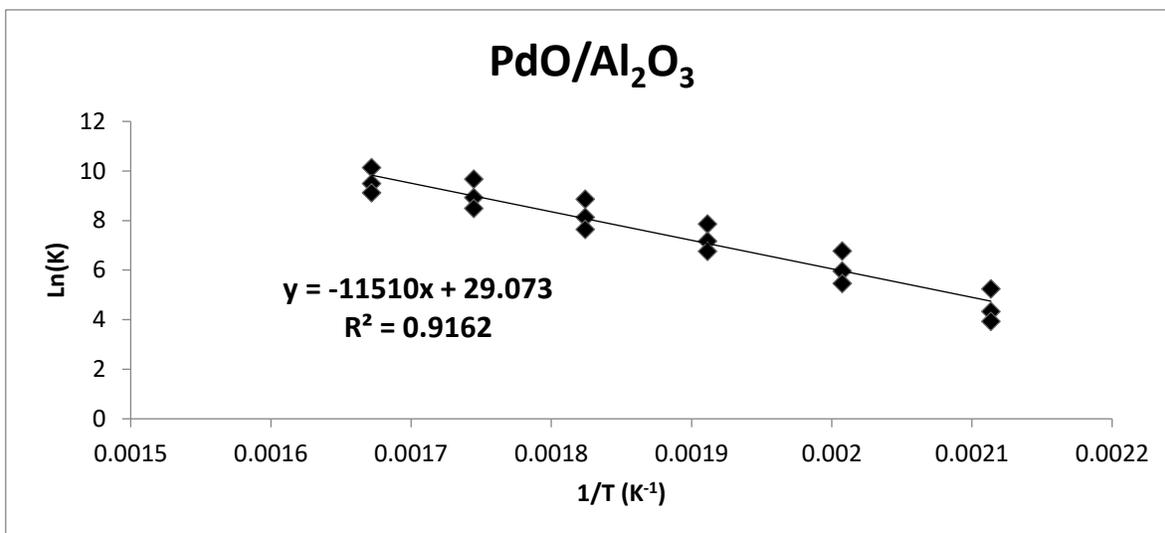


Figura 45. Regresión lineal de la ecuación de Arrhenius para la formación de DME usando PdO/ γ -Al₂O₃ a 200, 225, 250, 275, 300 y 325 °C y 1 atm.

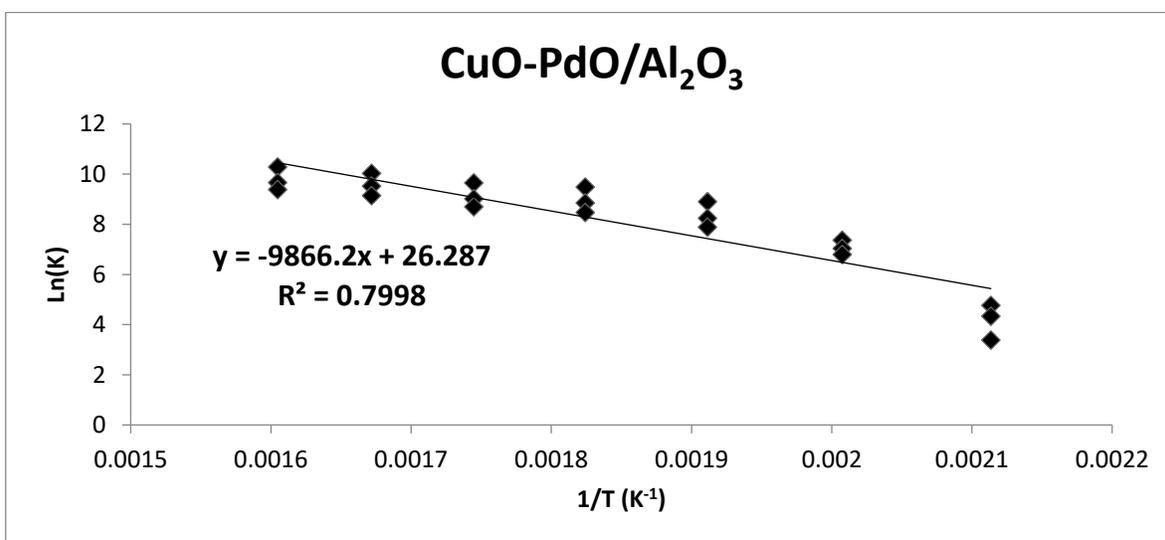


Figura 46. Regresión lineal de la ecuación de Arrhenius para la formación de DME usando CuO-PdO/ γ -Al₂O₃ a 200, 225, 250, 275, 300, 325 y 350 °C y 1 atm.

Tabla 15. Análisis cinético para la formación de DME por medio de la deshidratación de metanol usando como catalizadores: γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃, PdO/ γ -Al₂O₃ y CuO-PdO/ γ -Al₂O₃ a 200, 225, 250, 275, 300, 325 y 350 C y 1 atm.

Análisis cinético			
$\ln K_T^E = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A$			
Catalizador	Energía de activación (kJ/mol)	Constante (lnA)	Valor R ²
γ -Al ₂ O ₃	88.0662	26.7905	0.9116
CuO/ γ -Al ₂ O ₃	72.7422	23.5476	0.8529
PdO/ γ -Al ₂ O ₃	95.6965	29.0733	0.9162
CuO-PdO/ γ -Al ₂ O ₃	82.0316	26.2873	0.7998

[A4] Alharbi W, Kozhevnikova EF, Kozhevnikov IV. Dehydration of metanol to dimethyl ether over heteropoly acid catalysts: the relationship between reaction rate and catalyst acid strength. *ASC Catal*, 2015. 5(12): p. 7186–7193.

10.7 Ilustración esquemática del posible mecanismo de reacción de deshidratación de metanol.

En la Figura 47, se sugiere el mecanismo probable de la reacción de deshidratación del metanol. En la etapa 1, dos moléculas de metanol reaccionan con la superficie del catalizador como sigue: las partículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ reaccionan con el hidrógeno del enlace O-H del metanol, formando un carbanión CH_3O^- . Entonces, otra molécula de CH_3OH reacciona con el H unido a la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para formar una carbocación positiva CH_3OH_2^+ . Como resultado de la etapa 1, el carbanión CH_3O^- ataca a CH_3OH_2^+ mediante un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ (sustitución nucleófila bimolecular) al carbono de la carbocación, especie positiva CH_3OH_2^+ (etapa 2). Los pares de electrones libres localizados en la parte hidratada de la molécula CH_3OH_2^+ crean regiones de alta densidad electrónica que reducen la posible interacción con otra molécula. Por esta razón, la única manera de establecer un enlace con la molécula de CH_3OH_2^+ es atacar el lado opuesto del grupo metilo hidratado. El resultado estereoquímico para el proceso $\text{S}_{\text{N}}2$ conduce a la pérdida de un grupo saliente en la molécula CH_3OH_2^+ ; en este caso el grupo saliente es H_2O . En la etapa 3, finalmente, conseguimos el DME y agua como los productos de reacción [A5–A7].

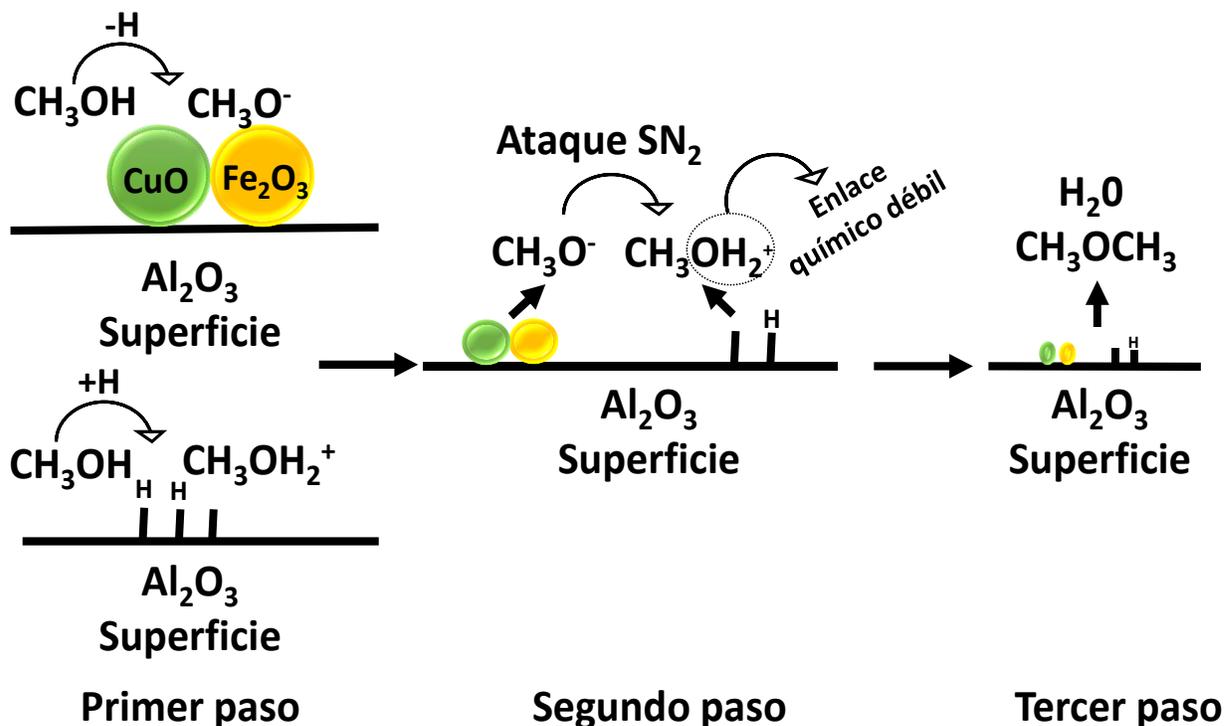


Figura 47. Ilustración esquemática del posible mecanismo de reacción de metanol sobre el catalizador para la producción de DME.

[A5] Alharbi W, Kozhevnikova EF, Kozhevnikov IV. Dehydration of metanol to dimethyl ether over heteropoly acid catalysts: The relationship between rate and catalyst acid strength. *ASC Catal*, 2015. 5: p. 7186–7193.

[A6] Ghorbanpour A, Rimer JD, Grabow LC. Computational assessment of the dominant factors governing the mechanism of metanol dehydration over H-ZSM-5 with heterogeneous aluminum distribution. *ASC Catal*, 2016. 6: 2287–2298.

[A7] Gao Xiao-Yu, Jiao Wei-Hong, Zuo Zhi-Jun, Gao Zhi-Hua, Huang W. DME synthesis from metanol over hydrated $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) Surface in slurry bed using continuum and atomistic models. *Journal of theoretical and computational chemistry*, 2017. 16.

10.8 Condiciones cromatográficas

De las Figuras 48 a 52 se muestran las condiciones del método cromatográfico utilizado para la realización de las pruebas catalíticas. Todos los parámetros establecidos para los componentes de los cuales esta provisionado el cromatógrafo de gases, se definieron a través de un proceso de optimización de tal manera que se lograra la mejor separación de los productos, y la mejor definición de los picos cromatográficos.

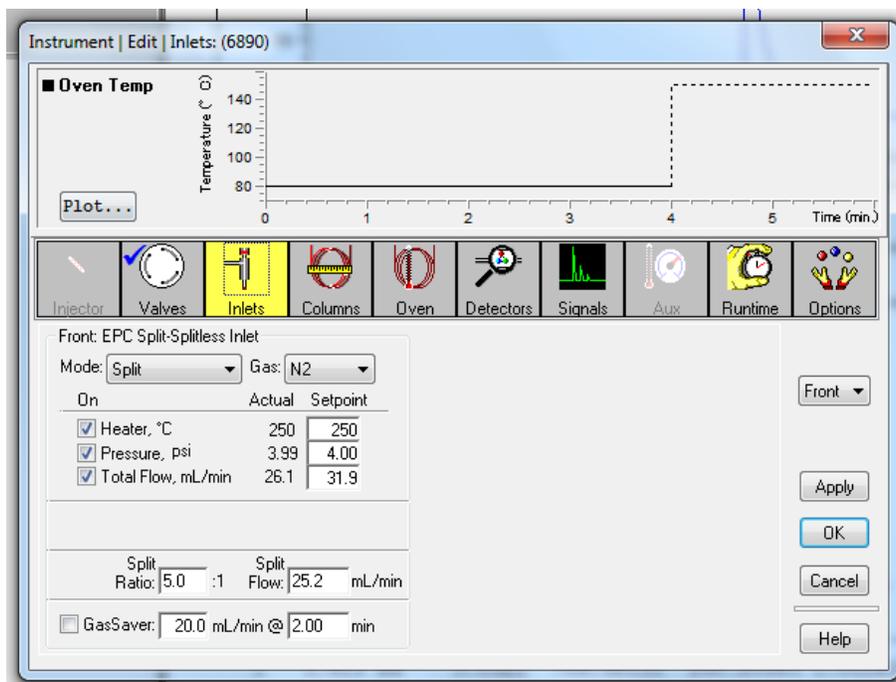


Figura 48. Parámetros establecidos para el inyector (Front inlet).

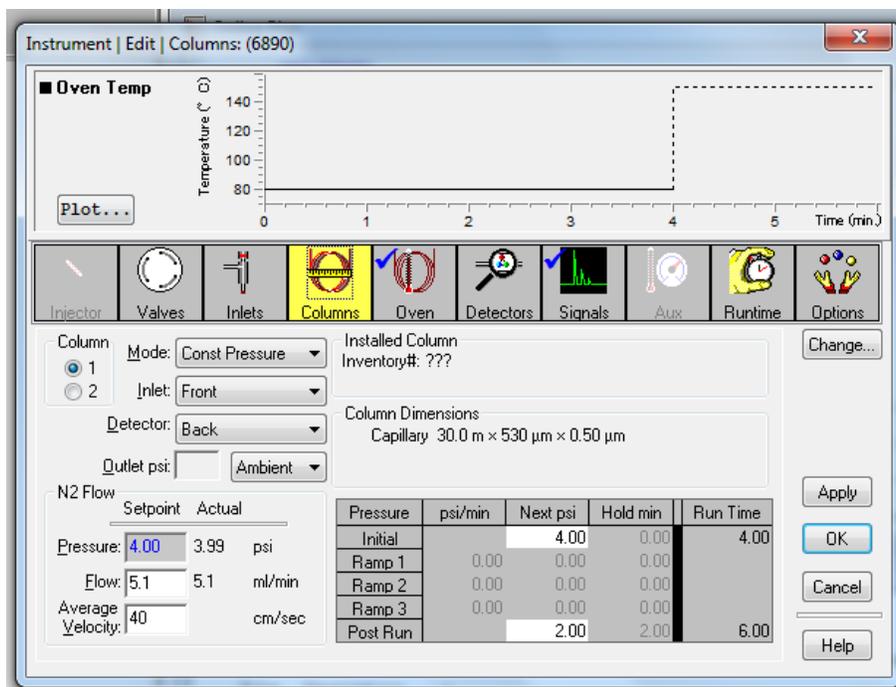


Figura 49. Parámetros establecidos para la columna cromatográfica (Column 1).

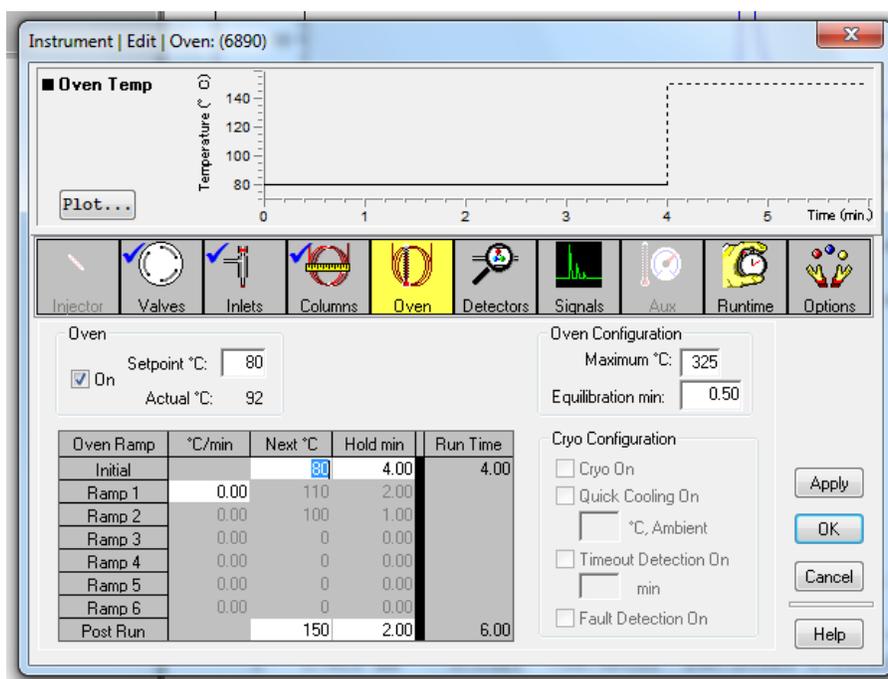


Figura 50. Parámetros establecidos para el horno (Oven).

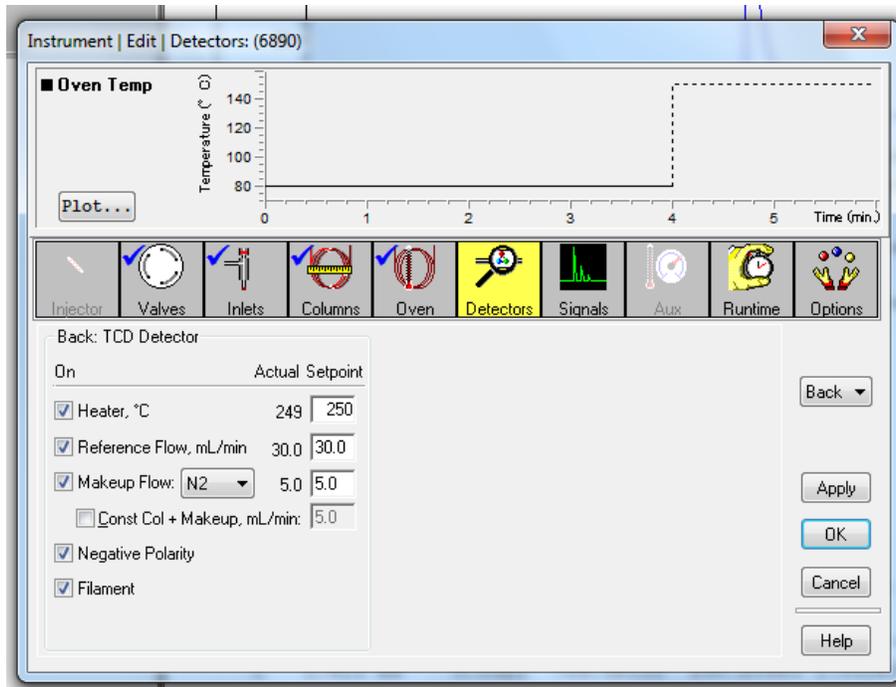


Figura 51. Parámetros establecidos para el detector (Back detector).

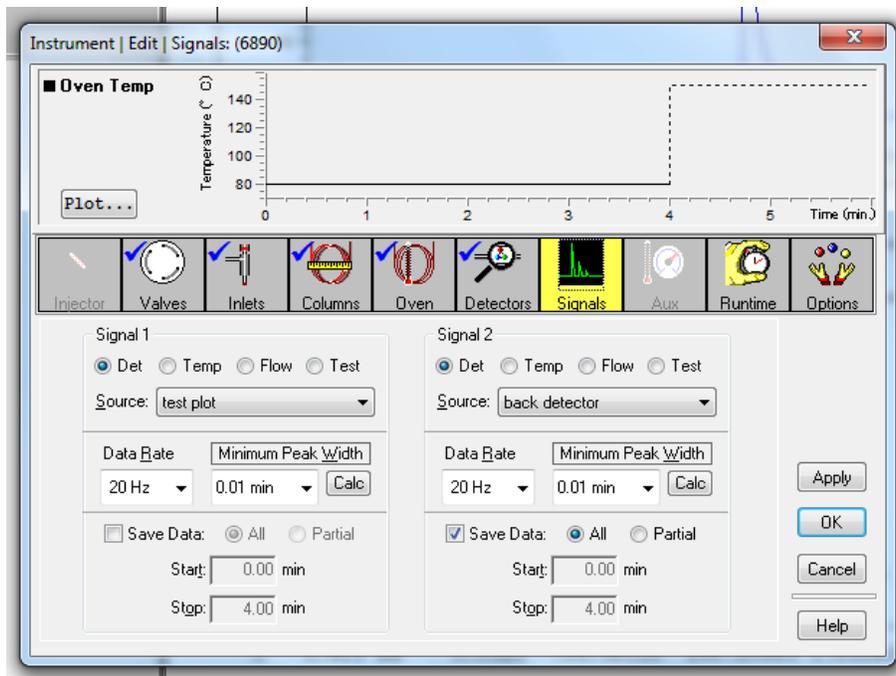


Figura 52. Parámetros establecidos para la señal de salida (Signal S2).

10.9 Cromatogramas y cálculos de conversión catalítica

Inicialmente se realiza una línea base para la alimentación de metanol hacia el reactor. Se procedió con 4 mediciones, en las cuales se mide el área bajo la curva de la señal correspondiente al metanol a una temperatura de 100 °C para asegurar que todo el metanol se encuentre en fase gas. En la Figura 53 se muestra el cromatograma obtenido para una de las mediciones de la línea base. El catalizador prueba es PdO/ γ -Al₂O₃. Antes de realizar la primera inyección, la muestra fue pre-tratada térmico a 450 °C en atmósfera de N₂ por una 1 h. En la Tabla 16 se registran cada uno de las mediciones realizadas para la obtención de la línea base.

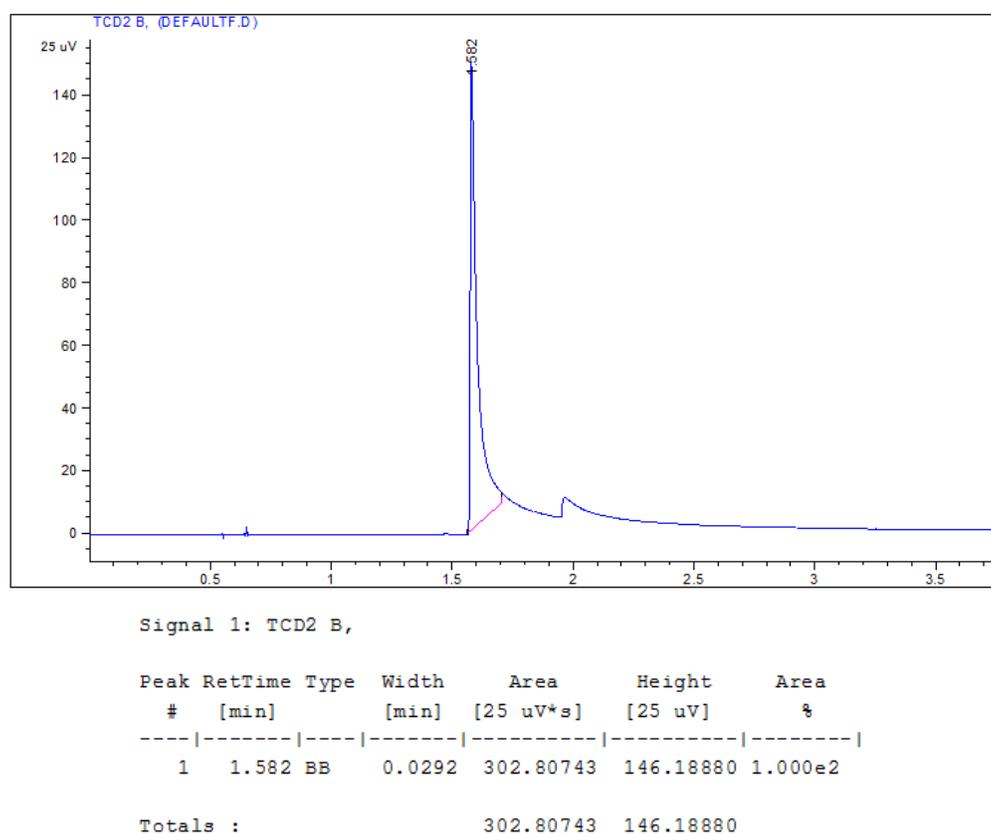


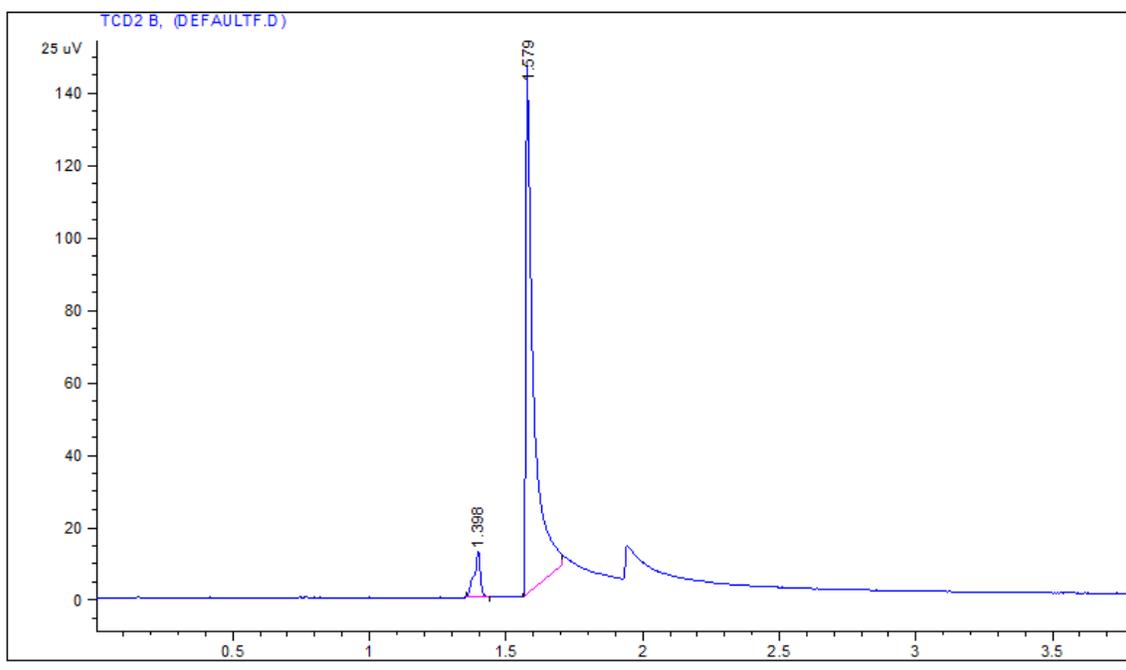
Figura 53. Cromatograma correspondiente a la línea base del catalizador tipo PdO/ γ -Al₂O₃. T= 100 °C.

Tabla 16. Construcción de la línea base para el material PdO/ γ -Al₂O₃.

T (°C)	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área promedio
100	302.80	328.62	334.59	328.20	323.55

La Figura 54 corresponde a uno de los cromatogramas obtenidos para las pruebas catalíticas del material PdO/ γ -Al₂O₃ a una temperatura de 200 °C. Como se puede observar, en dicho cromatograma se obtienen tres señales a distintos tiempos de retención. La primera señal es característica del DME con un tiempo de retención de 1.398 s. El DME es el compuesto de menor polaridad entre los productos de reacción. Posteriormente se tiene la señal del metanol a un tiempo de retención de 1.579 s, siendo este el compuesto de polaridad media de la corriente de salida y finalmente se tiene la señal de agua a un tiempo de retención de 1.908 s por tratarse del compuesto más polar de la corriente de salida del reactor. Cabe mencionar que la fase fija (correspondiente al recubrimiento interno de la columna cromatográfica) es el compuesto polar, y por lo tanto entre más polaridad posea el compuesto a identificar, mayor será su afinidad con dicho recubrimiento y su tiempo de retención en el interior de la columna será mayor.

Con el objetivo de tener resultados representativos en las mediciones, se tomaron dos medidas por cada una de las temperaturas evaluadas y se calculó un valor promedio entre ellas cuando eran cercanos los valores, cuando no fue así se tomó una tercera medición, no hubo necesidad de una cuarta medición. La Figura 55 muestra una segunda medición del material tipo PdO/ γ -Al₂O₃ a la temperatura de 200 °C.



Signal 1: TCD2 B,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [25 uV*s]	Height [25 uV]	Area %
1	1.398	BB	0.0226	20.04210	12.58034	6.50014
2	1.579	BB	0.0275	288.29129	143.25543	93.49986
Totals :				308.33339	155.83577	

Figura 54. Cromatograma correspondiente a la prueba catalítica ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) del catalizador tipo $\text{PdO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Prueba 1.

Tabla 17. Resultados de los cromatogramas obtenidos para las pruebas catalíticas del material tipo PdO/ γ -Al₂O₃ a la temperatura de 200 °C.

Compuesto	Tiempo de retención	Área 1	Área 2	Área promedio
DME	1.398	20.04	19.51	19.77
Metanol	1.579	288.29	294.45	291.37
Agua	–	–	–	–

La Ecuación 21 representa el cálculo de la conversión respecto al área del cromatograma correspondiente al metanol a la entrada ($A_{CH_3OH,ent}$) y a la salida ($A_{CH_3OH,sal}$) del reactor.

$$X = \frac{A_{CH_3OH,in} - A_{CH_3OH,out}}{A_{CH_3OH,in}} \quad (21)$$

Para el caso de las mediciones realizadas a las 200 °C se tiene que la conversión es igual a:

$$X = \frac{323.55881 - 291.37282}{323.55881} = 0.09947 \quad (22)$$

La ecuación 23 representa el cálculo de la selectividad respecto al área del cromatograma correspondiente a los productos de la reacción de deshidratación ($A_{p,DME}$ y A_{p,H_2O}) respecto a todos los compuestos en la corriente de salida del reactor ($\sum A_{p,i}$).

$$S = \frac{A_{p,DME} + A_{p,H_2O}}{\sum A_{p,i}} \quad (23)$$

Para el caso de las mediciones realizadas a las 200 °C se tiene que la selectividad es igual a:

$$S = \frac{19.77866}{19.77866} = 1 \quad (24)$$

En la Tabla 18 se registran cada uno de las mediciones realizadas para la obtención del comportamiento catalítico del material tipo PdO/ γ -Al₂O₃ a las diferentes temperaturas evaluadas.

Tabla 18. Mediciones y cálculo de conversión y selectividad para el material tipo PdO/ γ -Al₂O₃ en todas las temperaturas evaluadas durante la reacción.

T ^a (°C)	Compuesto	Área 1	Área 2	Área promedio	χ^b	S ^c
200	DME	20.04	19.51	19.77	0.09	1
	Metanol	288.29	294.45	291.37		
	Agua	–	–	–		
225	DME	52.56	52.00	52.28	0.30	1
	Metanol	221.10	229.86	225.48		
	Agua	84.73	84.34	84.54		
250	DME	108.51	108.26	108.38	0.57	1
	Metanol	137.14	137.21	137.17		
	Agua	179.68	185.89	182.78		
275	DME	182.19	185.93	184.06	0.78	1
	Metanol	69.45	72.24	70.84		
	Agua	270.38	280.67	275.53		
300	DME	260.30	272.79	266.54	0.88	1
	Metanol	36.35	37.79	37.07		
	Agua	279.23	298.90	289.06		
325	DME	373.43	369.65	371.54	0.92	1
	Metanol	24.56	23.59	24.07		
	Agua	261.85	271.39	266.62		

a. Temperatura b. Conversión c. Selectividad

10.10 Evaluación catalítica de los catalizadores γ -Al₂O₃, CuO/ γ -Al₂O₃, Mn₂O₃/ γ -Al₂O₃ y CuO-Mn₂O₃/ γ -Al₂O₃ en la reacción de deshidratación de metanol.

La síntesis de los catalizadores se realizó por un método simple de impregnación, el cual consiste en los siguientes tres pasos 1) Impregnación del agente activo sobre el soporte, 2) El secado y 3) la calcinación (ver Figura 56). Para la síntesis del catalizador se utilizó como soporte alúmina comercial (Al₂O₃) suministrada por Aldrich con un tamaño de grano de 58 Å. Utilizamos nitrato de manganeso Mn(NO₃)₂ y nitrato de cobre hidratado Cu(NO₃)₂·2.5H₂O como sales precursoras. Antes de la impregnación, 0.48 g de nitrato de manganeso fueron agregados a 50 mL de agua desionizada (0.054 M) y 0.54 g de nitrato de cobre fueron agregados en 50 mL de agua desionizada (0.047 M), respectivamente. Ambas soluciones fueron agitadas por 4 horas a 25 °C hasta completar la disolución. Posteriormente, se preparó una tercera solución con las mismas cantidades de sales de Mn y Cu, como catalizador bimetálico. Después de la agitación, se agregaron 5 g de alúmina a las tres soluciones y se dejaron en agitación por 12 horas a 80 °C. Después, se retiró el agua presente en las muestras a una temperatura de 110 °C. Finalmente, se activaron los catalizadores a 600 °C por 6 h y se almacenaron en porta muestras.

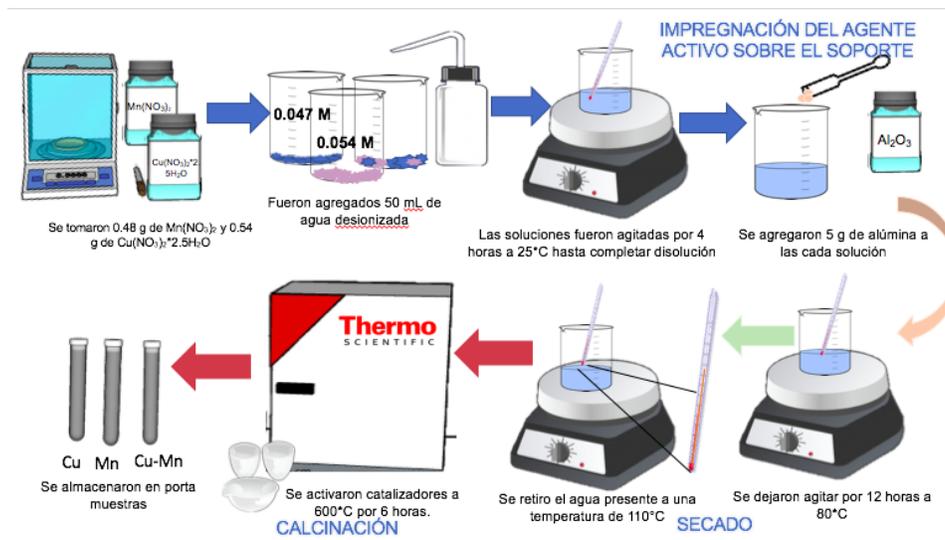


Figura 56. Síntesis de los catalizadores por el método de impregnación.

En la Figura 57 se puede observar la actividad catalítica de los catalizadores $\gamma-Al_2O_3$, $CuO/\gamma-Al_2O_3$, $Mn_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ y $CuO-Mn_2O_3/\gamma-Al_2O_3$.

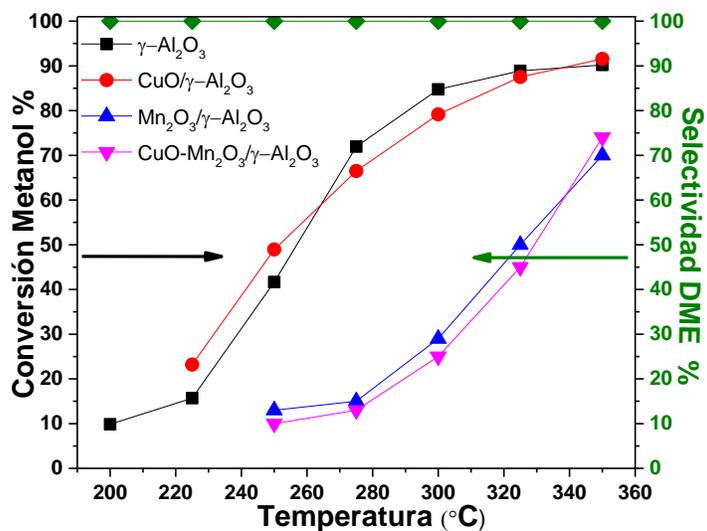


Figura 57. Perfiles de temperatura contra conversión y selectividad para la reacción de deshidratación de metanol a 200, 225, 250, 275, 300, 325 y 350 °C para los siguientes catalizadores; a) $\gamma-Al_2O_3$, b) $CuO/\gamma-Al_2O_3$, c) $Mn_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ y d) $CuO-Mn_2O_3/\gamma-Al_2O_3$.

11.PRODUCTOS GENERADOS

Congresos

11.1XIV Congreso Interamericano de Microscopía CIASEM

Structural and morphological study of CuO nanoparticles supported in Al₂O₃ with catalytic application.

Modalidad: Poster

Fecha: Septiembre del 2017



11.2 XV Congreso Mexicano de Catálisis

Síntesis y caracterización de Fe_2O_3-CuO/Al_2O_3 en la reacción de deshidratación de metanol.

Modalidad: Poster

Fecha: Octubre del 2017

The certificate is presented on a yellow and orange background with a cityscape illustration at the bottom. It features the logos of UANL (Universidad Autónoma de Nuevo León) and the Academia de Catálisis, A.C. The text is centered and reads:

ACADEMIA DE CATÁLISIS, A.C.
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

OTORGAN EL PRESENTE

RECONOCIMIENTO

A

M. A. Armenta, R. Valdez, R. Silva, L. Cota, A. Olivas

POR SU DESTACADA PARTICIPACIÓN COMO PONENTES DEL CARTEL:

“Síntesis y caracterización de Fe_2O_3+CuO/Al_2O_3 en la reacción de deshidratación de metanol”

DENTRO DEL

XV CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS
VI CONGRESO INTERNACIONAL

Desarrollo Sustentable Impulsado por la Catálisis
LLEVADO A CABO EN LA CIUDAD DE MONTERREY, N.L., DEL 1 AL 6 DE OCTUBRE DE 2017

Alere Flammam Veritatis
Octubre, 2017

Two signatures are present at the bottom, with the following text:

PRESIDENTE DEL COMITÉ CIENTÍFICO
Dr. José Antonio de los Reyes

PRESIDENTA DE LA ACADEMIA DE CATÁLISIS, A.C.
Dra. Julia Aguilar Pliego

Logos for 'Visión 2020 UANL' and the 'Academia de Catálisis' owl logo are also visible.

11.3 Simposio anual de estudiantes asociados al IIM

Modalidad: Poster

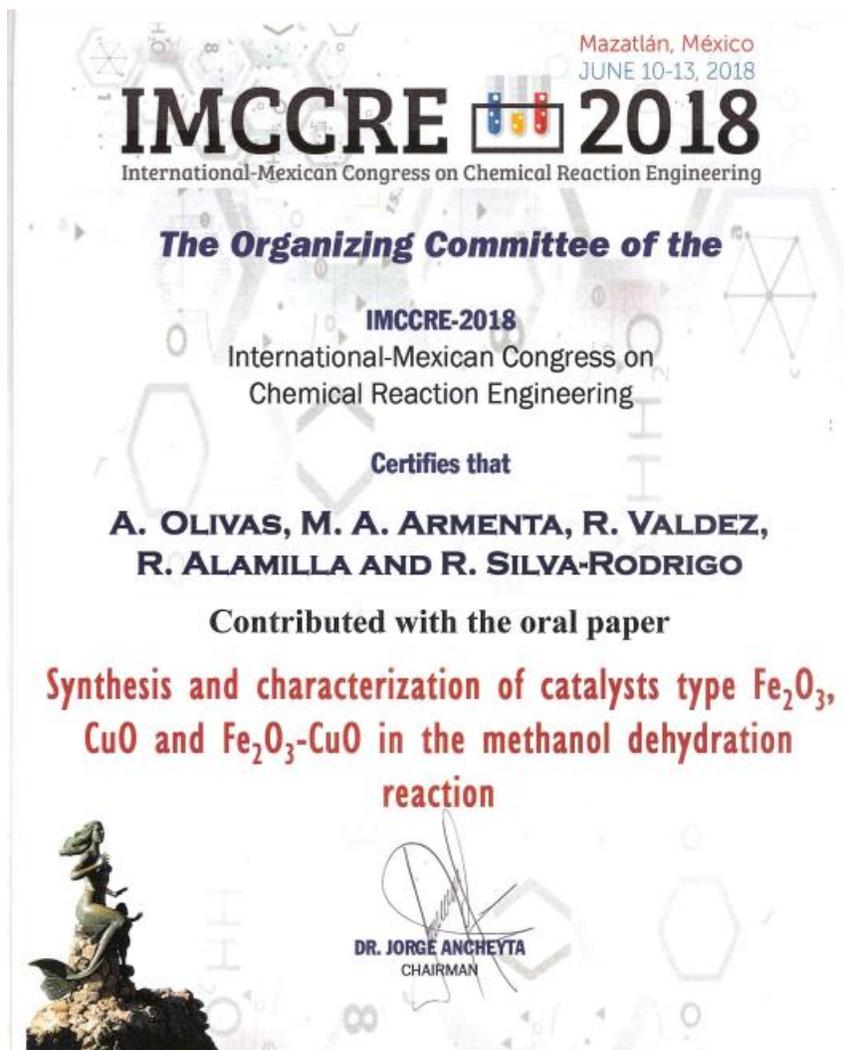
Fecha: abril del 2018



11.4 International-Mexico Congress on Chemical Reaction Engineering

Modalidad: Presentación oral

Fecha: junio del 2018



ARTICLE IN PRESS

INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY XXX (2018) 1–10

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/hydro

Highly selective CuO/ γ -Al₂O₃ catalyst promoted with hematite for efficient methanol dehydration to dimethyl ether

M.A. Armenta ^a, R. Valdez ^b, J.M. Quintana ^c, R. Silva-Rodrigo ^d, L. Cota ^e,
A. Olivas ^{e,*}

^a PCEM, Centro de Nanociencias y Nanotecnología–UNAM, Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, CP. 22800, Ensenada, BC, Mexico

^b Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica–Tijuana, CP. 22444, Tijuana, BC, Mexico

^c Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, UABC, Calzada Universidad, 14418, Parque Industrial Internacional Tijuana, 22390, Tijuana, BC, Mexico

^d Instituto Tecnológico de Cd. Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Juventino Rosas y Jesús Urueta S/N, Col. Los Mangos, 89440, Cd. Madero, Tam., Mexico

^e Centro de Nanociencias y Nanotecnología–UNAM, Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, CP. 22800, Ensenada, BC, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 December 2017

Received in revised form

6 February 2018

Accepted 9 February 2018

Available online xxx

Keywords:

CuO-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ catalyst

Dimethyl ether production

Methanol dehydration

Hematite

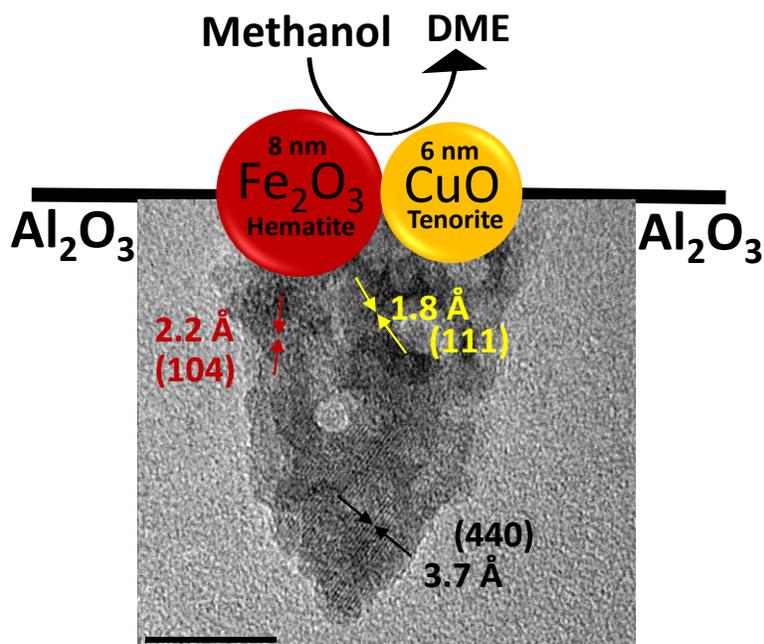
Tenorite

ABSTRACT

A recent alternative for replacing traditional hydrocarbons like gasoline, diesel, and natural gas, is the use of dimethyl ether (DME), which is more environmentally friendly. One of the ongoing challenges is to catalyze methanol dehydration for selectively producing the DME ($2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$). It is established that the CuO catalyst over alumina performs the methanol dehydration, but the formation of by-products is the main drawback. For these reasons, we synthesized a CuO/ γ -Al₂O₃ catalyst promoted with hematite aiming to enhance the activity toward DME at atmospheric conditions. The resulting bimetallic catalyst (CuO-Fe₂O₃/Al₂O₃) performed a 70% conversion at 290 °C, which is similar to other catalysts recently reported in the literature but done in harsh conditions. In addition, this bimetallic catalyst exhibited a 100% in selectivity toward the DME production. XPS spectra of the fresh and used catalyst suggested that the chemical oxidation states of Cu and Fe remain without change. After regenerating the catalyst at 600 °C for 2 h in air, it performed at a similar catalytic conversion, confirming the reusability of the as-synthesized material and reducing the environmental impact.

© 2018 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Resumen grafico



Introduction

Great efforts in technological research are focused on developing new catalysts with bifunctional properties, for example, catalysts capable of generating the desired reaction products

while maintaining their activity for long-term [1]. Bimetallic catalysts are subject to study because they have improved physical and chemical properties compared to their one-component counterparts [2–7]. For example, in heterogeneous catalysis some chemical reactions require bifunctional catalysts which focus on having active sites on the metal and

* Corresponding author.

E-mail address: aolivas@cnyun.unam.com (A. Olivas).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.051>

0360-3199/© 2018 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

12. ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN

Lugar: Centro de Investigación en petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Ciudad Madero Tamaulipas

Fecha: 28 de noviembre al 16 de diciembre del 2016.

SEP
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

Cd. Madero, Tamps. a 29 de Septiembre de 2016

OFICIO NO. : A.746/16
AREA- DIRECCIÓN
ASUNTO: INVITACIÓN

C. M.C. MIGUEL ÁNGEL ARMENTA GUTIÉRREZ
ESTUDIANTE DE DOCTORADO EN CIENCIAS
E INGENIERÍA DE MATERIALES
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
P R E S E N T E

Por este conducto le hago llegar una atenta invitación para realizar una estancia de investigación en el Centro de Investigación en Petroquímica, del Campus II de esta institución, enfocada a llevar a cabo la actividad de "Caracterización química de muestras de catalizadores" como parte de su proyecto de tesis doctoral, que coordinará la Dra. Rebera Silva Rodrigo. La Estancia abarcará del día 28 de Noviembre al 16 de Diciembre del presente año, durante esta podrá acceder a nuestros laboratorios, bases de datos, infraestructura técnica y académica, pero sin recibir ninguna compensación monetaria.

Sin otro particular, y agradeciendo la atención que se sirva dar a la presente, quedo de Usted.

ATENTAMENTE
"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®


DRA. ANA MARÍA MENDOZA MARTÍNEZ SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIRECCIÓN

CCD- Dirección
Sub. Académica
Archivo
Minuta

ANMM/AMSH/2016/16


Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89400 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 49 30 e-mail: itcmplcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx



Estancias de investigación

Lugar: Centro de Investigación en petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Ciudad Madero Tamaulipas

Fecha: del 13-24 de noviembre del 2017



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

Cd. Madero, Tams., Viernes 24 de Noviembre de 2017
Asunto: Conclusión Estancia

**A QUIEN CORRESPONDA
PRESENTE**

Por medio de la presente certifico que el estudiante del Doctorado en Ciencias en Ingeniería de Materiales del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, M.C. Miguel Ángel Armenta Gutiérrez concluyó su estancia de investigación del 13 al 24 de noviembre de 2017, en el Centro de Investigación en Petroquímica (Campus III) del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Durante esta estancia, evaluó sus materiales en actividad catalítica en reacciones de deshidratación.

Agradeciendo la atención a la presente, reciba un saludo cordial.

Atentamente

Dra. Rebeca Silva Rodrigo
Responsable de Estancia de Investigación
Tel 833 3574820 Ex. 3111
Email: rebeca.silva.rodrigo@itcm.edu.mx



Ave. 1° de Mayo y San Juan I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20, e-mail: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx

