



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Síntesis y caracterización de membranas hidrofílicas para su posterior utilización en el proceso de obtención de DME.

Autor:
Imanol Luque Fernández
Directora:
Ainara Ateka Bilbao
Javier Ereña Loizaga

© 2023, Imanol Luque Fernández

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.	1
1.1. HISTORIA Y PROBLEMÁTICA DEL CALENTAMIENTO GLOBAL.....	1
1.2. DESARROLLO DE NUEVOS MÉTODOS Y TECNOLOGÍAS PARA PALIAR LA EMISION DE GASES DE EFECTO INVERNADERO.	3
1.3. DIMETIL ÉTER (DME).	4
1.3.1. Empleo y producción histórica del dimetil éter.....	6
1.3.2. Reacciones para la producción de dimetil éter.	7
1.4. MEMBRANAS.	9
1.4.1. Reactores de membrana.	10
1.4.2. Tipos de membranas.....	12
1.4.3. Condiciones de operación y limitación de las membranas zeolíticas.	15
2. OBJETIVOS.....	18
3. EXPERIMENTAL.....	19
3.1. SÍNTESIS DE LA MEMBRANA.	19
3.1.1. Sodalita (SOD).	19
3.1.2. Mordenita (MOR).	20
3.2. CRISTALIZACIÓN DE LA MEMBRANA EN EL SOPORTE.	22
3.2.1. Test de fugas.	24
3.3. CATALIZADOR.....	25
3.3.1. Elección del catalizador.....	25
3.3.2. Preparación del catalizador.....	25
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	28
3.4.1. Propiedades físicas.	28
3.4.2. Propiedades morfológicas.	29
3.4.3. Propiedades estructurales.	29
4. RESULTADOS.....	30
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.	30
4.1.1. Propiedades físicas.	30

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS.....	31
4.2.1. Propiedades físicas.	32
4.2.2. Propiedades morfológicas.	35
4.2.3. Propiedades estructurales.	38
4.3. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS CON LA BIBLIOGRAFÍA.....	40
4.3.1. Comparación de la SOD sintetizada.....	40
4.3.2. Comparación de la MOR sintetizada.	42
5. RESUMEN.....	43
6. CONCLUSIONES.	44
7. NOMENCLATURA.....	45
8. BIBLIOGRAFÍA.....	47

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. HISTORIA Y PROBLEMÁTICA DEL CALENTAMIENTO GLOBAL.

La mejora de calidad de vida experimentada por la sociedad en los últimos años, debido en gran parte a los avances obtenidos en un amplio rango de ámbitos (tecnología, ciencia, salud, etc.), ha resultado en un mayor consumo de combustibles fósiles. Esto es debido a su empleo como fuente de energía de bajo coste y la alta manejabilidad.

El consumo y empleo de los combustibles fósiles provocan una serie de efectos perjudiciales ampliamente conocidos hoy en día, entre los cuales destaca el denominado calentamiento global, que debido a su importancia y a la gran repercusión mediática que ha tenido en los últimos años, se ha convertido en una fuente de preocupación en la sociedad.

Se denominan combustible fósiles al grupo de compuestos formados por la descomposición anaeróbica de los restos de organismos que se depositaron en cuencas sedimentarias (terrestres o marinas), en gran cantidad y en condiciones anóxicas. El paso del tiempo sepultó los yacimientos bajo capas pesadas de sedimentos, provocando un aumento notable en las condiciones de presión y temperatura del propio lugar. El grupo de productos obtenidos tras la transformación (petróleo, gas, gas licuado y carbón) actualmente se conocen como combustibles fósiles, siendo su principal característica la no renovabilidad (Berner, 2003).

El empleo de los combustibles fósiles como fuente de energía, presenta una serie de ventajas frente a fuentes de energías alternativas. Su uso permite una obtención de energía muy concentrada, siendo este junto a su fácil manejo y bajo precio el motivo principal de su uso en la revolución industrial, la cual ha conllevado a la utilización cotidiana de los mismos. Debido a estas características, a principios del siglo XIX, el consumo de combustibles fósiles como fuente de energía reemplazó prácticamente en su totalidad a la energía de origen humana, animal o vegetal.

Esto mismo se puede observar en la Figura 1, la cual muestra la evolución de la participación relativa de los combustibles fósiles en la producción de energía. En esta se evidencia el reemplazo total de la biomasa (energía procedente de humanos, animales y vegetales principalmente) por fuentes de energía no renovables desde principios del siglo XIX hasta principios del siglo XXI. En este cambio de tendencia toma una importante representación el carbón, que a principios del siglo XX llegó a representar más del 50% de la producción energética global. Este sería posteriormente sustituido por el petróleo, el cual alcanza su máximo en la década de 1970, y cuyo dominio sigue predominando hoy en día. Cabe mencionar el gas, cuyo empleo sigue siendo esencial hoy en día, y la energía nuclear, que a pesar de no ser una fuente renovable de energía se considera limpia, dada la no producción de gases de efecto invernadero (GEI) conocidos como causantes del cambio climático.

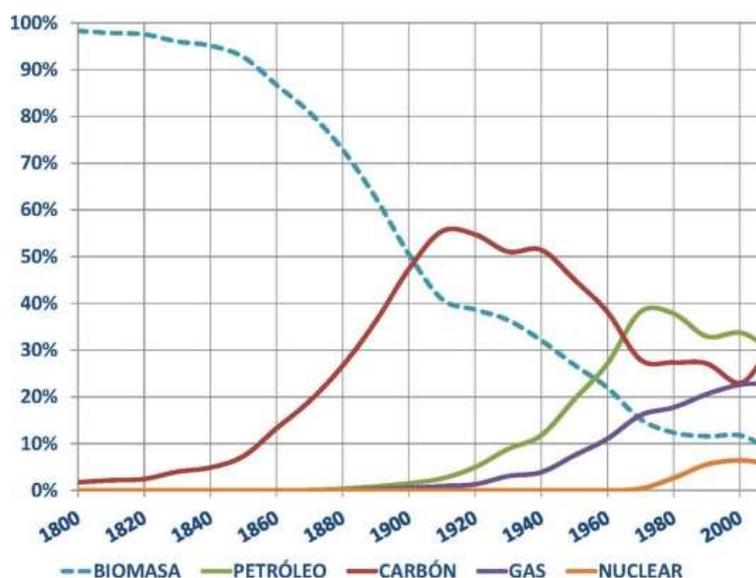


Figura 1.-Evolución del empleo de los combustibles fósiles en la producción de energía (Energy Transitions: History, Requirements, Prospects).

Es ampliamente conocido que la combustión de los combustibles fósiles produce una serie de gases (CO , CO_2 , HC y en ocasiones NO_x) considerados como responsables del calentamiento global. Como predijo S. Arrhenius en un artículo publicado en 1896, los cambios de niveles de dióxido de carbono en la atmósfera alteran sustancialmente la temperatura de la superficie a través del efecto invernadero. Aun así, históricamente el compuesto principalmente conocido por ser el causante de esta problemática es el CO_2 (Albrecht y cols., 1996).

Se denomina calentamiento global al incremento a largo plazo de la temperatura media del planeta causado por el aumento del efecto invernadero, que es a su misma vez debido mayoritariamente a las intensas actividades humanas (por lo que se considera de origen antropológico). Siendo la influencia humana el motivo de mayor emisión de gases de efecto invernadero (previamente mencionados) durante los últimos siglos. El calentamiento global y sus consecuencias a corto y largo plazo se han convertido en un tema ampliamente discutido en sociedad.

La Figura 2 muestra el aumento de la temperatura media global del planeta respecto a la temperatura media del siglo XX en relación con el contenido atmosférico de CO_2 . En las últimas siete décadas el contenido en CO_2 ha aumentado en un ritmo cinco veces superior al históricamente observado. Este hecho es acompañado por la tendencia al alza de la temperatura en los últimos siglos, que no solo conlleva un aumento del nivel del mar, sino también una larga serie de consecuencias entre las cuales destacan el aumento de lluvias torrenciales, sequías más duraderas y climas más extremos.

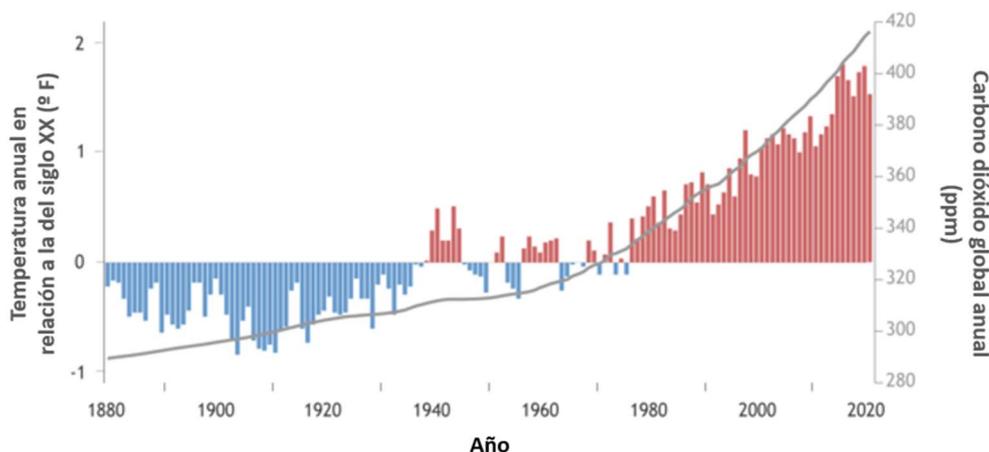


Figura 2.-Relación de diferencia de temperatura a la media del siglo XX. y cantidad de CO₂ atmosférico (Cheng y cols., 2017).

Son estas consecuencias negativas las que impulsan la necesidad de reemplazar los combustibles fósiles por fuentes alternativas de energía. Se incluyen, tanto métodos de aprovechamiento de gases de efecto invernadero, como la sustitución del petróleo y derivados por nuevas fuentes de energía.

1.2. DESARROLLO DE NUEVOS MÉTODOS Y TECNOLOGÍAS PARA PALIAR LA EMISION DE GASES DE EFECTO INVERNADERO.

El desarrollo de nuevas metodologías pasa tanto por la disminución del empleo del petróleo y sus derivados como por la síntesis de procesos que inviertan el calentamiento global. De esta forma, hoy en día es inevitable recapacitar sobre la problemática del calentamiento global sin llegar al término de energías renovables.

Se consideran energías renovables aquellas fuentes que se obtienen a partir tanto de recursos naturales inagotables (como podría ser la energía solar), como de fuentes que se regeneran de forma constante en un periodo de tiempo humano (como la biomasa).

A diferencia de los combustibles fósiles, estas fuentes no liberan gases de efecto invernadero (excepto la biomasa) y apenas causan contaminación ambiental durante su generación. Es más, debido al rápido avance en términos de eficiencia y rentabilidad, muchos países están adoptando políticas y regulaciones favorables, incentivando así la inversión, la investigación y el desarrollo en este campo. Es así como se han consagrado como papel fundamental en la lucha contra el cambio climático a la par que contribuyen a la transición hacia un sistema energético más limpio, sostenible y respetuoso con el medio ambiente (Yoro y Daramola, 2020).

El empleo de nuevos métodos y tecnologías para paliar las emisiones de los gases de efecto invernadero (CO₂ principalmente) cobra relevancia en varios sectores como se muestra en la Figura 3, la cual indica el porcentaje de emisiones de dióxido de carbono de los principales sectores e industrias. Se observa claramente que la generación de energía, el transporte y la industria son los sectores que más CO₂ producen, evidenciando así donde centrar principalmente el desarrollo de nuevas estrategias y tecnologías.

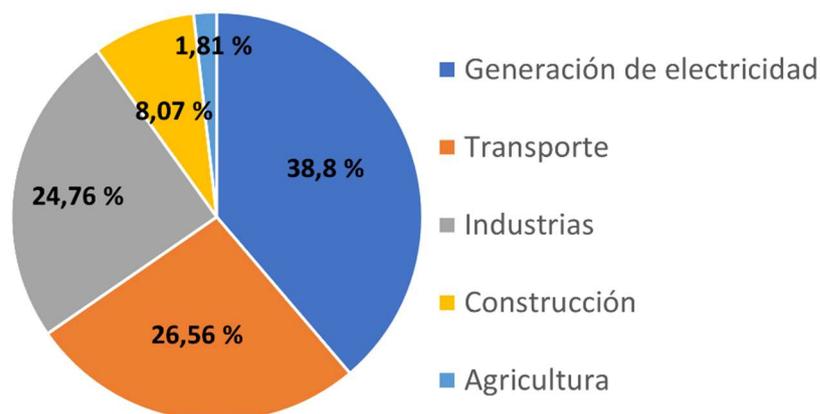


Figura 3.- Emisiones globales de CO₂ por sectores en 2019 (Yoro y Daramola, 2020).

Otro de los vectores de ataque hacia esta problemática pasa por el incremento de la eficiencia energética en los sectores donde más emisiones de gases se producen. La mejora de eficiencia es llevada a cabo desde varias perspectivas, incluyendo la implementación de tecnologías, el empleo de equipos de bajo consumo y la optimización de procesos industriales.

Cabe destacar que la eficiencia energética abarca diferentes áreas, desde la industria y el transporte, hasta los hogares particulares. De esta manera se busca disminuir el consumo de energía necesaria para llevar a cabo una actividad sin comprometer el confort o calidad de esta. Los beneficios son sustanciales y promueven significativamente la reducción de nuestro impacto medioambiental.

El siguiente método por comentar es el aprovechamiento de gases de efecto invernadero. El desarrollo e investigación en este campo se ha convertido en esencial debido a que, en lugar de simplemente reducir las emisiones, su objetivo es capturarlos y utilizarlos de forma beneficiosa con el fin de producir productos de valor añadido (económico y medioambiental). Esta alternativa ha ganado importancia en los últimos tiempos, tanto en el sector público como en el privado (la industria), ya que, no solo ayuda a reducir emisiones (y así mitigar el cambio climático), sino que también genera beneficios económicos mediante el aprovechamiento de los GEI. Un claro ejemplo es la captura y almacenamiento de CO₂ para su posterior empleo como materia prima en la producción de combustibles sintéticos o materiales de construcción (Yoro y Daramola, 2020).

Al hilo de lo mencionado, este trabajo se orienta hacia la mejora del proceso de obtención de una de las alternativas conocidas para el aprovechamiento de CO₂. Este proceso se basa en la obtención de un producto de mayor interés y valor añadido como es el dimetil éter (DME) a partir de CO₂ (Ateka y cols., 2022).

1.3. DIMETIL ÉTER (DME).

El éter dimetílico, también conocido como dimetil éter o metoximetano, es un compuesto químico formado por la unión de dos grupos metilo por medio de un átomo de oxígeno marcado en rojo en la Figura 4.

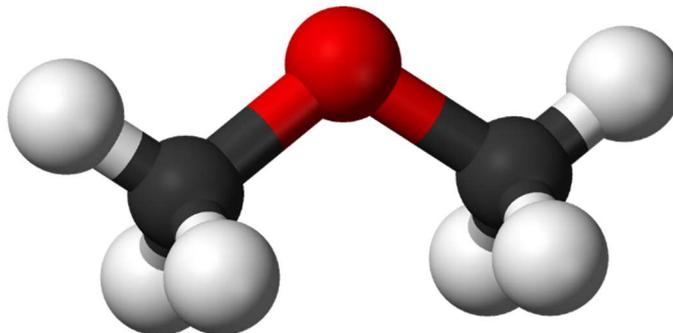


Figura 4.-Estructura tridimensional del DME (Müller y Hübsch, 2000).

Es un gas incoloro, con fuerte olor e insoluble en agua. Es comúnmente producido a partir de gas natural, carbón o biomasa (siendo las primeras dos fuentes no renovables) y es principalmente empleado en la producción tanto de aerosoles como de combustibles. Adicionalmente, se emplea como refrigerante.

El dimetil éter se encuentra en fase gaseosa en condiciones estándar, teniendo mayor densidad que el aire, pero menor que el agua líquida. Para su almacenamiento puede utilizarse la infraestructura disponible para el almacenamiento de GLP (Gases licuados del petróleo), aunque es necesario un estudio exhaustivo de los materiales debido a la tendencia de este compuesto a generar corrosión en la mayoría de los elastómeros (Cordero-Lanzac, 2020).

El dimetil éter es también una de las alternativas más prometedoras a los combustibles fósiles debido a su baja toxicidad, bajo impacto ambiental y su potencial como combustible limpio. Es considerado como una opción atractiva para sustituir a los combustibles tradicionales en los principales sectores, entre los cuales se encuentran el sector de automoción, industrial y doméstico.

Entre las propiedades del dimetil éter (Tabla 1) que lo convierten en una alternativa interesante para su uso como combustible se encuentran su alto contenido energético, su índice de cetano adecuado (parecido al del diésel) y su capacidad para ser empleado en motores de combustión interna sin para ello conllevar modificaciones en el propio motor.

Una de las ventajas del empleo de DME como es la no necesidad de procesos de desulfuración, porque a diferencia de la gasolina y el diésel, este no contiene azufre. También destacan una menor densidad y contenido de carbono sobre los combustibles al uso, pudiendo requerir algún tipo de proceso de preparación del combustible previo a su uso. Y, aunque es cierto que el poder calorífico del DME es menor que el de los combustibles habituales, su empleo significaría una reducción en la emisión de GEI responsables del calentamiento global.

Tabla 1.- Comparación de las propiedades fisicoquímicas del DME y los combustibles comunes (Semelsberger y cols., 2006).

	Metanol	DME	Gasolina	Diesel
Formula química	CH ₃ OH	CH ₃ OCH ₃	C ₇ H ₁₆	C ₁₄ H ₃₀
Peso molecular (g cm ⁻³)	32.04	46.07	100.2	198.4
Densidad (g cm ⁻³)	0.792	0.661	0.737	0.856
Punto de ebullición (°C)	64	-24.9	38-204	125-400
LHV (kJ cm ⁻¹)	15.82	18.92	32.05	35.66
LHV (kJ g ⁻¹)	19.99	28.62	43.47	41.66
Exergía (MJ L ⁻¹)	17.8	20.63	32.84	33.32
Exergía (MJ kg ⁻¹)	22.36	30.75	47.46	46.94
Contenido de Carbono (% peso)	37.5	52.2	85.5	87
Contenido de azufre (ppm)	0	0	~200	~250

El dimetil éter no solo presenta ventajas en términos de manejo y almacenamiento (debido a su baja presión de vapor y mayor estabilidad química), sino que también tiene una combustión limpia en comparación con los combustibles fósiles convencionales, reduciendo así las emisiones de gases contaminantes como óxidos de azufre y partículas finas (Fleisch y cols., 2012).

1.3.1. Empleo y producción histórica del dimetil éter.

Históricamente, su empleo como propelente en aerosoles para sustituir a CFCs (clorofluorocarburos), ha ocupado la mayor parte del mercado del dimetil éter. Sin embargo, el desarrollo e investigación en varios ámbitos ha convertido el dimetil éter en foco de atención de muchos procesos.

Primeramente, se encuentra su empleo para el mezclado con gases licuados del petróleo, reduciendo así el consumo de los mismos y proporcionando una combustión más limpia. Este

también ha ganado importancia para su uso como combustible principal en la generación de energía en turbinas de gas, proporcionando una opción sostenible y limpia para la producción de electricidad.

El DME también ha sido comúnmente empleado como compuesto intermediario en la producción de hidrógeno (H_2) mediante reformado con vapor, ofreciendo una ruta alternativa y más eficiente para la obtención del mismo. A su vez, el dimetil éter se puede emplear como precursor en la producción de olefinas, convirtiéndose así en una alternativa interesante y limpia a las materias primas convencionales derivadas del petróleo.

Cabe también mencionar su empleo para la sustitución de los combustibles usados para el transporte (gasolina o diésel), siendo esta la alternativa más ambiciosa y radical. Debido a las características de combustión y baja toxicidad previamente mencionadas, se ha investigado profundamente la opción de reemplazar los combustibles fósiles actualmente empleados por el dimetil éter. Esto reduce la emisión de gases contaminantes y de dependencia hacia los combustibles fósiles (Vicente, 2018).

Las estimaciones actuales señalan que la capacidad global anual de producción de DME es de 10 millones de toneladas, produciéndose la mayor parte en China a través de la deshidratación del metanol previamente obtenido de los derivados del carbón. El resto de la producción se lleva a cabo principalmente en plantas situadas en el Oriente Medio, empleando gas natural, y en Suecia, mediante la transformación de la biomasa procedente del papel.

En la Figura 5 se muestra el crecimiento esperado del mercado de DME desde el año 2023 al año 2027, pronosticándose un significativo aumento en el mercado norteamericano y en el sudeste asiático.

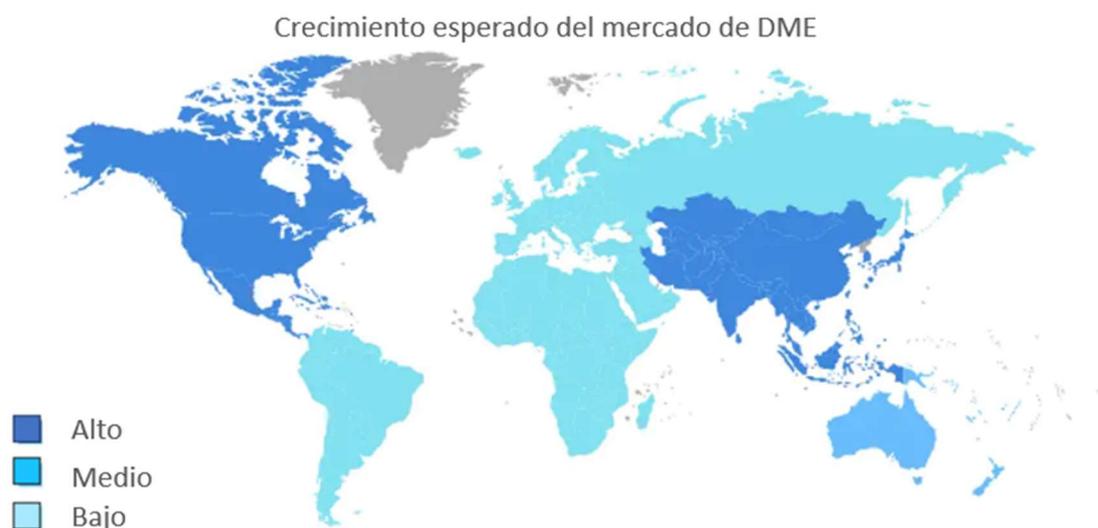


Figura 5.-Crecimiento esperado del mercado de DME en diferentes regiones, 2023-2027 (Informe de mercado de dimetil éter | Tamaño, participación, crecimiento y tendencias (2023-28), 2023).

1.3.2. Reacciones para la producción de dimetil éter.

Actualmente, el DME es comercialmente producido mediante la deshidratación del metanol usando catalizadores ácidos (principalmente zeolitas o sílice-aluminatos). Se ha demostrado

que el DME puede ser producido en un proceso de un único paso, siendo esta opción termodinámica y económicamente más viable que la producción en dos pasos (desde el gas de síntesis a metanol y de este a DME). En la Figura 6 se esquematiza la distribución de los reactores en el proceso de dos etapas (a) y de una etapa (b), junto al tipo de catalizador utilizado en cada proceso.

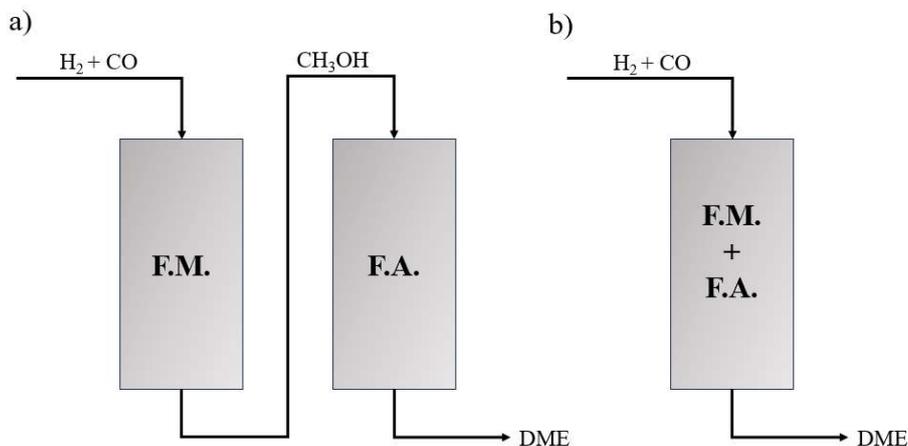
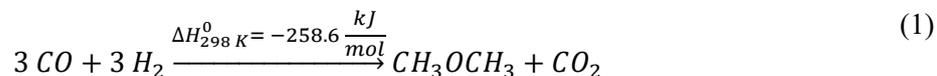
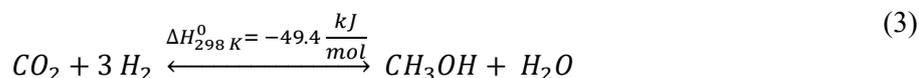
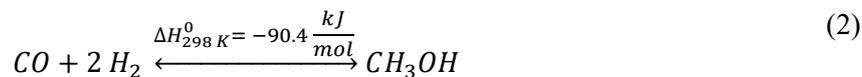


Figura 6.- Síntesis de dimetil éter en (a) dos etapas y (b) una etapa.

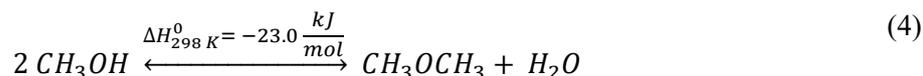
La reacción consta de dos partes principales: la formación de metanol a partir de hidrogeno y CO₂/CO, y la deshidratación del propio metanol a DME, dando la siguiente reacción global (Ateka y cols., 2018):



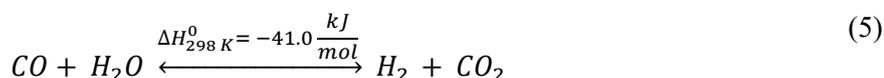
En el primer paso se promociona la síntesis del metanol mediante un catalizador metálico empleando temperaturas superiores a 200 °C (para una adecuada actividad del catalizador) y una presión elevada de 20 bar. No obstante la temperatura está limitada por el Cu del catalizador, el cual comienza su sinterización a temperaturas superiores a 325 °C.



Posteriormente procede la deshidratación del metanol a DME, favorecida en este caso por un catalizador ácido:



Es de mencionar que durante toda la reacción también se da la “Water Gas Shift reaction”:



Las reacciones (2), (3) y (5) son promovidas por catalizadores típicamente basados en Cu con ZnO, Al₂O₃, o ZrO₂ como promotores. La reacción (4) es favorecida por el empleo de catalizadores ácidos, γ -Al₂O₃ en origen, que se ha ido sustituyendo por alternativas más estables hidrotérmicamente como SAPO-11 o SAPO-18, o la zeolita HZSM-5 sometida a diversos tratamientos para controlar y modular su acidez.

La síntesis de DME en un paso, se basa en la utilización de un único catalizador bifuncional el cual permite realizar directamente la transformación de gas de síntesis a DME en un mismo reactor. El catalizador bifuncional está compuesto por una función metálica y otra ácida que permite catalizar cada una de las dos etapas de la reacción (Lu y cols., 2004).

1.4. MEMBRANAS.

Se denomina membrana a la estructura biológica o artificial, elástica o no, que generalmente separa dos medios diferentes. Es comúnmente definida como una barrera selectiva que, a la par que permite el paso de algunas sustancias (atendiendo a las propiedades de las mismas), inhibe la difusión de otras.

Las membranas comenzaron a desarrollarse a mediados del siglo XX, aunque debido a su falta de fiabilidad, operación lenta, selectividad reducida y costo extremadamente elevado no fueron realmente empleadas hasta finales de la década de 1980. A principios de este siglo, el sector que precisaba de tecnología de micro- y ultrafiltración empezó a implementarlas en sus procesos a gran escala gracias al rápido desarrollo de este ámbito (Mulder, 1991).

Las membranas son estructuras específicamente diseñadas y fabricadas para aplicaciones industriales o científicas que requieren de separación selectiva o control de flujo de reactivos y productos durante el proceso. Suelen estar compuestas de materiales sintéticos (polímeros o cerámicas) con propiedades de permeabilidad y selectividad adecuadas. Su composición y estructura varía según el uso y condiciones en las que se emplean, pudiendo hallar así una gran variedad de tipos de membranas. Su empleo abarca muchos procesos industriales, siendo los principales la industria farmacéutica y el sector de tratamiento y purificación de aguas.

Las membranas son principalmente empleadas en diferentes procesos como barrera selectiva, ya que gracias a sus propiedades específicas de permeabilidad permiten separar selectivamente moléculas o sustancias en función de diferentes propiedades como el tamaño de partícula, la carga, la polaridad e incluso la afinidad química. En la Figura 7 se describe esquemáticamente el empleo de las membranas para la separación de compuestos de una corriente.

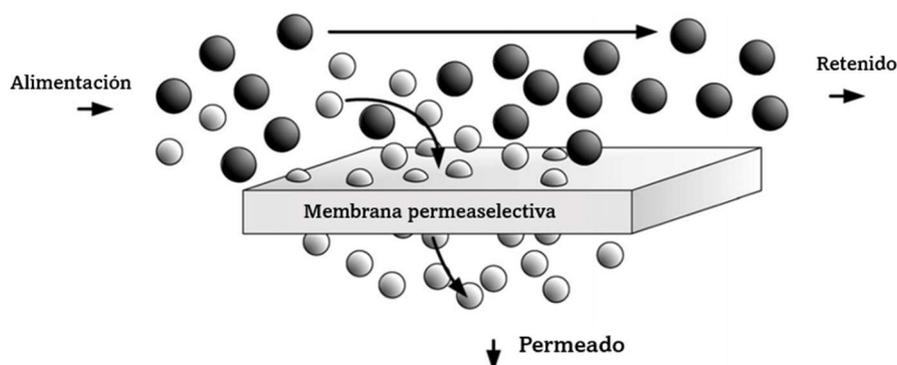


Figura 7.-Esquema del funcionamiento de separación mediante membranas (Schematic of Membrane separation).

El empleo de las membranas no solo permite la separación de compuestos, sino que también favorece los procesos de purificación y eliminación de impurezas de las sustancias deseadas. Es por esto por lo que su empleo aumenta el rendimiento (dada la recuperación de reactivos) y reduce generalmente los costes de purificación (Mulder, 1991).

1.4.1. Reactores de membrana.

Las membranas constituyen parte esencial de una de las prometedoras de la integración de procesos. Este tipo de reactores son comúnmente diseñados para la separación “in situ” de los productos formados durante la propia reacción, facilitando de esta forma la obtención de mayores rendimientos y consecuentemente, optimizando el propio proceso.

En los reactores de membrana se combinan una reacción química y un proceso de separación (de reactivos normalmente, aunque también de productos) con el objetivo principal de aumentar la conversión. Aunque generalmente el empleo de estos se centra en la previamente mencionada separación de compuestos, también es común su uso para la dosificación de reactivos o como soporte para los catalizadores (Diban y cols., 2013). La combinación de dos operaciones en un único reactor proporciona una serie de beneficios como el aumento de selectividad y la reducción de costes de diseño (Basile y Gallucci, 2011).

Los reactores de membrana son habitualmente clasificados según la posición de la membrana y la configuración del propio reactor. Generalmente el catalizador se encuentra en el interior, denominándose reactor de membrana catalítica si este se instala dentro de la propia membrana. Por lo contrario, si el catalizador (y soporte) se encuentran empaquetados y fijados en el interior se conocen como reactores de membrana de lecho fijo. De esta forma, cuando la velocidad de la corriente de entrada es suficientemente alta y el tamaño de partícula suficientemente pequeño se produce la fluidización del lecho, consiguiendo así la configuración del reactor de lecho fluidizado.

En la Figura 8 se exponen las dos configuraciones mencionadas anteriormente, dejando en evidencia las principales diferencias entre las mismas. La parte izquierda de la Figura 8 muestra la configuración de lecho fijo, la cual destaca por que el catalizador y el soporte se encuentran dentro de la propia membrana. La parte derecha de la Figura 8 representa un reactor de lecho fluidizado en el que el catalizador se encuentra fuera de la membrana, siendo esta únicamente atravesada por el compuesto deseado (también llamado permeado).

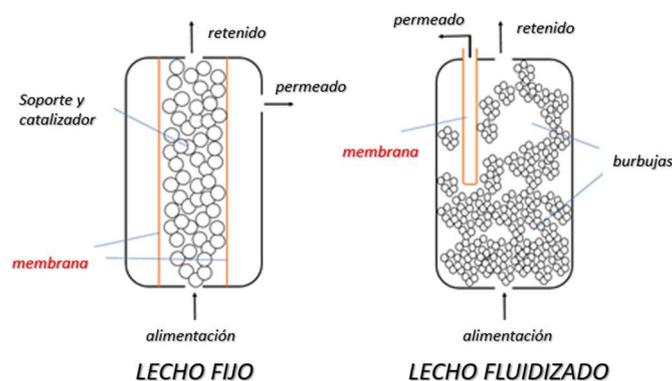


Figura 8.-Configuraciones típicas del reactor de membrana; (izq.) reactor de lecho fijo, (dcha.) reactor de lecho fluidizado.

El empleo de los reactores de membranas cobra una gran importancia en las reacciones termodinámicamente limitadas, ya que su uso posibilita la separación del compuesto deseado del lugar de reacción (ya sean reactivos o productos), obteniendo así el desplazamiento del equilibrio de la propia reacción hacia la obtención del compuesto deseado.

Este desplazamiento de equilibrio se describe en base al principio de Le Chatelier o “La ley del Equilibrio”, el cual establece que, si un sistema en equilibrio es perturbado el sistema tiende a evolucionar para obtener un nuevo estado de equilibrio, contrarrestando dicha perturbación. Así mismo, para la reacción de estudio en este caso, la reducción del volumen del agua en el medio de reacción desplazaría la reacción hacia los productos, aumentando así la eficiencia y conversión. De esta forma, el empleo de membranas se convierte en aliado para la formación de DME a partir del CO_2 , convirtiendo el estudio y análisis de estas en un factor diferencial para aumentar la productividad de dicha reacción (Liu y cols., 1996).

En la Figura 9 se representa de manera esquemática el desplazamiento de la reacción en un reactor de membrana horizontal mediante el empleo de tres técnicas distintas (empleando la membrana como barrera selectiva). En la Figura 9 (i), se consigue desplazar la reacción termodinámicamente limitada hacia los productos mediante la separación del producto “C” de la zona de reacción. Por otra parte, en la Figura 9 (ii) se muestra la separación del producto “C” intermedio, el deseado, de la zona de reacción. En la Figura 9 (iii) se emplea la membrana para dosificar la cantidad de reactivos añadida y así obtener un mayor control sobre el producto a obtener (Basile y Gallucci, 2011).

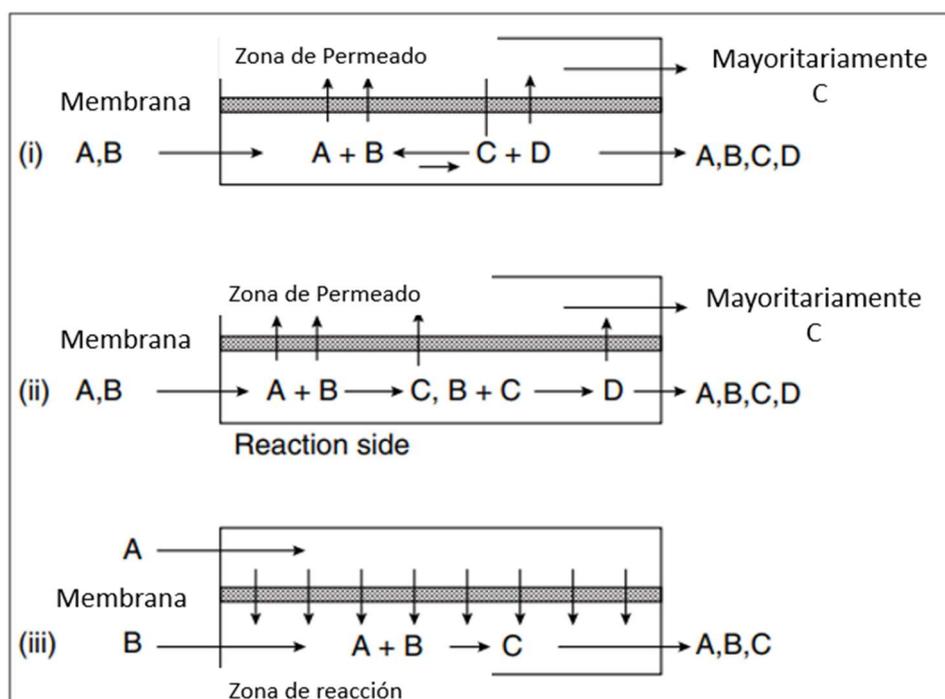


Figura 9.- Reactor de membrana horizontal: (i) eliminación de un producto para una reacción termodinámicamente limitada, (ii) separación del producto deseado, (iii) adición controlada de los reactivos (Basile y Gallucci, 2011).

Se considera zona de permeado al lugar donde únicamente se encuentra el compuesto que ha permeado a través de la membrana. Para el barrido de esta zona, eliminando el compuesto y

aumentando el gradiente, se emplean comúnmente uno de los siguientes: (i) un gas inerte, (ii) hidrogeno gas o (iii) se emplea el propio gas de alimentación como corriente de barrido.

El empleo de los reactores de membrana no solo elimina la necesidad de varios procesos posteriores de separación o de su severidad, sino que, mediante la eliminación de uno de los productos, también permite superar las limitaciones termodinámicas de la propia reacción, fomentando la obtención de mayores rendimientos. Es por ello por lo que el empleo de estos facilita alcanzar mayores conversiones de los reactivos u obtener la misma conversión en temperaturas más bajas.

1.4.2. Tipos de membranas.

Tal y como se ha mencionado anteriormente, las membranas se han convertido en una tecnología clave en diversas áreas de aplicación, desde la separación de componentes en reactores industriales hasta su empleo para la purificación de agua. Por ello, la clasificación de estas es fundamental para comprender sus propiedades y las aplicaciones específicas en cada campo.

La clasificación de las membranas se puede hacer atendiendo a diferentes criterios, como la composición del material empleado (naturaleza), la estructura, la geometría y el mecanismo de transporte. El empleo de estos criterios permite categorizar las membranas de acuerdo con sus propiedades, las cuales influirán directamente es su aplicación práctica (Dai y cols., 2016).

En el caso de la clasificación de las membranas sobre su naturaleza destacan dos grupos: (i) las membranas de procedencia sintética, que se pueden clasificar a su misma vez en orgánicas e inorgánicas (empleadas estas últimas en la producción de DME), y (ii) las membranas de procedencia biológica, empleadas principalmente en biorreactores para un amplio rango de usos entre los que destaca el sector de tratamiento de aguas.

Uno de los criterios fundamentales de clasificación de las membranas se realiza en función de la estructura de las mismas. Estas pueden ser homogéneas, conteniendo así una única capa con estructura uniforme en todo su espesor, o asimétricas (también conocidas como anisotrópicas), compuestas por múltiples capas formadas con diferentes tipos de estructuras y propiedades. El análisis y clasificación del tipo de membrana según la estructura es de gran importancia debido a la relación directa de esta con propiedades como la selectividad, permeabilidad y resistencia mecánica.

La geometría es otra de las propiedades empleadas para la clasificación de las membranas, siendo cuatro las geometrías más comunes: tubular, planar, de espiral y hueca. Cada una de ellas tiene sus ventajas y desventajas en términos de área de superficial, de flujo de permeado y costes tanto de fabricación como de uso.

Otro de los criterios empleados para la clasificación es el tipo de transporte de las propias membranas, pudiendo así separarlas en dos grupos. Por una parte se encuentran las membranas densas, caracterizadas por su estructura sólida y homogénea, sin poros significativos. Por otra encontramos las membranas porosas, las cuales presentan una distribución de poros en su matriz que permiten el paso selectivo de componentes en función de su tamaño de partícula y propiedades de interacción. Es de mencionar que no todas las membranas han de ser estrictamente densas o porosas, pudiendo estar compuestas por una superficie densa y una estructura porosa en su interior.

En la Figura 10 se esquematiza los tipos de membranas según los cuatro diferentes criterios previamente expuestos y descritos.

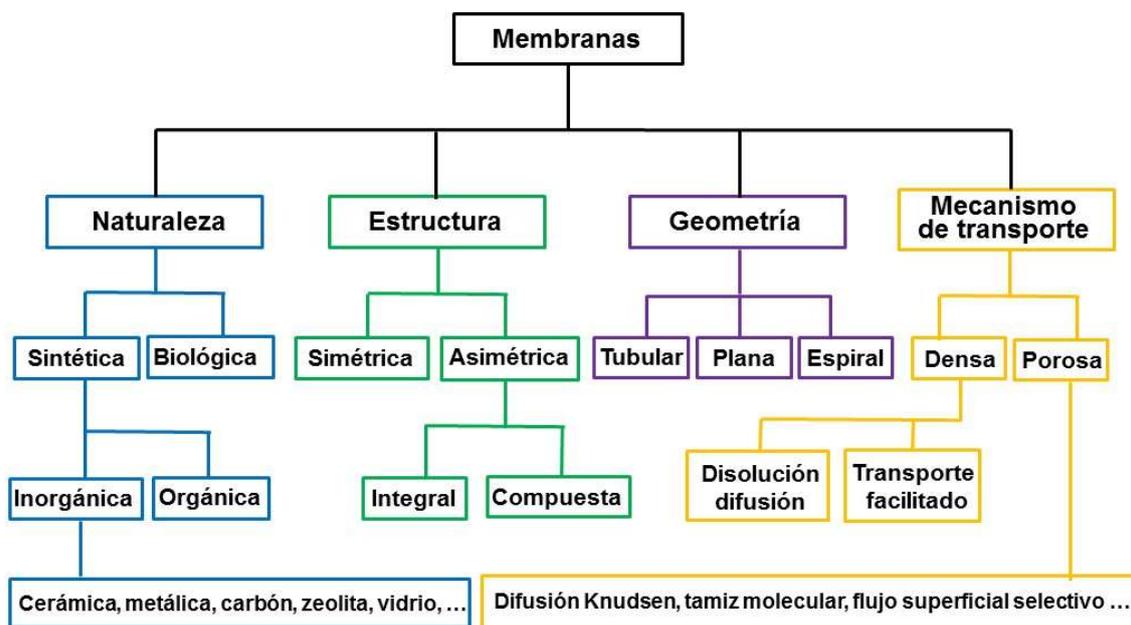


Figura 10.- Clasificación de las membranas según diferentes criterios (Dai y cols., 2016).

Algunos autores consideran importante otro criterio de clasificación de las membranas según el tamaño de poro: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI). Cada uno de estos tipos ofrece distintos grados de separación y retención de partículas (Jose y cols., 2018).

Pese a ello, las membranas empleadas en los reactores son comúnmente clasificadas según las propiedades y aplicaciones de estas. Siendo los siguientes, los tipos de membrana más habitualmente empleados:

1. Membranas de polímero o poliméricas: Estas membranas están compuestas principalmente por polímeros orgánicos, y pueden ser clasificadas en función de su estructura y naturaleza química. Son conocidas por su facilidad de fabricación, bajo costo, flexibilidad en la modificación de propiedades y capacidad de personalización según las necesidades de la aplicación. Sin embargo, sus limitaciones en cuanto a resistencia mecánica y baja estabilidad en ciertos solventes presentan un gran desafío.
2. Membranas cerámicas: Se emplean en diversas aplicaciones, especialmente en procesos que requieren alta selectividad, resistencia química y estabilidad térmica. Están compuestas por materiales cerámicos, como óxidos metálicos (óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de zirconio (ZrO_2)) que ofrecen alta resistencia química y una gran estabilidad térmica, o como carburos y nitruros (carburo de silicio (SiC) y nitruro de silicio (Si_3N_4)) que aportan capacidad para soportar altas temperaturas.
3. Membranas mixtas: Su producción se lleva a cabo mediante la combinación de materiales poliméricos y cerámicos, permitiendo así obtener propiedades mejoradas y adaptadas a las especificaciones requeridas.

4. Membranas asimétricas: Estas membranas contienen una estructura de múltiples capas la cual incluye una capa activa, responsable de la separación selectiva de los componentes, y otra de soporte, que proporciona la resistencia mecánica requerida al conjunto de la membrana. Son principalmente empleadas en procesos donde la alta selectividad y una buena resistencia mecánica son necesarias.
5. Membranas híbridas: Están constituidas por la combinación de otros tipos de membranas (previamente mencionadas) para obtener las ventajas individuales de cada uno de los tipos. Esto mejora el rendimiento global en términos de selectividad, permeabilidad y estabilidad. Las membranas híbridas más comunes son las formadas por la combinación de polímero/cerámica o polímero/metal.

Es necesario destacar la importancia de una adecuada selección de la membrana de acuerdo con el método y condiciones de empleo, ya que la selección de la misma será crucial para garantizar una eficiente conversión de CO₂ y la obtención de DME de alta pureza. De esta forma, se procede a analizar qué tipo de membrana se adecua a las especificaciones necesarias para el proceso de síntesis de DME en un reactor de membrana de lecho fijo.

En el contexto específico de la síntesis de dimetil éter, se ha observado que las membranas poliméricas presentan una baja resistencia térmica, por lo que son descartadas como una opción viable. Asimismo, el interés se centra en las membranas inorgánicas, destacando entre estas las membranas metálicas, cerámicas, de carbono y zeolita (Basile y Gallucci, 2011).

Hay que mencionar que el empleo principal de las membranas metálicas es la separación de hidrógeno (H₂), estando generalmente compuestas de una aleación de acero y paladio. Sin embargo, el empleo de paladio genera un gran incremento en el coste, encareciendo el proceso. Además, estas membranas son susceptibles al envenenamiento por compuestos sulfurados, siendo el más común H₂S (Téllez y Menéndez, 2011).

Por otro lado, las membranas cerámicas (compuestas por óxidos de aluminio, titanio o sílice) ofrecen una alta resistencia química y térmica, convirtiéndolas en una opción a tomar en consideración. Aunque, debido a la fractura térmica que estas podrían sufrir a temperaturas elevadas, se analizan otros tipos de membranas (Iliuta y cols., 2010).

Las membranas de carbono son una opción atractiva debido a su resistencia térmica y mecánica, así como por su capacidad de permeación. No obstante, este tipo de membranas se encuentran en proceso de desarrollo por lo que su uso puede resultar complicado y de elevado costo.

Por último, las membranas zeolíticas, compuestas por silicoaluminatos cristalinos microporosos, presentan una alta resistencia térmica y al envenenamiento. Estas membranas forman estructuras regulares en términos de forma y tamaño, lo que proporciona una mayor confiabilidad en la permeación de las moléculas que se desean eliminar (Diban y cols., 2013). Es más, mediante el empleo de un ratio pequeño de Si/Al es posible mejorar la hidrofiliidad de la propia membrana, lo cual resulta extremadamente interesante para el proceso de síntesis de dimetil éter (Téllez y Menéndez, 2011).

De esta manera, el empleo de las membranas zeolíticas en un reactor de lecho fijo (PBMR), cuyo esquema se muestra en la Figura 11, incrementa sustancialmente la conversión del dióxido de carbono a DME, potenciando el rendimiento del proceso mediante la eliminación de agua del medio de reacción (Rodríguez-Vega y cols., 2021).

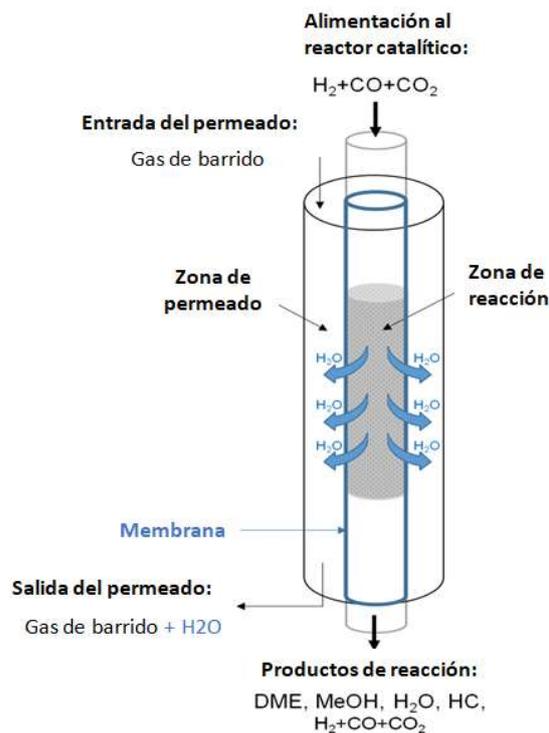


Figura 11.-Diagrama de un reactor PBMR (Ateka y cols., 2020).

La comparación del rendimiento de oxigenados (DME y metanol) a diferentes temperaturas en ambos tipos de reactores, PBR (lecho fijo convencional, no contiene membrana) y PBMR (reactor de lecho fijo con membrana de LTA en este caso), se indica en la parte (a) de la Figura 12. La parte (b) muestra la evolución de la conversión de cada tipo de reactor a diferentes temperaturas, evidenciando así la mejora en conversión que ofrece la utilización de PBMR. Se puede observar una mayor mejora de conversión a temperaturas de reacción más altas, llegando a una mejora del 7.5 % para cuando se realiza la reacción a 325 °C.

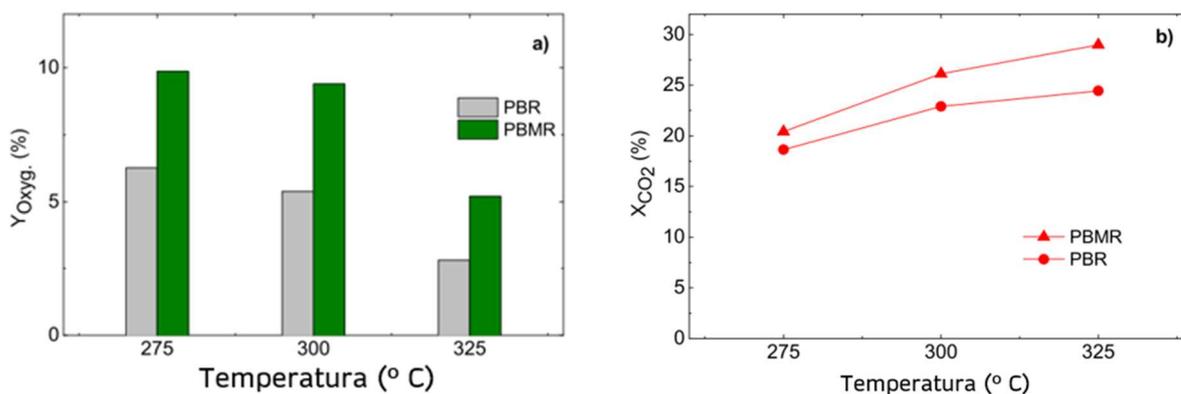


Figura 12.- Comparación de los reactores PBMR y PBR: (a) conversión de los oxigenados y (b) conversión de CO_2 a diferentes temperaturas (Rodríguez-Vega y cols., 2021).

1.4.3. Condiciones de operación y limitación de las membranas zeolíticas.

Uno de los principales parámetros para tener en cuenta es la temperatura de reacción, ya que en el caso de la síntesis de DME, la temperatura necesaria es superior a los 200 °C. Esta

temperatura se considera alta para el empleo de las membranas zeolíticas, debido a que comienzan a deteriorarse y a perder selectividad y eficiencia.

Asimismo, las membranas zeolíticas muestran su mejor funcionamiento a temperaturas moderadas, pudiendo variar según el tipo de zeolita y el diseño del reactor empleado. Las temperaturas máximas típicas oscilan en torno a los 200 °C, dependiendo siempre de las propiedades de adsorción y difusión de la zeolita empleada.

Por otra parte, la presión de operación también es un factor a tener en cuenta para el empleo de las membranas, ya que puede influir tanto en la selectividad como en la velocidad de permeación de los compuestos a través de la membrana zeolítica (Mousavi Khadem y cols., 2021). Los valores pueden variar desde presión atmosférica (o cercana a esta) hasta presiones moderadas, del orden de 10 atmósferas. Para el estudio del efecto de la presión en la membrana, es necesario tener en cuenta el diseño del reactor y los requisitos específicos del proceso (Rodriguez y cols., 2012; Diban y cols., 2013).

Otro de los parámetros a considerar es la composición del gas de alimentación, siendo en el caso de la producción de DME una combinación de CO₂/CO y H₂ (empleado como agente reductor). Es necesario destacar que la proporción y pureza de estos gases pueden afectar a la eficiencia y selectividad del proceso.

Por lo tanto, junto al análisis de las condiciones de operación, es importante comprender y evaluar las limitaciones inherentes a las membranas. Estas limitaciones no solo brindan una visión clara de las restricciones y desafíos asociados, sino que también ayudan a identificar áreas de mejora y direcciones de investigación futura. En el caso de las membranas zeolíticas, existen diversas limitaciones que deben abordarse para lograr avances significativos en este campo, comprendiendo de esta forma los obstáculos existentes para fomentar el desarrollo de estrategias más efectivas y soluciones innovadoras.

La primera de las limitaciones de las membranas zeolíticas es la necesidad de lograr un equilibrio entre la selectividad y permeabilidad, dado a que las zeolitas pueden tener una excelente capacidad de adsorción selectiva a pesar de tener una permeabilidad relativamente baja. Esto puede afectar la eficiencia y productividad del proceso de producción de DME.

Por otra parte, las membranas zeolíticas pueden sufrir pérdida de rendimiento con el tiempo principalmente debido a: (i) la deposición de impurezas, (ii) el envenenamiento catalítico y (iii) la acumulación de productos de reacción. Por ello, mantener la durabilidad y estabilidad de las membranas se convierte en un desafío importante cuya resolución incrementa la eficiencia de la reacción (Mulder, 1991).

Además, la producción a gran escala de DME utilizando membranas zeolíticas puede presentar desafíos en términos de escalabilidad. Esto se debe principalmente a que la implementación de las membranas zeolíticas a un proceso a gran escala requiere de un diseño cuidadoso, con el fin de obtener una operación continua y eficiente.

Por último, una de las principales limitaciones en todo el proceso, es el coste económico. El desarrollo e implementación de las membranas en el proceso de producción de DME pueden implicar una serie de costos significativos, tanto en términos de materiales de membrana como de diseño y fabricación. Este coste va estrechamente ligado no solo a las propias membranas, sino que también a su vida útil (Mulder, 1991).

Las membranas zeolíticas más comúnmente empleadas son las de LTA, SOD y ZSM-5. El principal motivo de su uso es su tamaño de poro adecuado, el cual permite el paso de las moléculas de H₂O mientras que retiene otras moléculas. El permeado del agua a través de la membrana, provoca una reducción de la cantidad de esta de la zona de reacción, incrementando así la conversión del proceso mediante el desplazamiento del equilibrio termodinámico. Aun así, debido al diámetro cinético pequeño de la molécula de H₂, este también permeará a través de la membrana.

De esta forma se han llevado a cabo una serie de acciones para la formación de la membrana. En primer lugar, se ha realizado la síntesis del “polvo” de la zeolita, para posteriormente proceder a la cristalización de la membrana en el soporte de acero aplicando las condiciones específicas con el fin de lograr una adecuada adhesión y formación de la membrana en el soporte.

A su vez, para garantizar la calidad y las propiedades de las zeolitas sintetizadas, se ha llevado una exhaustiva caracterización utilizando técnicas como la difracción de rayos X (DRX), la microscopia electrónica de barrido (SEM) y la adsorción-desorción de nitrógeno. Estos análisis permitieron la evaluación de la estructura, la morfología y de las propiedades texturales de las zeolitas obtenidas.

Por último, se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización del catalizador bifuncional siguiendo los procedimientos descritos en los siguientes apartados. Así, se ha obtenido una comprensión completa de las zeolitas y el catalizador, sentando las bases para nuestros estudios y análisis posteriores.

2. OBJETIVOS.

El objetivo principal de este trabajo es la preparación y caracterización de membranas basadas en las zeolitas tipo Sodalita y Mordenita, junto a su cristalización sobre el soporte de acero para crear las membranas que en futuros trabajos serán incorporadas en reactores de membrana empleados en el proceso de síntesis de dimetil éter. Estas membranas se utilizan para retirar del medio de reacción el agua producida y mejorar, a través del desplazamiento del equilibrio químico termodinámico, el rendimiento en la obtención del dimetil éter.

Además, se han sintetizado y caracterizado catalizadores bifuncionales que posteriormente se emplean en dicho proceso de obtención de DME en un solo paso. La caracterización tanto de las membranas como del catalizador se llevará a cabo mediante técnicas como Microscopía Electrónica de Barrido, difracción de rayos X y adsorción-desorción de nitrógeno.

3. EXPERIMENTAL.

3.1. SÍNTESIS DE LA MEMBRANA.

La preparación de un reactor de membrana implica la síntesis de la zeolita deseada (Sodalita o Mordenita) y la posterior cristalización en el soporte de acero inoxidable. Siguiendo estos dos pasos se obtiene una membrana zeolítica funcional y eficiente que, tras comprobar mediante test de fugas que no tiene ningún tipo de microrrotura, podrá ser empleada en el reactor para optimar el proceso de síntesis de DME en una etapa.

3.1.1. Sodalita (SOD).

La Sodalita (SOD) es un mineral del grupo de los silicatos, de formula $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$, que presenta una estructura cúbica mesoporosa, siendo muy rara de encontrar en forma cristalizada en la naturaleza, donde es generalmente amorfa.

La zeolita SOD, la cual es comúnmente sintetizada en el laboratorio, es hidrófila y más densa que las zeolitas utilizadas habitualmente, convirtiéndola esto en química y térmicamente más estable. El tamaño de poro pequeño, de unos 2.7 Å, permite la permeación de las moléculas pequeñas como el agua, cuyo tamaño es 2.6 Å, a través de la membrana, evitando el paso de las moléculas más grandes (Wang y cols., 2015).

3.1.1.1. Síntesis de la Sodalita.

La síntesis se ha realizado siguiendo el método establecido por Wang y cols. (2015), aunque con numerosas modificaciones obtenidas mediante pruebas con diferentes tiempos de cristalización, con el fin de optimar la pureza de la zeolita obtenida. Para ello, se han preparado y mezclado dos disoluciones, siendo la primera la fuente de aluminio y la segunda la de sílice. Se han empleado los siguientes reactivos: hidróxido sódico [(NaOH, > 99 % peso) (Panreac AppliChem)], perlas de aluminio (Sigma-Aldrich), Ludox HS-40 [(40 % peso SiO_2) (Sigma-Aldrich)] y agua desionizada.

En la Tabla 2, se dan las cantidades necesarias de cada uno de los compuestos para la obtención de la disolución junto con sus respectivas densidades. La densidad es un parámetro importante, debido a que permite establecer cuántas capas de Sodalita pueden aplicarse al soporte durante el proceso de cristalización (Vicente, 2018).

Tabla 2.- Cantidades de reactivos para la síntesis de SOD.

	Reactivos	Masa (g)	Densidad (g/ml)
Disolución de Aluminio	NaOH	55.55	2.13
	H ₂ O	125.00	1.00
	Aluminio	0.75	2.70
Disolución de sílice	Ludox HS-40	10.40	1.30
	H ₂ O	118.75	1.00

Para la obtención de la disolución de aluminio, se disuelve el hidróxido sódico en el agua desionizada, manteniendo la mezcla en agitación hasta que el sólido quede totalmente disuelto. Una vez estabilizada la temperatura a 70 °C, se añade el aluminio, esperando el tiempo necesario para que los sólidos se disuelvan completamente. A continuación, se deja la disolución agitando y a temperatura ambiente mientras se prepara la disolución de sílice.

Para la preparación de la disolución de sílice es necesario calentar el agua desionizada a 60 °C. Una vez caliente el agua, se vierte el Ludox HS-40, manteniendo la temperatura y agitación en todo momento. Esto hecho, se añade la disolución de sílice sobre la de aluminato, manteniendo la mezcla a temperatura ambiente y bajo agitación constante.

La disolución final se deja envejecer (con agitación constante) durante 18 horas, ya que, se ha demostrado que el envejecimiento a temperatura ambiente de la disolución que contiene la zeolita da lugar a la obtención de un sólido de gran pureza. Aunque también se ha observado que tiempos de envejecimiento excesivos, conllevan la formación de partículas más pequeñas e impurezas en la propia zeolita (Shahrestani y cols., 2013).

Como se explicará posteriormente, el crecimiento secundario requiere la aplicación de una siembra, donde se aplica la primera capa de semilla (la propia zeolita) homogénea sobre la zona porosa. Para obtener la SOD cristalizada que se empleará como semilla, se introduce la disolución en el autoclave de horno giratorio empleando los parámetros de la Tabla 3.

Tabla 3.- Condiciones para la cristalización de la Sodalita.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Velocidad de rotación (rpm)
130	24	6.7

Tras cristalizar la zeolita SOD en el recipiente del autoclave, se deja enfriar el recipiente de teflón donde se encuentra y se lava el sólido hasta que el agua de lavado tenga un pH inferior a 9. Una vez conseguido el pH adecuado, se filtra la zeolita para posteriormente ser secada a 110 °C en una estufa. Esta será empleada en el sembrado previo a la síntesis hidrotermal para el crecimiento secundario de la membrana que se describirá posteriormente.

Después de conseguir el polvo de SOD de alta pureza, se repite el proceso para lograr la misma disolución, ya que esta es necesaria para la síntesis hidrotermal de la membrana, donde tras sumergir el soporte en la disolución, la zeolita cristaliza sobre la zona porosa formando una serie de capas que en conjunto formaran la membrana. Las condiciones que se han empleado para la síntesis hidrotermal son las mismas que las indicadas anteriormente en la Tabla 3.

3.1.2. Mordenita (MOR).

La Mordenita (MOR), también conocida como arduinita, es un mineral de la clase de los tectosilicatos perteneciente al grupo de las zeolitas y con fórmula química $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)_4(\text{Al}_8\text{Si}_{40})\text{O}_{96} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. Es de apariencia fibrosa y en la naturaleza puede ser de color blanco, amarillento o rosado. Además de sus aplicaciones comunes (construcción y agricultura), es empleada como adsorbente y tamiz molecular en el sector de la investigación y desarrollo de nuevos materiales (Narayanan y cols., 2020).

3.1.2.1. Síntesis de la Mordenita.

Para la preparación de MOR se ha seguido el procedimiento descrito por Kim y Ahn (1991) empleando los siguientes compuestos: hidróxido sódico [(NaOH, > 99 % peso) (Panreac AppliChem)], aluminato sódico [(32.6 % Na₂O, 35.7 % Al₂O₃) (Fisher Chemical)], Ludox HS-40 [(40 % peso SiO₂) (Sigma-Aldrich)] y agua desionizada. La preparación se lleva a cabo mediante la mezcla de dos disoluciones, siendo una de ellas la fuente de aluminio, mientras que la otra contiene el sílice necesario. La Tabla 4 indica las cantidades de cada uno de los compuestos empleados junto con sus densidades.

Tabla 4.- Cantidades de los compuestos empleadas para la síntesis de MOR.

Reactivos	Masa (g)	Densidad (g/ml)
NaOH	6.33	2.13
H ₂ O	13.33	1.00
Aluminato sódico	4.77	1.50
Ludox HS-40	169.93	1.00
H ₂ O	75.12	1.30

La preparación de la disolución de MOR requiere de un equipo de agitación por palas debido a la consistencia en forma de gel de la disolución final. Para la preparación de la disolución de sosa y aluminato sódico, se comienza por disolver la sosa en agua desionizada bajo agitación, procurando siempre que la homogenización sea total. Después se añade el aluminato sódico, obteniendo una disolución de color blanquecino. Una vez todo disuelto, se añade el agua desionizada restante junto al Ludox HS-40, formándose un gel muy espeso.

Esta disolución se emplea para conseguir la semilla (Mordenita sólida) que se utilizará durante el sembrado. Para ello, se repite el proceso de obtención de la SOD sólida (indicado en el Apartado 3.1.1.1. "Síntesis de la Sodalita") utilizando esta vez la disolución espesa de Mordenita y los siguientes parámetros agrupados en la Tabla 5.

Tabla 5.- Condiciones para la cristalización de la Mordenita.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Velocidad de rotación (rpm)
180	48	6.7

Una vez obtenido el sólido se repite el proceso realizado para la Sodalita en el Apartado 3.1.1.1., lavando en este caso el agua de lavado hasta un pH inferior a 10. Los procesos de lavado, de filtración y de secado se han llevado a cabo en las mismas condiciones que con la primera zeolita.

Una vez sintetizado el “polvo” de zeolita, y habiendo sido este empleado para el sembrado en el soporte de acero, se repite el proceso de obtención de la disolución. A continuación, se sumerge el soporte en la disolución y se introduce en el autoclave de horno giratorio empleando las condiciones listadas en la Tabla 5.

Gracias a la siembra, se logra que la zeolita que contiene la disolución cristalice directamente sobre el soporte creando una nueva capa para la formación de la membrana. Este método empleado para la formación de la membrana, denominado crecimiento secundario, ha demostrado ser eficiente debido a que separa la etapa de nucleación y crecimiento de los cristales, proporcionando un mayor control sobre la cristalización.

3.2. CRISTALIZACIÓN DE LA MEMBRANA EN EL SOPORTE.

El proceso de cristalización es la etapa fundamental en la preparación de los reactores de membranas zeolíticas. Consiste en depositar en un soporte de acero inoxidable, que contiene una zona porosa en el centro, la zeolita para que actúe como precursor de los cristales zeolíticos que conformarán la membrana.

En el proceso de preparación el soporte de acero inoxidable se cubre en teflón, sellando así ambos agujeros en los extremos del soporte, dejando únicamente sin cubrir la zona porosa del mismo. El objeto de esta protección inicial es evitar trazas o residuos en el resto del soporte. Es recomendable a su vez, proteger con mayor espesor de teflón los extremos del soporte para evitar así que la membrana roce cualquier superficie durante su cristalización.

Generalmente, las membranas zeolíticas se preparan mediante síntesis hidrotermal directa en el soporte de acero inoxidable mencionado, pudiendo así encontrarse dos métodos de crecimiento, primario o secundario, según el crecimiento de los cristales de zeolita. El crecimiento primario se basa en sumergir el soporte (cubriendo así la zona porosa) en la solución de síntesis, sometiéndola a una síntesis hidrotermal directa. Mientras que para llevar a cabo el crecimiento secundario, se siembra el soporte utilizando cristales de la zeolita previamente preparada.

Aunque el método de crecimiento primario es más simple que el secundario (debido a la no necesidad de sembrar la semilla) la cristalización obtenida resulta aleatoria y no homogénea. En cambio, mediante el uso del crecimiento secundario se separan las etapas de nucleación y crecimiento de los cristales, obteniendo un mayor control sobre el crecimiento de la membrana.

La formación de la membrana en nuestro proceso se ha hecho en dos etapas siguiendo el método de crecimiento secundario. Primero, se muele la zeolita obtenida en un mortero de ágata para conseguir un tamaño de partícula homogéneo, luego se siembra cuidadosamente la semilla en la zona porosa (limitada por el teflón) del soporte. De esta forma, se ha cubierto homogéneamente el soporte con una capa de semilla con el fin de facilitar la cristalización, y así, la creación de una membrana de zeolita lo más homogénea, continua y sin defectos posible.

La Figura 13 muestra el soporte sellado, después de la etapa de siembra.



Figura 13.- Imagen del soporte tras el sembrado de la semilla (Mordenita).

Una vez acabado el sembrado, se prepara el soporte para la síntesis hidrotermal. Para ello, se ha utilizado el autoclave Nabertherm GmbH de horno rotatorio que se muestra en la Figura 14. En el interior de este horno de acero inoxidable, se coloca un recipiente de teflón que contendrá la disolución de zeolita y el soporte ya sembrado. Primero, se introduce la disolución de zeolita cuidadosamente en el recipiente, colocando posteriormente el soporte en posición transversal para evitar así que la capa de sembrado roce con las paredes del recipiente.



Figura 14.-Montaje final del autoclave Nabertherm GmbH de horno rotatorio.

Para la cristalización de la membrana, es esencial la elección correcta de las condiciones de temperatura, tiempo y velocidad de rotación para cada una de las zeolitas (Sodalita y Mordenita). Se ha empleado siempre la misma velocidad de rotación independientemente de la membrana a sintetizar. Las condiciones empleadas para cada una de las zeolitas se dan en la Tabla 6.

Tabla 6.- Condiciones de cristalización de la membrana para cada tipo de zeolita.

Zeolita	Temperatura de cristalización (°C)	Tiempo de cristalización (h)
Sodalita	130	24
Mordenita	180	48

Al finalizar el tiempo de cristalización, se detiene la rotación, dejando enfriar el recipiente y el propio soporte con la zeolita cristalizada. La Figura 15 muestra el soporte tras la etapa de síntesis hidrotérmica, evidenciando que los cristales de zeolita se han adherido de forma homogénea, aunque por todo el soporte, no solo por la parte porosa.



Figura 15.- Soporte con la primera capa de zeolita cristalizada por síntesis hidrotérmica (Mordenita).

Una vez enfriado, se lava el soporte para eliminar el exceso de zeolita que se ha adherido a la zona no porosa. Es así como se ha obtenido la primera capa de la membrana zeolítica sobre el propio reactor, y debido a que la membrana ha de estar formada de varias capas, esta segunda parte de la síntesis se repite consecutivamente hasta conseguir una membrana homogénea sin ningún tipo de fuga o microrrotura.

3.2.1. Test de fugas.

Previamente a la colocación y empleo de la membrana en el equipo de reacción, es necesario comprobar que durante el proceso de cristalización no se hallan formado microrroturas que puedan convertirse en fugas durante su utilización. Este paso es esencial para asegurar un correcto uso de del reactor de membrana.

Para llevar a cabo la prueba de fugas, se sumerge el reactor de membrana en una probeta con una disolución de etanol/agua (50% peso), sellando ambos extremos. Una vez colocado el soporte con la membrana se hace pasar una corriente de nitrógeno, incrementando la presión paulatinamente hasta los 1,5 bar.

Una vez la presión del nitrógeno alcanza ese valor, se observa si se forman burbujas en la zona de cristalización de la membrana. La formación de estas indica la existencia de roturas,

por lo que la membrana no podrá ser empleada directamente. En dicho caso, deberá ser extraída y se le volverá a aplicar más capas de zeolita para intentar sellar las fugas, repitiendo así la cristalización de la membrana sobre el soporte las veces que sean necesarias.

Por lo contrario, si no se observa la formación de ninguna burbuja, se concluirá que la membrana no tiene roturas y podrá ser empleada en el reactor de PBMR.

3.3. CATALIZADOR.

3.3.1. Elección del catalizador.

Tal y como se ha indicado anteriormente, en este trabajo se ha preparado un catalizador bifuncional formado por una fase metálica y una función ácida. Trabajos anteriores de nuestro grupo han demostrado que el catalizador metálico CuZnZr ofrece un comportamiento cinético mejor que el comúnmente empleado CuO-ZnO-Al₂O₃ para la síntesis de metanol a partir de CO₂/CO + H₂. Destacan mejoras de actividad, de estabilidad y de selectividad para el proceso de síntesis de DME en una sola etapa, siendo este el principal motivo de su elección (Ateka y cols., 2022).

Por otra parte, la función ácida del catalizador bifuncional se ha elegido atendiendo a propiedades como la acidez total, la fuerza ácida y la naturaleza de los centros ácidos.

La elección correcta de la función ácida se basa en la búsqueda del compromiso entre actividad, estabilidad y selectividad. Considerando así el catalizador ácido SAPO 11 el más adecuado para la síntesis de DME en un único paso. Su empleo es propicio puesto que su acidez es propicia para la deshidratación del metanol a DME, pero no excesiva, evitando así la formación de hidrocarburos (Sánchez-Contador y cols., 2018).

El catalizador bifuncional se nombra en función de las fases (metálica y ácida) que lo componen, por lo que el catalizador sintetizado y empleado durante este trabajo recibe el nombre de CuZnZr/SAPO11.

3.3.2. Preparación del catalizador.

La preparación del catalizador consta de tres etapas: la síntesis de la fase metálica (catalizadora de la hidrogenación), la síntesis de la fase ácida (catalizadora de la deshidratación del metanol a DME) y la preparación final del catalizador (combinando ambas fases previamente sintetizadas).

3.3.2.1. Síntesis de la fase metálica.

La síntesis de la función metálica se ha llevado a cabo mediante un método de coprecipitación, siguiendo la metodología descrita por Ateka (2014). Para ello, se ha empleado una disolución de carbonato sódico [(Na₂CO₃·10H₂O) (Sigma-Aldrich)], de carácter básico, junto a otra preparada mediante la combinación de nitrato de cobre, nitrato de cinc y oxinitrato de zirconio [Cu(NO₃)₂·3H₂O (Panreac AppliChem), Zn(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich) y ZrO(NO₃)₂·xH₂O (Sigma-Aldrich) consecutivamente]. Teniendo esta segunda carácter ácido debido a la presencia de cationes metálicos en disolución. El montaje empleado para la coprecipitación se muestra en la Figura 16.



Figura 16.- Montaje para la síntesis de la función metálica del catalizador.

El catalizador metálico se ha sintetizado en una proporción Cu/Zn/Zr 2:1:1, seleccionada como óptima (Sánchez-Contador, 2017), procurando reducir la cantidad de zirconio empleada para abaratar los costes de producción del catalizador, siempre y cuando esta reducción no afecte a las propiedades de catálisis.

Para la coprecipitación de la fase metálica se añaden ambas disoluciones de forma lenta y cuidadosa sobre agua destilada a 70 °C, manteniendo el sistema bajo agitación y controlando siempre que la temperatura se mantenga en la indicada y que el pH se encuentre en el intervalo 6.8-7.2.

Una vez precipitado el catalizador metálico, se da paso a la etapa de envejecimiento, manteniendo las condiciones de temperatura, agitación y pH constantes durante una hora, añadiendo puntualmente disolución de nitratos para mantener el pH en el rango correcto y obteniendo así una coprecipitación completa y correcta de los carbonatos metálicos. Concluida la etapa de envejecimiento, se cesa la agitación y el calentamiento, dejando que el sólido azul turquesa decante.

Una vez decantado, se retira el clarificado y centrifuga el sólido para eliminar la mayor cantidad de agua posible. Es necesario lavar y centrifugar el sólido consecutivamente para eliminar por completo los cationes alcalinos, que podrían envenenar y disminuir la actividad del catalizador. Para comprobar si el agua de lavado contiene estos iones, se añade ácido sulfúrico al clarificado (a partes iguales) junto a una pequeña cantidad de brucina. Tras la homogenización de los compuestos la aparición de un color amarillento de la mezcla indica que la mezcla aún contiene iones NO_3^- , y por lo tanto de Na^+ libres, teniendo que lavarla de nuevo. En cambio, si no se observa un color amarillento, no se requiere de más lavado. Las diferentes tonalidades se muestran en la Figura 17.



Figura 17.- Evolución de los test de brucina realizados en el catalizador metálico. El tubo de ensayo con el líquido transparente muestra la ausencia de nitratos en el clarificado.

Tras lavar el catalizador, y ya libre de impurezas, se seca el sólido en dos etapas, asegurando la completa evaporación del agua y procurando no dañar la estructura del precursor de la función metálica. Primero se deja secar a temperatura ambiente durante 12 horas para a continuación ser secado a 110 °C en una estufa durante otras 12 horas. Ya seco, se calcina el sólido lentamente en una mufla a 300 °C durante 10 horas, transformando los carbonatos en óxidos metálicos. La Figura 18 muestra el aspecto de la función metálica previo a la calcinación y tras esta, pudiendo observar así el cambio de color.

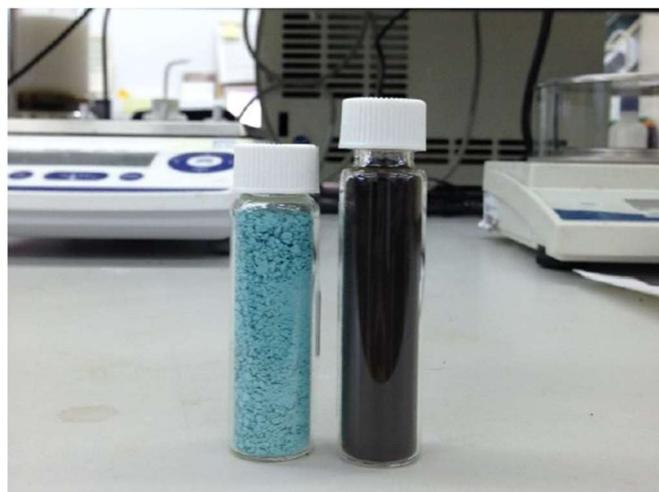


Figura 18.- Precursor de la función metálica en forma de carbonatos de Cu/Zn/Zr, previo a la calcinación (izq.) y la función metálica final en forma de óxidos (dcha.)

3.3.2.2. Síntesis de la fase ácida.

El catalizador ácido que se ha sintetizado es un SAPO tipo 11, del grupo de los silicoaluminofosfatos, siguiendo la metodología descrita por Vicente (2018).

Para la síntesis del SAPO11 se mezclan los siguientes compuestos en agitación continua: N-dipropilamina [(C₆H₁₅N) (Sigma-Aldrich)], Ludox HS-40 [(40 % peso SiO₂) (Sigma-Aldrich)], ácido fosfórico [(H₃PO₄) (Sigma-Aldrich)] y Boehmita Disperal [AlO(OH) (Sigma-

Aldrich)]. La disolución se homogeniza mediante agitación y se introduce posteriormente en el autoclave durante 24 horas a 195 °C. A continuación, se lava, se centrifuga y se filtra el sólido obtenido, para después proceder al secado y calcinado a 575 °C.

3.3.2.3. Preparación del catalizador final.

El catalizador bifuncional CuZnZr/SAPO11 se obtiene mediante la mezcla física de las funciones metálica y ácida, empleando una relación másica de 1/2 que se ha demostrado ser la óptima.

El catalizador resultante tras moler la mezcla de CuZnZr y SAPO-11 en un mortero de ágata, se compacta en pastillas para conferirle una mayor resistencia mecánica. Finalmente, el sólido obtenido se tamiza para obtener un rango de tamaño de partícula adecuado, entre 125 y 500 μm .

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

En esta sección, se llevará a cabo la caracterización exhaustiva de la membrana zeolítica obtenida mediante el proceso de cristalización descrito previamente. Este es un paso necesario para asegurar una correcta cristalización y pureza de la zeolita y comprender las propiedades estructurales y funcionales de la membrana, relacionando posteriormente sus propiedades con el rendimiento del PBMR en la síntesis de DME. Para ello, se han empleado diversas técnicas analíticas y de caracterización, tales como la microscopía electrónica de barrido (SEM), la difracción de rayos X (DRX) y la adsorción-desorción de nitrógeno. Mediante la combinación de estas técnicas, se espera obtener una comprensión más completa de las características y propiedades de las membranas de Sodalita y Mordenita sintetizadas, lo cual contribuirá al desarrollo de su aplicación potencial para separar H_2O en la síntesis en un único paso de DME. De igual modo, se han caracterizado también las propiedades físicas de los catalizadores sintetizados.

3.4.1. Propiedades físicas.

El análisis físico de las muestras se ha llevado a cabo para conocer la estructura micro- y mesoporosa, la superficie específica (BET), el volumen de micro y mesoporos, la distribución de tamaños y el diámetro medio de los poros. El análisis se ha realizado con un equipo ASAP 2010 de Micromeritics que analiza las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de la muestra.

El análisis de adsorción-desorción de nitrógeno es habitualmente empleado para estudiar las propiedades de sorción de materiales porosos, como el catalizador y las membranas sintetizadas en este trabajo. Esta técnica se basa en la capacidad de los propios poros de absorber y desorber moléculas de un gas conocido, en este caso nitrógeno.

El análisis comienza introduciendo una pequeña muestra del catalizador. La primera etapa es conocida como la desgasificación de la muestra en vacío (0.1333 Pa) a 150 °C. Una vez eliminadas las impurezas y el agua adsorbida y tras ocho horas de desgasificación, se procede a la adsorción del nitrógeno.

Para el análisis, después de una etapa para la desorción de impurezas a vacío, el equipo introduce controladamente nitrógeno en la muestra, midiendo la cantidad de gas que esta es capaz de absorber en función de la presión aplicada. El análisis se hace mediante ciclos de adsorción-desorción consecutivos, registrando la cantidad que la muestra es capaz de absorber o desorber a diferentes presiones (Parra, 1982).

Durante este primer análisis, el recipiente cristalino se encuentra sumergido en nitrógeno, encontrándose este en su temperatura de saturación (-196 °C). La medición de la cantidad de nitrógeno adsorbida se lleva a cabo basándose en la diferencia entre el caudal alimentado y el medido a la salida del recipiente, obteniéndose así el valor adsorbido por la muestra. Esta técnica consta comúnmente de varios ciclos de adsorción-desorción, dando comienzo a la desorción una vez el caudal de gas de entrada y salida son el mismo, es decir, una vez la muestra está saturada.

3.4.2. Propiedades morfológicas.

El análisis de las propiedades morfológicas de las membranas de SOD y MOR obtenidas se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido. Este análisis se ha realizado por los servicios generales de la UPV/EHU (SGIker), concretamente en el departamento de microscopía electrónica.

Se ha empleado esta técnica para determinar la morfología y estructura superficial de las membranas, obteniendo así detalles sobre la rugosidad, la porosidad y la distribución de poros. Este análisis proporciona información sobre la uniformidad de la capa de la membrana, así como la presencia de roturas, defectos o grietas en esta. Además de la morfología, esta técnica permite conocer datos sobre la porosidad de la membrana, siendo esto importante para evaluar el rendimiento y la eficiencia de la membrana.

La técnica consiste en bombardear la zeolita con un haz de electrones de corto alcance y alta intensidad, los cuales, tras ser enviados contra la superficie del material, son detectados mediante unos potentes sensores. Este método ofrece una imagen de alta resolución de la muestra analizada, proporcionando una clara información visual.

3.4.3. Propiedades estructurales.

El análisis de las propiedades estructurales de las zeolitas mediante difracción de rayos X (DRX) es un método habitualmente empleado que permite identificar las fases y estructura cristalina de las zeolitas empleadas en la formación de la membrana (SOD y MOR). Las medidas han sido realizadas en los servicios generales de la UPV/EHU (SGIker), con un difractómetro Bruker D8 Advance de geometría Bragg-Brentano, longitud de onda $K\alpha$ de 1.5406 Å y equipado con un monocromador primario de Ge.

El haz de rayos X incide sobre la muestra cristalina, los átomos de la muestra dispersan los rayos en diferentes direcciones, favorecidos por la disposición regular del cristal. Estos rayos difractados interfieren constructiva o destructivamente sobre la muestra, generando un patrón de difracción característico que puede ser analizado.

Esta técnica proporciona información esencial sobre los parámetros de red, el tamaño de los cristales, las fases cristalinas presentes y las posibles impurezas o defectos de la membrana sintetizada. Además, el análisis DRX permite cuantificar la cantidad relativa de cada fase cristalina, pudiendo evaluar así la pureza y homogeneidad de la estructura en su conjunto.

4. RESULTADOS.

En esta sección, se presentan y analizan los resultados obtenidos durante el proceso de experimentación, detallando los datos y observaciones más relevantes. A través de este análisis detallado se busca proporcionar una comprensión clara y precisa de los resultados obtenidos y su relevancia para los objetivos del trabajo e investigación.

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.

En este apartado se exponen los resultados obtenidos durante la caracterización de el catalizador sintetizado CuZnZr/SAPO11, con el fin de esclarecer sus propiedades para el posterior uso en el reactor PBMR para la síntesis de DME en una etapa.

4.1.1. Propiedades físicas.

Para el análisis de las propiedades físicas del catalizador bifuncional, y fases metálica y ácida individualmente, se ha llevado a cabo la adsorción-desorción de nitrógeno. En función del volumen de nitrógeno adsorbido por la muestra de catalizador se han representado varias isothermas, que se han utilizado como base para el estudio de las propiedades físicas de los catalizadores.

Las isothermas obtenidas durante el análisis se muestran en la Figura 19.

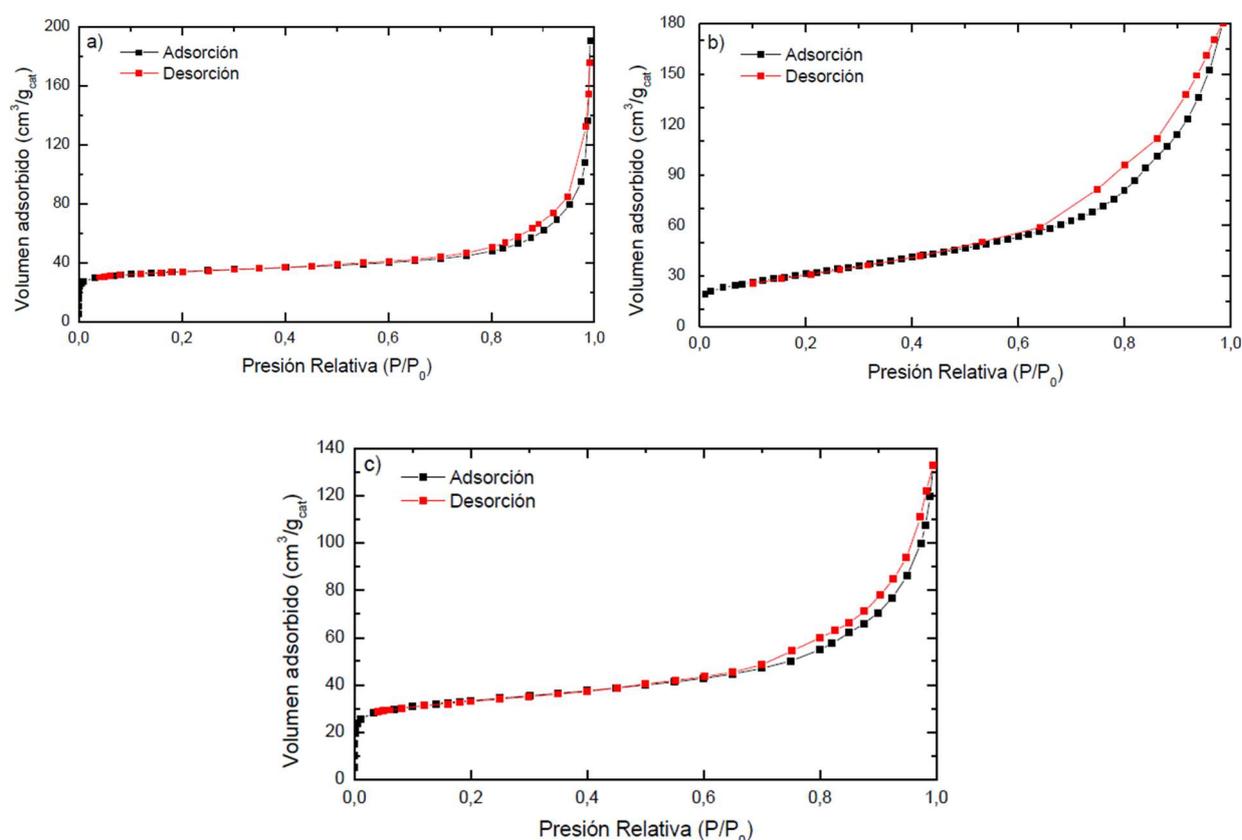


Figura 19.- Isothermas de adsorción-desorción para (a) el catalizador metálico, (b) el catalizador ácido y (c) el catalizador bifuncional.

Las propiedades obtenidas a partir de las diferentes isothermas se recopilan en la Tabla 7.

Tabla 7.- Propiedades físicas de los catalizadores.

Propiedades	Catalizador metálico (CuZnZr)	Catalizador ácido (SAPO11)	Catalizador bifuncional (CuZnZr/SAPO11)
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	108	126	121
S_{m} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	1.3	90.9	69.3
V_{m} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.0013	0.0367	0.0286
V_{TOT} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) $17 < D_{\text{p}}$ (Å) < 300	0.270	0.251	0.165
D_{p} (Å)	87.3	178.6	97.9

Para la clasificación de los catalizadores atendiendo a los tamaños de poros, se tiene en cuenta que aquellos que contienen tamaños menores a 20 Å se consideran microporosos, los que contienen poros de entre 20 y 500 Å se clasifican como mesoporosos y, si el tamaño de poro es mayor a 500 Å se denominan catalizadores macroporosos. Por ello, analizando los resultados obtenidos junto a la clasificación de poros mencionada se observa que, tanto las funciones ácida y metálica como el catalizador bifuncional son catalizadores mesoporosos.

El estudio de las isothermas obtenidas proporciona la superficie específica de cada uno de los catalizadores mediante el método BET (Brunauer, Emmet y Teller). La superficie específica resulta de gran importancia dado a que, en el caso de los catalizadores, influye en su rendimiento, calidad y actividad catalítica. A partir de los resultados obtenidos vemos que la fase metálica es la que menor superficie BET contiene por cada gramo de muestra, mientras que la fase ácida tiene mayor superficie específica, con valores típicos de este silicoaluminofosfato. El catalizador bifuncional por su parte tiene una superficie BET que concuerda con la relación en la que se han mezclado ambos catalizadores.

El análisis de las curvas adsorción-desorción también permite conocer el diámetro medio de las partículas de cada uno de los catalizadores, obteniéndose así que el catalizador ácido muestra el mayor tamaño, 178.62 Å, mientras que el diámetro de las partículas de la fase metálica es más pequeño, 87.30 Å. A su vez, el diámetro de partícula del catalizador bifuncional concuerda una vez más con la relación de cada una de las fases.

Los resultados obtenidos son acordes a los que otros autores como Sánchez-Contador y cols. (2018) han obtenido con catalizadores de composición similar, concluyendo así que los resultados obtenidos son adecuados.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS.

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización de las membranas SOD y MOR sintetizadas mediante diferentes técnicas.

4.2.1. Propiedades físicas.

El análisis de las propiedades físicas de ambas membranas (SOD y MOR) se ha llevado a cabo mediante el equipo de adsorción-desorción de nitrógeno, al igual que en el caso del catalizador.

Resulta necesario escoger una zeolita cuyo tamaño de poro sea mayor que el tamaño de partícula del agua, permitiendo así el paso de esta a través de la membrana, pero menos que el del resto de reactivos y productos de reacción (CO_x , metanol y DME), convirtiéndose la membrana impermeable para estos últimos.

4.2.1.1. Propiedades físicas de la Sodalita.

Mediante el empleo de la adsorción física del, se han obtenido parámetros como la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de tamaño de los mismos. Este análisis permite la obtención de la isoterma de fisisorción de la zeolita, la cual se muestra en la Figura 20, que se compone de una serie de datos que relacionan el volumen de gas adsorbido y las condiciones de presión relativa del gas (P/P_0).

Es necesario mencionar de esta forma que el gas de adsorción empleado (nitrógeno), se denomina también adsorbato, mientras que el sólido a caracterizar se denomina adsorbente.

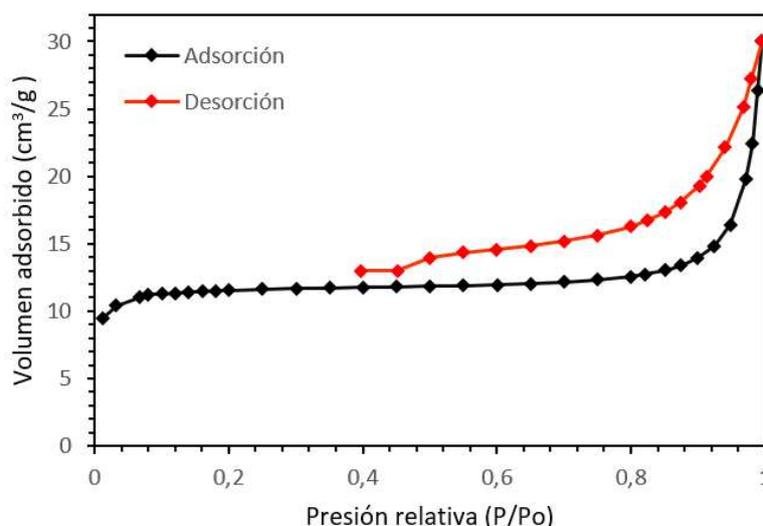


Figura 20.- Isoterma de fisisorción de nitrógeno para la zeolita SOD sintetizada.

En la Figura 20 se observa que hasta una presión relativa (P/P_0) de 0.1 se absorbe una cierta cantidad de nitrógeno para la formación de la primera monocapa. Para un rango de presión relativa (P/P_0) de 0.1 a 0.8 se mantiene la cantidad adsorbida de nitrógeno hasta la formación de la monocapa.

Sin embargo, al aumentar la presión relativa a partir de $P/P_0 = 0.8$ aproximadamente, las muestras comenzaron a absorber mayor cantidad de nitrógeno debido a que ya no presentaban la limitación de la monocapa, con lo que dicha linealidad desapareció. Esto implica, como se observa en la Figura 21, que la cantidad de poros que se adsorben en este rango de presiones relativa, correspondientes a diámetros de poro entre 30-70 Å, es despreciable. La Figura 21 muestra el volumen de poros de cada diámetro.

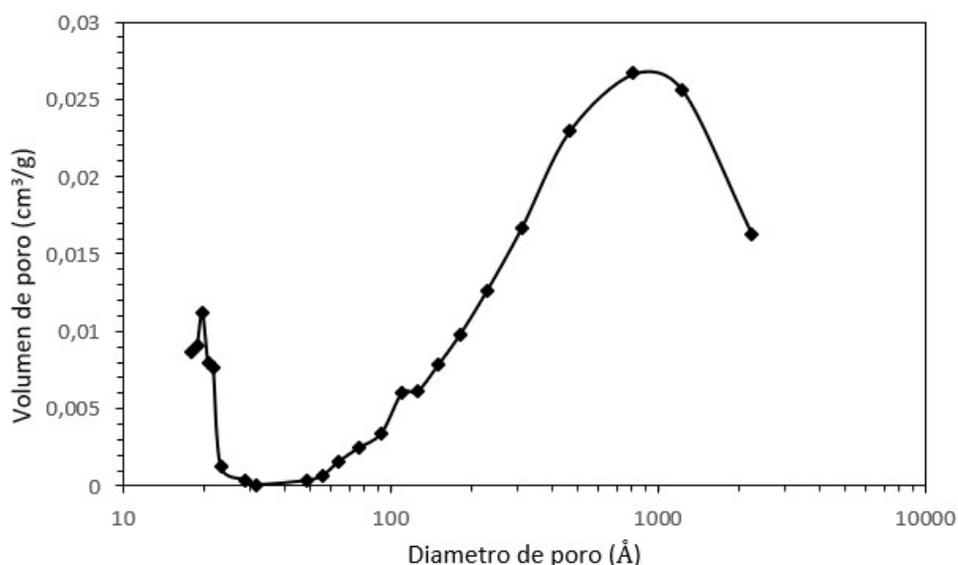


Figura 21.- Distribución de tamaño de poro para la zeolita SOD sintetizada.

Siguiendo lo observado en la Figura 21, se concluye que la muestra está compuesta por micro- y mesoporos. El tamaño predominante de los mesoporos corresponde a un valor cercano a los 800 Å, estando la mayoría dentro del rango de entre 200-1100 Å.

El estudio de la isoterma permite la obtención de la superficie específica (S_{BET}), volumen de microporo (V_m), área de microporo y el diámetro medio de poro (D_p). Estos parámetros están agrupados en la Tabla 8.

Tabla 8.- Propiedades físicas de la SOD.

Propiedades	Valores
S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	40
Área microporo ($m^2 g^{-1}$)	36
V_m ($cm^3 g^{-1}$)	0.0016
D_p (Å)	30

Observando los parámetros recogidos en la Tabla 8, se concluye que, al menos un 90 % de la muestra está conformada por microporos, estando el 10 % restante compuesto por mesoporos.

4.2.1.2. Propiedades físicas de la Mordenita.

La Figura 22 muestra la isoterma obtenida mediante el equipo de adsorción de nitrógeno, con la cual posteriormente se obtendrán los parámetros para la caracterización física de la zeolita MOR.

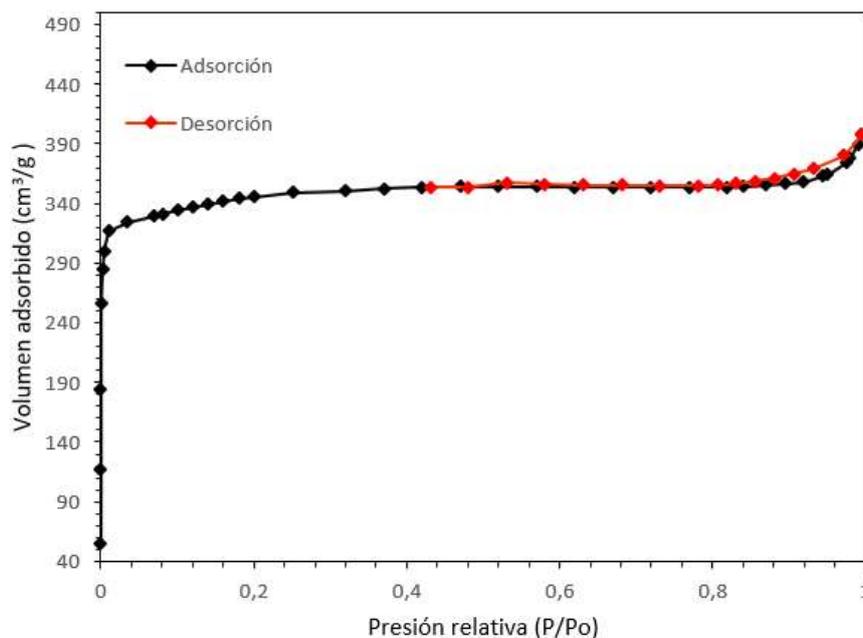


Figura 22.- Isoterma de fisisorción de nitrógeno para la zeolita MOR sintetizada.

En la Figura 22, se puede observar una isoterma tipo 1, que se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas. Esta adsorción prioritaria a presiones relativas bajas indica que la mayor parte de la muestra está compuesta por microporos. Este tipo de isothermas aparecen cuando el tamaño de los poros no es sustancialmente mayor que el diámetro de las moléculas de sorbato.

Esta isoterma muestra que el grado de adsorción aumenta con la presión hasta alcanzar la saturación (a partir de presión relativa llega a 0.2), punto donde no se produce más adsorción, siendo esta una de las características principales de los sólidos microporosos. Tras alcanzar una presión relativa de 0.9 se observa una nueva adsorción del nitrógeno, correspondiente a los mesoporos de la muestra, indicando que la muestra no es totalmente microporosa. Destaca en este caso, la no desorción de los poros ya saturados, que se concluye observando la isoterma de desorción horizontal.

A su misma vez la Figura 23, correspondiente a la distribución de tamaño de poro para la muestra de zeolita MOR sintetizada, muestra una diversa distribución de tamaño de poros, pudiendo encontrar micro- y mesoporos de distintos tamaños.

En esta se observa que la mayoría de los poros de la muestra son microporos, encontrándose también mesoporos de diferentes diámetros. Esto concuerda con los resultados obtenidos mediante el análisis de la isoterma de desorción, concluyendo que la mayor parte (cerca del 90 %) de los poros de la muestra son microporos. Mientras que en el caso de los microporos predominan los que tienen un diámetro cercano a los 20 Å, en los mesoporos son mayoritarios los cercanos a 950 Å. Los parámetros obtenidos a partir de la isoterma se agrupan en la Tabla 9.

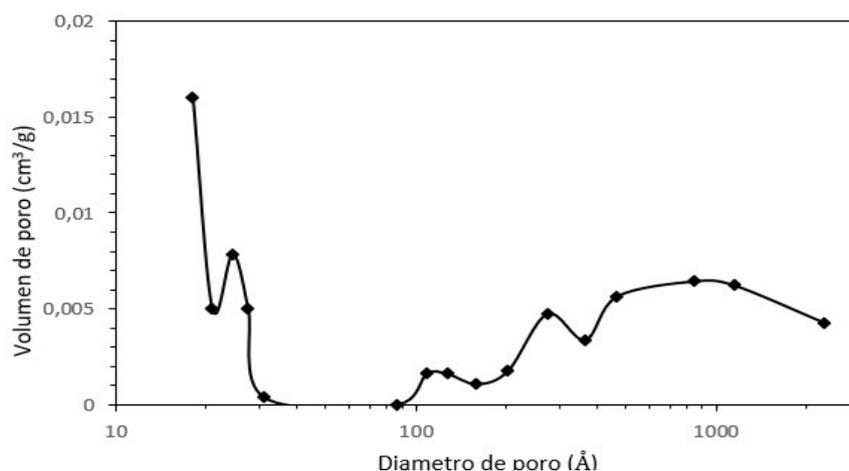


Figura 23.- Distribución de tamaño de poro para la zeolita MOR sintetizada.

Tabla 9.- Propiedades físicas de la MOR.

Propiedades	Valores
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	120
Área microporo ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	105
V_m ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.0458
D_p (Å)	17

Los valores obtenidos prevén un mejor comportamiento de la zeolita tipo MOR, debido principalmente a que la obtención de mayores valores de superficie específica, volumen y diámetro de poro presuponen una mayor permeabilidad del agua de la membrana.

4.2.2. Propiedades morfológicas.

El estudio morfológico de las zeolitas empleadas en la síntesis de membranas se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido, obteniendo así imágenes tanto de la estructura de las zeolitas como del corte realizado en la membrana cristalizada sobre un soporte. La Figura 24 muestra, a modo de ejemplo, la imagen de un corte de la membrana cristalizada sobre el soporte cerámico.

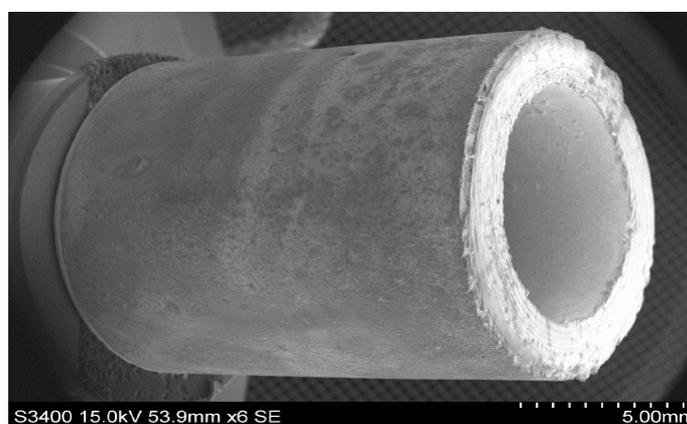


Figura 24.- Imagen SEM del corte de la membrana cristalizada sobre un soporte cerámico.

Como se muestra en los siguientes apartados, se han tomado varias imágenes con diferentes ampliaciones para el análisis de las diferentes zeolitas que ayudan así, a esclarecer las propiedades morfológicas de cada una de ellas.

4.2.2.1. Propiedades morfológicas de la Sodalita.

Las imágenes SEM (Figura 25) muestran que la zeolita SOD sintetizada contiene varias morfologías, incluyendo estructuras amorfas irregulares y partículas de cristales pequeños con forma de dodecaedro rómbico. Así mismo, también presenta superficies lisas bien cristalizadas, correspondientes a la fase SOD, como se confirmará posteriormente mediante el análisis de DRX.

Se puede obtener una conclusión clara al observar las estructuras irregulares formadas debido al insuficiente tiempo de cristalización. Los resultados logrados indican que la zeolita sintetizada no ha logrado alcanzar una cristalización completa, lo cual compromete su idoneidad como material para la formación de la membrana zeolítica.

El empleo de esta zeolita para la siembra en el soporte resultaría en una capa heterogénea con zonas amorfas, lo cual no es apropiado para la síntesis de las membranas zeolíticas y por lo tanto, tampoco para su empleo en la reacción de formación de DME en un único paso.

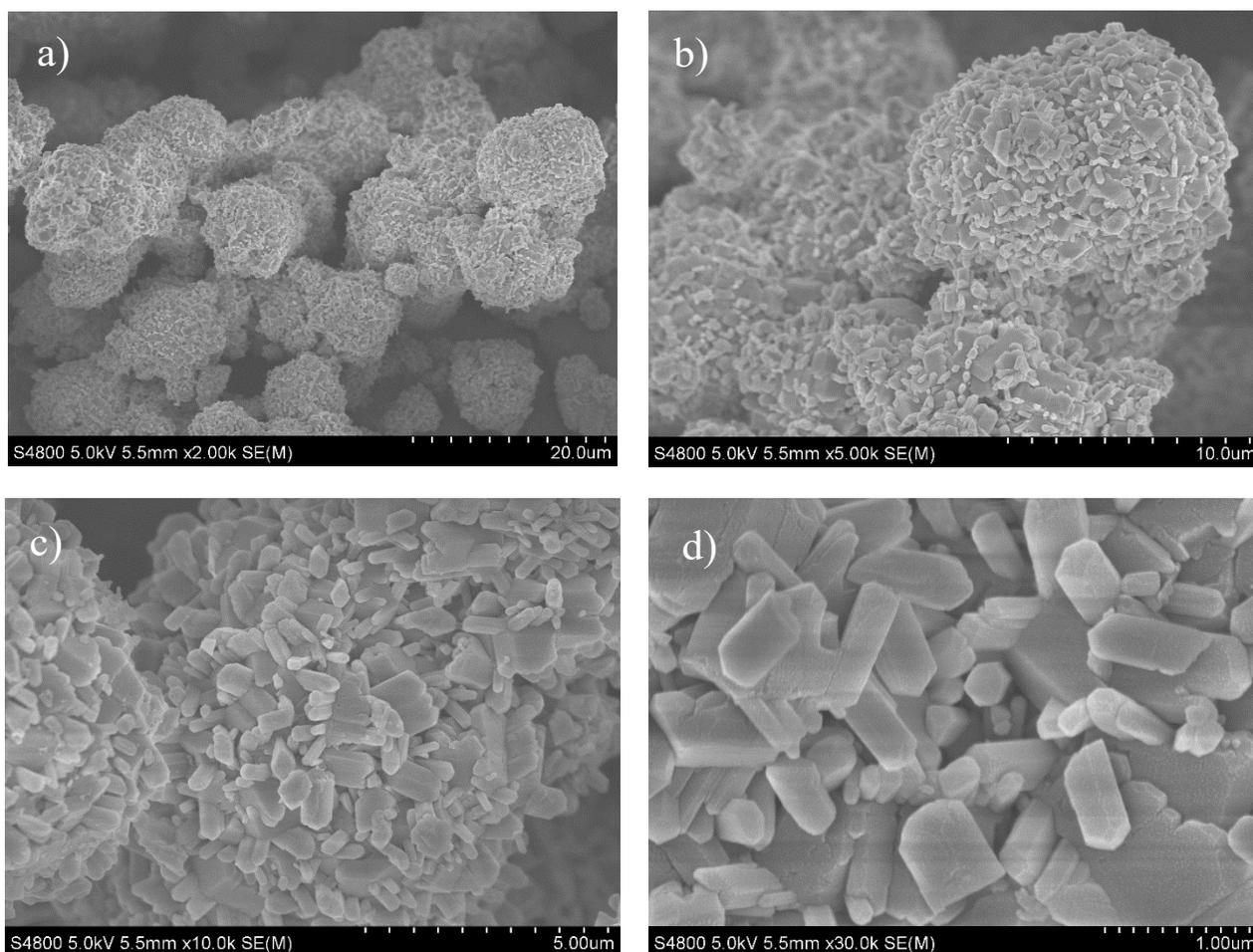


Figura 25.- Imágenes SEM con diferentes ampliaciones de la zeolita SOD.

Estos hallazgos resaltan la importancia de prolongar el tiempo de cristalización para obtener una zeolita con estructura más uniforme y completamente cristalina. De hecho, un mayor tiempo de cristalización permite que los cristales de zeolita se formen de manera más completa y regular, garantizando así la obtención de una membrana zeolítica totalmente funcional.

Se concluye de esta forma la necesidad de optimización de los parámetros de cristalización para la obtención de zeolitas de mayor cristalinidad, calidad y homogeneidad en futuros estudios.

4.2.2.2. Propiedades morfológicas de la Mordenita.

La Figura 26 muestra las imágenes de la zeolita MOR obtenidas mediante microscopía electrónica.

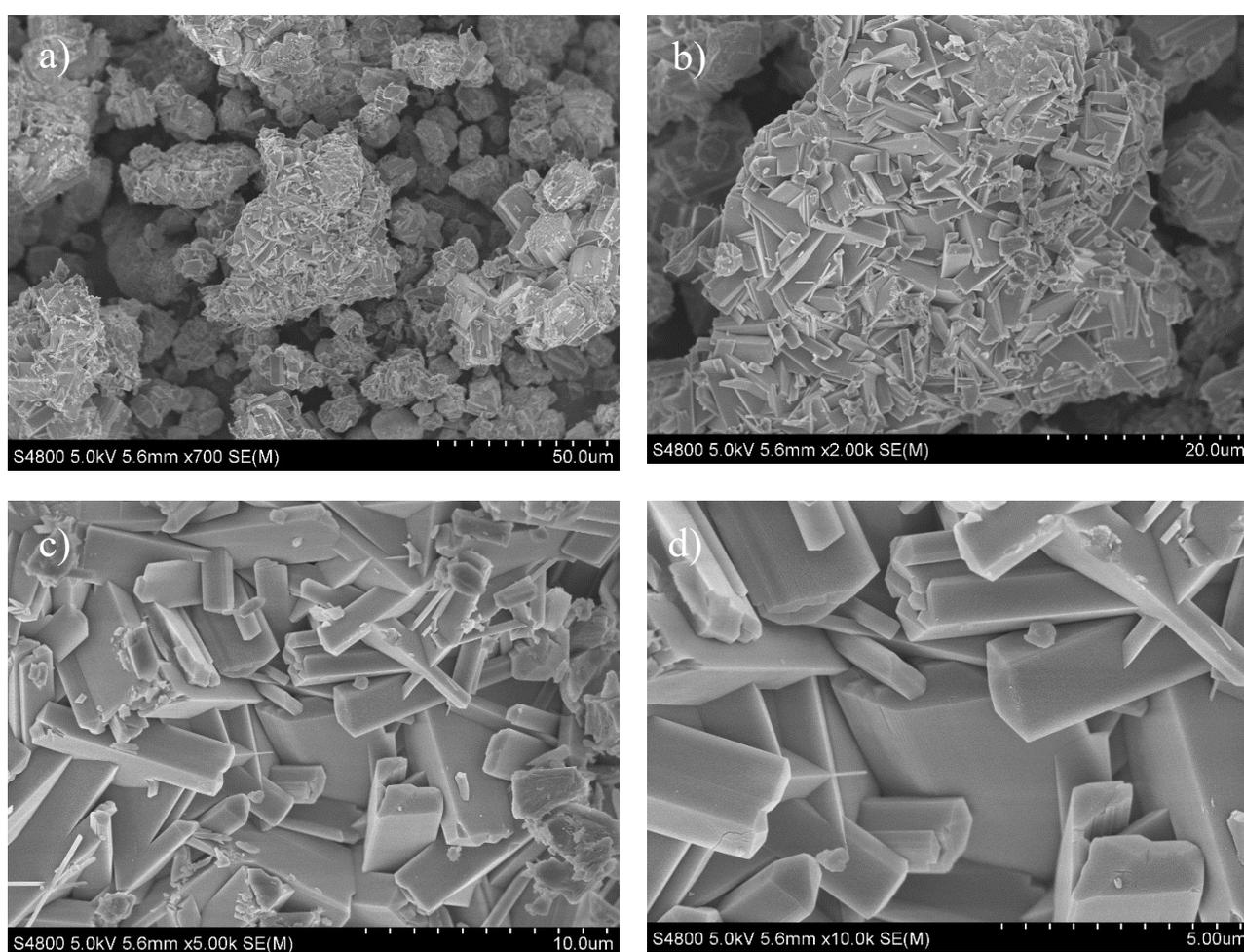


Figura 26.- Imágenes SEM con diferentes ampliaciones de la zeolita MOR.

Las imágenes SEM de la muestra obtenida revelan la presencia de agregados de cristales con una morfología que se asemeja a las características de los cristales de las zeolitas de MOR. Estos agregados consisten en partículas de bloques interconectados con superficies cristalinas lisas y bordes bien definidos.

Este hecho coincide con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, lo que confirma que la muestra sintetizada es adecuada para la posterior siembra en el soporte

siguiendo el método de cristalización de la membrana comentado anteriormente en el Apartado 3.2.

4.2.3. Propiedades estructurales.

Las propiedades estructurales de las zeolitas (SOD y MOR) se han estudiado mediante DRX. Utilizando este método se ha obtenido un difractograma para cada una de las muestras de zeolita, observándose picos representativos de los compuestos medidos, lo que deja en evidencia la composición y el contenido de impurezas de cada una de las muestras.

4.2.3.1. Propiedades estructurales de la Sodalita.

El difractograma de rayos X correspondiente a la muestra SOD se representa en la Figura 27.

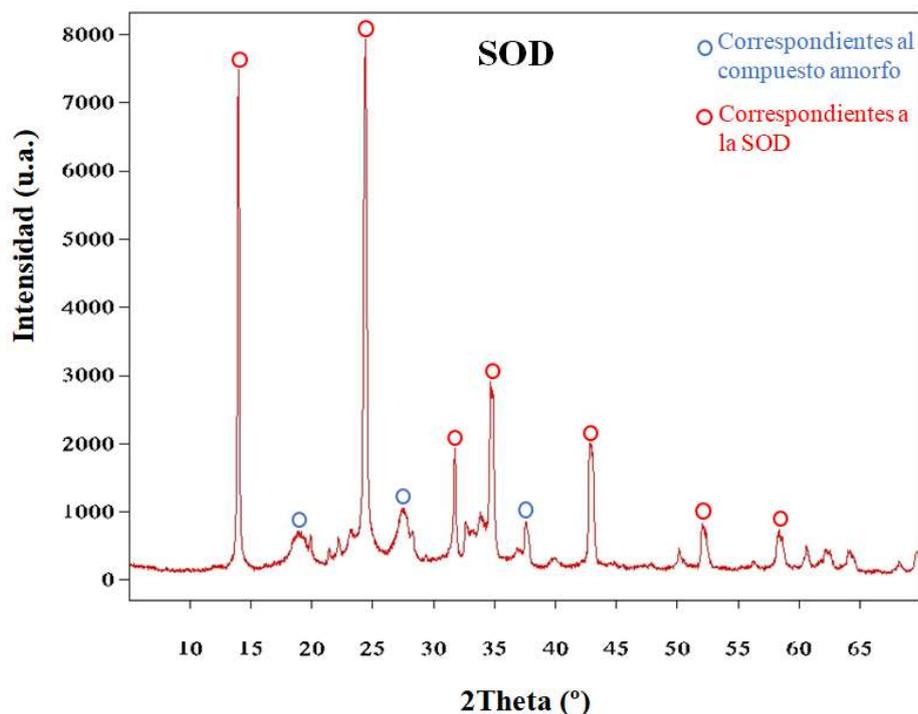


Figura 27.- Difractograma de la muestra SOD sintetizada.

La SOD posee una estructura cúbica, grupo espacial Im-3m, con un parámetro de celda unidad $a = 8.9561 \text{ \AA}$. En nuestro caso se trata de una muestra policristalina y la forma de los picos (anchos por la base), indican que la zeolita sintetizada es parcialmente cristalina.

El difractograma muestra picos correspondientes a la estructura Sodalita, marcados mediante un círculo rojo, (PDF: 01-076-1639, de acuerdo con la clasificación internacional de “International Center of Diffraction Data”) pero también hay algunos picos correspondientes a un sólido parcialmente amorfo, marcados con círculos azules, de fórmula general $(\text{Na}_2\text{O})_{1.31}\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_{2.01}(\text{H}_2\text{O})_{1.65}$ (PDF: 01-075-2318, de acuerdo con la clasificación internacional de “International Center of Diffraction Data”). Esto indica que el tiempo de cristalización de la zeolita no ha sido lo suficiente para la correcta cristalización. Las conclusiones comentadas para el análisis SEM corroboran lo mencionado, puesto que las imágenes también muestran una zeolita parcialmente amorfa con zonas aún por cristalizar.

El análisis de las intensidades de los picos indica que al menos un 60 % de la muestra corresponde a la zeolita SOD, siendo el 40 % restante compuestos parcialmente amorfos sin cristalizar.

4.2.3.2. Propiedades estructurales de la Mordenita.

Con el fin de determinar las propiedades estructurales de la zeolita MOR sintetizada se ha analizado el difractograma de rayos X que se muestra en la Figura 28.

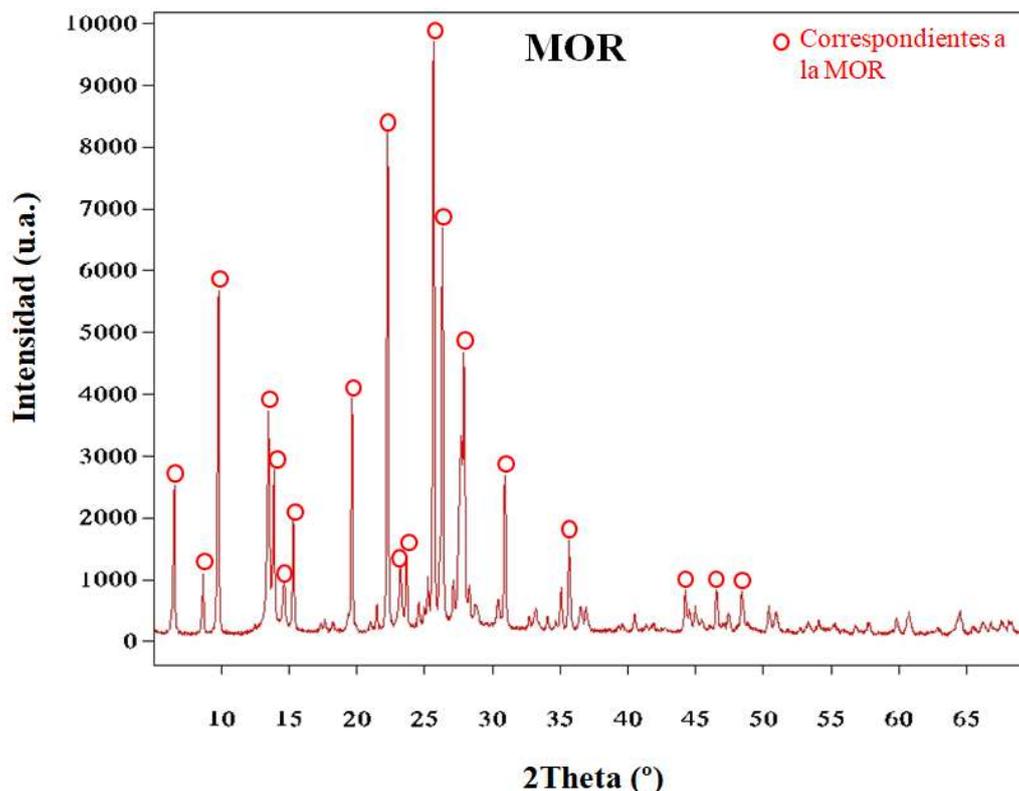


Figura 28.- Difractograma de la muestra MOR sintetizada.

La Mordenita posee una estructura ortorrómbica, grupo espacial $Cmcm$, siendo los parámetros de celda de unidad los siguientes: $a = 18.13 \text{ \AA}$, $b = 20.49 \text{ \AA}$ y $c = 7.52 \text{ \AA}$. En este caso es una muestra policristalina y la forma estrecha de los picos en el difractograma indica que es completamente cristalina, con un hábito cristalino homogéneo. El difractograma de rayos X presenta única y exclusivamente las reflexiones correspondientes a la zeolita MOR (marcados los principales mediante círculos rojos), sin mostrar en ningún momento el fondo amorfo. Es decir, se puede establecer que la zeolita sintetizada es un 100 % MOR y por lo tanto, se considera el método de síntesis satisfactorio.

En definitiva, cada una de las zeolitas sintetizadas presentan propiedades diferentes que afectaran directamente al comportamiento de la membrana en el reactor para la síntesis de DME. Los datos obtenidos demuestran que la MOR sintetizada presenta varias ventajas significativas en comparación con la SOD.

En primer lugar, la zeolita MOR exhibe una mayor superficie específica BET ($120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que la SOD ($40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), lo que favorece una mayor adsorción de las moléculas de agua en el proceso y proporciona una mayor capacidad de permeado. Además, su menor diámetro de

poro (siendo el de la SOD el doble) evita el paso de moléculas grandes, lo que aumentará la selectividad de la membrana preparada y permitirá una separación mas eficiente.

Por último, la zeolita MOR muestra una mayor área de superficie microporosa ($105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que la SOD sintetizada ($36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), lo que mejora la eficiencia de la membrana. Son estas características las que convierten la MOR sintetizada en una opción prometedora para su aplicación en la preparación de la membrana zeolítica de alta calidad y alto rendimiento.

4.3. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS CON LA BIBLIOGRAFÍA.

En este apartado se comparan los resultados de caracterización obtenidos para cada una de las zeolitas sintetizadas (SOD y MOR) con los datos de la bibliografía.

Cabe mencionar que, debido a la obtención de una SOD parcialmente amorfa e impura, este apartado se centrará principalmente en la comparación de nuestra zeolita con SOD 100 % pura. De esta forma se observarán las diferencias tanto en la formación de la red cristalina como en la estructura de los propios cristales.

4.3.1. Comparación de la SOD sintetizada.

La Figura 29 corresponde a las imágenes SEM obtenidas por nuestro grupo de investigación en trabajos previos, mostrando en esta la estructura de una SOD 100 % pura.

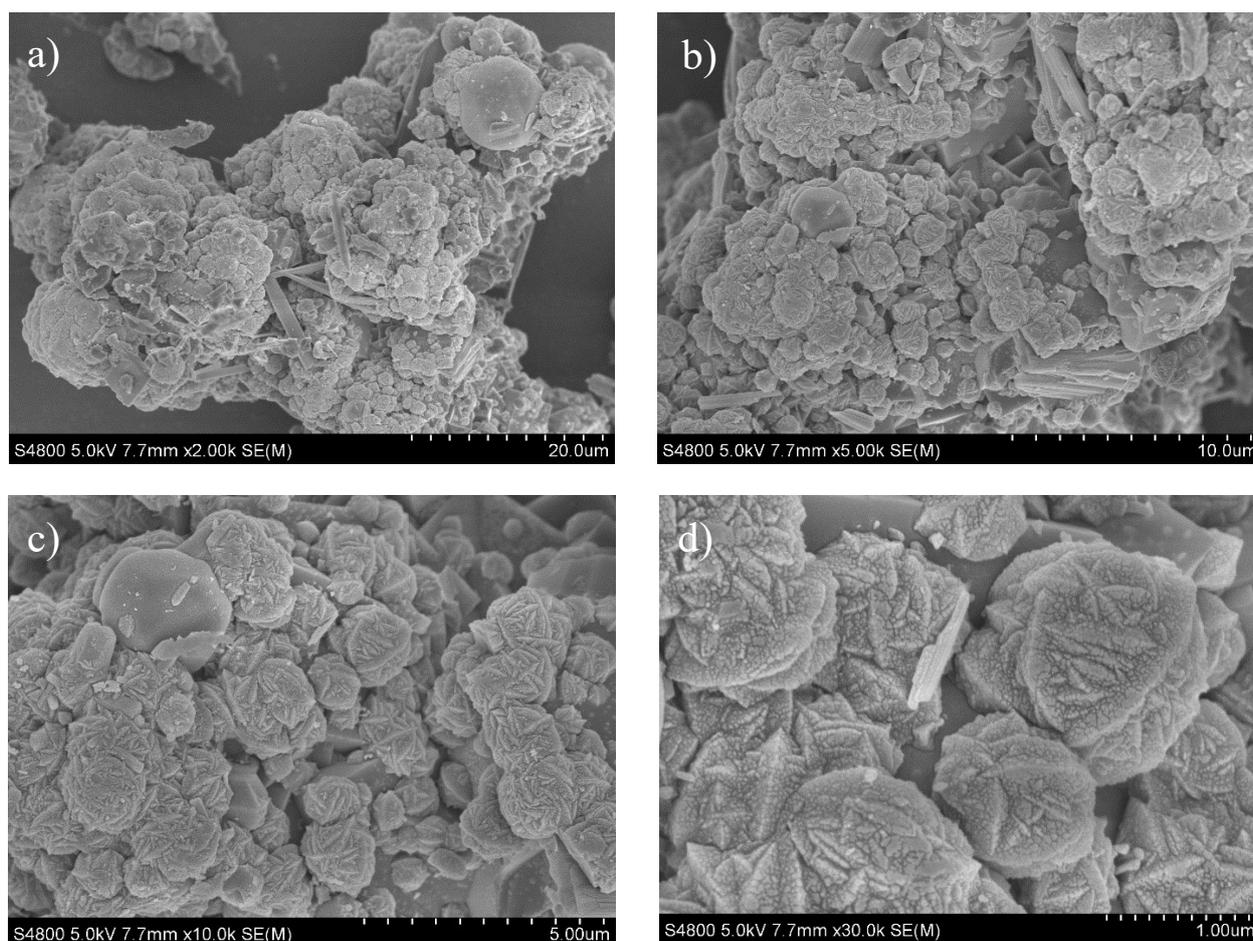


Figura 29.- Imágenes SEM con diferentes ampliaciones de la zeolita SOD 100 % pura.

Comparando la Figura 25 con la Figura 29, se observa una clara diferencia en la estructura de ambas muestras. Se puede ver que la muestra de la Figura 25 posee estructuras irregulares, junto con partículas ya cristalizadas pertenecientes a la Sodalita.

De esta forma, se puede suponer que la Sodalita obtenida para este trabajo se encuentra en una fase intermedia debido a que el tiempo de cristalización fue insuficiente. Así, lo esperado comparando con la bibliografía, sería una zeolita con una estructura similar a un cubo octaédrico y de un tamaño inferior (como se muestra en la Figura 29).

Junto a la comparación de las imágenes SEM, se compara a continuación la refracción de la muestra de SOD 100 % pura con el difractograma de la SOD sintetizada en este trabajo (Figura 30).

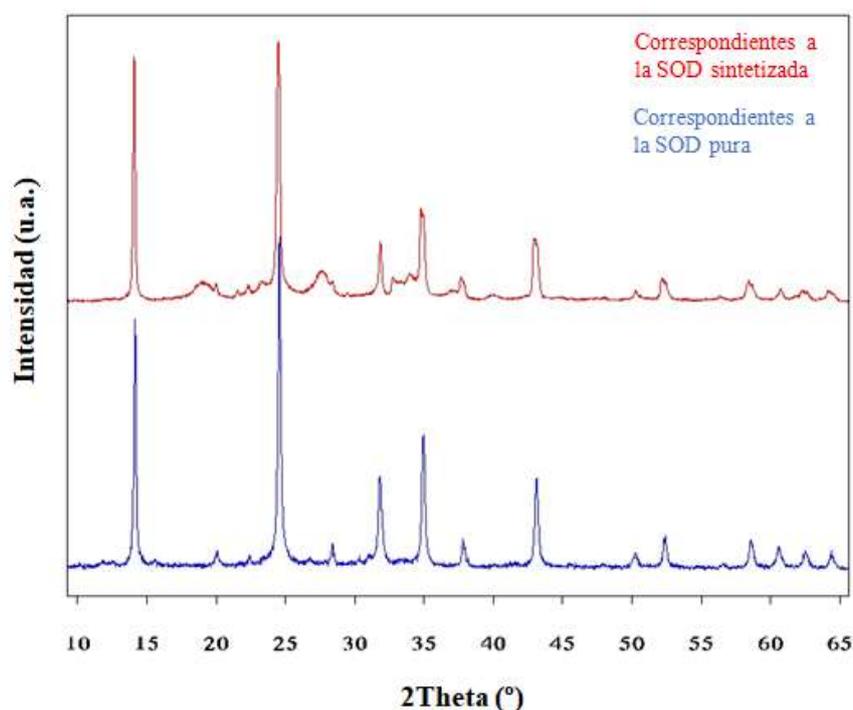


Figura 30.- Difractograma de SOD pura (azul) y SOD sintetizada para este trabajo (rojo).

Se concluye mediante la comparación de ambas reflexiones, que, a diferencia de la muestra sintetizada para este trabajo (línea roja), la SOD pura (línea azul) no contiene zonas amorfas que comprometan la cristalinidad de la zeolita. Esto se conoce debido a la obtención de picos de base estrecha en el difractograma de la SOD pura, los cuales indican que la muestra analizada es completamente cristalina. La coincidencia del lugar de los picos se debe a que los compuestos son en gran parte lo mismo, pudiendo encontrar aun así algunos picos que no se encuentran en el mismo lugar, correspondientes a los compuestos amorfos.

Esto concuerda con los resultados de la caracterización obtenidos para la SOD sintetizada en este trabajo. Se concluye de esta forma que, el tiempo de cristalización resulta un parámetro esencial para la cristalización completa de las zeolitas, convirtiendo su control y gestión en una función vital para la obtención de la zeolita totalmente pura y cristalina.

4.3.2. Comparación de la MOR sintetizada.

Los resultados obtenidos en la caracterización de la MOR sintetizada, demuestran su pureza total. Esto se concluye en base al análisis de dos factores principales: (i) la no obtención de refracciones amorfas en la prueba DRX y (ii) la obtención de una imagen SEM que contiene bloques cristalinos lisos y con bordes bien marcados sin muestra alguna de zonas amorfas, estructura que coincide con la observada en las fuentes bibliográficas.

5. RESUMEN.

En este Trabajo de Fin de Grado se ha llevado a cabo un estudio sobre membranas zeolíticas susceptibles de ser empleadas para la síntesis de DME (en una etapa) en un reactor de membrana de lecho fijo. Para ello, se han sintetizado las zeolitas MOR y SOD, y se han caracterizado atendiendo a un análisis físico, morfológico y estructural. Posteriormente, se ha procedido a su cristalización sobre soportes tubulares porosos de acero para formar el reactor de membrana.

Se han sintetizado y analizado las zeolitas (SOD y MOR) mediante diferentes técnicas de caracterización (adsorción-desorción de nitrógeno, SEM y DRX) con el fin de obtener información sobre sus propiedades. Los parámetros obtenidos se han descrito y posteriormente comparado con fuentes bibliográficas. El tiempo de cristalización de la zeolita SOD parece haber sido insuficiente, puesto que se ha obtenido un 60% SOD y un 40% de una combinación reactivos de partida parcialmente amorfos. En el caso de la muestra MOR es 100% pura, indicando que el método de síntesis no requiere mejoras.

Las membranas se han formado mediante el método de crecimiento secundario. Para ello, se ha sembrado el soporte con la zeolita, para que después cristalice (formando la membrana) mediante la síntesis hidrotérmica en un autoclave de horno giratorio. Finalmente, se ha realizado una prueba de fugas a las membranas sintetizadas para detectar cualquier tipo de microrrotura o fuga que pueda entorpecer su funcionamiento.

Adicionalmente, se ha preparado el catalizador bifuncional CuZnZr/SAPO11 necesario para la reacción de síntesis de DME. Primero, se han sintetizado las dos fases (metálica y ácida) necesarias para la preparación del catalizador bifuncional, formándose este mediante la mezcla física de cada una de las funciones. Posteriormente se han caracterizado las funciones metálica y ácida, así como el catalizador bifuncional, para cuantificar sus propiedades físicas. Tanto las funciones ácida y metálica en solitario como el catalizador bifuncional son mesoporosos. La fase metálica presenta una mayor superficie BET que la fase ácida. El catalizador bifuncional por su parte tiene una superficie BET que se encuentra acorde con la relación en que ambas fases se han mezclado.

6. CONCLUSIONES.

La caracterización de las zeolitas obtenidas en este estudio se ha realizado mediante los análisis de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno. Estos análisis han permitido evaluar las propiedades morfológicas y estructurales de las zeolitas, así como sus propiedades físicas para poder determinar la idoneidad o necesidad de optimar el proceso de síntesis.

En particular, los resultados obtenidos a través de estas técnicas indican que la zeolita sintetizada MOR no solo presenta una estructura ortorrómbica adecuada, grupo espacial Cmc_m, sino que también presenta una morfología de los bloques esperada, conteniendo estos bloques superficies cristalinas lisas y bordes bien definidos. Es por ello por lo que la zeolita MOR obtenida se considera adecuada para su uso en la siembra del soporte y la posterior formación de la membrana zeolítica. La metodología mencionada ha demostrado brindar un mayor control sobre la cristalización de la zeolita, lo cual es vital para garantizar la calidad y homogeneidad de la membrana que se empleara posteriormente en el reactor de membrana de lecho fijo para la síntesis de DME en un único paso.

Por otro lado, el análisis de los resultados obtenidos durante la caracterización de la zeolita SOD revelan que esta presenta dificultades significativas para la siembra en el soporte (y posterior formación de la membrana) debido a la presencia de componentes amorfos formados a partir de los reactivos sobrantes de la disolución inicial. Esta presencia de componentes amorfos podría resultar en la formación de una capa no homogénea durante la siembra, comprometiendo la calidad y funcionalidad de la membrana. Se concluye de esta forma, que el tiempo de cristalización empleado ha sido insuficiente debido a que, como revelan los datos obtenidos mediante DRX, únicamente el 60 % de la Sodalita ha logrado cristalizar.

De esta forma, los resultados conseguidos indican claramente la necesidad de mejorar el proceso de síntesis, aumentando el tiempo de cristalización, con el fin de obtener una SOD totalmente pura y libre de componentes amorfos que puedan afectar negativamente a la formación de la membrana zeolítica. Es por ello por lo que, el empleo de un tiempo mayor de cristalización permitiría obtener una zeolita de mayor calidad y pureza, asegurando un rendimiento más adecuado de la membrana en el reactor para la síntesis de DME.

Además, atendiendo a las propiedades físicas de las zeolitas analizadas, se considera más adecuado el uso de la MOR para la preparación de la membrana. Esto se debe principalmente a su tamaño de poro (17 Å), el cual siendo menor que el de la SOD (30 Å) restringe el permeado de moléculas grandes, resultando así en una mayor selectividad.

7. NOMENCLATURA.

D_p	Diámetro de poro, Å
H_2/CO_x	Flujo molar de CO_x en los productos, mol/min
ICDD	International Center for Diffraction Data
P	Presión, bar
P/P_0	Presión relativa
P_0	Presión de saturación a la temperatura de operación, bar
pH	Índice de acidez
S_{BET}	Superficie específica BET (Brunauer-Emmet-Teller), m^2/g
Si/Al	Relación molar de silicatos y aluminatos
S_m	Superficie de microporo, m^2/g
T	Temperatura, °C
V_m	Volumen de microporo, cm^3/g
V_{TOT}	Volumen total de microporos, $cm^3 g^{-1}$
X_{CO_x}	Conversión del CO_x alimentado, %

Símbolos

$\Delta H_{298 K}^0$	Entalpia de reacción estándar, kJ/mol
----------------------	---------------------------------------

Abreviaciones

BET	Brunauer-Emmet-Teller
CFC	Clorofluorocarburo
CO_x	Óxidos de carbono ($CO+CO_2$)
DME	Dimetil Éter
DRX	Difracción de rayos X (X-ray diffraction)
F.A.	Fase Ácida del catalizador
F.M.	Fase Metálica del catalizador
GEI	Gases de efecto invernadero
LHV	Poder calorífico inferior (Lower Heating Value)

LPG	Gases licuados del petróleo (Liquified petroleum gas)
LTA	Zeolita tipo A
MF	Microfiltración
MOR	Mordenita
Na ⁺	Cationes de sodio.
NF	Nanofiltración
NO ₃ ⁻	Nitratos
NO _x	Óxidos de nitrógeno (NO+NO ₂)
OI	Ósmosis inversa
PBMR	Reactor de lecho fijo con membrana.
PBR	Reactor de lecho fijo convencional
SAPO	Silicoaluminofosfato
SEM	Microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
SGIker	Servicios generales de investigación de la UPV/EHU
SOD	Sodalita
UF	Ultrafiltración

8. BIBLIOGRAFÍA.

Albrecht, B. A., Bretherton, C. S., Johnson, D., Schubert, W. H., Frisch Bull, A. S., 1996. Arrhenius and Global Warming. *Science* 272, 1122-1122. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.272.5265.1122>

Ateka Bilbao, A. (2014). Innovación en el proceso de síntesis de dimetil éter en una etapa con secuestro de CO₂. Tesis Doctoral. UPV/EHU.

Ateka, A., Ereña, J., Sánchez-Contador, M., Pérez-Urriarte, P., Bilbao, J., Aguayo, A. T., 2018. Capability of the direct dimethyl ether synthesis process for the conversion of carbon dioxide. *Appl. Sci.* 8, 677. <https://doi.org/10.3390/app8050677>

Ateka, A., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A. T., 2020. Strategies for the Intensification of CO₂ Valorization in the One-Step Dimethyl Ether Synthesis Process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59, 713-722. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05749>

Ateka, A., Rodríguez-Vega, P., Ereña, J., Aguayo, A. T., Bilbao, J., 2022. A review on the valorization of CO₂. Focusing on the thermodynamics and catalyst design studies of the direct synthesis of dimethyl ether. *Fuel Process. Technol.* 233, 107310. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107310>

Basile, A. Angelo B., Gallucci, F., 2011. Membranes for membrane reactors: preparation, optimization, and selection. John Wiley & Sons, Eindhoven. ISBN: 978-0470746523

Berner, R. A., 2003. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. *Nature* 426, 323-326. <https://doi.org/10.1038/nature02131>

Cheng, L., Trenberth, K. E., Fasullo, J., Boyer, T., Abraham, J., Zhu, J., 2017. Improved estimates of ocean heat content from 1960 to 2015. *Sci. Adv.* 3, e1601545. <https://doi.org/10.1126/SCIADV.1601545>

Cordero-Lanzac, T., 2020. Development of the dimethyl ether-to-olefins process: from fundamentals to the reactor simulation. Tesis Doctoral. UPV/EHU.

Dai, Z., Ansaloni, L., Deng, L., 2016. Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review. *Green Energy Environ.* 1, 102-128. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.08.001>

Diban, N., Urtiaga, A. M., Ortiz, I., Ereña, J., Bilbao, J., Aguayo, A. T., 2013. Influence of the membrane properties on the catalytic production of dimethyl ether with in situ water removal for the successful capture of CO₂. *Chem. Eng. J.* 234, 140-148. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.062>

Energy Transitions: History, Requirements, Prospects – Vaclav Smil. Recuperado 4 de mayo de 2023, de <http://vaclavsmil.com/2010/03/01/energy-transitions-history-requirements-prospects/>

Fleisch, T. H., Basu, A., Sills, R. A., 2012. Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 9, 94-107. <https://doi.org/10.1016/J.JNGSE.2012.05.012>

Iliuta, I., Larachi, F., Fongarland, P., 2010. Dimethyl Ether Synthesis with in situ H₂O Removal in Fixed-Bed Membrane Reactor: Model and Simulations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 6870-6877. <https://doi.org/10.1021/IE901726U>

Informe de mercado de dimetil éter | Tamaño, participación, crecimiento y tendencias 2023. Recuperado 4 de mayo de 2023, de <https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/dimethyl-ether-market>

Jose, A. J., Kappen, J., Alagar, M., 2018. Polymeric membranes: Classification, preparation, structure physiochemical, and transport mechanisms. En Thomas S., Balakrishnan, B., Sreekala, M.S. (Eds.). *Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Fundamental Biomaterials: Polymers*, Woodhead Publishing, Cambridge, Cap 2, pp. 21-35. ISBN: 978-0081021941

Kim, G. J., Ahn, W. S., 1991. Direct synthesis and characterization of high SiO₂ content mordenites. *Zeolites* 11, 745-750. [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(05\)80183-6](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(05)80183-6)

Liu, Z. K., Ågren, J., Hillert, M., 1996. Application of the Le Chatelier principle on gas reactions. *Fluid Phase Equilib.* 121, 167-177. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(96\)02994-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(96)02994-9)

Lu, W. Z., Teng, L. H., Xiao, W. De., 2004. Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor. *Chem. Eng. Sci.* 59, 5455-5464. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2004.07.031>

Mousavi Khadem, S. S., Mashhadzadeh, A. H., Habibzadeh, S., Munir, M. T., Lima, E. C., Saeb, M. R., 2021. A theoretical probe into the effects of material and operational variables on water purification with zeolite membranes. *Microporous and Mesoporous Mat.* 320, 111070. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2021.111070>

Mulder, M., 1991. *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer-Link, Twente. ISBN: 978-0792309796.

Müller, M., Hübsch, U., 2000. Dimethyl Ether. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, Berlin. ISBN: 978-3527303854.

Narayanan, S., Tamizhdurai, P., Mangesh, V. L., Ragupathi, C., Santhana krishnan, P., Ramesh, A., 2020. Recent advances in the synthesis and applications of mordenite zeolite – review. *RSC Adv.* 11, 250-267. <https://doi.org/10.1039/D0RA09434J>

Parra-Soto, J. B., 1982. Determinación de la textura porosa de sólidos a partir de isothermas de adsorción-desorción: extensión y estudio comparativo de los métodos de cálculo numérico. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo.

Rodrigues, A., Araújo, A. P., Rodrigues, M. G. F., 2012. Síntesis de una membrana zeolítica de tipo y soportada en alfa-alúmina: Efecto del tratamiento térmico sobre la estructura. *Avances en Ciencias e Ingeniería* 3, 51-58. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4051476.pdf>

Rodríguez-Vega, P., Ateka, A., Kumakiri, I., Vicente, H., Ereña, J., Aguayo, A. T., Bilbao, J., 2021. Experimental implementation of a catalytic membrane reactor for the direct synthesis of DME from H₂+CO/CO₂. *Chem. Eng. Sci.* 234, 116396. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2020.116396>

Sánchez-Contador Uria, M., 2017. Diseño y comportamiento de un catalizador core-shell en la síntesis directa de dimetil éter con valorización de CO₂. Tesis Doctoral. UPV/EHU.

Sánchez-Contador, M., Ateka, A., Rodríguez-Vega, P., Bilbao, J., Aguayo, A. T., 2018. Optimization of the Zr Content in the CuO-ZnO-ZrO₂/SAPO-11 Catalyst for the Selective Hydrogenation of CO+CO₂ Mixtures in the Direct Synthesis of Dimethyl Ether. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 1169-1178. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04345>

Schematic of Membrane separation. Recuperado 1 de junio de 2023, de https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-Membrane-separation_fig2_315797652

Semelsberger, T. A., Borup, R. L., Greene, H. L., 2006. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *J. Power Sources* 156, 497-511. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2005.05.082>

Shahrestani M., Moheb, A., Ghiaci, M., 2013. High performance dehydration of ethyl acetate/water mixture by pervaporation using NaA zeolite membrane synthesized by vacuum seeding method. *Vacuum* 92, 70-76. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2012.11.019>

Téllez, C., Menéndez, M., 2011. Zeolite Membrane Reactors, en: Basile, A. Angelo B., Gallucci, F. (Eds.). *Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection*, John Wiley & Sons, Eindhoven, Cap. 8, pp. 243-273. ISBN: 978-0470746523

Vicente, H., 2018. Utilización de membranas de base zeolítica para la intensificación de la síntesis de dimetil éter a partir de CO₂ y gas de síntesis. Trabajo de Fin de Máster. UPV/EHU.

Wang, N., Liu, Y., Huang, A., Caro, J., 2015. Hydrophilic SOD and LTA membranes for membrane-supported methanol, dimethylether and dimethylcarbonate synthesis. *Microporous and Mesoporous Mat.* 207, 33-38. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.12.028>

Yoro, K. O., Daramola, M. O., 2020. CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect en: Reza M. R., Farsi M., Makarem M. A., (Eds.). *Advances in Carbon Capture: Methods, Technologies and Applications*. Elsevier, Cambridge, Cap.1, pp. 3-28. ISBN: 978-0128196571