



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DEL MEDIO AMBIENTE

Programa de doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y Bioalimentaria

DESARROLLO DE PROCESOS CATALÍTICOS PARA LA OBTENCIÓN DE METANOL Y DIMETILCARBONATO A PARTIR DE FUENTES DE CARBONO NO CONVENCIONALES

TESIS DOCTORAL POR:

Marino Mauro Álvarez Izaguirre

Noviembre, 2022



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Desarrollo de procesos catalíticos para la obtención de metanol y dimetilcarbonato a partir de fuentes de carbono no convencionales	Inglés: Development of catalytic processes for the production of methanol and dimethylcarbonate from unconventional carbon sources
2.- Autor	
Nombre: Marino Mauro Álvarez Izaguirre	
Programa de Doctorado: Doctorado en Ingeniería Química, Ambiental y Bioalimentaria	
Órgano responsable: Centro Internacional de Postgrado	

RESUMEN (en español)

La gran dependencia del gas natural que tiene la industria, en especial la petroquímica, hace la búsqueda de fuentes alternativas para cubrir esta demanda sea de gran importancia, tanto para reducir la dependencia de este combustible fósil y sus importaciones como para disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero. En este contexto, en esta Tesis Doctoral se propone el uso de fuentes alternativas, como pueden ser la biomasa o las emisiones pobres de metano, para su aprovechamiento y transformación en productos de gran valor para la industria como el metanol o el dimetil carbonato (DMC).

En la primera etapa de esta Tesis se ha estudiado la reacción de oxidación parcial directa de metano para producir metanol. Para llevar esto a cabo se ha utilizado un catalizador basado en una zeolita con morfología tipo mordenita intercambiada con cobre. Este material es capaz de catalizar la reacción de oxidación parcial del metano mediante un proceso por ciclos consistente en tres etapas: activación, quimisorción y desorción. Esta investigación se ha llevado a cabo en un reactor continuo de lecho fijo en fase gas, utilizando técnicas de cromatografía y espectrometría para un análisis detallado.

En esta etapa se han determinado las condiciones óptimas de las tres etapas del ciclo de reacción y se ha estudiado la estabilidad del catalizador tras múltiples ciclos. Además, se ha determinado la capacidad total de adsorción de metano del catalizador mediante ensayos de oxidación. Finalmente, se ha estudiado la viabilidad de este proceso para su aplicación en el aprovechamiento de emisiones de metano pobres con presencia de oxígeno, proponiéndose un modelo cinético para las reacciones observadas, tanto en presencia como en ausencia de oxígeno.

La segunda etapa de esta Tesis Doctoral se ha centrado en el estudio de la reacción de carbonilación oxidativa de metanol en fase gas para producir dimetil carbonato en un reactor continuo de lecho fijo. El catalizador usado también es una zeolita intercambiada con cobre, aunque en este caso una con morfología tipo Y. Se ha determinado la temperatura que proporciona los mejores resultados en términos de rendimiento a DMC y se ha demostrado experimentalmente el efecto de inhibición reversible que el agua tiene sobre el catalizador. Se ha estudiado además la influencia de la concentración de reactivos, lo cual ha permitido proponer una serie de ecuaciones cinéticas, cuyos parámetros han sido ajustados mediante el uso del software Matlab. Por último, se han utilizado varias técnicas de intercambio iónico y precursores de cobre, así como técnicas de caracterización de sólidos, para preparar una serie de catalizadores y así comparar su rendimiento, observándose un papel fundamental del cloro a la hora de formarse los centros activos responsable de catalizar la formación de DMC. Además, también se ha observado una inhibición de las reacciones no deseadas al disminuir la acidez de la zeolita de partida.



RESUMEN (en Inglés)

Worldwide industry, especially petrochemical industry, is extremely dependant on the accessibility to natural gas. This limitation is encouraging the search for alternative sources for this demand, both to reduce the dependency of this fossil resource and to reduce the emissions of greenhouse gases. In this context, this PhD Thesis is proposing the use of alternative carbon sources, such as biomass or lean methane emissions, for their upgrading into high added value products for the industry such as methanol or dimethylcarbonate (DMC).

In the first stage of this PhD Thesis the direct partial oxidation of methane into methanol has been studied. In order to carry out this reaction a catalyst based on a zeolite with mordenite framework and exchanged with copper has been used. This exchanged zeolite is capable of catalysing this partial oxidation reaction through a chemical looping consisting on three steps: activation, chemisorption and desorption. All this research has been performed on a continuous fixed bed reactor in gas phase, using a chromatography and spectroscopy techniques for a detailed analysis.

During this stage of the investigation the optimal conditions for the three steps of the chemical looping have been determined and the stability of the catalyst has been studied. In addition, the total methane adsorption capacity of the catalyst has been determined by means of temperature programmed oxidation tests. Finally, the viability of this process for the upgrading of lean methane sources with oxygen content has been studied, proposing a kinetic model for the observed reactions, both in presence and lack of oxygen.

The second stage of this PhD Thesis has focused on the gas phase oxidative carbonylation of methanol into dimethylcarbonate in a continuous fixed bed reactor. The catalyst used for this reaction is also a copper exchanged zeolite. However, in this case, it is a zeolite with a Y type framework. The first step of this stage has been determining the best operation temperature to maximize the yield to DMC. It has also been determined experimentally that water produces a reversible inhibitory effect on the catalyst. This influence of reactants concentration has been studied and the results allow to propose a series of kinetic equations for the process. The parameters of these equations have been fitted using Matlab. Ultimately, several ion exchange techniques and copper precursors have been tested in order to prepare catalysts for this reaction and compared their yield. It has been observed that chloride has an essential role on the formation of the active centers capable of catalysing the reaction. A lower yield of the undesired reaction has been founded when the acidity of the zeolite used is lowered.

*Safety and certainty in oil
lie in variety, and variety alone*

Winston Churchill

ÍNDICE

INDICE	I
RESUMEN	V
ABSTRACT	VII
DIFUSION DE LA TESIS DOCTORAL	IX
INDICE DE FIGURAS	XI
INDICE DE TABLAS	XIII
1. Introducción	1
1.1 Problemática energética.....	3
1.2 Problemática ambiental.....	9
1.2.1 Los gases de efecto invernadero	9
1.2.2 Regulación ambiental.....	12
1.3 El metano como materia prima	14
1.3.1 El gas natural.....	14
1.3.2 Fuentes de metano y gas de síntesis alternativas.....	15

1.4	Metanol.....	18
1.4.1	Procesos tradicionales de síntesis de metanol	19
1.4.2	Procesos alternativos de síntesis de metanol	21
1.5	Dimetil carbonato	26
1.5.1	Procesos industriales de síntesis de dimetil carbonato.....	27
1.5.2	Procesos alternativos de síntesis de dimetil carbonato	29
1.6	Bibliografía.....	34
2.	Objetivo.....	45
2.1	Oxidación parcial directa de metano a metanol	47
2.2	Carbonilación de metanol a dimetil carbonato.....	48
3.	Metodología experimental	49
3.1	Preparación de catalizadores.....	51
3.1.1	Oxidación parcial directa de metano a metanol	51
3.1.2	Carbonilación de metanol a dimetil carbonato	52
3.2	Dispositivo experimental.....	53
3.2.1	Oxidación parcial directa de metano a metanol	53
3.2.2	Carbonilación de metanol a dimetil carbonato	56
3.3	Técnicas de caracterización.....	57
3.3.1	Difracción de rayos X (polvo cristalino)	57
3.3.2	Espectroscopía de masa con plasma acoplado inductivamente	58
3.3.3	Fisorción de nitrógeno	59
3.3.4	Microscopía electrónica de transmisión.....	60
3.3.5	Microscopía electrónica de barrido.....	61
3.3.6	Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa.....	62
3.3.7	Reducción con hidrógeno a temperatura programada	63
3.3.8	Desorción de amoniaco a temperatura programada.....	64
3.3.9	Espectroscopía infrarroja de adsorción de piridina	64
3.4	Técnicas de análisis	65
3.4.1	Cromatografía de gases.....	65

3.4.1.1	Oxidación parcial directa de metano a metanol	65
3.4.1.2	Carbonilación de metanol a dimetil carbonato	67
3.4.2	Espectrometría de masas	70
4.	Discusión de resultados	73
4.1	Oxidación parcial directa de metano a metanol	75
4.1.1	Direct oxidation of methane to methanol over Cu-zeolites at mild conditions	79
4.1.2	Harnessing of diluted methane emissions by direct partial oxidation of methane to methanol over Cu/Mordenite.....	93
4.1.3	Upgrading of methane emissions via chemical looping over copper-zeolites: Experiments and modelling	111
4.2	Carbonilación de metanol a dimetil carbonato	127
4.2.1	Dimethyl carbonate production by the gas-phase oxidative carbonylation of methanol catalysed by Cu-Y zeolite	131
4.2.2	Influence of the synthesis method of Cu-Y catalysts for the gas phase oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate.....	145
5.	Conclusiones.....	161
5.1	Oxidación parcial directa de metano a metanol	163
5.2	Carbonilación de metanol a dimetil carbonato	164
6.	Anexos	165
6.1	Lista de símbolos y abreviaturas	167

RESUMEN

La gran dependencia del gas natural que tiene la industria, en especial la petroquímica, hace que la búsqueda de fuentes alternativas para cubrir esta demanda sea de gran importancia. El uso como materia prima de fuentes alternativas de origen renovable, como biomasa, biogás y otras emisiones de metano, permitiría cumplir los objetivos de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. En esta Tesis Doctoral, se propone el aprovechamiento de estas fuentes no convencionales de carbono para su transformación en dos productos de gran valor para la industria: metanol y dimetil carbonato.

En el primer bloque de esta Tesis Doctoral, se ha estudiado la reacción de oxidación parcial directa de metano para producir metanol. Para llevar esto a cabo se ha utilizado un catalizador basado en una zeolita con morfología tipo mordenita intercambiada con cobre. Este material es capaz de catalizar la reacción de oxidación parcial del metano mediante un proceso por ciclos consistente en tres etapas: activación, quimisorción de metano y desorción de metanol. Esta reacción se ha estudiado en fase gas en un reactor continuo de lecho fijo, donde se han determinado las condiciones óptimas de las tres etapas del ciclo de reacción, la estabilidad del catalizador y la capacidad de adsorción. Finalmente, se ha estudiado la viabilidad de este proceso para su aplicación en el aprovechamiento de emisiones pobres de metano en presencia de oxígeno.

El segundo bloque de esta Tesis Doctoral se ha centrado en el estudio de la reacción de carbonilación oxidativa de metanol en fase gas para producir dimetil carbonato. El catalizador usado es la zeolita con morfología tipo Y intercambiada con cobre. Dado el complejo esquema de reacción,

primero se han determinado las condiciones óptimas de operación para maximizar el rendimiento a dimetil carbonato. Además, se ha estudiado la influencia en la cinética de la reacción de la concentración de los distintos reactivos. El modelo cinético mecanístico propuesto se ha ajustado a los datos experimentales mediante el software Matlab. Por último, se ha optimizado el método de preparación del catalizador, empleando varios soportes, precursores de cobre y procedimientos de intercambio. Se ha observado que el cloro tiene un papel fundamental a la hora de formar centros activos responsables de catalizar la formación de dimetil carbonato y que la acidez de la zeolita empleada como soporte es responsable reacciones no deseadas, que tienen lugar tanto en paralelo como en serie.

ABSTRACT

Worldwide industry, especially petrochemical industry, is extremely dependant on natural gas accessibility. This limitation is encouraging the search for alternative raw materials. The use of alternative renewable sources as feedstock, such as, biomass, biogas and other methane emissions, would allow to fulfil with the reduction in greenhouse gas emissions. In this PhD Thesis, the harnessing of these alternative carbon sources and their upgrading into high added-value products, such as, methanol and dimethylcarbonate, is proposed.

The first section of this PhD Thesis is devoted to the direct partial oxidation of methane into methanol. A zeolite-based catalyst with mordenite framework and exchanged with copper has been used to study this reaction. This material is able to catalyse the partial oxidation reaction through a chemical looping scheme consisting of three steps: activation, methane chemisorption and methanol desorption. This reaction has been studied in the gas phase in a continuous fixed bed reactor. The optimal conditions for the three steps of the chemical looping have been determined, as well as the stability of the catalyst and the methane adsorption capacity. Finally, the viability of this process for the upgrading of lean methane emissions containing oxygen has been assessed.

The second section of this PhD Thesis has been focused on the gas phase oxidative carbonylation of methanol into dimethylcarbonate. The catalyst considered is obtained by copper exchange over a zeolite support with a Y type framework. Given the complexity of the reaction scheme, first the optimal reaction conditions to maximize dimethylcarbonate yield have been determined. The influence of the reactants concentration on the reaction kinetics has been studied.

Abstract

The proposed mechanistic kinetic model has been fitted to the experimental data using Matlab software. Ultimately, the preparation method of the catalyst has been optimized, using different supports, copper precursors and ion exchange procedures. It has been observed that chloride has an essential role on the formation of the active sites for accomplishing this reaction and that the acidity of the zeolite is responsible of the undesired reactions.

DIFUSIÓN DE LA TESIS DOCTORAL

Artículos científicos

- I. *Direct oxidation of methane to methanol over Cu-zeolites at mild conditions.* Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. *Molecular Catalysis*, 487, 110886 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110886>
- II. *Harnessing of diluted methane emissions by direct partial oxidation of methane to methanol over Cu/Mordenite.* Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 9409-9471 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01069>
- III. *Upgrading of methane emissions via chemical looping over copper-zeolites: Experiments and modelling.* Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. *Chemical Engineering Science*, 259, 117818 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117818>
- IV. *Dimethyl carbonate production by the gas-phase oxidative carbonylation of methanol catalysed by Cu-Y zeolite.* Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordoñez. En preparación (2022).
- V. *Influence of the synthesis method of Cu-Y catalysts for the gas phase oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate.* Mauro Álvarez, Pablo Marín, Jennifer Cueto, David P. Serrano, Salvador Ordoñez. En preparación (2022).

Comunicaciones a congresos

- I. *Oxidación parcial de metano a metanol mediante óxidos de cobre en zeolitas*. Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. Reunión de la Sociedad Española de Catálisis SECAT'19. Córdoba (España): 24-26 de junio de 2019. Tipo de comunicación: Oral.
- II. *Direct oxidation of methane to methanol over Cu-zeolites at mild conditions*. Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. 14th European Congress on Catalysis – Europacat XIV. Aquisgrán (Alemania): 18-23 de agosto de 2019. Tipo de comunicación: Póster.
- III. *Partial oxidation of methane to methanol over copper/Mordenite: Modelization of adsorption and reaction*. Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. Young Researchers CIS 2021. Conferencia on-line: 6-8 de septiembre de 2021. Tipo de comunicación: Oral online.
- IV. *Cu-exchanged zeolites as promising catalysts for oxycarbonylation of methanol to dimethyl carbonate*. Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez. 20th International Zeolite Conference – IZC 2022. Valencia (España): 3-8 de julio de 2021. Tipo de comunicación: Póster.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Crecimiento de la demanda energética y de la economía mundial desde el comienzo del siglo XX hasta el año 2015.....	4
Figura 1.2. Posibles escenarios de emisiones netas de CO ₂ mundiales.....	5
Figura 1.3. Principales yacimientos y vías de suministro terrestres y marítimas de gas y petróleo en Europa	7
Figura 1.4. Contribución de los gases de efecto invernadero no condensables.....	8
Figura 1.5. Emisiones de otros GEI que no son CO ₂ por sector y tipo de emisión.....	10
Figura 1.6. Consumo y producción mundial de gas natural en el año 2022	11
Figura 1.7. Diagrama de las rutas para el aprovechamiento del biogás y biometano.	16
Figura 1.8. Emisiones mundiales de metano en minas de carbón.....	17
Figura 1.9. Proceso ICI de producción de metanol.....	21
Figura 1.10. Esquema de la oxidación parcial de metano a metanol sobre zeolitas intercambiadas con cobre mediante un proceso por ciclos.....	25
Figura 1.11. Esquema de las reacciones observadas durante la carbonilación oxidativa de metanol sobre zeolitas intercambiadas con cobre.....	31

Figura 3.1. Diagrama de flujo del dispositivo experimental de reacción de lecho fijo utilizado para la oxidación parcial de metano a metanol	54
Figura 3.2. Diagrama de flujo del dispositivo experimental de reacción de lecho fijo utilizado para la carbonilación oxidativa de metanol a dimetil carbonato	56
Figura 3.3. Difractómetro Bruker D8 Discovery	57
Figura 3.4. ICP-MS multicolector Neptune plus	58
Figura 3.5. Equipo de fisisorción ASAP 2020	59
Figura 3.6. Microscopio electrónico de transmisión MET JEOL-JEM 2100F.....	61
Figura 3.7. Microscopio electrónico de barrido FEI/Philips SXL30S FEG	62
Figura 3.8. Espectrómetro de infrarrojos Nicolet Nexus 670.....	62
Figura 3.9. Analizador de quimisorción AutoChem II 2920.....	63
Figura 3.10. Cromatógrafo de gases Shimadzu GC 2010	65
Figura 3.11. Ejemplo de cromatograma obtenido durante el análisis de muestras de oxidación parcial de metano a metanol.....	66
Figura 3.12. Ejemplo de cromatograma obtenido durante la carbonilación oxidativa de metanol en fase gas.	68
Figura 3.13. Espectrómetro de masas Omnistar GSD-301	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Programa de temperatura utilizado en el GC Shimadzu GC 2010 para el análisis muestras de oxidación parcial de metano a metanol	66
Tabla 3.2. Parámetros de operación utilizados en el GC Shimadzu GC 2010 para el análisis muestras de oxidación parcial de metano a metanol	67
Tabla 3.3. Parámetros de operación utilizados en el GC Agilent HP-6890N para el análisis on-line.	69
Tabla 3.4. Programa de temperatura y válvulas usado en el GC Agilent HP-6890N para el análisis on-line.	70

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Problemática energética

La generación de energía es uno de los elementos clave para la producción de bienes y servicios con los que promover el desarrollo económico de las regiones [1]. En los últimos dos siglos la riqueza global y las necesidades energéticas han ido aumentando siguiendo una tendencia similar.

En la época previa a la revolución industrial la principal fuente de energía era la biomasa. La energía generada mediante la combustión de madera era la suficiente como para cubrir la demanda energética y promover un lento crecimiento de la economía. Sin embargo, el comienzo del uso de combustibles fósiles en los países occidentales durante el siglo XIX permitió el desarrollo de nuevos procesos con una mayor demanda de energía y un mayor desarrollo económico asociado [2]. Debido a esto, desde comienzos de la segunda mitad del siglo XX el crecimiento económico global se disparó, colocándose en torno al 3% anual.

En los últimos 50 años la demanda energética casi se ha triplicado y su distribución ha sufrido cambios. En primer lugar, la importancia relativa del petróleo ha disminuido, aunque sigue manteniéndose como la fuente de energía más importante de todas. En el caso del carbón su importancia se ha mantenido relativamente estable, siendo la segunda fuente de energía en términos de producción, mientras que el uso gas natural ha sufrido un considerable aumento, consolidándose como la tercera fuente de energía de la lista [3].

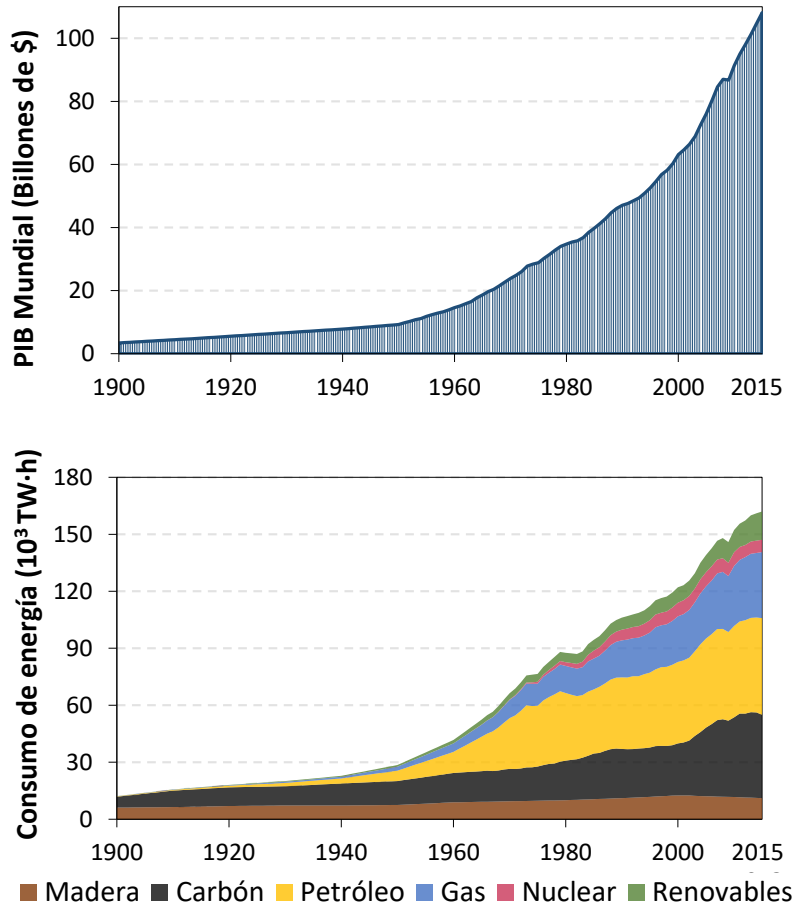


Figura 1.1: Crecimiento de la economía y de la demanda energética mundial desde el comienzo del siglo XX hasta el año 2015 (<https://ourworldindata.org/>)

En los últimos 50 años la demanda energética casi se ha triplicado y su distribución ha sufrido cambios. En primer lugar, la importancia relativa del petróleo ha disminuido, aunque sigue manteniéndose como la fuente de energía más importante de todas. En el caso del carbón su importancia se ha mantenido relativamente estable, siendo la segunda fuente de energía en términos de producción, mientras que el uso gas natural ha sufrido un considerable aumento, consolidándose como la tercera fuente de energía de la lista [3].

Durante las últimas décadas numerosas iniciativas para el desarrollo y promoción de energías renovables han sido aprobadas. A pesar de ello y del crecimiento que las fuentes de energía renovables llevan sufriendo desde entonces estas solo suponen el 15% de la producción energética mundial. De estas fuentes renovables de energía casi la mitad se debe al uso de biocombustibles sólidos, principalmente como fuente de energía en cocinas y hogares en países en vías de desarrollo.

La energía hidroeléctrica se encuentra cerca en segundo lugar, siendo responsable del 6% de la energía producida a nivel global. La dependencia de nuestra sociedad de los combustibles fósiles sigue siendo muy elevada, aunque parece haberse estabilizado desde 1980 y se mantiene en torno al 80%.

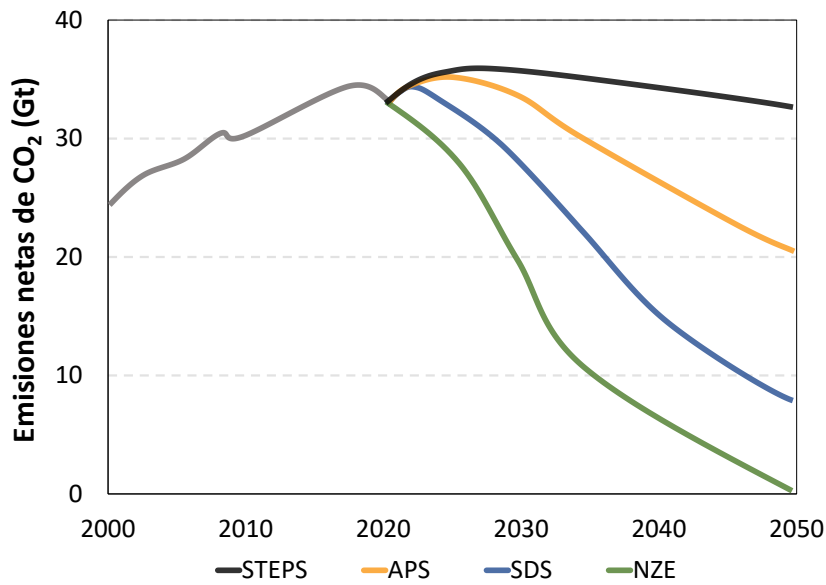


Figura 1.2: Posibles escenarios de emisiones netas de CO₂ mundiales [4].

Se prevé que la demanda mundial de energía aumente entre un 1 y un 1.5% anual hasta el año 2030 si no se toman medidas para mejorar la eficiencia energética, esperándose un aumento de hasta el 50% en los próximos 30 años en los escenarios más pesimistas. Esto contrasta con el deseado escenario de cero emisiones netas para 2050 (NZE), el cual requeriría de un descenso de la demanda energética del 10% para el año 2030 [4]. El año 2020 ha sido una excepción única a esta tendencia debido a la pandemia de COVID-19, registrándose una caída del 4.5% en la demanda energética y por consiguiente una caída en las emisiones [5].

El hipotético caso del mantenimiento de las políticas actuales en los diferentes sectores supondría tan solo una ligera reducción en las emisiones para el año 2050 (escenario STEPS). Por el contrario, si se cumplieren tanto los plazos como las medidas anunciadas hasta la fecha las emisiones de CO₂ netas aun superarían las 20 Gt en el año 2050 (escenario APS). Para lograr el objetivo del escenario NZE se necesita una completa transformación en los sistemas de producción, transporte y consumo de energía, sustituyendo en buena medida el uso de combustibles fósiles por otras

alternativas [6]. Sin embargo, la gran volatilidad de los mercados energéticos complica la implementación de políticas e inversiones energéticas [7].

En el caso de los países miembros de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OECD), a pesar de ser los responsables de casi la mitad del consumo energético mundial, su demanda energética se ha mantenido estable en las últimas dos décadas. La región que ha presentado un mayor aumento es un su consumo energético es China, habiendo casi triplicado su demanda desde el comienzo del siglo XXI debido a la fuerte industrialización del país en las últimas décadas [3].

Otro importante motivo para el desarrollo de nuevas tecnologías y combustibles es la dependencia energética de los países importadores de combustibles fósiles, como es el caso de la mayoría de países de Europa Occidental. Hoy en día el sector energético se ha vuelto una cuestión de seguridad nacional, tanto para los países importadores, debido a la importancia de asegurar el flujo de energía hacia sus fronteras, como para los países exportadores, que exigen una seguridad en la demanda y un precio justo por sus materias primas [7]. La situación del mercado energético ya era complicada en la Europa postpandemia de 2021. El elevado precio del gas natural provocó una escalada en los precios de la electricidad que afectó a numerosos sectores y a la población en general.

Para empeorar aún más esta delicada situación, el comienzo de la invasión de Ucrania por parte de la Federación Rusa a finales de febrero de 2022 ha sumido al continente en una crisis energética sin precedentes desde 1973. Los planes energéticos y ambientales de muchos países de la UE se han visto seriamente afectados y países como Bélgica o Alemania han tenido que dar marcha atrás al cierre de varios de sus reactores nucleares [8]. A pesar del intento de los países occidentales por compensar su dependencia energética de Rusia mediante vías alternativas y mediante el aumento de la oferta energética por parte de otros países como Noruega, se estima que los precios de la energía y las materias primas se mantendrán elevados durante un largo periodo [9].

El sabotaje de los gaseoductos Nord Stream 1 y 2 el 26 de septiembre de 2022 no ha hecho más que aumentar la incertidumbre del futuro de la situación energética de Europa. El ataque a infraestructuras energéticas críticas es una posibilidad más que plausible en el escenario en el que nos encontramos y que además ya ha sido utilizada por Rusia como herramienta de presión en el pasado [10]. A pesar de que el nivel de las instalaciones de almacenamiento de gas europeas se encuentra en máximos históricos [11] el sabotaje de gaseoductos como el recién inaugurado Baltic Pipe puede tener consecuencias catastróficas para la economía europea [12]. En el caso particular de España el deterioro de las relaciones diplomáticas con Argelia, principal socio gasístico del país,

debido al cambio de posición en 2022 con respecto al conflicto del Sáhara Occidental ha provocado el temor de que una escalada de tensiones lleve al cierre del único gasoducto que conecta España con Argelia [13].

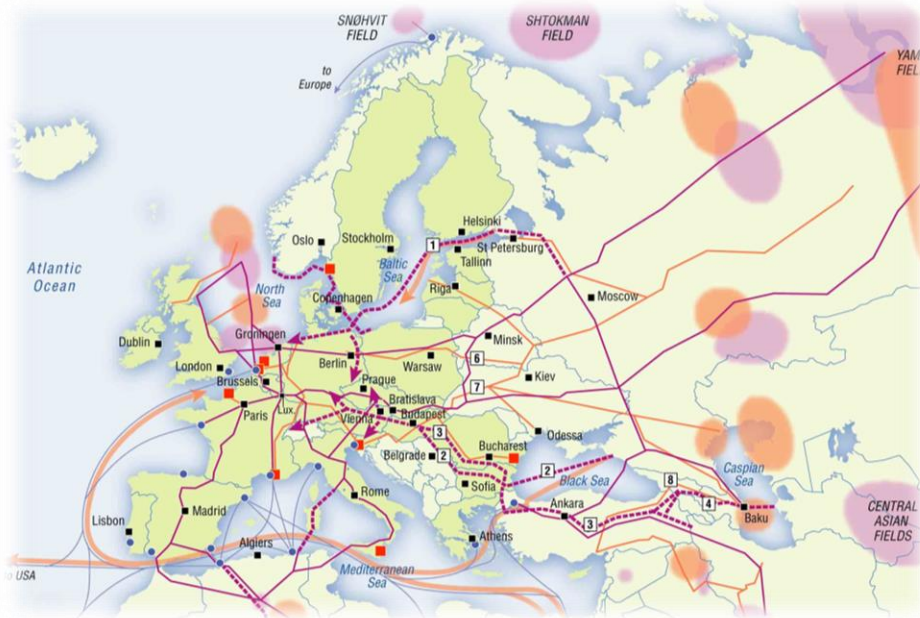


Figura 1.3: Principales yacimientos y vías de suministro terrestres y marítimas de gas y petróleo en Europa [14].

Mientras que el resto de continentes son autosuficientes en materia de gas natural, en Europa la producción doméstica tan solo cubre en torno al 40% de la demanda. Esta dependencia de las importaciones de gas, junto a la gran incertidumbre que la guerra en Ucrania ha provocado en la disponibilidad del gas y los precios récord que se han alcanzado en 2022 han provocado que todo el continente se esté preparando para un futuro muy incierto.

Como primera medida para paliar esto el parlamento europeo aprobó un plan en el que obliga a sus miembros a incrementar los niveles de sus reservas estratégicas de gas hasta un mínimo del 80% para el 1 de noviembre de 2022 [15]. Con la caída del flujo de gas desde Rusia los países europeos han aumentado notablemente la importación de gas natural licuado para alcanzar estos objetivos, buscando nuevos socios o aumentando las importaciones de socios ya existentes [11]. Ya en el largo plazo, la Unión Europea ha reforzado sus relaciones con el gobierno de Azerbaiyán, prometiendo duplicar sus importaciones de gas azerí para el año 2027 [16]. Además, ambiciosos proyectos como el del gasoducto transahariano o el de la construcción de un gasoducto por toda

la costa occidental de África empiezan además a ser considerados como una posibilidad de futuro para diversificar las importaciones de gas a Europa.

Además, con el objetivo de dejar de depender de Rusia como principal proveedor energético de la Unión Europea, la Comisión Europea ha anunciado un ambicioso plan, REPowerUE, con el cual pretende reducir la dependencia europea de gas ruso en dos tercios para el final de este año [17]. Alemania por su parte asegura además que para 2024 dejará de importar en su totalidad gas y petróleo rusos. Si bien este es un momento complicado para la economía europea y para sus planes de descarbonización también presenta una oportunidad para tratar de aumentar la independencia energética de Europa y diversificar proveedores para evitar situaciones como esta en un futuro.

En España, la dependencia energética exterior en 2017 era del 73% debido al uso generalizado de los combustibles fósiles y la prácticamente nula producción nacional. La interconexión energética de la península con el resto de Europa es también un grave problema, encontrándose actualmente el ratio de interconexión de España por debajo del 5% cuando el objetivo de la UE para el año 2030 es del 15% [18]. Esta situación, unida a la complicada situación del suministro de gas a Europa, ha hecho que se ponga el punto de mira no solo en la mejora de las capacidades de la red eléctrica española sino en la necesidad de resucitar proyectos como el MidCat. La construcción gaseoductos como este aumentarían considerablemente la interconexión gasística entre España y el resto de Europa, lo cual puede ser muy favorable para todo el continente debido a la gran cantidad de plantas regasificadoras que hay en la península ibérica [19].

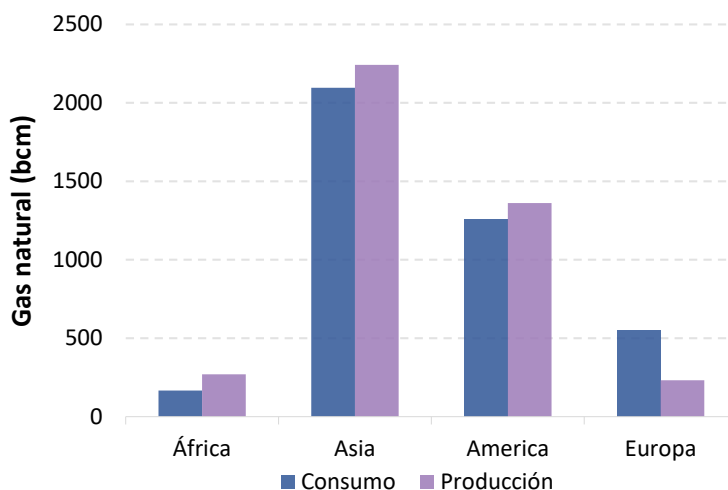


Figura 1.4: Consumo y producción mundial de gas natural en el año 2022 [11].

Situaciones como la que estamos viviendo estos años en Europa afectan gravemente a los sectores electrointensivos y a los muy dependientes del gas, como la industria de los fertilizantes, del acero, del aluminio o del vidrio, que podrían verse en la situación de incluso tener que detener la producción por la escasez de gas, restricciones o simplemente por el elevado coste de la energía [20]. Por todos estos motivos, la diversificación, el desarrollo de biocombustibles, energías renovables y el aprovechamiento de materias primas alternativas son fundamentales para aumentar la independencia energética en países con un perfil importador y para además cumplir con las legislaciones medioambientales y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

1.2 Problemática ambiental

1.2.1 Los gases de efecto invernadero

La combustión de las grandes cantidades de combustibles fósiles necesarias para mantener el crecimiento de la economía ha provocado que, desde el comienzo de la revolución industrial, y en especial en el último siglo, la concentración atmosférica de los gases responsables del efecto invernadero se haya disparado. De estos gases generados por la acción del hombre algunos siempre han estado presentes de forma natural, como el CO₂, el metano o el N₂O, mientras que otros, como los gases clorados y fluorados, son completamente nuevos para nuestra atmósfera.

La concentración de CO₂ ha aumentado casi un 50% desde la era preindustrial como consecuencia tanto de las emisiones debidas al uso de combustibles fósiles como de los cambios del uso del suelo terrestre que han reducido la capacidad de absorción de estas emisiones, alcanzando una concentración de 416 ppm en 2022 [21]. Una buena parte de las emisiones antropogénicas de CO₂ son absorbidas por los océanos, lo cual ha provocado su acidificación en las últimas décadas, disminuyendo además su capacidad de absorción de CO₂ para el futuro.

El año 2020 fue un año anormal en cuanto a las emisiones de CO₂, las cuales disminuyeron un 6% hasta un valor de 31.5 Gt debido a la pandemia de COVID-19 y a las restricciones implantadas en consecuencia. Sin embargo, la rápida recuperación económica tras la pandemia ha provocado un repunte en el uso de combustibles fósiles en 2021, haciendo que este sea el año con el segundo mayor incremento en las emisiones de CO₂ desde que se tienen registros [22].

Si bien normalmente se suele poner el punto de mira en las emisiones de CO₂, el resto de gases de efecto invernadero cada vez cobra más importancia, con algunos aumentando su

concentración en la atmósfera a un ritmo mucho mayor que el CO_2 . Este es el caso del metano, cuya concentración atmosférica ha pasado de las 730 ppb a comienzos del siglo XIX a las 1906 ppb registradas en 2022 [21]. A su vez, los gases fluorados son una familia de compuestos que cada vez tiene más importancia, con un aumento de más de 200% en los últimos 25 años y una tendencia al alza para las décadas siguientes. Esta clasificación incluye a una gran cantidad de compuestos ampliamente usados en la industria como los hidrofluorocarburos (HFCs) o los perfluorocarburos (PFCs).

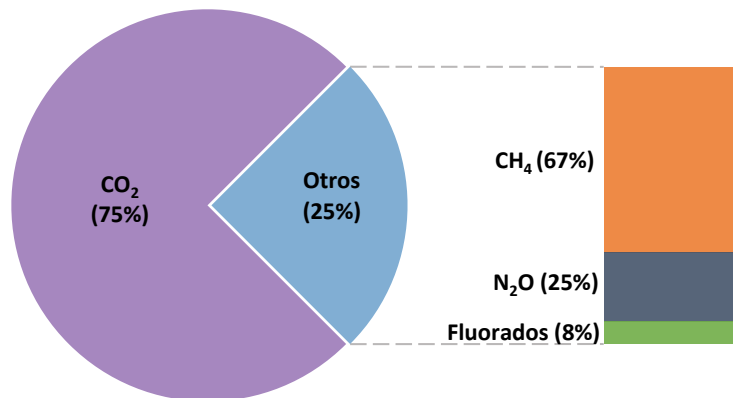


Figura 1.5: Contribución de los gases de efecto invernadero no condensables [23].

En total, las emisiones de estos gases de efecto invernadero que no son CO_2 han aumentado casi un 30% entre 1990 y 2015. De todos los sectores responsables de esta clase de emisiones es el sector de la agricultura quien encabeza la lista, siendo responsable de prácticamente la mitad de las emisiones. Esto se debe en especial a las emisiones de metano derivadas de la ganadería de rumiantes y el cultivo del arroz así como de las emisiones de óxidos de nitrógeno del suelo agrícola [23]. El sector de la energía también es responsable de una buena parte de las emisiones de metano debido a las explotaciones de petróleo, gas y carbón, siendo estas últimas explotaciones capaces de seguir contaminando la atmósfera incluso años después de su cierre [24, 25].

Mediante el índice GWP (*Global Warming Potential*) se compara la cantidad de calor que un gas es capaz de absorber para contribuir al efecto invernadero en comparación al CO_2 . En el caso de los gases mencionados, sus índices GWP son muy superiores a la unidad, siendo el del metano de alrededor de 28 para un promedio de 100 años. Esto indica que 1 tonelada de metano emitida a la atmósfera tiene la misma contribución al efecto invernadero durante un periodo de 100 años que 28

toneladas de CO₂. De esta forma la contribución de todos los gases puede compararse mediante el uso de las toneladas equivalentes de CO₂. En el caso del resto de gases de la Figura 1.5 esta diferencia es aún mayor, teniendo el N₂O un índice GWP de 273 y los gases fluorados oscilando en valores de entre 1000 a más de 10000. Estos índices dejan bien claro que aunque las emisiones de estos gases puedan ser pequeñas en volumen su potencial contaminante puede llegar a ser muy importante [26].

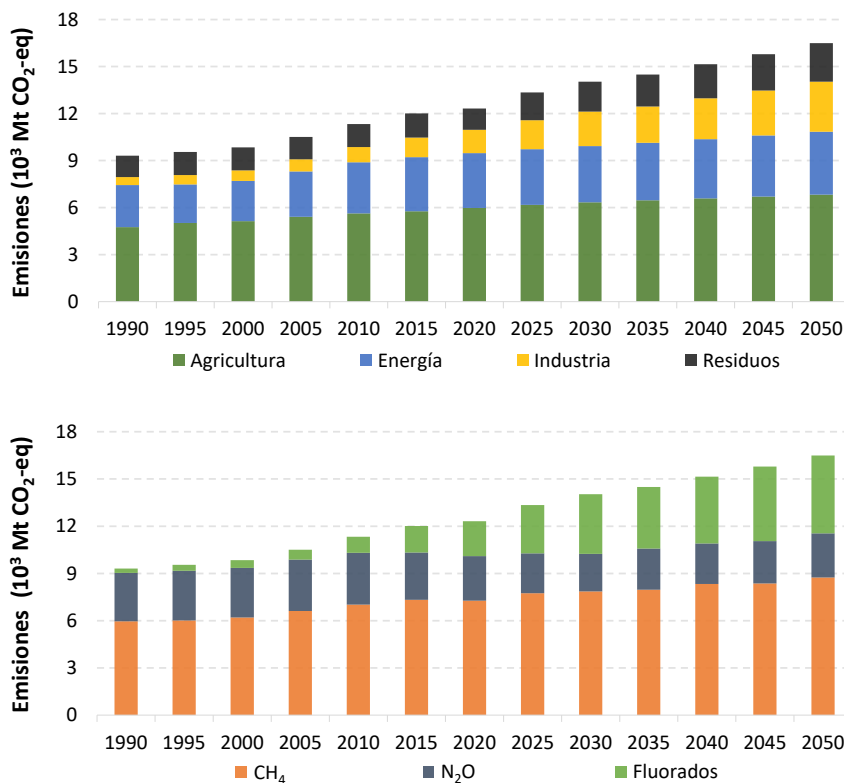


Figura 1.6: Emisiones de otros GEI que no son CO₂ clasificadas por sector y tipo de emisión (<https://cfpub.epa.gov/ghgdata/nonco2>)

Todos estos gases mencionados hasta ahora son los causantes de aproximadamente el 40% del efecto invernadero, siendo estos gases no condensables, es decir, su concentración no depende de la temperatura de la atmósfera ya que no son capaces de pasar a estado líquido en las frías capas superiores de la atmósfera. El 60% restante se debe al efecto del vapor de agua de la atmósfera. El aumento de la temperatura terrestre causado por el incremento de los gases no condensables provoca que la concentración de vapor de agua en la atmósfera terrestre aumente, agravando más aún el efecto invernadero propio de la atmósfera. Por todo ello, se calcula que durante el periodo de 1880 a 2012 la superficie terrestre se ha calentado unos 0.85°C [27].

1.2.2 Regulación ambiental

A pesar de que hoy en día toda la comunidad científica es consciente del grave problema que supone el calentamiento global, los organismos internacionales no comenzaron a poner este problema en el punto de mira hasta hace unos 50 años. La primera conferencia internacional en destacar la importancia del medio ambiente fue la conferencia de Estocolmo, la cual tuvo lugar en junio de 1972. En ella, se sentaron las bases para la acción medioambiental internacional, así como se planteó por primera vez el problema del cambio climático y se instó a los gobiernos a evaluar aquellas actividades que pudieran provocarlo, creándose además un organismo internacional de gestión medioambiental: el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) [28].

Tras ello, tuvo lugar en Ginebra en 1979 la que se conoce como la Primera Conferencia Mundial sobre el Clima. Esta fue convocada por la Organización Meteorológica Mundial (OMM) colaborando en ello otras organizaciones internacionales como la UNESCO o la OMS. En 1985 el PNUMA, la OMM y el CIUC (Congreso Internacional de Uniones Científicas) convocaron la que hoy en día se conoce como la conferencia de Villach, en la que científicos de más de 29 países evaluaron por primera vez el papel del CO₂ y otros gases de efecto invernadero. En la declaración de esta conferencia quedó de manifiesto que el cambio climático era un problema mucho más grave y urgente de lo que se pensaba hasta el momento, instando a las organizaciones convocantes a la celebración de una convención mundial específica sobre este problema.

En 1988 el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) queda formado por la OMM y el PNUMA para centrarse en el estudio de calentamiento global y los cambios climáticos mundiales, publicándose su primer informe dos años después. Este informe tuvo una gran repercusión en los responsables políticos, aprobando ese mismo año la Asamblea General de las Naciones Unidas el comienzo de las negociaciones para la elaboración de un tratado. Varias sesiones del comité de negociación tuvieron lugar entre 1991 y 1992 hasta que finalmente, en la fecha tope asignada (la Cumbre de la Tierra en Río de Janeiro de junio de 1992) 158 países firmaron la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), llegando hasta los 197 firmantes de la actualidad. El principal objetivo es la estabilización de la concentración atmosférica de gases de efecto invernadero para así prevenir los efectos más peligrosos del cambio climático [29].

En 1995 comenzaron nuevas conversaciones para la introducción en la CMNUCC de instrumentos jurídicos que incluyeran un mayor compromiso por parte de los países firmantes. Finalmente, esto concluyó en la firma del Protocolo de Kioto en 1997, haciendo hincapié en la

reducción de las emisiones de un total de seis gases de efecto invernadero: dióxido de carbono, metano, óxido nitroso y 3 gases industriales fluorados. El objetivo era la reducción global en aproximadamente un 5.2% de las emisiones de estos gases en el periodo entre 2008 y 2012 en comparación con las emisiones de 1990 [30]. Cada país regulado por el protocolo de Kioto tiene sus propios objetivos individuales, permitiéndose además el comercio de derechos de emisión entre países. España en su caso ratificó el Protocolo de Kioto el 10 de mayo de 2002, comprometiéndose a aumentar sus emisiones de estos gases en el periodo asignado hasta un máximo del 15% [31]. Un segundo periodo del Protocolo de Kioto fue ratificado en la conocida como Enmienda de Doha durante la decimoctava reunión de la Conferencia de las Partes (COP) de la CMNUCC en 2012. Se estableció un objetivo de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero aún más exigente y se acordó la fecha para límite para la elaboración de un documento que sustituya al protocolo de Kioto tras la finalizar su periodo de vigencia en 2020. Por desgracia este segundo periodo fue ratificado por menos países que el primero.

Recientemente, durante la COP21 de 2015 se adoptó el conocido como Acuerdo de París. Su principal objetivo es limitar el calentamiento global a 2°C, a ser posible 1.5°C, para finales de este siglo comparado con la temperatura en previa a la revolución industrial. En este documento además se reafirma que los países desarrollados deben ser quienes lideren la lucha contra el cambio climático y provean de ayuda a los países en desarrollo para cumplir los objetivos marcados [32]. El Acuerdo de París está en vigor desde 2016 y su aplicabilidad comenzó a finales de 2020, habiendo sido firmado y ratificado por 192 países, los cuales suponen el 98% de las emisiones de gases de efecto invernadero mundiales. En el caso de la Unión Europea su contribución a este acuerdo fue actualizada en 2020, comprometiéndose a una reducción aun mayor de sus emisiones para el año 2030, teniendo que haber sido reducidas para entonces un 55% en comparación con 1990. Además, los países Unión Europea se han comprometido a aumentar el peso de las energías renovables y a mejorar la eficiencia energética y la interconexión eléctrica de los estados miembros, todo ello en función de objetivos individuales específicos.

Para lograr los objetivos del Acuerdo de París no solo deben cumplirse los objetivos de emisiones para 2030, sino que es necesario alcanzar la neutralidad climática para el año 2050. A fecha de 2021 tan solo los países responsables del 70% de las emisiones mundiales se han comprometido a cumplir esto [6]. Sin embargo, se estima que, con los planes climáticos actuales de los diferentes firmantes del Acuerdo de París, las emisiones de gases de efecto invernadero incluso aumenten un 14% para el año 2030 en comparación con 2010 [4].

1.3 El metano como materia prima

1.3.1 El gas natural

Generalmente, al hablar de gas natural y sus aplicaciones se suele pensar en su uso doméstico o en su uso para la producción de energía eléctrica en las centrales de ciclo combinado. Sin embargo, más de una cuarta parte del gas natural que se consume está destinado a la industria, en donde aproximadamente una tercera parte se utiliza para producir energía y el resto como materia prima [33, 34].

Las legislaciones medioambientales aprobadas en las últimas décadas apuntan hacia la reducción de las emisiones de efecto invernadero y en general hacia un modelo de sociedad más favorable con el medio ambiente. De todas las medidas posibles para conseguir esto habitualmente el foco de atención se suele poner en la sustitución de los combustibles fósiles usados en la generación eléctrica y en el transporte por alternativas más sostenibles como la producción de energía eléctrica mediante fuentes renovables o la sustitución de los motores de combustión interna por motores eléctricos o de hidrógeno. La búsqueda de tecnologías que permitan la sustitución del petróleo, el carbón o el gas natural como materia prima de la industria química y petroquímica es también una buena manera de reducir la dependencia de estas fuentes de hidrocarburos no renovables [35]. Aquí, la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero tanto en generación de energía como fabricación ha sido en 2 fases:

1ª fase: eficiencia energética + sustituir carbón y petróleo por gas natural.

2ª fase: energías renovables + electrificación.

A la hora de transformar el gas natural en productos de mayor valor añadido lo más habitual es seguir una ruta indirecta, en la que el metano se transforma inicialmente en gas de síntesis, el cual se hace después reaccionar para obtener el producto deseado. Esto se debe a la elevada energía de activación del enlace C-H del metano, lo cual hace que los procesos directos de síntesis sean muy complejos y tengan una baja selectividad [36, 37]. Por este motivo Europa debe, no solo tratar de mejorar su posición como región importadora de gas natural, sino buscar alternativas domésticas para el aumento de la producción de gas metano aprovechable y también nuevas vías de producción de gas de síntesis, para de esta forma minimizar su dependencia del gas extranjero y orientarse hacia un modelo de producción más favorable con el medio ambiente.

1.3.2 Fuentes de metano y gas de síntesis alternativas

A pesar de que la sustitución del carbón y el petróleo por gas natural en ciertos procesos hace que sus emisiones netas de CO₂ se vean reducidas, el efecto de la extracción, procesado y transporte de esta materia prima en el medio ambiente sigue siendo considerable y en el año 2021 supuso la emisión de 125 millones de toneladas de metano a la atmósfera [38]. Es por ello que la búsqueda de fuentes alternativas de metano se ha convertido también en una herramienta vital para tratar de reducir la amenaza del calentamiento global.

Una posible vía de sustitución del gas natural es el uso de biogás, el cual es producido a partir de la captación del metano generado por residuos biodegradables. Una de las mayores ventajas de la producción de biogás es que las instalaciones para ello pueden colocarse en prácticamente cualquier sitio, reduciendo de esta forma los costes y emisiones asociados al transporte del gas.

La mayor parte del biogás producido actualmente viene de los residuos sólidos urbanos y los residuos generados en los cultivos y en la ganadería. Europa es actualmente la región con una mayor producción de biogás, con casi 232 MW·h de energía producidos en 2018. Alrededor de dos tercios del biogás generado se utilizan directamente para la producción de energía eléctrica [39]. Debido a su procedencia, el biogás contiene, además de metano, cantidades variables de CO₂, agua, amoníaco o sulfuro de hidrógeno. Por tanto, su combustión para producir energía es su aplicación más directa y sencilla.

Sin embargo, mediante un proceso de refinado estas sustancias pueden ser eliminadas, obteniendo un gas con una pureza superior al 97% que se conoce como biometano. Sus similares características hacen que toda la infraestructura ya existente para el gas natural puede ser utilizada para almacenar, transportar o procesar este biometano [40].

Por desgracia, la producción de biogás y biometano, aun a pleno rendimiento, no es suficiente como para sustituir por completo al gas natural. Se estima que, en el mejor de los casos, puede ser capaz de satisfacer hasta el 20% de la demanda mundial de gas [41]. Es por ello que otras vías para la obtención de metano aprovechable deben ser exploradas si se quiere reducir al máximo el consumo de combustibles fósiles y la dependencia de gas extranjero.

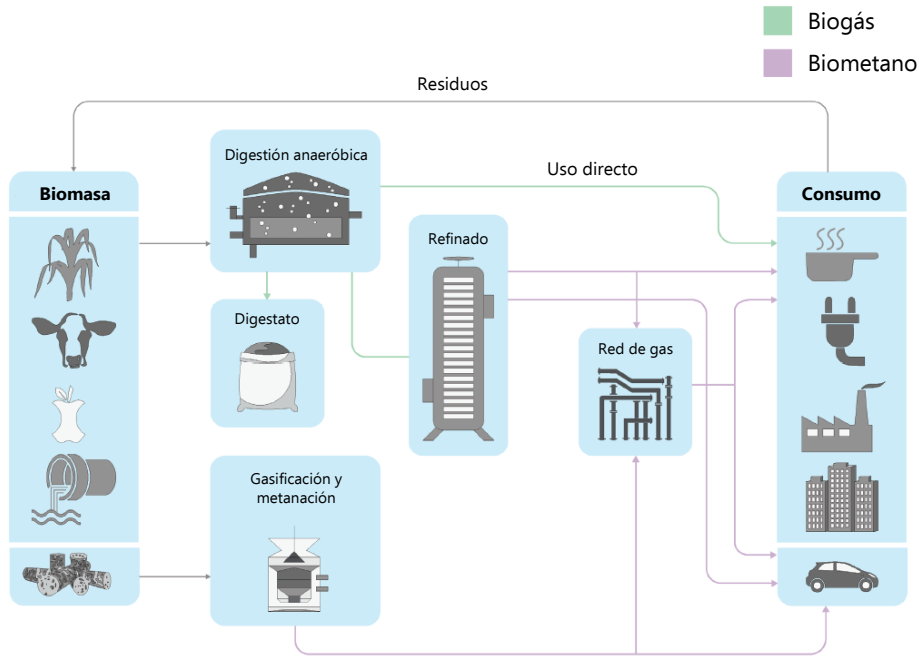


Figura 1.7: Diagrama de las rutas para el aprovechamiento del biogás y biometano [39].

Una de estas posibles fuentes alternativas se encuentra asociada a otro combustible fósil: el carbón. Durante el proceso de formación del carbón también se forma metano, el cual queda adsorbido en las vetas de carbón. La actividad humana para extraer el carbón hace que la presión en estas vetas baje, provocando la desorción del metano, el cual comienza a filtrarse [42]. Esto pone en grave riesgo a los trabajadores de las minas subterráneas debido a la alta explosividad de este gas en concentraciones entre 5 y el 15%. A lo largo de la historia numerosos accidentes se han producido por acumulación de este gas, llevándose por delante la vida de muchos mineros [43].

Con el objetivo de evitar esta clase de accidentes diferentes técnicas se utilizan para reducir la concentración de metano hasta niveles seguros. Mediante tubos de drenado conectados directamente a las vetas de carbón se puede conseguir desorber una buena parte del metano en la etapa previa a la explotación de la mina, obteniendo corrientes de metano con altas concentraciones (60-95%) que pueden ser fácilmente aprovechables [44]. Sin embargo, lo más habitual es la ventilación de las minas subterráneas durante su fase de explotación, introduciéndose aire fresco de forma continua en la mina y extrayéndose el aire con metano. A estas emisiones de baja concentración en metano (0.1 – 1.5%) habitualmente se las denomina como VAM (Ventilation Air

Methane) y son las responsables de más del 60% de todo el metano emitido a la atmósfera por la minería del carbón [25]. Además, la inundación de las minas tras su cierre, cuando también se para el sistema de bombeo de agua de la mina (que usualmente está por debajo del nivel freático), favorece la desorción del metano que aún permanece adsorbido en el carbón. Esto provoca un aumento de la concentración de metano, por lo que aún cerradas las minas de carbón siguen emitiendo considerables cantidades de metano a la atmósfera durante años.

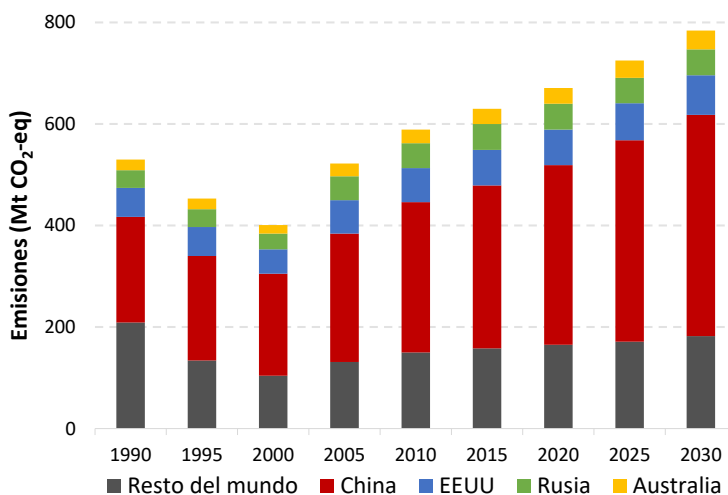


Figura 1.8: Emisiones mundiales de metano en minas de carbón [45].

El sector energético es el segundo sector más importante en cuanto a emisiones antropogénicas de metano. La minería de carbón se incluye dentro de este sector, siendo la responsable de alrededor de la cuarta parte de las emisiones atribuidas a dicho sector [46]. A pesar de la reducción en el uso de carbón en los países occidentales y el cierre de muchas de las minas, las emisiones derivadas de estas explotaciones no han hecho más que aumentar en las últimas décadas. Esto se debe a la gran industrialización y aumento de la capacidad de manufactura que China ha sufrido desde la última década del siglo XX. Las necesidades energéticas del gigante asiático han crecido exponencialmente desde entonces, las cuales se han satisfecho mediante el uso masivo de carbón, siendo actualmente el país responsable de más de la mitad del consumo mundial de este combustible [47].

La menor vida media del metano en la atmósfera hace que los niveles atmosféricos puedan reducirse mucho más rápido que en el caso del CO_2 , pudiendo llegar a alcanzarse los niveles preindustriales mediante el uso de técnicas de reducción, captación y aprovechamiento de las emisiones de metano [48]. Con el objetivo de reducir el impacto ambiental de estas emisiones

debidas a las corrientes de ventilación de las minas, técnicas para oxidar el metano a CO₂ han sido introducidas en algunas minas, aunque se trata de una tecnología no muy extendida. Aunque esta oxidación total reduce el impacto ambiental de dichas emisiones el aprovechamiento de esta fuente inexplorada de metano es una alternativa mucho más atractiva. Con este objetivo, algunas tecnologías más novedosas, como la oxidación catalítica de este metano, su concentración o su aprovechamiento térmico se encuentran en desarrollo hoy en día [49-51].

1.4 Metanol

El metanol es un líquido incoloro a temperatura ambiente, con un característico olor alcohólico. En la antigüedad era utilizado en el embalsamamiento de cuerpos junto con otras sustancias obtenidas simultáneamente de la pirolisis de madera. A partir de mediados del siglo XV comenzó a obtenerse ya en forma pura mediante la destilación de madera. La alta miscibilidad del metanol en agua, esteres, otros alcoholes y en general la mayoría de disolventes orgánicos lo convierten en una molécula muy versátil.

Se calcula que la industria del metanol produce anualmente más de 100 millones de toneladas métricas de metanol. Eso significa un aumento de la producción de más de 15 veces con respecto a 1975 [52]. La industria del metanol supone una actividad económica con un valor de en torno a 55 mil millones de dólares, siendo probablemente uno de los productos de la industria química con mayor importancia [53].

La gran mayoría del metanol producido, en torno al 70%, es utilizado para la síntesis de otros productos químicos [54]. Mediante diversos procesos químicos en serie el metanol puede ser transformado en una gran variedad de productos, haciendo que sea la molécula plataforma de partida para muchos procesos. Además, el metanol puede ser utilizado directamente como combustible, algo que está ganando gran atención en muchos mercados emergentes, como fuente de almacenamiento de energía para su uso en celdas de combustible [55] o para la producción de hidrógeno [56]. Por todos estos motivos el metanol es considerado un compuesto de enorme importancia para la industria y que puede tener un gran peso en la transición de combustibles fósiles a energías renovables.

Mediante oxidación parcial sobre óxidos metálicos se puede producir el compuesto derivado del metanol responsable de alrededor del 35% de su consumo: el formaldehído. Además, mediante

carbonilación con CO otro importante compuesto como el ácido acético puede ser obtenido a partir del metanol, siendo esta reacción responsable del 11% del consumo de metanol [54]. Además, presenta una gran afinidad por gases ácidos como el CO_2 o el ácido sulfhídrico (H_2S), lo cual lo hace idóneo para la purificación del gas de síntesis (proceso Rectisol). A partir de 1990 se disparó su demanda como materia prima para la producción de éter metil-terbutílico (MTBE), el cual se obtiene por catálisis ácida de metanol e isobutileno, debido a la importancia que este compuesto comenzó a adquirir como aditivo de combustibles [57].

Existen numerosas rutas y procesos que permiten producir diversos compuestos de alto valor añadido a partir de metanol como pueden ser metanol a olefinas (MTO), metanol a propeno (MTP) o metanol a gasolina (MTG). Esta enorme cantidad de posibilidades que ofrece el metanol como molécula plataforma hace que se haya convertido en una pieza fundamental de la industria.

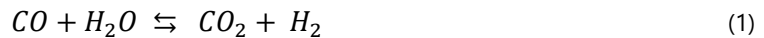
1.4.1 Procesos tradicionales de síntesis de metanol

Los procesos tradicionales de transformación del gas natural en productos de mayor valor añadido, como el metanol, se basan en su reformado a gas de síntesis, para lo cual habitualmente se necesitan concentraciones de metano superiores al 25% [58]. Estos procesos además requieren de elevadas temperaturas para transformar el metano en gas de síntesis, lo cual supone unos costes de operación elevados y enormes instalaciones para ser rentables, además de tener un considerable impacto ambiental [59]. Esto hace que estas técnicas tradicionales de transformación del metano no sean aplicables para muchas fuentes de metano no convencionales, o bien por su baja concentración de metano o por su bajo volumen.

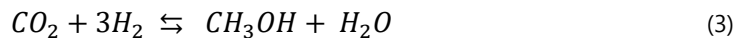
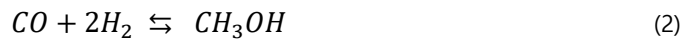
Sin embargo, el gas natural no es la única vía para la producción de gas de síntesis. Algunos países, como China, han desarrollado enormemente el uso de carbón como materia prima para producir metanol para cubrir así las necesidades de su industria petroquímica, ya que poseen enormes yacimientos de carbón [60]. Esto se hace mediante un proceso de gasificación, en el cual el carbón se hace reaccionar a alta temperatura ($> 800^\circ\text{C}$) en presencia de oxígeno en cantidades muy precisas. El problema de este proceso es que genera un gas de síntesis con bajo contenido en hidrógeno además de multitud de subproductos indeseados en función de la composición de la materia prima, requiriendo de una purificación más meticulosa que en el caso del gas natural [61].

Hoy en día, el uso de biomasa como fuente de materia prima para su gasificación y posterior transformación en productos de alto valor añadido se plantea como una alternativa de futuro

sostenible para así sustituir tanto al gas natural como al carbón en la producción de gas de síntesis. Para ajustar la relación H_2/CO cuando se tienen fuentes de gas de síntesis con bajo contenido en H_2 , como ocurre en el caso de la gasificación de biomasa, se lleva a cabo la reacción de desplazamiento del gas de agua (1). En esta reacción el CO del gas de síntesis se hace reaccionar con agua para producir el hidrógeno necesario [62, 63].



La producción industrial de metanol sintético comenzó en 1923 cuando la empresa BASF desarrolló un catalizador de óxido de zinc y cromo capaz de catalizar la reacción de formación de metanol a partir de gas de síntesis. La reacción del gas de síntesis para obtener metanol es una reacción de carácter exotérmico, reversible y en fase gas. Estos catalizadores solamente son activos a temperaturas muy elevadas, mientras que la reacción se ve favorecida por temperaturas bajas, por lo que la presión tiene que ser elevada también (por encima de 300 bar) para alcanzar conversiones aceptables [64]. En función de la procedencia del gas de síntesis la relación estequiométrica H_2/CO puede ser muy diferente de la deseada. En el caso de la producción de metanol lo óptimo es una relación de 2, aunque pueden usarse relaciones superiores.



El proceso de síntesis de metanol desarrollado por BASF quedó obsoleto a mediados del siglo XX cuando la posibilidad de producir gas de síntesis libre de azufre permitió el uso de catalizadores mucho más activos basados en cobre, dando lugar a procesos a presiones mucho menores. Estos catalizadores están basados en mezclas de óxidos de cobre y zinc junto con soportes estabilizadores como la alúmina ($CuO/ZnO/Al_2O_3$). El CO se adsorbe sobre la superficie del cobre, donde es hidrogenado a metanol, mientras que el óxido de zinc sirve para mantener la actividad y área superficial de los centros de cobre, ayudando además a reducir la formación de productos secundarios [65].

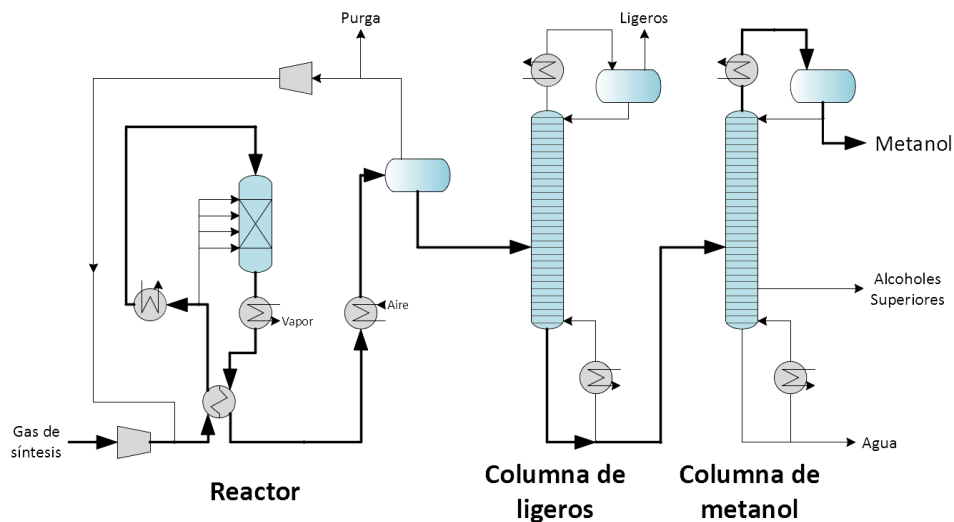


Figura 1.9: Proceso ICI de producción de metanol.

Gracias a ese catalizador Imperial Chemical Industries (ICI) desarrolló un proceso en condiciones mucho más suaves (75 bar) con una mayor estabilidad y una selectividad superior al 99%. Este proceso a menor presión revolucionó la producción de metanol, permitiendo plantas de producción mucho más pequeñas y eficientes [57]. La reacción se lleva a cabo en un reactor adiabático de lecho fijo, controlándose la temperatura del proceso mediante la inyección de gas de síntesis frío en diferentes puntos del reactor. Posteriormente el metanol obtenido es purificado mediante dos columnas en serie, una para gases y compuestos ligeros y otra para el agua y los subproductos más pesados (Figura 1.9).

El proceso Lurgi es muy similar al ICI, operando en ambos casos a temperaturas de alrededor de 250°C y presiones intermedias, siendo el reactor la principal diferencia ya que en este caso se trata de un reactor isotérmico tubular encamisado. La gran mayoría de la producción mundial de metanol se basa en estos dos procesos, aunque el proceso ICI se encuentra ligeramente más extendido.

1.4.2 Procesos alternativos de síntesis de metanol a partir de metano

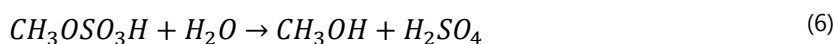
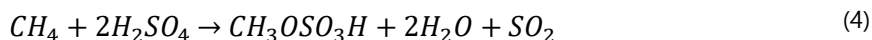
En las últimas décadas la investigación de técnicas de transformación del metano en metanol mediante un proceso directo en una etapa, sin requerir de la formación de gas de síntesis, está cobrando una gran importancia. El gran problema de esto es que el proceso de activación del enlace C-H del metano es un proceso muy complejo, ya que el metano es una molécula muy estable y

simétrica. Esto hace que para activar esta molécula en fase gas se necesiten temperaturas muy altas, lo cual repercute gravemente en la selectividad [66], ya que la oxidación del metano hacia óxidos de carbono está termodinámicamente favorecida. La obtención de metanol a partir de metano mediante un proceso directo y comercialmente viable es actualmente un gran reto para la comunidad científica. A pesar de su complejidad, un proceso de estas características permitiría aprovechar fuentes de metano hasta ahora inexplotadas y emisiones que hasta la fecha simplemente se quemaban para disminuir su impacto ambiental [67, 68].

Una gran variedad de procesos y tecnologías están siendo actualmente investigadas para llevar esto a cabo como puede ser el uso de plasmas [69, 70], fotocátalisis [71, 72], procesos biológicos y enzimáticos [73], reactores de membranas [74], agua supercrítica [75, 76], halogenación [77, 78] o catálisis homogénea [79-81] y heterogénea [82-84].

El uso de catalizadores para la oxidación parcial directa de metano a metanol se plantea como una de las opciones más interesantes de todas las mencionadas, debido a la versatilidad que la catálisis permite. El uso de catalizadores puede permitir, no solo superar el problema de la baja reactividad del metano, sino también inhibir las reacciones de sobreoxidación del metano a CO₂ [85, 86].

A partir de los años 70 comenzaron a aparecer patentes que describían procesos catalíticos para producir metanol a partir de metano en fase homogénea [87]. En primer lugar, el metano reacciona con un agente oxidante y un ácido en presencia del catalizador homogéneo, dando lugar a bisulfato de metilo (4). Diferentes tipos de oxidante y ácido pueden utilizarse para este proceso, aunque los mejores resultados se obtienen utilizando ácido sulfúrico, en concentraciones de entre el 90 y el 100%, y oxígeno. En esta primera etapa, además del éster, se forma SO₂, el cual fácilmente puede regenerarse para dar ácido sulfúrico (5).



En la segunda reacción el bisulfato de metilo se transforma en metanol y el ácido consumido en la primera etapa es regenerado (6). La alta reactividad de bisulfato de metilo en medio ácido hace que no haya necesidad de separarlo para su transformación en metanol mediante una reacción de hidrólisis.

El primer catalizador usado para esta reacción fue el sulfato de mercurio, el cual permite llevar a cabo esta reacción a temperaturas de alrededor de 200°C. Catalizadores basados en platino también resultan ser capaces de catalizar esta reacción dando buenos resultados de rendimiento y permitiendo disminuir la temperatura de reacción [88]. La mayor complicación con respecto al uso del platino como catalizador es encontrar un ligando orgánico estable en el fuerte medio ácido de reacción. La descomposición del ligando en estas condiciones lleva a su pérdida y posterior reducción del platino, afectando al rendimiento de la reacción. Mediante el uso de ligandos basados en nitrógeno se han obtenido distintos tipos de complejos de platino, los cuales permiten obtener rendimientos mucho más elevados que mediante el uso de sulfato de mercurio [89, 90].

A pesar de los interesantes resultados obtenidos por estos catalizadores homogéneos, se trata de procesos difíciles de implementar en la práctica industrial. La separación de productos y catalizador, la pérdida de actividad y las extremas condiciones ácidas en las que tiene que llevarse a cabo la reacción hacen que la viabilidad industrial de este proceso sea cuestionable. Sin embargo, los resultados de estas investigaciones inspiraron a muchos investigadores a tratar de replicar estos resultados, pero utilizando catalizadores heterogéneos.

En general, la catálisis heterogénea es mucho más conveniente para las aplicaciones industriales ya que la separación de productos y catalizador es mucho más sencilla. En este respecto, numerosos metales de transición han sido probados para estudiar su rendimiento a la hora de activar el enlace C-H del metano. Catalizadores basados en óxidos de molibdeno, hierro, vanadio u óxidos de níquel han sido probados, algunos con interesantes resultados, pero también con muchas limitaciones para su uso [91, 92].

Sin embargo, hacia finales del siglo XX el enfoque que se estaba dando a este problema comenzó a cambiar. Esto se debió al descubrimiento de como la enzima metano monooxigenasa (MMO) es capaz de oxidar selectivamente al metano a metanol a temperatura ambiente mediante el uso de oxígeno como agente oxidante [93]. Si bien el uso de esta enzima a escala industrial es algo complejo, el estudio del mecanismo y los centros activos por los cuales es capaz de llevar a cabo esta reacción permite obtener información muy valiosa para el desarrollo de catalizadores.

La MMO se presenta en dos formas. Una forma soluble (sMMO) que contiene átomos de Fe^{2+} unidos entre sí por átomos de oxígeno, y una forma particulada (pMMO), la cual en su lugar contiene átomos de Cu^{2+} [94]. Es por este motivo que el estudio de estos dos metales para la activación del enlace C-H del metano ha cobrado gran importancia en las últimas décadas. Sin embargo, la naturaleza de los centros activos responsables de la actividad catalítica en la pMMO es algo en lo que todavía no hay consenso. Algunos autores apuntan hacia centros mononucleares de cobre como los responsables [95], mientras que otros abogan por la presencia de centros con dos y hasta tres átomos de cobre [96, 97]. Diferentes materiales han sido estudiados con el objetivo de replicar las características de los centros activos de la MMO entre los que han destacado considerablemente las zeolitas [98, 99].

Estos aluminosilicatos se encuentran formados por una red de tetraedros de oxígeno que rodean a un átomo de aluminio o silicio, siendo este último habitualmente el más abundante. Estos tetraedros forman una red tridimensional de canales y cavidades de diferentes tamaños, los cuales pueden permitir el paso de ciertas moléculas mientras restringen el paso de otras. Las zeolitas tienen un origen natural, pudiendo formarse por procesos geológicos a partir de rocas sedimentarias, volcánicas o metamórficas. Sin embargo, sus interesantes características hacen que existan numerosas zeolitas sintéticas, las cuales en su mayoría tienen una estructura cristalina. Las zeolitas presentan además un carácter ácido debido a la presencia de Al^{3+} en su estructura, lo cual provoca un exceso de carga negativa que debe ser compensado con cationes, generalmente protones. Esto, junto a su estructura y gran estabilidad térmica, las convierte en catalizadores fundamentales para la industria petroquímica. Estos cationes que compensan la carga en la zeolita no se encuentran unidos mediante enlaces covalentes a la estructura de la zeolita, lo cual permite que puedan ser sustituidos por una gran variedad de cationes metálicos mediante técnicas de intercambio iónico. Esto confiere a las zeolitas una gran versatilidad, aumentando aún más sus potenciales aplicaciones [100, 101].

Debido a esta capacidad de intercambio las zeolitas son capaces de estabilizar centros de cobre análogos a los de la pMMO, los cuales son capaces de transformar el metano en metanol a bajas temperaturas, entre 100 y 200°C. La forma más habitual para la formación de estos centros activos es el intercambio iónico en fase líquida utilizando sales de cobre [102], siendo los tipos de zeolitas más típicos para esta reacción la ZSM-5 [103, 104], la MOR [105, 106] o la CHA [107, 108]. De todas estas zeolitas los resultados más prometedores han sido obtenidos utilizando zeolita tipo MOR. La estructura de esta zeolita está formada por una red de poros principales 12MR (7.0x6.5 Å), los cuales se encuentran conectados por una serie de canales de menor tamaño 8MR (5.7x2.6 Å). Estos pequeños canales proporcionan la estructura perfecta para el intercambio y formación de los

centros activos de cobre, mientras que los poros principales 12MR facilitan el transporte de reactivos y productos a través de la zeolita.

La formación de metanol en estas zeolitas intercambiadas puede producirse de dos maneras: de forma catalítica (continua) o de forma estequiométrica (cada centro activo solamente es capaz de activar una molécula de metano) mediante un proceso por ciclos [109]. Si bien el proceso catalítico es mucho más interesante debido a su carácter continuo, este requiere de mayores temperaturas para operar y además los rendimientos obtenidos mediante el proceso por ciclos son considerablemente mayores [110].

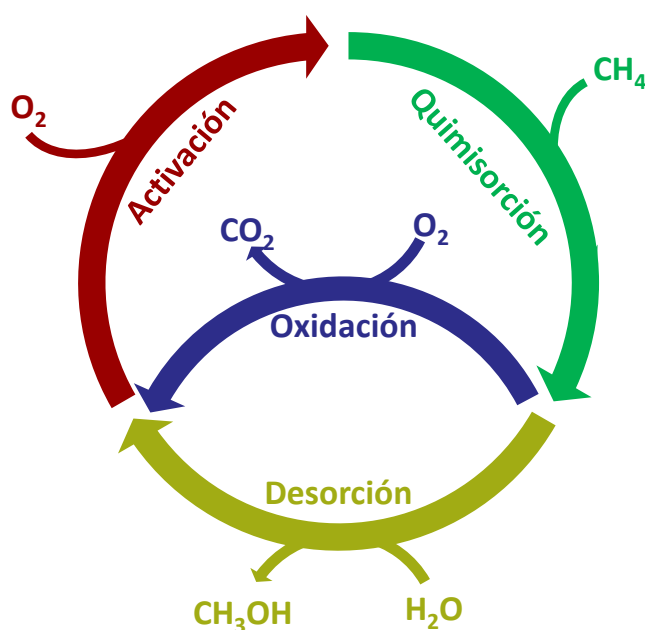


Figura 1.10: Esquema de la oxidación parcial de metano a metanol sobre zeolitas intercambiadas con cobre mediante un proceso por ciclos.

Al igual que ocurre con la pMMO, el carácter catalítico de estas zeolitas se debe a la presencia de centros formados por átomos de cobre unidos mediante átomos de oxígeno, aunque la naturaleza exacta de estos centros sigue siendo un importante foco de discusión. Lo que se conoce sobre estos centros es que, tras el proceso de intercambio iónico, es necesaria una etapa de activación a alta temperatura ($>450^\circ C$) para la formación de los centros activos. La necesidad de esta etapa de elevada temperatura es un problema para los costes de operación de un hipotético proceso industrial, por lo que el desarrollo de catalizadores o de oxidantes que permitan realizar esta etapa en condiciones

más suaves es de gran interés. Generalmente el oxígeno es utilizado como agente oxidante, aunque pueden utilizarse otras sustancias como el N_2O [108].

Una vez completado el proceso de activación el metano se pone en contacto con la zeolita, formándose intermedios metóxido que permanecen unidos a los centros activos de la zeolita. Habitualmente esta etapa se lleva a cabo a una temperatura de en torno a $200^\circ C$, ya que temperaturas inferiores disminuyen la formación de intermedios metóxido mientras que temperaturas muy elevadas pueden provocar su sobreoxidación [111]. Estos intermedios se encuentran muy fuertemente enlazados a los centros activos, por lo que requieren del uso de un solvente prótico para de esta forma ser desorbidos en forma de metanol. En este caso lo habitual es utilizar vapor de agua a una temperatura inferior a los $200^\circ C$, ya que el carácter oxidante del agua puede provocar la sobreoxidación de los intermedios de reacción si las condiciones son muy severas.

Al estar operando en condiciones estequiométricas, tras finalizar la etapa de desorción el catalizador queda completamente desactivado. Se necesita una nueva etapa de activación a alta temperatura para reoxidar los centros activos y para eliminar el agua que ha podido quedar adsorbida en la zeolita y que puede estar bloqueando parte de los poros. Con esta nueva etapa de activación comienza un nuevo ciclo de reacción, no observándose una pérdida alguna de rendimiento cuando ciclos consecutivos son comparados [112, 113].

1.5 Dimetil carbonato

En las últimas décadas la preocupación pública sobre el impacto ambiental de los productos químicos está empujando a los gobiernos e instituciones hacia la implementación de leyes ambientales cada vez más severas. Debido a esto, la industria está esforzándose en el desarrollo de procesos más sostenibles y en la sustitución de los compuestos más nocivos. En este contexto, el dimetil carbonato (DMC) es una molécula que presenta baja toxicidad y gran biodegradabilidad, que la convierten en un reactivo verde. Esto, unido a su versatilidad, hace que esté atrayendo mucha atención para su uso en diferentes tecnologías [114].

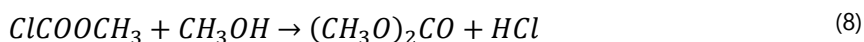
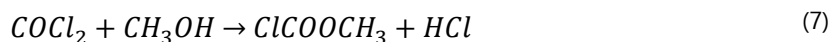
La elevada constante dieléctrica del DMC lo convierten en un gran electrolito para baterías de litio. Sin embargo, sus aplicaciones son muchas más, desde la producción de policarbonatos o instrumental médico al sector de la construcción o el automóvil. En la industria química el DMC es

una alternativa sostenible como agente metilante para sustituir a compuestos tóxicos como el sulfato de dimetilo o los haloalcanos [115].

El DMC también presenta grandes cualidades como aditivo en gasolinas como son: buen índice de octano, alto contenido en oxígeno, alto ratio H/C, ausencia de enlaces C-C, bajo punto de ebullición o bajo ratio C/O. Esto lo convierte en un excepcional candidato para sustituir al MTBE (metil tert-butil éter) como aditivo en gasolinas, ya que este último está siendo prohibido en muchos países debido a su gran carácter contaminante. Comparado con otros aditivos oxigenados para gasolinas el DMC presenta además una mayor eficacia de reducción de las emisiones de hollines y óxidos de nitrógeno [116].

1.5.1 Procesos industriales de síntesis de dimetil carbonato

La fosgenación de metanol ha sido el proceso predominante en la producción de DMC hasta la década de los 80. En este proceso el metanol se hace reaccionar con gas fosgeno, formando cloroformato de metilo como intermedio de reacción (7), el cual reacciona con otra molécula de metanol para finalmente dar el DMC (8).

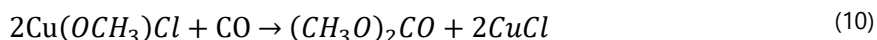
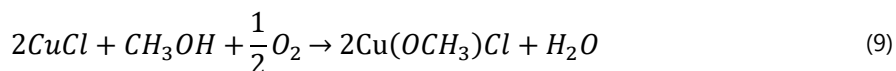


Esta reacción tiene una gran cantidad de inconvenientes, siendo el más importante de ellos uno de sus reactivos: el fosgeno. Esta sustancia es altamente tóxica, generando ácido clorhídrico en contacto con las mucosas del organismo, lo cual puede provocar la muerte por asfixia. Tal es su toxicidad que incluso fue utilizada como arma química en la Primera Guerra Mundial. Otro de los inconvenientes de este proceso es la formación de ácido clorhídrico en ambas reacciones del proceso, lo cual hace que sea necesario el uso de equipamiento resistente a la corrosión para llevarla a cabo [117, 118].

Por este motivo, una parte de la industria química centró sus esfuerzos en la búsqueda de procesos de síntesis de DMC libres de fosgeno. Esto desembocó en que, en los años 80, la empresa italiana Enichem industrializara un proceso para la síntesis de DMC a partir de la carbonilación

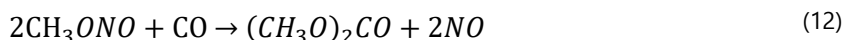
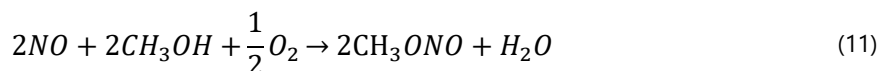
oxidativa de metanol en presencia de catalizador homogéneo de cloruro de cobre (I), logrando una selectividad prácticamente total para el metanol y de más del 80% para el CO [119].

Este proceso tiene lugar en fase líquida mediante un ciclo redox: en la primera etapa la sal de cobre reacciona con metanol y oxígeno, dando lugar a un intermedio de reacción (9), el cual reacciona posteriormente con el monóxido de carbono para dar DMC y regenerar la sal de cobre (10). Esta reacción tiene lugar en un reactor con la sal de cobre parcialmente disuelta y en suspensión, a modo de reservorio. Los gases reactivos (CO y O₂) se hacen borbotear a través de la mezcla de metanol y sal de cobre. Para atrapar el catalizador en el reactor, el DMC generado se vaporiza y abandona el reactor junta al resto de gases, por lo que la temperatura, de en torno a 130°C, y la presión, de 24 bar, se deben controlar muy cuidadosamente.



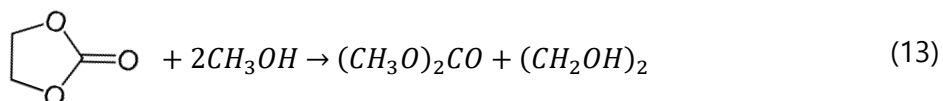
El principal subproducto de esta reacción es el CO₂, que se forma por reacción entre el oxígeno y el CO, de ahí que la selectividad para el CO sea del 80%. El dimetiléter y cloruro de metilo también son producidos, pero en cantidades mucho menores. La presencia de cantidades excesivas de agua es muy perjudicial para la reacción, desplazando el equilibrio de la primera etapa. Además, el oxígeno debe ser introducido en flujos que lo conviertan en el reactivo limitante de la primera etapa para así evitar la formación de mezclas explosivas en el reactor [120].

Otro proceso libre de fosgeno que ha logrado llegar hasta escala industrial, aunque a menor escala que el proceso Enichem, es el desarrollado por la empresa japonesa UBE [117]. En este caso, el DMC se produce en fase gas a partir de la carbonilación de nitrito de metilo (12), utilizando un catalizador de paladio soportado sobre carbón activo, consiguiendo buenas selectividades y conversiones [121].



La formación del nitrito de metilo (11) tiene lugar en fase líquida a baja temperatura (60°C) mientras que la segunda etapa del proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo, a una temperatura de en torno a 100°C, 10 bar de presión. Sin embargo, a pesar de que este proceso no utiliza fosgeno no deja de estar libre de complicaciones. La más importante de ellas es la alta explosividad del nitrito de metilo, que puede utilizarse incluso como combustible para cohetes, lo cual supone un grave riesgo.

El tercer proceso de síntesis de DMC que actualmente se utiliza, y el de mayor producción de todos, es el de transesterificación, el cual es ampliamente utilizado en China para la producción de DMC [122]. Se trata de un proceso caro debido al elevado precio del carbonato de etileno que se necesita como reactivo, el cual se produce mediante la carbonilación del óxido de etileno. Esta reacción tiene lugar en un reactor discontinuo, a temperaturas en torno a los 150°C y a 80 bar de presión, pudiendo utilizarse diversos catalizadores, tanto en fase homogénea como heterogénea, basados en titanio o circonio [123].



Este es un proceso con una elevada selectividad hacia DMC (>98%). Sin embargo, la reacción no se encuentra favorecida por el equilibrio de reacción, limitando la producción de DMC y haciendo que sea necesario usar técnicas de separación para mejorar la productividad del proceso. Otra posibilidad también es la eliminación del etilenglicol mediante su reacción de transesterificación con urea [124].

1.5.2 Procesos alternativos de síntesis de dimetil carbonato

A pesar de que los procesos actuales de producción de DMC han conseguido alejarse del uso de fosgeno estos siguen teniendo considerables desventajas, como son el uso de compuestos explosivos, la formación de sustancias corrosivas o dificultades en lo referente a la separación entre catalizador, reactivos y productos. Por estos motivos, rutas alternativas para la producción de DMC siguen siendo investigadas.

Desde un punto de vista termodinámico la carbonilación oxidativa, como la del proceso Enichem, es la reacción más favorable para la producción de DMC, siendo una reacción altamente exotérmica. De hecho, una buena parte de la investigación que se lleva realizando en las últimas

décadas para la búsqueda de nuevos catalizadores para la síntesis de DMC se basan en catalizadores con cobre [125]. Existe un gran interés en el desarrollo de un proceso basado en la carbonilación oxidativa, pero en fase gas y mediante catálisis heterogénea. Un proceso de estas características reduciría considerablemente los costes de operación, y en especial los de separación de productos [126].

Con el objetivo de replicar este proceso algunos autores han utilizado carbones activos sobre los que han soportado cloruro de cobre (I) y (II), obteniéndose principalmente DMC como producto. Sin embargo, el uso de carbones activos para esta reacción no parece ser la elección ideal. En primer lugar, la conversión decrece de forma constante con el tiempo, debido a la progresiva pérdida de los componentes activos que conforman el catalizador [127]. Además, la oxidación del monóxido de carbono a CO₂ es una reacción que está muy presente, especialmente a temperaturas elevadas (>140°C), teniendo un grave efecto en la selectividad del CO y aumentando aún más la temperatura [128, 129].

Para tratar de paliar estos inconvenientes derivados del uso de carbones activos se sustituyeron por materiales que permiten soportar metales de forma estable como son las zeolitas. Los catalizadores preparados a partir de zeolitas muestran, no solo una mayor productividad y selectividad que los catalizadores preparados a partir de carbón activo, sino que además muestran una desactivación muy leve [130]. De todas las clases de zeolitas probadas con este objetivo, las de morfología tipo Faujasita (FAU) son las que han mostrado mejores resultados [131, 132]. Este tipo de zeolitas se dividen en dos tipos en función de su ratio Si/Al. Se denominan zeolitas tipo X a aquellas que presentan un ratio Si/Al menor de 3, y tipo Y a las que tienen un ratio superior [133].

Debido al carácter altamente insoluble del cloruro de cobre (i) el método de intercambio iónico en fase líquida acuosa, habitualmente utilizado en zeolitas, no puede aplicarse. En su lugar, estos catalizadores son preparados mediante intercambio iónico en fase sólido-gas, mezclando finamente el cloruro de cobre (i) y la zeolita y llevándolos a alta temperatura (>400°C) en una atmósfera inerte, obteniéndose de esta forma la zeolita intercambiada y observándose en el proceso la formación de ácido clorhídrico.

Este proceso de intercambio genera catalizadores que siguen teniendo cierta acidez, lo cual hace que se puedan producir diversas reacciones no deseadas. La descomposición del DMC formado durante la carbonilación oxidativa es la reacción más indeseada de todas las que pueden darse. Este proceso puede darse por dos vías diferentes (Figura 1.11), o bien mediante la formación de dimetil

éter (DME) o mediante la hidrólisis del DMC para dar metanol de nuevo [134]. Ambas reacciones conllevan la liberación de una molécula de CO_2 y son irreversibles.

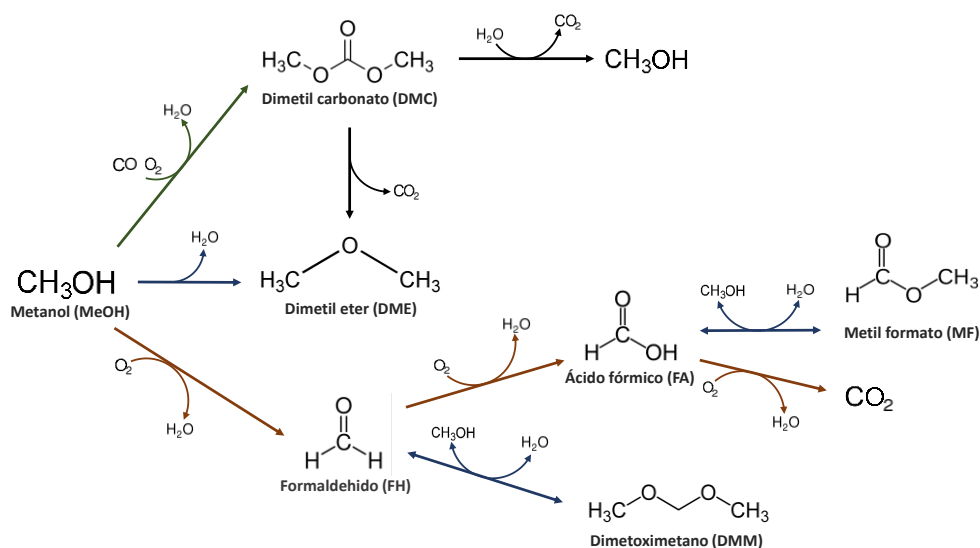


Figura 1.11: Esquema de las reacciones observadas durante la carbonilación oxidativa de metanol sobre zeolitas intercambiadas con cobre.

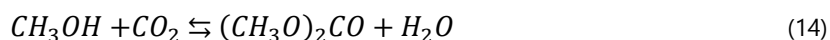
Debido al carácter ácido de estos catalizadores el DME puede formarse también por deshidratación de metanol. La necesidad de oxígeno para llevar a cabo la carbonilación oxidativa puede a su vez provocar la oxidación parcial del metanol para dar formaldehído (FH). Este formaldehído, puede a su vez, continuar oxidándose, dando lugar a ácido fórmico (FA) y, finalmente llegando a su oxidación completa a CO_2 . El formaldehído, de formarse, es susceptible de reaccionar con el metanol para dar lugar a dimetoximetano (DMM). Lo mismo ocurre con el ácido fórmico, que reacciona con el metanol para dar metil formato (MF).

Debido al carácter ácido de estos catalizadores el DME puede formarse también por deshidratación de metanol. La necesidad de oxígeno para llevar a cabo la carbonilación oxidativa puede a su vez provocar la oxidación parcial del metanol para dar formaldehído (FH). Este formaldehído, puede a su vez, continuar oxidándose, dando lugar a ácido fórmico (FA) y, finalmente llegando a su oxidación completa a CO_2 . El formaldehído, de formarse, es susceptible de reaccionar con el metanol para dar lugar a dimetoximetano (DMM). Lo mismo ocurre con el ácido fórmico, que reacciona con el metanol para dar metil formato (MF).

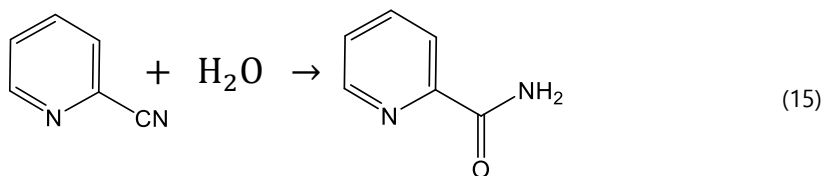
Uno de los mayores inconvenientes de este proceso de carbonilación oxidativa es la necesidad de utilizar una mezcla de metanol CO y O₂ como reactivo. Esto puede generar mezclas explosivas dentro del reactor si se dan las condiciones adecuadas. La concentración límite de oxígeno para generar una mezcla inflamable de metanol se encuentra en torno al 9%, por lo que trabajar con concentraciones menores de oxígeno es lo deseable para evitar posibles accidentes [135]. El uso de CO también atañe riesgos de seguridad derivados de su alta toxicidad.

El uso directamente de CO₂ como reactivo para la carbonilación del metanol sería un proceso mucho más deseable, tanto desde el punto de vista de la seguridad del proceso, como desde el punto de vista de un proceso sostenible en el que se le da uso a un gas de efecto invernadero, como el CO₂. Sin embargo, este proceso se encuentra muy limitado por su termodinámica. Además, como la reacción es exotérmica, se requieren temperaturas muy bajas para favorecer la formación de productos, dando lugar a velocidades de reacción muy bajas que hacen inviable un hipotético proceso industrial [136]. Con el objetivo de convertir a esta ruta en una vía factible para la producción de DMC diferentes clases de catalizadores han suscitado cierta atención, como los líquidos iónicos, los óxidos de metales de transición o los heteropoliácidos.

De todos estos catalizadores los óxidos metálicos son quienes se han convertido en el catalizador dominante para esta reacción entre el metanol y el CO₂. Una de las ventajas del uso de óxidos metálicos es su elevada estabilidad frente a la desactivación por oxidación, lo cual hace que puedan ser almacenados durante mucho tiempo y sin requerimientos especiales, siendo esto de gran interés para un proceso industrial. De todos catalizadores de este tipo probados, el óxido de cerio (CeO₂) es el que ha mostrado mejores resultados de actividad y estabilidad, utilizándose a temperaturas inferiores a los 200°C y presiones por encima de los 40 bar para así llevar a cabo la reacción en fase líquida. Aun así, se obtienen rendimientos muy bajos y debe profundizarse mucho más en el estudio de esta reacción [137, 138].



En esta reacción se forma además agua, por lo que una forma de mejorar el rendimiento es eliminar esta agua del medio de reacción, desplazando el equilibrio hacia la derecha. El problema del uso de deshidratantes convencionales es que estos operan mejor a temperaturas elevadas, cuando lo óptimo en esta reacción es mantener la temperatura lo más baja posible [139]. Por esto mismo, algunos autores proponen el uso de moléculas orgánicas muy reactivas con el agua como es el caso de la 2-cianopiridina [140].



Si bien el uso de esta molécula permite mejorar en gran medida el rendimiento de esta reacción sobre un catalizador de CeO_2 , obteniendo conversiones de metanol de hasta el 40% [141], su uso genera gran cantidad de inconvenientes. En primer lugar, se necesita la separación de la 2-picolinamida formada tras la reacción de la 2-cianopiridina con el agua (15), la cual requiere de un tratamiento a alta temperatura para poder volver a ser utilizada. Además, el coste de esta molécula orgánica es mayor que la del propio DMC que se está generando, por lo que un bajo porcentaje de regeneración haría el uso de esta molécula completamente inviable en un proceso comercial. Pero el motivo más importante de todos para descartar el uso de esta molécula es su alta toxicidad. Su uso va en contradicción con lo que se busca al desarrollar un proceso sostenible que trata de usar CO_2 como materia prima.

Por este motivo, es necesario buscar otras técnicas o agentes deshidratantes que permitan desplazar efectivamente el equilibrio de esta reacción sin comprometer los principios de la química verde.

1.6 Bibliografía

- [1] X. Ma and Q. Fu, The Influence of Financial Development on Energy Consumption: Worldwide Evidence, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17 (2020) 1428. <https://doi.org/10.3390/ijerph17041428>
- [2] E. A. Wrigley, Energy and the English Industrial Revolution, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 371 (2013) 20110568. <https://doi.org/10.1098/rsta.2011.0568>
- [3] International Energy Agency, *World Energy Balances: Overview*, (2021).
- [4] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2021*, (2021).
- [5] BP, *Statistical Review of World Energy*, (2021). <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>
- [6] International Energy Agency, *Net Zero by 2050*, (2021).
- [7] M. J. Bradshaw, The Geopolitics of Global Energy Security, *Geography Compass*, 3 (2009) 1920-1937. <https://doi.org/10.1111/j.1749-8198.2009.00280.x>
- [8] Germany puts two nuclear plants on standby in energy U-turn, *France 24* (06/092022). <https://www.france24.com/en/live-news/20220906-germany-puts-two-nuclear-plants-on-standby-in-energy-u-turn>
- [9] J. Watling and N. Reynolds, *Operation Z: The Death Throes of an Imperial Delusion*, Royal United Services Institute for Defence and Security Studies, (2022)
- [10] Rusia/Georgia.- El presidente georgiano acusa a Moscú de "sabotaje" en la explosión en un gasoducto dirigido a Georgia, *EuropaPress* (22/01/2006). <https://www.europapress.es/internacional/noticia-rusia-georgia-presidente-georgiano-acusa-moscu-sabotaje-explosion-gasoducto-dirigido-georgia-20060122184141.html>
- [11] International Energy Agency, *Gas Market Report, Q4-2022*, (2022).
- [12] Permanent rupture: the european-russian energy relationship has ended with nord stream, *War On The Rocks* (03/10/2022). <https://warontherocks.com/2022/10/permanent-rupture-the-european-russian-energy-relationship-has-ended-with-nord-stream/>
- [13] El conflicto entre España y Argelia, más allá del gas, *La Vanguardia* (14/07/2022). <https://www.lavanguardia.com/vida/junior-report/20220614/8336273/espana-argelia-conflicto-sahara-suministro-gas.html>
- [14] French Institute of International Relations, *Oil and Gas Delivery to Europe: An Overview of Existing and Planned Infrastructures*, (2011).
- [15] Regulation of the European Parliament and of the council Amending Regulations (EU) 2017/1938 and (EC) No 715/2009 with regard to gas storage, (2022).

- [16] EU agrees deal with Azerbaijan to double gas exports by 2027 Euronews (2022).
- [17] C. Europea, Comunicación de la comisión al parlamento europeo, al consejo europeo, al consejo, al comité económico y social europeo y al comité europeo de las regiones: Plan REPowerEU, (2022).
- [18] Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico, Plan nacional integrado de energía y clima 2021-2030, (2020).
- [19] España urge a la UE a acelerar las interconexiones energéticas con el resto del continente, El País (16/03/2022). <https://elpais.com/economia/2022-03-16/espana-urge-a-la-ue-a-acelerar-las-interconexiones-energeticas-con-el-resto-del-continente.html>
- [20] International Energy Agency, Gas Market Report, Q1-2022, (2022).
- [21] National Oceanic and Atmospheric Administration, Global Monitoring Laboratory (2022).
- [22] International Energy Agency, World Energy Review 2021, (2021). <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021>
- [23] United States Environmental Protection Agency, Global Non-CO2 GHG Emissions: 1990-2030, (2012). <https://www.epa.gov/global-mitigation-non-co2-greenhouse-gases/global-non-co2-ghg-emissions-1990-2030>
- [24] I. Karakurt, G. Aydın and K. Aydiner, Sources and mitigation of methane emissions by sectors: A critical review, Renewable Energy, 39 (2012) 40-48. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.09.006>
- [25] A. Setiawan, E. M. Kennedy and M. Stockenhuber, Development of Combustion Technology for Methane Emitted from Coal-Mine Ventilation Air Systems, Energy Technology, 5 (2017) 521-538. <https://doi.org/10.1002/ente.201600490>
- [26] United States Environmental Protection Agency, Understanding Global Warming Potentials, (2022). <https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials>
- [27] Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2013: The physical science basis, (2013).
- [28] Naciones Unidas, Informe de la conferencia de las Naciones Unidas sobre el medio humano, (1972). <https://www.un.org/es/conferences/environment/stockholm1972>
- [29] Naciones Unidas, Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, (1992). <https://unfccc.int/es/process-and-meetings/the-convention/history-of-the-convention/convention-documents>
- [30] Naciones Unidas, Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, Protocolo de Kyoto, (1997). https://unfccc.int/kyoto_protocol
- [31] Ministerio para la transición ecológica y el reto demográfico, Informe de Inventario Nacional, Gases de Efecto Invernadero, (2021).

- [32] Naciones Unidas, Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, Acuerdo de París, (2015). <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>
- [33] U.S. Energy Information Administration, Annual Energy Outlook 2022, (2022).
- [34] K. Aasberg-Petersen, I. Dybkjær, C. V. Ovesen, N. C. Schjødt, J. Sehested and S. G. Thomsen, Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 3 (2011) 423-459. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2011.03.004>
- [35] A. I. Olivos-Suarez, A. Szecsenyi, E. J. M. Hensen, J. Ruiz-Martinez, E. A. Pidko and J. Gascon, Strategies for the Direct Catalytic Valorization of Methane Using Heterogeneous Catalysis: Challenges and Opportunities, Acs Catal., 6 (2016) 2965-2981. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00428>
- [36] L. Sun, Y. Wang, N. Guan and L. Li, Methane Activation and Utilization: Current Status and Future Challenges, Energy Technol Ger, n/a 1900826. <https://doi.org/10.1002/ente.201900826>
- [37] E. V. Kondratenko, T. Peppel, D. Seeburg, V. A. Kondratenko, N. Kalevaru, A. Martin and S. Wohlrab, Methane conversion into different hydrocarbons or oxygenates: current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation, Catal. Sci. Technol., 7 (2017) 366-381. <https://doi.org/10.1039/C6CY01879C>
- [38] International Energy Agency, Global Methane Tracker 2022, (2022).
- [39] International Energy Agency, Outlook for biogas and biomethane: Prospects for organic growth, (2020).
- [40] F. Ardolino, G. F. Cardamone, F. Parrillo and U. Arena, Biogas-to-biomethane upgrading: A comparative review and assessment in a life cycle perspective, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 139 (2021) 110588. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110588>
- [41] S. Bakkaloglu, J. Cooper and A. Hawkes, Methane emissions along biomethane and biogas supply chains are underestimated, One Earth, 5 (2022) 724-736. <https://doi.org/10.1016/j.oneear.2022.05.012>
- [42] United States Environmental Protection Agency, Coal Mine Methane Drainage and Degasification, (2019). <https://www.epa.gov/cmop/coal-mine-methane-drainage-and-degasification>
- [43] Tragedia en una mina de carbón en Polonia tras dos explosiones de metano Euronews (21/04/2022). <https://es.euronews.com/2022/04/21/tragedia-en-una-mina-de-carbon-en-polonia-tras-dos-explosiones-de-metano>
- [44] S. Su, A. Beath, H. Guo and C. Mallett, An assessment of mine methane mitigation and utilisation technologies, Prog. Energy Combust. Sci., 31 (2005) 123-170. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2004.11.001>
- [45] United States Environmental Protection Agency, Global Mitigation of Non-CO2 GHGs Report: 2010-2030, (2013). <https://www.epa.gov/global-mitigation-non-co2-greenhouse-gases/global-mitigation-non-co2-ghgs-report-2010-2030>

-
- [46] I. Karakurt, G. Aydin and K. Aydiner, Mine ventilation air methane as a sustainable energy source, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 1042-1049. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.030>
- [47] International Energy Agency, *Coal 2021: Analysis and forecast to 2024*, (2021).
- [48] R. Jackson, E. Solomon, J. Canadell, M. Cargnello and C. Field, Methane removal and atmospheric restoration, *Nat. Sustain.*, 2 (2019) 436-438. <https://doi.org/10.1038/s41893-019-0299-x>
- [49] UNECE, *Best Practice Guidance for Effective Methane Drainage and Use in Coal Mines*, ECE ENERGY SERIES No. 47, (2016)
- [50] J. Fernández, P. Marín, F. V. Díez and S. Ordóñez, Combustion of coal mine ventilation air methane in a regenerative combustor with integrated adsorption: Reactor design and optimization, *Appl Therm Eng*, 102 (2016) 167-175. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.03.171>
- [51] D. Ursueguía, E. Díaz and S. Ordóñez, Metal-Organic Frameworks (MOFs) as methane adsorbents: From storage to diluted coal mining streams concentration, *Science of The Total Environment*, 790 (2021) 148211. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148211>
- [52] F. Dalena, A. Senatore, A. Marino, A. Gordano, M. Basile and A. Basile, Chapter 1 - Methanol Production and Applications: An Overview, *Methanol*, (2018) 3-28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00001-7>
- [53] The Methanol Institute, *The methanol industry* (2022). <https://www.methanol.org/the-methanol-industry/>
- [54] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss and C. Witte, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Methanol*: (2012).
- [55] Z. Zakaria, S. K. Kamarudin and S. N. Timmiati, Membranes for direct ethanol fuel cells: An overview, *Applied Energy*, 163 (2016) 334-342. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.124>
- [56] G. A. Olah, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005) 2636-2639. <https://doi.org/10.1002/anie.200462121>
- [57] A. English, J. Rovner and J. Brown, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Methanol*: (1995).
- [58] B. Han, Y. Yang, Y. Xu, U. J. Etim, K. Qiao, B. Xu and Z. Yan, A review of the direct oxidation of methane to methanol, *Chinese J. Catal.*, 37 (2016) 1206-1215. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61097-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61097-X)
- [59] J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested and J. K. Nørskov, Hydrogen and Synthesis gas by Steam- and CO₂ reforming, *Advances in Catalysis*, 47 (2002) 65-139. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)47006-X](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)47006-X)
- [60] China Association of Alcohol and Ether Fuel and Automobiles (CAAEEFA), *Methanol fuel in China 2020*, (2021).
-

- [61] N. J. Wagner, M. Coertzen, R. H. Matjie and J. C. van Dyk, Chapter 5 - Coal Gasification, Applied Coal Petrology, (2008) 119-144. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045051-3.00005-1>
- [62] T. Popa, G. Xu, T. F. Barton and M. D. Argyle, High temperature water gas shift catalysts with alumina, Applied Catalysis A: General, 379 (2010) 15-23. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.02.021>
- [63] K. Liu, C. Song and V. Subramani, Hydrogen and syngas production and purification technologies (2010).
- [64] D. Sheldon, Methanol Production - A Technical History, Technol. Rev. , 61 (2017) 172-182. <http://dx.doi.org/10.1595/205651317X695622>
- [65] J. A. Mouljin, M. Makkee and A. E. Van Diepen, Chemical Process Technology (2013).
- [66] P. Schwach, X. L. Pan and X. H. Bao, Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects, Chem. Rev., 117 (2017) 8497-8520. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00715>
- [67] A. A. Latimer, A. Kakekhani, A. R. Kulkarni and J. K. Nørskov, Direct Methane to Methanol: The Selectivity–Conversion Limit and Design Strategies, ACS Catal., 8 (2018) 6894-6907. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00220>
- [68] W. Taifan and J. Baltrusaitis, CH₄ conversion to value added products: Potential, limitations and extensions of a single step heterogeneous catalysis, Appl. Catal., B, 198 (2016) 525-547. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.081>
- [69] S. I. Choi, J. S. Nam, J. I. Kim, T. H. Hwang, J. H. Seo and S. H. Hong, Continuous process of carbon nanotubes synthesis by decomposition of methane using an arc-jet plasma, Thin Solid Films, 506-507 (2006) 244-249. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.022>
- [70] M. Okumoto and A. Mizuno, Conversion of methane for higher hydrocarbon fuel synthesis using pulsed discharge plasma method, Catalysis Today, 71 (2001) 211-217. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00431-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00431-X)
- [71] A. Fujishima and X. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, Comptes Rendus Chimie, 9 (2006) 750-760. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>
- [72] C. E. Taylor and R. P. Noceti, New developments in the photocatalytic conversion of methane to methanol, Catalysis Today, 55 (2000) 259-267. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00244-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00244-8)
- [73] S. D. Razumovsky, E. N. Efremenko, T. A. Makhlis, O. V. Senko, M. Y. Bikhovsky, V. V. Podmaster'ev and S. D. Varfolomeev, Effect of immobilization on the main dynamic characteristics of the enzymatic oxidation of methane to methanol by bacteria Methylosinus sporium B-2121, Russian Chemical Bulletin, 57 (2008) 1633-1636. <https://doi.org/10.1007/S11172-008-0211-8>
- [74] H. Wang, Y. Cong and W. Yang, Oxidative coupling of methane in Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} tubular membrane reactors, Catalysis Today, 104 (2005) 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.079>

- [75] J. H. Lee and N. R. Foster, Direct partial oxidation of methane to methanol in supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 9 (1996) 99-105. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(96\)90004-2](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(96)90004-2)
- [76] P. E. Savage, R. Li and J. T. Santini, Methane to methanol in supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 7 (1994) 135-144. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(94\)90050-7](https://doi.org/10.1016/0896-8446(94)90050-7)
- [77] V. Paunovic, G. Zichittella, M. Moser, A. P. Amrute and J. Perez-Ramirez, Catalyst design for natural-gas upgrading through oxybromination chemistry, *Nat. Chem.*, 8 (2016) 803-809. <https://doi.org/10.1038/nchem.2522>
- [78] G. Zichittella, V. Paunovic, A. P. Amrute and J. Perez-Ramirez, Catalytic Oxychlorination versus Oxybromination for Methane Functionalization, *Acs Catal.*, 7 (2017) 1805-1817. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03600>
- [79] N. J. Gunsalus, A. Koppaka, S. H. Park, S. M. Bischof, B. G. Hashiguchi and R. A. Periana, Homogeneous Functionalization of Methane, *Chem. Rev.*, 117 (2017) 8521-8573. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00739>
- [80] B. Michalkiewicz, Methane oxidation to methyl bisulfate in oleum at ambient pressure in the presence of iodine as a catalyst, *Appl. Catal., A*, 394 (2011) 266-268. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.014>
- [81] M. Ahlquist, R. A. Periana and W. A. Goddard III, C-H activation in strongly acidic media. The co-catalytic effect of the reaction medium, *ChemComm*, (2009) 2373-2375. <http://dx.doi.org/10.1039/B821854D>
- [82] T. Ikuno, J. Zheng, A. Vjunov, M. Sanchez-Sanchez, M. A. Ortuno, D. R. Pahls, J. L. Fulton, D. M. Camaioni, Z. Y. Li, D. Ray, B. L. Mehdi, N. D. Browning, O. K. Farha, J. T. Hupp, C. J. Cramer, L. Gagliardi and J. A. Lercher, Methane Oxidation to Methanol Catalyzed by Cu-Oxo Clusters Stabilized in NU-1000 Metal-Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 139 (2017) 10294-10301. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02936>
- [83] Y. He, C. Luan, Y. Fang, X. Feng, X. Peng, G. Yang and N. Tsubaki, Low-temperature direct conversion of methane to methanol over carbon materials supported Pd-Au nanoparticles, *Catalysis Today*, 339 (2020) 48-53. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.043>
- [84] A. Gannouni, F. Delbecq, M. Saïd Zina and P. Sautet, Oxidation of Methane to Methanol over Single Site Palladium Oxide Species on Silica: A Mechanistic view from DFT, *The Journal of Physical Chemistry A*, 121 (2017) 5500-5508. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b01509>
- [85] P. V. L. Reddy, K.-H. Kim and H. Song, Emerging green chemical technologies for the conversion of CH₄ to value added products, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24 (2013) 578-585. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.035>
- [86] Z. Zakaria and S. K. Kamarudin, Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 65 (2016) 250-261. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.082>
- [87] R. A. Periana, Catalytic process for converting lower alkanes to esters, alcohols and to hydrocarbons (1994),

- [88] R. Palkovits, C. von Malotki, M. Baumgarten, K. Müllen, C. Balthes, M. Antonietti, P. Kuhn, J. Weber, A. Thomas and F. Schüth, Development of Molecular and Solid Catalysts for the Direct Low-Temperature Oxidation of Methane to Methanol, *ChemSusChem*, 3 (2010) 277-282.
<https://doi.org/10.1002/cssc.200900123>
- [89] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh and H. Fujii, Platinum Catalysts for the High-Yield Oxidation of Methane to a Methanol Derivative, *Science*, 280 (1998) 560-564.
<https://doi.org/10.1126/science.280.5363.560>
- [90] X. Xu, G. Fu, W. A. Goddard and R. A. Periana, Selective oxidation of CH₄ to CH₃OH using the Catalytica (bpym)PtCl₂ catalyst: a theoretical study, *Stud Surf Sci Catal*, 147 (2004) 499-504.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80101-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80101-0)
- [91] C. Okolie, Y. F. Belhseine, Y. Lyu, M. M. Yung, M. H. Engelhard, L. Kovarik, E. Stavitski and C. Sievers, Conversion of Methane to Methanol and Ethanol over Nickel Oxide on Ceria-Zirconia Catalysts in a Single Reactor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (2017) 12871-13881.
<https://doi.org/10.1002/anie.201704704>
- [92] M. Ravi, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, The Direct Catalytic Oxidation of Methane to Methanol—A Critical Assessment, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (2017) 16464-16483.
<https://doi.org/doi:10.1002/anie.201702550>
- [93] A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, P. Nordlund and auml, Crystal structure of a bacterial non-haem iron hydroxylase that catalyses the biological oxidation of methane, *Nature*, 366 (1993) 537-543. <https://doi.org/10.1038/366537a0>
- [94] S. Grundner, M. A. C. Markovits, G. Li, M. Tromp, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, A. Jentys, M. Sanchez-Sanchez and J. A. Lercher, Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol, *Nat. Commun.*, 6 (2015) 7546.
<https://doi.org/10.1038/ncomms8546>
- [95] L. Cao, O. Caldararu, A. C. Rosenzweig and U. Ryde, Quantum Refinement Does Not Support Dinuclear Copper Sites in Crystal Structures of Particulate Methane Monooxygenase, *Angew Chem Int Ed Engl*, 57 (2018) 162-166. <https://doi.org/10.1002/anie.201708977>
- [96] R. L. Lieberman and A. C. Rosenzweig, Crystal structure of a membrane-bound metalloenzyme that catalyses the biological oxidation of methane, *Nature*, 434 (2005) 177-82.
<https://doi.org/10.1038/nature03311>
- [97] P. P. Chen and S. I. Chan, Theoretical modeling of the hydroxylation of methane as mediated by the particulate methane monooxygenase, *J Inorg Biochem*, 100 (2006) 801-9.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.12.014>
- [98] A. R. Kulkarni, Z.-J. Zhao, S. Siahrostami, J. K. Nørskov and F. Studt, Cation-exchanged zeolites for the selective oxidation of methane to methanol, *Catal. Sci. Technol.*, 8 (2018) 114-123.
<https://doi.org/10.1039/C7CY01229B>
- [99] P. Tomkins, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, Direct Conversion of Methane to Methanol under Mild Conditions over Cu-Zeolites and beyond, *Acc. Chem. Res.*, 50 (2017) 418-425.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00534>

-
- [100] G. Busca, Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach, *Microporous and Mesoporous Materials*, 254 (2017) 3-16. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.007>
- [101] L.-E. Sandoval-Díaz, J.-A. González-Amaya and C.-A. Trujillo, General aspects of zeolite acidity characterization, *Microporous and Mesoporous Materials*, 215 (2015) 229-243. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.038>
- [102] E. M. Alayon, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, Catalytic conversion of methane to methanol over Cu–mordenite, *ChemComm*, 48 (2012) 404-406. <http://dx.doi.org/10.1039/C1CC15840F>
- [103] T. Sheppard, C. D. Hamill, A. Goguet, D. W. Rooney and J. M. Thompson, A low temperature, isothermal gas-phase system for conversion of methane to methanol over Cu–ZSM-5, *ChemComm*, 50 (2014) 11053-11055. <https://doi.org/10.1039/C4CC02832E>
- [104] T. Sheppard, H. Daly, A. Goguet and J. Thompson, Improved Efficiency for Partial Oxidation of Methane by Controlled Copper Deposition on Surface-Modified ZSM-5, *ChemCatChem*, 8 (2015) 562-570. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500980>
- [105] Y. Kim, T. Y. Kim, H. Lee and J. Yi, Distinct activation of Cu-MOR for direct oxidation of methane to methanol, *ChemComm*, 53 (2017) 4116-4119. <https://doi.org/10.1039/C7CC00467B>
- [106] V. L. Sushkevich, D. Palagin and J. A. van Bokhoven, The Effect of the Active-Site Structure on the Activity of Copper Mordenite in the Aerobic and Anaerobic Conversion of Methane into Methanol, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57 (2018) 8906-8910. <https://doi.org/doi:10.1002/anie.201802922>
- [107] D. K. Pappas, E. Borfecchia, M. Dyballa, I. A. Pankin, K. A. Lomachenko, A. Martini, M. Signorile, S. Teketel, B. Arstad, G. Berlier, C. Lamberti, S. Bordiga, U. Olsbye, K. P. Lillerud, S. Svelle and P. Beato, Methane to Methanol: Structure–Activity Relationships for Cu-CHA, *J. Am. Chem. Soc.*, 139 (2017) 14961-14975. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06472>
- [108] B. Ipek and R. F. Lobo, Catalytic conversion of methane to methanol on Cu-SSZ-13 using N₂O as oxidant, *ChemComm*, 52 (2016) 13401-13404. <https://doi.org/10.1039/C6CC07893A>
- [109] M. H. Mahyuddin, Y. Shiota and K. Yoshizawa, Methane selective oxidation to methanol by metal-exchanged zeolites: a review of active sites and their reactivity, *Catalysis Science & Technology*, 9 (2019) 1744-1768. <https://doi.org/10.1039/C8CY02414F>
- [110] K. Narsimhan, K. Iyoki, K. Dinh and Y. Roman-Leshkov, Catalytic Oxidation of Methane into Methanol over Copper-Exchanged Zeolites with Oxygen at Low Temperature, *Acs Cent. Sci.*, 2 (2016) 424-429. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00139>
- [111] J. Zheng, I. Lee, E. Khramenkova, M. Wang, B. Peng, O. Y. Gutiérrez, J. L. Fulton, D. M. Camaioni, R. Khare, A. Jentys, G. L. Haller, E. A. Pidko, M. Sanchez-Sanchez and J. A. Lercher, Importance of Methane Chemical Potential for Its Conversion to Methanol on Cu-Exchanged Mordenite, *Chem-Eur J*, 26 (2020) 7563-7567. <https://doi.org/10.1002/chem.202000772>
- [112] V. L. Sushkevich, D. Palagin, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol, *Science*, 356 (2017) 523-527. <https://doi.org/10.1126/science.aam9035>
-

- [113] H. V. Le, S. Parishan, A. Sagaltchik, C. Goebel, C. Schlesiger, W. Malzer, A. Trunschke, R. Schomäcker and A. Thomas, Solid-State Ion-Exchanged Cu/Mordenite Catalysts for the Direct Conversion of Methane to Methanol, *ACS Catal.*, 7 (2017) 1403-1412.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02372>
- [114] P. Tundo and M. Selva, The Chemistry of Dimethyl Carbonate, *Accounts of Chemical Research*, 35 (2002) 706-716. <https://doi.org/10.1021/ar010076f>
- [115] C. B. Kreuzberger, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Chloroformates and Carbonates: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, (2001).
- [116] A. Abdalla and D. Liu, Dimethyl Carbonate as a Promising Oxygenated Fuel for Combustion: A Review, *Energies*, 11 (2018) 1552. <https://doi.org/10.3390/en11061552>
- [117] H. J. Buysch, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Carbonic Esters (2000).
- [118] K. Tomishige, T. Sakaihorii, Y. Ikeda and K. Fujimoto, A novel method of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by zirconia, *Catalysis Letters*, 58 (1999) 225-229. <https://doi.org/10.1023/A:1019098405444>
- [119] U. Romano, R. Tesel, M. M. Mauri and P. Rebora, Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol, Carbon Monoxide, and Oxygen Catalyzed by Copper Compounds, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 19 (1980) 396-403.
<https://doi.org/10.1021/i360075a021>
- [120] Y. Ono, Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block, *Applied Catalysis A: General*, 155 (1997) 133-166.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00402-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00402-4)
- [121] H.-Z. Tan, Z.-Q. Wang, Z.-N. Xu, J. Sun, Z.-N. Chen, Q.-S. Chen, Y. Chen and G.-C. Guo, Active Pd(ii) complexes: enhancing catalytic activity by ligand effect for carbonylation of methyl nitrite to dimethyl carbonate, *Catalysis Science & Technology*, 7 (2017) 3785-3790.
<https://doi.org/10.1039/C7CY01305A>
- [122] H. Z. Tan, Z. Q. Wang, Z. N. Xu, J. Sun, Y. P. Xu, Q. S. Chen, Y. Chen and G. C. Guo, Review on the synthesis of dimethyl carbonate, *Catalysis Today*, 316 (2018) 2-12.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.021>
- [123] N. Keller, G. Rebmann and V. Keller, Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 317 (2010) 1-18.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.10.027>
- [124] D. Delledonne, F. Rivetti and U. Romano, Developments in the production and application of dimethylcarbonate, *Applied Catalysis A: General*, 221 (2001) 241-251.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00796-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00796-7)
- [125] M. A. Pacheco and C. L. Marshall, Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive, *Energy & Fuels*, 11 (1997) 2-29.
<https://doi.org/10.1021/ef9600974>

- [126] I. J. Drake, Y. Zhang, D. Briggs, B. Lim, T. Chau and A. T. Bell, The Local Environment of Cu⁺ in Cu–Y Zeolite and Its Relationship to the Synthesis of Dimethyl Carbonate, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 11654–11664. <https://doi.org/10.1021/jp058245r>
- [127] J. Song, T. Zhao and Y. Du, Supported Copper Catalysts for Direct Vapor-Phase Oxycarbonylation of Methanol, *Chinese Journal of Catalysis*, 27 (2006) 386–390. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(06\)60023-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(06)60023-5)
- [128] H. Itoh, Y. Watanabe, K. Mori and H. Umino, Synthesis of dimethyl carbonate by vapor phase oxidative carbonylation of methanol, *Green Chemistry*, 5 (2003) 558–562. <https://doi.org/10.1039/B304618B>
- [129] K. Tomishige, T. Sakai, S.-i. Sakai and K. Fujimoto, Dimethyl carbonate synthesis by oxidative carbonylation on activated carbon supported CuCl₂ catalysts: catalytic properties and structural change, *Applied Catalysis A: General*, 181 (1999) 95–102. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00386-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00386-X)
- [130] S. T. King, Reaction Mechanism of Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate in Cu–Y Zeolite, *Journal of Catalysis*, 161 (1996) 530–538. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0215>
- [131] S. A. Anderson and T. W. Root, Kinetic studies of carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over Cu+X zeolite catalyst, *Journal of Catalysis*, 217 (2003) 396–405. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00159-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00159-8)
- [132] S. A. Anderson and T. W. Root, Investigation of the effect of carbon monoxide on the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over Cu+X and Cu+ZSM-5 zeolites, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 220 (2004) 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.06.006>
- [133] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*: John Wiley & Sons, (1974).
- [134] S. A. Anderson, S. Manthata and T. W. Root, The decomposition of dimethyl carbonate over copper zeolite catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 280 (2005) 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.003>
- [135] M. R. Brooks and D. A. Crowl, Flammability envelopes for methanol, ethanol, acetonitrile and toluene, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20 (2007) 144–150. <https://doi.org/10.1016/j.jlpp.2007.01.001>
- [136] M. Zhang, Y. Xu, B. L. Williams, M. Xiao, S. Wang, D. Han, L. Sun and Y. Meng, Catalytic materials for direct synthesis of dimethyl carbonate (DMC) from CO₂, *Journal of Cleaner Production*, 279 (2021) 123344. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123344>
- [137] B. A. V. Santos, C. S. M. Pereira, V. M. T. M. Silva, J. M. Loureiro and A. E. Rodrigues, Kinetic study for the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO₂ over CeO₂ at high pressure conditions, *Applied Catalysis A: General*, 455 (2013) 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.02.003>

[138] B. A. V. Santos, C. S. M. Pereira, V. M. T. M. Silva, J. M. Loureiro and A. E. Rodrigues, Design of a true moving bed reactor for the direct synthesis of dimethyl carbonate, *Chemical Engineering Science*, 123 (2015) 406-419. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.11.017>

[139] M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, S. Sonehara, K. Suzuki, K.-i. Fujimoto and K. Tomishige, Ceria-Catalyzed Conversion of Carbon Dioxide into Dimethyl Carbonate with 2-Cyanopyridine, *ChemSusChem*, 6 (2013) 1341-1344. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300229>

[140] P. Challa, V. R. M, N. P, N. A, D. R. B and R. R. K S, Coupling of CH₃OH and CO₂ with 2-cyanopyridine for enhanced yields of dimethyl carbonate over ZnO–CeO₂ catalyst, *Journal of Chemical Sciences*, 131 (2019) 86. <https://doi.org/10.1007/s12039-019-1651-4>

[141] A. Bansode and A. Urakawa, Continuous DMC Synthesis from CO₂ and Methanol over a CeO₂ Catalyst in a Fixed Bed Reactor in the Presence of a Dehydrating Agent, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 3877-3880. <https://doi.org/10.1021/cs501221q>

2. OBJETIVO

La creciente demanda energética mundial, las cada vez más restrictivas legislaciones medioambientales y la gran dependencia de los combustibles fósiles que tiene la industria hacen que el interés en la búsqueda de fuentes alternativas de carbono se haya incrementado considerablemente en las últimas décadas.

En este contexto, el desarrollo de procesos sostenibles, con menor cantidad de etapas, en condiciones de operación suaves y en plantas que no requieran de una gran inversión de capital se plantea como una de las opciones más interesantes para el aprovechamiento de fuentes alternativas de carbono.

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es el estudio de procesos catalíticos para la transformación de fuentes no convencionales de carbono, tales como, biomasa, biogás u otras emisiones pobres de metano (por ejemplo, gases de venteo de minas subterráneas de carbón) en dos productos de alto valor añadido para la industria: metanol y dimetil carbonato. La presente Tesis Doctoral se ha estructurado en dos bloques: oxidación parcial de metano a metanol y carbonilación de metanol a dimetil carbonato.

2.1 Oxidación parcial directa de metano a metanol

Este primer bloque se centra en la transformación de metano a metanol mediante una oxidación parcial directa, sin requerir su transformación en gas de síntesis. Esta reacción se lleva a cabo mediante un proceso por ciclos consistente en tres etapas: activación, quimisorción de metano y desorción de metanol. El objetivo general de este bloque es la aplicación de esta tecnología para

su uso en el aprovechamiento de fuentes no convencionales de metano. Los objetivos específicos de este bloque son los siguientes:

- Selección, preparación y caracterización de un catalizador basado en zeolitas para la oxidación parcial directa de metano a metanol, en condiciones adecuadas para trabajar con emisiones diluidas de metano.
- Optimización de las condiciones de operación de las diferentes etapas del proceso cíclico para maximizar el rendimiento de metanol.
- Estudio de la estabilidad del catalizador durante ciclos consecutivos de reacción.
- Caracterización de la capacidad de quimisorción de metano, efecto de la concentración de metano y la presencia de oxígeno para su aplicación a emisiones pobres de metano.
- Desarrollo de un modelo cinético mecanístico para la reacción de formación de metanol.

2.2 Carbonilación de metanol a dimetil carbonato

El segundo bloque de esta Tesis Doctoral estudia la reacción de carbonilación de metanol para obtener dimetil carbonato. El objetivo general planteado consiste en el desarrollo de un proceso catalítico en fase gas, como alternativa al proceso comercial en fase líquida. Los objetivos específicos de este bloque son los siguientes:

- Optimización de la preparación de catalizadores basados en zeolitas para la carbonilación oxidativa de metanol a dimetil carbonato.
- Estudio del esquema de reacción en base a la distribución de productos. Determinación de condiciones óptimas de reacción para maximizar el rendimiento a dimetil carbonato.
- Determinación de la estabilidad del catalizador y las causas de su desactivación.
- Estudio cinético de la reacción en un reactor continuo de lecho fijo. Propuesta de modelo cinético mecanístico, ajuste y validación.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de catalizadores

3.1.1 Oxidación parcial directa de metano a metanol

En esta etapa la zeolita que se utiliza para la preparación del catalizador es una zeolita con morfología tipo mordenita (MOR) en forma sódica, la cual se denomina como Na-MOR. Esta zeolita, con una relación Si/Al de 6.5 es suministrada por la empresa Zeolyst International (CBV 10A) en forma de polvo.

Para el intercambio iónico de los cationes sodio por cationes metálicos de cobre se utiliza el método de intercambio iónico en fase líquida. La sal de cobre utilizada para esto es el acetato de cobre (ii), utilizándose una disolución acuosa 0.01M de esta sal y requiriéndose de 78mL de disolución por cada gramo de zeolita a intercambiar. El pH de la disolución se mantiene en el valor de 5.7 para evitar la precipitación del cobre en forma de hidróxido.

La mezcla se mantiene con agitación suave durante 24h a temperatura ambiente, tras las cuales se filtra y se lava con agua destilada. La zeolita resultante se introduce de nuevo en una disolución fresca de acetato de cobre (ii), utilizándose en total tres disoluciones. Una vez completado el proceso de intercambio, el catalizador se seca en una estufa a 110°C. Una vez seco, el catalizador es pelletizado, utilizando una prensa, para posteriormente molerlo y tamizarlo a un tamaño de partícula de entre 350 y 1000 μm . Este procedimiento de preparación da lugar a zeolitas con un contenido en cobre del 4.5% en peso, obteniéndose cantidades de cobre similares en diferentes lotes

de catalizador. La etapa de activación del catalizador en presencia de oxígeno a alta temperatura se realiza in situ en el propio reactor de lecho fijo.

3.1.2 Carbonilación de metanol a dimetil carbonato

La carbonilación oxidativa de metanol se ha llevado a cabo utilizando únicamente una zeolita con morfología tipo faujasita. Concretamente una zeolita Y con una relación Si/Al de 6. En este caso, la zeolita también es obtenida por medio de la empresa Zeolyst International (CBV 720) en forma de polvo, pero en esta ocasión en forma amoniacal (NH₄-Y).

Previo al intercambio iónico con cobre, se realiza, para algunos catalizadores, un intercambio iónico con sodio, obteniéndose zeolita con la denominación Na-Y. Para este proceso se utiliza una disolución acuosa de carbonato sódico al 0.2M. Se utilizan 50mL de disolución por gramo de zeolita, manteniendo la mezcla en agitación a temperatura ambiente durante 16h. El proceso se repite un total de 3 veces, tras los cuales la zeolita recuperada es filtrada, lavada y secada.

Para el intercambio iónico con cobre se utilizan dos tipos de técnicas: intercambio iónico en fase sólida (SSIE) e intercambio iónico en fase líquida de etanol. En total se utilizan cinco precursores distintos de cobre para así estudiar su influencia en la reacción:

- Cloruro de cobre (i)
- Cloruro de cobre (ii) dihidratado
- Acetato de cobre (i)
- Nitrato de cobre (ii) trihidratado
- Óxido de cobre (i)

La alta insolubilidad del cloruro de cobre (i), tanto en agua como en etanol, hace que no se pueda utilizar el método de intercambio iónico en fase líquida. En el caso del óxido de cobre (i) este no puede utilizarse en el método SSIE debido a su elevado punto de fusión (1235°C). El óxido de cobre (i) es además altamente insoluble en agua, por eso se utiliza etanol como disolvente para el método de intercambio en fase líquida.

Para la preparación de catalizadores mediante intercambio iónico en fase sólida, en primer lugar, la zeolita y el precursor de cobre se mezclan utilizando un mortero. Posteriormente la mezcla se introduce en una mufla tubular, donde se hace pasar un flujo de gas inerte y se aplica una rampa

de 7°C/min hasta una temperatura de 650°C, la cual se mantiene durante 20h. Tras enfriarse, el catalizador es llevado al tamaño de partícula deseado: 100-350 µm. Las cantidades de zeolita y precursor para este método se ajustan para obtener una mezcla con un 16% en masa de cobre en todos los casos. Sin embargo, los catalizadores obtenidos presentan concentraciones de cobre muy variables en función del precursor usado.

En el método de intercambio en fase líquida de etanol, se utilizan 10mL de disolución por cada gramo de zeolita a intercambiar, realizando el proceso de intercambio en 2 etapas. Las disoluciones utilizadas presentan una concentración de cobre de 0.04M para de esta forma obtener catalizadores con un 5% en masa teórico de cobre tras el intercambio. Una vez introducida la zeolita en la disolución esta se agita y se calienta hasta los 60°C, manteniendo la temperatura durante 6h. Tras finalizar el proceso de intercambio el etanol se elimina mediante un rotavapor, secándose la zeolita en una estufa previamente a la segunda etapa de intercambio. Una vez finalizado el proceso el catalizador es calcinado a 550°C para eliminar cualquier resto orgánico, utilizando una rampa de temperatura de 1.8°C/min y manteniendo la temperatura final durante 4h. El tamaño de partícula utilizado para los catalizadores preparados mediante esta metodología es el mismo que en el caso anterior.

3.2 Dispositivo experimental

3.2.1 Oxidación parcial directa de metano a metanol

El dispositivo experimental utilizado para los ensayos de oxidación parcial de metano a metanol se muestra en la Figura 3.1. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable con 6.8mm de diámetro interno. El lecho catalítico se encuentra aproximadamente en la parte central del tubo metálico y está formado por partículas de catalizador con un diámetro de partícula entre 1000 y 350µm. Para soportar este lecho se coloca una malla metálica fina, la cual además se ajusta en posición mediante un tubo metálico de menor diámetro que se introduce por la parte inferior del reactor. El resto del volumen del reactor que está por encima del lecho se encuentra relleno con bolas de vidrio de 1mm de diámetro para favorecer el intercambio de calor con la corriente de entrada al reactor.

Tanto la cantidad de catalizador introducida, y con ello la longitud del lecho, como el diámetro de partícula, se seleccionaron de manera que puedan despreciarse los efectos de dispersión axial, caminos preferenciales o cualquier tipo de perfil en las partículas de catalizador. Para ello se

comprobó que se cumplieran dos relaciones. La primera de ellas es que la relación entre el diámetro del lecho (D) y el de partícula (d_p) sea superior a 10 ($D/d_p > 10$), mientras que la segunda es que el valor de la relación entre la longitud del lecho (L) y el diámetro de partícula sea superior a 100 ($L/d_p > 100$). Cumpliéndose estas relaciones puede asumirse el modelo ideal de flujo de tapón, por el cual se supone que en el interior del reactor solamente hay cambio de concentración y temperatura en la dirección axial.

Para monitorizar la temperatura en el interior del reactor hay un termopar tipo K introducido por la parte inferior del reactor que se encuentra a la altura del lecho catalítico. Mediante la lectura de este termopar, un controlador de temperatura tipo PID Eurotherm 2116 se encarga de controlar la potencia al horno eléctrico que envuelve al reactor. Este horno además dispone de 4 termopares propios, colocados a distintas alturas, que sirven para medir la temperatura de la superficie externa del reactor. Además, una buena parte del dispositivo (las partes en rojo en la Figura 3.1) se encuentra recubierto de manta calefactora y aislante térmico para evitar la condensación de sustancias como el agua. La temperatura de estas mantas es medida aguas arriba y aguas abajo del reactor mediante termopares tipo J conectados a sendos controladores de temperatura tipo PID Eurotherm 2116.

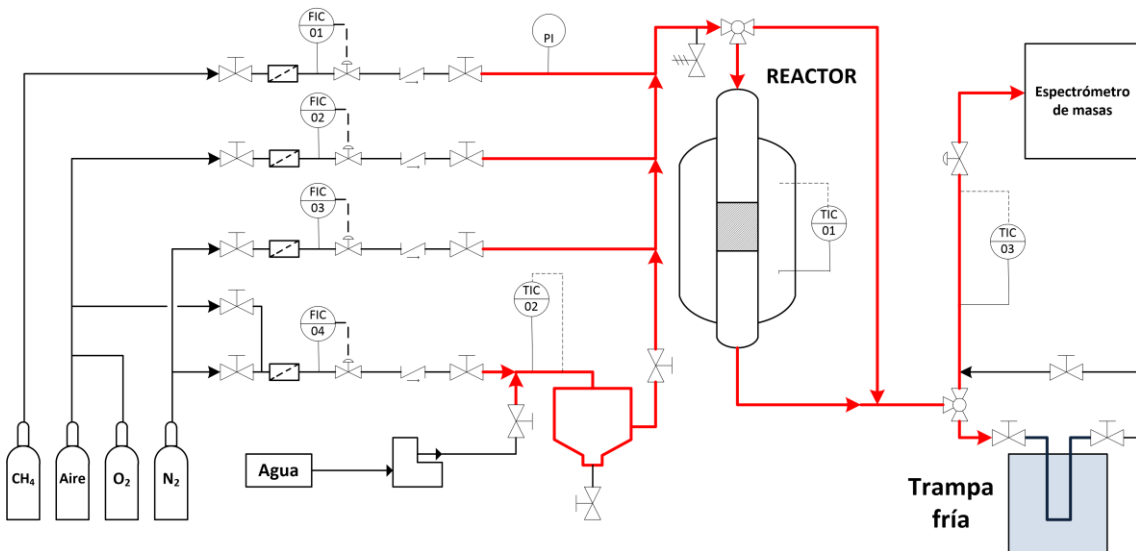


Figura 3.1: Diagrama de flujo del dispositivo experimental de reacción de lecho fijo utilizado para la oxidación parcial de metano a metanol.

Los gases utilizados en este equipo experimental son suministrados por la empresa Air Liquide en forma de cilindros B10. Todos ellos corresponden a gases de la serie Alphagaz 1, los cuales

presentan una alta pureza (>99.999%) y bajos niveles de impurezas. La única excepción a esto es el metano, el cual presenta una pureza algo inferior (99.5%).

Los caudales de estos gases son controlados mediante cuatro reguladores de flujo másico de la serie EL-FLOW suministrados por Bronkhorst, los cuales se encuentran conectados a una caja de control de la misma marca de la serie E-7000. Cada línea de gas consta de un filtro de partículas colocado antes del regulador y de una válvula antirretorno colocada después para evitar obstrucciones en los reguladores, así como de válvulas al principio y al final de la línea para evitar la contaminación de estas con compuestos procedentes del resto de líneas. Por motivos de seguridad el reactor y las líneas y cilindros de gases inflamables o tóxicos se encuentran dentro de una campana de extracción, la cual además dispone de detectores de gases alrededor que miden los niveles de monóxido de carbono y metano.

Todos los experimentos realizados en esta sección se realizan a presión atmosférica. Para controlar que esto es así y que no se producen obstrucciones se controla la presión del dispositivo mediante un manómetro colocado a la entrada del reactor. Además, por seguridad, se dispone de una válvula de alivio de presión justo después de este manorreductor que se encargará de desalojar los gases del sistema si se produce alguna obstrucción o problema que haga que la presión alcance un valor superior a los 50 bar. Los gases de entrada al reactor pasan a través de una válvula de 3 vías, mediante la cual puede hacerse pasar el flujo a través del reactor o por una línea de *by-pass*.

Los gases de salida del reactor pasan por otra válvula de tres vías, pudiendo elegir si estos se envían hacia un espectrómetro de masas o hacia una trampa fría. Esta trampa consta de un tubo de borosilicato en forma de U con válvulas en ambos extremos, el cual se coloca dentro de un recipiente con una mezcla de isopropanol y nitrógeno líquido que se encuentra a una temperatura de unos -50°C. Mediante esta trampa, los compuestos condensables, como agua o metanol, se recuperan durante la etapa de desorción del ciclo de reacción para su posterior análisis mediante cromatografía de gases. Los gases de salida del tubo en U se hacen pasar por el cromatógrafo de gases para así analizar los gases no condensables como el metano o el CO₂.

Para introducir el agua necesaria en la etapa de desorción se utiliza una bomba de jeringa Cole Parmer 74900 series con una jeringa de 10mL de volumen. Mediante un gas de arrastre el agua vaporizada se lleva a un tanque de mezcla. Previamente al comienzo de la etapa de desorción la corriente necesaria para esta etapa se hace pasar por el tanque de mezcla, donde se purga por la parte inferior. De esta forma se consigue que, cuando haya que realizar la desorción del metanol, la corriente introducida tenga ya una composición homogénea desde el principio.

3.2.2 Carbonilación de metanol a dimetil carbonato

Para las reacciones de carbonilación oxidativa de metanol se utiliza el mismo equipo que para la oxidación de metano, pero con ligeras modificaciones (Figura 3.2). De las cuatro líneas de gases existentes una de ellas se reserva para la calibración de algunos productos de reacción en forma gas, como el CO_2 o el DME, mientras que las otras tres se utilizan para introducir los gases necesarios para la reacción. Debido a la mayor facilidad para evaporar el metanol y a su mayor concentración se elimina el tanque de mezcla utilizado en el dispositivo anterior. Tanto el tamaño de partícula como la cantidad de catalizador utilizados en estas reacciones es menor que en el caso anterior (350 - 100 μm). Con estas características del lecho catalítico, las relaciones geométricas necesarias para poder asumir el modelo ideal de flujo de tapón se siguen cumpliendo, por lo que se puede suponer un frente de reacción plano en el lecho.

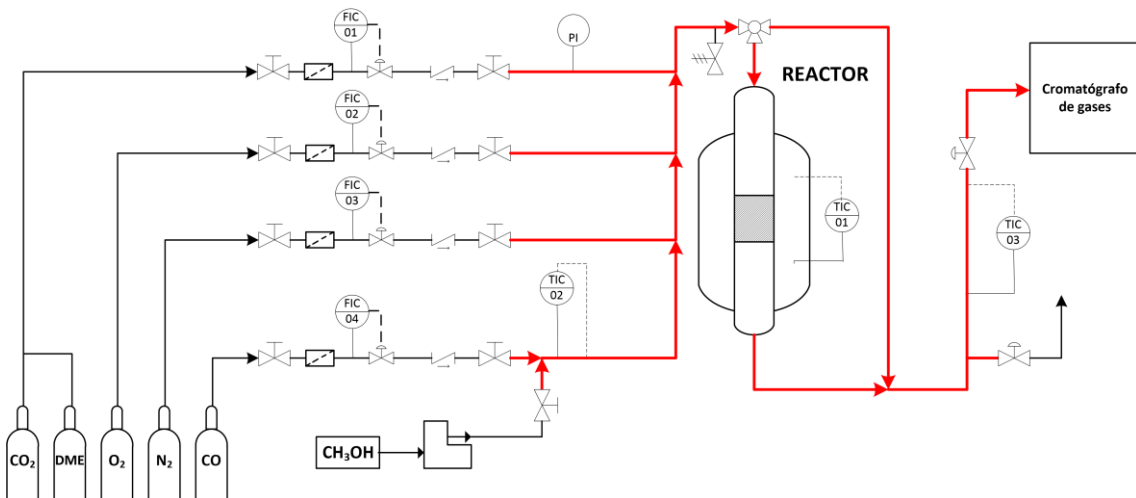


Figura 3.2: Diagrama de flujo del dispositivo experimental de reacción de lecho fijo utilizado para la carbonilación oxidativa de metanol a DMC.

En este caso, el análisis de la corriente de salida del reactor se realiza de forma directa, conectando a la salida del dispositivo de reacción un cromatógrafo Agilent modelo HP-6890N. Para evitar sobrepresiones dentro del bucle de inyección del cromatógrafo, lo cual puede ocurrir si se hace pasar un caudal demasiado grande a través del mismo, una parte de los gases de salida del reactor se purgan, controlando este flujo mediante una válvula de aguja. Estas reacciones se realizan también a presión atmosférica, por lo que no se requieren cambios en el manómetro o en la válvula de alivio de presión.

3.3 Técnicas de caracterización

Mediante el uso de diferentes técnicas de caracterización se pretende conocer la composición, estructura y propiedades físico-químicas de los materiales sólidos que se han utilizado durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral. Los soportes utilizados han sido caracterizados tanto antes como después del proceso de preparación. Además, también se ha comprobado la estabilidad de sus propiedades tras su uso en reacción.

3.3.1 Difracción de rayos X (polvo cristalino)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización utilizada para materiales con una estructura cristalina, es decir, cuyos átomos siguen una agrupación periódica y ordenada que puede ser descrita por medio de una red cristalina. Mediante esta técnica puede conocerse una gran cantidad de información estructural de una muestra como su composición química o su tamaño y estructura cristalina. Para la difracción de rayos X en polvo la muestra se muele finamente, obteniéndose un número elevado de pequeños cristales.

Al incidir los rayos X sobre la muestra una parte son desviados sin perder energía alguna. Cuando esto ocurre, los átomos de la muestra dispersan la radiación en todas las direcciones. Sin embargo, en algunas direcciones los rayos dispersados se encuentran en fase según la Ley de Bragg. Los rayos en fase se refuerzan mutuamente, dando lugar a una interferencia constructiva para formar así rayos difractados que pueden ser detectados. La intensidad del haz difractado depende del tipo y de la disposición geométrica de los átomos del material, haciendo que cada material cristalino tenga su propio espectro de difracción característico.

Esta técnica permite detectar la aparición de nuevas fases cristalográficas en los materiales intercambiados y determinar el efecto que tienen los métodos de intercambio en el grado de cristalinidad de las zeolitas usadas. El análisis DRX de la mayoría de catalizadores fue llevado a cabo



Figura 3.3: Difractómetro Bruker D8 Discovery

por los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo mediante un difractoro Bruker D8 Discovery. Una parte de las zeolitas usadas para la carbonilación oxidativa de metano fueron caracterizadas en el instituto IMDEA Energía de Madrid mediante un difractoro Philips PW 3040/00 X'Pert MPD/MRD.

3.3.2 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente



Figura 3.4: ICP-MS multicolector Neptune plus

La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es una técnica que se utiliza para la detección y cuantificación de la gran mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones extremadamente bajas, del orden del ng/L. Esta técnica se basa en la generación de iones mediante plasma (ICP) para su posterior análisis mediante un espectrómetro de masas (MS).

Para la ionización de la muestra en el plasma esta debe estar en forma líquida. Previamente a su análisis, las muestras de catalizador son digeridas en agua regia, una disolución altamente corrosiva formada por una parte de ácido nítrico y tres partes de ácido clorhídrico. La muestra digerida se lleva a un nebulizador, donde es transformada en un aerosol mediante la acción de un flujo de argón e inyectada en el plasma de ionización. Este plasma se genera al someter a un flujo de argón a un campo magnético inducido por una corriente de alta frecuencia, pudiendo llegar a alcanzar temperaturas de más de 10000°C. A estas altísimas temperaturas los átomos de la muestra se ionizan, siendo enviados al espectrómetro de masas. En esta sección del equipo los iones generados en el plasma son separados en función de su relación masa/carga (m/z) y posteriormente detectados, generando una intensidad de corriente proporcional al número de iones.

Esta técnica se ha utilizado para cuantificar la cantidad de cobre intercambiado en todos los catalizadores preparados. Las muestras fueron analizadas mediante un espectrómetro de masas multicolector con fuente de plasma de acoplamiento inductivo Neptune plus (Thermo Scientific) de los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo

3.3.3 Fisorción de nitrógeno

Mediante la técnica de fisorción de nitrógeno pueden determinarse las características superficiales de materiales porosos tales como su superficie específica, volumen de poro o distribución de tamaño de poros. Pueden utilizarse otros gases, como el dióxido de carbono o el argón, pero lo más habitual es utilizar nitrógeno.

La fisorción es un fenómeno que ocurre cuando un gas (adsorbato) se pone en contacto con la superficie de un sólido (adsorbente). Al ocurrir esto las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie del sólido mediante la acción de diversas fuerzas débiles. Estas moléculas también pueden desorberse de la superficie del sólido, liberando una pequeña cantidad de calor.

La existencia de ambos fenómenos hace que se alcance un equilibrio, el cual depende en gran medida de la presión de adsorbato y de la temperatura. De esta forma, mediante el cálculo de este equilibrio a temperatura constante y diferentes presiones de adsorbato se puede obtener una isoterma de adsorción. En total se obtienen dos variantes de la isoterma (ramas), una a presiones ascendentes y otra a descendentes. En función de la forma de la isotermas y las diferencias entre las ramas de la misma, denominada histéresis, se pueden obtener hasta 6 tipos diferentes de isotermas, siendo cada una de ellas representativa de un tipo de sólido. Para una correcta caracterización del material este primero se limpia de cualquier molécula que pueda estar adsorbida en su superficie mediante el uso de vacío y temperatura.

La fisorción es un fenómeno que ocurre cuando un gas (adsorbato) se pone en contacto con la superficie de un sólido (adsorbente). Al ocurrir esto las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie del sólido mediante la acción de diversas fuerzas débiles. Estas moléculas también pueden desorberse de la superficie del sólido, liberando una pequeña cantidad de calor. La existencia de ambos fenómenos hace que se alcance un equilibrio, el cual depende en gran medida de la presión de adsorbato y de la temperatura. De esta forma, mediante el cálculo de este equilibrio a



Figura 3.5: Equipo de fisorción
ASAP- 2020

temperatura constante y diferentes presiones de adsorbato se puede obtener una isoterma de adsorción. En total se obtienen dos variantes de la isoterma (ramas), una a presiones ascendentes y otra a descendentes. En función de la forma de la isoterma y las diferencias entre las ramas de la misma, denominada histéresis, se pueden obtener hasta 6 tipos diferentes de isoterma, siendo cada una de ellas representativa de un tipo de sólido. Para una correcta caracterización del material este primero se limpia de cualquier molécula que pueda estar adsorbida en su superficie mediante el uso de vacío y temperatura

Diferentes modelos y ecuaciones pueden utilizarse sobre las isotermas para obtener distinta información del material analizado. El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es uno de los métodos más ampliamente utilizados para la determinación del área superficial de sólidos porosos, mientras que el volumen de mesoporos se determina mediante el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). El volumen de microporos puede obtenerse mediante diferencia con el volumen total de poros.

Durante esta Tesis Doctoral, la fisisorción de nitrógeno se ha utilizado para determinar las propiedades superficiales de todos los catalizadores antes y después de reacción. Para ello se ha utilizado personalmente un equipo de fisisorción ASAP 2020 (Micromeritics) del que se dispone en los laboratorios del grupo de investigación.

3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica de microscopía en la que un haz de electrones acelerados en alto vacío atraviesa una muestra para así conformar una imagen de esta.

Los electrones que inciden sobre la muestra son producidos por un cátodo de tungsteno a alta temperatura y alto vacío. Antes de alcanzar la muestra los electrones pasan por una serie de lentes condensadoras que se encargan de hacer que los electrones converjan en un fino haz. En función del tipo de átomos que conforman a la muestra, su estructura, y su grosor parte de estos electrones atraviesan la muestra, siendo parte de ellos dispersados en distintas direcciones. Los electrones que logran atravesar la muestra sin ser dispersados pasan a través de una lente objetivo, enfocándolos sobre un circuito integrado para formar una imagen de la muestra. Los electrones dispersados pueden ser también analizados mediante el uso de distintas lentes para obtener información sobre la estructura cristalina de la muestra.

Debido a las características de las muestras que se pretenden analizar estas debe prepararse para poder ser analizadas en este equipo. Para ello se suspende una pequeña cantidad de sólido, previamente molido finamente en un mortero de ágata, en un disolvente orgánico muy volátil (metanol). Para maximizar la dispersión del material la solución se introduce en un baño de ultrasonidos durante varios minutos. Una vez hecho esto, una gota de disolución se añade sobre una rejilla recubierta de carbono y se espera a que se seque para proceder a su análisis.

El objetivo de las micrografías TEM realizadas es el observar la dispersión del cobre intercambiado en el interior de las zeolitas. Para la obtención estas imágenes se utilizó un microscopio electrónico de transmisión MET JEOL-JEM 2100F de los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo.



Figura 3.6: Microscopio electrónico de transmisión MET JEOL-JEM 2100F

3.3.5 Microscopía electrónica de barrido

En la microscopía electrónica de barrido (SEM) también se hace incidir un haz de electrones sobre la muestra a analizar. Sin embargo, en este caso lo que se capta son los electrones emitidos por la superficie de la muestra por interacción con el haz de electrones, denominados electrones secundarios, y los electrones retrodispersados. Al proceder de la capa más externa de la muestra, los electrones secundarios proporcionan información acerca de la textura y topografía de la superficie. Por otro lado, los electrones retrodispersados, a pesar de poseer una menor resolución, son altamente sensibles a variaciones en el número atómico. Esto hace que, al usar un detector de electrones retrodispersados, se observen distintos tonos en la imagen en función del peso atómico, haciendo que los elementos más pesados "brillen" más ya que emiten más cantidad de electrones de este tipo.



Figura 3.7: Microscopio electrónico de barrido
FEI/Philips SXL30S FEG

El equipo utilizado además dispone de un detector de rayos X (EDX) que permite captar los rayos X generados por la superficie de la muestra. Estos rayos X son característicos de cada elemento, por lo que se obtiene información sobre la composición elemental de la muestra. Este detector puede aplicarse a puntos concretos de la muestra o a un área de esta, permitiendo obtener un mapa con los diferentes elementos de la superficie de la muestra. Las muestras se muelen finamente en un mortero de ágata y se dispersan sobre un sustrato de carbono para su análisis.

El objetivo del uso de este equipo es determinar si el cobre es intercambiado adecuadamente en la estructura interna de la zeolita, observar los cambios producidos en la topografía de la zeolita y monitorizar la presencia de otras especies procedentes del proceso de intercambio. Para la obtención de las micrografías SEM y de los análisis EDX se utilizó un microscopio electrónico de barrido FEI/Philips SXL30S FEG del instituto IMDEA Energía de Madrid.

3.3.6 Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa



Figura 3.8: Espectrómetro de infrarrojos
Nicolet Nexus 670

En general, la espectroscopía infrarroja se basa en la capacidad que tienen las moléculas de absorber radiación infrarroja para convertirla en vibración molecular. Esta capacidad de absorción es indicativa del tipo de enlaces que existen en dicha molécula. La espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS) se basa en la interacción de un haz de infrarrojos con un material compuesto por numerosas partículas finas. Al ocurrir esto la muestra puede reflejar por completo la radiación infrarroja en el mismo ángulo, pero

opuesto, lo cual se denomina reflectancia especular. Por el contrario, la reflectancia difusa es aquella que se da cuando la radiación es reflejada en múltiples direcciones, dispersándose hacia el interior de la muestra donde interacciona con más partículas. Finalmente, la radiación dispersa que sale de la muestra es recogida por un colector y redirigida hacia el detector.

Con el objetivo de obtener información sobre los enlaces presentes en muestras sólidas se ha utilizado un espectrómetro de infrarrojos Nicolet Nexus 670 (Thermo Scientific) del laboratorio del departamento de Ingeniería Química de la facultad de Química de la Universidad de Oviedo. Para realizar esta clase de caracterización se utiliza un accesorio el cual permite analizar la muestra a temperaturas de hasta 600°C e introducirle distintos flujos de gases durante el análisis.

3.3.7 Reducción con hidrógeno a temperatura programada

La reducción con hidrógeno a temperatura programa (TPR) de una muestra permite determinar las especies reducibles de una muestra, su estado de oxidación, interacciones metal-soporte y la temperatura más favorable para su reducción.

Para llevar a cabo estos ensayos la muestra primero es limpiada a alta temperatura en un flujo de gas inerte y posteriormente enfriada. Una vez hecho esto se introduce a través de la muestra una mezcla de hidrógeno y argón al 10% y se aumenta la temperatura con una rampa de 5°C/min. Al producirse la reducción de alguno de los materiales que conforman a la muestra se produce una disminución en la concentración de hidrógeno que puede ser cuantificada. Esta caracterización se ha realizado utilizando un analizador de quimisorción AutoChem II 2920 (Micromeritics), con el cual se controlan los parámetros utilizados para la caracterización y permite utilizar distintos tipos de gases y crear programas automatizados para realizar distintos tipos de caracterizaciones.

Este equipo dispone de un detector de conductividad térmica integrado para detectar cambios en los flujos de gas. Sin embargo, en este caso, se utiliza como detector un espectrómetro



Figura 3.9: Analizador de quimisorción
AutoChem II 2920

de masas Omnistar GSD-301 conectado a la salida del equipo. Mediante el uso de este espectrómetro se puede analizar con mayor precisión la composición de los gases de salida.

3.3.8 Desorción de amoníaco a temperatura programada

Utilizando el mismo equipamiento que para la caracterización por TPR pueden realizarse también análisis de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD). Esta clase de caracterización se utiliza para la determinación de la acidez mediante la quimisorción de una base como el amoníaco en sus centros ácidos. Con esta técnica puede obtenerse información sobre la acidez total, superficial y distribución de esta en una muestra.

Para llevar a cabo esta caracterización la muestra debe limpiarse a alta temperatura también para eliminar cualquier humedad o sustancia no deseada que pueda bloquear centros ácidos. Ya a temperatura ambiente se hace pasar un flujo de amoníaco en helio al 2.5% durante al menos media hora para saturar los centros ácidos de la muestra. Una vez finalizada la adsorción, se limpia la muestra con gas inerte a temperatura ambiente hasta obtener una señal de amoníaco estable y se comienza a aumentar la temperatura con una rampa de 5°C/min.

3.3.9 Espectroscopia infrarroja de adsorción de piridina

Para cuantificar la acidez de Brønsted y Lewis por separado se ha utilizado el método de espectroscopía infrarroja de adsorción de piridina. Este compuesto, al igual que el amoníaco, es una base, aunque significativamente más débil. Mediante la adsorción de piridina los centros ácidos de Brønsted y Lewis pueden diferenciarse, ya que el espectro infrarrojo de la piridina adsorbida en ellos muestra diferencias.

Para analizar las muestras están son prensadas hasta formar discos muy finos, a los cuales se les somete a un tratamiento a alta temperatura (450°C) durante 4h en vacío. Posteriormente se somete a las muestras a una presión de piridina de 3torr a 150°C durante 20min para su adsorción. Los centros ácidos de Brønsted y Lewis son determinados mediante la desorción de esta piridina a cuatro temperaturas diferentes (150,250,350 y 450°C) durante 20 min a alto vacío. Esta desorción es analizada mediante un espectrómetro de infrarrojos similar al usado para DRIFTS, un Nicolet Nexus 670. Toda la caracterización de este tipo fue realizada en el Instituto IMDEA Energía de Madrid.

3.4 Técnicas de análisis

3.4.1 Cromatografía de gases

La cromatografía es una técnica que permite la separación de los componentes de una muestra en función de las características físicas y/o químicas de cada componente.

En el caso de la cromatografía de gases la muestra es volatilizada y posteriormente inyectada en el extremo de una columna de cromatografía. Mediante el flujo de un gas inerte la muestra avanza a través de la columna. Es por este motivo por el que habitualmente se denomina a la columna como fase estacionaria, y al flujo de inerte y muestra como fase móvil. La diferente interacción de los compuestos que forman la muestra con la fase estacionaria provoca que estos se separen mientras atraviesan la columna, que suele medir varios metros de largo, haciendo que puedan ser detectados individualmente en los detectores que se encuentran al otro extremo de la columna.

Durante toda la experimentación se utilizaron 2 modelos de cromatógrafo de gases (GC) diferentes en función del tipo de reacción. Para el correcto funcionamiento de los cromatógrafos se utilizaron gases de la serie Alpagaz 1, que son los recomendados para este tipo de aplicaciones. En ambos casos el gas utilizado como inerte es helio.

3.4.1.1 Oxidación parcial directa de metano a metanol



Figura 3.10: Cromatógrafo de gases
Shimadzu GC 2010

Las muestras obtenidas en la trampa fría durante la etapa de desorción del ciclo de oxidación parcial de metano a metanol fueron analizadas utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2010 equipado con un autoinyector AOC-20. La columna capilar utilizada para separar los compuestos de las muestras es una columna de uso general Agilent J&W CP-Sil 8CB con una longitud de 30m.

Este cromatógrafo está equipado con un detector de ionización de llama (FID). Esta clase de detector genera una llama mediante una

mezcla de hidrógeno y aire, a la cual se introduce la fase móvil que sale de la columna. Al llegar a la llama, los compuestos orgánicos que salen de la columna cromatográfica se pirolizan, generando iones, los cuales son captados por un colector, generando una corriente eléctrica que es cuantificada con un amperímetro. Esta es una técnica de detección muy extendida y simple pero que no permite la detección de especies inorgánicas o de compuestos como el monóxido o el dióxido de carbono. El FID además utiliza un pequeño flujo de nitrógeno como "make-up" para mejorar la sensibilidad del detector.

Tabla 3.1: Programa de temperatura utilizado en el GC Shimadzu GC 2010 para el análisis muestras de oxidación parcial de metano a metanol

Rampa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
-	33	10
40	200	2
Tiempo total:		16.2

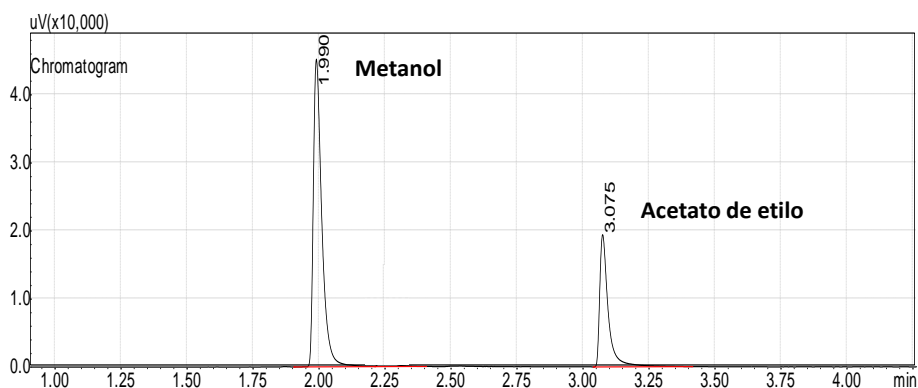


Figura 3.11: Ejemplo de cromatograma obtenido durante el análisis de muestras de oxidación parcial de metano a metanol

Para el análisis de las muestras de metanol obtenidas en la trampa fría del dispositivo experimental se utiliza acetato de etilo como estándar interno. El uso de estándar interno consiste en introducir a todas las muestras, calibrados y blancos una cantidad conocida de una sustancia que no interfiera en el análisis y sea reflejada en el cromatograma bien separada del resto de picos. Mediante esta técnica se pueden detectar y corregir posibles errores en la preparación de la muestra o fluctuaciones en la señal del detector.

Tabla 3.2: Parámetros de operación utilizados en el GC Shimadzu GC 2010 para el análisis muestras de oxidación parcial de metano a metanol

Inyector	Temperatura (°C)	250
	Volumen de inyección (µL)	1
	Flujo total de helio (mL/min)	61.2
	Split	50
Detector de ionización de llama (FID)	Temperatura (°C)	300
	Flujo de hidrógeno (mL/min)	80
	Flujo de aire (mL/min)	300
	Flujo de nitrógeno (mL/min)	30

3.4.1.1 Carbonilación de metanol a dimetil carbonato

El análisis de la corriente de salida del reactor durante la carbonilación oxidativa de metanol en fase gas es más sencillo ya que en esta ocasión no se condensan las muestras, sino que se utiliza un cromatógrafo conectado directamente a la corriente de salida. En este caso se trata de un

cromatógrafo de gases Agilent modelo HP-6890N, que dispone tanto de un detector de ionización de llama (FID) como de un detector de conductividad térmica (TCD).

El detector de conductividad térmica se basa en la medida de los cambios en la conductividad térmica de la corriente de salida de la columna, provocados por las especies que se desean analizar, los cuales compara con un gas de referencia, helio en este caso. El TCD consta de un filamento que se calienta eléctricamente y que se encuentra en el interior de una celda a temperatura controlada. Cuando la conductividad térmica de la corriente de salida de la columna cambia esto provoca un calentamiento en el filamento, provocando una variación en su resistencia que puede ser medida mediante un puente de Wheatstone.

A diferencia del FID, el TCD es una técnica de análisis no destructiva, por lo que ambos detectores pueden utilizarse en serie, siempre y cuando la corriente de salida de la columna pase antes por el TCD. Este detector añade versatilidad al cromatógrafo, permitiéndole analizar compuestos que no son posibles de medir con el FID como oxígeno, monóxido de carbono o nitrógeno. El gas de "make-up" utilizado en este cromatógrafo para mejorar la sensibilidad del FID es helio.

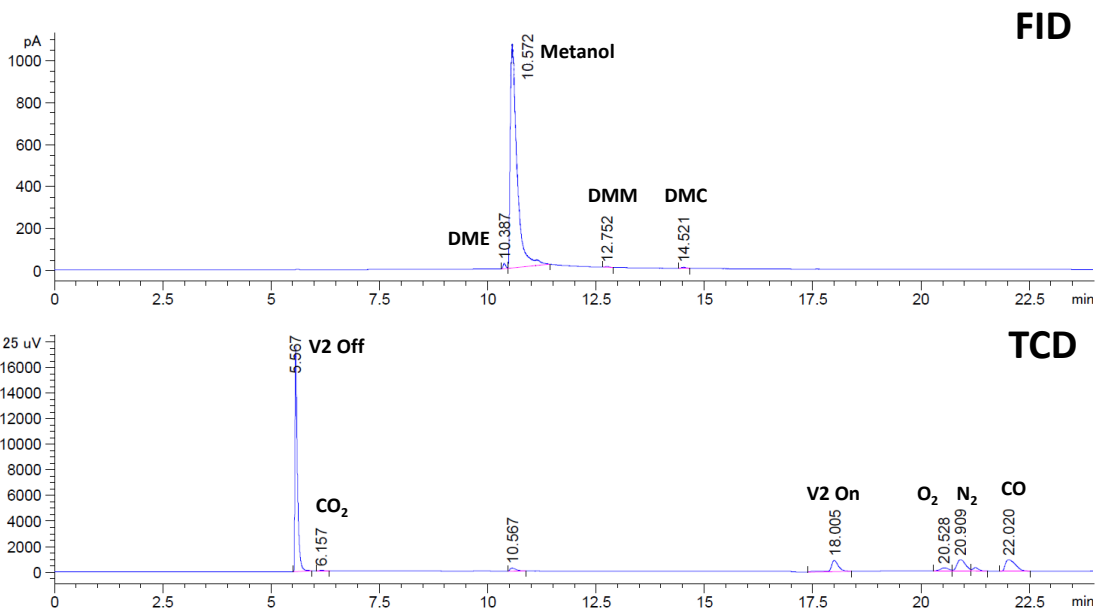


Figure 3.12: Ejemplo de cromatograma obtenido durante la carbonilación oxidativa de metanol en fase gas.

Tabla 3.3: Parámetros de operación utilizados en el GC Agilent HP-6890N para el análisis on-line.

Inyector	Temperatura (°C)	230
	Flujo total de helio (mL/min)	8.8
	Split	1
	Purga interna (mL/min)	2.8
Detector de ionización de llama (FID)	Temperatura (°C)	200
	Flujo de hidrógeno (mL/min)	40
	Flujo de aire (mL/min)	150
	Flujo de helio (mL/min)	45
Detector conductividad térmica (TCD)	Temperatura (°C)	220
	Flujo de referencia (mL/min)	20
	Flujo de helio (mL/min)	3

Al utilizarse el cromatógrafo mediante muestreo automático, también denominado "on-line", y no mediante la inyección de muestras líquidas, como en el caso anterior, el equipo dispone de una válvula de muestreo de gases. Esta es una válvula de 6 vías que puede encontrarse en dos posiciones distintas: carga (OFF) o inyección (ON). En la posición de carga el flujo de salida del reactor que entra al cromatógrafo se hace pasar por un bucle de carga, de un volumen conocido, para posteriormente ser expulsado del equipo, mientras que el flujo de gas portador pasa directamente a la columna. Cuando la válvula cambia a posición de inyección el flujo de gas portador es forzado a pasar a través del bucle de carga, arrastrando toda la muestra que se encuentra en su interior hacia la columna cromatográfica. Tras unos segundos en esta posición, para asegurarse de que toda la muestra ha sido arrastrada, la válvula vuelve automáticamente a la posición de carga.

Como este cromatógrafo consta de dos detectores se encuentra equipado también con 2 columnas capilares dispuestas en serie. La primera es una HP Plot Q, de 30m de longitud, es la columna encargada de la separación los compuestos más pesados (metanol, DME, DMC, DMM, CO₂), mientras que la segunda, una HP Molsieve 5A de también 30m, es una columna especializada en la separación de gases permanentes (oxígeno, nitrógeno, monóxido de carbono).

Para evitar la entrada de compuestos indeseados en columna Molsieve 5A ambas columnas se encuentran conectadas por medio de una segunda válvula de 6 vías análoga a la anterior. De esta forma, en función de la posición de la válvula puede hacer que el flujo atraviese ambas columnas (ON) o que atraviese solo la primera (OFF), quedando la columna Molsieve 5A aislada.

Tabla 3.4: Programa de temperatura y válvulas usado en el GC Agilent HP-6890N para el análisis on-line.

Rampa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Tiempo (min)	Válvula 1	Válvula 2
-	40	5.5	0	ON	ON
40	200	7.5	0.5	OFF	ON
40	120	5	5.5	OFF	OFF
Tiempo total:		21	17	OFF	ON

3.4.2. Espectrometría de masas

De forma complementaria al análisis de las muestras líquidas obtenidas en la trampa fría, durante los ensayos de oxidación parcial directa de metano a metanol, se han llevado a cabo distintos tipos de ensayos utilizando un espectrómetro de masas (MS) conectado de forma "on-line" a los gases de salida del reactor, concretamente un Omnistar GSD-301.

Esta técnica de análisis se basa en la ionización de las moléculas que se pretenden analizar, en este caso mediante el uso de un filamento de tungsteno a alto vacío. Para alcanzar estas condiciones de operación el equipo utiliza dos bombas de vacío, una de membrana para alcanzar un

vacío moderado y posteriormente una bomba turbomolecular para alcanzar alto vacío. Estas moléculas ionizadas pasan por un analizador de cuadrupolo, el cual las separa en función de su relación masa/carga (m/z). Los iones separados finalmente alcanzan un detector, donde generan una pequeña corriente eléctrica, que es intensificada mediante un fotomultiplicador para poder ser procesada.



Figura 3.13: Espectrómetro de masas Omnistar
GSD-301

El uso principal que se le ha dado a esta técnica de análisis ha sido para llevar a cabo ensayos de combustión del metano adsorbido sobre el catalizador. El catalizador se somete a las etapas de regeneración y quimisorción de un ciclo de reacción, sin embargo, la etapa de desorción se sustituye por una etapa de oxidación a temperatura controlada (TPO). Para ello se hace pasar una corriente de aire a través del lecho catalítico, aumentando la temperatura de este con una rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Mediante la monitorización de la señal dada por el CO_2 ($m/z=44$) puede calcularse la cantidad total de metano que el catalizador es capaz de quimisorber, no solamente cuanta es capaz de transformar en metanol. Otro uso que se le ha dado a esta técnica es el seguimiento de las señales de CO_2 y agua ($m/z=18$) durante la regeneración del catalizador para observar la desorción del agua durante esta etapa y la combustión del metano aún permanece quimisorbido en los centros activos del catalizador tras la etapa de desorción. Debido a que se trabaja con concentraciones muy bajas el uso de una corriente de CO_2 para calibrar el equipo y poder usar sus resultados de forma cuantitativa no es posible. Por ello, para conseguir cantidades menores de CO_2 con las que calibrar, se utilizan muestras de bicarbonato sódico, las cuales se introducen en el reactor y se descomponen, generando cantidades de CO_2 conocidas.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Oxidación parcial directa de metano a metanol

El primer bloque de esta Tesis Doctoral es el estudio de la reacción de oxidación parcial directa de metano a metanol. Un proceso de estas características evitaría la transformación del metano en gas de síntesis para, posteriormente, obtener metanol, y permitiría la transformación directa de metano en metanol. Sin embargo, la complicada activación del enlace C-H del metano supone un reto que, a pesar de su complejidad, continúa atrayendo un gran interés.

Con el objetivo de estudiar esta reacción, se ha preparado una zeolita tipo mordenita intercambiada con cobre como catalizador. Los ensayos de reacción han sido realizados en un reactor continuo de lecho fijo, equipado con análisis on-line (espectrómetro de masas) y off-line (cromatógrafo de gases). Diversas técnicas de caracterización han sido utilizadas para analizar las propiedades y estabilidad del catalizador.

La formación de metanol en los centros activos de cobre presentes en los catalizadores puede ser de dos tipos: catalítica o estequiométrica. La forma estequiométrica ha sido la seleccionada para este estudio debido a los bajos rendimientos observados para la operación en modo catalítico. Este tipo de formación de metanol se basa en un proceso en ciclos compuesto por tres etapas: activación de los centros activos, quimisorción del metano, desorción del metanol.

Una de las aplicaciones propuestas para el proceso de oxidación parcial directa es su utilización para el aprovechamiento de emisiones pobres de metano, como las producidas en minas

de carbón (tanto durante su funcionamiento como una vez abandonadas), plantas de procesamiento de residuos y tratamiento de aguas, vertederos, etc. Estas emisiones se caracterizan por presentar una baja concentración de metano, además de por la presencia de otros compuestos que pueden tener una importante influencia como el aire o el agua. Debido a ello una buena parte de este primer bloque de la Tesis Doctoral se centra en el estudio de la actividad del catalizador en condiciones similares a las que pueden darse con esta clase de emisiones, trabajándose con concentraciones de metano en un rango de entre el 5 y el 100%, así como con concentraciones de oxígeno de hasta el 16%.

Uno de los objetivos iniciales planteados para esta etapa es la optimización de las condiciones de cada una de las etapas del ciclo de reacción. Buena parte de los resultados de este objetivo se reflejan en la primera publicación de esta etapa: "*Direct oxidation of methane to methanol over Cu-zeolites at mild conditions*". En este trabajo, se utiliza metano puro, ya que el objetivo principal es la optimización de las condiciones de las etapas de activación y desorción. Se ha determinado que el uso de aire sintético en vez de oxígeno puro para la etapa de activación del catalizador proporciona una mejora del 58% en el rendimiento de metanol obtenido en las etapas posteriores. La desorción del agua del interior de la zeolita ha sido monitorizada mediante espectrometría durante la activación, observándose la necesidad de alcanzar estos 450°C para su total eliminación. Si bien se ha usado siempre esta temperatura de activación durante 4 h, diferentes rampas de temperatura han sido probadas para estudiar su influencia. En el caso de la etapa de desorción diferentes flujos de gas de arrastre y concentración de agua han sido introducidos durante esta etapa, observándose un rendimiento óptimo al utilizar un caudal de arrastre de 150 mL n.t.p./min con un 5.2% de agua.

Se han realizado también ensayos de oxidación a temperatura programada (TPO), sustituyendo la etapa de desorción del ciclo por un calentamiento hasta 450°C en presencia de aire. Esto hace que todo el metano presente en el catalizador se oxide a CO₂. De esta forma se puede valorar el rendimiento del catalizador, comparando la cantidad de metano total adsorbida (en forma de CO₂ generado) con el metanol obtenido durante la desorción. Estos TPOs revelan además la presencia de al menos dos tipos diferentes de centro activo en el catalizador, ya que la formación de CO₂ en el catalizador se da formando dos claros picos a diferentes temperaturas. Se ha determinado además que sucesivos ensayos, tanto TPOs como ensayos con desorción de metanol, no tienen efecto alguno de desactivación en el catalizadores, cuya actividad permanece constante.

El uso de este proceso para el aprovechamiento de emisiones pobres de metano y que además contengan oxígeno se aborda en la publicación: "*Harnessing of diluted methane emissions*

by direct partial oxidation of methane to methanol over Cu/Mordenite". Con el fin de determinar la idoneidad este proceso para dichas emisiones, se probaron distintas concentraciones de metano y oxígeno durante la etapa de quimisorción. Estos ensayos señalan la gran influencia que la concentración de metano tiene en la capacidad de adsorción del catalizador. Además, la presencia de oxígeno en pequeñas cantidades (>2.5%) provoca una disminución de la cantidad de metano adsorbido de hasta más del 70%, ya que estas condiciones oxidantes promueven la sobreoxidación de los intermedios de reacción a CO₂. Además, este efecto se ve agravado en el metano quimisorbido con menor intensidad, observándose un mayor decrecimiento del pico de menor temperatura durante los TPOs. Durante este trabajo, se prosigue con la optimización de la etapa de desorción y se estudia la influencia de la temperatura y el tipo de gas de arrastre.

En la tercera publicación de este bloque de la Tesis Doctoral: "*Upgrading of methane emissions via chemical looping over copper-zeolites: Experiments and modelling*", se ha estudiado la influencia de la duración de la etapa de quimisorción. Esto ha permitido proponer un modelo cinético para la reacción de quimisorción, tanto en presencia como en ausencia de oxígeno

Todos los resultados que se han obtenido en esta etapa se presentan en las publicaciones que se disponen a continuación, ordenadas de la siguiente forma:

Título: Direct oxidation of methane to methanol over Cu-zeolites at mild conditions

Autores: Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordoñez

Revista: Molecular Catalysis

Número: 487

Artículo: 110886

Año: 2020

ISSN: 2468-8231

Índice de impacto: 5.089

Título: Harnessing of diluted methane emissions by direct partial oxidation of methane to methanol over Cu/Mordenite

Autores: Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordoñez

Revista: Industrial & Engineering Chemistry Research

Número: 487

Páginas: 9409-9417

Año: 2021

ISSN: 1520-5045

Índice de impacto: 4.326

Título: Upgrading of methane emissions via chemical looping over copper-zeolites: Experiments and modelling

Autores: Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordoñez

Revista: Chemical Engineering Science

Número: 259

Artículo: 117818

Año: 2022

ISSN: 0009-2509

Índice de impacto: 4.889

Direct oxidation of methane to methanol over Cu-zeolites at mild conditions

Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez*

Catalysis, Reactors and Control Research Group (CRC), Dep. of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Julián Clavería 8, 33006 Oviedo, SPAIN.

Phone: 34-985 103437. E-mail: sordonez@uniovi.es

Molecular Catalysis 487 (2020) 110886

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110886>

Abstract: The partial oxidation of methane to methanol over a Cu-Na-MOR catalyst is studied in this work. The reaction, performed in a fixed-bed reactor, is accomplished according to three steps cycling process: adsorption of methane, desorption of methanol promoted by water and regeneration of the catalyst. The operating conditions of the different steps of the process have been optimized to maximize methanol yield. The regeneration using air, instead of pure oxygen, has been found to increase methanol yield in the following cycle. Optimum desorption is carried out using water concentration of 5.2 mol% and 3.04 Nm³ h⁻¹ kg⁻¹cat. At the optimal conditions, the yield of methanol raised to 754 μmol/g Cu, corresponding to 52% of adsorbed methane being transformed into methanol.

Keywords: Methane upgrade; mordenite; methanol; cyclic reactors; partial oxidation.

INTRODUCTION

Methanol is widely used in industry as solvent, fuel additive or feedstock for the production of other chemicals [1-4]. The current technology for methanol manufacturing is based on the production of syngas from methane raw material via steam reforming. This process is energy and capital intensive and, for this reason, the search of a process for the direct conversion of methane to methanol is of great interest [5-9]. However, the C-H bond on methane molecule is the strongest among all the hydrocarbons [10, 11], requiring harsh reaction conditions (e.g. temperature) to activate it. At high reaction temperature, overoxidation of methanol to carbon oxides may take place even in presence of

catalyst, making this process very challenging [12-17].

In the last years, the research in this field has been focused on the development of a catalyst able of activating methane at low temperature and preventing further oxidation to carbon oxides. Different types of catalysts have been proposed, which are classified as homogeneous (e.g., [18-20]) and heterogeneous (e.g., [20-22]). Heterogeneous catalysts are a better option from the point of view of a future industrial application. Indeed, the product recovery is easier, their cost is lower and the operating conditions are mild (most homogeneous catalysts are based on the use of strong acid conditions).

The direct oxidation of methane to methanol at mild and aerobic conditions is a reaction that actually occurs in microorganisms catalyzed by methane mono oxygenase (MMO) enzymes. There are two known types of MMO enzymes: soluble (sMMO) and particulate (pMMO). These enzymes contain diiron and dicopper active centers responsible of the activation of methane molecules [23, 24]. The development of a heterogeneous catalyst for this reaction has been focused on mimicking the structure of the active site found in these enzymes. On the other side, zeolites are materials with highly ordered internal structure, formed by parallel channels of regular size. These materials are good candidates to host metallic centers similar to those of pMMO [13, 25].

Many zeolite topologies have been studied [26-29], but copper exchanged mordenites (Cu-MOR) catalysts have emerged as the most interesting ones. Their high yield towards methanol and large pores facilitate the desorption of the products from the active centers [16, 30]. Nowadays, there is still no consensus about the active site configuration. Many works indicate that bis(μ -oxo)dicopper active sites are the only ones responsible of the catalytic behavior. However, other works suggest that mono(μ -oxo)dicopper and trinuclear copper-oxo clusters can also be active [31, 32].

The oxygen of the active site reacts with methane, leading to intermediate adsorbed methoxy species. At low reaction temperature, these species are strongly absorbed on the active site, preventing other methane molecules adsorption and stopping the reaction. If temperature is increased to promote desorption and methanol formation, the undesired overoxidation to carbon oxides takes place [33].

To recover methanol, liquid [24] or vapor [13] water is introduced in the reactor. The role of water on this

step is still under discussion, but many authors suggest it can be twofold. On one hand, water can displace methanol from the active centers by competitive adsorption and, on the other hand, it stabilizes the reaction intermediates [9, 24].

These two steps, adsorption and desorption, are performed at 200°C or below to minimize undesired overoxidation reactions [6, 13]. In contact with water, the copper clusters are hydrolyzed and therefore deactivated [34]. Thus, the material needs to be dehydrated and re-oxidized at high temperature, before reuse. A cheap and available oxidant, such as oxygen or air, would be preferred in view of a future industrial process [23, 35].

Summarizing, the overall reaction corresponds to a cyclic process formed by three steps: (1) methane adsorption, (2) methanol desorption and (3) oxidative regeneration of the catalyst [2, 14]. This process has been studied for the upgrading of methane emissions on remote oil exploitations [9], which otherwise are exhausted or flared depending on local regulations [36, 37]. However, this direct conversion process brings the possibility of harnessing other emissions with lower methane concentration, such as those related to coal mining or waste management [38-40].

In the present work, the reactivity of Cu-MOR catalyst for the direct oxidation of methane to methanol has been explored. The catalyst has been prepared via aqueous ion-exchange of a commercial Na-MOR. The reaction studies have been performed in a stainless steel fixed-bed reactor loaded with 3 g of catalyst with a particle size in the range 0.355-1 mm that forms a catalytic bed of 110 mm. This is a step further in reactor size compared to previous works from the literature about this reaction. Thus, in these works, the reactor is considerably smaller with much lower amounts of catalyst (up to 0.7 g [16, 41]),

smaller particles sizes (up to 0.500 mm [9, 42]) and bed lengths (up to 1.4 cm [14]). The present work is aimed at demonstrating that methanol can be obtained from methane in quantitative amounts according to a step-wise cycling process. For this reason, the use of a larger reactor is of great importance, as a first step towards the scale-up of the process. The operating conditions of the different steps have also been optimized in order to maximize the yield of methanol.

MATERIALS AND METHODS

Catalyst preparation

Mordenite zeolite (Na-MOR, Si/Al = 6.5, CBV10A), supplied from Zeolyst International, was used to prepare the catalyst by ion exchange with a copper solution. The zeolite (10 g) was mixed with 0.01 M copper (II) acetate solution (780 mL). The mixture was stirred for 24 hours at room temperature and filtered [24, 43]. The precipitation of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ was avoided by maintaining the pH at 5.7 [23, 42]. The exchange procedure was repeated three times to increase copper loading. After the last exchange, the filtrate was rinsed with distilled water and dried at 110°C overnight. The dried catalyst was pelletized and sieved to the desired particle size (0.355-1 mm). Finally, the catalyst is activated in an oxygen gas flow using a temperature at 450°C (ramp of 1°C/min, hold 4 h).

Catalyst characterization

Copper loading of the catalyst was determined by dissolving the sample in aqua regia and analyzing the resulting liquid by ICP-MS. The textural properties (surface area and pore volume) were determined by

nitrogen adsorption using a Micromeritics ASAP 2020 Plus (before the analysis, the samples were degassed under vacuum at 150°C for 10 h).

X-ray powder diffraction (XRD) analysis were performed in a Bruker D8 Discover to obtain information about the crystallographic structure of the zeolite before and after the ion exchange procedure. Transmission electron microscopy (TEM) measurements were carried out in both bright and dark field contrasts using a MET JEOL-JEM 2100F microscope to study the dispersion of copper in the zeolite structure.

Experimental device

The reaction was studied in a tubular stainless steel fixed-bed reactor (internal diameter 6.8 mm). The reactor tube was loaded with 3 g of catalyst, maintained in a fixed position using a porous plug. The catalytic bed had a length of 110 mm. The reactor configuration fulfills the requirement to ensure plug flow pattern through the catalytic bed [44]: ratio of reactor inner diameter to catalyst particle size at least 10 (in this case, it is exactly 10) and ratio of bed length to catalyst particle size higher than 50 (in this case, it is 162). The existence of plug flow inside the reactor is essential to prevent a bad distribution of the reactants and channeling.

The tube was filled with glass spheres (1 mm) upstream the catalytic bed, in order to pre-heat the feed. The tube was surrounded by an electrical oven, the temperature is controlled using a thermocouple placed inside the reactor tube very close to the catalytic bed.

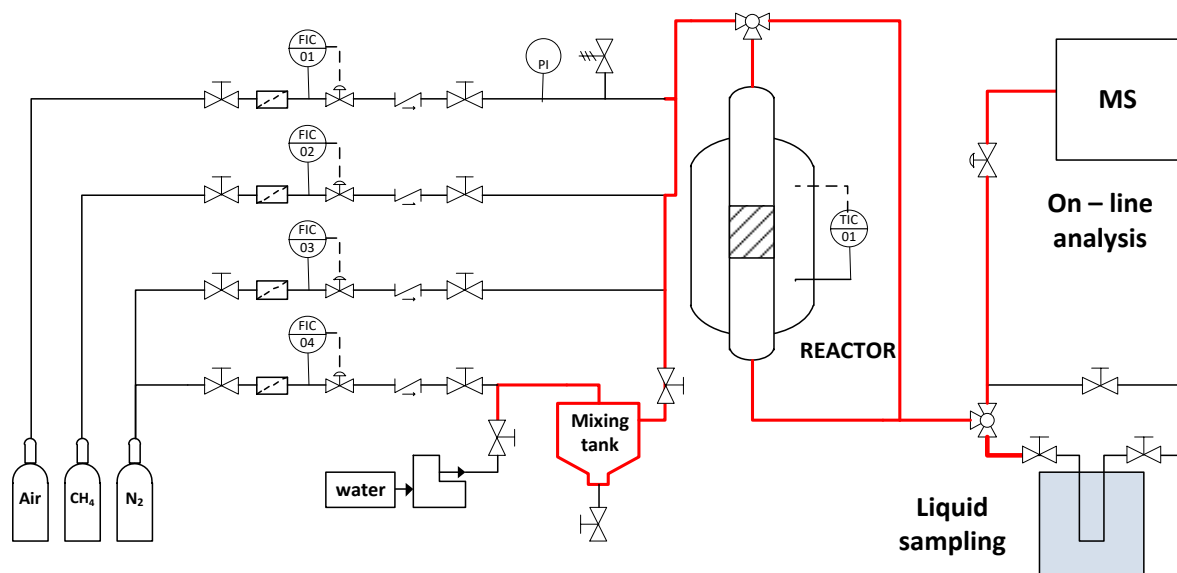


Figure 1: Flowsheet of the experimental device used in this work.

The flowsheet of the experimental device is depicted in Figure 1. The gases (methane, nitrogen, oxygen and air) are supplied from cylinders (Air Liquide) and their flowrate is set using mass flow controllers (Bronkhost). The reactor feed is prepared by mixing the corresponding gases in adequate proportions. No appreciable pressure drop was observed in the reactor operating at atmospheric pressure.

A syringe pump is used to feed the liquid water and mix it with the hot nitrogen stream, causing its vaporization. To prevent the occurrence of water concentration pulses during the vaporization, a mixing tank of 1 L was placed downstream the water injection point. This tank and all the pipes from the injection point to the reactor inlet are covered with heating tape, maintained at 150°C to prevent condensation.

The composition of the reactor effluent can be analyzed on-line or off-line. The on-line analysis is carried out continuously, using a mass spectrometer (MS) OmniStar GSD 301. However, the measurements of this kind of equipment can be

easily interfered by the presence of water (in great amount during methanol desorption).

The off-line analysis is based on the use of a cold trap that condenses methanol and water of the reactor effluent during the desorption step. The cold trap consists of an U tube made of borosilicate glass and placed inside an isopropanol/liquid nitrogen bath (temperature 50°C). The condensate is accumulated in the U-tube during the desorption step. Then, the liquid sample is collected and the species analyzed in a gas chromatograph (GC) Shimadzu GC-2010 equipped with a CP-Sil 8CB column and a flame ionization detector (FID). Ethyl acetate is used as internal standard. The estimated relative standard deviation for this analytical method is 7.4%. The non-condensable gases leave the cold trap and are analyzed in the mass spectrometer. To prevent condensation of water or any product, the reactor the outlet pipes were also covered with heating tape maintained at 150°C.

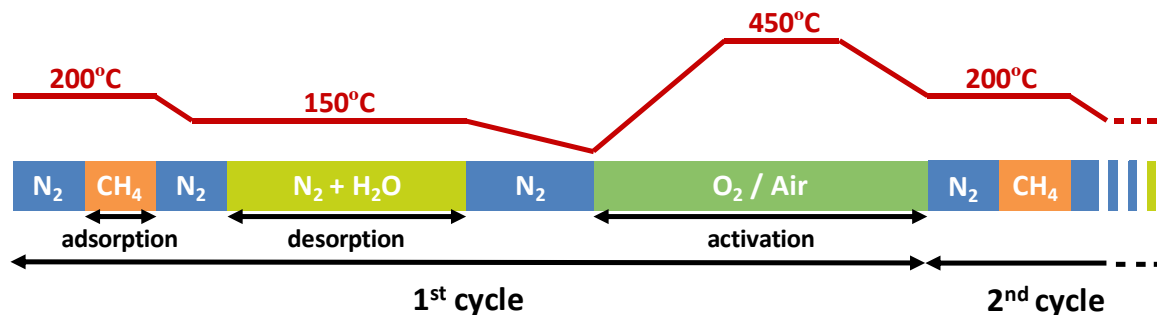


Figure 2: Temperature conditions and stream composition for three-step cycling process studied.

Reaction tests

The reaction of direct oxidation of methane to methanol was carried out according to a three-step cyclic process: adsorption, desorption and regeneration [24]. Figure 2 shows a sketch of the step and their operating conditions, as discussed below. In the adsorption step, a methane stream of 120 mL n.t.p./min ($\text{WHSV} = 2.29 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1}$) is fed at 200°C and 1 atm for 20 min. Then, methanol desorption is promoted by feeding a flow of water in nitrogen gas at 150°C and 1 atm for 4 h. The flow rates of water and nitrogen were varied in the range 0.4–0.7 g/h and 150 to 220 mL n.t.p./min, respectively. Finally, the catalyst is regenerated at oxidizing conditions using a gas flow rate of 120 mL n.t.p./min ($\text{WHSV} = 2.29 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1}$) of oxygen or air at 450°C and 1 atm (ramp to 450°C and hold for 4 h). This temperature was selected, because it ensures the fully dehydration of the catalyst [35] and also maximizes the production of methanol [43]. After every step, the system was purged with nitrogen (gas flow 120 mL n.t.p./min) to eliminate remaining gases in the piping and bed voids.

Additional tests were required to quantify the amount of methane adsorbed on the catalyst in the adsorption step. Thus, after the adsorption, the

reactor was heated in an air stream of 120 mL n.t.p./min ($\text{WHSV} = 2.29 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1}$) at a rate of 10°C/min up to 450°C. This caused the total oxidation of the adsorbed methane to CO_2 , which is analyzed on-line by MS (signal of $m/z = 44$) [16, 24]. The CO_2 signal of the MS can be used to quantify the amount of methane previously adsorbed on the catalyst using a calibration. The decomposition of a sodium bicarbonate sample of known weight was used to calibrate the MS [9].

RESULTS AND DISCUSSION

Catalyst characterization results

The preparation of the catalyst was done by ion exchange on commercial zeolites. The procedure was repeated three times to increase the copper loading up to 4.5 wt% (ICP-MS) in the fresh catalyst. This value is very similar to those reported in the bibliography for similar catalysts (e.g. 4.3 wt% [24]). the copper content of the catalyst after being used in 19 reaction cycles was analyzed again and a loading of 4.5 wt% was obtained. This indicates that copper is not lost during the reaction.

According to the results presented in Table 1, the BET surface area and micropore volume of the zeolite slightly decrease when the copper is introduced in its

Table 1: Composition and morphological analysis (BET) of fresh and used Cu-exchanged mordenite.

	Cu loading (wt. %)	Cu /Al (mol/mol)	BET surface area (m ² /g)	Micropore volume (cm ³ /g)
Na – MOR	0	0	376	0.17
Cu – Na – MOR	4.5	0.54	359	0.15
Cu – Na – MOR (after 19 cycles)	4.5	0.54	350	0.14

structure. This can be explained by the blockage of some pores with copper oxide clusters of large size [23, 42]. The properties of the catalyst after 19 reaction cycles are similar to those of the fresh catalyst, which means that its structure does not change during the reaction process.

XRD measurements before and after the ion-exchange procedure are displayed in Figure 3. After the addition of copper, no new peaks could be detected. This suggests that the addition of copper is in the form of crystalline particles of very small size (less than 3 nm) or non-crystalline (i.e. amorphous) phase [16]. Nonetheless, a decrease in peak intensity

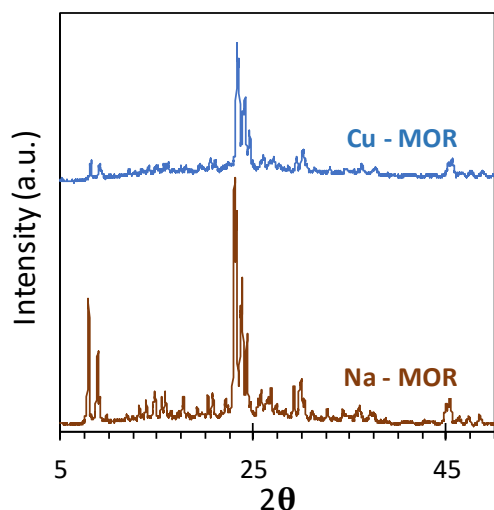


Figure 3: XRD spectra of Na-MOR (brown) and Cu-Na-MOR (blue). Crystallinity of the Cu-Na-MOR is 20% lower than the fresh zeolite and no new peaks related to crystalline copper oxide clusters are observed.

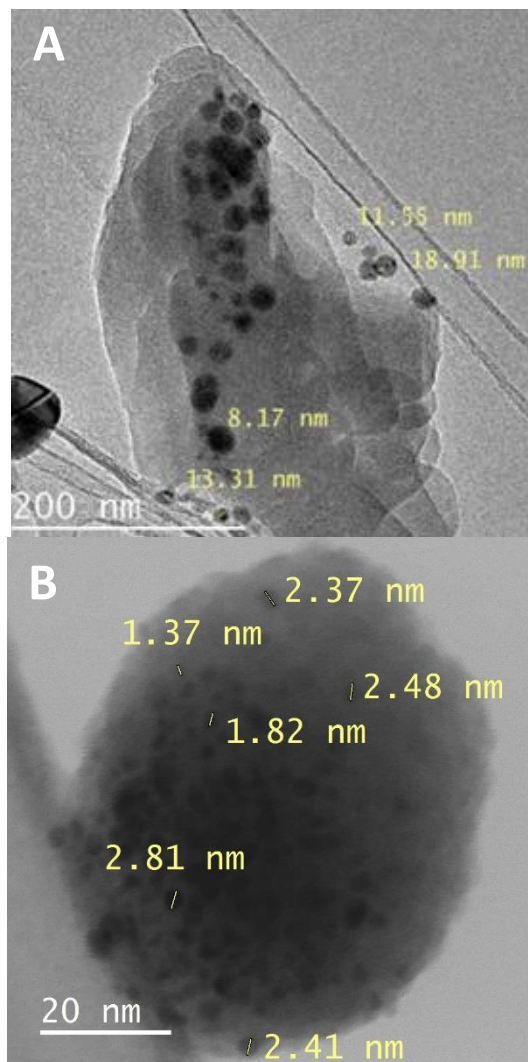


Figure 4: Transmission Electron Microscopy (TEM) images obtained for copper exchanged mordenite.

is observed after the addition of copper, which is attributed to a decrease in crystallinity. Scherrer equation ($\tau = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta$) was used to estimate this decrease: 20% lower compared to the fresh zeolite support.

Considering that the solid only have two phases, copper oxide the most dense and dark, and the zeolite less dense, it is possible to qualitatively estimate dispersions by TEM. The larger copper oxides crystallites (Figure 4A) are on the surface of the catalyst, while the smaller ones seem to be inside the zeolite pores (Figure 4B). The larger clusters are attributed to amorphous copper oxide, since no new peaks were found in the XRD spectra. The smaller clusters have a size in the range 1.37-2.81 nm. The activation of methane is attributed to these small clusters, as is indicated in the bibliography [7].

Preliminary reaction studies

The first reaction experiments were aimed to demonstrate that the Cu-MOR catalyst is able to catalyze the partial oxidation of methane to methanol. The general experimental reaction procedure was detailed in previous sections. As explained, the reaction is accomplished in three steps: adsorption, desorption and regeneration.

In the preliminary tests, the desorption step was carried out using a N₂ flow rate of 220 mL n.t.p./min (WHSV = 4.42 Nm³ h⁻¹ kg_{cat}⁻¹) and a water concentration of 4.5 mol%. During the 4 h of the desorption step, a total amount of 2 g of water were introduced in the reactor, from which 74% were recovered as sample in the cold trap. This sample was analyzed by GC and methanol concentration was 30 mmol/L. Considering the sample mass (1.48 g), the amount of catalyst in the reactor (3.12 g) and its copper loading (4.5 %), the yield of methanol was

determined: 330 μmol/g Cu. The regeneration was done with an oxygen gas flow and using a temperature ramp of 1°C/min up to 450°C (hold 4 h).

The reaction cycle was repeated three times for the same catalyst batch and the operating conditions indicated above. The average yield of methanol was a value of 327 μmol/g Cu with a relative standard deviation of 2.5%. These results suggest that the regeneration step is able to restore the catalytic activity and, hence, prove that the catalyst can be reused in the cycling process.

The performance of another batch of catalyst, prepared according to the same methodology, was also studied. In this case, the yield of methanol at the abovementioned conditions was 307 μmol/g Cu, which is only 6% lower than that of the first batch. Consequently, it can be confirmed the good reproducibility of the different stages involved in the experimental procedure (i.e. catalyst preparation, reaction testing and sample analysis).

Optimization of operating conditions

Once the catalyst has demonstrated its activity towards methanol in the partial oxidation reaction of methane, the studies have been focused on optimizing the operating conditions. The aim of this section is to determine the influence of the experimental conditions of the different steps of the process, in order to maximize the yield of methanol.

Optimization of the regeneration step

The regeneration step of the preliminary reaction tests was carried out using an oxygen gas flow and a temperature ramp of 1°C/min. Such a low ramp increased considerably the time required for the regeneration. In order to reduce the regeneration

time, faster temperature ramps have been considered. The final regeneration temperature and the hold time remained identical (450°C and 4 h, respectively).

Figure 5 shows the impact of temperature ramps in the range 1 to 5°C/min on the yield of methanol obtained in the following reaction cycle. Thereby, if the regeneration were not adequate in one cycle, methanol yield would be reduced in the following one. An increase of the ramp to 2°C/min has no influence on methanol yield, 311 $\mu\text{mol/g Cu}$, only 5% lower than that obtained at 1°C/min (i.e. close to the reproducibility confidence interval, as discussed in the previous section). However, the increase to a ramp of 5°C/min has a marked negative consequence on methanol yield, reducing it to 171 $\mu\text{mol/g Cu}$. This can be explained by the reduction of the total regeneration time, which is reduced to 5.5 h, half of the time than with a ramp of 1°C/min, causing an incomplete regeneration of the catalytic activity.

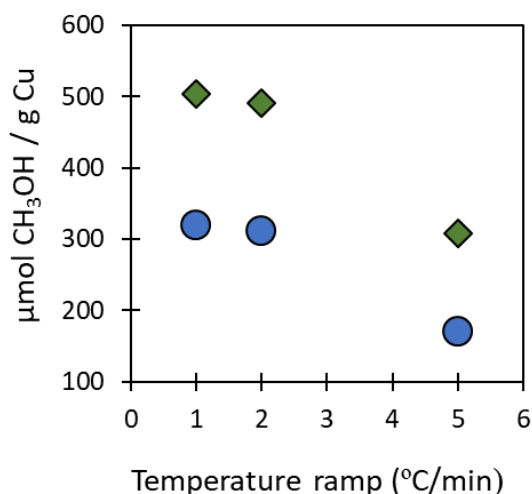


Figure 5: Effect of regeneration gas composition and temperature ramp on methanol yield. Symbols: activation with pure oxygen (●) and activation with synthetic air (◆).

Some works [41] have reported that methanol yield decreases when oxygen pressure used in the regeneration step is increased above 1 bar. For this reason, a study of the impact of oxygen partial pressure below 1 bar has been proposed in the present work. In particular, the regeneration step has been done using synthetic air (20% oxygen in nitrogen) instead of pure oxygen. The results, shown in Figure 5, indicate that oxygen partial pressure has a marked influence on methanol yield, an increase of 58% with 504 $\mu\text{mol/g Cu}$ (with a ramp of 1°C/min) being observed when using air as regenerant. A similar increase is also obtained for the ramp of 2°C/min, whereas at higher heating rates the methanol yield markedly decreases.

This is an important finding, since air is a cheaper oxidant. Consequently, the following operating conditions are found to be optimal for the regeneration step: air gas flow and a temperature ramp of 2°C/min up to 450°C. In the next studies of the present work, these conditions will be used.

Optimization of the desorption step

The desorption step is the part of the process where methanol is recovered from the catalyst. This is accomplished by gaseous water in a nitrogen flow. At low temperature (150°C), water causes the desired methanol desorption. This section is focused on the study of the influence of water concentration and gas flow during the desorption step.

The preliminary reactions were carried out using a N_2 flow of 220 mL n.t.p./min and a water concentration of 4.5 mol%. Figure 6 summarizes the experimental results, corresponding to water concentration in the range 3.2-7.7 mol% and N_2 flow rate 150-220 mL n.t.p./min. At 220 mL n.t.p./min,

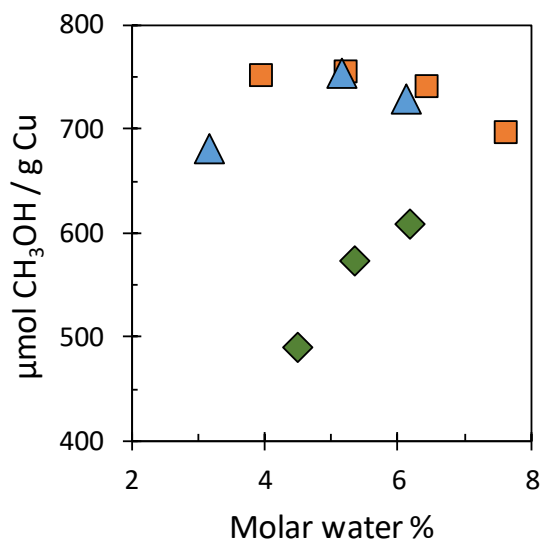


Figure 6: Effect of desorption gas composition and flow rate on methanol yield. Symbols: 150 mL N₂ n.t.p./min (■), 190 mL N₂ n.t.p./min (▲) and 220 mL N₂ n.t.p./min (◆).

methanol yield increased to 609 μmol/g Cu, when water concentration increased from 4.5 to 6.2 mol%. This behavior can be related to the shift of the methanol adsorption equilibrium caused by the increase on the water concentration.

However, the best improvement in methanol yield was observed when the N₂ flow rate was reduced to 190 or even 150 mL n.t.p./min, both with similar results in the range 700-750 μmol/g Cu. At 150 and 190 mL n.t.p./min, the influence of water concentration is slightly different to that observed at

220 mL n.t.p./min. Thus, on increasing water concentration, methanol yield increases, has a maximum at 5.2 mol% and, then, decreases slowly. At 220 mL n.t.p./min, the maximum was not observed, because of falling outside of the experimental region.

Considering these results, the optimal conditions for the desorption step are: N₂ flow rate of 150 mL n.t.p./min (WHSV = 3.04 Nm³ h⁻¹ kg_{cat}⁻¹) and water concentration 5.2 mol%; at these conditions, 754 μmol/g Cu were produced.

Quantification of the reactor performance at the optimal operating conditions

The optimal conditions for the operation of the reactor, determined in the previous section, are summarized in Table 2.

In this section, the performance of the individual reaction steps has been studied at the optimum conditions. First, a test has been proposed to quantify the amount of methane adsorbed on the catalyst during the adsorption step. This test consists of a convective adsorption step with methane at 200°C, followed by a temperature programmed desorption (rate of 10°C/min) in an air gas flow (no water is added). Since methane is adsorbed strongly, an increase of temperature is required, which causes its oxidation to carbon dioxide. This gas is analyzed on-

Table 2: Summary of the optimal conditions for a reaction cycle. (Total gas flow and WHSV at desorption step consider the totality of the gas flow, composed by the N₂ flow and the water introduced)

	Adsorption	Desorption	Regeneration
Gas (mol%)	100 CH ₄	5.2 H ₂ O + 96.8 N ₂	20 O ₂ + 80 N ₂
Total Flow (mL n.t.p./min)	120	159	120
WHSV (Nm ³ h ⁻¹ kg _{cat} ⁻¹)	2.29	3.04	2.29
Temperature (°C)	200	150	450 (1°C/min)
Duration (min)	20	240	240

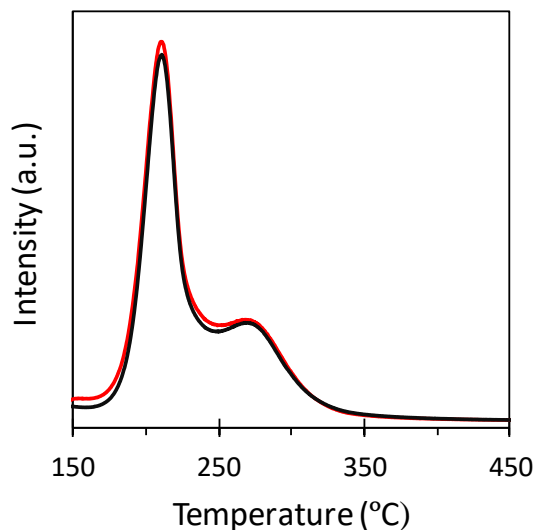


Figure 7: Mass spectrometer CO_2 signal ($m/z = 44$) produced when heating the reactor ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) in air, after the adsorption step. Black and red curves represent consecutive experiments.

line using the MS (signal $m/z = 44$), as shown in the curves represented on Figure 7. The presence of two CO_2 peaks, at 210 and 270°C suggests that there are two different kind of active centers on the catalyst. The CO_2 peak obtained at low temperature, which is the larger one, corresponds to mildly adsorbed methane; note that the adsorption step was carried out at 200°C and this peak is produced at 210°C . Using the calibration of the CO_2 signal of the MS, an estimation of the amount of adsorbed methane can be obtained: $1482 \mu\text{mol}/\text{g Cu}$, from which $911 \mu\text{mol}/\text{g Cu}$ corresponds to the first peak and $571 \mu\text{mol}/\text{g Cu}$ to the second. The yield of methanol obtained in the desorption step was $754 \mu\text{mol}/\text{g Cu}$, which means that 52% of the adsorbed methane is able to react to methanol.

The test (adsorption and temperature-programed desorption) was repeated twice to check the reproducibility. As depicted in Figure 7, both MS signals overlap completely. The reactor effluent was also analyzed using the MS during the regeneration

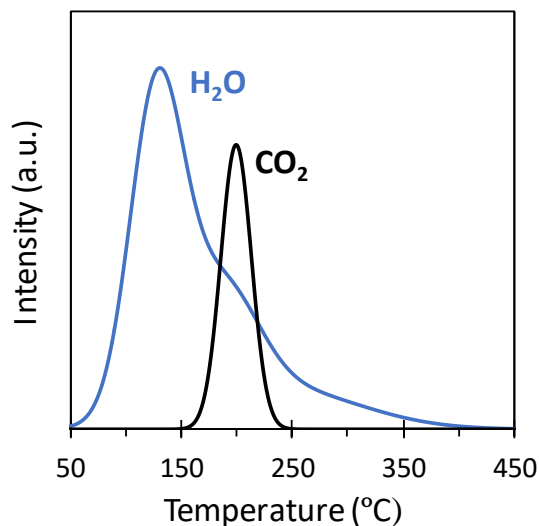


Figure 8: Mass spectrometer signals obtained during the regeneration of the catalyst for CO_2 ($m/z = 44$, black curve) and H_2O ($m/z = 18$, blue curve).

step. As shown in Figure 8, a small CO_2 peak (signal $m/z = 44$) was produced at 200°C . This means that a small part of the adsorbed methane cannot be upgraded to methanol during the desorption step. On increasing temperature as part of the regeneration step, this methane is oxidized to CO_2 and desorbed. The amount of CO_2 generated in the regeneration step is $106 \mu\text{mol}/\text{g Cu}$, which is only 7% of the amount of adsorbed methane. Differently to the temperature programmed test previously discussed, where there were two CO_2 peaks, only the first peak is produced during the regeneration step. Thus, part of the mildly adsorbed methane (attributed to the 210°C CO_2 peak of the temperature programmed test) can be in active centers which are not associated to methanol formation and, for this reason, this methane remained the same after the (water) desorption step at 150°C . Figure 8 also depicts the MS signal of $m/z = 18$ attributed to water. During the regeneration of the catalyst, all the water should be desorbed and the copper active phase re-oxidized.

The maximum of the water peak is produced at 135°C, but water is still present in the reactor effluent up to around 300°C. The maximum regeneration temperature (450°C) guarantees the fully dehydration of the catalyst.

Considering the results previously reported a yield to methanol of 52% was obtained at these optimal conditions, while 7% of the methane adsorbed was oxidized to CO₂ during the activation step (Figure 9). The rest of the methane adsorbed is considered to be bonded weaker to the active centers, being fully oxidized to CO₂ during the desorption step.

Catalyst stability

In the preliminary reactions performed in section 3.2, it was demonstrated that the regeneration step restored the catalytic activity of the Cu-MOR catalyst, after three consecutive reaction cycles. However, it would be interesting to analyze the medium to long term stability of the catalytic.

The yield of methanol at the optimum operating conditions was 754 μmol/g Cu. After 18 reactions, the yield decreased to 725 μmol/g Cu. Thus, the yield decreased 3.9%, which is within the estimated reproducibility of the reaction (relative standard deviation of 2.5%, as discussed section 3.2). In other words, the loss of catalytic activity can be considered negligible.

CONCLUSIONS

The performance of a Cu-MOR catalyst used for the direct conversion of methane to methanol has been investigated in a fixed-bed reactor. The reaction is accomplished according to a cyclic process made of three steps: adsorption, desorption and regeneration. It has been demonstrated that

methanol can be synthesized by this method at mild conditions (200°C and 1 atm) and the catalytic activity is preserved after several reaction cycles.

The operating conditions of the different steps have been optimized in order to maximize the yield of methanol. The regeneration step is carried out at high temperature, 450°C, and for 4 h. On one hand, it has been evidenced that the use of temperature ramps higher than 5°C/min to reach the final regeneration temperature have a negative impact on the yield of methanol. On the other hand, the use of

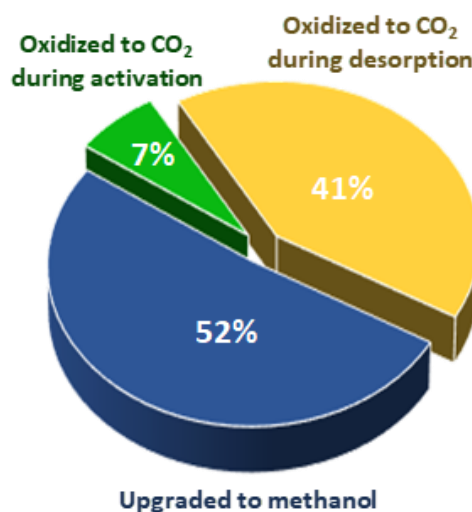


Figure 9: Percentage of the CH₄ adsorbed on the catalyst (1482 μmol/g Cu) that is transformed into methanol (Blue: 754 μmol/g Cu), fully oxidized during desorption (Yellow: 608 μmol/g Cu) and eliminated during the activation of the catalyst (Green: 106 μmol/g Cu).

air during the regeneration, instead of oxygen, produces an increase of the yield of methanol obtained in the following cycle by 58%. The desorption step is highly affected by the total gas flow rate and water concentration. It has been concluded that the optimal conditions are 3.04 Nm³ h⁻¹ kg_{cat}⁻¹ and water molar fraction 5.2 mol%.

The optimization of the reaction conditions resulted in an increase of methanol yield from 320 $\mu\text{mol/g}$ Cu to 754 $\mu\text{mol/g}$ Cu. A deeper analysis of the catalyst performance at the optimum reaction conditions has revealed that 52% of the adsorbed methane is actually transformed to methanol; the rest is desorbed or oxidized to CO_2 during the desorption and regeneration steps.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the METHENERGY+ Project of the Research Fund for Coal and Steel (EU) [grant number 754077]. Also, authors would like to acknowledge the technical support provided by Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

BIBLIOGRAPHY

- [1] P. Khirsariya and R. K. Mewada, Single Step Oxidation of Methane to Methanol—Towards Better Understanding, *Procedia Eng.*, 51 (2013) 409-415. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.01.057>
- [2] Z.-J. Zhao, A. Kulkarni, L. Vilella, J. K. Nørskov and F. Studt, Theoretical Insights into the Selective Oxidation of Methane to Methanol in Copper-Exchanged Mordenite, *ACS Catal.*, 6 (2016) 3760-3766. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00440>
- [3] Z. Zakaria and S. K. Kamarudin, Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 65 (2016) 250-261. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.082>
- [4] P. G. Lustemberg, R. M. Palomino, R. A. Gutiérrez, D. C. Grinter, M. Vorokhta, Z. Liu, P. J. Ramírez, V. Matolín, M. V. Ganduglia-Pirovano, S. D. Senanayake and J. A. Rodriguez, Direct Conversion of Methane to Methanol on Ni-Ceria Surfaces: Metal-Support Interactions and Water-Enabled Catalytic Conversion by Site Blocking, *J. Am. Chem. Soc.*, 140 (2018) 7681-7687. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03809>
- [5] B. Han, Y. Yang, Y. Xu, U. J. Etim, K. Qiao, B. Xu and Z. Yan, A review of the direct oxidation of methane to methanol, *Chinese J. Catal.*, 37 (2016) 1206-1215. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61097-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61097-X)
- [6] B. Ipek and R. F. Lobo, Catalytic conversion of methane to methanol on Cu-SSZ-13 using N_2O as oxidant, *ChemComm*, 52 (2016) 13401-13404. <https://doi.org/10.1039/C6CC07893A>
- [7] N. V. Beznis, B. M. Weckhuysen and J. H. Bitter, Cu-ZSM-5 Zeolites for the Formation of Methanol from Methane and Oxygen: Probing the Active Sites and Spectator Species, *Catal Letters*, 138 (2010) 14-22. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0380-6>
- [8] S. Al-Shihri, C. J. Richard, H. Al-Megren and D. Chadwick, Insights into the direct selective oxidation of methane to methanol over ZSM-5 zeolites in aqueous hydrogen peroxide, *Catal. Today*, (2018) In press. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.031>
- [9] V. L. Sushkevich, D. Palagin, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol, *Science*, 356 (2017) 523-527. <https://doi.org/10.1126/science.aam9035>
- [10] C. Hammond, S. Conrad and I. Hermans, Oxidative methane upgrading, *ChemSusChem*, 5 (2012) 1668-1686. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200299>
- [11] A. A. Latimer, A. Kakekhani, A. R. Kulkarni and J. K. Nørskov, Direct Methane to Methanol: The Selectivity–Conversion Limit and Design Strategies, *ACS Catal.*, 8 (2018) 6894-6907. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00220>
- [12] K. Narsimhan, K. Iyoki, K. Dinh and Y. Roman-Leshkov, Catalytic Oxidation of Methane into Methanol over Copper-Exchanged Zeolites with Oxygen at Low Temperature, *Acs Cent. Sci.*, 2 (2016) 424-429. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00139>
- [13] T. Sheppard, C. D. Hamill, A. Goguet, D. W. Rooney and J. M. Thompson, A low temperature, isothermal gas-phase system for conversion of methane to methanol over Cu-ZSM-5, *ChemComm*, 50 (2014) 11053-11055. <https://doi.org/10.1039/C4CC02832E>

- [14] D. K. Pappas, E. Borfecchia, M. Dyballa, I. A. Pankin, K. A. Lomachenko, A. Martini, M. Signorile, S. Teketel, B. Arstad, G. Berlier, C. Lamberti, S. Bordiga, U. Olsbye, K. P. Lillerud, S. Svelle and P. Beato, Methane to Methanol: Structure–Activity Relationships for Cu-CHA, *J. Am. Chem. Soc.*, 139 (2017) 14961-14975.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b06472>
- [15] J. Woertink, P. Smeets, M. Groothaert, M. Vance, B. Sels, R. Schoonheydt and E. Solomon, A [Cu₂O]₂+ core in Cu-ZSM-5, the active site in the oxidation of methane to methanol, *Proc Natl Acad Sci USA*, 106 (2009) 18908-18913.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0910461106>
- [16] H. V. Le, S. Parishan, A. Sagaltchik, C. Goebel, C. Schlesiger, W. Malzer, A. Trunschke, R. Schomäcker and A. Thomas, Solid-State Ion-Exchanged Cu/Mordenite Catalysts for the Direct Conversion of Methane to Methanol, *ACS Catal.*, 7 (2017) 1403-1412. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02372>
- [17] K. T. Dinh, M. M. Sullivan, P. Serna, R. J. Meyer, M. Dincă and Y. Román-Leshkov, Viewpoint on the Partial Oxidation of Methane to Methanol Using Cu- and Fe-Exchanged Zeolites, *ACS Catal.*, 8 (2018) 8306-8313.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01180>
- [18] T. Zimmermann, M. Soorholtz, M. Bilke and F. Schüth, Selective Methane Oxidation Catalyzed by Platinum Salts in Oleum at Turnover Frequencies of Large-Scale Industrial Processes, *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (2016) 12395-12400.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b05167>
- [19] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh and H. Fujii, Platinum Catalysts for the High-Yield Oxidation of Methane to a Methanol Derivative, *Science*, 280 (1998) 560-564.
<https://doi.org/10.1126/science.280.5363.560>
- [20] R. Palkovits, C. von Malotki, M. Baumgarten, K. Müllen, C. Balthes, M. Antonietti, P. Kuhn, J. Weber, A. Thomas and F. Schüth, Development of Molecular and Solid Catalysts for the Direct Low-Temperature Oxidation of Methane to Methanol, *ChemSusChem*, 3 (2010) 277-282.
<https://doi.org/10.1002/cssc.200900123>
- [21] M. J. Wulfers, S. Teketel, B. Ipek and R. F. Lobo, Conversion of methane to methanol on copper-containing small-pore zeolites and zeotypes, *ChemComm*, 51 (2015) 4447-4450.
<https://doi.org/10.1039/C4CC09645B>
- [22] M. H. Mahyuddin, T. Tanaka, Y. Shiota, A. Staykov and K. Yoshizawa, Methane Partial Oxidation over [Cu₂(μ-O)]₂+ and [Cu₃(μ-O)₃]₂+ Active Species in Large-Pore Zeolites, *ACS Catal.*, 8 (2018) 1500-1509.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03389>
- [23] S. Grundner, M. A. C. Markovits, G. Li, M. Tromp, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, A. Jentys, M. Sanchez-Sanchez and J. A. Lercher, Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol, *Nat. Commun.*, 6 (2015) 7546. <https://doi.org/10.1038/ncomms8546>
- [24] E. M. Alayon, M. Nachttegaal, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, Catalytic conversion of methane to methanol over Cu-mordenite, *ChemComm*, 48 (2012) 404-406.
<http://dx.doi.org/10.1039/C1CC15840F>
- [25] S. E. Bozbag, E. M. C. Alayon, J. Pecháček, M. Nachttegaal, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, Methane to methanol over copper mordenite: yield improvement through multiple cycles and different synthesis techniques, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 5011-5022.
<http://dx.doi.org/10.1039/C6CY00041J>
- [26] A. R. Kulkarni, Z.-J. Zhao, S. Siahrostami, J. K. Nørskov and F. Studt, Cation-exchanged zeolites for the selective oxidation of methane to methanol, *Catal. Sci. Technol.*, 8 (2018) 114-123.
<https://doi.org/10.1039/C7CY01229B>
- [27] D. K. Pappas, E. Borfecchia, M. Dyballa, K. A. Lomachenko, A. Martini, G. Berlier, B. Arstad, C. Lamberti, S. Bordiga, U. Olsbye, S. Svelle and P. Beato, Understanding and Optimizing the Performance of Cu-FER for The Direct CH₄ to CH₃OH Conversion, *ChemCatChem*, 11 (2019) 621-627.
<https://doi.org/doi:10.1002/cctc.201801542>
- [28] S. Erim Bozbag, P. Šot, M. Nachttegaal, M. Ranocchiari, J. Bokhoven and C. Mesters, Direct Stepwise Oxidation of Methane to Methanol over Cu-SiO₂, *ACS Catal.*, 8 (2018) 5721-5731.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01021>

- [29] E. V. Kondratenko, T. Peppel, D. Seeburg, V. A. Kondratenko, N. Kalevaru, A. Martin and S. Wohlrab, Methane conversion into different hydrocarbons or oxygenates: current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation, *Catal. Sci. Technol.*, 7 (2017) 366-381.
<https://doi.org/10.1039/C6CY01879C>
- [30] P. Vanelderden, B. E R Snyder, M.-L. Tsai, R. Hadt, J. Vancauwenbergh, O. Coussens, R. Schoonheydt, B. Sels and E. I Solomon, Spectroscopic Definition of the Copper Active Sites in Mordenite: Selective Methane Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (2015) 6383-6392.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b02817>
- [31] M. Ravi, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, The Direct Catalytic Oxidation of Methane to Methanol—A Critical Assessment, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (2017) 16464-16483.
<https://doi.org/doi:10.1002/anie.201702550>
- [32] V. L. Sushkevich, D. Palagin and J. A. van Bokhoven, The Effect of the Active-Site Structure on the Activity of Copper Mordenite in the Aerobic and Anaerobic Conversion of Methane into Methanol, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57 (2018) 8906-8910.
<https://doi.org/doi:10.1002/anie.201802922>
- [33] W. Taifan and J. Baltrusaitis, CH₄ conversion to value added products: Potential, limitations and extensions of a single step heterogeneous catalysis, *Appl. Catal., B*, 198 (2016) 525-547.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.081>
- [34] H. A. Doan, Z. Li, O. K. Farha, J. T. Hupp and R. Q. Snurr, Theoretical insights into direct methane to methanol conversion over supported dicopper oxo nanoclusters, *Catal Today*, 312 (2018) 2-9.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.063>
- [35] A. J. Knorpp, M. A. Newton, A. B. Pinar and J. A. van Bokhoven, Conversion of Methane to Methanol on Copper Mordenite: Redox Mechanism of Isothermal and High-Temperature-Activation Procedures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57 (2018) 12036-12039. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01183>
- [36] A. Jenelle Knorpp, A. Belen Pinar, M. Newton, V. L. Sushkevich and J. A. van Bokhoven, Copper-Exchanged Omega (MAZ) Zeolite: Copper-concentration Dependent Active Sites and its Unprecedented Methane to Methanol Conversion, *ChemCatChem*, 10 (2018) 5593-5596.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201801809>
- [37] L. Høglund-Isaksson, W. Winiwarter, P. Purohit, P. Rafaj, W. Schopp and Z. Klimont, EU low carbon roadmap 2050: Potentials and costs for mitigation of non-CO₂ greenhouse gas emissions, *Energy Strateg. Rev.*, 1 (2012) 97-108.
<https://doi.org/10.1016/j.esr.2012.05.004>
- [38] I. Karakurt, G. Aydin and K. Aydiner, Sources and mitigation of methane emissions by sectors: A critical review, *Renewable Energy*, 39 (2012) 40-48.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.09.006>
- [39] A. Setiawan, E. M. Kennedy and M. Stockenhuber, Development of Combustion Technology for Methane Emitted from Coal-Mine Ventilation Air Systems, *Energy Technology*, 5 (2017) 521-538.
<https://doi.org/10.1002/ente.201600490>
- [40] S. Su, A. Beath, H. Guo and C. Mallett, An assessment of mine methane mitigation and utilisation technologies, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 31 (2005) 123-170.
<https://doi.org/10.1016/j.peccs.2004.11.001>
- [41] P. Tomkins, A. Mansouri, S. E. Bozbag, F. Krumeich, M. Bum Park, E. Mae C Alayon, M. Ranocchiari and J. Bokhoven, Isothermal Cyclic Conversion of Methane into Methanol over Copper-Exchanged Zeolite at Low Temperature, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 (2016) 5467-5471.
<https://doi.org/10.1002/anie.201511065>
- [42] S. Grundner, W. Luo, M. Sanchez-Sanchez and J. A. Lercher, Synthesis of single-site copper catalysts for methane partial oxidation, *ChemComm*, 52 (2016) 2553-2556. <https://doi.org/10.1039/C5CC08371K>
- [43] Y. Kim, T. Y. Kim, H. Lee and J. Yi, Distinct activation of Cu-MOR for direct oxidation of methane to methanol, *ChemComm*, 53 (2017) 4116-4119.
<https://doi.org/10.1039/C7CC00467B>
- [44] C. Perego and S. Peratello, Experimental methods in catalytic kinetics, *Catalysis Today*, 52 (1999) 133-145.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00071-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00071-1)

Harnessing of diluted methane emissions by direct partial oxidation of methane to methanol over Cu/mordenite

Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez*

Catalysis, Reactors and Control Research Group (CRC), Dep. of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Julián Clavería 8, 33006 Oviedo, SPAIN.

Phone: 34-985 103437. E-mail: sordonez@uniovi.es

Ind. Eng. Chem. Res. 2021, 60, 26, 9409–9417

<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01069>

Abstract: The upgrading of diluted methane emissions into valuable products can be accomplished at low temperature (200°C) by direct partial oxidation of methanol over copper-exchanged zeolite catalysts. The reaction has been studied in a continuous fixed-bed reactor loaded with a Cu-mordenite catalyst, according to a three-step cyclic process: adsorption of methane, desorption of methanol and reactivation of the catalyst. The purpose of the work is the use of methane emissions as feedstocks, which is challenging due to their low methane concentration and the presence of oxygen. Methane concentration had a marked influence on methane adsorption and methanol production (decreased from 164 $\mu\text{mol/g}$ Cu for pure methane to 19 $\mu\text{mol/g}$ Cu for 5% methane). The presence of oxygen, even in low concentration (2.5%), reduced methane adsorption drastically. However, methanol production was only affected slightly (average decrease of 9%), concluding that methane adsorbed on the active centers yielding methanol is not influenced by oxygen.

Keywords: Methane upgrade; mordenite; methanol; cyclic reactors; partial oxidation.

INTRODUCTION

The atmospheric concentration of greenhouse gases (GHG), responsible for global climate change, has risen steadily in the last decades [1]. Nowadays, the focus is on CO₂ emissions reduction; however, methane is also a major contributor to global warming, constituting around 20% of the total GHG emissions [2, 3]. Methane global warming potential (GWP) is 28 times higher than that of CO₂ (100-year period) [4, 5]. Many sectors are responsible for anthropogenic methane emissions, such as agriculture, waste management, the oil and gas industry or coal mining [6, 7]. Many of these emissions are characterized by a small methane

concentration, alongside high volumetric flow rates. Other compounds, such as water vapour, oxygen, solid particles or sulphur and nitrogen compounds, are often present in these emissions. For this reason, the harnessing of these emissions as a methane feedstock is a challenging task [8]. Some authors have proposed applying combustion technologies to transform methane into CO₂, which has a lower GWP, and recover some energy (i.e., power or heat) [9, 10]. For example, the use of thermal or catalytic afterburners in coal mines for the abatement of ventilation air methane, representing 8% of methane worldwide emissions, can reduce the carbon footprint considerably [8, 11].

However, it is more interesting to transform these methane emissions into added-value products. Methanol is a well-known and versatile platform molecule, widely used by the industry as chemical or fuel [12, 13]. This transformation would simplify its transportation and storage by increasing its energy density [5]. The most spread technology used for methanol production consists of a two-step process that uses natural gas as feedstock: first, methane is transformed into syngas via steam reforming and then, the syngas is converted into methanol. This process has high capital and energy requirements, so its implementation is not profitable in many scenarios, particularly when lean methane emissions are used as feedstocks [14-17]. For this reason, the search for a cheaper and straightforward process to convert methane into methanol by partial oxidation has been an aim of the scientific community in the last decades [18-21].

Methanotrophic bacteria can transform methane into methanol at soft conditions using monooxygenase enzymes [14, 22]. Considering a future industrial implementation, the use of heterogeneous catalysts is a better option. Different materials have been investigated to reproduce the behaviour of monooxygenase enzymes. Zeolites, an aluminosilicate material formed by parallel and regular channels with a highly ordered internal structure, have been studied for years with different applications as adsorbents and catalysts. It has recently been discovered that they can also host active metal sites that mimic those on methane monooxygenases enzymes, which can activate the methane C-H bond at low temperature [23-26]. This activation is caused by the combination of the catalytic behaviour of copper metal and the confinement effects of the zeolite structure [27]. Many authors have studied zeolites and their

different topologies for this reaction, such as ZSM-5 [26, 28, 29] or SSZ13 [30-32]. However, catalysts based on mordenite (MOR) zeolites are the ones with the best performance. This effect is attributed to their large pores, which facilitate product desorption, and the presence of 8-MR side pockets, suitable to locate extra-framework copper cations [27, 33-35].

The formation of the active sites within the zeolite structure, the configuration of the active centres and the reaction mechanism are still under discussion by the scientific community [36, 37]. Some authors proposed a binuclear bis(μ -oxo)dicopper ion ($[\text{Cu}(\mu\text{-O})_2\text{Cu}]^{2+}$) as the active site [38, 39]. However, in other studies, it is proposed the presence of mono(μ -oxo)dicopper ions ($[\text{Cu}(\mu\text{-O})\text{Cu}]^{2+}$) [40], trinuclear ions ($[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$) [41, 42], or even the simultaneous presence of these species in the zeolite [43]. At low temperature, these active sites can activate the C-H bond on methane, leading to an intermediate methoxy species, which are strongly adsorbed. However, if the temperature is too high, these intermediates will be oxidized to carbon oxides [44]. Therefore, to desorb methanol from the active sites, the temperature cannot be increased. Instead, water, as liquid [44] or vapour [25], is used to decrease the energy required for methanol desorption using water co-adsorption [13]. Nonetheless, the role of water in this step is also under discussion; some authors propose that water can also stabilize the reaction intermediates [45].

The overall process of methane oxidation to methanol in these zeolites consists of a three-step chemical looping process. Firstly, the catalyst is activated at high temperature (450°C) in the presence of oxidant species (e.g., oxygen). Then, methane is introduced and adsorbed on the active centres at low temperature (around 200°C). Finally, methanol is desorbed from the catalyst surface at low

temperature using a sweep gas containing water [46, 47]. After this last step, water must be desorbed from the catalyst and the active centres reactivated at high temperature.

Most of the works from the literature use pure methane as feedstock. However, the present work is focused on the use of lean methane emissions. These feedstocks are difficult to harness by conventional technologies, due to their low concentration or the presence of other compounds, like oxygen. It is unknown how the catalysts used in the direct partial oxidation of methane to methanol would perform at these conditions.

The present work aims to fill the gap in this field and elucidate whether this technology can be effectively applied to lean methane feedstocks. To accomplish this goal, a copper-mordenite catalyst has been prepared and characterized by different techniques. The process has been tested in a fixed-bed reactor operated with feed composition in the range 5 - 60% for methane and 0 - 16% for oxygen. This way, the application of this process to many potential methane emissions (e.g., coal bed methane, natural gas leakages, landfill gas, anaerobic process emissions, etc.) are covered by this work. The performance of the process has been compared in terms of methanol yield and methane adsorption capacity. The conditions of the desorption step (type of sweep gas and temperature) have also been optimized to maximize methanol yield.

MATERIALS AND METHODS

Preparation of the catalyst

The support of the catalyst is a commercial Na Mordenite (denoted as Na-MOR, Si/Al = 6.5) purchased from Zeolyst International. The method

used for the preparation of the catalyst is based on the wet ion exchange in a 0.01 M copper (II) acetate solution at pH 5.7 (to avoid the undesired precipitation of copper hydroxides and maximizing the concentration of partially hydrolysed copper ions [41, 48]). This solution was mixed with the zeolite (78 mL/g solid) and stirred overnight at room temperature. Then, the solid was filtered and washed. The whole process was repeated three times. After the last filtration, the resulting solid was dried overnight in an oven at 110°C, pelletized and sieved to a particle size in the range 0.355 to 1 mm. The catalyst is loaded into the reactor and activated at 450°C (1°C/min ramp) in a flow of air. This method was successfully used in a previous work [49] and by other authors [44, 50].

Characterization of the catalyst

The X-Ray powder diffraction (XRD) patterns of the catalyst samples were recorded on a Bruker D8 Discover diffractometer with a radiation scanning 2 θ range of 5 - 55°. The quantification of the copper loading in the catalyst was done by dissolving a sample in aqua regia, followed by ICP MS analysis.

The nitrogen adsorption and desorption isotherms of the materials were measured in a Micromeritics ASAP 2020 Plus apparatus at 77 K to obtain BET surface areas of the catalysts. Previously, the samples were degassed under vacuum at 150°C for 10 h.

Temperature-programmed reduction (TPR) of the catalyst was performed in H₂ using a Micromeritics AutoChem II 2920. A sample of 50 mg was introduced into a quartz tube and pre-treated with a He stream at 200°C for 2 h. After cooling down to room temperature, the sample was heated to 450°C at 5°C/min in a gas stream of 5% H₂ in He. The

concentration of H_2 in the gas effluent was measured using an OmniStar GSD 301 mass spectrometer.

Ammonia temperature-programmed desorption (TPD) was also performed using the same equipment to observe the acidity of the catalyst and zeolite. First, the sample was saturated with NH_3 for 1 h at room temperature. Then, temperature was increased at a heating rate of $5^\circ C/min$ up to $450^\circ C$ to promote the desorption of NH_3 , which was monitored also by an OmniStar GSD 301 mass spectrometer.

A Thermo Nicolet Nexus spectrometer was used to perform Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy analyses (DRIFTS). A total of 128 scans were used to obtain each spectrum. The spectrometer was equipped with a catalytic chamber with a ZnSe window for high temperature treatment and interaction with gas. The catalyst was activated in the chamber using an air flow (40 mL/min) at $450^\circ C$ for 2 h. The catalyst sample was contacted with methane (20% in He) and water vapor flows at reaction conditions.

Experimental device

The partial oxidation of CH_4 into CH_3OH was conducted in a stainless steel fixed-bed reactor (ID 6.8 mm, length 600 mm) placed in an electrical oven. The catalyst loading was 3 g, which corresponded to a bed length of 110 mm; the remaining reactor tube upstream the catalyst bed was filled with glass spheres (1 mm). Gas flow inside the reactor tube was plug flow as indicated by the following relationships: ratio of reactor ID to catalyst particle size of at least 10 (10) and a ratio of bed length to catalyst particle size higher than 50 (162) [51]. These ratios ensure a correct distribution of the reactants and avoid the presence of preferential paths.

The gases were supplied by Air Liquide in cylinders. The gas flowrates were set using Bronkhost mass flow controllers; the desired concentration was obtained by mixing the gases in adequate proportions. In the desorption step, a water/gas stream is required. Water is introduced in the gas flow using a syringe

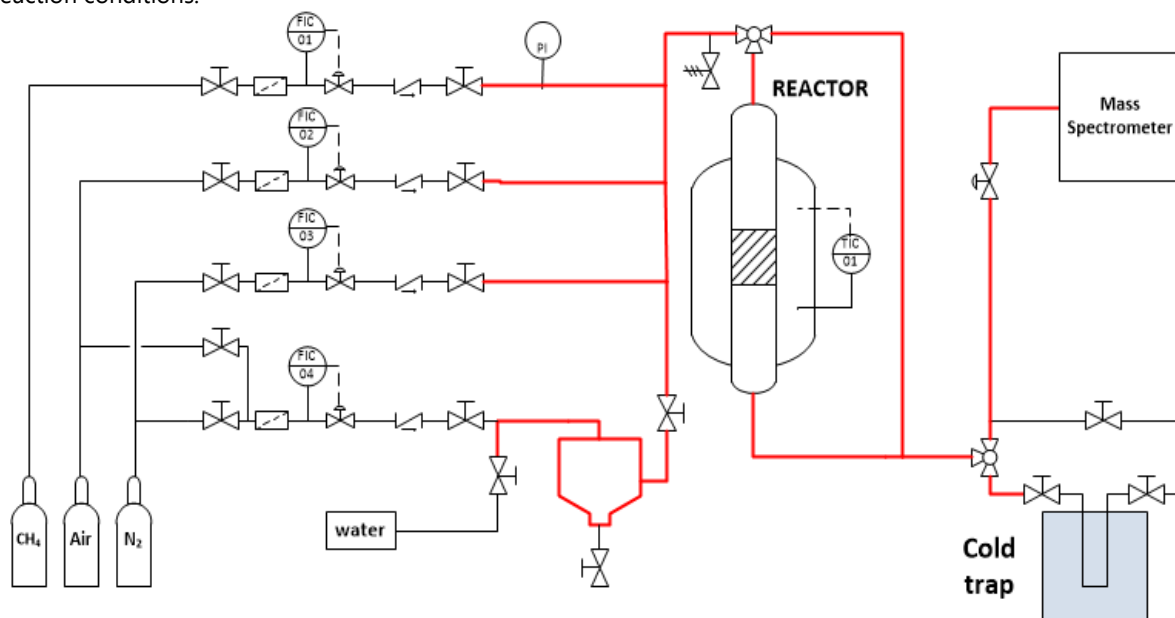


Figure 1: Scheme of the experimental device used. Red lines represent the pipes wrapped with heat tape.

pump. To ensure complete vaporization and prevent condensation, all the pipes were maintained at 150°C using heating tape. A scheme of the experimental rig is depicted in Figure 1.

The reactor effluent is analysed on-line using a mass spectrometer (Omnistar GSD 301). During the desorption step, the reactor effluent is sent to a cold trap (at -50°C) to condense species like methanol and water. The dry gas is analysed in the mass spectrometer. The liquid sample obtained in this cold trap is analysed in a gas chromatograph (Shimadzu GC-2010, CP-Sil 8CB column, flame ionization detector) and used to quantify the reaction yield.

Reaction and temperature programmed oxidation tests

The direct partial oxidation of methane to methanol is accomplished by a cyclic three-step process: adsorption, desorption and activation. In-between every step of the process a purge with nitrogen (120 mL n.t.p./min) is used for 20 min to eliminate the remaining gases in the piping and bed voids. The purpose of this set of experiments was to test different methane (5 - 100%) and oxygen (0 - 16%) concentrations and study their influence on the performance of the catalyst. In the presence of air, methane is flammable in a range between 5 and 15%. However, oxygen-nitrogen-methane mixture are not flammable when oxygen concentrations are below 12%, regardless the methane concentration. A concentration of 20% of CH₄ was chosen to study the effect of the oxygen concentration in the performance of the catalyst, since an oxygen concentration of 23% would be required to have a flammable mixture, being 16% the maximum oxygen concentration tested. The adsorption step was done at 200°C by most of the authors, since higher

temperature would barely increase methanol yield [47], and could promote the oxidation of methane to CO₂. A temperature lower than 200°C has a negative impact [52]. A gas stream of 120 mL n.t.p./min (2.29 Nm³ h⁻¹ kg_{cat}⁻¹) was introduced in the reactor for 20 min during this stage.

For the desorption step, there are more differences in the conditions used by the different authors. For this reason, temperatures between 150 and 200°C were studied, using air and nitrogen as carrier gas. This stage lasts for 4 h in a flow of 160 mL n.t.p./min with a 5.2% water in the carrier gas (3.04 Nm³ h⁻¹ kg_{cat}⁻¹). The flowrate is higher than in the other steps to avoid water condensation in the pipes that may produce discontinuities in the gas flow and concentration. After the desorption step, the reactor was cooled down and purged with nitrogen.

Catalyst activation is typically done using pure oxygen. The influence of oxygen partial pressure was studied in some works [47] and it was observed that pressures higher than 1 bar have a negative effect to the reaction yield. In previous studies [49], our group concluded that the use of air, instead of pure oxygen, is a better choice, increasing methanol production. In addition, the lower price of air also improves the economy in the scale-up of the process. The activation of the catalyst was done at high temperature (ramp of 1°C/min to 450°C) since some authors have studied the influence of the temperature in this stage, concluding that 450°C is the optimal temperature when oxygen is the oxidizer [50]. At this temperature, all the water adsorbed on the catalyst is removed [49, 53]. Blank tests showed that no reaction takes place in the absence of catalyst or with the mordenite support.

Temperature programmed oxidation (TPO) techniques are used to quantify the amount of

Table 1: Summary of the conditions of each step for the reaction and temperature programmed oxidation tests.

Reaction tests	Gas (mol%)	Temperature (°C)	Hold time (min)	GHSV (Nm ³ h ⁻¹ kg _{cat} ⁻¹)
Adsorption	CH ₄ / O ₂ / N ₂	200	20	2.29
Desorption	5.2 H ₂ O / 96.8 N ₂	150	240	3.04
Activation ^a	20 O ₂ / 80 N ₂	450	240	2.29
TPO tests	Gas (mol%)	Temperature (°C)	Hold time (min)	GHSV (Nm ³ h ⁻¹ kg _{cat} ⁻¹)
Adsorption	CH ₄ / O ₂ / N ₂	200	20	2.29
TPO ^b	20 O ₂ / 80 N ₂	450	-	2.29
Activation ^a	20 O ₂ / 80 N ₂	450	240	2.29

^a Heating rate of 1°C/min.

^b Heating rate of 10°C/min

methane adsorbed on the catalyst. Thus, after a regular adsorption step, the desorption step can be replaced by a TPO, in which a gas stream of synthetic air is introduced and, at the same time, the reactor temperature is increased to 450°C (ramp of 10°C/min). Methane adsorbed on the catalyst is desorbed and fully oxidized to CO₂, which can be analysed on-line using a mass spectrometer (signal with $m/z = 44$). This CO₂ can be quantified using a calibration based on a TPO of carried out on a sample of sodium bicarbonate [34, 44, 45]. The conditions used in each step of both reaction and TPO tests are depicted in Table 1.

RESULTS AND DISCUSSION

Catalyst characterization

The ion exchange procedure used for the preparation of the catalyst samples lead to zeolites with a copper loading of 4.5 wt%, according to the ICP-MS results. This copper loading is similar to the value reported

by other authors using analogous preparation methodologies [44]. It was reported that this copper concentration was stable, and no copper is lost after several reaction cycles.

The XRD spectra shown in Figure 2 indicates that both Na-MOR and Cu-Na-MOR exhibit the characteristic peaks of the MOR crystal structure. The intensity of the peaks is lower after the ion-exchange, suggesting that the whole preparation process slightly affects to the crystallinity of the sample, which according to Scherrer equation is 20% lower. No new crystalline phases were detected in the Cu-Na-MOR samples. This indicates that there are no copper or copper oxide crystalline particles with a diameter above 2 or 3 nm [29, 34]. Figure 2 also shows that the MOR structure is stable after being subjected to several reaction and TPO tests, indicating a good structural stability of the catalyst.

In the nitrogen physisorption tests type I isotherms are obtained, indicating that this is a microporous material with relative small external surface and narrow micropores (of width < 1nm) [54]. The BET

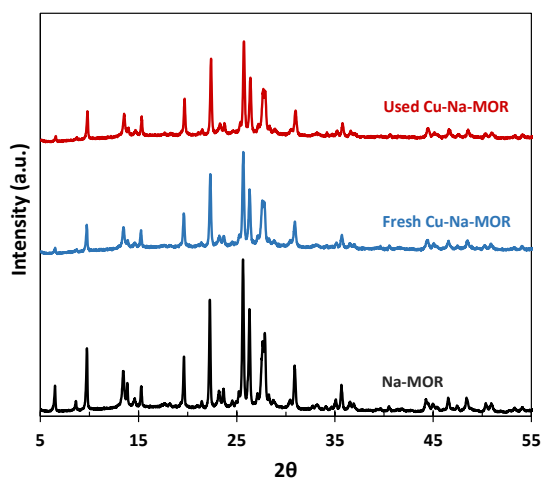


Figure 3: XRD patterns of Na-MOR and fresh and used Cu-Na-MOR

surface areas of the materials have been obtained from nitrogen adsorption/desorption tests, being of $376 \text{ m}^2/\text{g}$ for the Na-MOR and $359 \text{ m}^2/\text{g}$ for the Cu-Na-MOR. This small reduction on the surface area of the material can be explained due to the blockage of some pores with copper oxide particles [55]. A similar value of $355 \text{ m}^2/\text{g}$ was obtained for a used Cu-Na-MOR sample, which reinforces the idea of the good structural stability of the material.

Ammonia Temperature-Programmed Desorption (TPD) tests (Figure 3) were used to measure the acidity of the Na-MOR support and the activated Cu-Na-MOR catalyst. Two peaks are observed at low temperature, corresponding to weak acid centres of the zeolite surface [56]. The presence of two peaks can be related to the two types of channels of the zeolite structure. The larger 12MR channels are responsible of the peak observed at 150°C . The smaller 8MR pockets lead to a peak at 275°C , because ammonia desorption is more difficult from these channels and a higher temperature is required. The Cu-Na-MOR catalyst shows a very similar NH_3 -TPD pattern, but the high temperature peak decreases in intensity and shifts to a higher temperature.

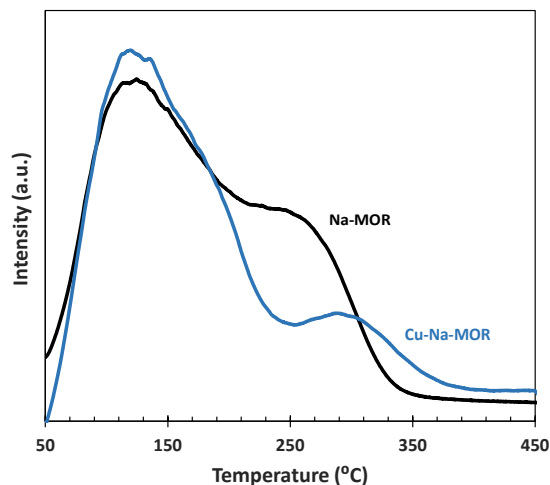


Figure 2: NH_3 -TPD patterns of Na-MOR and Cu-Na-MOR (activated).

The Transmission Electron Microscopy (TEM) images of this catalyst showed copper aggregates of two sizes, 8-18 nm and 1.4-2.8 nm [49]. These copper particles can be responsible of blocking part of the smaller 8MR channels of the zeolite structure, which would agree with the decrease in intensity of the high temperature peak of the NH_3 -TPD.

The H_2 TPR test was performed to an activated Cu Na MOR catalyst sample. Only a single peak related to hydrogen consumption was observed at 180°C , attributed to the reduction of the most accessible copper clusters. The temperature of this reduction is lower than the observed for reference copper oxides, due to the small size of the copper clusters and their dispersion on the zeolite structure [34].

Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFT) analysis of the activated Cu-Na-MOR catalyst is depicted in Figure 4. A large peak was observed at 1350 cm^{-1} , which was also reported for the Na-MOR support, so it is attributed to the characteristic of the zeolite structure. The small peaks observed between 1000 and 500 cm^{-1} might be related to the O-O and Cu-O bonds of the active

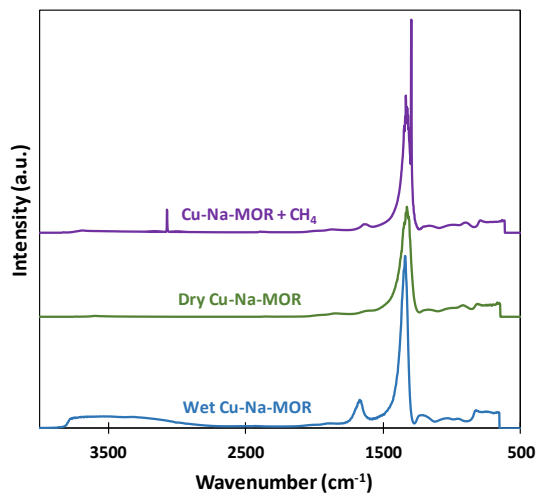


Figure 4: DRIFTS analysis of activated Cu-Na-MOR at reaction conditions: dry, wet and methane adsorption.

centers [57]. The introduction of water produces two new peaks: a broad band between 4000 and 3000 cm^{-1} , related to stretching vibrations of water, and a peak at 1600 cm^{-1} caused by bending vibrations [58]. These peaks disappeared when the catalyst was exposed to an air stream at 450°C, which confirmed that the regenerating conditions were enough to fully remove water from the zeolite structure.

Finally, a methane flow (20% CH_4 in He) was introduced into the chamber at 200°C. Two new sharp peaks were observed at 3000 and 1300 cm^{-1} , respectively, attributed to the C-H bond stretching and bending vibrations [59]. These peaks disappeared very quickly when temperature was raised to only 250°C, which suggested methane was weakly bonded to the catalyst. It should be noted that DRIFTS analysis is a superficial technique, and only outer or exposed interactions can be recorded. Hence, it is difficult to measure the interactions inside the microporous channels of the zeolite structure, which are responsible of methane activation in the partial oxidation to methanol. The observed peaks

are attributed to adsorption sites of the copper particles observed in the TEM images, placed outside the zeolite channels. In these sites, the confinement effects of the zeolite structure are not detected and, for this reason, the observed interactions were weak.

Preliminary tests

Measurement of the catalyst performance

Preliminary studies were performed at an adsorption temperature of 200°C using pure methane as source gas to evaluate the behaviour of the catalyst and as a reference for the following experiments. The production of methanol during the desorption step, performed at 150°C with a wet nitrogen stream, was 164 $\mu\text{mol/g Cu}$. After the desorption step, the catalyst was regenerated in air and, at these conditions, 100-300 $\mu\text{mol CO}_2/\text{g Cu}$ were detected in the effluent. This suggests that some methane remained adsorbed on the catalyst even after 4 h of desorption and it was only released from the catalyst, as CO_2 , when high temperature and oxidizing conditions were applied.

In order to assess the performance of the catalyst, the adsorption capacity was evaluated by means of TPO tests. In these tests two peaks are identified: one at 230°C and another one close to 300°C, suggesting that there are two types of adsorption sites for methane on the catalyst surface. The high temperature peak is attributed to a stronger methane adsorption. The total amount of methane adsorbed was 2041 $\mu\text{mol/g Cu}$, of which 38% corresponds to the low temperature peak and 62% to the high temperature one. These tests indicate that only a small fraction of the adsorbed methane (8.0%) can react to produce methanol.

The catalyst was stable during all the experimental program, as periodically checked in control tests.

Optimization of the desorption step

In order to simplify the overall process, the use of the same temperature in the adsorption and desorption steps would be preferable. It is well known that decreasing or increasing the adsorption temperature (200°C) have a large negative impact on methanol yield [52]. For this reason, the temperature of adsorption step has been set to 200°C, while the conditions of the desorption step have been optimized.

The results are summarized in Figure 5 in terms of methanol production. Methanol productivity decreased on increasing desorption temperature. This is due to a higher fraction of the adsorbed methane being oxidized to CO₂ at higher temperature. Hence, it can be concluded that the temperature of the desorption step is also a critical parameter and should be carefully controlled. The

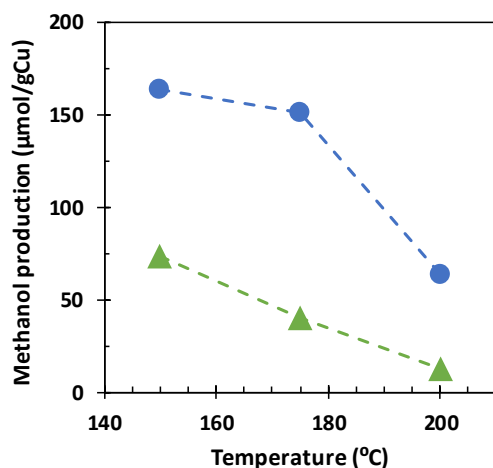


Figure 5: Optimization of the desorption step: effect of temperature and carrier gas on methanol production: N₂ - ● ; Air - ▲.

gas flow is formed by water vapour in a carrier gas. In a previous study [49], the optimum gas flow rate and water composition were determined, respectively, 160 mL n.t.p./min and 5.2%. In that work, nitrogen was used as carrier gas. In the present work, nitrogen carrier gas has been replaced by air, as depicted Figure 5. As shown, the use of air reduces the production of methanol considerably, from 164 µmol/g Cu to 74 µmol/g Cu in the test at 150°C (a reduction of 55%). At the worst conditions, i.e., air at 200°C, the production of methanol is reduced to only 13 µmol/g Cu. Considering these results, the best option to maximize methanol production is the use of nitrogen as carrier gas at 150°C.

Application to lean methane feedstocks

Influence of methane concentration

The influence of methane has been studied in the range 5 to 100% and using nitrogen as balance gas (to prevent any side effect caused by other secondary molecules). The tests have been done at the conditions determined in the preliminary tests, with desorption temperature of 150°C and using nitrogen as desorption carrier gas.

The methane adsorption capacity has been evaluated using TPO tests, as shown in Figure 6a. As methane concentration decreases, the amount of methane adsorbed on the catalyst also decreases, with a minimum adsorption value of 285 µmol/g Cu at 5% methane (this is a decrease of 88% with respect to pure methane). The amount of methane adsorbed in the two peaks of the TPO of Figure 6a has been quantified separately, as depicted in Figure 6b. Thus, for lower methane concentrations, the relative

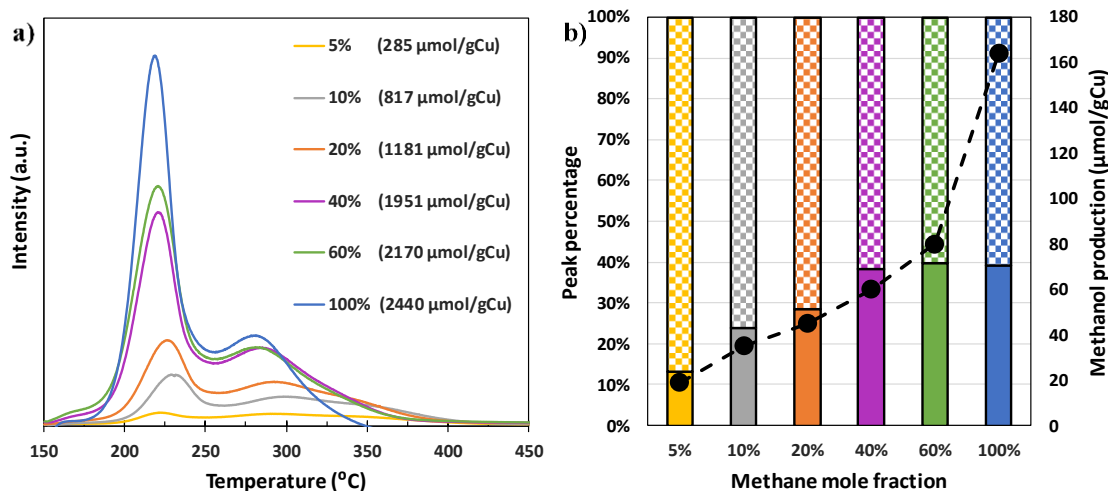


Figure 6: **a)** MS signal attributed to CO₂ (m/z = 44) obtained in TPO tests carried out after methane adsorption step at 200°C and different methane mole fractions in nitrogen.

b) Distribution of methane adsorbed as a function of methane mole fraction (filled bars correspond to low temperature TPO peak and checked bars to high temperature one). Methanol production in the reaction step (●) as a function of methane mole fraction.

importance of the high-temperature peak increases, with a maximum contribution to the total amount adsorbed of 87% at 5% methane. This reinforces the hypothesis of methane activation in the partial oxidation to methanol being associated to the strong adsorption of methane attributed to the high-temperature peak of the TPO test. Thereby, methane strongly linked to the active sites may be affected to a lower extent by the decrease of methane gas partial pressure. As observed in Figure 6a, the amount of methane adsorbed increases on increasing methane mole fraction and the same trend is observed for methanol production (Figure 6b). For pure methane, a methanol production of 164 μmol/g Cu was obtained, while the production decreases to 19 μmol/g Cu with 5% methane (a decrease of 88% like that observed for methane adsorption).

Influence of oxygen concentration

Oxygen can be present in many lean methane feedstocks, for example, due to air intrusion during the generation or capture of the methane source. This oxidant may have a negative influence during the adsorption step of the process, and for this reason, additional experiments have been proposed. The same methodology explained before has been followed, but using a feed made of methane, oxygen and nitrogen in different proportions. First, a 20% methane mixture with oxygen mole fraction in the range 2.5 to 16% has been studied. Figure 7a summarizes the results of the TPO tests. It is clearly observed that the presence of oxygen in the gas feed has a negative effect on methane adsorption, which decreases from 1181 μmol/g Cu (in absence of O₂) to 339 μmol/g Cu for an oxygen concentration of 16%. The TPO tests also shown that the amount of adsorbed methane remains practically constant (305

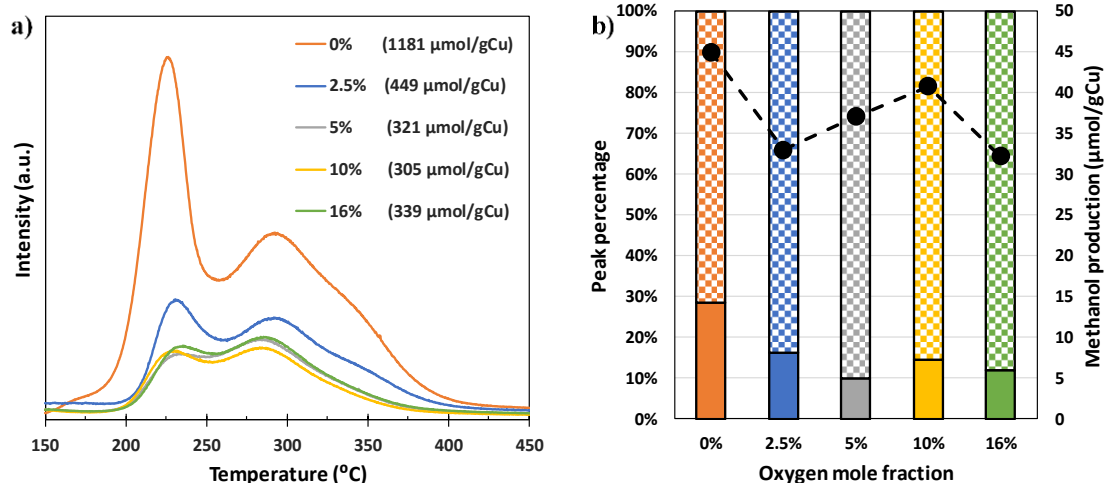


Figure 7: **a)** MS signal attributed to CO₂ (m/z = 44) obtained in TPO tests carried out after methane adsorption step at 200°C, a methane concentration of 20% and different oxygen mole fractions.

b) Distribution of methane adsorbed as a function of oxygen mole fraction (filled bars correspond to low temperature TPO peak and checked bars to the high temperature one). Methanol production in the reaction step (●) as a function of oxygen mole fraction.

to 339 μmol/g Cu) for oxygen mole fractions higher than 5%. For 2.5% O₂, methane adsorption is slightly higher, 449 μmol/g Cu. These results indicate that even the lowest oxygen concentration has a huge impact on the adsorption capacity of the catalyst. The role of oxygen is explained by promoting the complete oxidation to CO₂ of part of the adsorbed methane. These oxidizing conditions may even promote the re-oxidation of some weak active centres of the catalyst, which may be continuously turning methane into CO₂.

However, the reaction experiments, carried out after an adsorption step in the presence of oxygen, showed that the decrease in methanol production was lower than that observed in methane adsorption (Figure 7b). Methanol production was 45 μmol/g Cu in the absence of oxygen and decreased to 32 μmol/g Cu for the case of 16% of oxygen (the harshest conditions). This is a reduction of 29% in methanol productivity, which is far from the 74%

reduction in methane adsorption capacity measured during the TPO tests.

These results can be explained by the presence of different types of active sites on the catalyst surface. Thus, most of the methane that is oxidized to CO₂ during the adsorption step would have been adsorbed on centres that are not able to catalyse the partial oxidation to methanol. This is shown in Figure 7b, in terms of relative contribution of the two peaks appearing in the TPO tests. When oxygen was introduced in the adsorption step, an increase in the percentage contribution of the high-temperature peak, i.e., that associated to a stronger methane adsorption, is observed (from 71% to a range between 83 and 90%). Conversely, the peak associated to weakly bonded methane (the low-temperature one) is strongly affected by the presence of oxygen, decreasing its relative contribution to the total methane adsorption capacity.

Table 2: Summary of additional reactions performed with same oxygen concentrations but different methane mole fraction.

Methane fraction (mol %)	Oxygen fraction (mol %)	Methane adsorption ($\mu\text{mol/g Cu}$)	Methanol production ($\mu\text{mol/g Cu}$)
10	0	817	35
	10	234 (71%)	32 (9%)
20	0	1181	45
	10	305 (74%)	41 (9%)
40	0	1951	60
	10	495 (75%)	40 (33%)

* Percentage reductions are indicated in parenthesis

Additional tests for other methane concentrations were done and their results, compared to a 20% methane feed, are displayed in Table 2. It can be observed that there is a reduction of 75% of methane adsorption capacity and 33% of methanol productivity, for the case a 40% methane feedstock. For a lower methane feed concentration (10%), the reduction on the amount of methane adsorbed is similar (77%) while methanol productivity barely decreased (9%). These results agree with those of the previous experiments, discussed before. The effect of oxygen in methane adsorption capacity is similar for all methane concentrations; percentage reduction being close. On the contrary, methanol production in the presence of oxygen is less affected by the presence of oxygen, especially when lower methane concentrations are tested. This is an advantage of this process when used for the upgrading of lean methane feedstocks containing oxygen.

CONCLUSIONS

The direct partial oxidation of methane to methanol over a Cu-mordenite catalyst has been studied in a fixed-bed continuous reactor. The reaction has been accomplished by a chemical looping process made of

three steps: adsorption, desorption and regeneration. Many methane feedstocks are diluted in methane or contaminated with oxygen. The experiments have been aimed at evaluating the influence of these two variables on the process performance.

Lower methane feed concentration in the adsorption step led to lower amount of adsorbed methane (as indirectly measured in the TPO tests) and lower methanol productivity. Two methane adsorption centres of different strength were identified on the catalyst surface. The one with a higher strength (i.e., with a higher release temperature in the TPO tests) and associated to methanol formation was less prone to a reduction on methane partial pressure. This means that dilute methane feedstocks can be used as raw material, though a previous concentration is advised to increase methanol productivity.

The presence of oxygen in the feed of the adsorption step had a strong negative influence on the amount of adsorbed methane. However, methanol productivity was affected only slightly (for example, for a feed gas of 20% methane and 10% oxygen, decrease of 74% in methane adsorption and only 9% in methanol production). According to this, it can be concluded that methane adsorption on the active

centres capable of transforming methane into methanol is not affected by the presence of oxygen. This is an important outcome since many methane feedstocks are contaminated with oxygen.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the METHENERGY+ Project of the Research Fund for Coal and Steel (EU) [grant number 754077]. Also, authors would like to acknowledge the technical support provided by the Scientific and Technical Services of the University of Oviedo.

BIBLIOGRAPHY

- [1] I. Karakurt, G. Aydin and K. Aydiner, Sources and mitigation of methane emissions by sectors: A critical review, *Renewable Energy*, 39 (2012) 40-48. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.09.006>
- [2] C. Pratt and K. Tate, Mitigating Methane: Emerging Technologies To Combat Climate Change's Second Leading Contributor, *Environ Sci Technol*, 52 (2018) 6084-6097. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04711>
- [3] S. Su, A. Beath, H. Guo and C. Mallett, An assessment of mine methane mitigation and utilisation technologies, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 31 (2005) 123-170. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2004.11.001>
- [4] R. Jackson, E. Solomon, J. Canadell, M. Cargnello and C. Field, Methane removal and atmospheric restoration, *Nat. Sustain.*, 2 (2019) 436-438. <https://doi.org/10.1038/s41893-019-0299-x>
- [5] W. Taifan and J. Baltrusaitis, CH₄ conversion to value added products: Potential, limitations and extensions of a single step heterogeneous catalysis, *Appl. Catal., B*, 198 (2016) 525-547. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.081>
- [6] I. Karakurt, G. Aydin and K. Aydiner, Mine ventilation air methane as a sustainable energy source, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 1042-1049. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.030>
- [7] Z. Zakaria and S. K. Kamarudin, Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 65 (2016) 250-261. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.082>
- [8] A. Setiawan, E. M. Kennedy and M. Stockenhuber, Development of Combustion Technology for Methane Emitted from Coal-Mine Ventilation Air Systems, *Energy Technology*, 5 (2017) 521-538. <https://doi.org/10.1002/ente.201600490>
- [9] P. Marín, F. V. Díez and S. Ordóñez, Reverse flow reactors as sustainable devices for performing exothermic reactions: Applications and engineering aspects, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 135 (2019) 175-189. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2018.11.019>
- [10] P. Marín, A. Vega, F. V. Díez and S. Ordóñez, Control of regenerative catalytic oxidizers used in coal mine ventilation air methane exploitation, *Process Safety and Environmental Protection*, 134 (2020) 333-342. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.011>
- [11] J. Fernández, P. Marín, F. V. Díez and S. Ordóñez, Combustion of coal mine ventilation air methane in a regenerative combustor with integrated adsorption: Reactor design and optimization, *Appl Therm Eng*, 102 (2016) 167-175. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.03.171>
- [12] P. G. Lustemberg, R. M. Palomino, R. A. Gutiérrez, D. C. Grinter, M. Vorokhta, Z. Liu, P. J. Ramírez, V. Matolín, M. V. Ganduglia-Pirovano, S. D. Senanayake and J. A. Rodriguez, Direct Conversion of Methane to Methanol on Ni-Ceria Surfaces: Metal-Support Interactions and Water-Enabled Catalytic Conversion by Site Blocking, *J. Am. Chem. Soc.*, 140 (2018) 7681-7687. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03809>

- [13] Z.-J. Zhao, A. Kulkarni, L. Vilella, J. K. Nørskov and F. Studt, Theoretical Insights into the Selective Oxidation of Methane to Methanol in Copper-Exchanged Mordenite, *ACS Catal.*, 6 (2016) 3760-3766. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00440>
- [14] S. Al-Shihri, C. J. Richard, H. Al-Megren and D. Chadwick, Insights into the direct selective oxidation of methane to methanol over ZSM-5 zeolites in aqueous hydrogen peroxide, *Catal. Today*, (2018) In press. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.031>
- [15] N. V. Beznis, B. M. Weckhuysen and J. H. Bitter, Cu-ZSM-5 Zeolites for the Formation of Methanol from Methane and Oxygen: Probing the Active Sites and Spectator Species, *Catal Letters*, 138 (2010) 14-22. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0380-6>
- [16] B. Han, Y. Yang, Y. Xu, U. J. Etim, K. Qiao, B. Xu and Z. Yan, A review of the direct oxidation of methane to methanol, *Chinese J. Catal.*, 37 (2016) 1206-1215. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61097-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61097-X)
- [17] B. Ipek and R. F. Lobo, Catalytic conversion of methane to methanol on Cu-SSZ-13 using N₂O as oxidant, *ChemComm*, 52 (2016) 13401-13404. <https://doi.org/10.1039/C6CC07893A>
- [18] T. Ikuno, J. Zheng, A. Vjunov, M. Sanchez-Sanchez, M. A. Ortuno, D. R. Pahls, J. L. Fulton, D. M. Camaioni, Z. Y. Li, D. Ray, B. L. Mehdi, N. D. Browning, O. K. Farha, J. T. Hupp, C. J. Cramer, L. Gagliardi and J. A. Lercher, Methane Oxidation to Methanol Catalyzed by Cu-Oxo Clusters Stabilized in NU-1000 Metal-Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 139 (2017) 10294-10301. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02936>
- [19] C. Okolie, Y. F. Belhseine, Y. Lyu, M. M. Yung, M. H. Engelhard, L. Kovarik, E. Stavitski and C. Sievers, Conversion of Methane to Methanol and Ethanol over Nickel Oxide on Ceria-Zirconia Catalysts in a Single Reactor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (2017) 12871-13881. <https://doi.org/10.1002/anie.201704704>
- [20] V. Paunovic, R. H. Lin, M. Scharfe, A. P. Amrute, S. Mitchell, R. Hauert and J. Perez-Ramirez, Europium Oxybromide Catalysts for Efficient Bromine Looping in Natural Gas Valorization, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (2017) 9791-9795. <https://doi.org/10.1002/anie.201704406>
- [21] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh and H. Fujii, Platinum Catalysts for the High-Yield Oxidation of Methane to a Methanol Derivative, *Science*, 280 (1998) 560-564. <https://doi.org/10.1126/science.280.5363.560>
- [22] S. Cantera, S. Bordel, R. Lebrero, J. Gancedo, P. García-Encina and R. Muñoz, Bio-conversion of methane into high profit margin compounds: an innovative, environmentally friendly and cost-effective platform for methane abatement, *World J Microb Biot*, 35 (2019) <https://doi.org/10.1007/s11274-018-2587-4>
- [23] S. E. Bozbag, E. M. C. Alayon, J. Pecháček, M. Nachttegaal, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, Methane to methanol over copper mordenite: yield improvement through multiple cycles and different synthesis techniques, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 5011-5022. <http://dx.doi.org/10.1039/C6CY00041J>
- [24] K. T. Dinh, M. M. Sullivan, K. Narsimhan, P. Serna, R. J. Meyer, M. Dincă and Y. Román-Leshkov, Continuous Partial Oxidation of Methane to Methanol Catalyzed by Diffusion-Paired Copper Dimers in Copper-Exchanged Zeolites, *J. Am. Chem. Soc.*, 141 (2019) 11641-11650. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b04906>
- [25] K. Narsimhan, K. Iyoki, K. Dinh and Y. Roman-Leshkov, Catalytic Oxidation of Methane into Methanol over Copper-Exchanged Zeolites with Oxygen at Low Temperature, *Acs Cent. Sci.*, 2 (2016) 424-429. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00139>
- [26] T. Sheppard, H. Daly, A. Goguet and J. Thompson, Improved Efficiency for Partial Oxidation of Methane by Controlled Copper Deposition on Surface-Modified ZSM-5, *ChemCatChem*, 8 (2015) 562-570. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500980>

- [27] M. H. Mahyuddin, T. Tanaka, A. Staykov, Y. Shiota and K. Yoshizawa, Dioxxygen Activation on Cu-MOR Zeolite: Theoretical Insights into the Formation of Cu₂O and Cu₃O₃ Active Species, *Inorg Chem*, 57 (2018) 10146-10152.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01329>
- [28] T. Sheppard, C. D. Hamill, A. Goguet, D. W. Rooney and J. M. Thompson, A low temperature, isothermal gas-phase system for conversion of methane to methanol over Cu-ZSM-5, *ChemComm*, 50 (2014) 11053-11055.
<https://doi.org/10.1039/C4CC02832E>
- [29] X. Wang, A. A. Arvidsson, M. O. Cichocka, X. Zou, N. M. Martin, J. Nilsson, S. Carlson, J. Gustafson, M. Skoglundh, A. Hellman and P.-A. Carlsson, Methanol Desorption from Cu-ZSM-5 Studied by In Situ Infrared Spectroscopy and First-Principles Calculations, *J. Phys. Chem.*, 121 (2017) 27389-27398.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07067>
- [30] R. Oord, J. E. Schmidt and B. M. Weckhuysen, Methane-to-methanol conversion over zeolite Cu-SSZ-13, and its comparison with the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃, *Catal Sci Technol*, 8 (2018) 1028-1038.
<https://doi.org/10.1039/C7CY02461D>
- [31] D. K. Pappas, E. Borfecchia, M. Dyballa, I. A. Pankin, K. A. Lomachenko, A. Martini, M. Signorile, S. Teketel, B. Arstad, G. Berlier, C. Lamberti, S. Bordiga, U. Olsbye, K. P. Lillerud, S. Svelle and P. Beato, Methane to Methanol: Structure-Activity Relationships for Cu-CHA, *J. Am. Chem. Soc.*, 139 (2017) 14961-14975.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b06472>
- [32] M. J. Wulfers, S. Teketel, B. Ipek and R. F. Lobo, Conversion of methane to methanol on copper-containing small-pore zeolites and zeotypes, *ChemComm*, 51 (2015) 4447-4450.
<https://doi.org/10.1039/C4CC09645B>
- [33] E. Borfecchia, D. K. Pappas, M. Dyballa, K. A. Lomachenko, C. Negri, M. Signorile and G. Berlier, Evolution of active sites during selective oxidation of methane to methanol over Cu-CHA and Cu-MOR zeolites as monitored by operando XAS, *Catal. Today*, 333 (2019) 17-27.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.028>
- [34] H. V. Le, S. Parishan, A. Sagaltchik, C. Goebel, C. Schlesiger, W. Malzer, A. Trunschke, R. Schomäcker and A. Thomas, Solid-State Ion-Exchanged Cu/Mordenite Catalysts for the Direct Conversion of Methane to Methanol, *ACS Catal.*, 7 (2017) 1403-1412.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02372>
- [35] D. K. Pappas, A. Martini, M. Dyballa, K. Kvande, S. Teketel, K. A. Lomachenko, R. Baran, P. Glatzel, B. Arstad, G. Berlier, C. Lamberti, S. Bordiga, U. Olsbye, S. Svelle, P. Beato and E. Borfecchia, The Nuclearity of the Active Site for Methane to Methanol Conversion in Cu-Mordenite: A Quantitative Assessment, *J Am Chem Soc*, 140 (2018) 15270-15278.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b08071>
- [36] G. Brezicki, J. D. Kammert, T. B. Gunnoe, C. Paolucci and R. J. Davis, Insights into the Speciation of Cu in the Cu-H-Mordenite Catalyst for the Oxidation of Methane to Methanol, *ACS Catal*, 9 (2019) 5308-5319.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00852>
- [37] V. L. Sushkevich, D. Palagin and J. A. van Bokhoven, The Effect of the Active-Site Structure on the Activity of Copper Mordenite in the Aerobic and Anaerobic Conversion of Methane into Methanol, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57 (2018) 8906-8910.
<https://doi.org/doi:10.1002/anie.201802922>
- [38] M. H. Groothaert, P. J. Smeets, B. F. Sels, P. A. Jacobs and R. A. Schoonheydt, Selective Oxidation of Methane by the Bis(μ -oxo)copper Core Stabilized on ZSM-5 and Mordenite Zeolites, *J Am Chem Soc*, 127 (2005) 1394-1395.
<https://doi.org/10.1021/ja047158u>
- [39] T. Yumura, Y. Hirose, T. Wakasugi, Y. Kuroda and H. Kobayashi, Roles of Water Molecules in Modulating the Reactivity of Dioxxygen-Bound Cu-ZSM-5 toward Methane: A Theoretical Prediction, *ACS Catal*, 6 (2016) 2487-2495.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02477>
- [40] E. M. C. Alayon, M. Nachtegaal, A. Bodi, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, Bis(μ -oxo) versus mono(μ -oxo)copper cores in a zeolite for converting methane to methanol: an in situ XAS and DFT investigation, *Phys Chem Chem Phys*, 17 (2015) 7681-7693.

- [41] S. Grundner, W. Luo, M. Sanchez-Sanchez and J. A. Lercher, Synthesis of single-site copper catalysts for methane partial oxidation, *ChemComm*, 52 (2016) 2553-2556. <https://doi.org/10.1039/C5CC08371K>
- [42] K. D. Vogiatzis, G. Li, E. J. M. Hensen, L. Gagliardi and E. A. Pidko, Electronic Structure of the $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ Cluster in Mordenite Zeolite and Its Effects on the Methane to Methanol Oxidation, *J. Phys. Chem.*, 121 (2017) 22295-22302. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08714>
- [43] P. Vanelderen, B. E. R. Snyder, M.-L. Tsai, R. Hadt, J. Vancauwenbergh, O. Coussens, R. Schoonheydt, B. Sels and E. I. Solomon, Spectroscopic Definition of the Copper Active Sites in Mordenite: Selective Methane Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (2015) 6383-6392. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02817>
- [44] E. M. Alayon, M. Nachtegaal, M. Ranocchiarri and J. A. van Bokhoven, Catalytic conversion of methane to methanol over Cu-mordenite, *ChemComm*, 48 (2012) 404-406. <http://dx.doi.org/10.1039/C1CC15840F>
- [45] V. L. Sushkevich, D. Palagin, M. Ranocchiarri and J. A. van Bokhoven, Selective anaerobic oxidation of methane enables direct synthesis of methanol, *Science*, 356 (2017) 523-527. <https://doi.org/10.1126/science.aam9035>
- [46] D. Palagin, V. L. Sushkevich and J. A. van Bokhoven, Water Molecules Facilitate Hydrogen Release in Anaerobic Oxidation of Methane to Methanol over Cu/Mordenite, *ACS Catal*, 9 (2019) 10365-10374. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02702>
- [47] P. Tomkins, A. Mansouri, S. E. Bozbag, F. Krumeich, M. Bum Park, E. Mae C. Alayon, M. Ranocchiarri and J. Bokhoven, Isothermal Cyclic Conversion of Methane into Methanol over Copper-Exchanged Zeolite at Low Temperature, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55 (2016) 5467-5471. <https://doi.org/10.1002/anie.201511065>
- [48] S. Grundner, M. A. C. Markovits, G. Li, M. Tromp, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, A. Jentys, M. Sanchez-Sanchez and J. A. Lercher, Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol, *Nat. Commun.*, 6 (2015) 7546. <https://doi.org/10.1038/ncomms8546>
- [49] M. Álvarez, P. Marín and S. Ordóñez, Direct oxidation of methane to methanol over Cu-zeolites at mild conditions, *Molecular Catalysis*, 487 (2020) 110886. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110886>
- [50] Y. Kim, T. Y. Kim, H. Lee and J. Yi, Distinct activation of Cu-MOR for direct oxidation of methane to methanol, *ChemComm*, 53 (2017) 4116-4119. <https://doi.org/10.1039/C7CC00467B>
- [51] C. Perego and S. Peratello, Experimental methods in catalytic kinetics, *Catalysis Today*, 52 (1999) 133-145. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00071-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00071-1)
- [52] J. Zheng, I. Lee, E. Khramenkova, M. Wang, B. Peng, O. Y. Gutiérrez, J. L. Fulton, D. M. Camaioni, R. Khare, A. Jentys, G. L. Haller, E. A. Pidko, M. Sanchez-Sanchez and J. A. Lercher, Importance of Methane Chemical Potential for Its Conversion to Methanol on Cu-Exchanged Mordenite, *Chem-Eur J*, 26 (2020) 7563-7567. <https://doi.org/10.1002/chem.202000772>
- [53] A. J. Knorpp, M. A. Newton, A. B. Pinar and J. A. van Bokhoven, Conversion of Methane to Methanol on Copper Mordenite: Redox Mechanism of Isothermal and High-Temperature-Activation Procedures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57 (2018) 12036-12039. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01183>
- [54] T. Matthias, K. Katsumi, V. N. Alexander, P. O. James, R.-R. Francisco, R. Jean and S. W. S. Kenneth, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- [55] V. L. Sushkevich, R. Verel and J. A. van Bokhoven, Pathways of Methane Transformation over Copper-Exchanged Mordenite as Revealed by In Situ NMR and IR Spectroscopy, *Angewandte Chemie*, 132 (2020) 920-928. <https://doi.org/10.1002/ange.201912668>
- [56] C. Deng, J. Zhang, L. Dong, M. Huang, L. Bin, G. Jin, J. Gao, F. Zhang, M. Fan, L. Zhang and Y. Gong, The effect of positioning cations on acidity and stability of the framework structure of Y zeolite, *Sci Rep-UK*, 6 (2016) 23382. <https://doi.org/10.1038/srep23382>

[57] P. Vanelderen, R. G. Hadt, P. J. Smeets, E. I. Solomon, R. A. Schoonheydt and B. F. Sels, Cu-ZSM-5: A biomimetic inorganic model for methane oxidation, *J Catal*, 284 (2011) 157-164. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.009>

[58] K. Byrappa and B. V. S. Kumar, Characterization of zeolites by infrared spectroscopy, *Asian Journal of Chemistry*, 19 (2007) 4933-4935.

[59] M. Schmal, M. M. V. M. Souza, V. V. Alegre, M. A. P. da Silva, D. V. César and C. A. C. Perez, Methane oxidation – effect of support, precursor and pretreatment conditions – in situ reaction XPS and DRIFT, *Catalysis Today*, 118 (2006) 392-401. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.07.026>

Upgrading of methane emissions via chemical looping over copper-zeolites: experiments and modelling

Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez*

Catalysis, Reactors and Control Research Group (CRC), Dep. of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Julián Clavería 8, 33006 Oviedo, SPAIN.

Phone: 34-985 103437. E-mail: sordonez@uniovi.es

Chemical Engineering Science 259 (2022) 117818 <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117818>

Abstract: The interest in methane direct conversion into methanol has increased in the last years. A copper-mordenite looping process, based on the separation of methanol formation (200°C) and copper re-activation (450°C), has been studied. Methane partial pressure (studied in the range 5-100 kPa) had a positive effect on methanol productivity (10.7 $\mu\text{mol/g}$ zeolite at 100 kPa CH_4). It was found that the adsorption time had some impact on the productivity; a minimum value of 60 min was needed to reach the equilibrium. Using the experimental results, the equilibrium and kinetics of methane chemisorption were modelled. The proposed model is based on the formation of two adsorbed species: methoxy and CO_2 -precursors.

Many methane emissions and feedstocks are diluted and contain oxygen. Thus, methane adsorption has also been studied at aerobic conditions, to apply the looping conversion of methane into methanol to these sources. High oxygen concentrations were considered (2.5-16 mol%), resulting in a decrease in methanol productivity and the over-oxidation of most adsorbed CO_2 -precursors during the adsorption step. The model was updated for considering the over-oxidation to CO_2 .

Keywords: methane upgrading; mordenite; methanol; chemisorption modelling.

INTRODUCTION

Nowadays, a sharp decrease in the emissions of global warming gases has become the main technological challenge. Among these gases, methane has a key role, because of having a global warming potential 28 times higher than that of CO_2 [1, 2]. Many methane emissions cannot be avoided, such as, those of waste and wastewater treatment plants, abandoned coal mines, etc. [3, 4]. When methane is extracted as side product in oil fields, it is usually flared on the spot, especially on remote locations, because transportation costs are too high

[5, 6]. The combustion to CO_2 reduces the environmental impact of these emissions, but its energetic potential is wasted. This fact results in a yearly loss of ca. 140 billion cubic meters of methane [7]. Furthermore, emissions with high volumetric flow rates, low methane concentration and contamination with oxygen from air (very common in sectors as agriculture, water management and coal mining), are not appropriate for direct flaring [8, 9].

Some authors have proposed the catalytic combustion of methane as the best option to reduce the global warming potential of methane and, simultaneously, exploit the energy of these low

concentration emissions [10-12]. However, due to the constant increase of worldwide energy demand, the transformation of these diluted methane emissions into a liquid fuel, such as, methanol is a more interesting alternative [13, 14]. The transportation, storage and handling costs of methanol are much lower than that of methane and its energy density is higher [13, 15]. Methanol is one of the most attractive and versatile molecules in the chemical industry and its production is expected to keep increasing. Apart from its use as gasoline additive, methanol is used in many processes as raw material and solvent [16].

The commercial process of methane conversion into methanol is based on the formation of a synthesis gas via steam reforming, followed by catalytic conversion into methanol. This process is not suitable for many methane sources and emissions, like diluted emissions containing oxygen [17-19]. Thereupon, a technology capable of converting methane into methanol in only one step and at softer conditions is highly desirable to exploit methane emissions with untapped potential [20, 21].

The main problem of this process is the stability of the C-H bond of methane. Its high bond energy (415 kJ/mol) makes it necessary the search for a strategy to avoid the overoxidation of partially oxidized products to CO₂ [22, 23]. It is known that in nature methanotrophic bacteria can oxidize methane to methanol with high selectivity at room temperature by the iron and copper on their soluble and particulate methane monooxygenase enzymes [24]. The use of zeolites is one of the most interesting options for replicating this natural process. Zeolites are stable well-known materials that can stabilize oxygen-bridging centres of some metals and mimic the active centres of methanotrophic bacteria enzymes [25]. Previous promising results have been obtained using copper-exchanged mordenites

(MOR). The structure of MOR zeolites is made of main 12MR pores (7.0x6.5 Å) connected by narrower 8MR channels (5.7x2.6 Å). The smaller 8MR channels provide a perfect framework for the exchange of copper and formation of active centres, while the larger 12MR channels facilitate reactant and product transport [26-28]. Copper-ion-exchanged mordenite has been known to have various copper active sites, which feature monomeric, dimeric, and trimeric copper species [29]. The μ -oxo dicopper active sites, [Cu₂(μ -O)]²⁺, have been widely reported as an active species in the conversion of methane to methanol [30]. These copper oxides hosted on the zeolite structure can cleave the C-H bond of methane with activation energies of 60 kJ/mol [31].

The copper-zeolite active sites are highly hydrophilic and not stable in trace amounts of water. For this reason, they require high activation temperatures (>350°C, typically 450°C) in the presence of oxygen (or air) and the complete removal of water from the zeolite structure [30]. Then, the reaction with methane is conducted at 200°C (a lower temperature would decrease the amount of activated methane) [32]. The interaction of methane with the active centres generates methoxy intermediates, which are strongly linked to the active centres and require protic solvents for the removal of the methanol product [33]. Hence, a third step where a water stream is introduced at 150°C is required [34, 35]. In order to reactivate the active centres and remove all the water from the zeolite structure, a new activation step is needed [35, 36]. In this kind of stepwise operation, for each active centre a maximum of one methane molecule can be converted per reaction cycle. This means that the active sites are operating stoichiometrically instead of catalytically. However, it is also known that copper-zeolites can also operate catalytically at steady state in the simultaneous

presence of water and methane but requiring higher temperatures to promote methane conversion [37].

In previous works, the activation and desorption steps were optimized to maximize methanol yield [38, 39]. It was also observed that only some active sites can transform methane into methanol. The aim of the present work is to perform a modelling analysis of the looping process at anaerobic and aerobic conditions. The presence of oxygen and low methane concentration opens the door to valorization of non-exploited methane sources and emissions. To the best of our knowledge, this is the first study dealing with this issue, despite the practical interest for the harnessing of these methane sources.

MATERIALS AND METHODS

Catalyst preparation

The support used to prepare the catalyst is a commercial Na-Mordenite (Na-MOR) zeolite with a Si/Al ratio of 13 from Zeolyst International. The technique used for its preparation is aqueous ion exchange with a 0.01 M copper (II) acetate solution [26, 40]. The pH is kept at 5.7 to avoid the precipitation of copper hydroxides, maximizing the copper content on the zeolite. One gram of zeolite is added per 78 ml of solution and the mixture is stirred overnight at room temperature. Then, the solid is filtered, washed and mixed with a new fresh copper acetate solution; this procedure is repeated three times. After the last ion exchange the solid is dried at 110°C, pelletized and sieved to a particle size between 0.355 and 1 mm. In order to activate the catalyst, it is loaded into a stainless-steel reactor and heated up to 450°C (1°C/min rate) in air flow [41]. This procedure leads to a copper loading of 4.5 wt%, measured by ICP-MS, which is consistent for different

batches of catalyst. The characterization of the catalyst was performed and explained in previous publications [38].

Experimental device and procedure

Experimental device

The experiments were performed in a 600 mm length stainless steel fixed-bed reactor (ID = 6.8 mm). The copper-mordenite (3 g, particle size of 0.335-1 mm) was placed inside the reactor (110 mm bed length), which was heated by an electrical oven. Temperature was measured inside the reactor (closed to the solid bed). The gases were supplied as cylinders (Air Liquide) and the requested flowrate and concentration were obtained using mass flow controllers (Bronkhost). The liquid (water) was introduced using a syringe pump. Heating tape was used to maintain pipes at 150°C and prevent condensations. The reactor effluent was sent to a cold trap, where condensable species were recovered. Pressure was maintained at 100 kPa for all the tests. Two analytical techniques were used: an on-line quadrupole mass spectrometer (MS, Pfeiffer Omnistar) and a gas chromatograph (GC, Shimadzu GC 2010 equipped with CP Sil 8CB column and FID).

Experimental procedure

The looping process for copper-doped zeolites consists of three cyclic steps: solid activation, methane chemisorption and methanol desorption. The following methodology has been optimised in previous publications [38, 39].

First, the copper-mordenite was activated at high temperature (450°C) in a stream of air for 4 h. The use of air, instead of pure oxygen, was found to be

beneficial for the production of methanol, as explained elsewhere [39].

Then, the methane chemisorption step was performed at 200°C, the optimum temperature for this chemical looping process [32], using a total gas flow rate of 0.12 NL/min and different methane concentrations. In this context, two scenarios were considered: methane diluted in nitrogen (5-100 mol% methane) and methane diluted in poor air (0-16 mol% oxygen). It should be noted that most literature studies performed the adsorption with pure methane or methane-inert mixtures. In the scope of a previous work [39], it was demonstrated that this step can also be accomplished in the presence of oxygen, which is more practical for the upgrading of methane emissions.

During the chemisorption step, the on-line MS was used to monitor the different compounds involved in the reaction: methane, methanol and CO₂. The total amount of chemisorbed methane was quantified by temperature programmed oxidation (TPO) tests, done after the adsorption step. Since methane is strongly linked to the active sites, isothermal desorption cannot be used to quantify the zeolite capacity. The increase of temperature (10°C/min ramp until 450°C) during the TPO test favours the complete oxidation of methane to CO₂, which was measured on-line by the mass spectrometer (the signal attributed to CO₂ was calibrated using bicarbonate standards). The accuracy of this analysis was checked by repeating the procedure at the same conditions to calculate the confidence interval and relative error: for a chemisorption with 100 mol% methane, the total CO₂ released in the TPO was 2798 ± 76 μmol g Cu⁻¹ (relative error of 3%).

Finally, the methanol desorption step was carried out just after the adsorption one. The release of methanol to the gas phase was forced using a water/nitrogen

gas stream (0.16 NL/min, 5.2 mol% water). Desorbed methanol and water were condensed in the cold trap and collected; these liquid samples were quantified by GC-FID. The accuracy of this sample and analytical procedure was also checked. Thus, for a chemisorption with 100 mol% methane, methanol productivity was 237 ± 9 μmol g Cu⁻¹ (relative error of 4%).

RESULTS AND DISCUSSION

Reaction scheme at anaerobic conditions

The looping methane partial oxidation consists of three cyclic steps: solid activation, methane chemisorption and methanol desorption. Figure 1 shows the results of the reaction for experiments at anaerobic conditions with different methane partial pressure. Methanol productivity (q_{CH_3OH}) was determined by the analysis of methanol in the liquid samples collected from the cold trap during the desorption step. In all the reaction experiments, even in those with the highest productions, no by-products were detected in the liquid samples; methanol was the only product detected and quantified by GC-MS and GC-FID.

During methane chemisorption, the reactor effluent was monitored using the on-line MS. No methanol or CO₂ was detected at anaerobic conditions. The productivity of CO₂ (q_{CO_2}) was calculated as the difference between the total amount of chemisorbed methane (measured by a TPO carried out after the chemisorption step, as explained in previous sections) and methanol productivity (measured in the liquid sample taken during the desorption step). Hence, the CO₂ productivity accounts for the

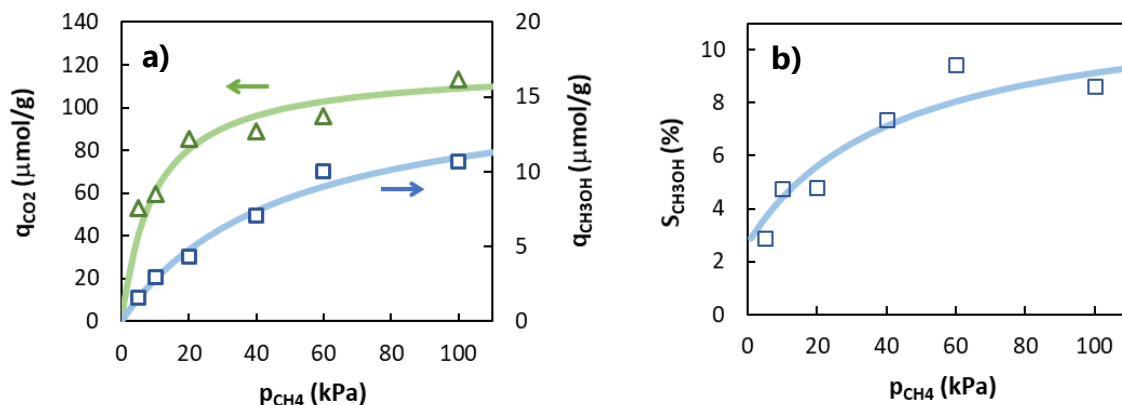


Figure 1: Influence of methane partial pressure during the adsorption step (adsorption time = 240 min): a) productivity to methanol (\square) and CO_2 (Δ), b) selectivity to methanol. Symbols: experiments. Lines: model predictions.

methane molecules that, at the end of the chemisorption step, are adsorbed as CO_2 precursors, like surface formate intermediates.

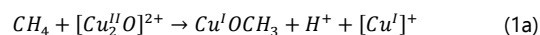
The experiments show that methane partial pressure has a positive influence on both methanol and CO_2 productivities (Figure 1a). Selectivity to methanol (ratio of methanol productivity to the total methane adsorption) also increases as methane partial pressure increases (Figure 1b). Thus, methanol selectivity can be raised up to 9% for 100 kPa CH_4 .

The temperature-programmed-oxidation tests, carried out after methane chemisorption, revealed the presence of two CO_2 peaks at different temperatures [39]. This finding is attributed to active sites of different strength or with different chemisorbed species (e.g., methoxy or CO_2 precursors).

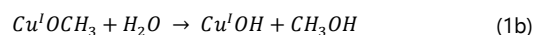
Copper dimeric species has been identified as responsible of methane activation. They can be stabilized in a mordenite pore and provide two electrons to convert methane to methanol [29]. The formation of methanol by a single mono- μ -oxo dicopper (II) site, $[Cu_2O]^{2+}$, has been described extensively in the bibliography. Spectroscopic studies have provided evidence that methanol formation

over Cu zeolites involves the formation of methoxy (or adsorbed methanol) surface intermediates (reaction 1a) [42]. These methoxy species formed during the adsorption step are removed from the zeolite in the desorption step with the help of water (reaction 1b).

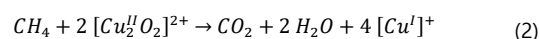
Adsorption:



Desorption:



The formation of CO_2 may proceed via the formation of surface formate intermediates over the copper zeolites. These intermediates have been detected using spectroscopic techniques during the methane activation reaction and have been claimed to be precursors to CO_2 [34, 43]. Recently, it has been suggested that μ -1,2-peroxo dicopper (II) species are responsible of CO_2 formation [42]:



Modelling of the reaction equilibrium

The adsorption time of the experiments of Figure 1 was 240 min, which was found to be high enough (as demonstrated latter section 3.3) to ensure the chemisorption reactions reached the equilibrium. The increase of methanol and CO₂ productivities with the methane partial pressure suggests that the chemisorption reactions are reversible. Otherwise, the productivities would be independent of methane partial pressure and dependent only on the amount of corresponding Cu active species for the reactions. The latter was the same at the beginning of all the tests since the solid was reactivated in the same way. Also, control tests were carried out to ensure that the behaviour is the same in all the successive cycles.

Therefore, the productivities of methanol and CO₂ of Figure 1a correspond to the chemisorption equilibrium capacities of methoxy (reaction 1) and CO₂ precursor (reaction 2) species on the copper mordenite, respectively q_{CH_3OH} and q_{CO_2-pr} . The chemisorption equilibrium of these species has been modelled using the Langmuir isotherm, which assumes the molecules can only be adsorbed in a certain number of sites energetically homogeneous and without interaction between adsorbed species [44, 45]. Table 1 summarizes the models for the

chemisorption of methoxy (reaction 1) and CO₂ precursors (reaction 2), where q_{it} are the total solid capacities ($\mu\text{mol g zeolite}^{-1}$) and K_i are the equilibrium constants (kPa^{-1}).

The model parameters have been fitted by least-square regression using the experiments of Figure 1a. Model predictions are depicted as solid lines. As can be observed, the models show a good agreement to the experimental data ($R^2 = 0.99$). The total chemisorption capacities of the solid q_{it} are a measurement of total amount of active sites available for the two reactions at the beginning of the chemisorption. In case the reactions were shifted toward products, the productivity would match the chemisorption capacity. The equilibrium constants (K_i) are related to the interaction strength between the chemisorbed species and the solid at 200°C. The ratio K_2/K_1 is 4.9, which means that the chemisorbed strength of the CO₂ precursors is higher than that of the methoxy species. In this case, methanol equilibrium selectivity can only be raised by increasing methanol partial pressure, so that the reaction equilibrium is shifted for both reactions. This was observed in the experiments of Figure 1b. The maximum methanol selectivity is 12%, as determined from total chemisorption capacities of the solid.

Table 1: Reaction equilibrium models and fitted parameters.

Model	Parameters
$q_{CH_3OH} = \frac{q_{1t}K_1p_{CH_4}}{1 + K_1p_{CH_4}}$	$q_{1t} = 16 \pm 4 \mu\text{mol g zeolite}^{-1}$ $K_1 = 0.021 \pm 0.011 \text{ kPa}^{-1}$
$q_{CO_2-pr} = \frac{q_{2t}K_2p_{CH_4}}{1 + K_2p_{CH_4}}$	$q_{2t} = 119 \pm 17 \mu\text{mol g zeolite}^{-1}$ $K_2 = 0.103 \pm 0.093 \text{ kPa}^{-1}$

Modelling of the reaction kinetics

To measure the rate of the chemisorption process, additional tests have been done using different contacting times with the methane stream. Figure 2 shows the experimental results for 20 and 100 kPa methane partial pressures. As shown, on increasing the adsorption time, the chemisorption capacity increased. Above ca. 60 min of adsorption time, the capacity was constant, which means the reaction equilibrium was reached. Hence, the adsorption time of 240 min considered in the experiments of Figure 1 was high enough.

Figure 3 compares the productivities as a function of methane partial pressure and adsorption time (for the case of 20 and 240 min). These tests have shown that the chemisorption time has an important impact on the productivities. For 20 min, the solid has not reacted completely, particularly for the formation of the methoxy species that seems to be a slower reaction. The use of a chemisorption time of 240 min ensured equilibrium conditions and maximized methanol productivity for each methane gas partial pressure.

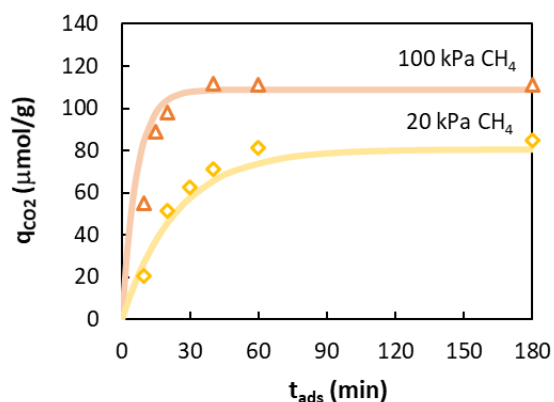


Figure 2: Productivity of CO₂ as a function of the length of the adsorption step. Methane partial pressure: 20 kPa (◇) and 100 kPa (Δ). Symbols: experiments. Lines: model predictions.

The reaction mechanism of methanol formation (reaction 1) on dimeric copper species in Cu-mordenite is made of many steps [29]: methane activation, C-H bond cleavage, methoxy generation, methanol desorption, and water adsorption. The last two ones take place in the presence of water during the desorption step of the looping process. The energy profiles of the optimized structures calculated by DFT suggests that the rate-determining-step of the reaction mechanism is methane activation [29]. Hence, the reaction rate of methanol formation has been modelled according to a kinetic equation of first order on methane partial pressure and the concentration of vacant dimeric copper species, q_1 (see Table 2). The latter has been determined as the difference between the total chemisorption capacity and methoxy concentration ($q_1 = q_{1t} - q_{CH_3OH}$). As found in previous section, this reaction is reversible, which has been accounted for using the equilibrium constant fitted previously (Table 1).

In a similar way, the overoxidation of methane to CO₂ has been described to proceed according to a similar mechanism [29]: methane activation, C-H bond cleavage, generation of methoxy, formaldehyde and formate, and carbon dioxide formation and desorption. Considering methane activation also as rate-limiting step, the kinetic equation for the formation of CO₂ precursors of Table 2 is proposed.

The kinetic parameters of the proposed models have been obtained by least-square fitting using the experiments of Figures 2 and 3. MATLAB lsqcurvefit and ode45 functions have been used to fit and solve the differential equations, respectively. The model predictions have been depicted in the corresponding figures with good agreement to the experimental data.

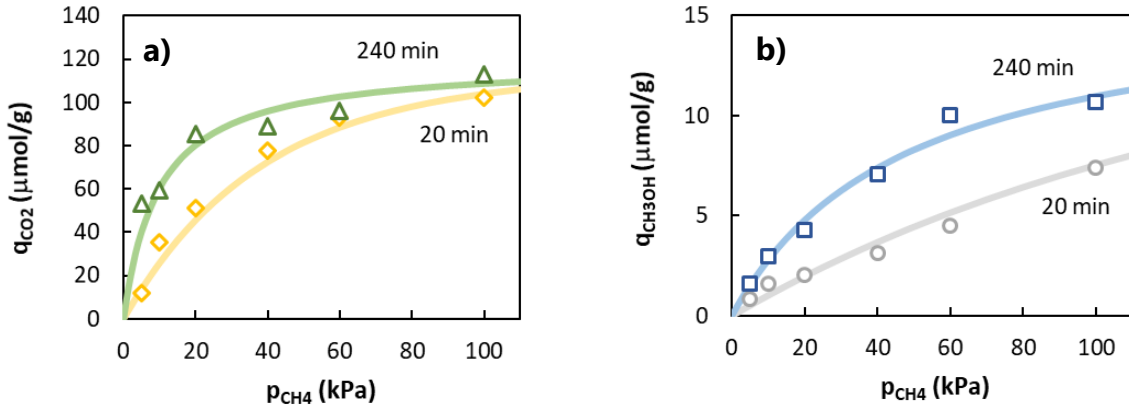


Figure 3: Influence of methane partial pressure and adsorption time on: a) CO₂ productivity and b) methanol productivity. Symbols: experiments. Lines: model predictions.

Table 2: Reaction kinetic models and fitted parameters.

Model	Parameters
$\frac{dq_{CH_3OH}}{dt} = k_1 \left(p_{CH_4} q_1 - \frac{q_{CH_3OH}}{K_1} \right)$ $q_{CH_3OH} _{t=0} = 0$	$q_1 = q_{1t} - q_{CH_3OH}$ $k_1 = 0.024 \text{ kPa}^{-1} \text{ h}^{-1}$
$\frac{dq_{CO_2-pr}}{dt} = k_2 \left(p_{CH_4} q_2 - \frac{q_{CO_2-pr}}{K_2} \right)$ $q_{CO_2-pr} _{t=0} = 0$	$q_2 = q_{2t} - q_{CO_2-pr}$ $k_2 = 0.085 \text{ kPa}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Assessment of mass transfer on reaction kinetics

The Cu-mordenite catalyst used in the present work is a microporous material formed by two types of channels: main 12MR (7.0x6.5 Å) and perpendicular 8MR pockets (5.7x2.6 Å). The size of these channels is slightly larger than the kinetic diameter of the molecules involved in the reaction (methane = 3.8 Å, methanol = 4.3 Å). Therefore, the possibility of mass transfer resistance influencing the chemisorption kinetics has been evaluated.

The effective pore diffusion coefficient at 473 K has been estimated as $2.7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, based on a Knudsen mechanism and using the textural properties of Cu-mordenite (pore size of 2.6 Å, pore volume of 0.173 cm³/g and BET surface area of 355 m²/g). Considering an average solid particle size (0.668 mm) and the adsorption kinetic parameters fitted in the previous section, the Thiele modulus for intraparticle diffusion was estimated as 0.02 and 0.11, respectively, for the adsorption of methane as methoxy (reaction 1) and CO₂-precursor (reaction 2) species. The corresponding intraparticle diffusion effectiveness factors were 1 and 0.99, respectively.

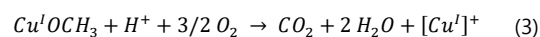
Consequently, it can be considered that mass transfer limitations were negligible.

Reaction at aerobic conditions

Many methane feedstocks can be poor and diluted with air, such as, coal bed and ventilation air methane, fugitive emissions of natural gas systems, or biogas generated in landfills and wastewater treatment plants. In these cases, the separation and concentration of methane before upgrading to methanol is advised [19, 46]. However, this concentration step can be challenging and costly, so direct upgrading at oxidant conditions can be an alternative. The partial oxidation of methane to methanol on Cu-exchanged zeolites at high oxygen concentrations (ca. 10-16 mol% O₂) was experimentally demonstrated using the looping process in the scope of a previous work [39]. In the light of the previous sections, devoted to the modelling of the reaction at anaerobic conditions, in the present section, the models are extended to the case of aerobic conditions.

The productivity of methanol at aerobic conditions is depicted in Figure 4. It can be observed that the

presence of oxygen produced a decreased in the methanol productivity (Figure 4a), which is more evident at high methane partial pressures (e.g. 40 kPa), rather than low partial pressures (e.g. 5 and 10 kPa). Thus, high methane partial pressure, and hence high concentration of adsorbed methoxy species, seems to favour methane overoxidation. The tests done for different oxygen partial pressures revealed no dependence on oxygen concentration (Figure 4b). These findings suggest that the overoxidation may take place by reaction of adsorbed methoxy species and molecular oxygen, as reported in the bibliography [47]:



The experiments were carried out at 473 K, which is not enough high to trigger the Cu⁺/Cu²⁺ redox cycle and re-activate the catalyst. Temperatures of, at least, 573 K are needed [37].

Figure 5 shows the productivity of the CO₂ precursors ($q_{\text{CO}_2\text{-pr}}$) that remained adsorbed on the zeolite at the end of the methane adsorption step. It should be noted that this $q_{\text{CO}_2\text{-pr}}$ was determined by TPO, right after the adsorption step. Hence, it does not account for the CO₂ generated by over-oxidation with

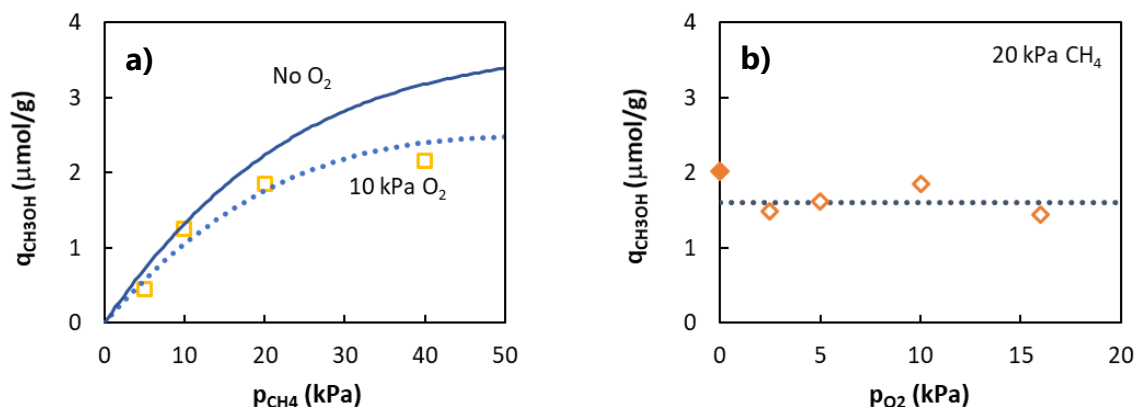


Figure 4: Influence methane (a) and oxygen (b) partial pressures on methanol productivity at aerobic conditions (adsorption time = 20 min).

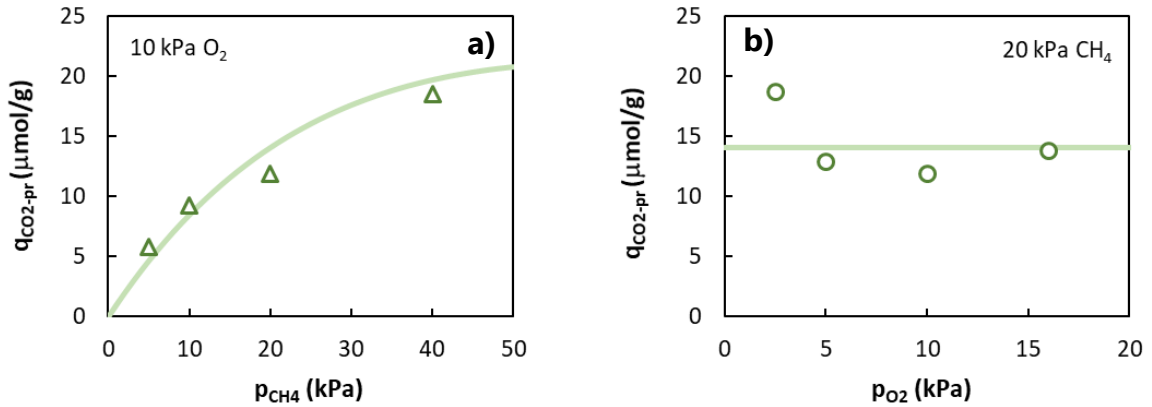


Figure 5: Influence methane (a) and oxygen (b) partial pressures on the chemisorption of CO₂ precursors at aerobic conditions (adsorption time = 20 min). Symbols: experiments. Line: model prediction.

molecular oxygen, and desorbed to the gas phase, during the adsorption step. This CO₂ was experimentally observed by the on-line analysis of the reactor effluent by MS (increase in signal $m/z = 44$ attributed to CO₂).

The presence of molecular oxygen at high concentration during methane chemisorption led to a drastic decrease in the concentration surface CO₂ precursors (Figure 5). At the end of an anaerobic adsorption step, these species remained adsorbed on the copper-zeolite. They were quantified by the TPO carried out after this step. However, at aerobic conditions, the availability of molecular oxygen from

the gas phase was able to trigger the complete oxidation of many adsorbed precursors to CO₂, reducing the amount measured by TPO. The experiments of Figure 5 indicate that the concentration of CO₂ precursors increased, on increasing methane partial pressure, and remained almost unaffected by oxygen partial pressure.

The kinetic model of Table 2 has been completed to account for the over-oxidation to CO₂ of the adsorbed methoxy and CO₂ precursor species, as summarized in Table 3. In agreement with the bibliography [47], these reactions have been considered of first order with respect to the

Table 3: Reaction kinetic models at aerobic conditions and fitted parameters.

Model	Parameters
$\frac{dq_{CH_3OH}}{dt} = k_1 \left(p_{CH_4} q_1 - \frac{q_{CH_3OH}}{K_1} \right) - k_3 q_{CH_3OH}$ $q_{CH_3OH} _{t=0} = 0$	$k_3 = 0.0415 \text{ kPa}^{-1} \text{ h}^{-1}$
$\frac{dq_{CO_2-pr}}{dt} = k_2 \left(p_{CH_4} q_2 - \frac{q_{CO_2-pr}}{K_2} \right) - k_4 q_{CO_2-pr}$ $q_{CO_2-pr} _{t=0} = 0$	$k_4 = 0.085 \text{ kPa}^{-1} \text{ h}^{-1}$

corresponding adsorbed species and order zero with respect to oxygen, as suggested by the experiments of Figures 4 and 5.

The kinetic constants have been determined by least-square fitting using MATLAB `lsqcurvefit` and `ode45` functions. The model predictions were depicted in Figures 4 and 5 to assess the quality of the fitting. Overall, the model predicts the trends suggested by the experimental data.

Application of the process

The studied three-step looping process to convert methane into methanol has shown a low methanol productivity with formation of important amounts of CO₂. For this reason, this process cannot compete with the traditional methanol production process based on methane steam reforming followed by methanol synthesis.

In this work, the looping process has been proposed as an alternative process for the upgrading of methane emissions (with low concentration and possible presence of oxygen), which are not suitable for the methane steam reforming process. The main use of these emissions is typically for thermal purposes and this harnessing can be combined with the production of methanol using the looping process. Thus, the methane emission can be preheated to 200°C, introduced in a bed loaded with Cu-mordenite, where part of methane is chemisorbed, and the effluent can be sent to a lean turbine to generate electricity from the remaining methane. The methanol product would be recovered from the Cu-mordenite with a steam-desorption step.

CONCLUSIONS

The partial oxidation of methane to methanol on Cu-mordenite has been studied experimentally in a fixed bed reactor, operated according to a three-step looping process. The methane adsorption step of the process has been studied at anaerobic and aerobic (with high O₂ concentration) conditions.

The experiments revealed that methane chemisorption is a reversible reaction, leading to the formation of methoxy and CO₂-precursors surface species. Adsorption equilibrium models were proposed and fitted for these reactions, using the experiments with a high adsorption time. Conversely, the tests done at different adsorption time were used to fit a kinetic model of first order with respect to methane and the solid active centre.

The process was also studied in the presence of molecular oxygen at high concentration (2.5-16 mol%). This caused a reduction in methanol productivity, which was particularly noticeable at high methane partial pressures. The presence of molecular oxygen was also responsible of a drastic decrease in the amount of surface CO₂-precursor species, which completed the over-oxidation to CO₂ during the adsorption step. The kinetic models were updated to consider the over-oxidation caused by molecular oxygen.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the METHENERGY+ Project of the Research Fund for Coal and Steel (EU [grant number 754077]) and the Asturian Government (AYUD/2021/50450, Research Group CRC). Mauro Álvarez acknowledges the University of Oviedo for the PhD grant that supports his research.

BIBLIOGRAPHY

- [1] R. Jackson, E. Solomon, J. Canadell, M. Cargnello and C. Field, Methane removal and atmospheric restoration, *Nat. Sustain.*, 2 (2019) 436-438. <https://doi.org/10.1038/s41893-019-0299-x>
- [2] C. Pratt and K. Tate, Mitigating Methane: Emerging Technologies To Combat Climate Change's Second Leading Contributor, *Environ Sci Technol*, 52 (2018) 6084-6097. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04711>
- [3] I. Karakurt, G. Aydin and K. Aydiner, Sources and mitigation of methane emissions by sectors: A critical review, *Renewable Energy*, 39 (2012) 40-48. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.09.006>
- [4] M. Saunois, R. B. Jackson, P. Bousquet, B. Poulter and J. G. Canadell, The growing role of methane in anthropogenic climate change, *Environ. Res. Lett.*, 11 (2016) 1-5. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/11/12/120207>
- [5] P. Tomkins, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, Direct Conversion of Methane to Methanol under Mild Conditions over Cu-Zeolites and beyond, *Acc. Chem. Res.*, 50 (2017) 418-425. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00534>
- [6] A. R. Kulkarni, Z.-J. Zhao, S. Siahrostami, J. K. Nørskov and F. Studt, Cation-exchanged zeolites for the selective oxidation of methane to methanol, *Catal. Sci. Technol.*, 8 (2018) 114-123. <https://doi.org/10.1039/C7CY01229B>
- [7] A. A. Latimer, A. Kakekhani, A. R. Kulkarni and J. K. Nørskov, Direct Methane to Methanol: The Selectivity–Conversion Limit and Design Strategies, *ACS Catal.*, 8 (2018) 6894-6907. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00220>
- [8] S. Su, A. Beath, H. Guo and C. Mallett, An assessment of mine methane mitigation and utilisation technologies, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 31 (2005) 123-170. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2004.11.001>
- [9] L. Høglund-Isaksson, W. Winiwarter, P. Purohit, P. Rafaj, W. Schopp and Z. Klimont, EU low carbon roadmap 2050: Potentials and costs for mitigation of non-CO₂ greenhouse gas emissions, *Energy Strateg. Rev.*, 1 (2012) 97-108. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2012.05.004>
- [10] J. Fernández, P. Marín, F. V. Díez and S. Ordóñez, Combustion of coal mine ventilation air methane in a regenerative combustor with integrated adsorption: Reactor design and optimization, *Appl Therm Eng*, 102 (2016) 167-175. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.03.171>
- [11] P. Marín, F. V. Díez and S. Ordóñez, Reverse flow reactors as sustainable devices for performing exothermic reactions: Applications and engineering aspects, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 135 (2019) 175-189. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.11.019>
- [12] P. Marín, A. Vega, F. V. Díez and S. Ordóñez, Control of regenerative catalytic oxidizers used in coal mine ventilation air methane exploitation, *Process Safety and Environmental Protection*, 134 (2020) 333-342. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.011>
- [13] C. Hammond, S. Conrad and I. Hermans, Oxidative methane upgrading, *ChemSusChem*, 5 (2012) 1668-1686. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200299>
- [14] L. Sun, Y. Wang, N. Guan and L. Li, Methane Activation and Utilization: Current Status and Future Challenges, *Energy Technol Ger*, n/a 1900826. <https://doi.org/10.1002/ente.201900826>
- [15] Z. Zakaria and S. K. Kamarudin, Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 65 (2016) 250-261. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.082>
- [16] P. Khirsariya and R. K. Mewada, Single Step Oxidation of Methane to Methanol–Towards Better Understanding, *Procedia Eng.*, 51 (2013) 409-415. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.01.057>

- [17] B. Han, Y. Yang, Y. Xu, U. J. Etim, K. Qiao, B. Xu and Z. Yan, A review of the direct oxidation of methane to methanol, *Chinese J. Catal.*, 37 (2016) 1206-1215. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61097-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61097-X)
- [18] A. I. Olivos-Suarez, A. Szecsenyi, E. J. M. Hensen, J. Ruiz-Martinez, E. A. Pidko and J. Gascon, Strategies for the Direct Catalytic Valorization of Methane Using Heterogeneous Catalysis: Challenges and Opportunities, *ACS Catal.*, 6 (2016) 2965-2981. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00428>
- [19] U. Chaemwinyoo, P. Marín, C. F. Martín, F. V. Díez and S. Ordóñez, Assessment of an integrated adsorption-regenerative catalytic oxidation process for the harnessing of lean methane emissions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (2022) 107013. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107013>
- [20] R. Palkovits, C. von Malotki, M. Baumgarten, K. Müllen, C. Baltes, M. Antonietti, P. Kuhn, J. Weber, A. Thomas and F. Schüth, Development of Molecular and Solid Catalysts for the Direct Low-Temperature Oxidation of Methane to Methanol, *ChemSusChem*, 3 (2010) 277-282. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900123>
- [21] M. H. Mahyuddin, Y. Shiota and K. Yoshizawa, Methane selective oxidation to methanol by metal-exchanged zeolites: a review of active sites and their reactivity, *Catalysis Science & Technology*, 9 (2019) 1744-1768. <https://doi.org/10.1039/C8CY02414F>
- [22] Y. F. Liu and L. Du, Theoretical Study of the Oxidation of Methane to Methanol by the $[\text{CuII}(\mu\text{-O})_2\text{CuIII}(7\text{-N-Etpz})]^{1+}$ Complex, *Inorganic Chemistry*, 57 (2018) 3261-3271. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00054>
- [23] J. N. Jocz, A. J. Medford and C. Sievers, Thermodynamic Limitations of the Catalyst Design Space for Methanol Production from Methane, *ChemCatChem*, 11 (2019) 593-600. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801438>
- [24] S. Al-Shihri, C. J. Richard, H. Al-Megren and D. Chadwick, Insights into the direct selective oxidation of methane to methanol over ZSM-5 zeolites in aqueous hydrogen peroxide, *Catal. Today*, (2018) In press. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.031>
- [25] L. Burnett, M. Rysakova, K. Wang, J. González-Carballo, R. P. Tooze and F. R. García-García, Isothermal cyclic conversion of methane to methanol using copper-exchanged ZSM-5 zeolite materials under mild conditions, *Applied Catalysis A: General*, 587 (2019) 117272. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117272>
- [26] S. Grundner, M. A. C. Markovits, G. Li, M. Tromp, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, A. Jentys, M. Sanchez-Sanchez and J. A. Lercher, Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol, *Nat. Commun.*, 6 (2015) 7546. <https://doi.org/10.1038/ncomms8546>
- [27] D. K. Pappas, A. Martini, M. Dyballa, K. Kvande, S. Teketel, K. A. Lomachenko, R. Baran, P. Glatzel, B. Arstad, G. Berlier, C. Lamberti, S. Bordiga, U. Olsbye, S. Svelle, P. Beato and E. Borfecchia, The Nuclearity of the Active Site for Methane to Methanol Conversion in Cu-Mordenite: A Quantitative Assessment, *J Am Chem Soc*, 140 (2018) 15270-15278. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b08071>
- [28] M. H. Mahyuddin, T. Tanaka, A. Staykov, Y. Shiota and K. Yoshizawa, Dioxygen Activation on Cu-MOR Zeolite: Theoretical Insights into the Formation of Cu_2O and Cu_3O_3 Active Species, *Inorg Chem*, 57 (2018) 10146-10152. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01329>
- [29] Y. R. Jeong, H. Jung, J. Kang, J. W. Han and E. D. Park, Continuous Synthesis of Methanol from Methane and Steam over Copper-Mordenite, *ACS Catalysis*, 11 (2021) 1065-1070. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04592>
- [30] A. J. Knorpp, M. A. Newton, A. B. Pinar and J. A. van Bokhoven, Conversion of Methane to Methanol on Copper Mordenite: Redox Mechanism of Isothermal and High-Temperature-Activation Procedures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57 (2018) 12036-12039. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01183>
- [31] M. H. Mahyuddin, T. Tanaka, Y. Shiota, A. Staykov and K. Yoshizawa, Methane Partial Oxidation over $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ and $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ Active Species in Large-Pore Zeolites, *ACS Catal.*, 8 (2018) 1500-1509. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03389>

- [32] J. Zheng, I. Lee, E. Khramenkova, M. Wang, B. Peng, O. Y. Gutiérrez, J. L. Fulton, D. M. Camaioni, R. Khare, A. Jentys, G. L. Haller, E. A. Pidko, M. Sanchez-Sanchez and J. A. Lercher, Importance of Methane Chemical Potential for Its Conversion to Methanol on Cu-Exchanged Mordenite, *Chem-Eur J*, 26 (2020) 7563-7567.
<https://doi.org/10.1002/chem.202000772>
- [33] T. Sheppard, H. Daly, A. Goguet and J. Thompson, Improved Efficiency for Partial Oxidation of Methane by Controlled Copper Deposition on Surface-Modified ZSM-5, *ChemCatChem*, 8 (2015) 562-570.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201500980>
- [34] V. L. Sushkevich, R. Verel and J. A. van Bokhoven, Pathways of Methane Transformation over Copper-Exchanged Mordenite as Revealed by In Situ NMR and IR Spectroscopy, *Angewandte Chemie*, 132 (2020) 920-928.
<https://doi.org/10.1002/ange.201912668>
- [35] T. Sheppard, C. D. Hamill, A. Goguet, D. W. Rooney and J. M. Thompson, A low temperature, isothermal gas-phase system for conversion of methane to methanol over Cu-ZSM-5, *ChemComm*, 50 (2014) 11053-11055.
<https://doi.org/10.1039/C4CC02832E>
- [36] A. J. Knorpp, M. A. Newton, A. B. Pinar and J. A. van Bokhoven, Conversion of Methane to Methanol on Copper Mordenite: Redox Mechanism of Isothermal and High-Temperature-Activation Procedures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57 (2018) 12036-12039.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01183>
- [37] L. Sun, Y. Wang, C. Wang, Z. Xie, N. Guan and L. Li, Water-involved methane-selective catalytic oxidation by dioxygen over copper zeolites, *Chem*, 7 (2021) 1557-1568.
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.02.026>
- [38] M. Álvarez, P. Marín and S. Ordóñez, Direct oxidation of methane to methanol over Cu-zeolites at mild conditions, *Molecular Catalysis*, 487 (2020) 110886. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110886>
- [39] M. Álvarez, P. Marín and S. Ordóñez, Harnessing of Diluted Methane Emissions by Direct Partial Oxidation of Methane to Methanol over Cu/Mordenite, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60 (2021) 9409-9417.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01069>
- [40] S. Grundner, W. Luo, M. Sanchez-Sanchez and J. A. Lercher, Synthesis of single-site copper catalysts for methane partial oxidation, *ChemComm*, 52 (2016) 2553-2556. <https://doi.org/10.1039/C5CC08371K>
- [41] E. M. Alayon, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, Catalytic conversion of methane to methanol over Cu-mordenite, *ChemComm*, 48 (2012) 404-406.
<http://dx.doi.org/10.1039/C1CC15840F>
- [42] G. Brezicki, J. Zheng, C. Paolucci, R. Schlögl and R. J. Davis, Effect of the Co-cation on Cu Speciation in Cu-Exchanged Mordenite and ZSM-5 Catalysts for the Oxidation of Methane to Methanol, *ACS Catalysis*, 11 (2021) 4973-4987.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00543>
- [43] V. L. Sushkevich and J. A. van Bokhoven, Effect of Brønsted acid sites on the direct conversion of methane into methanol over copper-exchanged mordenite, *Catalysis Science & Technology*, 8 (2018) 4141-4150. <https://doi.org/10.1039/C8CY01055B>
- [44] R. Seabra, A. M. Ribeiro, K. Gleichmann, A. F. P. Ferreira and A. E. Rodrigues, Adsorption equilibrium and kinetics of carbon dioxide, methane and nitrogen on binderless zeolite 4A adsorbents, *Microporous and Mesoporous Materials*, 277 (2019) 105-114.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.024>
- [45] E. Vilarrasa-García, J. A. Cecilia, D. C. S. Azevedo, C. L. Cavalcante and E. Rodríguez-Castellón, Evaluation of porous clay heterostructures modified with amine species as adsorbent for the CO₂ capture, *Microporous and Mesoporous Materials*, 249 (2017) 25-33.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.049>
- [46] P. Marín, Z. Yang, Y. Xia and S. Ordóñez, Concentration of unconventional methane resources using microporous membranes: Process assessment and scale-up, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 81 (2020) 103420.
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103420>

[47] K. T. Dinh, M. M. Sullivan, K. Narsimhan, P. Serna, R. J. Meyer, M. Dincă and Y. Román-Leshkov, Continuous Partial Oxidation of Methane to Methanol Catalyzed by Diffusion-Paired Copper Dimers in Copper-Exchanged Zeolites, *J. Am. Chem. Soc.*, 141 (2019) 11641-11650.

<https://doi.org/10.1021/jacs.9b04906>

4.2 Carbonilación de metanol a dimetil carbonato

El segundo bloque de esta Tesis Doctoral es el estudio de la reacción de carbonilación oxidativa de metanol a dimetil carbonato (DMC). Hoy en día, esta reacción se lleva a cabo a escala industrial en fase líquida. Sin embargo, los numerosos inconvenientes de dicho proceso hacen que el desarrollo de un proceso catalítico en fase gas sea de gran interés para la industria. La materia prima de este proceso es el metanol, obtenido a partir de gas de síntesis procedente del reformado húmedo de gas natural o, alternativamente, empleando fuentes de carbono no convencionales más sostenible, usando procesos tales como el reformado seco de biogás o la gasificación de biomasa. Estas corrientes de gas de síntesis de reformado o gasificación, son estequiométricamente ricas en CO, lo que también hace atractivo usar este excedente de CO como reactivo para la síntesis del DMC a través de la reacción de carbonilación oxidativa.

El catalizador utilizado para la reacción de oxicarbonilación ha sido una zeolita tipo Y intercambiada con cobre, ya que esta morfología es la que presenta los resultados más prometedores. Se ha utilizado un reactor continuo de lecho fijo para llevar a cabo todas las reacciones, equipado con análisis on-line (cromatógrafo de gases).

En la primera parte de este bloque, se ha utilizado un catalizador preparado mediante intercambio iónico a alta temperatura en fase sólido-gas, empleando cloruro de cobre (I) como fuente de cobre y la zeolita tipo Y en forma amónica como soporte. El esquema de esta reacción es

complejo, con presencia de múltiples reacciones en serie y paralelo. Por tanto, uno de los primeros objetivos planteados fue la determinación de la temperatura óptima de reacción para maximizar el rendimiento a DMC. Los resultados obtenidos se discuten, junto con las principales conclusiones, en la primera publicación de este bloque: "*Dimethyl carbonate production by the gas-phase oxidative carbonylation of methanol catalysed by Cu-Y zeolite*". Los resultados reflejan que el máximo rendimiento a DMC del 1.2% se obtiene a una temperatura de 120°C, con una selectividad 60%. El 40% restante corresponde a dimetoximetano (DMM), formado por la reacción en paralelo de oxidación parcial del metanol a formaldehído, seguido de su posterior deshidratación a DMM. A temperaturas superiores, el rendimiento a dimetil éter (DME) aumenta hasta el 6.1% a 200°C.

Con el fin de desarrollar un modelo cinético para esta reacción se ha evaluado el efecto de la concentración de los diferentes reactivos de la alimentación a esta temperatura óptima, variando la concentración de los tres reactivos: metanol, oxígeno y CO. Se ha observado como la velocidad de reacción del DMC es muy dependiente de la concentración de estos compuestos, siendo el CO el que más influye de todos ellos. Con respecto al DMM se ha observado un comportamiento similar, salvo para el oxígeno, que no interviene en su reacción de formación. Se ha propuesto un mecanismo de reacción basado en las etapas de oxidación de metanol, carbonilación del intermedio de reacción y oxidación del intermedio de reacción como etapas controlantes de la velocidad de generación de DMC y DMM, respectivamente. El modelo cinético correspondiente se ha ajustado satisfactoriamente a los datos experimentales del ensayo cinético empleando el programa Matlab.

Con el objetivo de tratar de mejorar el rendimiento del proceso modelizado se ha planteado la optimización del proceso de preparación del catalizador. Para ello, se han utilizado distintas técnicas para el intercambio iónico, precursores de cobre y forma de la zeolita. Este estudio se ha realizado en colaboración con el Instituto IMDEA Energía de Madrid, dirigido por el catedrático David P. Serrano, durante la realización de una estancia en el grupo de Procesos Termoquímicos, bajo la supervisión de la investigadora Jennifer Cueto. Los resultados de dicho trabajo aparecen reflejados en la publicación: "*Influence of the synthesis method of Cu-Y catalysts for the gas phase oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate*".

En este estudio se han comparado dos métodos de intercambio para preparar el catalizador: el intercambio iónico en fase sólido-gas, que utiliza precursores de cobre que se volatilizan a alta temperatura, y el intercambio iónico en fase líquida, empleando precursores de cobre solubles en etanol. Como soporte se ha utilizado la zeolita Y en forma amónica y forma sódica. Un total de cinco precursores de cobre han sido utilizados, aunque algunos no han podido ser utilizados en ambos métodos por sus características físicas: insolubilidad y elevada temperatura de fusión. Los resultados

obtenidos en este estudio sugieren que el cloro cumple un papel fundamental a la hora de formarse los centros activos, ya que los únicos materiales preparados que presentan actividad para la reacción deseada a DMC son aquellos que utilizan precursores de cloruros de cobre. Además, la acidez propia del soporte es la responsable tanto de la descomposición del DMC a DME como de la formación de este último por deshidratación del metanol, observándose rendimientos de estas reacciones mucho menores cuando se utiliza la zeolita en forma sódica, con un menor carácter ácido.

Todos los resultados que se han obtenido en esta etapa se presentan en las dos publicaciones que se disponen a continuación, ordenadas de la siguiente forma:

Título: Dimethyl carbonate production by the gas-phase oxidative carbonylation of methanol catalysed by Cu-Y zeolite.

Autores: Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordoñez.

Revista: En preparación.

Título: Influence of the synthesis method of Cu-Y catalysts for the gas phase oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate.

Autores: Mauro Álvarez, Pablo Marín, Jennifer Cueto, David P. Serrano, Salvador Ordoñez.

Revista: En preparación.

Dimethyl carbonate production by the gas-phase oxidative carbonylation of methanol catalysed by Cu-Y zeolite

Mauro Álvarez, Pablo Marín, Salvador Ordóñez*

Catalysis, Reactors and Control Research Group (CRC), Dep. of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Julián Clavería 8, 33006 Oviedo, SPAIN.

Phone: 34-985 103437. E-mail: sordonez@uniovi.es

Abstract: Dimethyl carbonate (DMC) synthesis via gas phase oxidative carbonylation of methanol over Cu-Y zeolite has been studied in a continuous fixed-bed reactor. The catalyst was prepared by solid-state ion exchange with copper (I) chloride and characterized by XRD, ICP-MS and nitrogen physisorption. Temperature (100-200°C) plays a critical role in product distribution, DMC being the main product at 120°C. The reaction kinetics was studied for different feed concentrations of the reactants (CH₃OH/CO/O₂). A reaction mechanism was proposed for the reaction, and the derived kinetic model fitted to the experimental data.

Keywords: Dimethyl carbonate, carbonylation, copper zeolite, methanol.

INTRODUCTION

One of the most important objectives of the chemical industry is to minimize the use of toxic substances in their processes. In the last decades, dimethyl carbonate (DMC), an environmentally friendly chemical, is attracting much attention due to its industrial versatility. DMC applications range from fuel additive and polymer manufacture reactant to the production of lithium-ion batteries and medical devices [1-4]. As an environmentally benign methylating agent, DMC can replace other toxic compounds, such as, dimethyl sulfate or methyl halides. DMC can also be used in carbonylation reactions to synthesize polycarbonates, replacing highly toxic phosgene [5-9].

The high oxygen content of DMC and its good blending octane also makes it an excellent fuel additive, reducing the emissions of internal combustion engines [10-12]. These excellent

properties and non-toxicity make DMC a great alternative to other additives, e.g., alkylcarbonates and even methyl tert-butyl ether (MTBE). Compared to other oxygenated additives, DMC presents a better efficiency in reducing the emissions of NO_x, CO, and soot with the only minor disadvantage of a lower heating value [13-16].

There are several DMC production processes. The traditional process based on the use of phosgene has been abandoned in favor of more environmentally friendly alternatives [17-19]. A synthesis route to produce DMC directly from CO₂ and CH₃OH is highly desirable to use CO₂ as raw material, reducing its contribution to greenhouse effect. However, this reaction is limited by the equilibrium, leading to an extremely low yield [17].

One of the processes that has achieved a successful industrialization is the oxidative carbonylation of

CH₃OH. In the 80s, Enichem commercialized a process in which the reaction between liquid CH₃OH and gas CO and O₂ is catalyzed by cuprous chloride suspended in a slurry reactor. Simultaneously, UBE developed another DMC synthesis route based on a two-step mechanism. Methanol is first transformed into methylnitrite, which afterwards reacts with CO over a palladium copper chloride catalyst to produce DMC [8, 20]. However, these two processes suffer from many drawbacks: high catalyst deactivation, small per-pass conversion, equipment corrosion and complex product separation. For this reason, different alternatives to produce DMC are being investigated [1, 2].

From the point of view of thermodynamics, the oxidative carbonylation is the most favorable reaction for DMC production. There is a lot of interest in developing an oxidative carbonylation process operating in the gas phase with solid catalysts [21]. While DMC is the main product of this reaction, dimethoxymethane (DMM), dimethyl ether (DME) and methyl formate (MF) can also be formed as by-products, due to the dehydration of methanol [22]. Some authors have successfully studied supported copper chlorides on activated carbons and silica supports [23, 24]. Though the good results on methanol selectivity towards DMC and the lack of DME as byproduct, these active carbon-based catalysts present several issues: a low CO selectivity due to the formation of CO₂ by CO oxidation, and the formation of undesired byproducts (chloromethane) and corrosion [25, 26].

Due to these problems, copper-exchanged zeolites are being studied as a more suitable catalyst [22]. Several types of zeolites have been tested by different authors such as X [27, 28], Y [21, 29, 30], MOR [31] or ZSM-5 [22, 28]. Though some of the studies have several decades, the characteristics of

the active centers formed in the zeolite structure is still under discussion besides the reaction mechanism and the intermediate species involved. Detailed mechanisms and parameter fitting of some of these zeolites have been presented for X and ZSM-5 based catalysts [28]. However, Y zeolite is the one with the best results in terms of activity, selectivity and stability [27]. Y zeolite has also shown weaker adsorption of CO on the copper active centers, which, otherwise, may lead to lower activity [31].

The present work has the aim of assessing the performance and stability of a Cu-Y zeolite prepared via solid-state ion exchange. Firstly, the optimal operating conditions for the reaction has been determined. Then, a reaction mechanism and corresponding kinetic model have been proposed and fitted to the experimental results. This model constitutes a valuable tool to accomplish the scale-up of the reactor and the oxidative carbonylation process.

MATERIALS AND METHODS

Chemical reagents

Solid and liquid reagents used in this study are: copper (I) chloride (97%, Alfa Aesar), methyl formate (Sigma Aldrich, reagent grade 97%), dimethoxymethane (Sigma Aldrich, reagent plus >99%), dimethyl carbonate (Sigma Aldrich, anhydrous >99%) and methanol (VWR, AnalaR NORMAPUR >99.8%). All the gases used as reactants and for the analysis by gas chromatography were provided by Air Liquide: N₂ (Alphagaz 1), O₂ (Alphagaz 1), He (Alphagaz 1), air (Alphagaz 1), CO (> 99%) and dimethyl ether (> 99.9%). The catalyst support was the ammonium Y zeolite with a Si/Al ratio of 6, supplied by Zeolyst International.

Catalyst preparation

The catalyst has been prepared according to a solid-state ion exchange (SSIE) procedure. First, the zeolite powder and copper (I) chloride solids were mixed in a mass ratio of 4:1. Then, the mixture was loaded into a stainless-steel tube and heated in He stream to 650°C for 20 h to promote the volatilization of the copper salt and ion exchange to the zeolite [27, 29, 31]. Finally, the catalyst was pelletized and sieved to a particle size in the range 0.355-0.100 mm.

Catalyst characterization

The copper content of the Cu-exchanged zeolite was determined by dissolving the samples in aqua regia and the analysis of the solution using an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS).

The catalyst morphological properties were obtained using different techniques. Surface area and internal porosity were measured on a Micromeritics ASAP 2020 Plus Diffractograms of the catalysts were obtained via X-ray powder diffraction (XRD) on a Bruker D8 Discover diffractometer with a radiation scanning 2θ range between 5 and 90° where the crystalline phases of the materials can be observed.

Experimental device

The oxidative carbonylation reaction tests were carried out in a stainless-steel fixed-bed tubular continuous reactor. The reactor (6.8 mm of internal diameter) was loaded with 2 g of catalyst (catalytic bed length of 72 mm) and upstream the catalytic bed the reactor tube was filled with glass spheres (1 mm). Ideal plug flow regime in the catalytic bed was ensured using a ratio of reactor diameter to particle size higher than 10 (11) and a ratio of reactor length to particle size higher than 50 (108) [32]. Temperature

inside the reactor was measured using a thermocouple placed close to the catalytic bed. Isothermal conditions were possible using an electrical oven actuated by a feedback controller.

Gas flowrates were set using mass flow controllers provided by Bronkhorst, while the liquids were introduced using a syringe pump. The WHSV was typically 4.65 Nm³/h kg_{cat}. All experiments were performed at atmospheric pressure. Most of the tubing of the equipment was covered by heating tape, set to 393K to prevent condensation of any compounds.

The effluent of the reactor was analysed on-line using a gas chromatograph (Agilent HP 6890N), equipped with a thermal conductivity detector (TCD) and a flame ionization detector (FID) placed in series. Reactants and products were separated using two columns: a HP Plot Q and a HP MoleSieve 5A (to separate CO, O₂ and N₂). The latter column was laid out on-line or off-line using a multi-port valve.

Reaction tests

The reaction tests were carried out in the continuous fixed-bed reactor by feeding a mixture of the reactants, MeOH, CO and O₂, and N₂ acting as balance gas. The stability tests were conducted for 100 h at 393 K, using a fresh load of catalyst.

The kinetics of the reaction was studied at 393 K and 4.65 Nm³/h kg_{cat} of WHSV. Reactants concentrations were changed and the corresponding reaction rates of product formation determined using the outlet steady state concentrations. The operating conditions were selected to keep limiting reactant conversion below 10%, in order to assume differential reactor behaviour of the fixed-bed, i.e., reaction rate is the same for all the catalyst particles.

According to this, the following expression were used to estimate the reaction rates:

$$r_i = \frac{dF_i}{dW} \approx \frac{F_i - F_{i0}}{W} = \text{WHSV} (y_i - y_{i0}) \quad (1)$$

Where r_i is the reaction rate of compound i , F_i is the molar flow rate, y_i is the molar fraction, W is the mass of catalyst and $\text{WHSV} = F_0/W$ is the space velocity.

RESULTS AND DISCUSSION

Catalyst characterization

The solid-state ion exchange procedure used for the preparation of the catalyst lead to zeolites with a copper content of 5.7 wt%. This value is slightly lower than the one reported by other authors for this method [29]. Fresh and aged catalyst samples showed the same copper content.

The data obtained with the nitrogen physisorption isotherms is shown in Table 1. The exchanged zeolite exhibits a lower BET surface area than the fresh zeolite, which may be caused by the blockage or collapse of some micropores during the copper exchange, as suggested by the observed decreases of microporous volumes. Mesoporous volume remains practically constant, which means that this type of channels is quite stable. The results obtained for the used (100 h) catalyst are very close to that of the fresh catalyst, except for a slight decrease in the microporous volume. This confirms that the zeolite presents a good structural stability at reaction conditions.

Fig. 1 presents the XRD patterns of the fresh $\text{NH}_4\text{-Y}$ zeolite and the exchanged zeolite. The most relevant Y zeolite peaks are located at Bragg's angle of about 6, 10, 12, 16, 19, 20 and 24, being the first one the peak with the highest intensity. No new peaks are

detected after SSIE but the intensity of the characteristic peak of zeolite Y (6.13°) decreased for the exchanged zeolite, showing a crystallinity decrease of 26%.

Table 1: Nitrogen physisorption results of fresh, exchanged and used zeolite

Sample	BET surface (m ² /g)	Mesoporous vol. (cm ³ /g)	Microporous vol. (cm ³ /g)
$\text{NH}_4\text{-Y}$	693	0.155	0.262
CuCl-Y	575	0.149	0.219
Used CuCl-Y	563	0.151	0.200

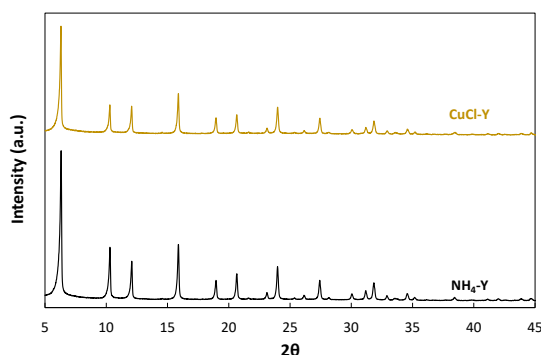


Figure 1: Comparison between XRD patterns of commercial and exchanged Y zeolite

Determination of the reaction scheme

The analysis of the reactor effluent revealed the presence of three oxygenated products: dimethyl carbonate (DMC), dimethoxymethane (DMM) and dimethyl ether (DME). Figure 2 depicts the selectivity of these products as a function of reaction temperature (373–473 K). The test was carried out at 100 kPa, a space velocity WHSV of 4.65 $\text{Nm}^3/\text{h kg}_{\text{cat}}$.

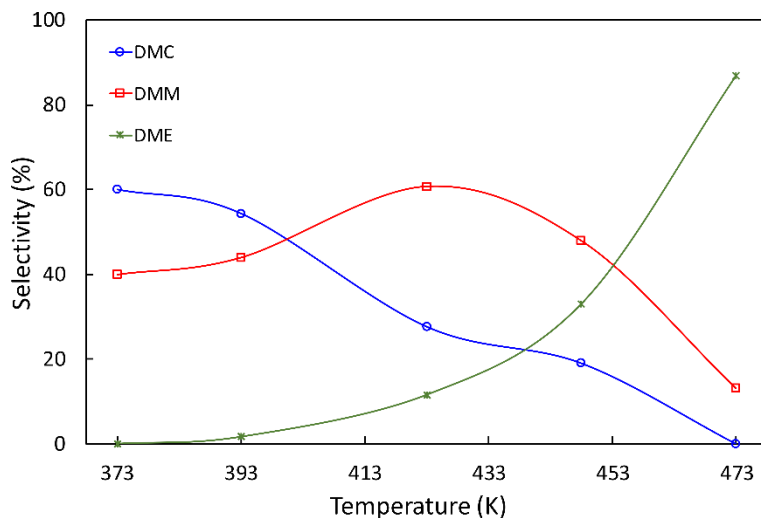
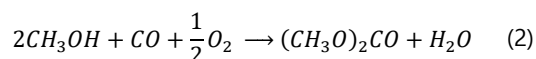


Figure 2: Effect of reaction temperature in conversion and selectivity. Reaction conditions: 100 kPa, WHSV = 4.65 Nm³/h kg_{cat} and mole percentage: 16% MeOH, 42% CO and 8% O₂

and a feed concentration (in mole %) of 16% MeOH, 42% CO and 8% O₂.

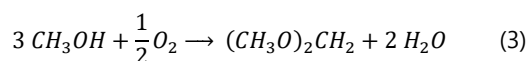
At low temperature, the selectivity of DMC is high (60% at 373 K) and decreases to zero at 473 K. DMM selectivity increases from the initial 40% to a maximum of 61% at 423 K; however, at higher temperature, it rapidly decreases when DME formation rate starts gaining importance. The selectivity to DME increases sharply with temperature with a value of 87% at 473 K. The behavior of DMC selectivity is the opposite than that of DME, decreasing on increasing temperature until no DMC is detected on the reactor effluent.

The formation of DMC involves the reaction of methanol with CO and O₂, according to:



Dimethoxymethane (DMM) is formed via oxidative dehydration of methanol, eq. (2). This reaction occurs by the oxidation of methanol to formaldehyde, also catalyzed by the copper oxides [33], followed by dehydration of formaldehyde to DMM.

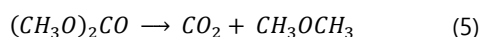
Formaldehyde was not detected in the reaction products, which may suggest fast reaction and, hence, low concentration.



Dimethyl ether (DME) is formed by dehydration of methanol, catalysed by the acid sites of the zeolite:



The decomposition of DMC has also been studied at different temperatures by feeding a mixture (in mole %) of 6% DMC, 50% CO and 10% O₂. WHSV was the same as in the previous experiments (4.65 Nm³/h kg_{cat}). At low temperature (393 K), a conversion of DMC of 16% was observed, the main products being DME and CO₂. This suggests the decomposition of DMC occurs according to the following reaction:



At higher temperature, DMC conversion increases, being 45% at 323 K and complete conversion at

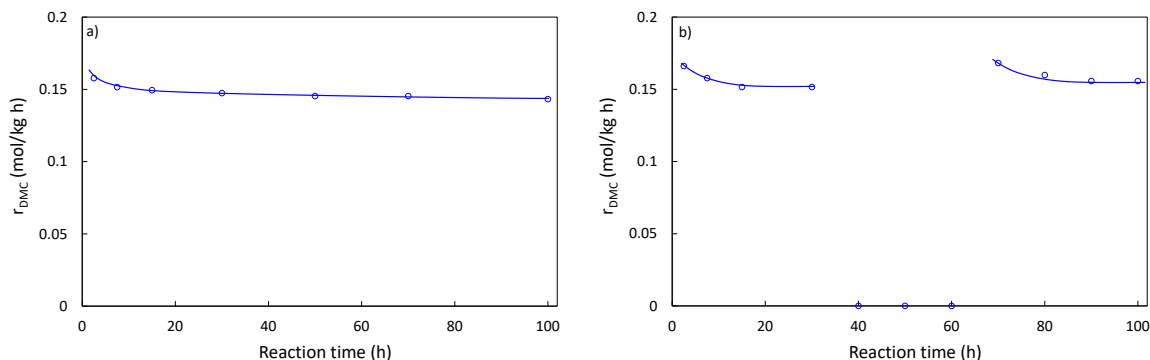


Figure 3: a) Stability test (dry conditions). b) Influence of water (4% mol). Reaction conditions: 100 kPa, 393 K, WHSV = $4.65 \text{ Nm}^3/\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{cat}}$, and mole percentage: 16% MeOH, 42% CO and 8% O_2 .

473 K. This decomposition reaction explains the behavior observed in Figure 2, where a decrease on DMC selectivity was observed on increasing temperature, until no DMC is obtained at 473 K. According to the experimental results, it is considered that the optimal temperature to maximize the formation of DMC is 393 K. At this temperature, the formation of undesired DME is still negligible, being DMC and DMM the only reaction products. Hence, the following reaction experiments aimed at determining the reaction kinetics will be carried out at 393 K.

It should note that DMM product can also be an interesting by-product of the process. This chemical has several applications, such as, solvent, feedstock in many industries or additive. The separation of the reaction products by distillation would be easy, given that the differences in boiling points of more than 20 K.

Catalyst stability

The stability of the catalyst upon time was studied at 393 K. A fresh load of catalyst was introduced in the reactor and the reaction conditions were maintained constant for 100 h. As observed in Fig. 3a, during

1-2 h of reaction, no DMC was observed, which could be attributed to the adsorption dynamics on the catalyst of some reactant or intermediate. Once steady concentrations were reached, reaction rate formation of DMC decreased a bit in the first 5-10 h and, then, it remained practically constant for the rest of the test. These results indicate that the catalyst did not suffer from deactivation and stable reaction conditions are reached after a short initial stabilization period.

Water is generated as product in some reactions of the reaction scheme. It is well known that water adsorbs strongly on zeolites and this might have some influence on DMC reaction rate. In order to elucidate the role of water, additional water was introduced with the methanol feed using the syringe pump. As shown in Figure 3b, the presence of 4 mole % of water in the feed had a negative influence on reaction rate, which fell to zero between $t = 40$ h and $t = 60$ h. This behaviour is explained by the adsorption of water on the zeolite, blocking the sites required for the formation of DMC (and also DMM and DME).

At $t = 50$ h, water was removed from the feed, but DMC formation was not recovered. For this reason, the temperature was raised to 593 K for a few hours

in the presence of a N_2 stream to facilitate water desorption. After this treatment, temperature was set to 393 K and the reaction feed was introduced ($t > 60$ h). As shown in Figure 3b, the formation rate of DMC was recovered to a similar value of that obtained before the introduction of water. The catalyst behaved exactly like a fresh load: no formation of DMC in the first 1-2 h and then slow decrease in reaction rate during ca. 10 h.

These tests showed that the loss of activity caused by water is reversible and can be recovered by heating. This is in agreement with a deactivation mechanism caused by water adsorption and pore blockage. At the reaction temperature (393 K), the water generated as product can also affect the catalyst.

However, it desorbs, reaching equilibrium after a few hours of reaction, which is observed as the constant formation rate of DMC obtained after ca. 10 h.

Influence of concentration on reaction rate

In this section, the dependence of the reaction rates of DMC and DMM on the partial pressure of the three reactants (methanol, O_2 and CO) has been studied. All the tests were performed at 100 kPa total pressure and 393 K with $4.65 \text{ Nm}^3/\text{h kg}_{\text{cat}}$ of WHSV (total flow rate of $155 \text{ NmL}/\text{min}$). The molar percentage of the different reactants has been varied in the following ranges: 6-16% for O_2 , 7-27% for methanol and 18-80% for CO (the flow rate of N_2 was adjusted to

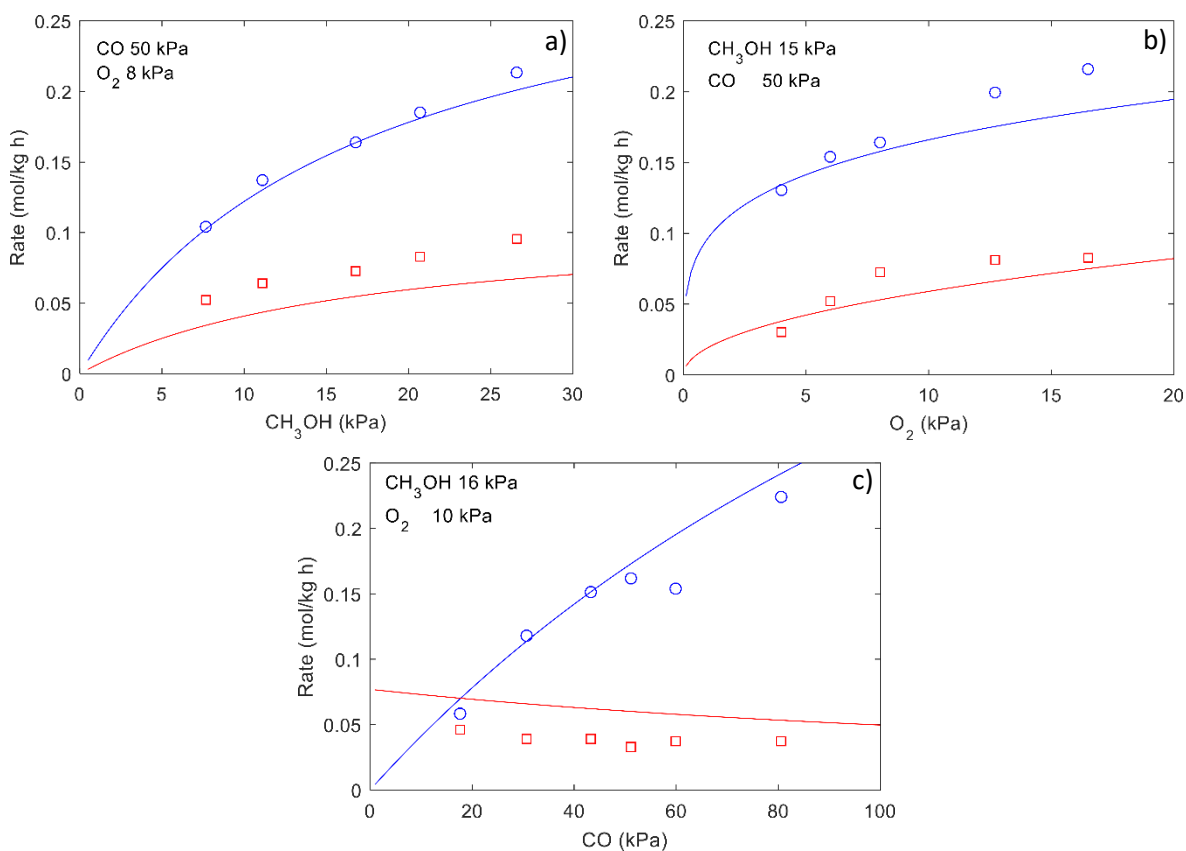


Figure 4: Effect of reactants concentration on the reaction rates of DMC (blue) and DMM (red) formation at 393 K. Symbols: experiments. Lines: kinetic model predictions. a) Different MeOH concentrations b) Different O_2 concentrations c) Different CO concentrations

maintain the same total flow rate). Figure 4 (symbols) depicts the results of the experiments. The reaction rates have been calculated from the concentrations of the reactor effluent, using eq. (1).

In Figure 4a its observed how DMC and DMM reaction rates increase at higher methanol partial pressures, with DMC reaction rate having a higher dependence on the concentration of this reactant. A similar behavior is observed in Figure 4b when the partial pressure of oxygen was modified. This experimental information led to a methanol and oxygen apparent reaction order close to 0.5 both for DMC and DMM (Table 2).

Table 2: Apparent reaction orders for DMC and DMM production over CuCl-Y zeolite.

Reactant	Reaction Orders	
	DMC	DMM
Methanol	0.6	0.5
Carbon monoxide	1	-0.2
Oxygen	0.4	0.6

Figure 4c shows the effect of CO partial pressure on reaction performance. In this case DMC reaction rate is highly dependent on carbon monoxide concentration, suggesting that the formation of the carbomethoxide intermediate is probably one of the rate-limiting steps of the reaction mechanism with an apparent reaction order of 1. For DMM formation no effect was observed, obtaining a similar reaction rate for all the concentrations tested. As DMM formation does not require CO in any of its steps, this result is expected, but also suggest that CO does not have any inhibitory effect on this mechanism. All the apparent reaction orders that have been estimated are shown in Table 2. This can be a good initial step

for the formulation of a reaction mechanism and develop a kinetic model.

Finally, it has been checked that the measured reaction rates are not affected by diffusional effects. The Wagner module can be used to assess the absence of intraparticle diffusion resistances [34, 35]:

$$M_W = \frac{L^2}{D_{Ae}} \left(\frac{-r_A}{C_A} \right)_{obs} < 0.15 \quad (6)$$

Where $L = 3.8 \cdot 10^{-5}$ m is the characteristic catalyst dimension ($d_p/6$ for a spherical particles), C_A and $-r_A$ are, respectively, the molar concentration and reaction rate of the limiting reactant (methanol).

The effective diffusion coefficient for methanol, $D_{Ae} = D_{K,A}(\epsilon_{int}/\tau_p) = 5.9 \cdot 10^{-8}$ m²/s, has been estimated assuming Knudsen diffusion is the prevailing diffusion mechanism, which is reasonable given the size range of the catalyst pores (0.8 nm) [36]. The internal porosity, $\epsilon_{int} = 0.66$, and tortuosity, $\tau_p = 1.5$, were estimated from the textural properties of the catalyst (N₂ adsorption test).

The Wagner module for the highest value of methanol reaction rate (0.29 mol/kg_{cat} h) is $M_W = 8 \cdot 10^{-4}$, which is lower than 0.15. Hence, the pore diffusion resistance can be neglected.

The Carberry number is used to estimate extraparticle mass transfer, which can be neglected when $Ca < 0.05$:

$$Ca = \frac{1}{a'k_f} \left(\frac{-r_A}{C_A} \right)_{obs} < 0.05 \quad (7)$$

In this expression a' is the specific external surface of the catalyst particle, which in this case for spherical particles can be assumed that $a' = 6/d_p$. On the other hand, k_f is the mass transfer coefficient [35].

The mass transfer coefficient can be calculated using the following expression:

$$k_f = Sh \frac{D}{d_p} \quad (8)$$

To estimate the mass transfer coefficient, the diffusion coefficient of the reactant in the gas phase (D) and the Sherwood number (Sh) need to be calculated first. According to Froessling equation (eq. 9), which is a specific correlation of the Sherwood number for diffusion on spherical particles, a value of 2 for Sh can be assumed if the second part of the equation is negligible:

$$Sh = 2 + 1.8Re^{1/2}Sc^{1/3} \quad (9)$$

To estimate the diffusion coefficient, the Fuller-Schetter-Grudging correlation (eq. 10) can be used. In this correlation M_i corresponds to the molar mass of each compound and V_i to the diffusion volume [37]. Due to the similarity between CO and N₂ (they have the same molar mass and similar diffusion volumes) and the low percentage of oxygen it can be assumed that compound B is only N₂ while A is methanol.

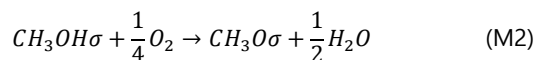
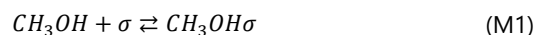
$$D = \frac{0.001T^{1.75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \quad (10)$$

This correlation leads to a diffusion coefficient of $7.1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, with whom the mass transfer coefficient (k_f) and subsequently the Sherwood number can be calculated, obtaining a final value of $Sh = 1.4 \cdot 10^{-5}$. This value is considerably lower than 0.05, so the extraparticle mass transfer resistance can also be neglected and the reaction rate data can be considered intrinsic.

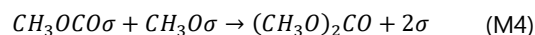
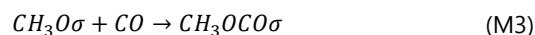
Influence of concentration on reaction rate

A detailed mechanism for the oxidative carbonylation reaction of methanol over CuCl-Y (SSIE) catalyst was presented based on the observed experimental results and, on the information published by other authors [27, 28]. The mechanism consists on several steps, where σ represents a copper-based active site on the zeolite:

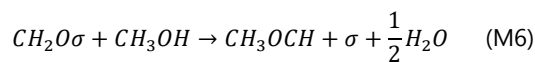
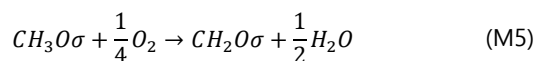
Adsorption and oxidation of methanol:



Formation of DMC:



Formation of DMM



The first step of the mechanism consists on the adsorption of methanol over the copper active center (M1). After that, oxygen reacts with the adsorbed methanol to form a methoxide intermediate (M2).

Steps M1 and M2 are common for the formation of DMC and DMM.

The formation of DMC proceeds with the insertion of a molecule of CO on the methoxide intermediate to generate a carbomethoxide intermediate (M3). Then, this specie reacts with an adjacent methoxide to finally produce DMC (M4). The fractional adsorption of CO on the catalyst active sites was considered to be very low, given the low partial pressure.

The formation of DMM starts with the oxidation of the methoxide specie over copper active centers to produce formaldehyde (M5). Then, the acid centers of the zeolite are the responsible of the formation of DMM by reaction between formaldehyde and methanol in two steps [38]: first, a hemiformal intermediate is formed (M6) and, then, it is transformed into DMM via etherification with methanol in the acid sites on the catalyst (M7).

Steps M2, M3 and M5 of the mechanism are considered the rate-limiting steps. The species with the highest contribution to the surface coverage of the copper active centers are methanol and the methoxy intermediate. The contribution to the active center surface coverage of other species, such as, formaldehyde or the carbomethoxide intermediates, is considered negligible given their low concentration (these species are generated in the rate-limiting steps and, hence, are consumed at a faster rate than formed). Eq. (11) shows the balance for the active centers of the catalyst, being θ the fraction of empty active centres, and θ_M and θ_{MO} , respectively, the fraction of centres occupied by methanol (M) and methoxy intermediate (MO). Eq. (12) provides the expression for the adsorption equilibrium of methanol over the copper active centres, in which K_M is the methanol adsorption constant and p_M is methanol partial pressure.

$$1 \approx \theta + \theta_M + \theta_{MO} \quad (11)$$

$$\theta_M = K_M p_M \theta = \frac{K_M p_M (1 - \theta_{MO})}{1 + K_M p_M} \quad (12)$$

The formation rates of the rate-limiting steps M3 and M5 of the reaction mechanism correspond, respectively, to the formation of DMC and DMM products, eqs. (13) and (14). The methoxy intermediate (MO) is involved in three rate-limiting steps, resulting on Eq. (15).

$$r_{DMC} = r_3 = k_3 \theta_{MO} p_{CO} \quad (13)$$

$$r_{DMM} = r_5 = k_5 \theta_{MO} p_{O_2}^{1/4} \quad (14)$$

$$r_{MO} = r_2 - r_3 - r_5 \quad (15)$$

$$r_{MO} = k_2 \theta_M p_{O_2}^{1/4} - k_3 \theta_{MO} p_{CO} - k_5 \theta_{MO} p_{O_2}^{1/4}$$

This model was introduced in a code written in MATLAB. The model parameters (kinetic and adsorption equilibrium constants) were fitted to the experimental data. The results of the fitting are shown in Table 3. The model predictions were depicted as lines in Figs. 4-6 for comparison with the experimental data. Overall, the model is able of predicting the formation rates of DMC and DMM within a broad range of reactant concentrations. This is remarked given the complexity of the reaction mechanism and derived model.

Table 3: Fitted parameters obtained by Matlab for methanol oxidative carbonylation at 120°C

Parameter	Value
k_2	0.913 mol·kg ⁻¹ ·h ⁻¹ ·kPa ^{-1/4}
k_3	1.27 mol·kg ⁻¹ ·h ⁻¹ ·kPa ⁻¹
k_5	12.6 mol·kg ⁻¹ ·h ⁻¹ ·kPa ^{-1/4}
K_M	0.0586 kPa ⁻¹
<i>SEE</i>	0.0112

CONCLUSIONS

This study concludes that copper exchanged zeolites prepared via solid-state ion exchange can successfully catalyze the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate. The experiments in a continuous fixed-bed reactor showed an important dependence on reaction temperature, leading to high selectivity towards DMC at low temperature (< 414 K) and towards DME at high temperature (> 453 K). This is caused by the presence of acid centers on the zeolite that catalyze the decomposition of DMC and formation of DME. The increase of methanol and O₂ partial pressure favored the formation rate of DMC and DMM, while CO only affected to DMC.

A kinetic model was derived from the proposed reaction mechanism, based on three rate-limiting steps: the formation of methoxy, carbomethoxy and formaldehyde intermediates. The kinetic and adsorption constants of the model were fitted to the experimental data obtained according to an experimental plan, where the feed concentration of the three reactants were varied.

BIBLIOGRAPHY

- [1] H. Z. Tan, Z. Q. Wang, Z. N. Xu, J. Sun, Y. P. Xu, Q. S. Chen, Y. Chen and G. C. Guo, Review on the synthesis of dimethyl carbonate, *Catalysis Today*, 316 (2018) 2-12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.021>
- [2] D. Delledonne, F. Rivetti and U. Romano, Developments in the production and application of dimethylcarbonate, *Applied Catalysis A: General*, 221 (2001) 241-251. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00796-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00796-7)
- [3] Y. Cao, H. Cheng, L. Ma, F. Liu and Z. Liu, Research Progress in the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO₂ and Methanol, *Catalysis Surveys from Asia*, 16 (2012) <https://doi.org/10.1007/s10563-012-9140-5>
- [4] X. Gu, X. Zhang, Z. Yang, W. Shen, C. Deng, S. Zeng and X. Zhang, Technical-environmental assessment of CO₂ conversion process to dimethyl carbonate/ethylene glycol, *Journal of Cleaner Production*, 288 (2021) 125598. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125598>
- [5] Y. Ono, Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block, *Applied Catalysis A: General*, 155 (1997) 133-166. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00402-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00402-4)
- [6] Y. Zhou, S. Wang, M. Xiao, D. Han, Y. Lu and Y. Meng, Novel Cu-Fe bimetal catalyst for the formation of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol, *RSC Advances*, 2 (2012) 6831-6837. <https://doi.org/10.1039/C2RA20359F>
- [7] C. B. Kreutzberger, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Chloroformates and Carbonates*; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, (2001).
- [8] U. Romano, R. Tesel, M. M. Mauri and P. Rebora, Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol, Carbon Monoxide, and Oxygen Catalyzed by Copper Compounds, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 19 (1980) 396-403. <https://doi.org/10.1021/i360075a021>
- [9] P. Tundo and M. Selva, The Chemistry of Dimethyl Carbonate, *Accounts of Chemical Research*, 35 (2002) 706-716. <https://doi.org/10.1021/ar010076f>
- [10] N. Keller, G. Rebmann and V. Keller, Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 317 (2010) 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.10.027>
- [11] D. J. Faria, L. Moreira dos Santos, F. L. Bernard, I. Selbach Pinto, M. A. Carmona da Motta Resende and S. Einloft, Dehydrating agent effect on the synthesis of dimethyl carbonate (DMC) directly from methanol and carbon dioxide, *RSC Advances*, 10 (2020) 34895-34902. <https://doi.org/10.1039/D0RA06034H>

- [12] A. Abdalla and D. Liu, Dimethyl Carbonate as a Promising Oxygenated Fuel for Combustion: A Review, *Energies*, 11 (2018) 1552.
<https://doi.org/10.3390/en11061552>
- [13] M. A. Pacheco and C. L. Marshall, Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive, *Energy & Fuels*, 11 (1997) 2-29. <https://doi.org/10.1021/ef9600974>
- [14] J. D. Medrano-García, J. Javaloyes-Antón, D. Vázquez, R. Ruiz-Femenia and J. A. Caballero, Alternative carbon dioxide utilization in dimethyl carbonate synthesis and comparison with current technologies, *Journal of CO₂ Utilization*, 45 (2021) 101436. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101436>
- [15] M. Honda, A. Suzuki, B. Noorjahan, K.-i. Fujimoto, K. Suzuki and K. Tomishige, Low pressure CO₂ to dimethyl carbonate by the reaction with methanol promoted by acetonitrile hydration, *Chemical Communications*, (2009) 4596-4598.
<https://doi.org/10.1039/B909610H>
- [16] J. A. Mouljin, M. Makkee and A. E. Van Diepen, *Chemical Process Technology* (2013).
- [17] P. Kumar, L. Match, R. Kaur and U. L. Štangar, Synergic effect of manganese oxide on ceria based catalyst for direct conversion of CO₂ to green fuel additive: Catalyst activity and thermodynamics study, *Fuel*, 285 (2021) 119083.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119083>
- [18] H. J. Buysch, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Carbonic Esters* (2000).
- [19] K. Tomishige, T. Sakaihorii, Y. Ikeda and K. Fujimoto, A novel method of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by zirconia, *Catalysis Letters*, 58 (1999) 225-229.
<https://doi.org/10.1023/A:1019098405444>
- [20] W. Bertleff, M. Roeper and X. Sava, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Carbonylation*: (2007).
- [21] I. J. Drake, Y. Zhang, D. Briggs, B. Lim, T. Chau and A. T. Bell, The Local Environment of Cu⁺ in Cu-Y Zeolite and Its Relationship to the Synthesis of Dimethyl Carbonate, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 11654-11664.
<https://doi.org/10.1021/jp058245r>
- [22] Y. Zhang, I. J. Drake, D. N. Briggs and A. T. Bell, Synthesis of dimethyl carbonate and dimethoxy methane over Cu-ZSM-5, *Journal of Catalysis*, 244 (2006) 219-229.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.002>
- [23] H. Itoh, Y. Watanabe, K. Mori and H. Umino, Synthesis of dimethyl carbonate by vapor phase oxidative carbonylation of methanol, *Green Chemistry*, 5 (2003) 558-562.
<https://doi.org/10.1039/B304618B>
- [24] J. Song, T. Zhao and Y. Du, Supported Copper Catalysts for Direct Vapor-Phase Oxycarbonylation of Methanol, *Chinese Journal of Catalysis*, 27 (2006) 386-390.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(06\)60023-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(06)60023-5)
- [25] K. Tomishige, T. Sakaihorii, S.-i. Sakai and K. Fujimoto, Dimethyl carbonate synthesis by oxidative carbonylation on activated carbon supported CuCl₂ catalysts: catalytic properties and structural change, *Applied Catalysis A: General*, 181 (1999) 95-102.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00386-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00386-X)
- [26] M. S. Han, B. G. Lee, I. Suh, H. S. Kim, B. S. Ahn and S. I. Hong, Synthesis of dimethyl carbonate by vapor phase oxidative carbonylation of methanol over Cu-based catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 170 (2001) 225-234.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00073-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00073-5)
- [27] S. A. Anderson and T. W. Root, Kinetic studies of carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over Cu+X zeolite catalyst, *Journal of Catalysis*, 217 (2003) 396-405.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00159-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00159-8)
- [28] S. A. Anderson and T. W. Root, Investigation of the effect of carbon monoxide on the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over Cu+X and Cu+ZSM-5 zeolites, *Journal of*

- Molecular Catalysis A: Chemical, 220 (2004) 247-255. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.06.006>
- [29] S. T. King, Reaction Mechanism of Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate in Cu-Y Zeolite, *Journal of Catalysis*, 161 (1996) 530-538. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0215>
- [30] J.-K. Nam, M.-J. Choi, D.-H. Cho, J.-K. Suh and S.-B. Kim, The influence of support in the synthesis of dimethyl carbonate by Cu-based catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 370 (2013) 7-13. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.09.032>
- [31] Y. Zhang, D. N. Briggs, E. de Smit and A. T. Bell, Effects of zeolite structure and composition on the synthesis of dimethyl carbonate by oxidative carbonylation of methanol on Cu-exchanged Y, ZSM-5, and Mordenite, *Journal of Catalysis*, 251 (2007) 443-452. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.07.018>
- [32] C. Perego and S. Peratello, Experimental methods in catalytic kinetics, *Catalysis Today*, 52 (1999) 133-145. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00071-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00071-1)
- [33] T. Schedel-Niedrig, M. Hävecker, A. Knop-Gericke and R. Schlögl, Partial methanol oxidation over copper: Active sites observed by means of in situ X-ray absorption spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2 (2000) 3473-3481. <https://doi.org/10.1039/B002308F>
- [34] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering* Ed. Wiley, (2004).
- [35] J. Pérez-Ramírez, R. J. Berger, G. Mul, F. Kapteijn and J. A. Moulijn, The six-flow reactor technology: A review on fast catalyst screening and kinetic studies, *Catalysis Today*, 60 (2000) 93-109. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00321-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00321-7)
- [36] H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*: Pearson, (2008).
- [37] E. N. Fuller, P. D. Schettler and J. C. Giddings, New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients, *Industrial & Engineering Chemistry*, 58 (1966) 18-27. <https://doi.org/10.1021/ie50677a007>
- [38] R. Peláez, P. Marín and S. Ordóñez, Effect of formaldehyde precursor and water inhibition in dimethoxymethane synthesis from methanol over acidic ion exchange resins: mechanism and kinetics, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 15 (2021) 1696-1708. <https://doi.org/10.1002/bbb.2266>

Influence of the synthesis method of Cu-Y catalysts for the gas phase oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate

Mauro Álvarez^a, Pablo Marín^a, Jennifer Cueto^b, David P. Serrano^b, Salvador Ordóñez^{a*}

^a Catalysis, Reactors and Control Research Group (CRC), Dep. of Chemical and Environmental Engineering, University of Oviedo, Julián Clavería 8, 33006 Oviedo, SPAIN.

^b Thermochemical Processes Unit, IMDEA Energy Institute, Avda. Ramón de la Sagra 3, 28935, Madrid, SPAIN

Phone: 34-985 103437. E-mail: sordonez@uniovi.es

Abstract: Oxidative carbonylation of methanol in the gas phase, catalyzed by Cu-exchanged Y zeolites, is a promising alternative route for the production of dimethyl carbonate. This work is focused on the improvement of catalyst formulation and preparation. Catalysts were prepared using two different methods: solid-state ion exchange and liquid ion exchange on ethanol. A total of 5 different copper salts and 2 types of Y zeolite support forms (NH₄⁺ and Na⁺ forms) were used to prepare the Cu-exchanged zeolites. The use of Na⁺ Y zeolite reduced the Brønsted acidity and, therefore, the rate of undesired dehydration and decomposition reactions related to it. The use of CuCl and CuCl₂ resulted on materials with catalytic activity towards dimethyl carbonate. EDX microanalysis showed the presence of chloride in the catalysts prepared with those two precursors, indicating that the active centers responsible for the oxycarbonylation of methanol are formed by copper-chloride species. Of all the catalysts tested the material prepared from CuCl₂ and Na-Y zeolite with the liquid ion exchange method showed the best results ($r_{\text{DMC}} = 0.72 \text{ mol/mol}_{\text{Cu}} \text{ h}$) and also the highest chloride content.

Keywords: Dimethyl carbonate, carbonylation, copper zeolite, methanol.

INTRODUCTION

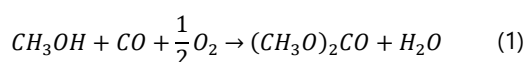
Dimethylcarbonate (DMC) is a very versatile environmentally friendly molecule that can be used in carbonylation and methylation reactions, replacing other toxic compounds, such as, methyl halides, phosgene or dimethyl sulfate. The use of DMC on these reactions not only means the replacement of a toxic reactive, but also prevents the formation of some undesirable byproducts [1-3].

One of the most interesting applications of DMC is as fuel additive to substitute methyl tert-butyl ether (MBTE). Its non-toxicity, good blending octane, high oxygen content and low carbon to oxygen ratio

makes DMC one of the best oxygenated alternatives as fuel additive [4-6].

Phosgene methanolysis was the synthesis route for DMC until 1980s [7, 8]. Nowadays, the most important industrial processes used to produce DMC are: the Enichem process, based on the oxidative carbonylation of liquid methanol in a slurry reactor with copper salts, and the UBE process, based on the use of methylnitrite as intermediate [9-12]. However, these phosgene-free routes suffer from some safety drawbacks, such as, the use of multi-phase reactors with highly exothermic reactions, the formation of toxic intermediates, corrosive byproducts, catalyst deactivation and lost, etc. [13-15].

The simplicity of the catalyst used in the Enichem process and because this process is based on a one-step reaction, there is a lot of interest in developing an oxidative carbonylation heterogeneous catalyst suitable for operating with the reactants in the gas phase [16]. This will eliminate many of the issues observed in the liquid-phase process. It has been proved by several authors that zeolites are able to exchange copper into their framework using copper chlorides as precursors, creating active centers suitable for the oxidative carbonylation reaction [17] and providing better yields than other supports such as active carbons [18, 19].



Besides, the zeolite based catalysts present a high stability towards deactivation by copper loss and barely CO_2 was observed due to carbon monoxide overoxidation [17]. The characteristics of the active centers involved on the reaction and the reaction mechanism are still under discussion by several authors [20]. Several types of zeolites have been tested by authors, and detailed mechanisms and parameter fitting of some of these them have been presented [21].

At low temperatures, DMC is the main product of this reaction. However, dimethoxymethane (DMM), dimethyl ether (DME) and methyl formate (MF) can also be formed as byproducts due to side methanol dehydration reactions taking place in the acid centers of the zeolite [22]. In previous works, it has also been shown that even at 120°C there is a slow decomposition of DMC into DME and CO_2 . However, at higher temperatures, this decomposition becomes increasingly important (at 200°C , all DMC is decomposed). [23-25].

Hence, the structure and chemical properties of the zeolites have a high influence on the activity and selectivity of this reaction, showing Y zeolite the best yield among the various supports tested [25]. However, the optimization of the Cu/Y zeolite catalyst preparation has not already been addressed for the present reaction. The solid-state ion exchange preparation method has been proposed; however, this method produces incompletely exchanged zeolites. In the present work, alternative preparation methods have been tested and compared in terms of catalyst characterization and reaction activity and selectivity.

The type of copper precursor has also been studied, in order to have a better understanding of the catalytic behavior of these zeolites.

MATERIALS AND METHODS

Chemical reagents

A total of five copper precursors were used to prepare copper-exchange zeolites: copper (I) chloride (97%, Alfa Aesar), copper (II) chloride dihydrate (ACS reagent, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich), copper (I) acetate (97%, Sigma Aldrich), copper (II) nitrate trihydrate ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich) and copper (I) oxide ($\geq 99.99\%$ anhydrous, Sigma Aldrich). For the zeolite pre-treatment sodium carbonate ($\geq 99.5\%$, Sigma Aldrich) was used, while ethanol (GPR Rectatur, VWR) was used as solvent for some catalysts preparation.

The zeolite used as support for the preparation of all the catalysts was the Y zeolite in its ammoniac form, supplied by Zeolyst International and with a Si/Al ratio of 6.

All the gases used as reactants and for the analysis by gas chromatography were provided by Air Liquide:

N₂ (Alphagaz 1), O₂ (Alphagaz 1), He (Alphagaz 1), air (Alphagaz 1), CO (N20 >99%) and dimethyl ether (N30 >99.9%). Other compounds used as reactants or to calibrate the analysis equipment were: methanol (VWR, AnalaR NORMAPUR >99.8%), methyl formate (Sigma Aldrich, reagent grade 97%), dimethoxymethane (Sigma Aldrich, reagent plus >99%) and dimethyl carbonate (Sigma Aldrich, anhydrous >99%).

Catalyst preparation

In order to maximize the efficiency of the catalysts used for the methanol oxycarbonylation reaction the influence of three parameters on the catalyst preparation were studied: the ion form of the zeolite support, the exchange method and the copper precursor.

Zeolite ion form

The zeolite used for this study was provided by Zeolyst International in its ammonium form: NH₄-Y. To study the influence of the ion form of the zeolite used this commercial zeolite was submitted to an ion exchange procedure to produce Na-Y.

This Na form of the zeolite was obtained from the NH₄-Y zeolite by ion exchange in the aqueous-phase using a solution of 0.2 M of Na₂CO₃ (50 mL of solution were used every gram of zeolite). The mixture was stirred at room temperature for 16 h; then, the zeolite was filtered and washed with distilled water. This procedure was repeated a total of three times [26].

Solid-state ion exchange (SSIE)

In the solid-state ion exchange (SSIE), the solid zeolite and copper precursor were mixed finely. The

mixture was adjusted to obtain copper loading in the catalyst of 16 wt. % for all the tested precursors. This mixture was loaded inside a stainless steel tube, surrounded by an electrical furnace, and heated up to 650°C for 20 h at 7°C/min in a stream of He [17]. During this process, the copper of the precursor volatilized and was exchanged with the zeolite. Since, copper (I) oxide has an extremely high melting point (1235°C), this precursor was not used with this preparation method. After cooling, the catalyst was recovered from the tube, pelletized and sieved to a particle size of 0.100 to 0.355 mm.

Liquid ion exchange on ethanol (ET)

The copper ion exchange on the liquid phase was done using ethanol as solvent (ET). Copper (I) oxide is insoluble in water. However, this compound shown a good solubility on ethanol, this is why this solvent was chosen for this procedure. However, copper (I) chloride could not be used in this preparation method due to its extreme low solubility, both in water and ethanol.

The zeolite was mixed with a copper solution of the precursor (10 mL of solution every gram of zeolite) and stirred at 60°C for 6 h; then, ethanol was removed using a rotatory evaporator and the solid was dried overnight [27]. The exchange procedure was repeated another time and, finally, the catalyst was calcined at 550°C for 4 h (temperature ramp of 1.8°C/min). The concentration of the copper precursor solutions was adjusted to obtain the same theoretical copper loading in the catalyst of 5 wt. %.

Catalyst characterization

The textural properties of the prepared catalysts were determined by nitrogen adsorption-desorption isotherms measured on a Micromeritics ASAP 2020 Plus. X-Ray Diffraction (XRD) measurements were carried out using a Philips PW 3040/00 X'Pert MPD/MRD diffractometer in a radiation scanning 2 θ range between 5 and 90°.

The copper content of the catalysts was measured by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Prior to their analysis the samples were digested in aqua regia and microwaved.

Pyridine adsorption on the catalysts followed by Fourier-Transform Infrared (FTIR) spectroscopy was used to quantify separately the Brønsted and Lewis acid sites. Pyridine was introduced into the catalysts for its adsorption at 150°C for 20 min and, then, the strength of the acid centers was determined at different temperatures by their specific FTIR bands in the 4000–400 cm⁻¹ range.

A FEI SXL30SFEG microscope was used to obtain Scanning Electron Microscopy (SEM) images and Energy Dispersive X-Ray (EDX) spectrograms from the catalysts and supports.

Experimental device

A stainless-steel fixed-bed tubular reactor with a diameter of 6.8 mm was used to perform the oxidative carbonylation reactions. The catalytic bed contained 2 g of catalyst, with a particle size between 0.100 and 0.355 mm, and a total bed length of 72 mm. The geometry of the bed and catalyst particles were selected to ensure axial dispersion and wall channelling were negligible [28].

To ensure isothermal conditions the reactor was surrounded by an electrical oven, equipped with a feedback controller. The temperature was measured inside the reactor using a thermocouple, placed closed to the catalytic bed. To help heat exchange upstream the catalytic bed the tube was filled with 1 mm glass spheres.

The gas flow rates of the reactants (CO and O₂) and N₂ acting as carrier gas, were adjusted by Bronkhorst mass flow controllers. The liquid reactants (methanol) were introduced using a syringe pump. In all the experiments, the space velocity was fixed to 4.65 Nm³ h⁻¹ kg⁻¹_{cat} and pressure to 1 atm. To avoid condensation of any of the reactants or products most of the tubing of the equipment was covered by heating tape at 120°C.

The reactor effluent was analysed using an on-line gas chromatograph (Agilent HP-6890N), equipped with two columns: a HP Plot Q and a HP MoleSieve 5A (to separate CO, O₂ and N₂). Two detectors were also used placed in series: a thermal conductivity detector (TCD) and a flame ionization detector (FID).

Reaction tests

All the reaction tests were carried out in the same continuous fixed-bed reactor at 1 atm and 4.65 Nm³/h kg_{cat}. Three types of experiments were performed in order to understand the oxidative carbonylation of methanol, the formation of by-products and the decomposition of DMC.

Oxidative carbonylation tests

The tests were performed at a reaction temperature of 393 K with feed concentration (in mole %) of 9% O₂, 16% MeOH and 75% CO. These conditions maximize the production of DMC and minimize the

side and decomposition reactions, according to the findings of a previous work. In all the tests, methanol conversion was kept below 10%, in order to assume uniform reaction rate for all the catalyst particles, i.e., differential fixed-bed reactor model:

$$r_i = \frac{dF_i}{dW} \approx \frac{F_i - F_{i0}}{W} = (F_0/W) (y_i - y_{i0}) \quad (2)$$

In this expression r_i is the reaction rate of compound i per copper weight of catalyst, F_i is the molar flow rate, y_i is the molar fraction, W is the mass of catalyst and F_0/W is the space velocity.

DMC decomposition tests

At high MeOH conversions for the oxidative carbonylation it is believed that the decomposition of DMC should start playing an important role. In order to study this, DMC decomposition was tested at a reaction temperature of 393 K using a feed made of 1.5% DMC, 9% O₂, 42% CO and 47.5% N₂ (in mole %).

MeOH dehydration tests

It is well known that MeOH dehydration to DME is catalysed by acid catalysts like Y zeolites [29]. To study the importance of this reaction, independently of DMC synthesis, a feed made of 16% MeOH in N₂ balance was introduced in the reactor. Two reaction temperatures were tested for this reaction: 393 and 423 K.

RESULTS AND DISCUSSION

Adequacy of NH₄ and Na form of the Y zeolite support

The Y zeolite used as catalyst support for copper is commercially available in NH₄⁺ form, while the Na⁺ form has been obtained by exchange with a Na₂CO₃

solution. Table 1 summarizes the basic characterization data of each zeolite and catalyst.

It can be observed that the Na⁺ form of the zeolite presents a significantly lower BET surface area and mesoporous volume. This may be caused by the ion exchange procedure used to introduce Na⁺, which may cause an alteration of the mesopore structure, even collapsing some of the larger pores. After the exchange, the micropore volume is slightly higher, which indicates that this type of pores is less affected. XRD patterns in Figure 1 show that the Na-Y zeolite presents a crystallinity 50% lower than the NH₄-Y zeolite.

The performance of the unsupported NH₄-Y and Na-Y zeolites at reaction conditions was studied with a feed mixture of CO, O₂ and methanol, as described in section 2.5.1. At 393 K, the Na-Y zeolite produced no reaction, while the NH₄-Y zeolite exhibited a MeOH conversion of 0.66%, being DME the only product (Figure 3a). The test was repeated at a higher temperature (423 K) and the same results were obtained for Na-Y, while MeOH conversion for the NH₄-Y zeolite was 5.7%.

The activity of the unsupported zeolites towards DMC decomposition was also tested. The NH₄-Y zeolite was able to decompose all the fed DME to CO₂ and DME, while the conversion of the Na-Y zeolite was limited to 3.5% at 393 K (Figure 3b).

These results corroborate the importance of the acid centers of the zeolite structure, which are able of catalyzing the undesired parallel reaction of DME formation from MeOH and also the decomposition of the formed DMC to DME and CO₂. As shown in Table 1, the Na⁺ exchange of the NH₄-Y zeolite caused a drastic reduction in Brønsted acidity (from 0.26 to 0.03 mmol/g). As a consequence, the activity of the Na-Y zeolite towards the undesired reactions

Table 1: Ionic form, exchange conditions, copper content, nitrogen physisorption and acidity results of all the zeolites used and their respective catalysts.

Catalyst	Preparation procedure ^a	Zeolite form	Copper precursor	Cu loading (wt. %)	BET surface (m ² /g)	Micropore vol. (cm ³ /g)	Mesopore vol. (cm ³ /g)	Brønsted acidity (mmol/g)	Lewis acidity (mmol/g)
NH ₄ -Y	-	NH ₄ ⁺	-	-	693	0.26	0.16	0.26	0.20
Na-Y	-	Na ⁺	-	-	387	0.29	0.06	0.03	0.43
AcCu-Y (SSIE)	SSIE	NH ₄ ⁺	CuCOO ₂ CH ₃	15.1	492	0.19	0.13	0.03	0.25
NiCu-Y (SSIE)	SSIE	NH ₄ ⁺	Cu(NO ₃) ₂	15.8	413	0.16	0.1	0.00	0.44
CuCl ₂ -Y (SSIE)	SSIE	NH ₄ ⁺	CuCl	5.7	563	0.20	0.15	0.02	0.30
CuCl ₂ -Y (SSIE)	SSIE	NH ₄ ⁺	CuCl ₂	5.3	609	0.23	0.16	0.00	0.17
CuCl-Na-Y (SSIE)	SSIE	Na ⁺	CuCl	4.2	337	0.30	0.06	0.00	0.23
CuCl ₂ -Na-Y (SSIE)	SSIE	Na ⁺	CuCl ₂	4.4	322	0.27	0.06	0.00	0.13
AcCu-Y (ET)	ET	NH ₄ ⁺	CuCOO ₂ CH ₃	4.8	571	0.28	0.06	0.06	0.70
NiCu-Y (ET)	ET	NH ₄ ⁺	Cu(NO ₃) ₂	4.8	578	0.28	0.05	0.02	0.69
Cu ₂ O-Y (ET)	ET	NH ₄ ⁺	Cu ₂ O	4.5	586	0.28	0.05	0.11	0.42
CuCl ₂ -Y (ET)	ET	NH ₄ ⁺	CuCl ₂	4.6	568	0.29	0.03	0.10	0.26
AcCu-Na-Y (ET)	ET	Na ⁺	CuCOO ₂ CH ₃	4.0	533	0.20	0.16	0.00	0.06
NiCu-Na-Y (ET)	ET	Na ⁺	Cu(NO ₃) ₂	4.9	413	0.16	0.14	0.00	0.15
Cu ₂ O-Na-Y (ET)	ET	Na ⁺	Cu ₂ O	5.0	443	0.18	0.14	0.00	0.34
CuCl ₂ -Na-Y (ET)	ET	Na ⁺	CuCl ₂	5.3	404	0.13	0.20	0.00	0.76

^a SSIE refers to the Solid-State Ion Exchange procedure while ET is the liquid ion exchange in ethanol.

^b Brønsted acid sites concentration per gram of catalyst at 150°C.

^c Lewis acid sites concentration per gram of catalyst at 150°C.

was considerably reduced. This will be responsible of higher selectivity towards DMC in the final copper catalyst prepared with the Na-form.

Solid-state ion exchange (SSIE) preparation method

First, the solid-state ion exchange (SSIE) preparation method was used with all the copper precursors and the zeolite in the ammoniac form. This preparation method produced important differences in the final copper content of the catalyst. For all the precursors, the solid mixture was prepared to obtain a final copper loading of 16 wt. %. As observed in Table 1, the copper loading obtained with the chloride-based salts was quite similar around 5 wt. %, while for nitrate and acetate precursors was up to 15 wt. %.

However, the diffractograms of Figure 1 show that the crystallinity of the catalysts prepared with the nitrate and acetate precursors is much lower and also several new peaks appeared. According to the bibliography, peaks observed at 35, 39 and 49° on NitCu-Y (SSIE) are related CuO [30] and peaks at 43, 51 and 74° on AcCu-Y (SSIE) to elemental copper [31].

The formation of elemental copper and copper oxide on the external surface of the zeolite also explains the observed decrease in micropore and mesopore volumes for these catalysts (Table 1). The micrographs obtained by SEM (Figure 2) for NitCu-Y (SSIE) and AcCu-Y (SSIE) show the presence of large particles of high density distributed all over their surface. EDX analysis identified copper on these particles.

The activity towards the oxidative carbonylation of methanol of NitCu-Y (SSIE) and AcCu-Y (SSIE) catalysts was measured. The results showed that no

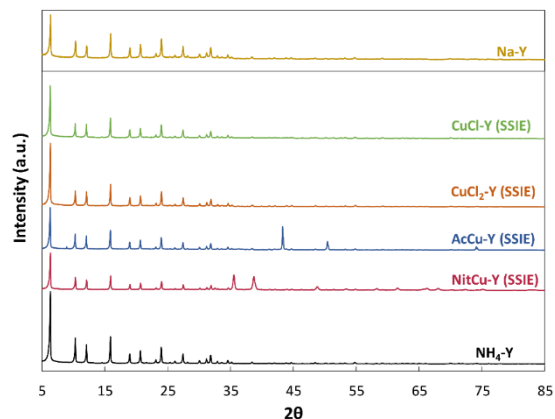


Figure 1: XRD patterns of the commercial zeolite (NH₄-Y) and the sodium exchanged zeolite (Na-Y) together with the diffractograms of those catalyst prepared via SSIE from NH₄-Y zeolite.

DMC was produced and only small amounts of DME and DMM were obtained. Methanol conversion was 0.51% (39% DME selectivity) and 0.65% (18% DME selectivity), respectively, for NitCu-Y (SSIE) and AcCu-Y (SSIE) catalysts (Figure 3a).

According to these findings, it can be concluded that nitrate and acetate precursors are not adequate for the preparation of the catalyst, so the sodic form of the zeolite was not tested for these precursors with the SSIE method.

The copper chloride salts used as precursors, CuCl and CuCl₂, were used to prepare both the NH₄-Y and Na-Y zeolite catalysts. As shown in Table 1, the use of the Na⁺ form of the Y zeolite as support resulted in lower copper loading. The SSIE preparation method had little impact on surface area, micropore and mesopore volume with respect to the bare support [32].

Reaction experiments for these catalysts are summarized in Figure 3 and compared with the results obtained for the bare zeolites. The oxycarbonylation experiments for these catalysts resulted in similar DMC reaction rates when the

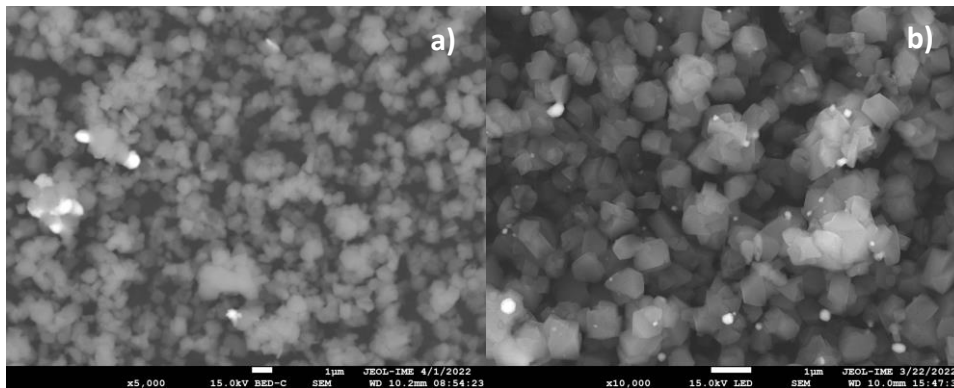


Figure 2: SEM images of a) NitCu-Y (SSIE) and b) AcCu-Y (SSIE)

catalysts prepared from the same zeolite form were compared. However, CuCl-Y (SSIE) catalyst shown a higher MeOH conversion, due to the presence of DMM as byproduct with a selectivity of 30% as is shown in Figure 3a. The Na⁺ exchanged catalysts

showed a worse performance than the ones prepared with NH₄-Y, but only DMC was detected as product. that showed a significantly lower DMC decomposition as observed in Figure 3b. The exchanged zeolites from Na-Y zeolite shown higher

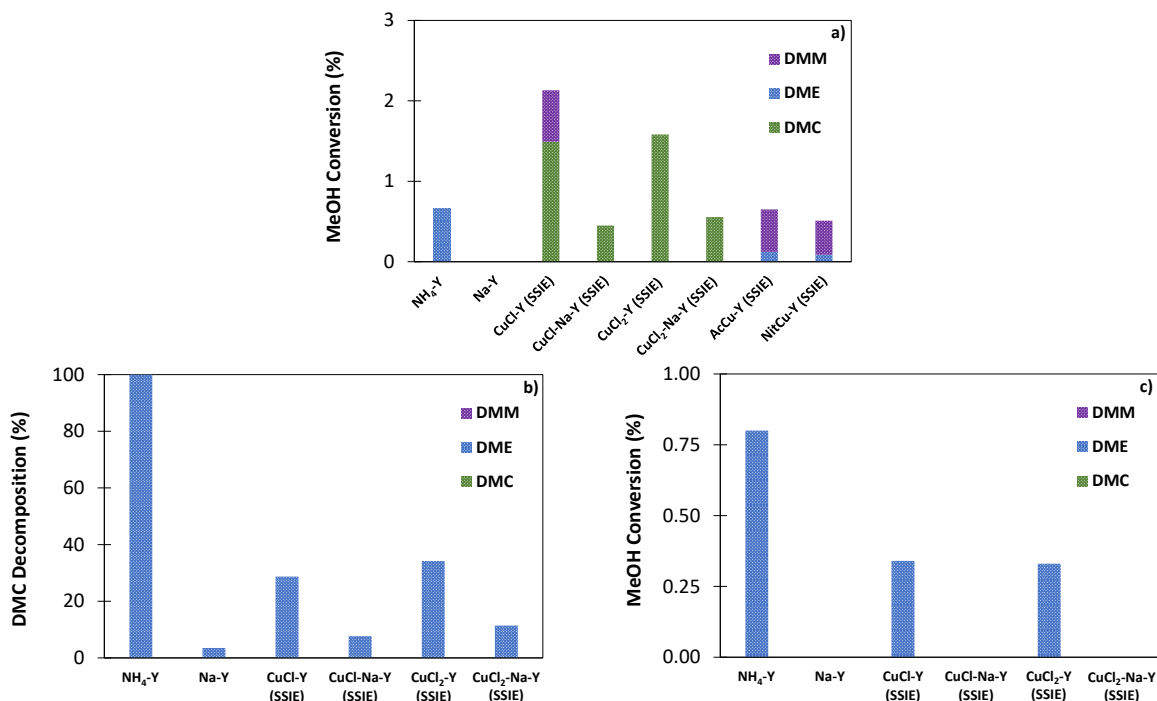


Figure 3: Reaction results for the bare zeolites, CuCl and CuCl₂ catalysts prepared via SSIE.

a) Oxidative carbonylation tests: P = 1 atm, F₀/W = 4.65 Nm³/h kg_{cat}, T = 393 K, (9% O₂, 16% MeOH, 75% CO).

b) DMC decomposition tests: P = 1 atm, F₀/W = 4.65 Nm³/h kg_{cat}, T = 393 K, (1.5% DMC, 9% O₂, 42% CO, 47.5% N₂).

c) MeOH dehydration tests: P = 1 atm, F₀/W = 4.65 Nm³/h kg_{cat}, T = 423 K, (16% MeOH, 84% N₂).

DMC decomposition percentage than bare Na-Y zeolite, with CuCl_2 precursor producing catalyst with a slightly higher tendency to decompose DMC when compared with catalysts prepared with CuCl .

MeOH dehydration tests at 393 K generated no products for any of the catalysts. This means that this temperature was too low for MeOH dehydration to DME and confirmed that the DME generated in the oxycarbonylation tests at 393 K was produced from DMC decomposition. An increase in temperature to 423 K resulted in DME formation as the only product, with MeOH conversions of 0.34 and 0.32%, respectively, for CuCl -Y (SSIE) and CuCl_2 -Y (SSIE). The MeOH conversion of these catalysts was lower than the observed for the commercial zeolite (NH_4 -Y), probably due to their lower acidity. The catalysts prepared with reduced acidity using the Na^+ zeolite and the zeolite itself did not produce any DME at any of the temperatures tested.

Liquid ethanol ion exchange method (ET)

The other catalyst preparation method consisted of an ion exchange with soluble copper salts in liquid ethanol phase. The copper loading is very similar for all of them, ca. 5% (Table 1). Regarding the textural properties, the NH_4 -Y zeolite-based catalysts suffered a decrease on the BET surface area and micropore volume, but this decrease was particularly important for the mesopore volume, with reductions of up to 80%. On the other hand, Na-Y zeolite catalysts showed an increase of BET surface area and mesopore volume with respect to the Na-Y zeolite support, while the micropore volume suffered a reduction. This decrease on the micropore volume may indicate a deterioration of the zeolitic framework caused by the introduction of copper, which was confirmed by the diffractograms of Figure 4b. NiCu -

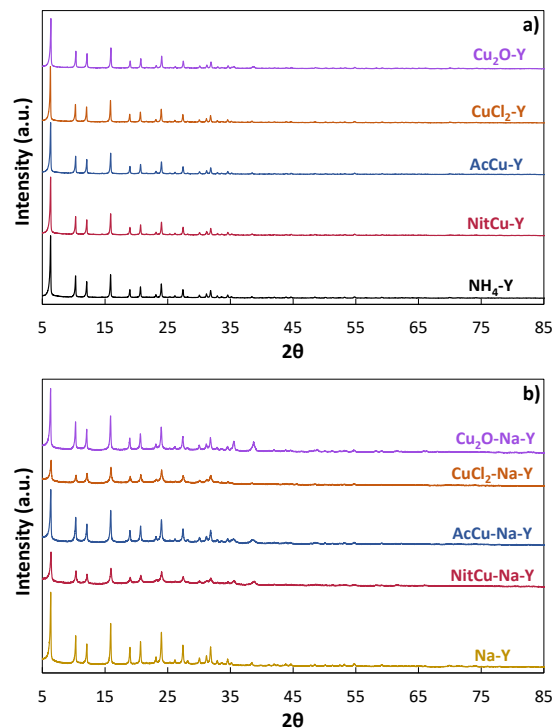


Figure 4: XRD patterns of the catalysts prepared with liquid ion exchange in ethanol compared with the unexchanged zeolite. a) Catalysts prepared from the commercial zeolite (NH_4 -Y). b) Catalysts prepared from the Na^+ exchanged zeolite (Na-Y)

Na-Y (ET) and CuCl_2 -Na-Y (ET) are the catalysts with the lower micropore volume and also the ones whose diffractograms show a stronger crystallinity reduction.

The catalysts prepared using Cu_2O as precursor showed new peaks in their diffractograms. In Figure 4a, a small broadening and perturbation of the peaks around Bragg's angles of 35 and 39, related to the presence of CuO , can be observed for Cu_2O -Y (ET). These peaks are more clearly observed in Cu_2O -Na-Y (ET) catalyst in Figure 4b. The presence of Na^+ on the zeolite framework probably difficult the ion exchange, promoting the formation of copper oxide particles on the surface of the zeolite. The presence of this kind of particles is confirmed by the micrographs obtained with SEM as Figure 5d shows

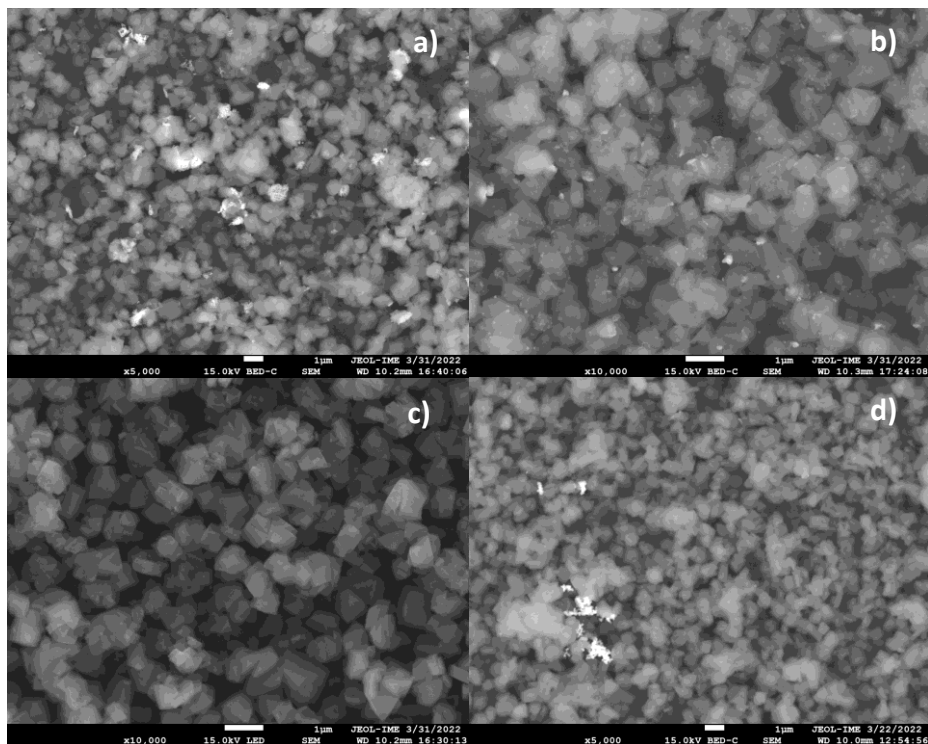


Figure 5: SEM images of a) NitCu-Na-Y (ET) b) AcCu-Na-Y (ET) c) CuCl₂-Na-Y (ET) and d) Cu₂O-Na-Y (ET)

the presence of local big aggregates with high copper content on Cu₂O-Na-Y (ET) catalyst.

On the other hand, AcCu-Na-Y (ET) micrographs show the presence of more dispersed smaller particles all over the surface of the zeolite (Figure 5b). NitCu-Na-Y (ET) images show that the copper dispersion is lower, forming bigger copper aggregates than AcCu-Na-Y (ET) but with a different texture and lower density than Cu₂O-Na-Y (ET). Only the catalyst prepared from CuCl₂ does not have the presence of any kind of copper deposits on the surface.

The residual Brønsted acidity of the catalysts prepared from NH₄-Y zeolite is considerably higher than the observed with the SSIE preparation method (Table 1). This may be attributed to a lower copper loading, leaving more residual acid Brønsted sites.

However, when Na-Y is used the final Brønsted acidity of all the catalysts is negligible.

This difference on the acidity plays an important role when the catalysts were tested at reaction conditions. Figure 6a shows that only the catalysts prepared using CuCl₂ as precursor presented activity towards DMC formation. The rest only catalyzed the dehydration reaction of methanol to DME, probably due to their residual Brønsted acid sites, being Cu₂O-Y (ET) the NH₄-Y based catalyst with the highest MeOH conversion and Brønsted acidity.

The lack of Brønsted acidity of the catalysts prepared with the Na-Y zeolite resulted in no product formation for AcCu-Na-Y (ET), NitCu-Na-Y (ET) and Cu₂O-Na-Y (ET). On the other hand, CuCl₂-Na-Y (ET) showed a considerable higher catalytic activity with methanol conversion being five times higher than for

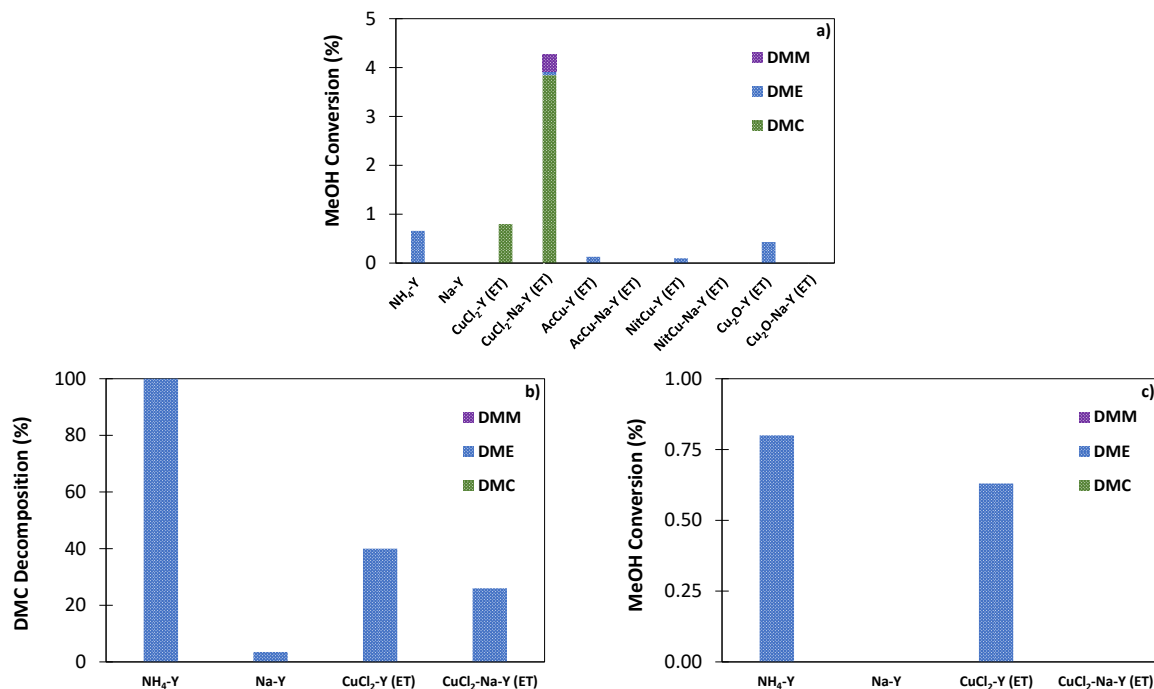


Figure 6: Reaction results for the bare zeolites and catalysts prepared via liquid ion exchange in ethanol.
 a) Oxidative carbonylation tests: $P = 1 \text{ atm}$, $F_0/W = 4.65 \text{ Nm}^3/\text{h kg}_{\text{cat}}$, $T = 393 \text{ K}$, (9% O₂, 16% MeOH, 75% CO).
 b) DMC decomposition tests: $P = 1 \text{ atm}$, $F_0/W = 4.65 \text{ Nm}^3/\text{h kg}_{\text{cat}}$, $T = 393 \text{ K}$, (1.5% DMC, 9% O₂, 42% CO, 47.5% N₂).
 c) MeOH dehydration tests: $P = 1 \text{ atm}$, $F_0/W = 4.65 \text{ Nm}^3/\text{h kg}_{\text{cat}}$, $T = 423 \text{ K}$, (16% MeOH, 84% N₂).

the CuCl₂-Y (ET) catalyst and up to 4.27%. The presence of small amounts of DMM and DME byproducts was detected with a selectivity of 8% and 2%, respectively. Traces of CO₂ are also detected, indicating the occurrence of DMC decomposition. This was confirmed with the MeOH dehydration tests performed to the catalysts prepared with CuCl₂. At 393 K, CuCl₂-Y (ET) catalyst was not able to produce any DME, but on increasing temperature to 423 K, conversion raised to 0.63%. On the contrary, the Na⁺ exchanged catalyst did not show any DME production at 393 K or 423 K, which means that DME detected in the oxidative carbonylation test was generated from DMC decomposition.

The DMC decomposition tests showed a considerable decomposition of 40% of the DMC for CuCl₂-Y (ET), while for CuCl₂-Na-Y (ET) the rate of this

reaction was reduced with DMC conversion of 26%. No methanol was detected during any DMC decomposition tests, the decomposition products being DME and CO₂.

Comparison of the preparation methods

An important conclusion of this study is that only catalysts prepared using chloride-based copper salts resulted in catalysts capable of producing DMC via oxycarbonylation of methanol. Figure 8 summarizes the reaction rate for all the catalysts prepared with these precursors. As can be observed, the catalyst prepared via liquid ion exchange from Na-Y zeolite and CuCl₂ is, by far, the catalysts that shows a higher DMC reaction rate.

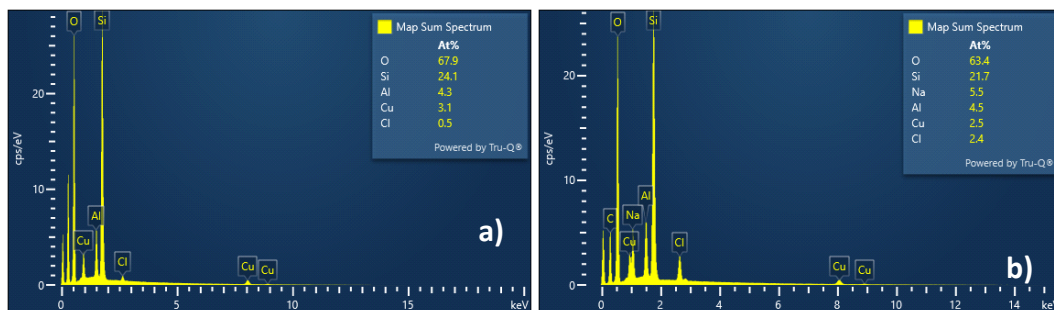


Figure 7: EDX microanalysis results of a) CuCl₂-Y (ET) and b) CuCl₂-Na-Y (ET).

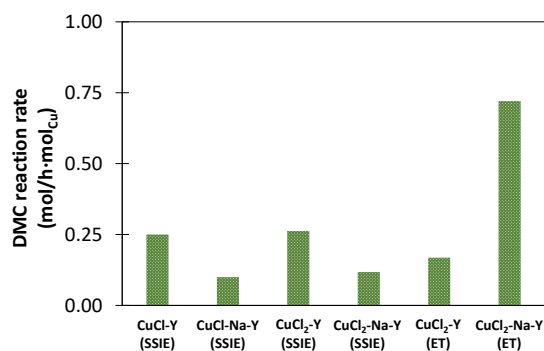


Figure 8: MeOH and DMC reaction rates during MeOH oxidative carbonylation for all the catalysts prepared with copper chloride precursors. Reaction conditions: $P = 1$ atm, $F_0/W = 4.65$ Nm³/h kg_{cat}, $T = 393$ K, (9% O₂, 16% MeOH, 75% CO).

Some authors propose the formation of copper-chloride species in the zeolite channels when chloride-based salts are used [33, 34]. The EDX microanalysis performed revealed the presence of not only copper but also chloride in these catalysts (Figure 7), suggesting that these species might be the responsible of the catalytic behavior of these materials.

When the EDX microanalysis of different catalysts were compared it was observed that the chloride amount detected for CuCl₂-Na-Y (ET) was considerably higher than for the rest of functional catalysts as can be observed in Figure 7b. This reinforces the idea of copper-chloride active centers

being the responsible of the catalytic behavior, and indicates that the Na⁺ exchange on the zeolite favors the formation of those active centers when the catalyst is prepared by liquid ion exchange in ethanol.

This high chloride content on CuCl₂-Na-Y (ET) catalyst might imply a higher concentration of active centers in the catalyst compared with the rest. This catalyst presents the highest MeOH reaction rate of all ($r_{\text{DMC}} = 0.79$ mol/mol_{Cu} h), with a selectivity towards DMC of 90% that leads towards the highest DMC reaction rate observed during this study: $r_{\text{DMC}} = 0.72$ mol/mol_{Cu} h.

CONCLUSIONS

The study of the effect of the copper precursor for the preparation of zeolite-based catalysts for the oxidative carbonylation of MeOH into DMC concluded that only those catalysts prepared using CuCl and CuCl₂ presented activity towards the desired reaction. This indicates the importance of chloride on the formation of active centers, likely being part of them as a copper-chloride species as the EDX microanalysis indicates. CuCl₂-Na-Y (ET) catalyst presented the highest DMC reaction rate ($r_{\text{DMC}} = 0.72$ mol/mol_{Cu} h), with a total MeOH conversion of 4.27% at XX WHSV, and a selectivity towards DMC, DMM and DME of 90%, 8% and 2%, respectively.

The Na⁺ exchange method drastically reduced the Brønsted acidity of the resulting zeolite, but also had a significant effect on the crystallinity of the material. This lack of Brønsted acidity resulted on catalysts that were not able to dehydrate MeOH into DME, in contrast with the unexchanged materials. It also resulted on catalyst that produce a milder decomposition of DMC into DME and CO₂ at high product concentration. Depending on the method used for the preparation of the catalyst, the use of Na-Y zeolite has different effects. For the SSIE method, Na-Y zeolite resulted on catalysts with lower copper loading and, therefore, lower DMC reaction rate. However, when the liquid ion exchange in ethanol method is used a catalyst with a similar copper loading, but higher chloride content was obtained. This indicates the presence of more copper-chloride active centers on the catalyst and resulted on the highest reaction rate achieved during the study.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge the technical support provided by Scientific and Technical Services of the University of Oviedo and by IMDEA Energy Institute, especially its Thermochemical Processes Unit.

BIBLIOGRAPHY

- [1] P. Tundo and M. Selva, *The Chemistry of Dimethyl Carbonate*, *Accounts of Chemical Research*, 35 (2002) 706-716. <https://doi.org/10.1021/ar010076f>
- [2] Y. Cao, H. Cheng, L. Ma, F. Liu and Z. Liu, *Research Progress in the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO₂ and Methanol*, *Catalysis Surveys from Asia*, 16 (2012) <https://doi.org/10.1007/s10563-012-9140-5>
- [3] C. B. Kreutzberger, *Chloroformates and Carbonates: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, (2001).
- [4] N. Keller, G. Rebmann and V. Keller, *Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 317 (2010) 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.10.027>
- [5] M. A. Pacheco and C. L. Marshall, *Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive*, *Energy & Fuels*, 11 (1997) 2-29. <https://doi.org/10.1021/ef9600974>
- [6] S. T. Hong, H. S. Park, J. S. Lim, Y.-W. Lee, M. Anpo and J.-D. Kim, *Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and supercritical carbon dioxide*, *Research on Chemical Intermediates*, 32 (2006) 737-747. <https://doi.org/10.1163/156856706778606552>
- [7] Y. Ono, *Catalysis in the production and reactions of dimethyl carbonate, an environmentally benign building block*, *Applied Catalysis A: General*, 155 (1997) 133-166. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00402-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00402-4)
- [8] J. A. Moulijn, M. Makkee and A. E. V. Diepen, *Chemical Process Technology: John Wiley & Sons*, (2013).
- [9] W. Bertleff, M. Roeper and X. Sava, *Carbonylation: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (2007).
- [10] H.-J. Buysch, *Carbonic Esters: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, (2000).

- [11] U. Romano, R. Tesel, M. M. Mauri and P. Rebora, Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol, Carbon Monoxide, and Oxygen Catalyzed by Copper Compounds, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 19 (1980) 396-403. <https://doi.org/10.1021/i360075a021>
- [12] K. Tomishige, Y. Furusawa, Y. Ikeda, M. Asadullah and K. Fujimoto, CeO₂-ZrO₂ Solid Solution Catalyst for Selective Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide, *Catalysis Letters*, 76 (2001) 71-74. <https://doi.org/10.1023/A:1016711722721>
- [13] A. Abdalla and D. Liu, Dimethyl Carbonate as a Promising Oxygenated Fuel for Combustion: A Review, *Energies*, 11 (2018) 1552. <https://doi.org/10.3390/en11061552>
- [14] D. Delledonne, F. Rivetti and U. Romano, Developments in the production and application of dimethylcarbonate, *Applied Catalysis A: General*, 221 (2001) 241-251. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00796-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00796-7)
- [15] S. Eaimsumang, S. Wongkasemjit, S. Pongstabodee, S. M. Smith, S. Ratanawilai, N. Chollacoop and A. Luengnaruemitchai, Effect of synthesis time on morphology of CeO₂ nanoparticles and Au/CeO₂ and their activity in oxidative steam reforming of methanol, *Journal of Rare Earths*, 37 (2019) 819-828. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.11.010>
- [16] H.-Z. Tan, Z.-Q. Wang, Z.-N. Xu, J. Sun, Y.-P. Xu, Q.-S. Chen, Y. Chen and G.-C. Guo, Review on the synthesis of dimethyl carbonate, *Catalysis Today*, 316 (2018) 2-12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.021>
- [17] S. T. King, Reaction Mechanism of Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate in Cu-Y Zeolite, *Journal of Catalysis*, 161 (1996) 530-538. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0215>
- [18] H. Itoh, Y. Watanabe, K. Mori and H. Umino, Synthesis of dimethyl carbonate by vapor phase oxidative carbonylation of methanol, *Green Chemistry*, 5 (2003) 558-562. <https://doi.org/10.1039/B304618B>
- [19] K. Tomishige, T. Sakai, S.-i. Sakai and K. Fujimoto, Dimethyl carbonate synthesis by oxidative carbonylation on activated carbon supported CuCl₂ catalysts: catalytic properties and structural change, *Applied Catalysis A: General*, 181 (1999) 95-102. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00386-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00386-X)
- [20] S. A. Anderson and T. W. Root, Kinetic studies of carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over Cu+X zeolite catalyst, *Journal of Catalysis*, 217 (2003) 396-405. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00159-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00159-8)
- [21] S. A. Anderson and T. W. Root, Investigation of the effect of carbon monoxide on the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over Cu+X and Cu+ZSM-5 zeolites, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 220 (2004) 247-255. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.06.006>
- [22] Z. Li, K. Xie and R. C. T. Slade, High selective catalyst CuCl/MCM-41 for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate, *Applied Catalysis A: General*, 205 (2001) 85-92. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00546-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00546-9)
- [23] I. J. Drake, Y. Zhang, D. Briggs, B. Lim, T. Chau and A. T. Bell, The Local Environment of Cu⁺ in Cu-Y Zeolite and Its Relationship to the Synthesis of Dimethyl Carbonate, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 11654-11664. <https://doi.org/10.1021/jp058245r>
- [24] Y. Zhang, I. J. Drake, D. N. Briggs and A. T. Bell, Synthesis of dimethyl carbonate and dimethoxy methane over Cu-ZSM-5, *Journal of Catalysis*, 244 (2006) 219-229. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.002>
- [25] Y. Zhang, D. N. Briggs, E. de Smit and A. T. Bell, Effects of zeolite structure and composition on the synthesis of dimethyl carbonate by oxidative carbonylation of methanol on Cu-exchanged Y, ZSM-5, and Mordenite, *Journal of Catalysis*, 251 (2007) 443-452. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.07.018>
- [26] S. A. Anderson, S. Manthata and T. W. Root, The decomposition of dimethyl carbonate over copper zeolite catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 280 (2005) 117-124. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.003>

- [27] H. Hernando, A. M. Hernández-Giménez, C. Ochoa-Hernández, P. C. A. Bruijninx, K. Houben, M. Baldus, P. Pizarro, J. M. Coronado, J. Feroso, J. Čejka, B. M. Weckhuysen and D. P. Serrano, Engineering the acidity and accessibility of the zeolite ZSM-5 for efficient bio-oil upgrading in catalytic pyrolysis of lignocellulose, *Green Chemistry*, 20 (2018) 3499-3511. <http://dx.doi.org/10.1039/C8GC01722K>
- [28] J. Pérez-Ramírez, R. J. Berger, G. Mul, F. Kapteijn and J. A. Moulijn, The six-flow reactor technology: A review on fast catalyst screening and kinetic studies, *Catalysis Today*, 60 (2000) 93-109. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00321-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00321-7)
- [29] C. Peinado, D. Liuzzi, R. M. Ladera-Gallardo, M. Retuerto, M. Ojeda, M. A. Peña and S. Rojas, Effects of support and reaction pressure for the synthesis of dimethyl ether over heteropolyacid catalysts, *Scientific Reports*, 10 (2020) 8551. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65296-3>
- [30] J. Zhou, Q. H. Xia, S. C. Shen, S. Kawi and K. Hidajat, Catalytic oxidation of pyridine on the supported copper catalysts in the presence of excess oxygen, *Journal of Catalysis - J CATAL*, 225 (2004) 128-137. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.03.042>
- [31] T. Thirugnanasambandan and M. Alagar, X-Ray Diffraction Studies of Copper Nanopowder, *Arch Phys Res*, 1 (2010). <https://doi.org/10.48550/arXiv.1003.6068>
- [32] S. E. Bozbag, E. M. C. Alayon, J. Pecháček, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, Methane to methanol over copper mordenite: yield improvement through multiple cycles and different synthesis techniques, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2016) 5011-5022. <http://dx.doi.org/10.1039/C6CY00041J>
- [33] D. Sen, C. W. Kim, N. H. Heo and K. Seff, Using CuCl vapor to ion exchange copper into zeolite Na-Y. Single crystal structure of [Cu₃₀Na₃₀Cl₉][Si₁₂Al₇O₃₈₄]-FAU containing Cu₁₆Cl₇²⁺, Cu₄Cl₇⁺, Cu₃Cl₂⁺, and Cu₂⁺, *Microporous and Mesoporous Materials*, 185 (2014) 16-25. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.09.014>
- [34] V. V. Srabionyan, G. B. Sukharina, T. I. Kurzina, V. A. Durymanov, A. M. Ermakova, L. A. Avakyan, E. M. C. Alayon, M. Nachtegaal, J. A. van Bokhoven and L. A. Bugaev, Atomic Structure of Cu Centers in Mordenite Formed by Interaction of Copper Chloride with H-MOR Zeolite and Temperature Treatment, *The Journal of Physical Chemistry C*, 125 (2021) 25867-25878. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08240>

5. CONCLUSIONES

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral ha sido el estudio de procesos catalíticos para la transformación de fuentes de no convencionales de carbono en productos de interés para la industria como el metanol o el dimetil carbonato. Las principales conclusiones específicas de cada etapa se detallan a continuación:

5.1 Oxidación parcial directa de metano a metanol

- Se ha demostrado experimentalmente que la zeolita con estructura tipo mordenita intercambiada con cobre cataliza la oxidación parcial de metano a metanol mediante un proceso cíclico de activación, quimisorción de metano y desorción de metanol.
- Mediante ensayos de oxidación a temperatura programa se ha observado la presencia de, al menos, dos tipos distintos de centros activos capaces de quimisorber metano.
- Se han optimizado las condiciones de operación (temperatura y composición de la alimentación) para las etapas de activación y desorción con el objetivo de maximizar el rendimiento a metanol.
- La presencia de oxígeno durante la etapa de quimisorción ha sido responsable de la oxidación de parte del metano, disminuyendo la fracción quimisorbida y por consiguiente el rendimiento a metanol.
- Los datos experimentales se han ajustado a un modelo cinético, tanto para la formación de metanol a partir del metano quimisorbido como para la sobreoxidación de éste a CO₂.

5.2 Carbonilación de metanol a dimetil carbonato

- La temperatura óptima de esta reacción se ha determinado en 120°C, debido a la elevada selectividad a DMC (60%). A más temperatura, el rendimiento de las reacciones secundarias aumenta considerablemente.
- El agua ejerce un efecto inhibitor en la actividad del catalizador, por adsorción reversible.
- De todos los precursores de cobre probados, solamente el cloruro de cobre (I) y (II) son capaces de producir zeolitas con capacidad catalítica para la reacción de formación de dimetil carbonato. Se observa una clara disminución de las reacciones no deseadas de deshidratación cuando se utiliza forma sódica de la zeolita Y, gracias a la disminución de la acidez del soporte.
- El mejor catalizador en términos de selectividad (90% con conversión del 4.3%) es el preparado con la zeolita Y en forma sódica y precursor de cloruro de cobre (II), empleando intercambio iónico en fase líquida, usando etanol como disolvente.
- Los resultados de los ensayos cinéticos se ajustan a un modelo cinético mecanístico, basado en la oxidación de metanol, la carbonilación del intermedio de reacción y la oxidación del intermedio de reacción como etapas limitantes

6. ANEXOS

6.1 Lista de símbolos y abreviaturas

a'	Superficie externa específica de una partícula
a.u.	Unidades arbitrarias
APS	Escenario de políticas anunciadas
BASF	Badische Anilin und Soda-Fabrik
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
Ca	Número de Carberry
CHA	Chabazita
C_i	Concentración
CIUC	Congreso Internacional de Uniones Científicas
CMNUCC	Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
COP	Conferencia de las Partes
COP21	Conferencia de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático de 2015, París
D	Diámetro de lecho

D_i	Coeficiente de difusión
D_{ie}	Coeficiente de difusión efectivo
$D_{K,i}$	Coeficiente de difusión de Knudsen
DMC	Dimetil carbonato
DME	Dimetil éter
DMM	Dimetoximetano
dp	Diámetro de partícula
DRIFTS	Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa
DRX / XRD	Difracción de Rayos X
EDX	Detector de energía dispersiva de Rayos X
ET	Intercambio iónico en fase líquida de etanol
FA	Ácido fórmico
FH	Formaldehído
F_i	Flujo molar
FID	Detector de ionización de llama
GC	Cromatografía de gases
GWP	Global warming potential
ICI	Imperial Chemical Industries
ICP	Plasma de acoplamiento inductivo
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
ID	Diámetro interno
IMDEA	Institutos Madrileños de Estudios Avanzados
IPCC	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático
k	Factor de forma adimensional (ecuación Scherrer)
k_f	Coeficiente de transferencia de materia
k_i	Constante cinética

K_i	Constante de equilibrio
L	Longitud de lecho
m/z	Relación masa / carga de un ión
MeOH	Metanol
MF	Metil formato
M_i	Masa molecular
MMO	Metano monooxigenasa
MOR	Mordenita
MS	Espectrometría de masas
MTBE	Éter metil-terbutílico
MTG	Metanol a gasolina
MTO	Metanol a olefinas
MTP	Metanol a propeno
M_w	Módulo de Wagner
NO_x	Óxidos de nitrógeno
NTP	Temperatura y presión normales (20°C y 1 atm)
NZE	Escenario de cero emisiones netas para 2050
OECD	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
OMM	Organización Meteorológica Mundial
OMS	Organización Mundial de la Salud
p_i	Presión parcial
PID	Controlador proporcional, integral y derivativo
pMMO	Metano monooxigenasa particulada
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
q_i	Capacidad de producción
q_{it}	Capacidad de producción total

Re	Número de Reynolds
r_i	Velocidad de reacción
Sc	Número de Schmidt
SDS	Escenario de desarrollo sostenible
SEM	Microscopía electrónica de barrido
Sh	Número de Sherwood
sMMO	Metano monooxigenasa soluble
SSIE	Intercambio iónico en fase sólida
STEPS	Escenario de políticas establecidas
STP	Temperatura y presión estándar (0°C y 1 bar)
T	Temperatura
t_{ads}	Tiempo de adsorción
TCD	Detector de conductividad térmica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TPD	Desorción a temperatura programada
TPO	Oxidación a temperatura programada
TPR	Reducción a temperatura programada
UE	Unión Europea
UNESCO	Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura
VAM	Ventilation Air Methane
V_i	Volumen difusional
W	Masa de catalizador
WHSV	Velocidad espacial por masa de catalizador
y_i	Fracción molar
ZSM-5	Zeolita Socony Mobil – 5

2θ	Ángulo de Bragg
τ	Tamaño medio de cristalina (ecuación Scherrer)
λ	Longitud de onda
β	Anchura del pico a la mitad de la altura máxima (ecuación de Scherrer)
τ_p	Tortuosidad
ε_{int}	Porosidad interna
θ	Fracción de centros activos libres
θ_i	Fracción de centros activos ocupados