



Conversión directa de metano a compuestos oxigenados líquidos como metanol usando catalizadores de Cu-arcilla

María Carolina Fernández Ortiz

Proyecto de Investigación para optar por el título de ingeniera química

Asesor

Douglas Ramon Rodríguez Ordoñez, Doctor (PhD) en Ingeniería Química

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Ingeniería Química
Medellín, Antioquia, Colombia
2022

Cita	Fernández Ortiz [1]
Referencia Estilo IEEE (2020)	[1] M. Fernández Ortiz, “Conversión directa de metano a compuestos oxigenados líquidos como metanol usando catalizadores de Cu-arcilla”, Proyecto de Investigación, Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, Medellín-Antioquia, 2022.



Asesor: Douglas Ramon Rodríguez Ordoñez



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano: Jesús Francisco Vargas Bonilla.

Jefe departamento: Lina María González Rodríguez.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

AGRADECIMIENTOS

Inicialmente quiero agradecer a mi asesor, el profesor Douglas Rodríguez, por su orientación y apoyo durante el desarrollo de este proyecto

Agradezco a todos los integrantes del grupo de Investigación Catálisis Ambiental por su gran disposición, especialmente a Cristian Morillo, el cual siempre tuvo la paciencia para explicarme el manejo de equipos, montajes y procedimientos.

Agradezco a la Universidad de Antioquia y todos los profesores que hicieron parte de mi formación y que fueron un apoyo fundamental en el desarrollo de mi vida académica.

Agradezco a mis compañeros que durante los últimos años nos hemos acompañado y hemos construido este camino juntos.

Por último, agradezco a mis padres y hermanos de los cuales he recibido durante toda mi vida, todo su apoyo y amor incondicional para cumplir con todas mis metas propuestas.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	9
ABSTRACT	10
I. INTRODUCCIÓN	11
II. OBJETIVOS	13
A. Objetivo general	13
B. Objetivos específicos	13
III. MARCO TEÓRICO	14
Importancia del metanol en la industria	14
Oxidación de metano a metanol a partir de gas de síntesis	15
Oxidación de metano a metanol en un solo paso: DMTM.....	16
Catalizadores para la conversión directa de metano a metanol.....	17
Heteroestructuras de arcillas porosas	19
Métodos de caracterización	21
IV. METODOLOGÍA	22
A. Preparación de arcillas naturales modificadas con Cu y Fe.....	22
B. Caracterización de los sólidos preparados	23
C. Evaluación de la actividad catalítica a metanol.	24
D. Construcción de accesorio FTIR para medición de actividad catalítica	24
V. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	25
A. CARACTERIZACIÓN	25
a. Análisis elemental por espectroscopia de rayos X dispersiva (EDS).....	25
b. Difracción de Rayos X (XRD)	26
c. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	27

B. ACTIVIDAD CATALÍTICA	30
VI. CONCLUSIONES	33
VII. RECOMENDACIONES	34
VIII. REFERENCIAS	35
IX. ANEXOS.....	42

LISTA DE TABLAS

TABLA I CANTIDADES DE SALES DE HIERRO Y COBRE REQUERIDAS PARA LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS..... 22

TABLA II ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS MATERIALES DE Cu Y Fe PREPARADOS 26

TABLA III UNIDAD DE VISUALIZACIÓN Y LÁMPARAS DE INDICACIÓN DEL CONTROLADOR MAXTHERMO MC5438 42

TABLA IV TECLAS DE OPERACIÓN DEL CONTROLADOR MAXTHERMO MC5438.... 43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de la obtención convencional del metanol a partir de gas de síntesis	15
Figura 2. Representación esquemática de la formación de una heteroestructura de arcilla porosa (PCH) a través del ensamblaje dirigido por tensioactivos de sílice de estructura abierta en las galerías de un silicato estratificado	20
Figura 3. Incorporación de especies metálicas en la estructura de la PCH.....	21
Figura 4. Rampa de temperatura para el procedimiento de calcinación	23
Figura 5. Difractogramas de rayos X para las muestras preparadas.	27
Figura 6. Microfotografías SEM de (A) PCHSi-1, (B) 1.5Fe-PCHSi-1, (C) 0.5Cu/Fe-PCHSi-1, (D) Cu/Fe-PCHSi-1, (E) 2 Cu/Fe-PCHSi-1	29
Figura 7. Efecto de la carga de Cu/Fe en la producción de metanol a condiciones de 50°C y 30 bar	31
Figura 8. Efecto de la temperatura sobre el rendimiento a metanol sobre 1.5Fe-PCHSi-1 y 0.5Cu/Fe-PCHSi-1.	32
Figura 9. Efecto de la presión sobre el rendimiento a metanol sobre 1.5Fe-PCHSi-1 y 1.5Cu-PCHSi-1	32
Figura 10. Controlador Maxthermo MC5438	42

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

DMTM	Direct Methane to Methanol
PCH	Porous Clay Heterogeneous
XRD	Difracción de Rayos X
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
EDS	Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva

RESUMEN

El gas natural, compuesto principalmente por metano (CH_4), será un recurso energético fundamental en el periodo de transición de la actual economía energética basada en el petróleo a una sociedad de energías renovables. En la actualidad, el gas natural se utiliza como combustible para la generación de energía o el transporte y para la obtención de gas de síntesis, pero a menudo se limita a emitirse a la atmósfera sin ser utilizado. Es por esta razón, que la conversión directa del metano en derivados líquidos de alta densidad energética, como el metanol, supone un gran avance en la utilización del gas natural. El metanol (CH_3OH) es una de las materias primas más importantes de la industria química, es obtenido por síntesis a partir de gas natural, como combinación de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno. Sin embargo, este proceso conlleva un elevado gasto energético que podría reducirse si se emplea la conversión directa de metano a metanol, la cual es una de las rutas no convencionales más prometedoras y elaboradas hasta el momento. Por tal razón, en este trabajo se evalúan las propiedades catalíticas de catalizadores basados en arcillas naturales modificadas para la valorización del metano, por medio de la conversión directa a metanol. Para tal fin, se prepararon catalizadores de Cu-Fe sobre heteroestructuras porosas de arcilla (PCH) que se prepararon a partir de arcillas tipo montmorillonita, donde las especies activas fueron depositadas en la superficie por medio de la impregnación húmeda incipiente con sales de cobre y hierro. Estas muestras se caracterizaron por medio de difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). Finalmente, se estudió la conversión directa de metano a metanol sobre los catalizadores preparados donde se observan satisfactorios rendimientos a metanol (8.4, 6.0 y 10.1 $\mu\text{molCH}_3\text{COH}/\text{mg}_{\text{cat}}$ para 0.5Cu/Fe-PCHSi-1, Cu/Fe-PCHSi-1 y 2Cu/Fe-PCHSi-1 respectivamente).

Palabras clave: Metanol, arcillas naturales, metano, conversión.

ABSTRACT

Natural gas, composed mainly of methane (CH_4), will be a key energy resource in the transition period from today's oil-based energy economy to a renewable energy society. At present, natural gas is used as a fuel for power generation or transportation and for synthesis gas, but it is often simply emitted into the atmosphere without being used. For this reason, the direct conversion of methane into energy-dense liquid derivatives, such as methanol, represents a breakthrough in the utilization of natural gas. Methanol (CH_3OH), one of the most important commodities in the chemical industry, is obtained by synthesis from natural gas as a combination of carbon monoxide, carbon dioxide and hydrogen. However, this process entails a high energy cost that could be reduced if the direct conversion of methane to methanol is used, which is one of the most promising and elaborated non-conventional routes so far. For this reason, this work evaluates the catalytic properties of catalysts based on modified natural clays for methane valorization, by means of direct conversion to methanol. For this purpose, Cu-Fe catalysts were prepared on porous clay heterostructures (PCH) that were prepared from montmorillonite type clays, where the active species were deposited on the surface by incipient wet impregnation with copper and iron salts. These samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Finally, the direct conversion of methane to methanol over the prepared catalysts was studied where satisfactory yields to methanol (8.4, 6.0 and 10.1 $\mu\text{molCH}_3\text{COH}/\text{mg}_{\text{cat}}$ for 0.5Cu/Fe-PCHSi-1, Cu/Fe-PCHSi-1 and 2Cu/Fe-PCHSi-1 respectively) were observed.

Keywords: Methanol, natural clays, methane, conversion.

I. INTRODUCCIÓN

El metano (CH_4) constituye el principal componente del gas natural y se utiliza en su mayoría como portador de energía y base para la producción de productos químicos, pero a menudo se limita a emitirse a la atmósfera sin ser utilizado [1]. Sin embargo, el metano que se libera a la atmósfera antes de que se quemé, es perjudicial para el medio ambiente, dado que es el principal contribuyente a la formación de ozono, un contaminante atmosférico peligroso [2]. Es por esto, que durante los últimos años la industria ha buscado convertir el metano en productos químicos líquidos, especialmente los oxigenados como el metanol (CH_3OH), estos se producen en una gran escala industrial a partir del gas de síntesis, el cual es una mezcla gaseosa que consta de hidrógeno, monóxido de carbono [3,4].

El metanol tiene un gran potencial como combustible sostenible para el transporte o para producir materiales plásticos u otros productos químicos [5]. Aproximadamente el 85% que se produce se utiliza principalmente como material de partida o disolvente para la obtención de formaldehído, ácido acético, dimetil tereftalato, metil metacrilato y otros productos. También, se utiliza en el sector de combustibles y energía principalmente como ‘blending’ de gasolinas [6].

Tradicionalmente, el metanol se produce mediante la hidrogenación catalítica de monóxido de carbono e hidrógeno, en condiciones de altas presiones y temperaturas (200-350 °C, 100-250 bar) utilizando catalizadores de $\text{CuO-ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ [7]. Sin embargo, este proceso conlleva un elevado gasto energético que podría ser menor si se realiza la conversión directa de metano a metanol (Direct Methane to Methanol, DMTM) [8].

Durante los últimos años, se han venido realizando muchas investigaciones que se han enfocado en desarrollar un catalizador capaz de activar los enlaces de C-H de la molécula de metano a bajas temperaturas para formar un enlace metal-carbono y así evitar la posterior oxidación a CO_2 . Para esto, se propusieron catalizadores heterogéneos y homogéneos, sin embargo, el uso de los catalizadores homogéneos no son una solución tan viable pues la separación de estos es mucho más costosa [9].

Es por ello, que las investigaciones para la ruta DMTM han tomado fuerza en los últimos años; sin embargo, esta ruta de oxidación directa empleando catalizadores heterogéneos sólidos, como, por ejemplo, los basados en cobre-zinc, zeolitas, molibdeno, hierro, entre otros, todavía

plantea un gran desafío para operar a altas conversiones y selectividades en condiciones menos severas [8].

Este proyecto tiene por finalidad evaluar la conversión directa de metano a metanol empleando catalizadores de cobre y hierro soportados en arcillas naturales modificadas. Para tal fin, se prepararán catalizadores basados en heteroestructuras porosas de arcillas naturales, donde las especies activas para la reacción serán creadas por medio de procedimientos de impregnación incipiente con una sal de nitrato de cobre y una sal de nitrato de hierro. Con el fin de obtener una ventana operacional con buenas selectividades y rendimientos hacia metanol, se desarrollarán una serie de ensayos sistemáticos donde se evaluarán diferentes condiciones de reacción. Finalmente, los resultados de la actividad catalítica se correlacionarán con algunas propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, determinadas a partir de la difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS).

II. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Evaluar las propiedades catalíticas de arcillas naturales modificadas con cobre para la conversión directa de metano a metanol.

B. Objetivos específicos

- Preparar arcillas naturales modificadas con Cu que sean activas para la conversión directa de metano a metanol.
- Caracterizar la morfología y la acidez de los sólidos preparados.
- Determinar la actividad catalítica de las muestras a diferentes condiciones de presiones y temperaturas, buscando maximizar el rendimiento a metanol.
- Correlacionar la actividad catalítica con la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las muestras.

III. MARCO TEÓRICO

Importancia del metanol en la industria

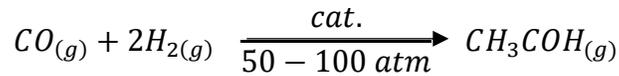
El metanol es uno de los productos químicos de mayor consumo en el mundo y es considerado una de las alternativas más prometedoras de combustible, principalmente debido a ciertas propiedades que lo hacen muy llamativo, como, por ejemplo, su bajo contenido de oxígeno, mayor densidad en comparación con la gasolina, y un alto calor latente que en conjunto con otras demás propiedades impacta favorablemente en los motores de combustión interna [10-13].

En este escenario energético, el metanol también puede usarse en la conversión a combustibles líquidos de mayor peso molecular, en la síntesis de metil terbutil eter (MTBE), que es un aditivo clave en la reformulación de gasolina, directamente como combustible para automóviles, bien sea puro o en mezclas ('blending') con gasolina o finalmente en procesos de reformado para la obtención de hidrógeno. El metanol tiene mayor potencial de uso con respecto a otros combustibles convencionales es debido a que con esta sustancia se forma una menor cantidad de ozono, y se tienen menores emisiones de contaminantes, como, por ejemplo, benceno e hidrocarburos. [10,14]. También, se usa en la producción de formaldehído, ácido acético, cloro metanos, metilaminas y como solventes o anticongelantes en pinturas, limpiadores para carburadores [14].

Más de 90 plantas de metanol en todo el mundo representan una capacidad de producción de 36.600 millones de galones, en 2021, el proceso de metanol a olefinas utilizó alrededor de 33,6 millones de toneladas métricas de metanol, convirtiéndose en la principal aplicación. El segundo lugar lo ocupa la producción de formaldehído, que requirió más de 25 millones de toneladas métricas de metanol ese año. En 2022, la producción mundial de metanol se proyecta en más de 111 millones de toneladas métricas [15,16]. Se estima que, impulsado por el escenario de la demanda mundial de energía, la cual se espera aumente para el año 2040 en un 33%, la demanda global de metanol alcanzará 190 Mt/año para 2030, donde aproximadamente el 80% de la producción será cubierta por reformado con vapor de gas natural, en tanto que el 20% restante provendrá de nuevas tecnologías [17,18].

Oxidación de metano a metanol a partir de gas de síntesis

La producción de metanol a escala industrial se da por medio del gas natural, el cual se transforma en gas de síntesis [20].



$$\Delta H = -21.7 \text{ kcal}$$

Este proceso conlleva un gasto energético elevado, pues se debe tener lugar la oxidación del metano a monóxido de carbono y luego la reducción de monóxido de carbono a metanol, además de esto, se debe garantizar que el gas de síntesis se encuentre limpio y libre de azufre, cloruro y contaminantes del catalizador [20]. Entre los catalizadores más eficaces para la conversión de metano en gas de síntesis se encuentran: catalizadores soportados de níquel, cobalto o hierro, catalizadores soportados de metales nobles y catalizadores de carburo de metales de transición [8]. En la Figura 1 se muestra un diagrama de bloques del proceso de producción de metanol a partir de gas de síntesis sobre catalizadores Cu-ZnO/Al₂O₃ [21].

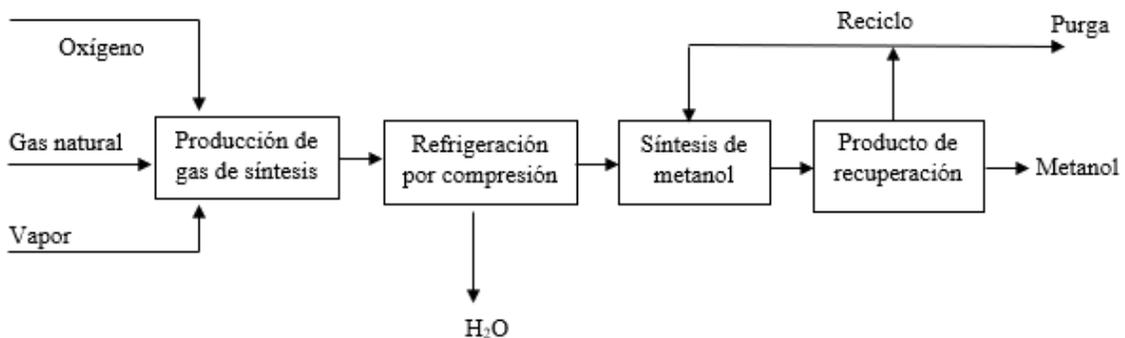


Figura 1. Proceso de la obtención convencional del metanol a partir de gas de síntesis.
Adaptado de la Referencia [21].

Oxidación de metano a metanol en un solo paso: DMTM

Aunque, todavía no existen plantas de conversión directa de metano a metanol operativas a escala industrial, el estado actual de las investigaciones y el escenario cambiante de la industria del gas, sugieren un futuro promisorio para esta tecnología, al menos en aplicaciones locales y de baja escala. Entre sus principales ventajas destacan: ser un proceso con un bajo gasto de energía, atractivo para el medio ambiente y viable económicamente [8,22,23].

Para su escalamiento, esta ruta de síntesis aún debe afrontar retos como las elevadas temperaturas necesarias para activar los enlaces C-H del metano [24]. No obstante, los catalizadores heterogéneos han cumplido un papel importante al momento de activar el enlace C-H, que ha permitido su funcionalidad a bajas temperaturas, disminuyendo la presencia de especies altamente energéticas que son más difíciles de controlar, además estos catalizadores heterogéneos, permiten una mayor selectividad hacia el metanol [25].

No obstante, todavía es necesario mejorar la selectividad de los catalizadores estudiados, principalmente porque el CH_3OH y el CO_2 se forman en cantidades aproximadamente iguales, siendo difícil lograr selectividades más altas que el 50% [26]. Además, generalmente presiones superiores a 70-80 atm son requeridas para lograr altos rendimientos hacia metanol, pero a nivel de proceso, trabajar a elevadas presiones aumentaría considerablemente los gastos de compresión y de los equipos requeridos [27].

El proceso de oxidación directa de metano a metanol a baja temperatura mediante la oxidación parcial catalítica heterogénea es una alternativa interesante, debido a que se lleva a cabo con un bajo consumo de energía y a una temperatura más baja. Un factor fundamental de este proceso es la necesidad de una alta conversión con catalizadores altamente selectivos, que convierte selectivamente el metano en metanol directamente [28].

Catalizadores para la conversión directa de metano a metanol

La reacción DMTM puede tener lugar en presencia de bacterias metanotróficas, las cuales contienen una enzima, metano monooxigenasa (MMO), que es capaz de convertir metano en metanol en condiciones fisiológicas [29]. Existen dos tipos de enzimas MMO, las particuladas (pMMO) y las solubles (sMMO). La enzima sMMO contiene un centro de hierro di-nuclear como sitio activo, mientras que la enzima pMMO contiene un centro activo de cobre [30]. Las estructuras propuestas de estos sitios activos han sido una fuente de inspiración para el desarrollo de catalizadores heterogéneos para DMTM, como, por ejemplo, catalizadores de cobre-zinc/alúmina, zeolitas, molibdeno y hierro sólido, entre otros. Sin embargo, cualquier ruta de oxidación directa de metano a metanol basada en un proceso catalizado por sólidos plantea un gran desafío para lograr una alta selectividad [8].

Algunos de los sistemas catalíticos estudiados en la literatura son:

- Catalizadores de cobre-zinc/alúmina.

El uso de Cu-ZnO/Al₂O₃ para la producción de metanol a través de la ruta convencional de gas de síntesis se debe a su alta selectividad, aspecto que incentivó su uso como catalizador en las reacciones de DMTM [31,32]. Se ha informado que la formación de metanol sobre catalizadores Cu-Zn depende en gran medida del estado del cobre, como la dispersión, el área superficial del metal y el tamaño de las partículas. Los catalizadores con mayor dispersión de cobre muestran un mejor rendimiento y se cree que la naturaleza de la dispersión del metal está estrechamente relacionada con el área superficial global [33]. Sin embargo, los catalizadores basados en Cu-Zn preparados por métodos convencionales parecen tener una superficie baja [34].

- Catalizadores de cobre/hierro-zeolitas.

Durante los últimos años, las investigaciones se han basado en los descubrimientos de que las zeolitas, como la ZSM-5 y la mordenita estabilizan los centros binucleares de hierro y cobre en una forma análoga a la encontrada en las enzimas monooxigenasas de metano (MMO) [35]. La

composición de estas puede manipularse para modificar los niveles de acidez de Brönsted, con H^+ como contracción de la estructura de la zeolita. Esta especificidad de los poros de las distintas zeolitas las convierte en catalizadores altamente selectivos en cuanto a la forma, capaces de ajustar la selectividad del sustrato y del producto [36]. Diferentes estructuras de zeolita intercambiadas con Cu, como, por ejemplo, Cu-MOR, Cu-MAZ, y Cu-CHA han mostrado ser activas, exhibiendo altos rendimiento al metanol [37].

- Catalizadores de molibdeno.

Los materiales basados en el molibdeno han sido uno de los catalizadores más activos para la oxidación selectiva del metano hasta el cambio de siglo. Se ha encontrado que el MoO_3 es uno de los mejores catalizadores a altas temperaturas y presiones [38]. Además, se ha reportado que existe un efecto cooperativo entre MoO_3 y Ga_2O_3 obteniéndose elevados rendimientos hacia el metanol en comparación con lo observado con otros óxidos metálicos, como por ejemplo SiO_2 , con el cual solo se lograron obtener trazas de CH_3OH [39-40]. Sin embargo, la volatilidad del molibdeno, que conduce a la formación de especies gaseosas de hidróxido en presencia de agua, prohibió la graduación del trióxido de molibdeno de un catalizador académico a uno comercial [25].

- Catalizadores de hierro sólido.

En catalizadores de $Fe_2(MoO_4)_3$ se ha encontrado que los principales productos de reacción son HCHO y el CO [41]. En la búsqueda de catalizadores a base de hierro más activos, se ha encontrado que el fosfato de hierro soportado en MCM-41 conversiones de metano del 3 % y selectividades a metanol del 17,3 % para la oxidación parcial del metano en presencia de oxígeno y óxido nitroso [42]. Hammond et al. [43] encontraron que una mayor cantidad de hierro octaédrico va acompañada de un aumento significativo de la actividad catalítica.

- Otros catalizadores.

El uso de N_2O o NO para oxidar metano a metanol sobre catalizadores sólidos como V_2O_5/SiO_2 ha permitido lograr mejoras significativas en la selectividad y conversión [44]. El N_2O actúa como un compuesto donador de O y da la capacidad de convertir dos gases contaminantes simultáneamente [45]. Los efectos del uso de diferentes oxidantes se han estudiado en varias investigaciones. Dasireddy et al., [46] estudiaron los efectos de oxidantes del N_2O en la oxidación de metano a metanol sobre el catalizador $FePO_4$, en el cual encontraron que puede convertir activamente el metano en metanol. También, pirofosfatos de Cu-Fe han sido encontrados ser activos para la oxidación del metano a metanol en presencia de N_2O , siendo la temperatura y la cantidad relativa de Cu y Fe aspectos cruciales en la conversión y la selectividad hacia metanol [8].

A pesar de la gran cantidad de publicaciones sobre el tema, el desarrollo de catalizadores para la reacción DMTM que puedan ser utilizados en procesos que compitan con las tecnologías existentes para la síntesis de metanol a partir de hidrógeno y dióxido de carbono, aún sigue siendo un importante desafío. Una de las principales dificultades es la incapacidad de lograr simultáneamente una alta conversión de metano y selectividad de metanol con catalizadores heterogéneos, por lo que actualmente, uno de los requerimientos más importantes es reducir la oxidación excesiva del metanol a dióxido de carbono [25].

Heteroestructuras de arcillas porosas

La principal aplicación de estos materiales mesoporosos es en el campo de la adsorción. Sin embargo, la creciente demanda de nuevos tipos de catalizadores sólidos ácidos ha promovido la búsqueda de nuevos sólidos con propiedades deseadas para aplicaciones específicas, en este contexto las arcillas son uno de los materiales de partida más populares para preparar materiales mesoporosos. Así en 1995, se introdujo una nueva familia de materiales, denominados heteroestructuras de arcilla porosa (PCH) [47-49]. Este tipo de material es derivado de la intercalación de un surfactante dentro de las galerías de las arcillas, el cual puede ser modificado por grupos funcionales para desarrollar un material híbrido orgánico-inorgánico (HPCH) [49]. En general, esta síntesis es la combinación de las metodologías utilizadas para estructuras

estratificadas (PLS) y sólidos mesoporosos de tipo MCM-41, donde se intercala un agente tensioactivo entre las capas de arcilla, seguida de hidrólisis y condensación de una fuente de sílice como TEOS (Figura 2) [50-52].

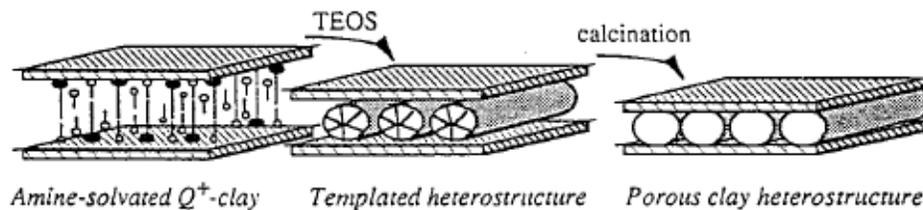


Figura 2. Representación esquemática de la formación de una heteroestructura de arcilla porosa (PCH) a través del ensamblaje dirigido por tensioactivos de sílice de estructura abierta en las galerías de un silicato estratificado [52].

Este tipo de material ha encontrado aplicación en diferentes campos como catálisis, adsorción de contaminantes y como sensores de moléculas biológicas [53]. Se ha reportado en la literatura que la incorporación de Zr o Al en la estructura provoca un aumento de la acidez. No obstante, los PCHs son frecuentemente utilizados como soporte catalítico (Figura 3) debido a la alta superficie específica, la modulación del tamaño de poro y la acidez intrínseca que se encuentra para estos materiales. Su estructura porosa, así como la posibilidad de generar acidez superficial, los hace materiales atractivos para la reacción DMTM [54]. La síntesis de PCHs implica varios parámetros, como el mineral de arcilla de partida donde su estructura varía en función de la reserva mineralógica ya que presentan una composición y cristalinidad variable, el tensioactivo es otro factor determinante pues la elevada capacidad de intercambio catiónico permite la sustitución de los cationes alcalinos situados en los espacios intercalares por cationes más voluminosos, y por último el precursor utilizado para conectar las capas y formar los PCHs, así como el método para eliminar tanto el surfactante como el cosurfactante [55].

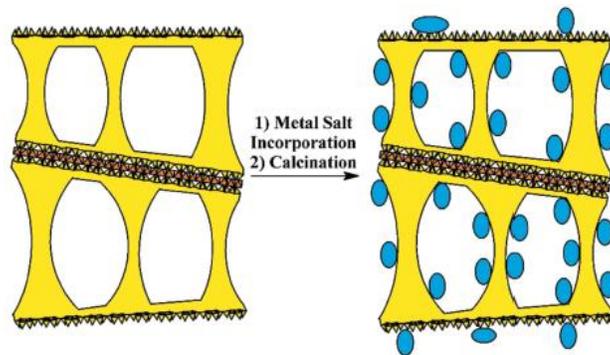


Figura 3. Incorporación de especies metálicas en la estructura de la PCH [55].

Métodos de caracterización

Los heteroestructuras de arcillas porosas se puede identificar fácilmente empleando imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), puesto que es posible observar su estructura química y en particular, la textura de la superficie, la morfología y el tamaño cristalino de los materiales en un amplio rango de resoluciones de tamaño que van desde dimensiones atómicas (0.2 – 0.3 nm) hasta varios cientos de micras [56]. Para los PCHs se presenta una estructura laminar con la relativa suavidad de sus superficies externas. Además, las partículas muestran una superficie rugosa, lo que se atribuye al autoensamblaje de la sílice [57]. Además, se caracteriza por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) donde se logra identificar los elementos y su distribución en las muestras.

También para la identificación de fases cristalinas y determinar tamaños promedio del cristalito, los patrones de difracción de rayos X (DRX) suele ser el método más útil, en estos análisis, los PCH se caracterizan por una reflexión pronunciada en $2\theta = 20.4^\circ$ y 21.8° los cuales representan los planos cristalinos bidimensionales (hk) característicos de la arcilla montmorillonita [58].

IV. METODOLOGÍA

A. Preparación de arcillas naturales modificadas con Cu y Fe.

Especies de Cu y Fe fueron incorporadas a las heteroestructuras porosas de arcilla PCH-1 mediante impregnación húmeda incipiente siguiendo el procedimiento descrito por Bozbag et al., [59]. Para ello, se prepararon tres soluciones madres, una de Cu donde se diluyó una cantidad específica de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada y dos soluciones de Fe donde se diluyeron cantidades específicas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada, para lograr concentraciones en el rango de 0.0005 - 0.05 M.

Para la preparación de las soluciones a ser utilizadas en la impregnación se utilizó la ecuación 1.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (1)$$

V_1 = Volumen [cm^3] de solución requerida.

V_2 = Volumen [cm^3] de la alícuota tomada de la solución madre.

C_2 = Concentración molar [mol/cm^3] de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ requerida

C_1 = Concentración de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de la solución madre

TABLA I
CANTIDADES DE SALES DE HIERRO Y COBRE REQUERIDAS PARA LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Muestra	[g] $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[g] $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Volumen de aforo [cm^3]	Volumen de la alícuota [cm^3]	Concentración de la solución preparada [mol/cm^3]
1.5Cu-PCH-1	2.8952	-	50	-	0.06
1.5Fe-PCH-1	-	4.8407	25	-	0.11
0.5Cu/Fe-PCH-1	-	0.1936	25	-	0.19
Cu/Fe-PCH-1	-	-	10	5	0.09
2Cu/Fe-PCH-1	-	-	10	2.5	0.05

La impregnación incipiente se realizó poniendo en contacto 1.0 g del sólido PCH-1 y 2 cm^3 de la solución. Luego, se colocó en el roto evaporador a una temperatura de 70°C, con una presión de vacío de 150 mbar y 85 RPM hasta que el sólido se encontró completamente seco.

Posteriormente, se llevó a una estufa durante 24 h aproximadamente a 80 °C. Finalmente, el sólido se calcinó por 20 h a una temperatura a de 500°C de acuerdo con el procedimiento descrito por Dihn et al. [60], el cual se encuentra detallado en la Figura 4.

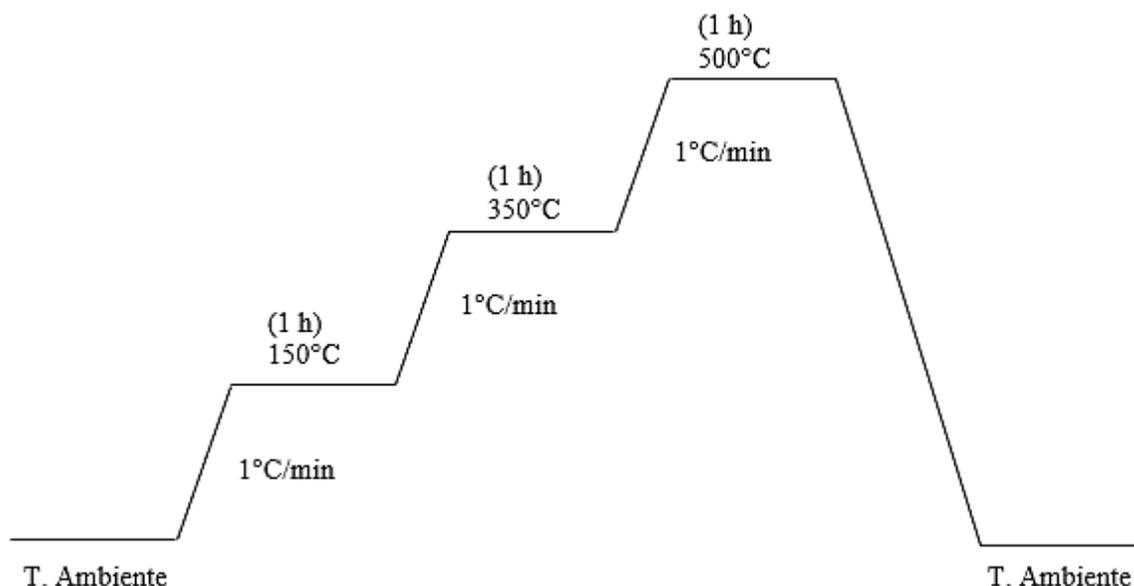


Figura 4. Rampa de temperatura para el procedimiento de calcinación
Adaptado de la referencia [60].

B. Caracterización de los sólidos preparados

Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), utilizando un Difractómetro de rayos X (DRX) Malvern-PANalytical, modelo Empyrean 2012, con detector Pixel 3D y fuente de Cu ($\lambda=1.541874 \text{ \AA}$) a 45kV y 40mA; Goniómetro: Omega/2 theta y configuración de la plataforma: reflexión transmisión spinner con giro de 4s. El paso fue de $0,05^\circ$ y un tiempo por paso de 52s.

Las muestras se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). Estos ensayos se realizaron en un microscopio electrónico de barrido (Termoiónico) JEOL JSM-6490LV, con detector de electrones secundarios para alto vacío y microsonda de rayos X – EDX (análisis semicuantitativo puntual, en

zona geométrica y mapeo de elementos en línea y por zonas). Referencia INCA PentaFETx3 Oxford con sistema de recubrimiento con oro y grafito por sputtering, límites de magnificación del equipo: X30-X100,000 y límites de cuantificación de la cota: 1000 μ m-50nm.

C. Evaluación de la actividad catalítica a metanol.

Ensayos en un reactor por carga se realizaron siguiendo el trabajo descrito por Kalamaras et al [61]. Se utilizó un reactor de autoclave (50 ml) que fue cargado con 1 cm³ de solución acuosa de H₂O₂ (0.5M), 10 mL de agua desionizada y 80 mg de catalizador. El sellado del reactor se realizó aplicando un torque de 31.1 Nm sobre los pernos y tuercas de ajuste de la tapa, luego de esto, se procedió a cargar el reactor con metano a 30 bar, realizando primero 6 ciclos de carga y descarga para desplazar el aire del interior del autoclave. Posteriormente, el reactor se calentó a la temperatura de reacción manteniendo una agitación de 1000 rpm durante el transcurso de la reacción. La reacción se llevó a cabo durante 60 min, tiempo después el recipiente se enfrió en un baño de hielo y sal hasta 12 °C para minimizar las pérdidas de los productos volátiles. El producto líquido obtenido se filtró y posteriormente se analizó por cromatografía de gases utilizando un equipo Agilent 7890 N con una columna DB-WAX (60 m, 250 μ m, 0.25 μ m) equipado con un detector FID. El horno de la columna se mantuvo a 70 °C durante 5 min. La temperatura del detector, el volumen de inyección y el flujo de gas portador (He) fueron de 250 °C, 5 μ L y 62.571 mL min⁻¹, respectivamente.

D. Construcción de accesorio FTIR para medición de actividad catalítica

En una caja de metálica de dimensiones 40 x 30 x 15 cm se instalaron 4 controladores PID Maxthermo MC5438. Dos de estos controladores fueron conectados a un par de relé de estado sólido, mientras que los otros dos controladores tienen como función censar la temperatura, por lo que se conectaron únicamente a un par de termocuplas tipo K. En el Anexo 2 se encuentra el plano de conexiones y en el Anexo 1 se encuentran las instrucciones para el manejo del controlador Maxthermo MC5438. La función de este sistema es ejercer el control de la temperatura de un accesorio de FTIR que fue construido de acuerdo con las especificaciones encontradas en el trabajo de Cybulskis et al. [62].

V. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A. CARACTERIZACIÓN

a. Análisis elemental por espectroscopia de rayos X dispersiva (EDS)

La composición elemental del sólido PCHSi-1 y de las muestras modificadas con Cu y Fe se determinó por medio de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). Los resultados se presentan en la Tabla 2. Para la heteroestructura porosa de arcilla, se observa que la relación Al/Si fue de 0.6, siendo este valor un poco inferior al nominal de 1, es posible que durante la síntesis del sólido no todo el aluminio haya sido incorporado al material. Para este sólido se observa la presencia de Ca y Fe en un 9.37 % y 14.85 % respectivamente. Ali et al. [63], han reportado que los iones de hierro están presentes en la montmorillonita natural en dos formas, es decir, como sustituciones isomórficas y como cationes de intercambio entre capas que compensan la carga negativa de las mismas.

Para los catalizadores impregnados, la relación Al/Si se mantiene en un valor cercano al del PCH de 0.6. Esto se debe a que el Al y Si incorporado durante la síntesis del material es estructural, localizado en los pilares inorgánicos formados durante la hidrólisis laminar. También, se observa que el contenido de Ca disminuye drásticamente en las muestras luego de la impregnación con Cu y Fe. Esto indica que los iones de Ca, que actúan compensando las cargas negativas de las láminas de arcilla, fueron intercambiados durante la impregnación con las soluciones de Cu y Fe. Además, para las muestras bimetalicas se observa que, la relación molar Cu/Fe difiere un poco de los valores nominales, esto puede deberse a que la concentración de las soluciones madres no fue la estimada, posiblemente debido a la hidratación de las sales precursoras o también es posible que el Cobre y Hierro no estén distribuidos uniformemente.

TABLA II

ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS MATERIALES DE Cu Y Fe PREPARADOS

Muestras	% p/p. Elemento						Relación molar		
	Al	Si	Ca	Mg	Fe	Cu	Cu/Fe	Al/Si	Cu/Al
PCHSi-1	20.17	35.02	9.37	-	14.85	-	-	0.60	-
1.5Fe-PCHSi-1	12.15	28.23	0.48	0.63	7.73	-	-	0.45	-
0.5Cu/Fe-PCHSi-1	16.64	30.1	0.34	0.68	1.73	0.56	0.28	0.58	0.01
Cu/Fe-PCHSi-1	6.28	11.45	-	-	10.65	7.05	0.58	0.57	0.48
2Cu/Fe-PCHSi-1	12.47	23.24	0.71	0.82	0.55	2.02	3.23	0.56	0.07

b. Difracción de Rayos X (XRD)

Los difractogramas de las muestras preparadas se presentan en la Figura 5. Para todas las muestras se observan dos picos de difracción en $2\theta = 20.4^\circ$ y 21.8° que representan los planos cristalinos bidimensionales (hk) característicos de la arcilla montmorillonita, y corresponden a láminas de arcilla no orientadas [61,64]. En los difractogramas también se observa un pico en $2\theta = 27.7^\circ$ que se atribuye a impurezas de cuarzo, que frecuentemente están presentes en las arcillas naturales. Estas impurezas afectan en gran medida las características de la arcilla y pueden afectar negativamente su uso en aplicaciones específicas [65,66].

El pequeño pico que se muestra en $2\theta = 62.2^\circ$ se atribuye a reflexiones de la montmorillonita natural [67]. También se observa en $2\theta = 9.5^\circ$ un pico de difracción atribuido al orden laminar y al espaciamiento de la arcilla, el cual se hace más agudo para la especie Cu/Fe-PCHSi-1, sugiriendo un mayor espaciamiento entre las capas de arcilla en esta muestra, debido a la incorporación simultánea de especies de cobre y hierro [68,69]. El pico observado en todas las muestras a un ángulo $2\theta = 35.4^\circ$ también es característico de la montmorillonitas, sin embargo, para las muestras bimetalicas 2Cu/Fe-PCHSi-1, Cu/Fe-PCHSi-1 y 0.5Cu/Fe-PCHSi-1, esta señal también podría corresponder a la formación de CuFe_2O_4 [70,71]. Además, para las muestras con Fe, el pico débil observado a $2\theta = 33.5^\circ$ es característico de la especie Fe_2O_3 [71]. Una cierta cantidad de Cu puede impedir la cristalización de Fe_2O_3 , debido a un aumento en la temperatura

de transformación de fase de $\text{Fe}(\text{OH})_x$ a Fe_2O_3 [72]. En general, los difractogramas de las diferentes muestras no difieren mucho, sugiriendo que la estructura del PCH se mantuvo para todas las especies luego de incorporar cobre y/o hierro.

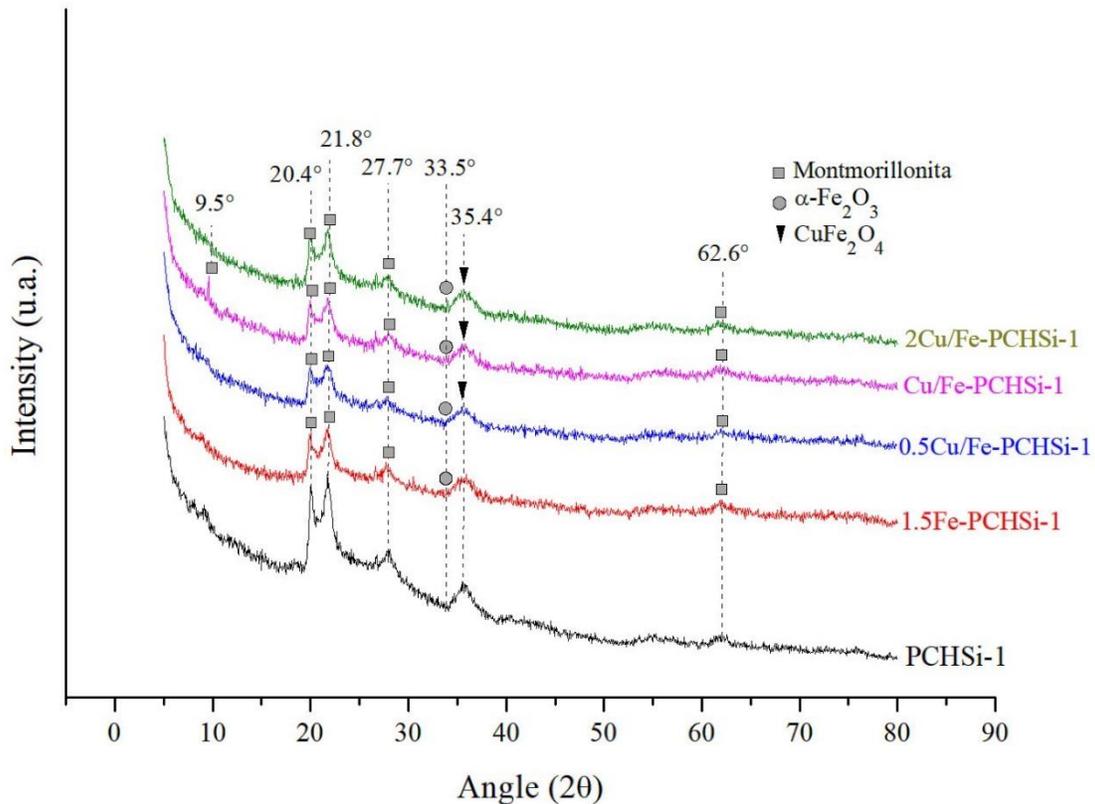


Figura 5. Difractogramas de rayos X para las muestras preparadas.

c. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las partículas de los catalizadores preparados puede observarse en la Figura 6. De acuerdo a L. Chmielarz et al. [73], las principales características morfológicas de las arcillas montmorillonita son una estructura laminar, asociada con la forma de escamas y algunos bordes rizados con apariencia esponjosa que revelan su estructura fina.

En general para todos los sólidos en los cuales se incorporaron las especies de Cu y Fe, 1.5Fe-PCHSi-1 (Figura 6B), 0.5Cu/Fe-PCHSi-1 (Figura 6C), Cu/Fe-PCHSi-1 (Figura 6D), 2

Cu/Fe-PCHSi-1 (Figura 6E), mantienen la forma de escamas desordenadas que es característica de la arcilla de partida. Sin embargo, existen claras diferencias en el tamaño de las escamas y la aglomeración de estas. Por ejemplo, para la muestra 1.5Fe-PCHSi-1 (Figura 6B) se observa una estructura más compacta, algunos autores han atribuido esto a una preferencial distribución de las especies de hierro en la superficie del catalizador [74]. Para las muestras, con menor relación Cu/Fe, 0.5Cu/Fe-PCHSi-1, Cu/Fe-PCHSi-1 (Figuras 6C y 6D) se observan escamas o agregados de mayor tamaño que para la muestra 2Cu/Fe-PCHSi-1, reafirmando que la presencia del Fe tuvo un efecto sobre la morfología. Teniendo en cuenta los resultados del XRD, la posible formación de especies de CuFe_2O_4 también pudo modificar el tamaño y compactación de las partículas. Yuan et al. [71], observaron en materiales PCH modificados con Fe, que especies de CuFe_2O_4 pueden distribuirse en los canales de la galería formada modificando en cierta medida la forma de los agregados de arcilla.

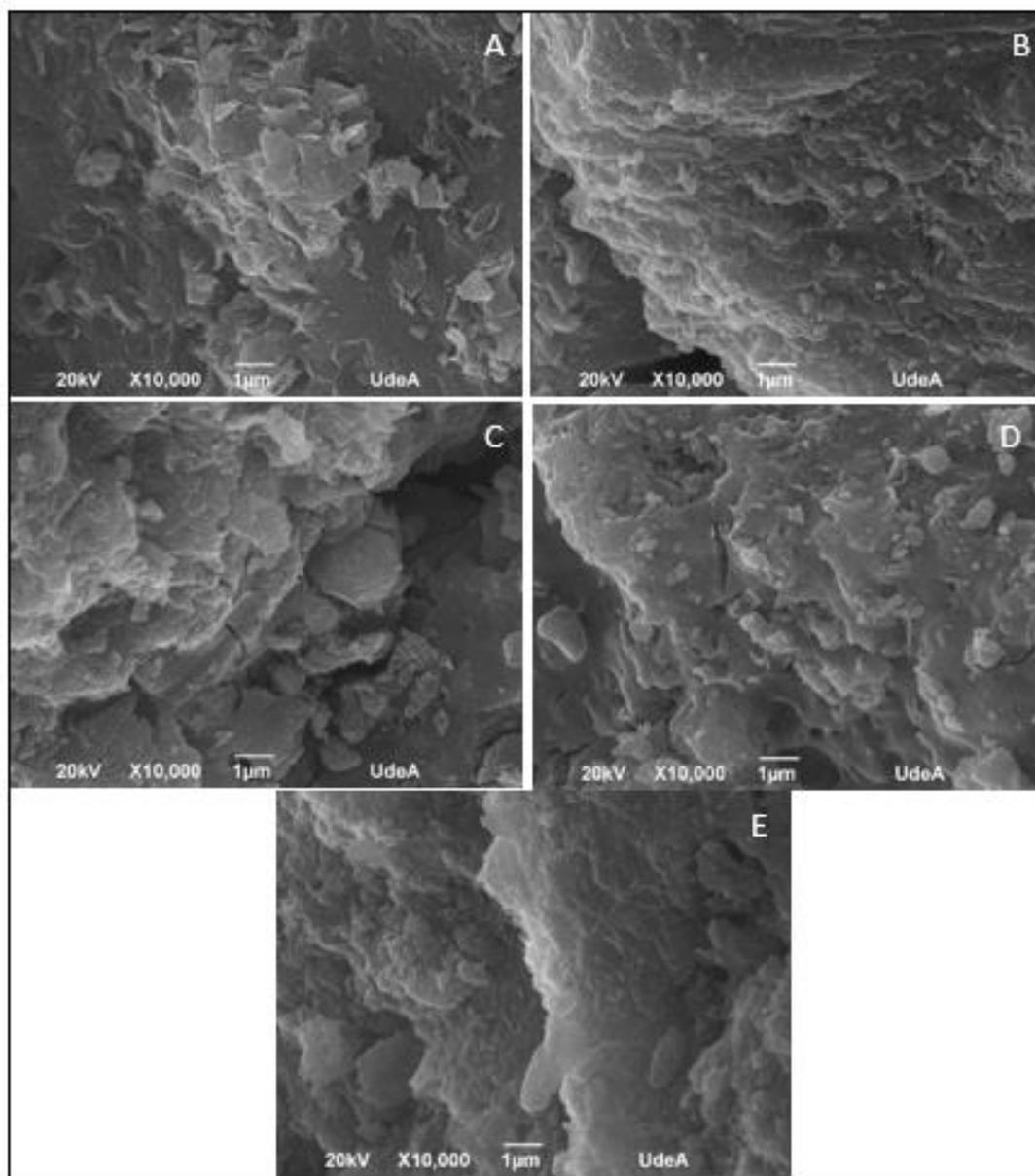


Figura 6. Microfotografías SEM de (A) PCHSi-1, (B) 1.5Fe-PCHSi-1, (C) 0.5Cu/Fe-PCHSi-1, (D) Cu/Fe-PCHSi-1, (E) 2 Cu/Fe-PCHSi-1.

B. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los catalizadores preparados fueron evaluados en la oxidación directa de metano a metanol utilizando H_2O_2 como agente oxidante. En la Figura 7 se muestra el rendimiento a metanol a una temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 30 bar como función de la relación Cu/Fe de los catalizadores preparados. Se puede observar que para las muestras monometálicas, el rendimiento más alto fue para la muestra 1.5Cu-PCHSi-1 que alcanzó $9.42\ \mu\text{molCH}_3\text{COH}/\text{mg}_{\text{cat}}$, en tanto que el menor rendimiento observado de $7.90\ \mu\text{molCH}_3\text{COH}/\text{mg}_{\text{cat}}$ correspondiente a la muestra monometálica de hierro, podría deberse a que una fracción del mismo puede estar presente como Fe_xO_y , que de acuerdo a lo reportado en la literatura, son especies que pueden ser inactivas para la reacción y que además pueden dificultar la interacción de los sitios activos de Fe con el oxígeno y el metano [70].

En la Figura 7, se observa que para las muestras bimetalicas 0.5Cu/Fe-PCHSi-1, Cu/Fe-PCHSi-1 y 2Cu/Fe-PCHSi-1 se obtuvieron rendimientos a metanol de 8.4, 6.0 y 10.1 $\mu\text{molCH}_3\text{COH}/\text{mg}_{\text{cat}}$ respectivamente. El menor rendimiento observado en las muestras 0.5Cu/Fe-PCHSi-1 y Cu/Fe-PCHSi-1 con respecto a la muestra monometálica de Cu, sugiere que cuando el hierro se encuentra presente es posible que una fracción de este puede estar formando agregados bimetalicos como CuFe_2O_4 que poseen una menor reactividad, o que pueda tener lugar la formación de especies de Fe_xO_y que son inactivas. En todo caso, la validación de estas hipótesis requiere de técnicas de caracterización adicionales. Por otro lado, Li et al. [69], encontraron que la reactividad de las especies bimetalicas y el efecto sinérgico está estrechamente ligada con los estados químicos de las especies.

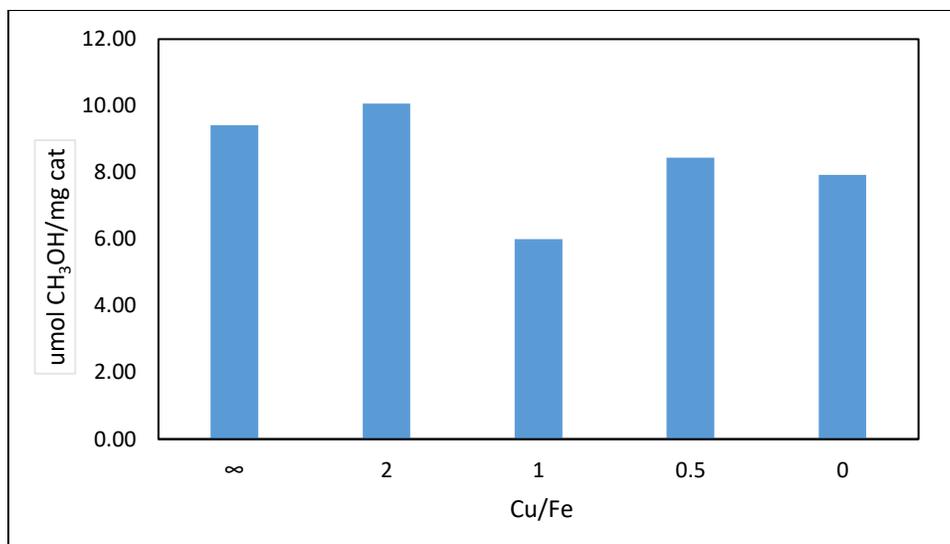


Figura 7. Efecto de la carga de Cu/Fe en la producción de metanol a condiciones de 50°C y 30 bar.

En la Figura 8 se presenta el rendimiento a metanol por miligramo para el catalizador monometálico 1.5Fe-PCHSi-1 y el bimetalico 0.5Cu/Fe-PCHSi-1 a 50 °C y 60 °C. Como era de esperarse, para ambos catalizadores el aumento de la temperatura favorece el rendimiento hacia metanol. A ambas temperaturas de 50 °C y 60 °C, se observa que el catalizador más activo fue el bimetalico 0.5Cu/Fe-PCHSi-1, como previamente se ha discutido, la presencia de especies de Cu y Fe genera una sinergia que favorece la actividad hacia la obtención de metanol, posiblemente debido a una mayor cantidad de sitios activos o a la formación de agregados bimetalicos de Cu-Fe de mayor reactividad [69,75].

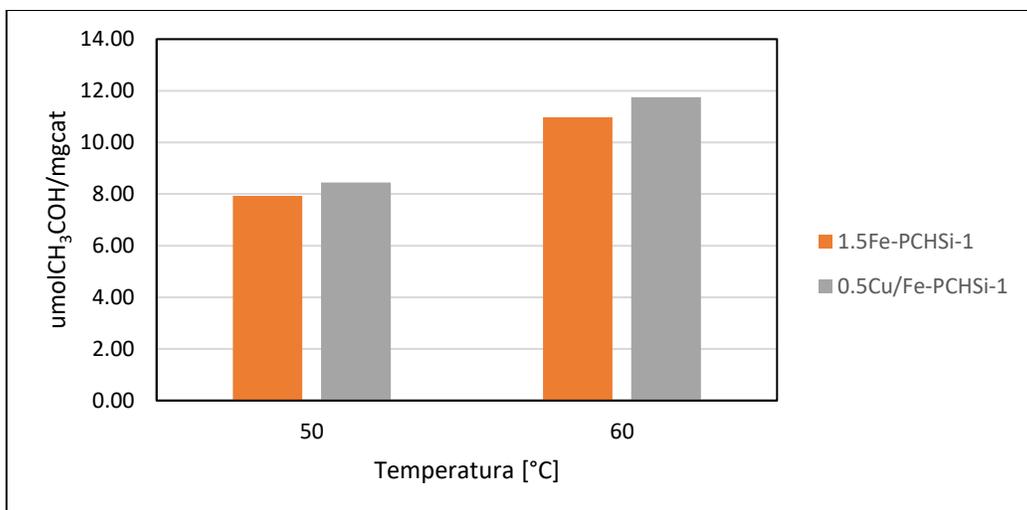


Figura 8. Efecto de la temperatura sobre el rendimiento a metanol sobre 1.5Fe-PCHSi-1 y 0.5Cu/Fe-PCHSi-1.

El efecto de la presión sobre la reactividad de las muestras monometálicas 1.5Cu-PCH-1 y 1.5Fe-PCH-1 se presenta en la Figura 9. En ambas muestras se observa que un aumento de la presión favorece el rendimiento a metanol que pasa de 7.19 a 9.42 $\text{umolCH}_3\text{COH/mg}_{\text{cat}}$ para la muestra 1.5Cu-PCH-1 y de 7.71 a 7.93 $\text{umolCH}_3\text{COH/mg}_{\text{cat}}$ para 1.5Fe-PCH-1. Este aumento en el rendimiento a metanol con la presión se puede atribuir a que el aumento en la presión parcial de metano conduce a una mayor concentración de especies metoxi y metanol [76].

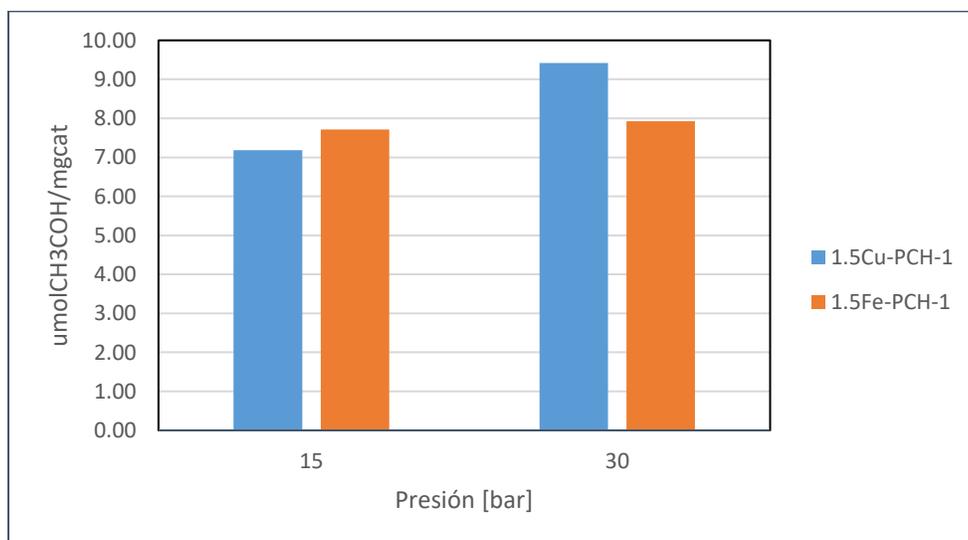


Figura 9. Efecto de la presión sobre el rendimiento a metanol sobre 1.5Fe-PCHSi-1 y 1.5Cu-PCHSi-1.

VI. CONCLUSIONES

- Se determinó la composición de las muestras por medio del análisis elemental por espectroscopia de rayos X dispersiva (EDS). Se obtuvo que la relación teórica molar Cu/Fe difirió de la experimental y se llegó a la conclusión que es posible que los cationes de hierro y cobre no se encuentran distribuidos de manera uniforme en la superficie del catalizador o la concentración de las soluciones madres no fue la estimada.
- Se determinaron propiedades físicas y morfológicas para las muestras preparadas, para esto se realizó difracción de rayos X (XRD), donde se encontró que los difractogramas de los catalizadores no difieren mucho, es decir que la estructura del PCH se mantuvo para todas las especies. También, a partir de la microscopía electrónica de barrido (SEM) se logró identificar el cambio ocurrido en la estructura del soporte luego de la impregnación de hierro y/o cobre, donde se analizó que la estructura laminar característica de la montmorillonita se mantuvo.
- Se realizaron ensayos de actividad catalítica a condiciones de 50°C y 30 bar y se obtuvieron resultados satisfactorios en el rendimiento hacia el metanol, siendo la muestra bimetalica 2Cu/Fe-PCHSi-1 la de mayor actividad. También, se estudió el efecto de la variación de presión y temperatura para las muestras, donde se encontró que el aumento de la temperatura y presión favorecerá el rendimiento.
- El empleo del efecto sinérgico de los cationes bimetalicos para modificar la actividad de la reacción constituye una estrategia prometedora para el diseño de un catalizador altamente eficiente para la reacción DMTM.

VII. RECOMENDACIONES

Se plantea a futuro un proceso donde se mida la actividad catalítica a diferentes presiones y temperaturas para todas las muestras preparadas. Además, se recomienda realizar un estudio más a fondo de las muestras preparadas para conocer mejor sus características como pruebas de acidez y de análisis químico.

VIII. REFERENCIAS

- [1] G. A. Olah, A. Goepfert, M. Czaun, T. Mathew, R. B. May y G. K. S. Prakash, "Single Step Bi-reforming and Oxidative Bi-reforming of Methane (Natural Gas) with Steam and Carbon Dioxide to Metgas (CO-2H₂) for Methanol Synthesis: Self-Sufficient Effective and Exclusive Oxygenation of Methane to Methanol with Oxygen", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, n.º 27, pp. 8720–8729, junio de 2015. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02029>
- [2] United Nations Environment Programme. (2021, Agosto 20). Las emisiones de metano están acelerando el cambio climático. ¿Cómo podemos reducirlas? *UNEP*. Disponible: <https://www.unep.org/es/noticias-y-reportajes/reportajes/las-emisiones-de-metano-estan-acelerando-el-cambio-climatico-como>
- [3] J. Rosh-Up-Nielsen, Catalysis today Catalysis and large-scale conversion of natural gas. In *Catalysis Today*, 21aed. Catalysis Today, 1994.
- [4] S. Lee, & A. Sardesai, "Liquid phase methanol and dimethyl ether synthesis from synga". *Topics in Catalysis*, vol. 32(3-4), pp. 197–207, March 2005.
- [5] G. H. Graaf, & A. A. C. M. Beenackers, "Comparison of two-phase and three-phase methanol synthesis processes.", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 35, n.º 6, December 1996.
- [6] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, & C. Witte, "Methanol". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2012. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1002/14356007.a16_465.pub3
- [7] N. B. Rojas, "METANOL COMO ALTERNATIVA PARA LA GENERACIÓN DE COMBUSTIBLES LIMPIOS." 2020.
- [8] M. J. da Silva, "Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM).", *Fuel Processing Technology*, vol. 145, pp. 42–61. Mayo 2016
- [9] A. A. Latimer, A. Kakekhani, A. R. Kulkarni y J. K. Nørskov, "Direct Methane to Methanol: The Selectivity–Conversion Limit and Design Strategies", *ACS Catalysis*, vol. 8, n.º 8, pp. 6894–6907, junio de 2018. Accedido el 21 de octubre de 2022. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00220>
- [10] H. Kung, "Methanol Synthesis", *Catalysis Reviews*, pp. 235–259. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1080/03602458008066535>
- [11] K. Klier, "Methanol Synthesis", *Advances in Catalysis*, pp. 243–313. [En línea]. Disponible: [https://doi.org/https://doi:10.1016/s0360-0564\(08\)60455-1](https://doi.org/https://doi:10.1016/s0360-0564(08)60455-1)

- [12] Verhelst, S., Turner, J. W., Sileghem, L., & Vancoillie, J. (2019). Methanol as a fuel for internal combustion engines. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 70, pp. 43–88). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.10.001>
- [13] R. Furey, "Volatility Characteristics of Gasoline-Alcohol and Gasoline-Ether Fuel Blends", *Transactions*, vol. 94. [En línea]. Disponible: <https://www.jstor.org/stable/44467460>
- [14] "Methanol", *EHC 196*, 1997. Accedido el 5 de octubre de 2022. [En línea]. Disponible: <https://inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc196.htm>
- [15] Methanol Institute., "The Methanol Industry", *Methanol Institute*, febrero de 2019. Accedido el 5 de octubre de 2022. [En línea]. Disponible: <https://www.methanol.org/the-methanol-industry/>
- [16] Statista, "Global methanol demand 2021, by application", agosto de 2022. Accedido el 5 de octubre de 2022. [En línea]. Disponible: <https://www.statista.com/statistics/1323424/methanol-demand-worldwide-by-application/>
- [17] C. Rühl, "BP Global Energy Outlook 2030", *Voprosy Ekonomiki*, n.º 5, pp. 109–128, mayo de 2013. Accedido el 15 de noviembre de 2021. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.32609/0042-8736-2013-5-109-128>
- [18] The Global CO2 Initiative, "Innovation for Cool Earth Forum, Carbon dioxide utilization (CO2U)", *ICEF Roadmap 1*, 2016.
- [19] R. Srivastava, P. K. Sarangi, L. Bhatia, A. Singh y K. Shadangi, "Conversion of methane to methanol: technologies and future challenges", *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 12, n.º 5, pp. 1851–1875. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01872-5>
- [20] H. D. GESSER, N. R. HUNTER y C. B. PRAKASH, "ChemInform Abstract: The Direct Conversion of Methane to Methanol by Controlled Oxidation", *Chemischer Informationsdienst*, vol. 17, n.º 3, enero de 1986. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1002/chin.198603353>
- [21] M. J. Gradassp, & N. W. Greenb, "Economics of natural gas conversion processes.", *Fuel Processing Technology*, vol. 42, 1995.
- [22] V. Arutyunov, "Low-scale direct methane to methanol - Modern status and future prospects.", *Catalysis Today*, vol. 215, pp. 243–250, 2013.
- [23] Muehlhofer, T. Strassner, & W. A. Herrmann, "New Catalyst Systems for the Catalytic Conversion of Methane into Methanol", *Angew. Chem. Int.*, vol. 41, n.º 10, 2002. [En línea]. Disponible: <http://www.angewandte.com>.
- [24] B. L. Conley, W. J. Tenn, K. J. H. Young, S. K. Ganesh, S. K. Meier, V. R. Ziatdinov, O. Mironov, J. Oxgaard, J. Gonzales, W. A. Goddard, & R. A. Periana, "Design and study of homogeneous catalysts for the selective, low temperature oxidation of hydrocarbons", *Journal of*

Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 251, n.º 1-2, pp. 8–23, mayo de 2006. Accedido el 21 de octubre de 2022. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.035>

[25] M. Ravi, M. Ranocchiari, & J. A. van Bokhoven, "The Direct Catalytic Oxidation of Methane to Methanol—A Critical Assessment.", *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 56, n.º 52, pp. 16464–16483, 2017. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1002/anie.201702550>.

[26] M. Polverejan, Y. Liu, & T. J. Pinnavaia, "Aluminated derivatives of porous clay heterostructures (PCH) assembled from synthetic saponite clay: Properties as supermicroporous to small mesoporous acid catalysts.", *Chemistry of Materials*, vol. 14, n.º 5, pp. 2283–2288. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/cm011559g>

[27] V. S. Arutyunov, "The role of pressure in partial oxidation of methane.", *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*, vol. 51, n.º 12, 2002.

[28] A. Mohammadi, A. Farzi, "Modeling and Simulation of Catalytic Direct Partial Oxidation of Methane to Methanol in a Fluidized-Bed Reactor.", *Journal of Modeling in Engineering*, vol. 16, n.º 52, pp. 397–407, 2018.

[29] V. C. C. Wang, S. Maji, P. P. Y. Chen, H. K. Lee, S. S. F. Yu, & S. I. Chan, "Alkane Oxidation: Methane Monooxygenases, Related Enzymes, and Their Biomimetics.", *Chemical Reviews*, vol. 117, n.º 13, pp. 8574–8621, 2017. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00624>

[30] M. O. Ross, & A. C. Rosenzweig, "A tale of two methane monooxygenases.", *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, vol. 22, n.º 2-3, pp. 307–319, 2017. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1007/s00775-016-1419-y>

[31] Y. Teng, H. Sakurai, K. Tabata y E. Suzuki, "Methanol formation from methane partial oxidation in CH₄-O₂-NO gaseous phase at atmospheric pressure", *Applied Catalysis A: General*, vol. 190, 2000.

[32] V. Dasireddy y B. Likozar, "The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in CO₂ hydrogenation and methanol productivity", *Renewable Energy*, n.º 140, pp. 452–460, 2019. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.073>

[33] A. Le Valant, C. Comminges, C. Tisseraud, C. Canaff, L. Pinard y Y. Pouilloux, "The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO₂, Part 1: Origin of active site explained by experimental studies and a sphere contact quantification model on Cu + ZnO mechanical mixtures", *Journal of Catalysis*, vol. 324, pp. 41–49, abril de 2015 [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.01.021>

[34] J. Schumann, A. Tarasov, N. Thomas, R. Schlögl y M. Behrens, "Cu,Zn-based catalysts for methanol synthesis: On the effect of calcination conditions and the part of residual carbonates",

Applied Catalysis A: General, vol. 516, pp. 117–126, abril de 2016. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.037>

[35] M. H. Groothaert, J. A. van Bokhoven, A. A. Battiston, B. M. Weckhuysen y R. A. Schoonheydt, "Bis(μ -oxo)dicopper in Cu-ZSM-5 and Its Role in the Decomposition of NO: A Combined in Situ XAFS, UV–Vis–Near-IR, and Kinetic Study", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, n.º 25, pp. 7629–7640, junio de 2003. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/ja029684w>

[36] Bryliakoy y P. Konstantin, "Green Chemistry and Sustainable Technology", *Frontiers of Green Catalytic Selective Oxidations*, 2019. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/doi:10.1007/978-981-32-9751-7>

[37] K. A. Lomachenko et al., "The impact of reaction conditions and material composition on the stepwise methane to methanol conversion over Cu-MOR: An operando XAS study", *Catalysis Today*, vol. 336, pp. 99–108, octubre de 2019. Accedido el [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.040>

[38] B. Han, Y. Yang, Y. Xu, U. Etim y K. Oiao, "A review of the direct oxidation of methane to methanol.", *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 37, n.º 8, pp. 1206–1215. [En línea]. Disponible: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61097-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61097-X)

[39] N. SPENCER, "Partial oxidation of methane to formaldehyde by means of molecular oxygen", *Journal of Catalysis*, vol. 109, n.º 1, pp. 187–197, enero de 1988. [En línea]. Disponible: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90197-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90197-2)

[40] S. H. Taylor, J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner y C. W. Lembacher, "The partial oxidation of methane to methanol: An approach to catalyst design", *Catalysis Today*, vol. 42, n.º 3, pp. 217–224, julio de 1998.

[41] K. Otsuka, "The catalysts for the synthesis of formaldehyde by partial oxidation of methane", *Journal of Catalysis*, vol. 108, n.º 1, pp. 252–255, noviembre de 1987. [En línea]. Disponible: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90172-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90172-2)

[42] X. Wang, Y. Wang, Q. Tang, Q. Guo, Q. Zhang y H. Wan, "MCM-41-supported iron phosphate catalyst for partial oxidation of methane to oxygenates with oxygen and nitrous oxide", *Journal of Catalysis*, vol. 217, n.º 2, pp. 457–467, 2003. [En línea]. Disponible: [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00077-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00077-0)

[43] C. Hammond et al., "Direct Catalytic Conversion of Methane to Methanol in an Aqueous Medium by using Copper-Promoted Fe-ZSM-5", *Angewandte Chemie*, vol. 124, n.º 21, pp. 5219–5223, abril de 2012. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1002/ange.201108706>

[44] J. A. Barbero, M. C. Alvarez, M. A. Bañares, M. A. Peña y J. L. G. Fierro, "Breakthrough in the direct conversion of methane into C1-oxygenates", *Chemical Communications*, n.º 11, pp. 1184–1185, mayo de 2002. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1039/b202812n>

- [45] P. Nematollahi y E. C. Neyts, "Direct oxidation of methane to methanol on Co embedded N-doped graphene: Comparing the role of N₂O and O₂ as oxidants", *Applied Catalysis A: General*, vol. 602, p. 117716, julio de 2020. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117716>
- [46] V. D. B. C. Dasireddy, D. Hanzel, K. Bharuth-Ram y B. Likoza, "The effect of oxidant species on direct, non-syngas conversion of methane to methanol over an FePO₄ catalyst material", *RSC Advances*, vol. 9, n.º 53, pp. 30989–31003, 2019. Disponible: <https://doi.org/10.1039/c9ra02327e>
- [47] K. Srithamaraj, R. Magaraphan y H. Manuspiya, "Modified porous clay heterostructures by organic-inorganic hybrids for nanocomposite ethylene scavenging/sensor packaging", *Packaging Technology and Science*, pp. 63–72, 2012.
- [48] V. Rives, D. Carriazo, y C. Martín, "Heterogeneous catalysis by polyoxometalate-intercalated layered double hydroxides", *Pillared Clays and Related Catalysts*, pp. 319–397. [En línea]. Disponible: https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6670-4_12
- [49] A. Galarneau, A. Barodawalla y T. J. Pinnavaia, "Porous clay heterostructures formed by gallery-templated synthesis", *Nature*, vol. 374, n.º 6522, pp. 529–531, abril de 1995. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1038/374529a0>
- [50] M. Polverejan, Y. Liu y T. J. Pinnavaia, "Aluminated Derivatives of Porous Clay Heterostructures (PCH) Assembled from Synthetic Saponite Clay: Properties as Supermicroporous to Small Mesoporous Acid Catalysts", *Chemistry of Materials*, vol. 14, n.º 5, pp. 2283–2288, mayo de 2002. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/cm011559g>
- [51] J. Ahenach, P. Cool y E. F. Vansant, "Enhanced Brønsted acidity created upon Al-grafting of porous clay heterostructures via aluminium acetylacetonate adsorption", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, n.º 24, pp. 5750–5755, 2000. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1039/b006611g>
- [52] M. Polverejan, T. R. Pauly y T. J. Pinnavaia, "Acidic porous clay heterostructures (PCH): Intragallery assembly of mesoporous silica in synthetic saponite clays", *Chemistry of Materials*, vol. 12, n.º 9, pp. 2698–2704, septiembre de 2000. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/cm0002618>
- [53] F. Kooli, Y. Liu, K. Hbaieb y R. Al-Faze, "Characterization and catalytic properties of porous clay heterostructures from zirconium intercalated clay and its pillared derivatives", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 226, pp. 482–492, mayo de 2016. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.025>
- [54] J. A. Cecilia, C. García-Sancho, E. Vilarrasa-García, J. Jiménez-Jiménez y E. Rodríguez-Castellón, "Synthesis, characterization, uses and applications of porous clays heterostructures: A review", *The Chemical Record*, vol. 18, n.º 7-8, pp. 1085–1104, febrero de 2018. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1002/tcr.201700107>

[55] F. Bergaya, "Chapter 7.5 Pillared Clays and Clay Minerals.", vol. 1, *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*, 2006, pp. 393–421.

[56] E. N. La, C. de Materiales, M. Ipohorski, & P. B. Bozzano, (n.d.). MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

[57] J. A. Cecilia, C. García-Sancho y F. Franco, "Montmorillonite based porous clay heterostructures: Influence of Zr in the structure and acidic properties", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 176, pp. 95–102, agosto de 2013. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.03.037>

[58] M. Kashif, M. Yuan, M. Abdulllah, & Y. Su, "Fully selective catalytic oxidation of NO to NO₂ over most active Ga-PCH catalyst.", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, n.º 2, 2020.

[59] S. E. Bozbag, P. Sot, M. Nachtegaal, M. Ranocchiari, J. A. Van Bokhoven, and C. Mesters, "Direct Stepwise Oxidation of Methane to Methanol over Cu-SiO₂," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 7, pp. 5721–5731, 2018.

[60] K. T. Dinh et al., "Continuous Partial Oxidation of Methane to Methanol Catalyzed by Diffusion-Paired Cu Dimers in Copper-Exchanged Zeolites," *J. Am. Chem. Soc.*, 2019.

[61] C. Kalamaras, D. Palomas, R. Bos, A. Horton, M. Crimmin, and K. Hellgardt, "Selective Oxidation of Methane to Methanol Over Cu- and Fe-Exchanged Zeolites: The Effect of Si/Al Molar Ratio," *Catal. Letters*, vol. 146, no. 2, pp. 483–492, Feb. 2016.

[62] V. J. Cybulskis, J. W. Harris, Y. Zvinevich, F. H. Ribeiro y R. Gounder, "A transmission infrared cell design for temperature-controlled adsorption and reactivity studies on heterogeneous catalysts", *Review of Scientific Instruments*, vol. 87, n.º 10, p. 103101, octubre de 2016. Accedido el 21 de octubre de 2022. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1063/1.4963665>

[63] I. Ali et al., "Preparation and characterization of nano-structured modified montmorillonite for dioxidine antibacterial drug removal in water.", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 331. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115770>

[64] M. Zbik, N. Raftery, R. Smart y R. Frost, "Kaolinite platelet orientation for XRD and AFM applications", *Applied Clay Science*, vol. 50, n.º 3, pp. 299–304. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.010>

[65] M. Yuan, W. Deng, S. Dong, Q. Li, B. Zhao y Y. Su, "Montmorillonite based porous clay heterostructures modified with Fe as catalysts for selective catalytic reduction of NO with propylene.", *Chemical Engineering*, n.º 353, pp. 839–848, 2018. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.201>

[66] Q. Mohsen y A. El-maghraby, "Characterization and assessment of Saudi clays raw material at different area", *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 3, n.º 4, pp. 271–277, 2010. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.06.015>

[67] J. A. Cecilia et al., "CuO-CeO₂ supported on montmorillonite-derived porous clay heterostructures (PCH) for preferential CO oxidation in H₂-rich stream", *Catalysis Today*, vol. 253, pp. 126–136, septiembre de 2015. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.040>

[68] S. Sohrabnezhad and M. E. Takas, "Synthesis and characterization of porous clay heterostructure intercalated with CuO nanoparticles as a visible light-driven photocatalyst," *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 16, no. 1, pp. 45–55, 2019, doi: 10.1007/s13738-018-1479-8.

[69] Y. Li et al., "Synergistic Effect of Neighboring Fe and Cu Cation Sites Boosts Fe/Cu-Bea Activity for the Continuous Direct Oxidation of Methane to Methanol", *Catalysts*, vol. 11, 2021. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.3390/catal11121444>

[70] V. Dasireddy y B. Likozar, "Direct methanol production from mixed methane/H₂O/N₂O feedstocks over Cu-Fe/Al₂O₃ catalysts", *Fuel*, n.º 301, 2021. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121084>

[71] M. Yuan, Y. Su, W. Deng y H. Zhou, "Porous clay heterostructures (PCHs) modified with copper ferrite spinel as catalyst for SCR of NO with C₃H₆.", *Chemical Engineering Journal*, vol. 375, 2019. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122091>

[72] B. Oiao, A. Wang, J. Lin, L. Li, D. Su y T. Zhang, "Highly effective CuO/Fe(OH)_x catalysts for selective oxidation of CO in H₂-rich stream", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 105, n.º 1-2, pp. 103–110, 2011. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.03.040>

[73] L. Chmielarz et al., "Porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica-titania pillars and modified with transition metals as catalysts for the DeNO_x process", *Applied Catalysis*, vol. 91, n.º 1-2, pp. 449–459, 2009. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.014>

[74] J. Cecilia, C. García-Sancho y F. Franco, "Montmorillonite based porous clay heterostructures: Influence of Zr in the structure and acidic properties", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 176, pp. 95–102, 2013. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.03.037>

[75] Y. Lyu, J. N. Jocz, R. Xu, O. C. Williams y C. Sievers, "Selective Oxidation of Methane to Methanol over Ceria-Zirconia Supported Mono and Bimetallic Transition Metal Oxide Catalysts", *ChemCatChem*, vol. 13, n.º 12, pp. 2832–2842, abril de 2021. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1002/cctc.202100268>

[76] V. Sushkevich y J. van Bokhoven, "Kinetic study and effect of water on methane oxidation to methanol over copper-exchanged mordenite", *Catalysis Science and Technology*, vol. 10, n.º 2, pp. 382–390, 2020. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1039/c9cy01711a>

IX. ANEXOS

ANEXO I. INSTRUCCIONES MANEJO DE CONTROLADOR MAXTHERMO MC5438

A. Descripción y función de cada parte del controlador.

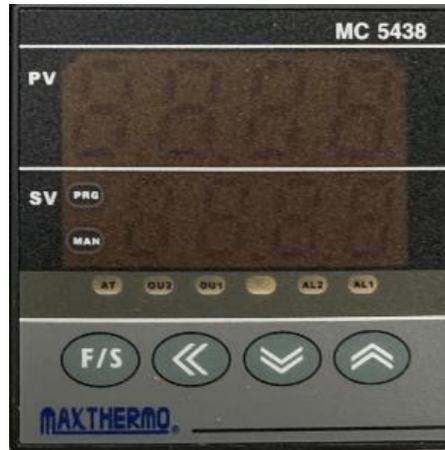


Figura 10. Controlador Maxthermo MC5438.

TABLA III
UNIDAD DE VISUALIZACIÓN Y LÁMPARAS DE INDICACIÓN DEL
CONTROLADOR MAXTHERMO MC5438

PV = Visualización del valor medido
SV = Visualización del valor ajustado
AL1 = Lámpara de salida de la alarma 1
AL2 = Lámpara de salida de la alarma 2
OU1= Lámpara de salida de control 1
OU2= Lámpara de salida de control 2
AT= Lámpara de autotunnig
PRG= Lámpara de modo programable
MAN= Lámpara de modo manual

TABLA IV
TECLAS DE OPERACIÓN DEL CONTROLADOR MAXTHERMO MC5438

 = Tecla de función de ajuste
 = Tecla de control
 = Tecla de decremento
 = Tecla de incremento
 Presionar 3 segundos mientras que la luz del SV no parpadea = Usar para volver a la ventana inicial.
 Presionar 3 segundos en la ventana de selección de nivel = Usar para llamar a la función de bloqueo
 Pulse 3 segundos mientras está en la ventana inicial de PV/SV = Se utiliza para detener la salida y la ventana de SV mostrará "HOLD",  pulse 3 segundos de nuevo para recuperar la salida
 Pulsar 3 seg. mientras se está en la ventana inicial de PV/SV = Se utiliza para llamar a la selección de nivel
 Pulsar 3 segundos en la ventana de selección de nivel = Se utiliza para entrar en cada nivel

B. Manual de operación

- Conectar el equipo a una fuente de energía eléctrica.
- Poner las termocuplas en los orificios correspondientes del FITR.
- Poner las resistencias en los orificios correspondientes del FTIR.
- Encender el equipo del switch principal.
- Para dar un recorrido por el menú principal y observar cada uno de los parámetros, se debe presionar el botón (F/S), lo cual permitirá observar parámetros como:

Auto sintonía (At): Este parámetro permite realizar un ajuste preciso de los valores óptimos de control para una mayor estabilidad en la temperatura del proceso. Dicho procedimiento se recomienda realizarlo una vez en la temperatura de mayor demanda del equipo.

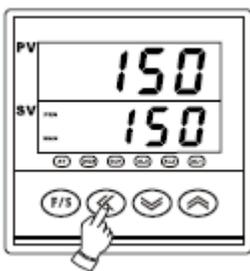
Alarma 1 de programación (AL1S): Este parámetro permite programar un valor de temperatura el cual servirá de tope, es decir, un valor del cual no se podrá pasar la temperatura durante el proceso.

Valor de proceso (PV): En este display se mostrará tanto la temperatura real a la cual se encuentra el equipo como los nombres de los parámetros activados en ese menú, estos aparecerán en color rojo y cambiarán presionando el botón (F/S).

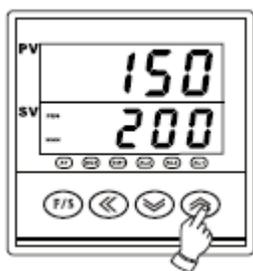
Valor de programación (SV): En este display se mostrará tanto la temperatura programada como los valores de configuración de los parámetros los cuales podrán ser modificados como se explica a continuación.

d. Cómo programar SV.

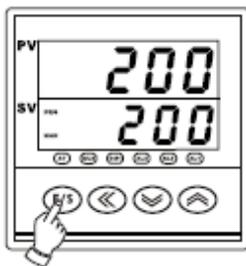
1. Presionar (<<) hasta que SV parpadee.
2. Presionar (<<) de nuevo para mover el dígito.



3. Presionar (↑) para aumentar o presionar (↓) para disminuir el valor.

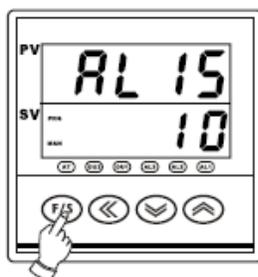


4. Presionar (F/S) para entrar en la configuración de SV.

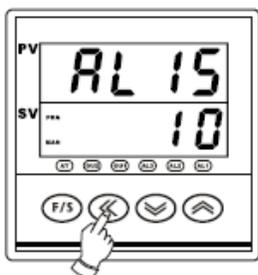


e. Cómo programar “AL1, AL2”

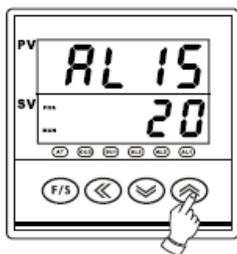
1. Presionar (F/S) 1 segundo para mostrar “AL1S” en la ventana de PV.



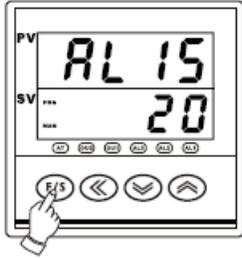
2. Presionar (<<) 1 segundo, cuando parpadee SV presionar (<<) de nuevo para mover el dígito.



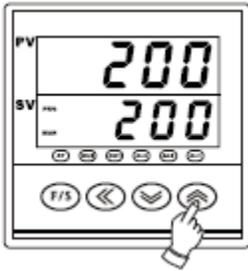
3. Presionar (↑) para aumentar o presionar (↓) para disminuir el valor.



4. Presionar (F/S) para entrar en la configuración de AL1.

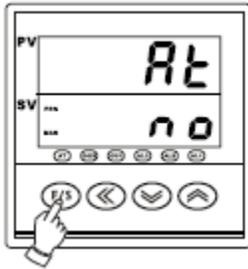


5. Presionar (↑) 3 segundos para volver a la ventana PV/SV.

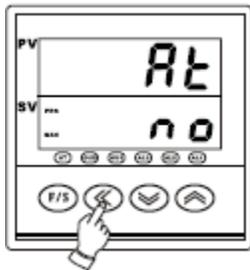


f. Cómo programar “AT” (auto tuning).

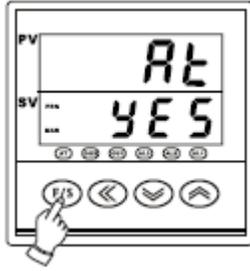
1. Presionar (F/S) para mostrar “AT” en la ventana de PV.



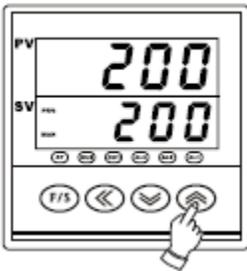
2. Presionar (<<) para mostrar “no” parpadeando en la ventana de SV.



3. Presionar (F/S) para entrar en la configuración de AT.

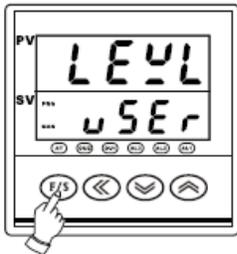


4. Presionar (↑) 3 segundos para volver a la ventana PV/SV.

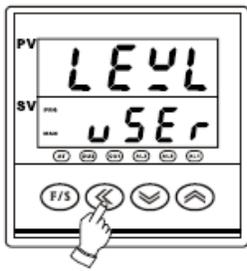


g. Cómo programar el sistema de rampas.

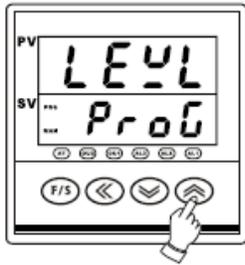
1. Presionar (F/S) 3 segundos para mostrar “LEVL” en la ventana de PV.



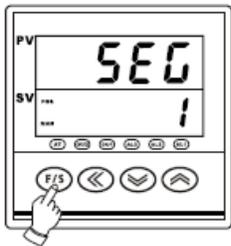
2. Presionar (<<) para mostrar “user” parpadeando en la ventana de SV.



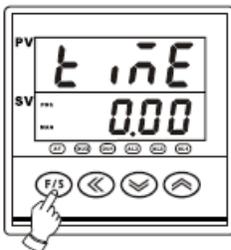
3. Presionar (↑) 3 para mostrar “PROG” en la ventana de SV, mantener presionado (F/S) para entrar en el nivel “PROG”.



4. Presionar (F/S) 3 segundos para mostrar “SEG” en la ventana de PV, este parámetro sólo muestra el segmento en ejecución.



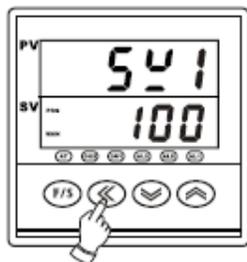
5. Presionar (F/S) 1 segundo para continuar a otros parámetros en este nivel, este parámetro sólo muestra el conteo de tiempo para ejecutar el paso (rampa).



6. Presionar (<<) para mostrar SV parpadeando, luego presionar (↑) para fijar el segmento final.



7. Presionar (<<) para fijar el SV para el segmento 1.



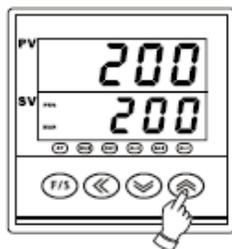
8. Presionar (<<) para ajustar el tiempo de la rampa para el segmento 1.



9. Presionar (<<) para ajustar el tiempo de remojo para el segmento 1.

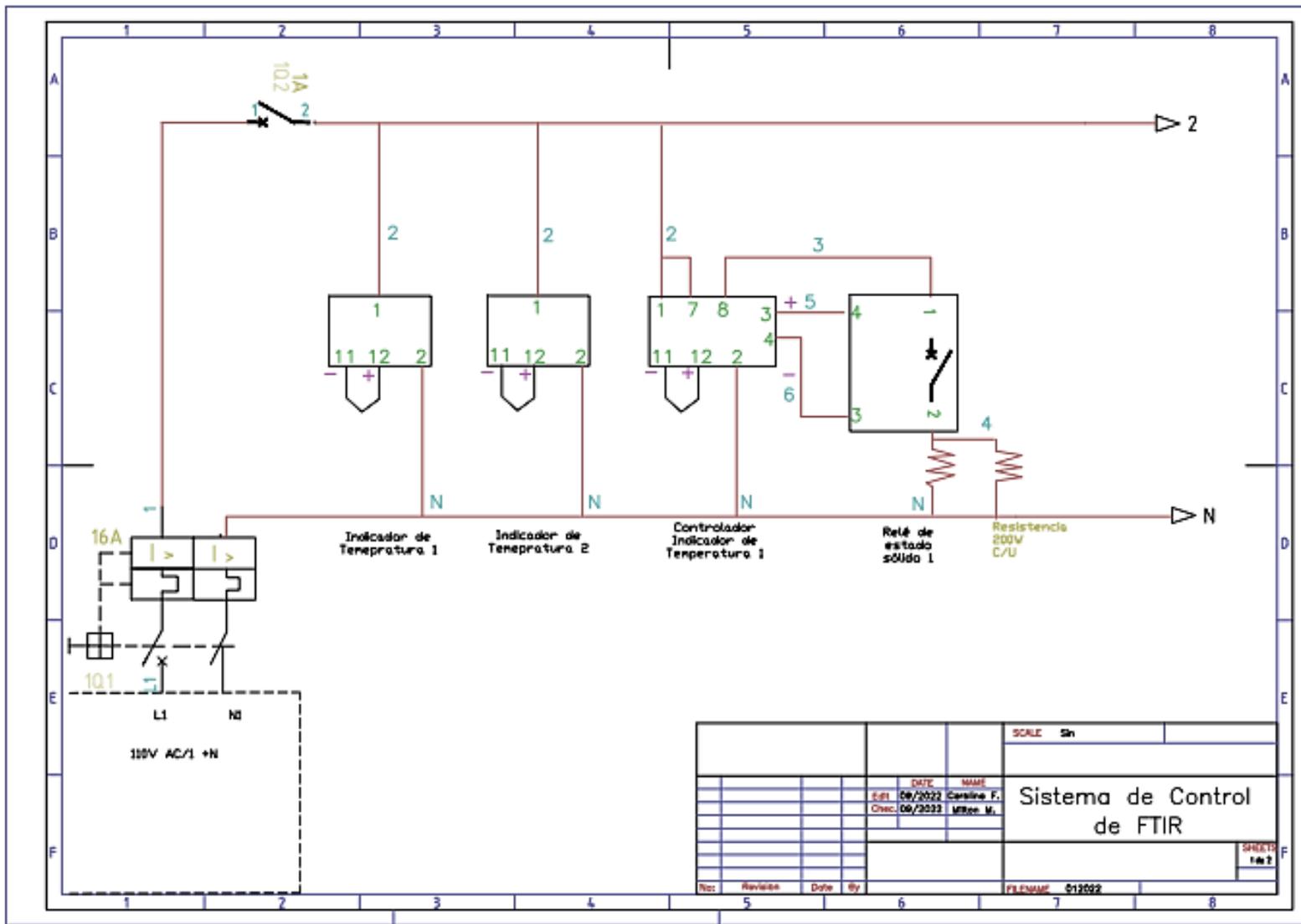


10. Presionar (↑) 3 segundos para volver a la ventana PV/SV.

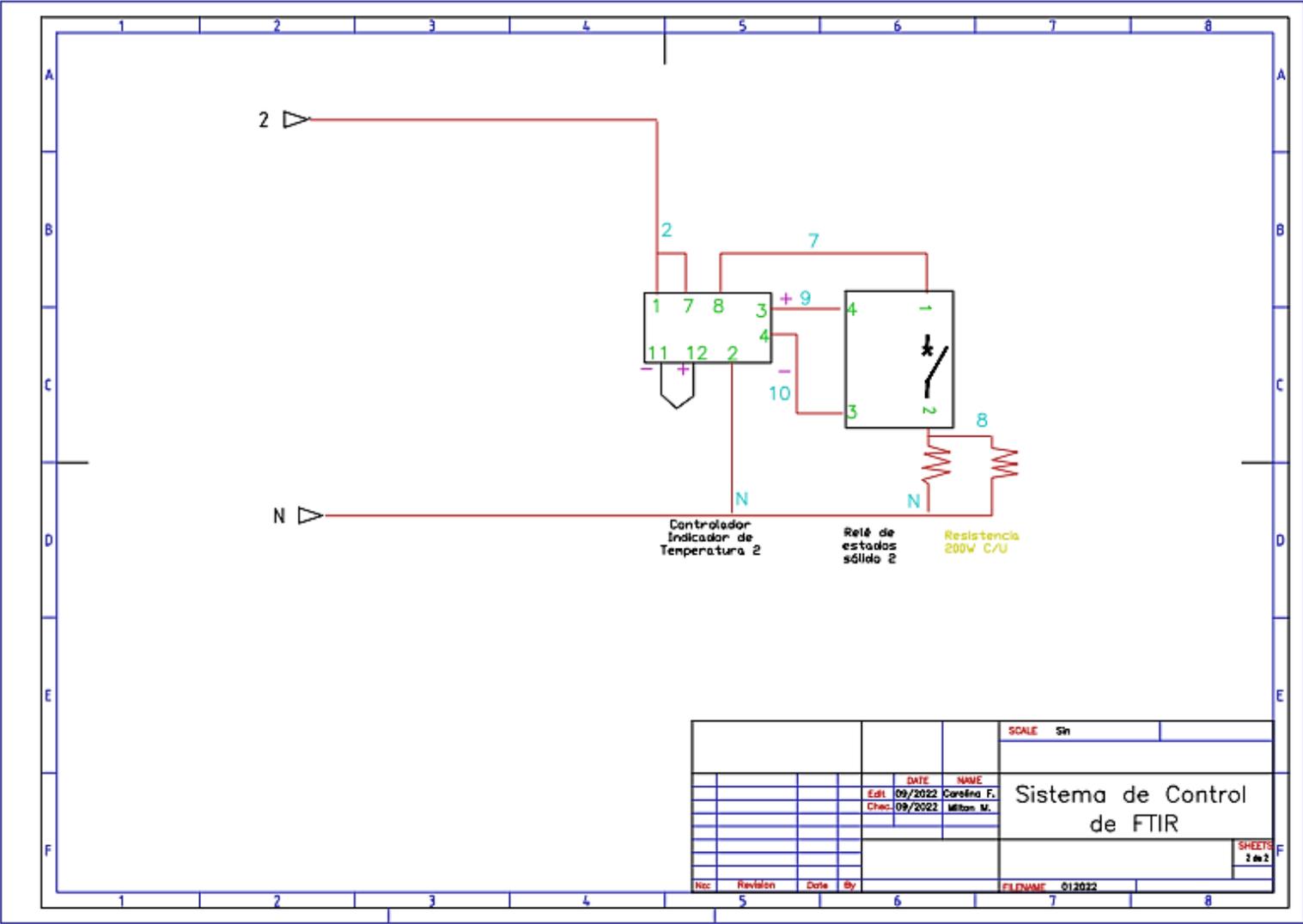


NOTA: La operación de SV2 a SV8 es la misma que SV1.

ANEXO 2. PLANO DEL SISTEMAS DE C ONTROL DEL FTIR



		SCALE 5m	
		DTIC NAME EJE 06/2022 Carolina F. Choc. 06/2022 Wilson M.	
Sistema de Control de FTIR		SHEET 1 de 2	
Rev:	Revision	Date	By
		FILENAME 012022	



SCALE		5h
DATE	NAME	Sistema de Control de FTIR
Edi: 09/2022	Careña F.	
Chac: 09/2022	Milton M.	SHEETS 2 de 2
FILENAME	012022	