

Developing sustainable alternatives to diesel fuel: synthesis of 1,1-dimethoxymethane (OME₁) through bifunctional heterogenous catalysis

HACIA EL DESARROLLO DE ALTERNATIVAS SOSTENIBLES AL COMBUSTIBLE DIÉSEL: SÍNTESIS DE 1,1-DIMETOXIMETANO (OME₁) A TRAVÉS DE CATÁLISIS BIFUNCIONAL

Andrés F. Rodríguez*, José E. Herrera**

Disminuir el impacto ambiental derivado del uso de combustibles fósiles necesita del desarrollo de fuentes de energía renovables así como de la producción sostenible de combustibles líquidos. Los éteres de oximetileno (OMEs), son compuestos oxigenados que han surgido como una potencial alternativa para sustituir el combustible Diesel. El uso de estos éteres en los motores disminuye la formación de hollín y óxidos de nitrógeno (NO_x) durante la combustión. Dentro de esta familia de compuestos, el 1,1-dimetoximetano (OME₁) tiene especial interés, no solo por su uso como solvente industrial o como intermediario químico, sino, también porque puede ser usado como materia prima para la producción de OMEs de cadena larga. La síntesis directa de OME₁ involucra la oxidación selectiva de metanol sobre catalizadores bifuncionales, los cuales han sido objeto de estudio durante las últimas décadas. Este trabajo resume las principales características de los distintos sistemas catalíticos desarrollados, los cuales juegan un papel fundamental para la producción comercial del 1,1-dimetoximetano.

Palabras clave: Metanol, 1,1-dimetoximetano, oxidación, óxidos metálicos.

The environmental impact generated by the extensive utilization of fossil-based fuels has driven the need to develop renewable energy sources, as well as sustainable processes for liquid fuels production. Oxymethylene ethers (OMEs) are oxygenated compounds that have emerged as a potential alternative to replace Diesel fuel, helping to reduce the formation of soot and nitrogen oxides (NO_x) during its combustion. Among this family of compounds, 1,1-dimethoxymethane (OME₁) has special interest because of its versatility as an industrial solvent or as a chemical intermediate. Specifically, it can be used as a feedstock to produce higher chain OMEs. The direct synthesis of OME₁ involves the selective oxidation of methanol over bifunctional catalysts, which have been widely studied during the last decades. This work summarizes the main features of the different catalytic systems developed, which play a fundamental role for the commercial production of 1,1-dimethoxymethane.

Keywords: Methanol, 1,1-dimethoxymethane, oxidation, metal oxides.

Recibido: 20 de marzo de 2023

Aceptado en forma final: 17 de mayo 2023

Cómo citar este artículo: Andrés F. Rodríguez, José E. Herrera: "Hacia el desarrollo de alternativas sostenibles al combustible diésel: síntesis de 1,1-dimetoximetano (OME₁) a través de catálisis bifuncional", Revista de Química, 2023, 37(1), 13-21.

DOI: <https://doi.org/10.18800/quimica.202301.002>

* ** Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica -Western University, London (Ontario), Canadá

 Andrés Felipe Rodríguez: <https://orcid.org/0009-0006-7929-3791>

 José E. Herrera: <https://orcid.org/0000-0003-3027-0979>

**autor responsable: jherrer3@uwo.ca



INTRODUCCIÓN

El impacto ambiental generado por la utilización extensiva de combustibles de origen fósil, especialmente en el campo energético, y las limitaciones en el mercado internacional asociadas con la transición a un esquema económico basado en energía renovable, generan la necesidad urgente de encontrar esquemas alternativos de conversión de energía, además de requerir la producción de combustibles líquidos de una manera más limpia y sostenible¹⁻³. Adicionalmente, el incremento en el impacto ambiental asociado a la contaminación del aire durante los últimos años hace que las acciones descritas anteriormente sean más apremiantes. En efecto, las emisiones de gases de efecto invernadero relacionadas con la combustión y los procesos industriales en 2022 alcanzaron niveles de alrededor de 37,5 Gt de CO₂ equivalente al año, lo que supone un aumento del 1% con respecto a los niveles de 2021⁴. Además, se espera que la demanda de energía de la industria del transporte pesado, que es una de las más intensivas en consumo, aumente un 30 % para 2040^{5,6}.

En la actualidad, el combustible Diesel es la principal fuente energética para el sector del transporte pesado ya que su combustión genera un mayor torque y presenta una mejor eficiencia en consumo de combustible en comparación con la gasolina⁷. Sin embargo, esta combustión genera impactos ambientales representados no solo en la emisión de dióxido de carbono, sino además en la generación de hollín y de óxidos de nitrógeno (NO_x)². En este contexto, la producción de combustibles líquidos limpios y renovables representa un elemento importante para el sector transporte en el futuro inmediato, especialmente para los sectores de transporte pesado⁸.

Entre las posibilidades de combustibles para automotores exploradas recientemente, los compuestos orgánicos oxigenados de cadena larga han generado gran interés, específicamente los éteres de oximetileno (OMEs por sus siglas en inglés). Estas moléculas, que corresponden a un oligómero de unidad repetitiva $-(O-CH_2)_n-$ con grupos terminales metil $(-CH_3)$ y metoxi $(-O-CH_3)$ (Figura 1), pueden ser usadas como un aditivo oxigenado para el combustible

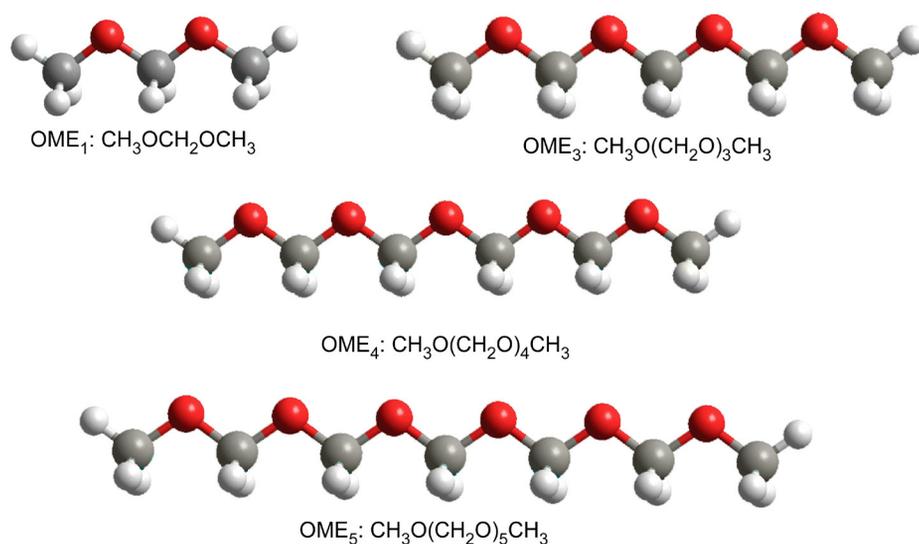


Figura 1. Estructura química de algunos éteres de oximetileno, OMEs. Nótese la nomenclatura general donde el número n , indica el número de veces que el fragmento CH₂O se repite: OME _{n} = CH₃O(CH₂O) _{n} CH₃

Tabla 1. Propiedades del combustible Diesel y éteres de oximetileno (OME₁ a OME₆)²

Propiedades	Densidad a 20°C (Kg/m ³)	Punto de ebullición (°C)	Número de cetano	Contenido de oxígeno (%)	Poder calorífico inferior (MJ/Kg)	Índice de Hollín (YSI)
Combustible Diesel	822	310	51.5	0	42.6	122.2
OME ₁ : CH ₃ OCH ₂ OCH ₃	860	42	29	42.1	22.44	4.2
OME ₂ : CH ₃ O(CH ₂ O) ₂ CH ₃	960	105	63	45.3	20.32	5.7
OME ₃ : CH ₃ O(CH ₂ O) ₃ CH ₃	1024	156	78	47.1	19.14	6.9
OME ₄ : CH ₃ O(CH ₂ O) ₄ CH ₃	1067	156	90	48.2	18.38	8.1
OME ₅ : CH ₃ O(CH ₂ O) ₅ CH ₃	1100	242	100	49.0	17.86	9.3
OME ₆ : CH ₃ O(CH ₂ O) ₆ CH ₃	1130	280	104	49.6	17.47	10.5

Diesel ayudando a reducir drásticamente la formación óxidos de nitrógeno (NO_x) y de hollín (hasta un 90% cuando se adiciona un 35% vol. de OME)^{1,8}. Aunque los OMEs presentan propiedades fisicoquímicas similares al Diesel (**Tabla 1**), lo que permite su uso directo en los motores sin realizar modificaciones significativas a los sistemas de inyección actuales²; existen algunas limitaciones para su implementación asociadas principalmente a una baja viscosidad, lo que impacta negativamente el desgaste superficial de piezas móviles; y una baja densidad de energía, lo que genera la necesidad de un mayor tiempo de combustión en el motor para alcanzar la misma potencia generada por la combustión del diésel.²

Actualmente, la síntesis de OMEs se realiza en fase líquida, ya sea mediante una ruta anhidra⁹ o una ruta acuosa. La síntesis anhidra se basa en la reacción de 1,1-dimetoximetano (OME_1) y trioxano² (reacción 1, **Figura 2**), resultando en una alta selectividad hacia los OMEs, un bajo contenido de subproductos y una etapa de separación por destilación.^{9,10}

Por su parte, la síntesis acuosa consiste en la reacción de metanol y una fuente de formaldehído (trioxano

o paraformaldehído)² (reacción 2, **Figura 2**), generando varios subproductos, particularmente hemiacetales y agua, los cuales requieren etapas de separación más complejas, incluyendo destilación reactiva o destilación azeotrópica.

En general, estos procesos involucran reacciones que se encuentran limitadas por el equilibrio termodinámico, son sensibles a la cantidad de agua presente en el sistema y requieren etapas subsiguientes de separación que consumen bastante energía¹⁰. Entre las posibles rutas alternativas para la producción directa de OMEs, la oligomerización de 1,1-dimetoximetano (OME_1) atrae especial interés, no solamente por la versatilidad de este compuesto como excelente solvente industrial y como intermediario químico para la producción de otros solventes oxigenados, sino porque permite un proceso de producción que comienza solo con metanol y aire (oxígeno) (reacción 3), los cuales combinados bajo condiciones apropiadas, a través de procesos de oxidación parcial y formación de acetales, resultan en la formación de OMEs, ya sea en sistemas de reacción anhidros o acuosos⁸:

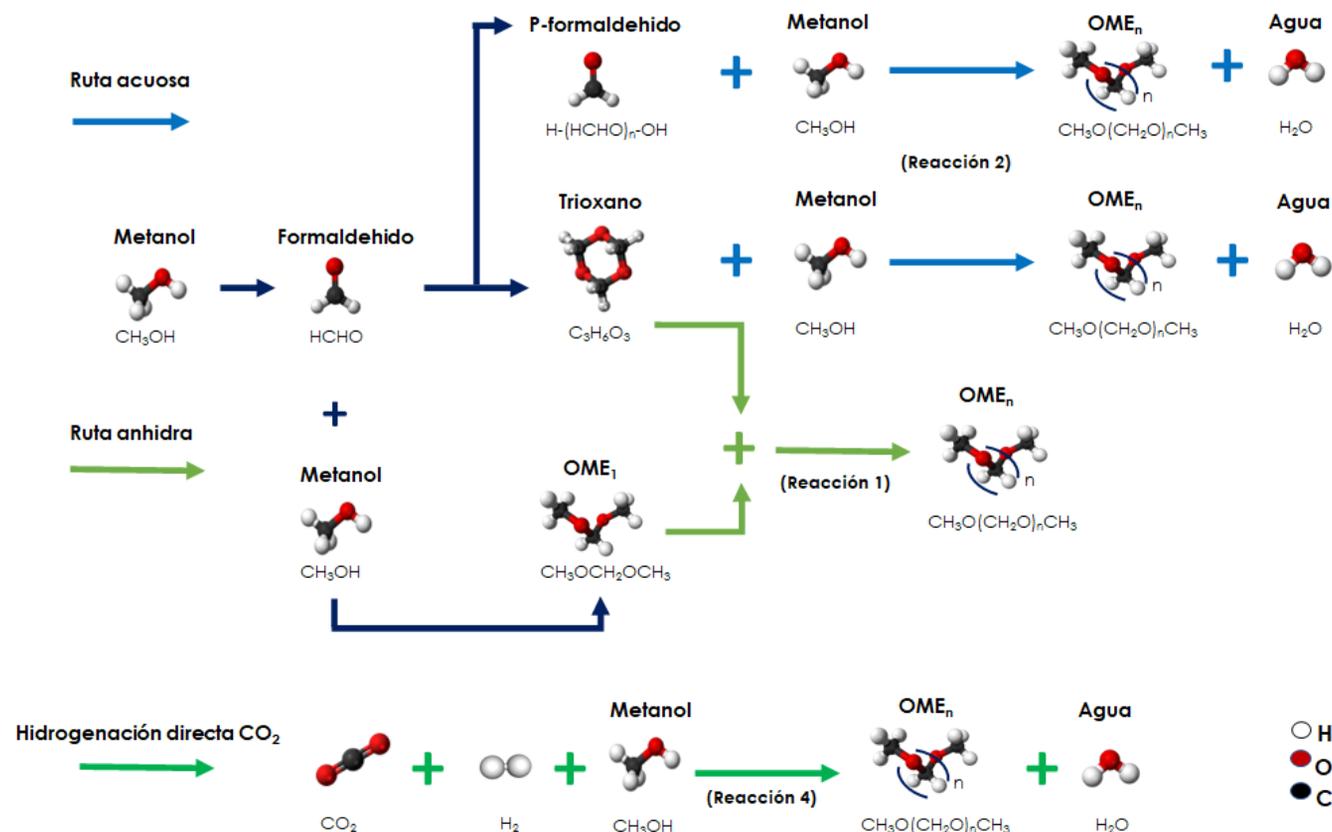


Figura 2. Rutas para la obtención de éteres de oximetileno (OMEs)

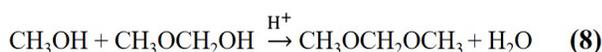
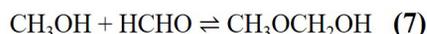
En los tres últimos años, en un intento de obtener OMEs a partir de CO₂, se ha explorado la hidrogenación directa de dióxido de carbono mediada por metanol como una ruta alterna de producción de estos compuestos (reacción 4, **Figura 2**)^{8,11,12}.

SÍNTESIS INDIRECTA DE 1,1-DIMETOXIMETANO (OME₁) EN DOS ETAPAS

Actualmente la producción industrial de OME₁ se lleva a cabo mediante la oxidación indirecta de metanol, la cual ocurre en dos etapas consecutivas: la primera corresponde a la generación de formaldehído, y la segunda a la condensación del formaldehído con metanol para producir 1,1-dimetoximetano^{1,8}. Durante la primera etapa, se produce formaldehído en fase gaseosa de dos formas: mediante la deshidrogenación directa de metanol (reacción 5) o mediante su oxidación parcial con oxígeno (reacción 6):



Luego, en la segunda etapa, el formaldehído se condensa y estabiliza en presencia de metanol líquido mediante la formación de un intermedio de metoximetanol a través de un proceso reversible (reacción 7), para finalmente reaccionar con otra molécula de metanol en presencia de un ácido fuerte (H₂SO₄/H₃PO₄) y formar de esta manera una molécula de 1,1-dimetoximetano (reacción 8)^{1,11}



Este proceso de oxidación indirecta de metanol permite la producción eficiente de OME₁, sin embargo, la necesidad de usar catalizadores ácidos homogéneos genera etapas adicionales para la separación de los productos, además de una cantidad excesiva de residuos peligrosos y un alto potencial de corrosión en los equipos de proceso¹¹, esto sin mencionar los problemas asociados al uso y separación de formaldehído. Debido a esto, se han explorado algunos catalizadores ácidos heterogéneos como las resinas de intercambio catiónico, derivadas de resinas de fluoroalquenos sulfonados o aluminosilicatos cristalinos como alternativas para la segunda etapa de este proceso⁸.

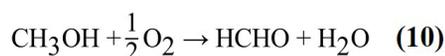
SÍNTESIS DIRECTA DE 1,1-DIMETOXIMETANO (OME₁) A PARTIR DE METANOL EN UNA ETAPA

La síntesis directa de OME₁ involucra un proceso de una sola etapa, en la cual el metanol se oxida parcialmente en fase gaseosa mediante la reacción con oxígeno sobre un catalizador sólido bifuncional (reacción 9) para generar formaldehído, el cual inmediatamente experimenta un ataque nucleofílico en dos etapas al grupo carbonilo por dos moléculas de metanol adicionales (acetilización de formaldehído) convirtiéndose en OME₁. Este proceso es de gran importancia ya que podría ayudar a disminuir el consumo de energía, minimizar las unidades de proceso requeridas para la separación del producto final e intermediarios, atenuar los impactos ambientales generados y adicionalmente, con un sistema catalítico adecuado, también reduciría los costos de capital y los costos operativos de este proceso¹¹.

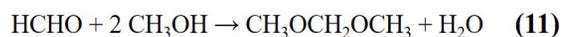
Es muy importante resaltar que, cuando el metanol utilizado como materia prima para este proceso se produce mediante gas de síntesis generado a partir de la conversión de biomasa, el 1,1-dimetoximetano, y la mezcla de OME_n obtenida a partir de él, se convierte en un combustible renovable (**Figura 3**)^{1,2}.



El catalizador capaz de llevar a cabo el proceso descrito arriba necesita ser bifuncional, ya que debe promover dos reacciones distintas de manera simultánea. Por un lado, requiere una funcionalidad redox que permita activar y escindir el enlace C-H en el metanol durante su oxidación parcial hacia formaldehído (reacción 10, **Figura 4a**):



Por otra parte, necesita de una funcionalidad ácida que permita la protonación del grupo carbonilo (aumentando su carácter electrofílico) y la posterior adición de las moléculas de metanol durante el proceso de acetilización del formaldehído (reacción 11) para la correspondiente formación de 1,1-dimetoximetano, **Figura 4b**.



Como se muestra en la **Figura 4**, la formación de OME₁ requiere centros ácidos y sitios redox. Sin embargo, si la actividad redox del catalizador es demasiado alta, el formaldehído generado continúa su oxidación hacia otros productos como ácido fórmico, monóxido de carbono o dióxido de carbono. Al mismo tiempo, si la actividad ácida es muy fuerte, se generan productos tales como dimetil

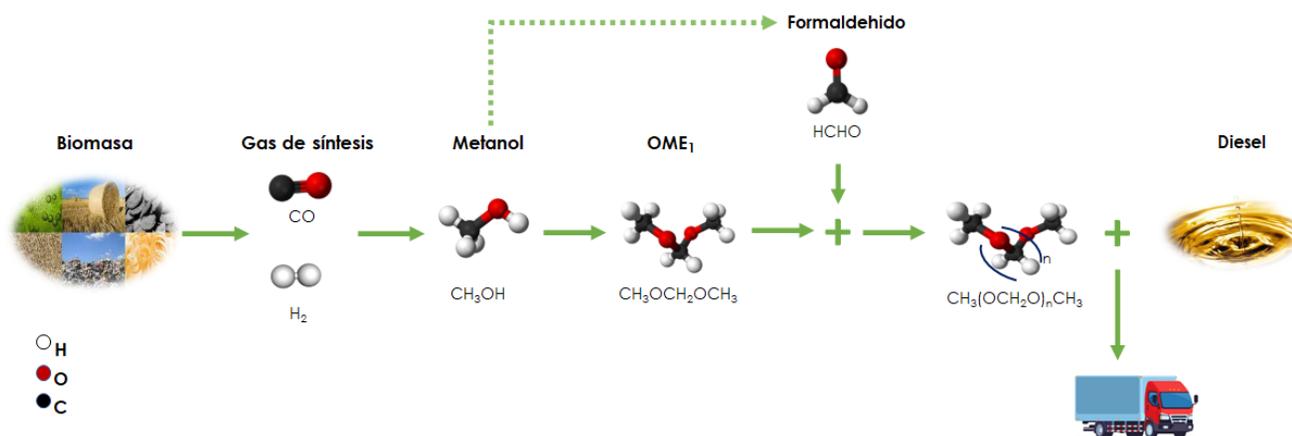


Figura 3. Obtención de éteres de oximetileno OMEs a partir de biomasa.

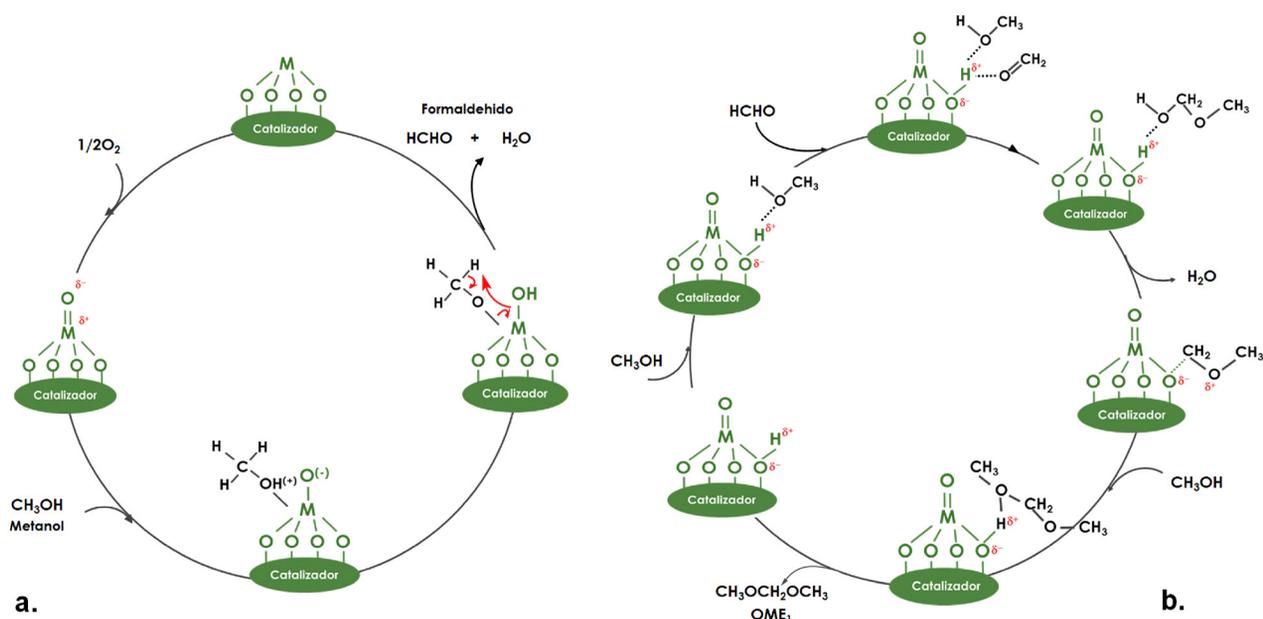


Figura 4. Ciclo general propuesto para la conversión de metanol a OME₁ sobre un catalizador de óxido metálico (MO_x). **a.** Oxidación parcial de metanol a formaldehído. **b.** Propuesta de acetilación de formaldehído por metanol hacia OME₁ sobre un sitio de ácido de Brønsted. El mecanismo para el ciclo redox ha sido establecido, el mecanismo del ciclo b aún no ha sido demostrado; los sitios Lewis parecen jugar un rol importante en este proceso²⁴.

éter o formiato de metilo (a través de la desproporción del formaldehído, mediante la reacción de Tishchenko)¹¹. Estas restricciones hacen que la transformación directa de metanol a OME₁ represente un gran desafío en la química catalítica y la ingeniería de reacción, puesto que requiere un cuidadoso diseño de centros catalíticos con funcionalidades redox y ácidas, adaptadas para orientar las reacciones simultáneas hacia la formación de OME₁, y evitando la formación de productos no deseados.¹³

CATALIZADORES BIFUNCIONALES PARA LA SÍNTESIS DIRECTA DE OME₁

En los últimos años, se han realizado numerosos estudios para el desarrollo de catalizadores bifuncionales selectivos para la síntesis directa de 1,1-dimetoximetano a partir de metanol, los cuales se han basado en metales nobles, como renio o rutenio, óxidos metálicos como molibdeno o vanadio; y también algunos polioxometalatos (POMs, basados

Tabla 2. Catalizadores usados para la oxidación directa de metanol a OME₁

Tipo de Catalizador	Concentración metanol – gas (% mol)	Conversión Metanol (%)	Temperatura (°C)	Selectividad OME ₁ (%)	Ref.
Catalizadores basados en Renio (Re)					
10% p/p Re/γ-Fe ₂ O ₃	4	48.4	240	91	14
SbRe ₂ O ₆	4	86.2	>300	>85.4	11
Ta ₄ O ₂ (OEt) ₁₄ (ReO ₄) ₂ /TiO ₂	40	23	275	67	15
10%Re/TiO ₂ -rutilo	4	53.7	240	83.1	11
10%Re/V ₂ O ₅	4	21.5	240	93.7	11
Catalizadores basados en rutenio (Ru)					
(4.4% p/p) RuO ₂ /Al ₂ O ₃	4	20	120	57.4	16
RuCl ₃		50	120	77	17
10.5%Re/SiO ₂	4.7	40.6	240	89.1	11
Catalizadores basados en Polioxometalatos de Molibdeno y Vanadio (POMs)					
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ · 13H ₂ O	4.5	20	240	55	19
H ₄ PVMo ₁₁ O ₄₀	4	21.2	220	81.1	20
H ₄ PVMo ₁₁ O ₄₀ / SiO ₂	4	68.2	220	58.1	11
Catalizadores basados en Vanadio (V)					
16%VO _x /TiO ₂	44	52	150	83	11
10%V ₂ O ₅ /TiO ₂ -Ti(SO ₄) ₂	5.3	60	160	88.6	22
10%V ₂ O ₅ /TiO ₂ -H ₂ SO ₄	5.3	61.7	160	85.1	23
Catalizadores basados en molibdato de hierro (Fe-Mo):					
FeMo	40	55.7	280	89.7	11
FeMo(relación molar 1:3)	40	46	255	85	13
Mo:Fe(2)/HZSM-5(80)	40	87.4	390	93	28

en estructuras de Keggin)^{11,13}. A continuación se mencionan algunos de los catalizadores que mejores resultados han dado y cuya actividad catalítica se resume en la **Tabla 2**.

Catalizadores basados en renio (Re)

Los catalizadores soportados basados en óxidos de renio (ReO_x) fueron los primeros sistemas reportados en la literatura capaces de lograr la oxidación parcial directa de metanol hacia OME₁. Se ha postulado que su buen desempeño en la síntesis de 1,1-dimetoximetano se encuentra asociado a la presencia de centros catalíticos en dos estados de oxidación diferentes, que proporcionan las funcionalidades ácidas y redox requeridas. Por un lado, los centros de renio en estado de oxidación (IV) catalizan la oxidación de metanol hacia formaldehído, mientras que los centros de Re⁺⁷ (especies oxidadas) actúan como sitios ácidos de Lewis que catalizan la acetalización del formaldehído hacia OME₁¹⁴. Un estudio realizado por Yuan *et al.*¹⁴ muestra que con este sistema catalítico es posible obtener hasta un 91% de selectividad para formación de OME₁ con conversiones de metanol

alrededor del 50%. Para este sistema se ha evaluado el uso de diferentes soportes, tales como SnO₂, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃ y SiO₂ obteniendo buenos resultados en términos de selectividad hacia el OME₁ (>85%)¹¹. Otros estudios, como el realizado por Nikonova y colaboradores¹⁵ han evaluado el efecto del precursor de renio sobre la actividad catalítica, encontrando que el uso de soluciones de alcóxidos de renio bimetalico (Ta₄O₂(OEt)₁₄(ReO₄)₂) favorece la formación de OME₁ debido a la presencia simultánea de sitios redox (ReO₄⁻¹ perrenato) y ácidos (óxido de tantalio). Aunque los catalizadores basados en renio presentan un buen desempeño, su aplicación comercial se encuentra limitada por su baja área superficial y la pérdida de átomos de renio por volatilización cuando entran en contacto con oxígeno a altas temperaturas (>250°C)^{11,11}.

Catalizadores basados en rutenio (Ru)

El óxido de rutenio (RuO₂) es reconocido como catalizador usado para la conversión de monóxido de carbono (CO) y alcoholes de cadena larga (mayor a cinco átomos de carbono) en aldehídos y cetonas¹⁶. Un estudio realizado por

Liu y colaboradores,¹⁶ evaluó el desempeño de clústeres de RuO₂ soportados en SnO₂, ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃ y SiO₂ durante la oxidación de metanol a OME₁. Durante este estudio, realizado en fase gaseosa a bajas temperaturas (<127 °C), el mejor desempeño catalítico se observó en el catalizador soportado sobre Al₂O₃ (~ 4% masa de Ru), alcanzando una selectividad hacia 1,1-dimetoximetano del 67% a temperaturas cercanas al punto de ebullición del metanol (60°C). Los resultados obtenidos se atribuyeron a la presencia de sitios ácidos en el soporte Al₂O₃. Otro estudio realizado por Li y colaboradores¹⁷, evaluó el desempeño catalítico del RuCl₃. Los resultados muestran una selectividad para OME₁ del 77% con una conversión de metanol cercana al 50 % a una temperatura de 120°C. Este desempeño se atribuyó a la estructura química de RuCl₃, ya que, por un lado, el Ru⁺³ tiene la funcionalidad para oxidar el metanol a formaldehído (redox) y, por el otro, el RuCl₃ (como un ácido de Lewis) promovería la acetalización de formaldehído con metanol hacia OME₁. Aunque los catalizadores a base de rutenio muestran una buena actividad catalítica a bajas temperaturas, la selectividad del proceso se ve afectada por la relativamente alta formación de formiato de metilo, lo cual a nivel industrial implicaría un incremento en el consumo energético y el número de operaciones unitarias para las subsecuentes etapas de separación¹¹.

Catalizadores basados en Polioxometalatos de Molibdeno y Vanadio (POMs)

Los polioxometalatos que contienen molibdeno o vanadio con fósforo (P) o silicio (Si) como átomos centrales, han sido utilizados para catalizar la oxidación del metanol a formaldehído y en algunos casos hacia OME₁. Estos sistemas catalíticos generan varios subproductos, entre los que se encuentran el dimetiléter, el formiato de metilo y el metoximetanol, dando como resultado una baja selectividad hacia 1,1-dimetoximetano^{11,18}. Algunos estudios realizados con ácido 12-molibdofosfórico reportan selectividades para OME₁ alrededor del 55 % con una conversión de metanol alrededor del 20%¹⁹. Con el objetivo de mejorar el desempeño de este sistema, se han incorporado en la molécula cationes metálicos adicionales de hierro y vanadio, los cuales contienen funcionalidades tanto ácidas como redox¹⁸. Particularmente, un estudio realizado por Liu y colaboradores²⁰ evidenció que la sustitución de algunos átomos de molibdeno (Mo) por vanadio (V) en polioxometalatos con estructuras de tipo Keggin (H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O₄₀) aumenta la selectividad hacia OME₁ hasta valores cercanos al 85% con conversiones de metanol alrededor del 22% en un rango de temperatura entre 180°C y 240°C.

Catalizadores basados en Vanadio (V)

Los catalizadores a base de vanadio presentan un buen desempeño en términos de actividad catalítica para

el proceso de oxidación parcial de metanol a OME₁. Este tipo de catalizadores están compuestos principalmente por el pentóxido de vanadio (V₂O₅), que presenta propiedades redox, combinándolo con un material de soporte con funcionalidades ácidas^{1,11}. La caracterización de la actividad catalítica redox para este material ha sido bastante estudiada durante las últimas décadas. Algunos autores reportan que cuando este catalizador es soportado sobre dióxido de titanio (TiO₂) los sitios activos se encuentran asociados a las especies VO_x altamente dispersas en el TiO₂. Adicionalmente, se ha postulado que a temperaturas bajas la formación de OME₁ compete con la formación de formiato metilo, mientras simultáneamente se inhibe la producción de formaldehído^{1,11}.

En 2007, Fu y Shen²² postularon que, para promover la condensación de metanol hacia OME₁, se hace necesario incorporar funciones ácidas al catalizador V₂O₅/TiO₂. Específicamente, cuando se incorpora el Ti(SO₄)₂ la selectividad se incrementa de un 11% (V₂O₅/TiO₂) hasta un 89% (10% de V₂O₅/TiO₂-Ti(SO₄)₂). Otro estudio realizado por Lu²³, encontró que al usar V₂O₅/TiO₂ modificado con H₂SO₄, selectividades sobre 90% son posibles a una temperatura de 150 °C.

Un reciente estudio²⁴ liderado por la Universidad de Toronto, en colaboración con nuestro grupo de investigación, evaluó las funcionalidades redox y ácidas (Lewis y Brønsted) de las especies VO_x dispersas sobre TiO₂ anatasa. Los resultados obtenidos sugieren que durante la oxidación parcial de metanol se presentan tres ciclos catalíticos acoplados entre sí, cada uno asociado a un tipo de sitio activo presente en el catalizador. El primer ciclo corresponde a la deshidrogenación oxidativa de metanol a formaldehído, que ocurre a través de los sitios redox V-O que se encuentran en la interfase de las especies VO_x y TiO₂. El siguiente ciclo, corresponde a la acetalización del formaldehído, producto del primer ciclo, con dos moléculas de metanol mediante un sitio ácido de Brønsted (H⁺) también ubicado en la interfase VO_x-TiO₂. Finalmente, el tercer ciclo corresponde a la formación de formiato de metilo a partir de dos moléculas de formaldehído mediante la reacción de Tishchenko. Este último ciclo ocurre asociado a la presencia de un par ácido-base de Lewis (Ti⁺⁴- O²⁻) en la superficie expuesta del soporte (TiO₂). Los resultados de este trabajo sirven como base para ajustar los distintos sitios activos y las velocidades de reacción para la producción de compuestos oxigenados en proporciones adecuadas para la síntesis de combustibles basados en metanol.

Catalizadores basados en molibdato de hierro (Fe-Mo):

Los catalizadores de molibdato de hierro (Fe-Mo) no soportados son utilizados industrialmente para la oxidación parcial de metanol a formaldehído a través del proceso Formox®.

Este proceso se lleva a cabo en reactores multitubulares de lecho fijo, usando concentraciones bajas de metanol (<7,5% mol) con un exceso estequiométrico de oxígeno a una temperatura entre 350°C y 400°C^{1,25}. En general, este tipo de catalizadores presentan un buen desempeño en términos de selectividad hacia formaldehído (alrededor del 94%) y conversión de metanol (alrededor del 99%). Adicionalmente, se ha observado a nivel industrial la generación de pequeñas cantidades de OME₁ como subproducto, lo que evidencia la presencia de una funcionalidad ácida, la cual es susceptible de ser mejorada para incrementar la productividad de 1,1-dimetoximetano^{13,26}.

El catalizador comercial de molibdato de hierro está compuesto principalmente por una mezcla de óxidos metálicos, Fe₂(MoO₄)₃ y MoO₃, usando un exceso de molibdeno, el cual tiene como objetivo mejorar la vida útil del catalizador^{1,13}. Bajo las condiciones de operación del proceso Formox[®], se ha evidenciado la pérdida de átomos de molibdeno, debido a la formación de compuestos volátiles (MoO₂(OCH₃)₂, MoO₂(OH)(OCH₃), MoO₂(OCH₃) y MoO₂(OH)) en la superficie del catalizador por la reacción entre el metanol y el MoO₃. Esta pérdida de átomos de molibdeno genera la formación de fases ricas en óxidos de hierro, las cuales son selectivas a la formación de CO y CO₂, afectando así la selectividad hacia formaldehído²⁵.

La oxidación parcial de metanol hacia formaldehído sobre molibdato de hierro ha sido ampliamente estudiada²⁷, sin embargo, para la oxidación directa de metanol a OME₁ solo algunos trabajos han sido reportados, como se mencionará a continuación. En 2013, Thavornprasert y colaboradores¹³ evaluaron óxidos mixtos de molibdato de hierro evidenciando que al usar altas concentraciones de metanol (40% mol), se incrementan la selectividad hacia OME₁. El mejor desempeño catalítico se encontró usando un catalizador no soportado, con una relación molar Mo/Fe de 3.4 a una temperatura de 255°C. En estas condiciones, la selectividad para el OME₁ alcanzó un valor de 85% con una conversión de metanol alrededor del 46%. Los autores atribuyeron las propiedades redox del catalizador a los centros de hierro (Fe), mientras que las propiedades ácidas fueron atribuidas a las vacantes aniónicas que actúan como sitios Lewis generados por la deshidroxilación de la superficie del catalizador.

En 2020, Yuan y colaboradores²⁸, realizaron un estudio usando zeolita HZSM-5 como soporte para el catalizador de molibdato de hierro. Para este tipo de formulaciones, se atribuyó la funcionalidad ácida al soporte de zeolita (HZSM-5(80)), mientras que la funcionalidad redox fue asociada a la fase hierro-molibdeno. El mejor desempeño catalítico estuvo asociado al catalizador con relación molar Mo/Fe de 2 (Mo:Fe(2)/HZSM-5), alcanzando una selectividad hacia OME₁ del 93% con una conversión de metanol alrededor

de 85%. En otro estudio²⁶, estos mismos autores evaluaron el efecto de diferentes soportes como SiO₂, Al₂O₃, zeolita HY, HZSM-5(40) y HZSM-5(80) en el desempeño catalítico del molibdato de hierro encontrando que a una temperatura de 390°C, el molibdato de hierro soportado en la zeolita HZSM-5(80) posee la mejor actividad hacia la formación de OME₁. Los autores atribuyen este desempeño a la interacción entre las fases de hierro y óxido de molibdeno, específicamente a la formación de especies Mo⁺⁵ las cuales se consideran determinantes para mejorar la selectividad hacia OME₁.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

El uso de los éteres de oximetileno (OMEs) como sustitutos parciales o totales del combustible Diesel, ofrece varias ventajas en términos de reducción de emisiones de hollín y óxidos de nitrógeno (NO_x) durante la combustión. De igual manera, cuando éstos son producidos a partir de fuentes renovables y, mediante procesos con una demanda energética menor a la actual, también generan un impacto positivo en la reducción de las emisiones totales de CO₂. Actualmente, la producción industrial de OMEs usa como una de sus materias primas el 1,1-dimetoximetano cuya síntesis involucra una alta demanda energética asociada principalmente a las etapas de separación. Es por esta razón que el desarrollo de un proceso de una sola etapa para la producción de OME₁ ha tomado relevancia durante los últimos años, siendo el desarrollo de catalizadores heterogéneos bifuncionales un factor clave para alcanzar este objetivo. A la fecha, se han desarrollado a nivel de laboratorio diferentes formulaciones de catalizadores basados en óxidos metálicos los cuales han generado resultados prometedores en términos de rendimiento y selectividad hacia el 1,1-dimetoximetano. Sin embargo, se hace necesario que los esfuerzos sean encaminados a resolver los retos que involucra el escalamiento exitoso a nivel industrial de los resultados ya obtenidos, de tal forma que puedan ser evaluados aspectos fundamentales como la economía de procesos, los costos de capital y el ciclo de vida, para así lograr la producción continua de OME₁ a partir de fuentes renovables en un futuro cercano.

REFERENCIAS

1. Thavornprasert, K.A.; Capron, M.; Jalowiecki-Duhamel, L.; Dumeignil, F. *One-Pot 1,1-Dimethoxymethane Synthesis from Methanol: A Promising Pathway over Bifunctional Catalysts*. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 958-970.
2. Liu, J.; Wang, L.; Wang, P.; Sun, P.; Liu, H.; Meng, Z.; Zhang, L.; Ma, H. *An Overview of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers as Alternative Fuel for Compression Ignition Engines*. *Fuel*, **2022**, *318*, 123582.
3. *ABC: Canada's Clean Fuel Standard takes step forward*. *Biomass Magazine*. (accessed 2022-04-04).
4. *Hausfather, Z.; Friedlingstein, P. Analysis: Global CO2 emissions from*

- fossil fuels hits record high in 2022*. World Economic Forum. (accessed 2023-02-19).
5. Exxon Mobile Corporation. *2018 Outlook for Energy: A View to 2040*; Irving, 2018. (accessed 2023-04-18).
 6. Energy Agency, I. *Global Energy Review: CO2 Emissions in 2021 Global Emissions Rebound Sharply to Highest Ever Level*, 2021. (accessed 2023-04-18).
 7. Zhao, W.; Yan, J.; Gao, S.; Lee, T.H.; Li, X. The Combustion and Emission Characteristics of a Common-Rail Diesel Engine Fueled with Diesel, Propanol, and Pentanol Blends under Low Intake Pressures. *Fuel* **2022**, *307*, 121692.
 8. Gierlich, C.H.; Beydoun, K.; Klankermayer, J.; Palkovits, R. Challenges and Opportunities in the Production of Oxymethylene Dimethylether. *Chem. Ing. Tech.*, **2020**, *92*, 116-124.
 9. Hackbarth, K.; Haltenort, P.; Arnold, U.; Sauer, J. Recent Progress in the Production, Application and Evaluation of Oxymethylene Ethers. *Chem. Ing. Tech.*, **2018**, *90*, 1520-1528.
 10. Baranowski, C.J.; Bahmanpour, A.M.; Kröcher, O. Catalytic Synthesis of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers (OME): A Review. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2017**, *217*, 407-420.
 11. Sun, R.; Delidovich, I.; Palkovits, R. Dimethoxymethane as a Cleaner Synthetic Fuel: Synthetic Methods, Catalysts, and Reaction Mechanism. *ACS Catal.* **2019**, *9* (2), 1298-1318.
 12. Ahmad, W.; Chan, F.L.; Hoadley, A.; Wang, H.; Tanksale, A. Synthesis of Oxymethylene Dimethyl Ethers (OMEn) via Methanol Mediated COx Hydrogenation over Ru/BEA Catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2020**, *269*, 118765.
 13. Thavornprasert, K.; Capron, M.; Jalowiecki-Duhamel, L.; Gardoll, O.; Trentesaux, M.; Mamede, A.S.; Fang, G.; Faye, J.; Touati, N.; Vezin, H.; Dubois, J.L.; Couturier, J.L.; Dumeignil, F. Highly Productive Iron Molybdate Mixed Oxides and Their Relevant Catalytic Properties for Direct Synthesis of 1,1-Dimethoxymethane from Methanol. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2014**, *145*, 126-135.
 14. Yuan, Y.; Shido, T.; Iwasawa, Y. The New Catalytic Property of Supported Rhenium Oxides for Selective Oxidation of Methanol to Methylal. *Chem. Commun.*, **2000**, *15*, 1421-1422.
 15. Nikonova, O.A.; Capron, M.; Fang, G.; Faye, J.; Mamede, A.S.; Jalowiecki-Duhamel, L.; Dumeignil, F.; Seisenbaeva, G.A. Novel Approach to Rhenium Oxide Catalysts for Selective Oxidation of Methanol to DMM. *J. Catal.*, **2011**, *279*, 310-318.
 16. Liu, H.; Iglesia, E. Selective Oxidation of Methanol and Ethanol on Supported Ruthenium Oxide Clusters at Low Temperatures. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 2155-2163.
 17. Li, M.; Long, Y.; Deng, Z.; Zhang, H.; Yang, X.; Wang, G. Ruthenium Trichloride as a New Catalyst for Selective Production of Dimethoxymethane from Liquid Methanol with Molecular Oxygen as Sole Oxidant. *Catal. Commun.*, **2015**, *68*, 46-48.
 18. Zou, S.; Wang, H.; Li, S.; Lu, B.; Zhao, J.; Cai, Q. Selective Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane over Iron and Vanadate Modified Phosphotungstate. *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, *574*, 151516.
 19. Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Aouissi, A.; Bettahar, M.M.; Launay, S.; Fournier, M. Catalysis by 12-Molybdophosphates 1. Catalytic Reactivity of 12-Molybdophosphoric Acid Related to Its Thermal Behavior Investigated through IR, Raman, Polarographic, and X-Ray Diffraction Studies: A Comparison with 12-Molybdosilicic Acid. *J. Catal.*, **1996**, *164*, 16-27.
 20. Liu, H.; Iglesia, E. Selective One-Step Synthesis of Dimethoxymethane via Methanol or Dimethyl Ether Oxidation on $H_{3+n}V_nMo_{12-n}PO_{40}$ Keggin Structures. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10840-10847.
 21. Wang, W.X.; Gao, X.J.; Xiong, P.; Zhang, J.F.; Song, F.E.; Zhang, Q. de; Han, Y.Z.; Tan, Y.S. Low-Temperature Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane over Mo-Sn Catalyst. *J. Fuel Chem. Technol.* **2021**, *49*, 1487-1494.
 22. Fu, Y.; Shen, J. Selective Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane under Mild Conditions over V2O5/TiO2 with Enhanced Surface Acidity. *Chem. Commun.* **2007**, *21*, 2172-2174.
 23. Lu, X.; Qin, Z.; Dong, M.; Zhu, H.; Wang, G.; Zhao, Y.; Fan, W.; Wang, J. Selective Oxidation of Methanol to Dimethoxymethane over Acid-Modified V2O5/TiO2 Catalysts. *Fuel* **2011**, *90*, 1335-1339.
 24. Broomhead, W.T.; Tian, W.; Herrera, J.E.; Chin, Y.H.C. Kinetic Coupling of Redox and Acid Chemistry in Methanol Partial Oxidation on Vanadium Oxide Catalysts. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 11801-11820.
 25. Raun, K.V.; Johannessen, J.; McCormack, K.; Appel, C.C.; Baier, S.; Thorhauge, M.; Høj, M.; Jensen, A.D. Modeling of the Molybdenum Loss in Iron Molybdate Catalyst Pellets for Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde. *Chem. Eng. J.*, **2019**, *361*, 1285-1295.
 26. Yuan, M.; Tang, R.; Sun, X.; Zhang, Z.; Tian, Y.; Qiao, Y. Effects of the Support on Bifunctional One-Step Synthesis of Methylal: Via Methanol Oxidation Catalysed by Fe-Mo-Based Bifunctional Catalysts. *Sustain. Energy Fuels* **2021**, *5*, 246-260.
 27. Brookes, C.; Bowker, M.; Wells, P.P. Catalysts for the Selective Oxidation of Methanol. *Catalysts.*, **2016**, *6*, 92.
 28. Yuan, M.; Che, Y.; Tang, R.; Li, S.; Zhang, Y.; Tian, Y.; Qiao, Y.; Liu, Q.; Li, D. One-Step Synthesis of Methylal via Methanol Oxidation by Mo:Fe(x)/HZSM-5 Bifunctional Catalyst. *Fuel* **2020**, *261*, 116416.

BIBLIOGRAFÍA ESENCIAL

Liu, J.; Wang, L.; Wang, P.; Sun, P.; Liu, H.; Meng, Z.; Zhang, L.; Ma, H. An Overview of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers as Alternative Fuel for Compression Ignition Engines. *Fuel.*, **2022**, *318*, 123582.

Hackbarth, K.; Haltenort, P.; Arnold, U.; Sauer, J. Recent Progress in the Production, Application and Evaluation of Oxymethylene Ethers. *Chem. Ing. Tech.*, **2018**, *90*, 1520-1528.

Sun, R.; Delidovich, I.; Palkovits, R. Dimethoxymethane as a Cleaner Synthetic Fuel: Synthetic Methods, Catalysts, and Reaction Mechanism. *ACS Catal.* **2019**, *9* (2), 1298-1318.