

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA



ESTUDIO DE DESHIDROAROMATIZACIÓN DE
METANO SOBRE CATALIZADORES 3%Mo/HZSM-5
Y PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO A TRAVÉS DE
MEMBRANAS $\text{La}_6\text{WO}_{12}$.

PROYECTO FIN DE MÁSTER
MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE

AUTORA:

RAQUEL ZANÓN GONZÁLEZ

DIRECTOR:

JOSÉ MANUEL SERRA ALFARO

Valencia, Julio 2012

Índice

1.	Introducción	7
1.1.	Zeolitas.....	10
1.2.	Deshidroaromatización de metano sobre catalizadores Mo/HZSM-5	13
1.3.	Permeación de hidrógeno en membranas cerámicas ($\text{La}_6\text{WO}_{12}$)	17
1.4.	Deshidroaromatización de metano con extracción continua de hidrógeno	19
2.	Objetivo.....	21
3.	Procedimiento experimental	22
3.1.	Preparación de muestras sólidas.....	22
3.1.1.	Preparación de catalizadores 3%Mo/HZSM-5	22
3.1.2.	Preparación de membranas de $\text{La}_{5,5}\text{WO}_{12-\delta}$	24
3.2.	Caracterización de materiales	25
3.2.1.	Caracterización de catalizadores 3%Mo/HZSM-5.....	25
3.2.2.	Caracterización de membranas $\text{La}_6\text{WO}_{12}$	27
3.3.	Evaluación catalítica de la deshidroaromatización de metano sobre catalizadores 3%Mo/HZSM-5.....	27
3.3.1.	Equipo de trabajo.....	27
3.3.2.	Procedimiento experimental	29
3.4.	Permeación de hidrógeno a través de membranas cerámicas ($\text{La}_6\text{WO}_{12}$)	30
3.4.1.	Procedimiento experimental	30
3.4.2.	Tratamiento de estabilidad en atmósfera húmeda con 10% CO_2 – 90% CH_4	32
4.	Resultados.....	33
4.1.	Resultados de la deshidroaromatización de metano sobre catalizadores 3%Mo/HZSM-5.....	33
4.1.1.	Comparación de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5.....	33
4.1.2.	Efecto de la relación Si/Al	44
4.1.3.	Efecto del tamaño de grano.....	45
4.1.4.	Reproducibilidad de los resultados para el mejor catalizador (RZG0011).....	47

4.1.5.	Aumento de la temperatura para el mejor catalizador (RZG0011)	49
4.1.6.	Tratamiento con hidrógeno para el mejor catalizador (RZG0011)	52
4.1.7.	Caracterización de catalizador RZG0011-1 después de MDA	54
4.2.	Resultados de la permeación de hidrógeno a través de membranas cerámicas (La ₆ WO ₁₂)	56
4.2.1.	Influencia de la concentración de hidrógeno en la alimentación	56
4.2.2.	Estabilidad en atmósfera húmeda con 10% CO ₂ y 90% CH ₄	57
5.	Conclusiones	58
5.1.	Conclusiones de la MDA sobre catalizadores 3%Mo/HZSM-5	58
5.2.	Conclusiones de la permeación de H ₂ a través de membranas La ₆ WO ₁₂	59
6.	Bibliografía	60
7.	ANEXO I: Resultados de la deshidroaromatización del metano sobre catalizadores 3%Mo/HZSM-5	62

Índice de Tablas

Tabla 1. Nombre de las especies representadas en las ecuaciones 17 y 18 [11].	18
Tabla 2. Zeolitas utilizadas en la preparación de los catalizadores con un 3% Mo en peso.....	22
Tabla 3. Nomenclatura de zeolitas HZSM-5 ácidas y catalizadores 3%Mo/HZSM-5 utilizada en los difractogramas.....	25
Tabla 4. Códigos de los catalizadores 3%Mo/HZSM-5 empleados en la MDA.	33
Tabla 5. Productos obtenidos en los cromatogramas mostrados en las Figuras 21 y 22.....	43
Tabla 6. Catalizadores 3%Mo/HZSM-5 con el mismo tamaño de cristal y diferente Si/Al.....	44
Tabla 7. Catalizadores con la misma relación Si/Al y diferente tamaño de grano.	45
Tabla 8. Reproducibilidad catalizador RZG0011.	47
Tabla 9. Área BET y volumen de microporo de la zeolita HZSM-5 y del catalizador RZG0011-1 después de 11 h de reacción MDA.....	54
Tabla 10. Conversión de metano de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat.}	62
Tabla 11. Selectividad a benceno de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat.}	62
Tabla 12. Rendimiento a benceno de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat.}	63
Tabla 13. Selectividad a C ₂ de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat.}	64
Tabla 14. Selectividad a Naftaleno de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat.}	64
Tabla 15. Rendimiento a Aromáticos de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat.}	65
Tabla 16. Selectividad a Coque de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat.}	66
Tabla 17. Conversión de metano de los tres catalizadores RZG0011 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat.}	66
Tabla 18. Selectividad a C ₂ de los tres catalizadores RZG0011 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat.}	67
Tabla 19. Rendimiento a benceno de los tres catalizadores RZG0011 a 700°C, 0.207 bar y	67
Tabla 20. Selectividad a coque de los tres catalizadores RZG0011 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat.}	68

Tabla 21. Rendimiento a aromáticos de los tres catalizadores RZG0011 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat}	69
Tabla 22. Resultados obtenidos para RZG0011-3 a 750°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat}	69
Tabla 23. Resultados obtenidos para RZG0011-4 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat} , después de 11.75 h de reacción mda y 2 h con 100 mL/min de H ₂	70

Índice de Figuras

Figura 1. Principales métodos empleados en el procesado de metano.	8
Figura 2. Balance de carga negativa en la estructura tetraédrica que confiere a la zeolita la capacidad de intercambiar cationes.	11
Figura 3. Tetraedros combinados: (a) Unidad estructural de sodalita, en la que aparecen los átomos de oxígeno (o) y los de aluminio o silicio (●); (b) Caja base de la sodalita que constituye a su vez la estructura de (c); (c) Zeolita A que presenta un tamaño de poro de 4.2 Å; (d) Zeolita X y Y de 7.3 Å; (e) Hidroxi-sodalita de 2.3 Å.	12
Figura 4. Comparación del tamaño de poro de algunas zeolitas con los diámetros de varias moléculas gaseosas.	12
Figura 5. Esquema de reactor catalítico de membrana con MDA. [12].....	19
Figura 6. Representación de los anillos de los canales de la zeolita ZSM-5.....	23
Figura 7. Representación de la estructura de los canales de la zeolita ZSM-5.....	23
Figura 8. Difractogramas de las zeolitas HZSM-5 ácidas y los catalizadores 3%Mo/HZSM después de ser calcinados.....	26
Figura 9. Difractograma del $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-6}$ a temperatura ambiente (polvos sinterizados a 1350°C durante 10 h).....	27
Figura 10. Reactor de cuarzo tubular empleado en los experimentos de MDA: a) vista parcial del reactor; b) zoom de zona en la que se coloca el catalizador.	28
Figura 11. Cuadro de control de temperaturas y flujos de trabajo del reactor.....	29
Figura 12. Representación del reactor de cuarzo de doble cámara utilizado para la permeación de H_2 a través de membranas cerámicas $\text{La}_6\text{WO}_{12}$	31
Figura 13. Conversión de metano de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat}	34
Figura 14. Selectividad a benceno de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat}	35
Figura 15. Rendimiento a benceno de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat}	36
Figura 16. Comparación del rendimiento de benceno frente a la conversión de metano de los catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat}	36
Figura 17. Selectividad a C_2 de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat}	37
Figura 18. Selectividad a naftaleno de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat}	38

Figura 19. Rendimiento a aromáticos de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat} .	39
Figura 20. Selectividad a coque de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat} .	40
Figura 21. Cromatograma del análisis de productos de MDA sobre RZG0011 después de 1 h de reacción (detalle de productos pesados).	41
Figura 22. Cromatograma del análisis de productos de MDA sobre RZG0011 después de 10 h de reacción (detalle de productos pesados).	42
Figura 23. Conversión de metano (a), Rendimiento a benceno (b), Selectividad a C ₂ (c), y Selectividad a coque (d), a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat} , diferente relación Si/Al de catalizadores.	44
Figura 24. Conversión de metano (a), rendimiento benceno (b), selectividad a C ₂ (c) y selectividad a coque (d), a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat} , diferente tamaño de cristal de catalizadores.	46
Figura 25. Conversión de metano (a), rendimiento benceno (b), selectividad a C ₂ (c) y selectividad a coque (d), a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat} , catalizador RZG0011.	48
Figura 26. Conversión de metano (a), selectividad benceno (b), rendimiento benceno (c), y selectividad a C ₂ (d), a 700°C ◆ y 750°C ●, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat} .	50
Figura 27. Selectividad a C ₂ (a) y rendimiento a aromáticos (b), a 700°C ◆ y 750°C ●, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat} .	51
Figura 28. Comparación del rendimiento de benceno frente a la conversión de metano de los catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C ◆ y 750°C ●, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat} .	52
Figura 29. Conversión de metano (a), selectividad benceno (b), rendimiento benceno (c), y selectividad a C ₂ (d), a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat} ; después 2 h regeneración H ₂ ■	53
Figura 30. Selectividad a coque (a) y rendimiento a aromáticos (b), a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg _{cat} ; después 2 h regeneración H ₂ ■	54
Figura 31. Análisis TG y DTG del coque presente en el catalizador RZG0011-1 después de ser usada en la reacción de MDA durante 11 h.	55
Figura 32. Flujo de hidrógeno en función de la temperatura alimentando diferentes concentraciones de hidrógeno con ambos lados de la membrana humidificados.	56
Figura 33. Difractogramas de la membrana La _{5.5} WO _{11.25-δ} antes y después de las medidas de permeación.	57
Figura 34. Difractogramas de la membrana La _{5.5} WO _{11.25-δ} antes y después del tratamiento de estabilidad en atmósfera húmeda con 10% CO ₂ y 90% CH ₄ .	57

1. Introducción

El gas natural es ampliamente conocido como una fuente de energía que compite con otros combustibles fósiles tales como el petróleo y el carbón. Su pureza, su estado físico, la sencillez del control del proceso de combustión y su facilidad de transporte, permiten calificarlo como un combustible limpio y económico, en cuanto a los rendimientos de la energía alcanzados.

El gas natural está compuesto por una serie de hidrocarburos parafínicos (principalmente metano y, en menor proporción, otros hidrocarburos desde el etano al heptano) y algunos compuestos no hidrocarbonados (nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico, vapor de agua y gases nobles) en proporciones variables. La composición del gas natural varía en función de su lugar de origen, aunque normalmente presenta un contenido en metano superior al 70%.

En función de la composición, el gas natural puede clasificarse en cuatro grupos fundamentales:

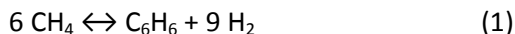
- *Gas natural seco*: es aquel con un contenido de líquidos inferior a 13.40 m³ por cada 10⁶ m³ de gas natural.
- *Gas natural pobre*: cuando el contenido de líquidos está comprendido entre 13.40 y 40.10 m³ por cada 10⁶ m³ de gas natural.
- *Gas natural húmedo*: si el contenido en líquidos es superior a 40.10 m³ por cada 10⁶ m³ de gas natural.
- *Gas natural agrío*: cuando el contenido en ácido sulfhídrico es apreciable.

[1]

El metano hoy en día está considerado como una fuente alternativa para sintetizar productos con alto valor añadido actualmente obtenidos a partir del petróleo. Muchas aplicaciones del metano se ven dificultadas por su alta estabilidad térmica y química. [2] El mayor aprovechamiento del gas natural se realiza a través de la fabricación de gas de síntesis, mezcla que contiene principalmente hidrógeno y monóxido de carbono. Además puede contener nitrógeno y/o dióxido de carbono, dependiendo del destino final. El gas de síntesis se emplea para sintetizar compuestos orgánicos o inorgánicos, producir combustibles líquidos, reducir el mineral de hierro, generar atmósferas reductoras necesarias en la fabricación del vidrio y en los procesos siderúrgicos, etc. [3]

En la actualidad uno de los procesos más estudiados es la deshidroaromatización del metano, en la que se obtiene directamente benceno e hidrógeno en condiciones no oxidativas, el

catalizador más eficaz para este proceso es Mo/HZSM-5, es decir, zeolita HZSM-5 impregnada con molibdeno:



En general, puede decirse que hay principalmente dos métodos para procesar el metano: uno es la conversión directa de éste a productos y, el otro es la conversión indirecta, como ya se ha mencionado, vía gas de síntesis (Figura 1):

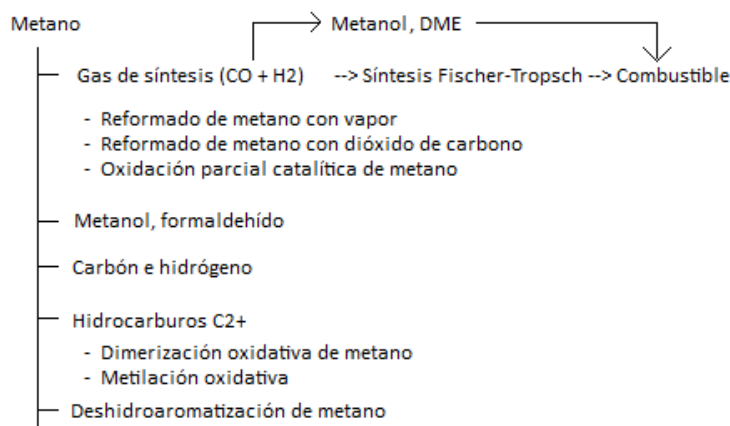


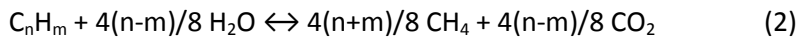
Figura 1. Principales métodos empleados en el procesamiento de metano.

Hoy en día, el gas de síntesis es el principal producto del procesamiento del metano y se utiliza en la síntesis catalítica de metanol, gasolina sintética, diesel, DME (dimetil éter). Por ejemplo, la síntesis industrial de metanol se lleva a cabo empleando gas de síntesis con una relación CO:H₂ igual a 1:2, con una presión de 20 MPa y una temperatura entre 200 y 300°C sobre catalizadores de alúmina dopados con Cu-Zn. La producción de DME a partir de gas de síntesis se considera que es un proceso prometedor debido a que sus características principales (productividad y conversión de gas de síntesis en una etapa) son superiores a las observadas durante la síntesis de metanol. Además, una parte importante del gas de síntesis se dedica a la producción de amoníaco, a partir del cual se obtienen gran cantidad de productos, tales como ácido nítrico y fertilizantes químicos. [2]

Existen tres tecnologías básicas para obtener gas de síntesis a partir de hidrocarburos, que se diferencian principalmente en la forma de aporte del calor necesario para que se produzca la reacción química: el reformado catalítico con vapor, la oxidación parcial y el proceso autotérmico.

Reformado catalítico con vapor de agua:

El proceso consta básicamente de las siguientes etapas: desulfuración del gas natural (a menos de 10 ppm, para evitar el envenenamiento del catalizador), conversión catalítica y recuperación de calor. El proceso de reformado catalítico con vapor permite tratar hidrocarburos más pesados que el metano, e incluso fracciones petrolíferas de punto final 200°C. Las principales reacciones que tienen lugar son:

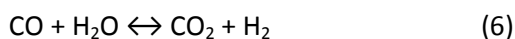
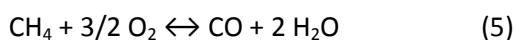


La primera reacción es exotérmica y se completa prácticamente a 400-600°C; esto significa que los hidrocarburos superiores al metano se transforman rápidamente. La segunda reacción, que es la principal, es fuertemente endotérmica (calor de reacción de 49 kcal/mol), por lo que se ve favorecida por las altas temperaturas y las bajas presiones. Y la tercera reacción es ligeramente exotérmica y se conoce como reacción de desplazamiento del agua. Como la temperatura es muy elevada para que se desplace en el sentido de la formación de hidrógeno, el CO remanente se puede convertir, de ser necesario, por acción del vapor de agua en una operación posterior a menor temperatura.

Oxidación parcial:

Este proceso permite, en teoría, tratar hidrocarburos gaseosos, líquidos y sólidos; en la práctica se utiliza más frecuentemente con materias primas menos elaboradas como hidrocarburos pesados, carbón y madera. En estos dos últimos casos este proceso es conocido como gasificación.

Los mecanismos químicos que intervienen en la oxidación parcial son muy complejos pero si se simplifica tomando como materia prima al metano, se puede considerar que tienen lugar las siguientes reacciones:

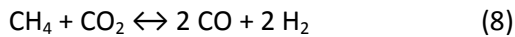


La primera es la reacción de combustión, altamente exotérmica, y aporta el calor necesario para la reacción, alcanzando niveles de conversión cercanos a la unidad y temperaturas del orden de 950 a 1250°C. La última reacción es la descomposición del metano y es no deseada. La presencia de CO₂ y agua permite, en cierta medida, combatir la formación de residuos

carbonosos. Es posible obtener un efluente gaseoso con bajo contenido en metano y evitar la formación de carbón ajustando la relación inicial O_2/CH_4 . [3]

Proceso autotérmico:

El proceso autotérmico es una combinación de oxidación parcial y reformado con vapor sobre un catalizador de níquel. La alimentación puede ser gas natural, LPG o nafta, con o sin adición de CO_2 . Una mezcla de hidrocarburos, CO_2 y vapor se precalienta y se alimenta a un quemador en la parte alta del reactor junto con aire y/u oxígeno precalentado. El calor resultante de la combustión se utiliza parcialmente para el reformado y el gas de síntesis abandona la unidad a una temperatura comprendida entre 850 y 1050°C. [3] La principal reacción que tiene lugar es la siguiente:



Entre los procesos de conversión directa de metano a productos la oxidación a metanol y formaldehído y la dimerización oxidativa (condensación) se están estudiando intensamente. Sin embargo, hasta ahora no se han demostrado ventajas económicas de ninguno de ellos.

La deshidroaromatización de metano se puede llevar a cabo tanto en condiciones oxidativas como no oxidativas, pero en condiciones oxidativas la selectividad a benceno es muy baja (~ 3% a 600°C) debido a formación de grandes cantidad de CO y CO_2 .

Otro ejemplo de conversión catalítica en una etapa de metano es su descomposición bajo condiciones libres de oxígeno a filamentos de carbono e hidrógeno sin impurezas de CO y CO_2 . Este carbono puede usarse en soporte de catalizadores, mientras que el hidrógeno puede aplicarse en pilas de combustible de baja temperatura. El proceso se lleva a cabo en un rango de temperaturas entre 600 y 1000°C en presencia de catalizadores con hierro. [2]

1.1. Zeolitas

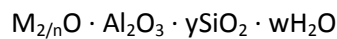
Las zeolitas fueron descritas por primera vez por el mineralógico sueco Cronstedt en 1756, al descubrir un mineral (Estilbita) que perdía agua cuando se calentaba, un proceso ahora conocido como intumescencia. Él denominó a este material *zeolite*, del griego *zeo* (hervir) y *lithos* (piedra). A partir de entonces, las zeolitas se han considerado como un grupo de minerales aparte, compuesto por una gran variedad de especies, ya que se han encontrado más de 50 diferentes.

Las zeolitas pueden ser naturales o sintéticas. Las primeras se forman en una variedad de ambientes geológicos, sobre materiales silíceos (rocas volcánicas, arcillas, feldespatos, sílice

biogénica, y diferentes formas de sílice). La interacción de soluciones alcalinas con estos materiales geológicos da lugar a la formación de zeolitas naturales en el registro geológico. Centenares de miles de toneladas de zeolitas se usan cada año, para eliminar la dureza del agua en detergentes, como catalizadores, como adsorbentes, para controlar el pH de suelos, la humedad, y como abonos.

ESTRUCTURA

Las zeolitas son una familia de aluminosilicatos cristalinos, su estructura está basada en una red tridimensional constituida por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ que se unen entre sí compartiendo sus oxígenos (Figura 2). La sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} origina un exceso de carga negativa que le confiere a la zeolita una elevada capacidad de intercambio catiónico (CEC). La relación $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ de la estructura de cada zeolita determina la carga de la red. Por lo tanto, la fórmula empírica de las zeolitas es:



Donde 'M' representa al ión intercambiable, 'n' su estado de oxidación, ' γ ' ≥ 2 , 'w' representa el agua contenida en los orificios de la zeolita.

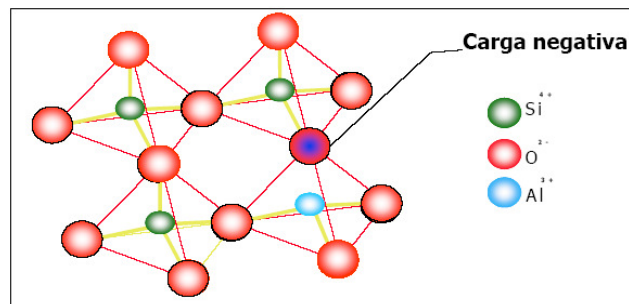


Figura 2. Balance de carga negativa en la estructura tetraédrica que confiere a la zeolita la capacidad de intercambiar cationes.

Estos aluminosilicatos hidratados al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 Å. Además, dichos tetraedros constituyen una red tridimensional que definen el tamaño de poro de la zeolita.

Tal como muestra la Figura 3 los tetraedros se combinan entre sí para dar lugar a "cajas" o piezas básicas de la estructura de una zeolita (Figura 3.a). Así, en dicha figura, se muestra como

a partir de la “caja” base de una sodalita (Figura 3.b) se pueden constituir diferentes estructuras de zeolitas. En el caso más sencillo del empaquetamiento cúbico, se forma la estructura de la hidroxisodalita, con diámetro de poro reducido, 2.3 Å, debido al empaquetamiento denso (Figura 3.e). Si estas “cajas” básicas se unen mediante cubos, la estructura se ensancha dando lugar a un empaquetamiento menos denso (zeolita A) con tamaño de poro superior, 4.2 Å (Figura 3.c). Por el contrario, si las “cajas” base se unen mediante formas hexagonales, la estructura es más compleja y menos densa (zeolita X) con poros muy grandes, 7.3 Å (Figura 3.d). Además, esto confiere a las zeolitas la propiedad de ser utilizadas como tamices moleculares, pudiendo adsorber moléculas gaseosas (Figura 4).

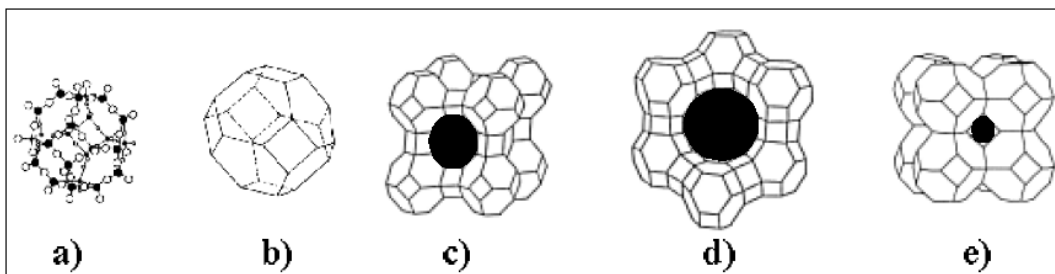


Figura 3. Tetraedros combinados: (a) Unidad estructural de sodalita, en la que aparecen los átomos de oxígeno (o) y los de aluminio o silicio (●); (b) Caja base de la sodalita que constituye a su vez la estructura de (c); (c) Zeolita A que presenta un tamaño de poro de 4.2 Å; (d) Zeolita X y Y de 7.3 Å; (e) Hidroxisodalita de 2.3 Å.

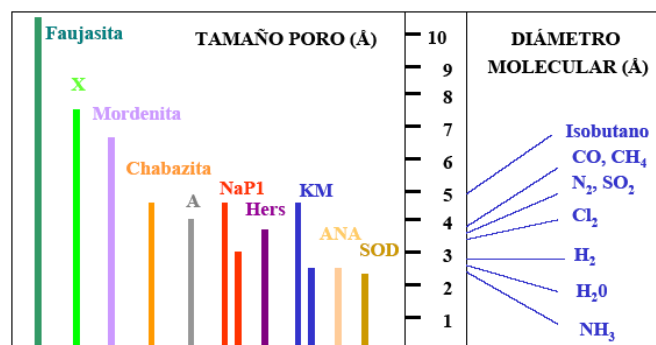


Figura 4. Comparación del tamaño de poro de algunas zeolitas con los diámetros de varias moléculas gaseosas.

PROPIEDADES Y APLICACIONES

Una de las características más interesantes de las zeolitas desde el punto de vista de sus posibles aplicaciones, es su capacidad para actuar como tamices moleculares dada su propiedad de adsorber otras moléculas dentro de su estructura. Debido a la capacidad de intumescencia que presentan, pueden perder agua con relativa facilidad, dejando de este modo más espacios libres para albergar otras moléculas en su micro-porosidad.

Actualmente se comercializan en la industria de los detergentes zeolitas ricas en aluminio, como las zeolitas A y X, principalmente para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales y como tensioactivos. En los últimos tiempos esta capacidad de intercambio se ha aprovechado también para utilizar a ciertas zeolitas como soporte de fertilizantes (porque favorecen la nutrición mineral y retención de humedad) y para la separación y purificación de radioisótopos de cesio y estroncio.

La presencia de sitios ácidos en la red y la posibilidad de inducir nuevos sitios ácidos convierte a las zeolitas en excelentes catalizadores con enormes aplicaciones, especialmente en la industria petroquímica y farmacéutica, catalizando reacciones de craqueo, de alquilación, de isomerización, hidrogenación y conversión del metanol en gasolina entre otras.

Por último, también se ha estudiado la adición de zeolitas en piensos animales por su efecto anti-aflatoxinas en hígado y en páncreas, por su control sobre el metabolismo mineral y perfiles sanguíneos, por sus efectos sobre el crecimiento y producción. [4]

1.2. Deshidroaromatización de metano sobre catalizadores Mo/HZSM-5

La conversión directa de metano a combustibles y productos petroquímicos de alto valor añadido sigue siendo, actualmente, uno de los retos en el campo de la catálisis heterogénea. La deshidroaromatización de metano (MDA) en condiciones no oxidativas ha atraído a numerosos grupos de investigadores desde que el grupo del Prof. Wang informase por primera vez en 1993 de la formación de benceno con alta selectividad sobre catalizadores Mo/HZSM-5. Una ventaja adicional del proceso de MDA es la coproducción, además de aromáticos, de hidrógeno que puede utilizarse para pilas de combustible.

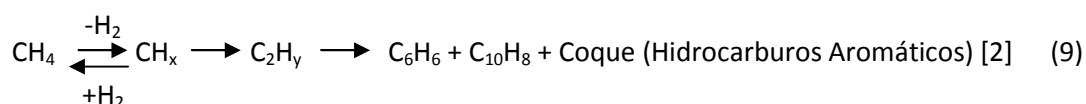
Sin embargo, el proceso de MDA tiene varias limitaciones para su posible comercialización. Una de estas limitaciones es que la reacción no está favorecida termodinámicamente, con una conversión de metano en el equilibrio cerca del 12% para una mezcla prácticamente equimolar de benceno y naftaleno a 700°C y presión atmosférica, condiciones típicas para MDA. El otro

inconveniente importante es la rápida desactivación del catalizador con el tiempo de reacción, debido a la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador durante la reacción.

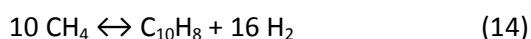
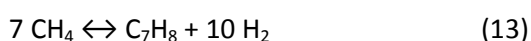
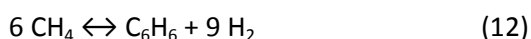
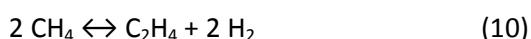
En este respecto, en los últimos años se está llevando a cabo una intensa investigación para entender mejor el papel de los centros ácidos de las zeolitas, la naturaleza y localización de las especies de molibdeno y su interacción específica con los centros ácidos de las zeolitas, al igual que la naturaleza, localización y efecto desactivador de diferentes tipos de coque intentando así aumentar la vida del catalizador. No obstante, se propone como la causa más importante de la desactivación del catalizador el coque (poliaromáticos pesados) formado por reacciones consecutivas de aromáticos primarios sobre los centros ácidos Brønsted de la zeolita, y particularmente sobre los más fuertes. [5]

Todos los autores coinciden en que la estructura de la zeolita ZSM-5 favorece la formación de moléculas pequeñas de aromáticos pero previene la acumulación de aromáticos policondensados, ya que posee un sistema de canales tridireccional con una apertura de anillos de 10 miembros (10 MR): {[100] **10** 5.1 x 5.6 Å ↔ [010] **10** 5.3 x 5.6 Å}, y no tiene grandes cavidades. El diámetro de la molécula de benceno es aproximadamente de 5 Å, mientras que el del fenantreno es de ~ 8 Å. [2]

Además está ampliamente aceptado que el catalizador Mo/HZSM-5 es bifuncional. En la primera etapa de la reacción se crean las especies de carburo de molibdeno (MoC_x) por la reducción de MoO₃ al entrar en contacto con el metano, y se consideran sitios activos en los que se produce la deshidrogenación del metano y posterior oligomerización en especies C₂H_y (y < 4). Mientras tanto, los centros ácidos Brønsted de la zeolita HZSM-5 son responsables de la aromatización de las especies C₂, a benceno y naftaleno principalmente. [6] A continuación se muestra un esquema del mecanismo de la deshidroaromatización de metano:

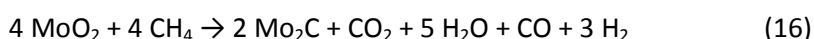
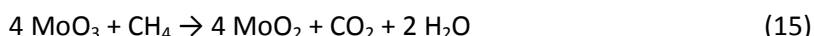


Algunas de las reacciones que tienen lugar en la MDA son las siguientes:



Estado del molibdeno en los catalizadores Mo/HZSM-5:

Muchos investigadores han centrado su trabajo en el estado del molibdeno en la matriz zeolítica. Por tanto, se sabe que después de la calcinación a 400-500°C se forman los óxidos de molibdeno. Después, cuando el catalizador Mo/HZSM-5 se reduce con metano a 25-710°C, el MoO₃ se reduce primero a MoO₂, seguido por la formación de una fase estable de carburo de molibdeno, hcp β-Mo₂C, soportada sobre la zeolita. A continuación se muestran las dos etapas de reducción del óxido de molibdeno:



Un aumento en la concentración de molibdeno conlleva un incremento de la temperatura de reducción del óxido de molibdeno, al parecer esto se debe a que la presencia de especies de óxido de molibdeno más grandes requiere condiciones más severas para su reducción. La formación del carburo de molibdeno es un proceso endotérmico ($T_{\text{DTA}} = 680^\circ\text{C}$) acompañado por pérdida de peso. La localización del molibdeno depende de numerosos factores: concentración de molibdeno, temperatura, tiempo de calcinación, etc. [2] Recientemente, se ha determinado que las especies MoO₃ que migran al interior de los canales pueden reemplazar los centros ácidos Brønsted anclándose a ellos durante la calcinación. [6]

Además se ha determinado que existen dos tipos de especies Mo, el primer tipo es polinuclear y se localiza en la superficie de la zeolita con estructura MoO₃ con coordinación octaédrica o con estructura MoO_x con coordinación cuadrado-piramidal. El segundo tipo de especies de molibdeno está asociado al aluminio dentro de los canales de la zeolita. Por tanto, el primer tipo de especies molibdeno se reduce fácilmente, mientras que el segundo tipo se reduce solo parcialmente durante la reacción de aromatización del metano. [7]

Efecto de las propiedades físicoquímicas de la zeolita sobre la actividad de los catalizadores Mo/HZSM-5:

Muchos investigadores han observado que la introducción de molibdeno en la zeolita HZSM-5 seguida por una calcinación reduce el área superficial y el volumen de poro de la misma. Este efecto se fortalece cuando se aumenta la concentración de molibdeno, ya que cristales grandes de óxido de molibdeno bloquean los canales de la zeolita, o la temperatura de calcinación de 500 a 700°C.

La relación Si/Al de la zeolita influye en la actividad de los catalizadores Mo/HZSM-5 en la deshidroaromatización de metano, en general se ha descrito que una acidez alta es importante para la reacción (baja relación Si/Al), siendo el rango entre 14 y 28 en el que mayor rendimiento a aromáticos se ha obtenido.

El tamaño de cristal de la zeolita también influye en la actividad de los catalizadores Mo/HZSM-5. La conversión de metano es 1.5 veces más alta sobre un catalizador con una zeolita con tamaño de cristal de 100 nm que con tamaño de grano de 70 nm. La selectividad a benceno es también más alta sobre catalizadores con zeolitas con cristales grandes (100 nm). Esto se debe a que los cristales grandes (100 nm) de la zeolita permiten la migración de más molibdeno dentro de los canales, por tanto, en zeolitas con tamaño de cristal más pequeño (70 nm) el molibdeno se encuentra principalmente sobre la superficie externa de la zeolita. [2]

Naturaleza de los depósitos carbonosos:

La concentración de los depósitos carbonosos (coque) aumenta con la temperatura, con la concentración de metano en la alimentación y con el tiempo de reacción, formándose con una selectividad entre 20 y 40%. La velocidad de formación de los depósitos carbonosos crece linealmente con la concentración de molibdeno en la zeolita, aumentando del 0 al 2% y permaneciendo prácticamente constante para concentraciones de molibdeno entre el 2 y el 10%.

Es posible distinguir tres tipos de depósitos carbonosos: (1) asociados con sitios Mo localizados sobre la superficie externa de la zeolita, (2) asociados con sitios Mo dentro de los canales de la zeolita, y (3) asociados con centros ácidos Brønsted (BAS). La concentración de los depósitos carbonosos localizados sobre los BAS disminuye sustancialmente después de tratar el catalizador con hidrógeno; sin embargo, la concentración de los depósitos carbonosos asociados con los sitios de molibdeno sobre la superficie externa aumenta. [2]

En varias publicaciones se describen diversos tratamientos eficaces después de la reacción MDA para disminuir la pérdida de actividad por formación de coque, entre los que se encuentran: desaluminización, intercambio parcial de H^+ por cationes metálicos alcalinos (Na^+ , Cs^+ , etc.), y sililación de la superficie. En la mayoría de estos casos, los tratamientos pretenden conseguir un balance óptimo entre sitios Mo y H^+ en el catalizador bifuncional Mo/HZSM-5, ya que se cree que un exceso de centros ácidos Brønsted fuertes favorece la formación de coque sobre la superficie de la zeolita y con ello, la desactivación del catalizador. [5]

Síntesis de los catalizadores Mo/ZSM-5:

El método más ampliamente utilizado para la síntesis de los catalizadores Mo/ZSM-5 es la impregnación a volumen de poro o de humedad incipiente, con una disolución acuosa de heptamolibdato amónico $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. La concentración de la disolución de heptamolibdato amónico depende de la cantidad de molibdeno que se quiera introducir en la zeolita, variando desde el 1 al 20% de molibdeno. La impregnación de la zeolita se lleva a cabo a temperatura ambiente. Aunque algunos autores prefieren la síntesis en estado sólido, la cual consiste en mezclar una sal de molibdeno (MoCl_3) o el óxido de molibdeno (MoO_3) y la zeolita en un mortero.

Los tratamientos posteriores pueden variar, aunque normalmente la zeolita impregnada con la disolución de heptamolibdato amónico se seca a 90-120°C durante 4, 6 ó 10 h. Posteriormente las muestras se calcinan en aire a 500-720°C, durante 4, 5, 6 ó 30 h. [2]

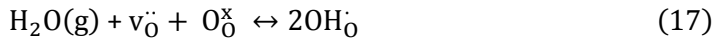
1.3. Permeación de hidrógeno en membranas cerámicas ($\text{La}_6\text{WO}_{12}$)

Los wolframatos $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ son materiales conductores protónicos que presentan una conductividad electrónica suficiente para considerarlos como posibles candidatos para la separación de hidrógeno a alta temperatura. Estos materiales pueden encontrar aplicación en sistemas electroquímicos como electrolitos o componentes de electrodos de pilas de combustible (PCFCs); en centrales térmicas aplicando estrategias de pre-combustión, en las que el CO_2 y el H_2 se separan después de la gasificación del combustible, obteniendo una corriente de gases final formada por CO_2 húmedo, que puede ser licuado y almacenado rápidamente. [8]

Además, un nuevo reto es la integración de estas membranas permeables a hidrógeno en reactores catalíticos, por ejemplo, en la reacción de deshidroaromatización de metano, en el reformado de hidrocarburos y en la reacción de desplazamiento de agua. [9] Estos reactores de membrana permiten la extracción continua y controlada de hidrógeno y, en consecuencia, permiten superar la conversión de metano en el equilibrio y aumentar el rendimiento a los diferentes hidrocarburos. [10]

La separación de hidrógeno en membranas densas conductoras de protones se lleva a cabo únicamente por el gradiente de potencial químico a través de la membrana y, por tanto, no necesita aporte externo de energía. El hidrógeno permea a través de la membrana cuando existe un gradiente de potencial químico de hidrógeno, debido a la difusión ambipolar de

protones y electrones. La difusión de los protones y los electrones tiene lugar en la misma dirección, manteniendo así la electroneutralidad y la corriente neta cero. Los protones pueden incorporarse a la membrana a partir tanto de vapor de agua como de un gas que contenga hidrógeno [9], siguiendo las ecuaciones que se muestran a continuación (según la notación de Kröger-Vink) [11]:



En la siguiente tabla se recogen las especies representadas en las ecuaciones 17 y 18:

Tabla 1. Nombre de las especies representadas en las ecuaciones 17 y 18 [11].

Especies	Símbolo
Vacante de un oxígeno en la red del óxido, con una carga de +2	$v_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$
Oxígeno normal, es decir, en la posición de un oxígeno y con carga neutra	$\text{O}_{\text{O}}^{\times}$
Ión hidroxilo en la posición de un oxígeno y con una carga de +1	$\text{OH}_{\text{O}}^{\cdot}$
Electrón (con una carga de -1)	e'

Brevemente, el mecanismo representado en la ecuación 17 indica que el vapor de agua se adsorbe y se disocia en dos iones hidroxilo al entrar en contacto con una vacante de oxígeno y un oxígeno de la red del óxido, en este caso los iones de oxígeno están involucrados en el transporte de hidrógeno; mientras que si se trata de un gas que contiene hidrógeno se utiliza la ecuación 18, en la que los protones se incorporan por reducción con hidrógeno de los oxígenos de la red del óxido, además en este caso los electrones también están involucrados en el transporte de hidrógeno. En ambos casos los protones se transportan mediante los iones hidroxilo. Cabe señalar que la ecuación 17 también puede tener lugar en una vacante intersticial neutra [9, 11].

El flujo de hidrógeno puede relacionarse con las presiones parciales de hidrógeno y de oxígeno por la siguiente ecuación, de la que puede deducirse que hay tres especies involucradas en la permeación del hidrógeno a través de la membrana [9]:

$$j_{\text{H}^+} = \frac{-RT}{4F^2L} \int_I^{II} \sigma_{\text{H}^+} [2(t_{\text{O}^{2-}} + t_{e^-}) d\ln p_{\text{H}_2} + t_{\text{O}^{2-}} d\ln p_{\text{O}_2}] \quad (19)$$

Por otro lado los wolframatos $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ presentan una estructura cristalina tipo fluorita, su simetría depende del elemento lantánido: cúbica del La al Pr, tetragonal del Nd al Gd y

romboédrica del Tb al Lu y para Y, Sc y In. Es decir, la simetría de la estructura cambia gradualmente en función del radio iónico del catión trivalente lantánido y también de la temperatura de calcinación. [8]

1.4. Deshidroaromatización de metano con extracción continua de hidrógeno

Como ya se ha comentado la deshidroaromatización de metano está limitada termodinámicamente y los mejores resultados se obtienen sobre catalizadores Mo/HZSM-5, pero los centros catalíticos no son capaces de vencer estas limitaciones termodinámicas. Por tanto, la utilización de un reactor catalítico con extracción continua de H₂ vencería estas limitaciones termodinámicas.

Diferentes grupos de investigadores han utilizado membranas cerámicas conductoras de protones para intentar extraer parte del hidrógeno producido en la reacción de deshidroaromatización de metano sobre catalizadores Mo/HZSM-5, oxidando el hidrógeno al otro lado de la membrana para eliminar las limitaciones termodinámicas.

La siguiente figura muestra un esquema de la conversión de metano en un reactor de membrana catalítico. Por un lado de la membrana se alimenta metano y por el otro lado aire; en el lado del metano se encuentra el lecho catalítico formado por las partículas de catalizador Mo/HZSM-5 y es en el que tiene lugar la reacción de MDA. El hidrógeno que se forma migra a través de la membrana y, en parte o totalmente, reacciona con el O₂ de la corriente de aire y forma agua. Esta última reacción proporciona la entalpía y la energía libre necesaria para la reacción global y establece el gradiente de potencial químico requerido para el transporte de hidrógeno a través de la membrana. [12]

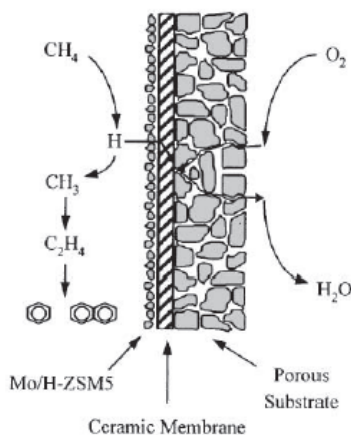


Figura 5. Esquema de reactor catalítico de membrana con MDA. [12]

Los primeros intentos de implementar esta tecnología obtuvieron resultados decepcionantes, a pesar del apoyo cualitativo teórico. Las membranas de transporte de hidrógeno basadas en Pd o aleaciones Pd/Ag consiguieron una rápida deposición de coque por un lado y, por el lado contrario la oxidación de la membrana [13]. Además, se observó que por encima de 830°C, el material conductor de protones $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$, con el que se evitaban estos cambios estructurales, se convertía en conductor de iones oxígeno y formaba CO_x sobre el lado del metano [14]. Otros investigadores utilizaron directamente la membrana conductora de protones $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ sin catalizador eficaz para la MDA, obteniendo una conversión de metano inferior al 1% y una selectividad a C_2 del 100% a 900°C. [15]

Liu et al. (2002) utilizaron una membrana densa de $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ para extraer el hidrógeno formado en la deshidroaromatización de metano sobre un catalizador 4%Mo/HZSM-5 (Si/Al=15) a 677°C, consiguiendo extraer fracciones muy pequeñas de hidrógeno que favorecieron la desactivación más rápida del catalizador debido a una reducción de las selectividades a hidrocarburos $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ y a un aumento de las selectividades a hidrocarburos pesados. Estos efectos negativos los disminuyeron añadiendo pequeñas cantidades de CO_2 en la alimentación. [10]

2. Objetivo

El objetivo de este proyecto es el estudio de la reacción de deshidroaromatización de metano sobre distintos catalizadores 3%Mo/HZSM-5 y, también, de la permeación de hidrógeno a través de membranas cerámicas $\text{La}_6\text{WO}_{12}$. Este estudio se realiza con el fin de establecer una base para el posterior desarrollo de un catalizador, en el que se optimice su actividad, selectividad, a benceno principalmente, y estabilidad a altas temperaturas en reactores de membrana de hidrógeno. También se pretende desarrollar nuevas membranas protónicas y optimizar la configuración empleada para incrementar el flujo de hidrógeno y superar las limitaciones termodinámicas.

La importancia de optimizar el catalizador para la reacción MDA radica en la necesidad de obtener productos más valiosos que el metano, como lo es el benceno, que en la industria química es el producto base más utilizado en la obtención de aromáticos intermedios y productos cicloalifáticos, empleándose principalmente en la fabricación de:

- Etilbenceno: transformado en estireno, el cual se polimeriza a poliestireno.
- Cumeno: resultante del tratamiento de benceno con propileno. El cumeno se oxida a fenol, el cual se emplea en la fabricación de resinas fenólicas.
- Ciclohexano: resultante de la adición de hidrógeno al benceno. El ciclohexano se oxida a ácido adípico, el cual se trata con hexametilendiamina para formar el nylon.

Las membranas cerámicas conductoras de protones tienen aplicaciones prometedoras en diversos procesos industriales como: en sistemas electroquímicos como electrolitos o componentes de electrodos de pilas de combustible (PCFCs); en centrales térmicas aplicando estrategias de pre-combustión para separar el CO_2 del H_2 ; en reactores catalíticos, por ejemplo, en la reacción de deshidroaromatización de metano, en el reformado de hidrocarburos y en la reacción de desplazamiento de agua, al permitir el desplazamiento del equilibrio termodinámico.

3. Procedimiento experimental

3.1. Preparación de muestras sólidas

3.1.1. Preparación de catalizadores 3%Mo/HZSM-5

Para la preparación de los distintos catalizadores, con un contenido en peso del 3% de molibdeno, empleados en la reacción de deshidroaromatización de metano se han utilizado diferentes zeolitas ZSM-5, en la Tabla 2. Zeolitas utilizadas en la preparación de los catalizadores con un 3% Mo en peso se muestran sus características. La zeolita ZSM-5 es una zeolita sintética de poro medio cuyo código es MFI y su unidad de celda tiene la siguiente fórmula química:



Tabla 2. Zeolitas utilizadas en la preparación de los catalizadores con un 3% Mo en peso.

Zeolita	Forma	Morfología	Tamaño poro (Å)	Tamaño cristal (µm)	Volumen microporo (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)	Si/Al	Acidez (µmol piridina/g)			
								Brönstead		Lewis	
								250°C	350°C	250°C	350°C
CBV3020	Ácida	Agregados policristalinos	5.3 x	~0.1	0.16	396	15	145	83	60	51
CBV8020	Ácida	Esferas	5.6	~0.5-1	0.17	400	40	173	86	39	39
CBV5020	Amónica	Esferas	5.1 x	~0.1	0.16	404	25	220	173	31	24
TZP322	Amónica	Esferas	5.5	~0.1	0.17	391	10	--	--	--	--
TZP302H	Amónica	Paralelepípedos		~1-2	0.17	373	10	--	--	--	--

Las zeolitas utilizadas en este trabajo están todas disponibles en el ITQ puesto que son zeolitas comerciales, la CBV3020, la CBV8020 y la CBV5020 son suministradas por Zeolyst, y la TZP322 y la TZP302H son suministradas por Tricat.

La zeolita ZSM-5 presenta simetría ortorrómbica y tiene los siguientes parámetros de celda: a=20.07 Å, b=19.92 Å, c=13.42 Å; α=β=γ=90°. Posee un sistema de canales tridireccional con una apertura de anillos de 10 miembros (10 MR): {[100] **10** 5.1 x 5.6 <-> [010] **10** 5.3 x 5.6}.

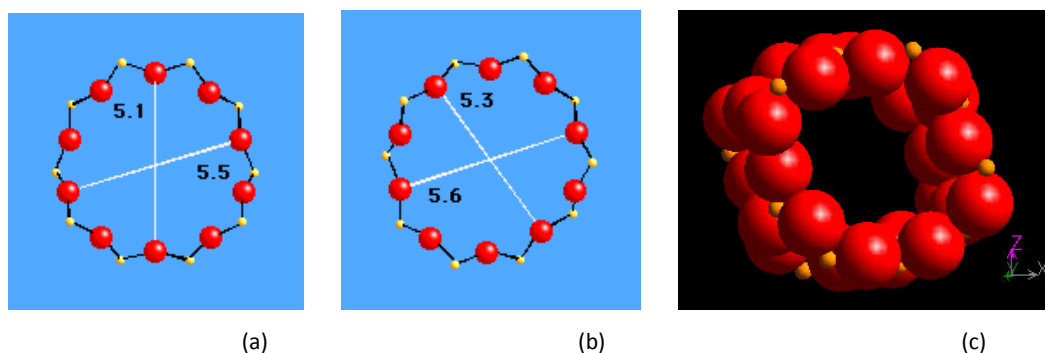


Figura 6. Representación de los anillos de los canales de la zeolita ZSM-5
(a) 10 MR a través [100]; (b) 10 MR a través [010]; (c) vista 10 MR a través [010]. [16]

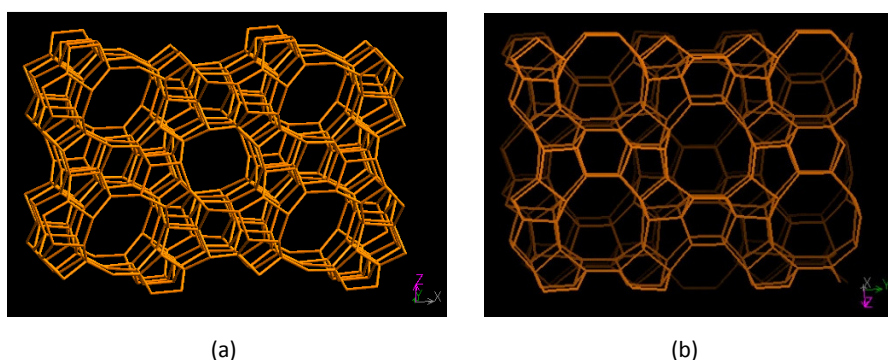


Figura 7. Representación de la estructura de los canales de la zeolita ZSM-5
(a) vista a través [010]; (b) vista a través [100]. [16]

Incorporación del molibdeno a la zeolita

Todas las zeolitas amónicas se calcinaron en aire previamente a 500°C durante 3 horas para eliminar los iones amonio y obtenerlas en forma ácida, ya que es necesario para su utilización.

La incorporación del molibdeno a las distintas zeolitas se realiza mediante el método de impregnación a volumen de poro o de humedad incipiente con una disolución acuosa que contiene la cantidad requerida de heptamolibdato amónico (AHM) para impregnar las distintas zeolitas con un 3% de molibdeno. A continuación, los catalizadores se secan en la estufa durante 1 hora a 120°C y una vez a temperatura ambiente se procede a su total homogeneización utilizando para ello un mortero de porcelana. Finalmente los distintos catalizadores se calcinan en aire en el horno a 500°C durante 6 horas.

Conformado de las partículas del catalizador

El catalizador después de calcinarse se obtiene en forma de polvo fino, por tanto, es necesario conformarlo en gránulos de 0.25 – 0.425 mm para poder ser utilizado. El procedimiento empleado en el conformado de las partículas consiste en la formación de una pastilla en un troquel aplicando durante 3 minutos una presión de 4 Tn/m² (39.24 MPa) mediante una prensa hidráulica. La fuerza y el tiempo de prensado tienen que controlarse para conseguir la consistencia adecuada, evitando al mismo tiempo la destrucción por compresión de la estructura microporosa. A continuación, la pastilla es fragmentada en un mortero de porcelana y los gránulos obtenidos se tamizan, repitiendo la operación tantas veces como sea necesario.

3.1.2. Preparación de membranas de La_{5,5}WO_{12-δ}

Para la preparación de las membranas de La_{5,5}WO_{12-δ} se utilizan dos métodos de síntesis distintos, uno de ellos es el método de reacción en estado sólido, que consiste en el pesado de proporciones estequiométricas de La₂O₃ y WO₃, la mezcla de estas proporciones y la molienda con acetona durante 10 minutos, después se calcina en aire a 1550°C.

El otro método empleado es el método de citrato (Pechini) modificado para estabilizar los iones de W y La. Este método consiste en pesar cantidades estequiométricas de La₂O₃ y H₂WO₄; por un lado, el La₂O₃ (Aldrich, 99.9%) se disuelve en una disolución acuosa de ácido nítrico concentrado (65%) y caliente (80°C), y, por otro lado, se disuelve el H₂WO₄ (Aldrich, 99.9%) en una disolución alcalina (NH₃). A ambas disoluciones se añade ácido cítrico (Aldrich 99.5%) como agente complejante con una relación molar 1:2 entre el catión y el ácido cítrico. Cuando ambas disoluciones son transparentes se aumenta la temperatura hasta 120°C durante 30 minutos con agitación para promover la formación de complejos cítrico-metal.

Después de la neutralización de la disolución de La₂O₃ en nítrico hasta ajustar el pH a un valor próximo a 7, ambas disoluciones se mezclan. La disolución resultante se concentra gradualmente con un aumento progresivo de la temperatura con agitación hasta 150°C, para que se evapore la fase acuosa y comience a formarse un gel. A continuación se introduce en la estufa a 200°C durante 12 h, en este tiempo se desprenden gases en forma de NO_x formados a partir de los nitratos, y después se deja enfriar hasta temperatura ambiente. El producto resultante se calcina en aire para eliminar la materia orgánica y favorecer la cristalización del óxido mixto a 700°C durante 10 h.

La elección de la estequiometría, $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12.6}$, se basa en estudios previos para evitar la aparición de fases secundarias en el compuesto, ya que el material existe como fase pura en el rango $\text{La}/\text{W}=5.2-5.7$, mientras que a valores inferiores y superiores se detectan diferentes impurezas [17]

Esta mezcla calcinada a 700°C se muele en un molino rotatorio utilizando bolas de zirconia estabilizada con itria (3%) de 3 mm de diámetro y acetona como medio portador, en una relación 1:5:5 (polvo:bolas:acetona) en masa, durante 12 h.

Una pequeña porción del polvo resultante se sinteriza a 1350°C durante 5 h y después se caracteriza mediante difracción de Rayos X (DRX) para comprobar que se obtiene la estructura cristalina deseada (tipo fluorita cúbica). Las medidas de DRX se toman en un rango 2θ de 20 a 90° en un equipo PANalytical Cubix FAST usando radiación monocromática Cu K_α y los difractogramas se analizan utilizando el software X'Pert Highscore Plus (PANalytical).

El resto de polvo, una vez comprobado que el compuesto presenta fase pura, se prensa uniaxialmente con una presión de 30 kN durante 3 minutos, obteniendo un disco con un diámetro de 23 mm, presión aplicada de 72 MPa. Finalmente este disco se calina a 1550°C durante 10 h, obteniéndose así la membrana densa. El diámetro final de la muestra para su uso experimental es de 15 mm y el espesor de la membrana medida es de aproximadamente $900\ \mu\text{m}$. En ambos lados de este disco, en el centro, se deposita una capa de pasta de Pt (Mateck, Germany) mediante serigrafía con un espesor de $20\ \mu\text{m}$, para mejorar el comportamiento catalítico de la superficie de la membrana.

3.2. Caracterización de materiales

3.2.1. Caracterización de catalizadores 3%Mo/HZSM-5

En la siguiente tabla se recoge la nomenclatura de las zeolitas HZSM-5 ácidas y de los catalizadores 3%Mo/HZSM-5, que se utiliza en los difractogramas mostrados a continuación.

Tabla 3. Nomenclatura de zeolitas HZSM-5 ácidas y catalizadores 3%Mo/HZSM-5 utilizada en los difractogramas.

Zeolita	Nombre zeolita	Catalizador 3%Mo/HZSM-5	Nombre catalizador
CBV3020	RZG0011a	RZG0011	RZG0011c
TZP322	RZG0009a	RZG0009	RZG0009c
CBV8020	RZG0004a	RZG0004	RZG0004c
CBV5020	RZG0006a	RZG0006	RZG0006c
TZP302H	RZG0008a	RZG0008	RZG0008c

Como se deduce en la Figura 8 la cristalinidad de las zeolitas se conserva prácticamente en su totalidad después de la impregnación con la disolución de heptamolibdato amónico y la posterior calcinación a 500°C, ya que no se observan picos de difracción relacionados con la presencia de cristales tridimensionales de MoO_3 en ninguno de los cinco catalizadores, indicando una elevada dispersión de estas especies en el interior de los canales de las zeolitas y en su superficie. La escala utilizada para representar los difractogramas de DRX es logarítmica para mejorar la resolución de los picos más pequeños.

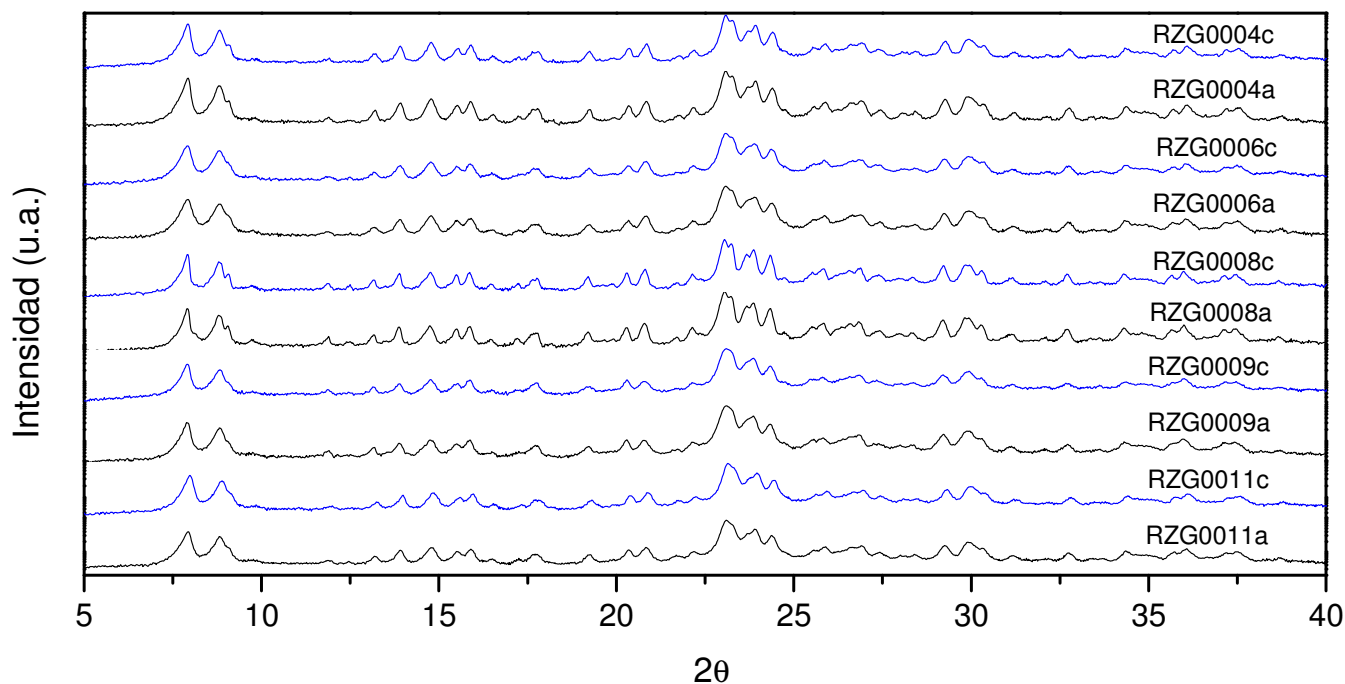


Figura 8. Difractogramas de las zeolitas HZSM-5 ácidas y los catalizadores 3%Mo/HZSM después de ser calcinados.

Por otro lado, la incorporación de molibdeno produce una pequeña reducción del área BET y del volumen de microporo de los catalizadores, además de reducir notablemente, junto con la calcinación, el número de centros ácidos Brønsted y la fuerza del resto de centros ácidos que permanecen. [5]

3.2.2. Caracterización de membranas $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12.6}$

El compuesto $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12.6}$ presenta una estructura fluorita cúbica como se puede observar en el difractograma de la Figura 9.

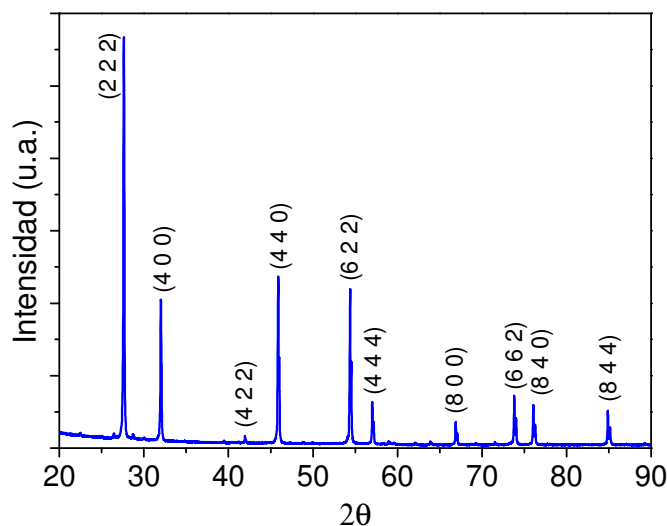


Figura 9. Difractograma del $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12.6}$ a temperatura ambiente (polvos sinterizados a 1350°C durante 10 h).

3.3. Evaluación catalítica de la deshidroaromatización de metano sobre catalizadores 3%Mo/HZSM-5

3.3.1. Equipo de trabajo

Los experimentos de deshidroaromatización de metano se llevan a cabo en un reactor continuo de lecho fijo de cuarzo, con un diámetro interno de 7 mm, a 700°C y 0.207 bar (3 psi) de presión. El reactor se coloca en el interior de un horno con el que se pueden alcanzar temperaturas superiores a 1000°C , este horno está aislado para evitar pérdidas de calor al exterior. Además, la temperatura de la reacción se controla con dos termopares, uno alojado en el interior del horno y otro localizado en el interior del reactor, comprobándose que la zona del reactor donde se coloca el catalizador es totalmente isoterma, en la Figura 10 se observa la vaina de cuarzo en la que se introduce el termopar. Todas las conducciones del equipo se calientan a 150°C para evitar la condensación de productos pesados, como por ejemplo el naftaleno (punto de fusión = 80°C).

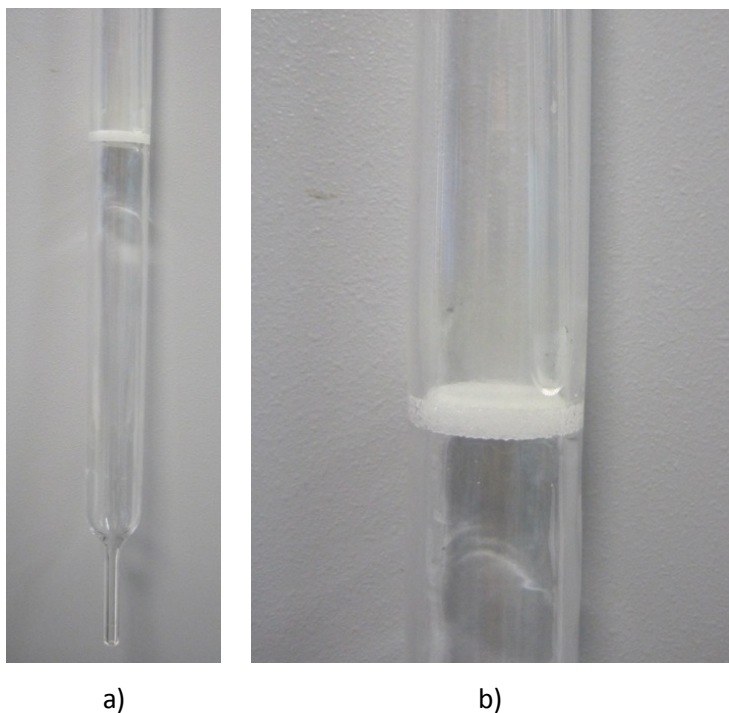


Figura 10. Reactor de cuarzo tubular empleado en los experimentos de MDA: a) vista parcial del reactor; b) zoom de zona en la que se coloca el catalizador.

En cada experimento realizado se utiliza un programa de control del equipo, diseñado en el Instituto de Tecnología Química (ITQ), para controlar y programar la temperatura, los flujos de los reactivos y el giro de las válvulas de trabajo.

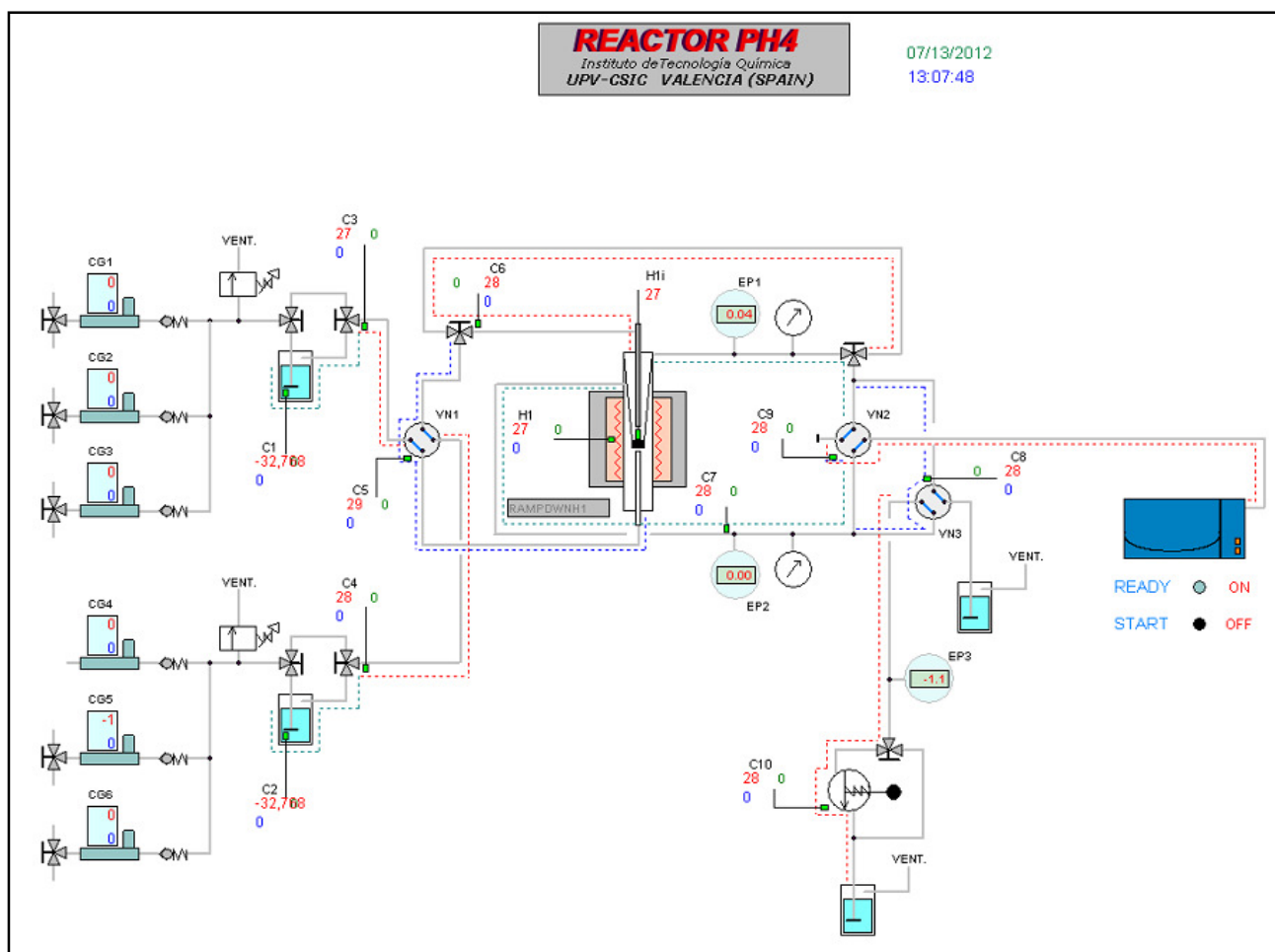


Figura 11. Cuadro de control de temperaturas y flujos de trabajo del reactor.

3.3.2. Procedimiento experimental

En primer lugar, se pesan 0.6 g de catalizador y se mezclan con 1.953 g (1 mL) de carburo de silicio (SiC), después se coloca la mezcla dentro del reactor sobre la frita cerámica y encima se ponen 3.745 g (2mL) de SiC. El carburo de silicio es un inerte que se utiliza para mejorar la difusión del metano en el catalizador, así como la distribución del calor y se ha comprobado que no interviene en la reacción estudiada.

El catalizador se pretrata in situ con una corriente de 20 mL/min de argón mientras se calienta desde temperatura ambiente hasta 700°C, y una vez alcanzada esta temperatura se mantiene durante 30 min. A continuación, se cambia esta corriente de argón por la corriente de alimentación, formada por una mezcla gaseosa de metano y nitrógeno (utilizado como patrón interno) en una relación volumétrica de 9.5:0.5, con un flujo de 15 mL/min (14.25 mL/min de CH₄ y 0.75 mL/min de N₂), siendo la velocidad espacial de 1500 mL/hg_{cat}. Además se introduce

un caudal de 200 mL/min de argón a la salida del reactor para diluir los productos de reacción. El tiempo de reacción es de 11 horas.

El metano no convertido y los productos formados se separan y analizan en línea a diferentes tiempos de reacción usando un cromatógrafo de gases (Bruker 450-GC) equipado con diversas columnas: dos Hayesep Q, una Hayesep N, una Molsieve 5A, una Molsieve 13X y una WCOT BR-1; y tres detectores, dos TCD y un FID. Por tanto, la conversión de metano y las selectividades de los diferentes productos se calculan en base carbono. La cantidad de los depósitos carbonosos (coque) se obtiene como la diferencia entre el carbono en la alimentación (CH_4) y el carbono de los productos (CH_4 no convertido, hidrocarburos) a la salida del reactor usando nitrógeno en la alimentación como patrón interno.

Cabe señalar que con el catalizador que mejor rendimiento a benceno presenta se realizan dos experimentos más para estudiar la reproducibilidad del proceso y, además, uno de estos experimentos realizados en estas condiciones de reacción después de 11.75 h de reacción de deshidroaromatización de metano se somete a una corriente de 100 mL/min de hidrógeno, manteniendo constantes los demás parámetros, durante 2 horas, transcurrido este tiempo se vuelve a alimentar el reactor con la mezcla de metano y nitrógeno durante 3.73 horas. También se lleva a cabo un experimento a una temperatura de 750°C, manteniendo constantes los demás parámetros, para ver la influencia del aumento de la temperatura en los resultados de la MDA.

3.4. Permeación de hidrógeno a través de membranas cerámicas ($\text{La}_6\text{WO}_{12}$)

3.4.1. Procedimiento experimental

Las medidas de permeación se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo de doble cámara, como el representado en la Figura 12. Las medidas se realizaron sobre un disco denso de 15 mm de diámetro, sinterizado a 1550°C. En ambos lados de este disco se deposita una capa de pasta de Pt mediante serigrafía con un espesor de 20 μm , como ya se ha mencionado con anterioridad, para mejorar el comportamiento catalítico de la superficie de la membrana. Para sellar las dos cámaras se utiliza una junta de oro. El sellado se realiza a temperaturas superiores a 1000°C para que se reblandezca la junta mediante la presión ejercida por el muelle de compresión.

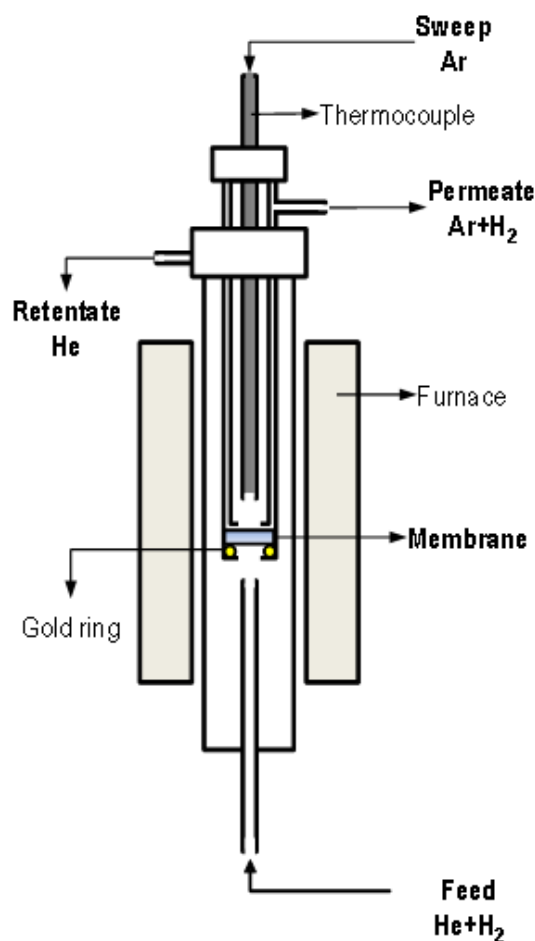


Figura 12. Representación del reactor de cuarzo de doble cámara utilizado para la permeación de H_2 a través de membranas cerámicas La_6WO_{12} .

El hidrógeno se separa de una mezcla de H_2 -He y se utiliza argón como gas de arrastre, los flujos utilizados fueron de $100 \text{ mL/min}\cdot\text{cm}^2$ para la alimentación y $150 \text{ mL/min}\cdot\text{cm}^2$ para el argón. En este caso, la separación de hidrógeno se estudia con la configuración de ambos lados de la membrana humidificados ($p_{H_2O}=0.025 \text{ atm}$), ya que es la configuración más favorable [9], la humidificación se lleva a cabo por saturación a 20°C usando agua Milli-Q.

La permeación total de hidrógeno se calcula a partir del contenido de hidrógeno medido en el lado del argón (lado permeado) y el flujo del argón, asumiendo la ley de los gases ideales. Los flujos de permeación ($\text{mL/min}\cdot\text{cm}^2$) fueron calculados dividiendo el flujo de hidrógeno obtenido por el área superficial efectiva de las membranas. El contenido de hidrógeno en el lado permeado se analiza usando un micro-GC Varian CP-4900 equipado con los siguientes módulos: Molsieve5A, PoraPlot-Q glasscapillary y CP-Sil modules. Se realiza un análisis cualitativo de la concentración de agua en el canal PoraPlot-Q.

El correcto sellado se confirma midiendo la concentración de helio en la corriente de permeado. Se considera un sellado aceptable cuando la concentración de He en el permeado es inferior o igual al 5% de hidrógeno en el permeado, a 1000°C. Cabe señalar, que los datos que se presentan se recabaron en el estado estacionario después de 30 minutos de estabilización y cada análisis se repitió tres veces para minimizar el error analítico, obteniendo una desviación estándar de 10^{-4} .

Después de las medidas de permeación de hidrógeno, se comprueba la integridad de la membrana por Difracción de Rayos X.

3.4.2. Tratamiento de estabilidad en atmósfera húmeda con 10% CO₂ – 90% CH₄

Se lleva a cabo un tratamiento de estabilidad del polvo sometiéndolo a un flujo continuo de una mezcla de gases de 10% CO₂ y 90% CH₄, en atmósfera húmeda (2.5% agua) a 800°C durante 72 horas. Se selecciona esta temperatura porque es suficientemente alta para que se formen carbonatos y está por debajo del rango de temperaturas en el que éstos se descomponen. Este tratamiento se lleva a cabo en un horno tubular, colocando el polvo en un crisol y sometiéndolo a las condiciones anteriormente mencionadas.

Antes y después del tratamiento en estas condiciones se analizan los cambios de fase y microestructurales del polvo mediante difracción de Rayos X.

4. Resultados

4.1. Resultados de la deshidroaromatización de metano sobre catalizadores 3%Mo/HZSM-5

4.1.1. Comparación de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5

Los productos de reacción obtenidos y analizados con el cromatógrafo de gases son hidrógeno, hidrocarburos C₂ (etileno y etano) y aromáticos (benceno, naftaleno y tolueno). Además se observa en la primera toma de datos una pequeña cantidad de monóxido de carbono (CO), incluido en el balance total del carbono.

En la siguiente tabla se muestra el código empleado para cada uno de los catalizadores utilizados en los experimentos y se detalla su tamaño de cristal y relación Si/Al:

Tabla 4. Códigos de los catalizadores 3%Mo/HZSM-5 empleados en la MDA.

Zeolita	Código catalizador	Tamaño cristal (μm)	Si/Al
CBV3020	RZG0011	~0.1	15
CBV8020	RZG0004	~0.5-1	40
CBV5020	RZG0006	~0.1	25
TZP322	RZG0009	~0.1	10
TZP302H	RZG0008	~1-2	10

La conversión de metano a 700°C y con una velocidad espacial de 1500 mL/hg_{cat} para los cinco catalizadores se muestra en la Figura 13, los datos empleados se recogen en la Tabla 10 del Anexo I. Como puede observarse, los cinco catalizadores presentan la misma tendencia, un gran descenso en la conversión durante las primeras cuatro horas de reacción debido al rápido crecimiento de depósitos carbonosos, seguido por una disminución más ligera de la conversión a mayores tiempos. Los tres catalizadores con menor relación Si/Al (RZG0011, RZG0009 y RZG0008) presentan una conversión mayor a la de los otros dos catalizadores durante todo el tiempo de reacción. Por otro lado, el catalizador que presenta una conversión de metano menor durante todo el tiempo de reacción es el RZG0006, alcanzando un valor cercano al 2% después de 11 horas de reacción, debido a que su desactivación es mayor. Sin embargo, el catalizador RZG0004 presenta una conversión de metano muy similar al RZG0006 tanto en las primeras 2 horas de reacción como en las 2 últimas, en el período intermedio se comporta como los otros tres catalizadores. En todos los casos puede decirse que durante las últimas cuatro horas de reacción la conversión es prácticamente constante.

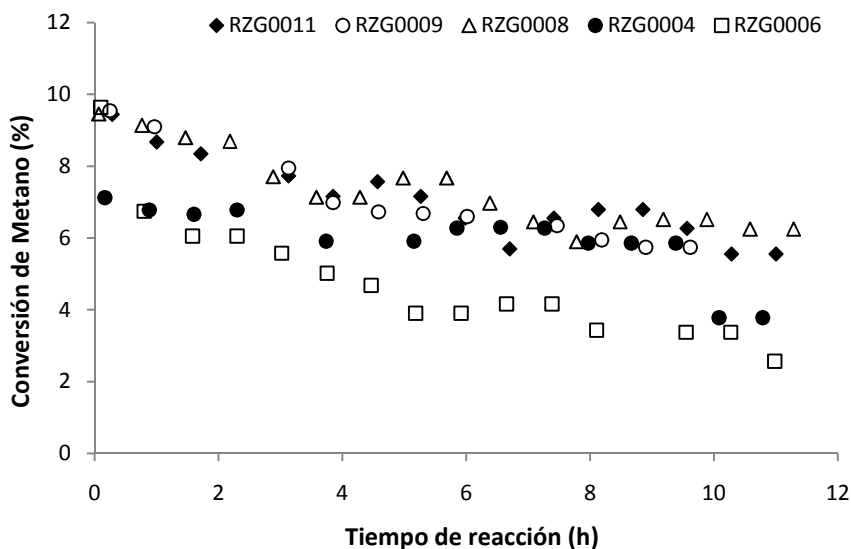


Figura 13. Conversión de metano de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

A continuación se muestran las selectividades para los principales productos con carbono, etileno, etano, benceno, naftaleno y coque, además de los rendimientos a benceno y a aromáticos obtenidos para los cinco catalizadores. Cabe destacar, que durante la primera hora de la reacción de deshidroaromatización de metano la selectividad a hidrocarburos es muy baja, mientras que la producción de hidrógeno y coque es muy elevada, además de obtenerse CO.

En la siguiente figura se muestra la selectividad a benceno obtenida para los cinco catalizadores, los datos empleados se recogen en la Tabla 11 del Anexo I, como puede observarse durante la primera hora de reacción se produce un aumento continuado y muy pronunciado para todos los catalizadores, excepto para el RZG0004 cuyo incremento es prácticamente la mitad que el resto. El catalizador que presenta una mayor selectividad a benceno es el RZG0011, con un máximo cercano al 60% antes de las 2 h de reacción. A partir del máximo alcanzado entre 1 y 2 h de reacción, la selectividad a benceno empieza a disminuir para los cinco catalizadores, alcanzando aproximadamente el 40% para el RZG0011 y el 20% para el RZG0004.

A pesar de que el naftaleno está más favorecido termodinámicamente que el benceno a la temperatura de reacción, el benceno es el producto más importante de esta reacción y el principal producto aromático formado sobre los catalizadores Mo/HZSM-5 debido a la selectividad de forma impuesta por el tamaño de los canales (10 MR) de la estructura MFI (ZSM-5).

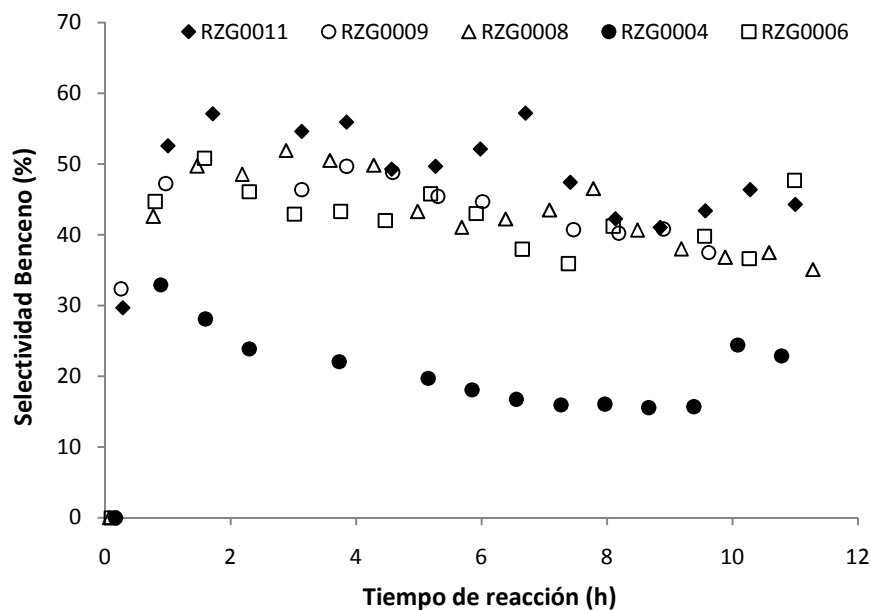


Figura 14. Selectividad a benceno de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

En la Figura 14 se muestra el rendimiento a benceno de los cinco catalizadores, los datos empleados se recogen en la Tabla 12 del Anexo I, como puede observarse el rendimiento obtenido para el catalizador RZG0011 es mayor durante todo el tiempo de reacción, con un máximo cercano al 5% antes de las 2 h de reacción. A partir del máximo alcanzado entre 1 y 2 h de reacción, el rendimiento a benceno disminuye progresivamente para los cinco catalizadores, alcanzando aproximadamente el 2.50% para el RZG0011 y el 1% para el RZG0004. Cabe destacar que los catalizadores con un rendimiento a benceno mayor son los tres más ácidos, es decir, con una menor relación Si/Al, ya que el RZG0009 y el RZG0008 presentan rendimientos ligeramente inferiores a los del catalizador con mejores resultados. Además se aprecia que en todos los casos durante las últimas cuatro horas de reacción el rendimiento a benceno es prácticamente constante.

Por otro lado, en la Figura 16 también se observa que el catalizador RZG0011 es con el que se obtiene un mayor rendimiento a benceno al representar este parámetro frente la conversión de metano, y confirmando así que el catalizador RZG0004 es el que menor rendimiento a benceno tiene para valores de conversión iguales al resto de catalizadores.

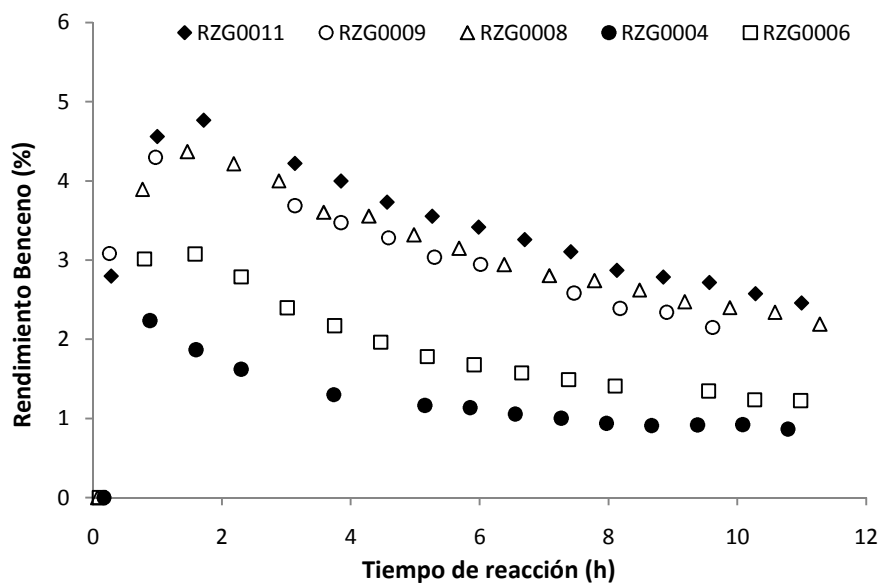


Figura 15. Rendimiento a benceno de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

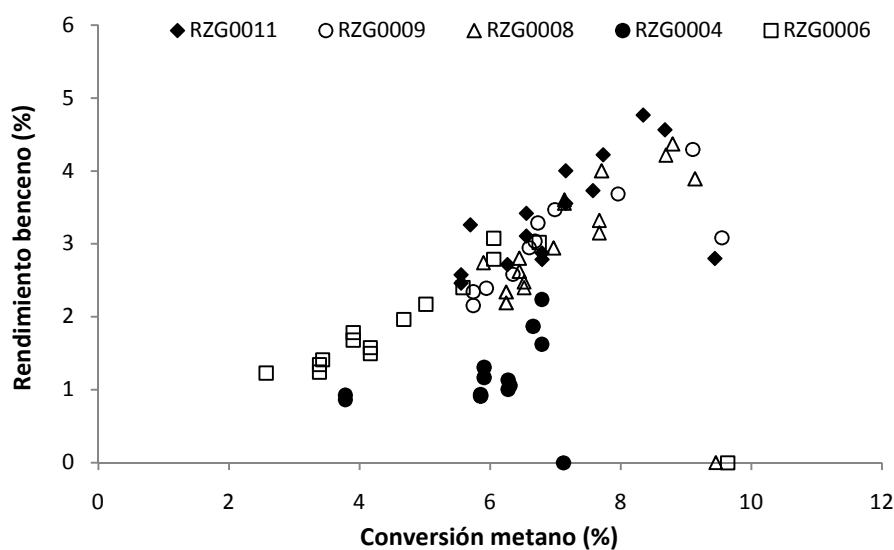


Figura 16. Comparación del rendimiento de benceno frente a la conversión de metano de los catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

En la siguiente figura se muestra la selectividad a etileno y etano (C₂) de los cinco catalizadores, los datos empleados se recogen en la Tabla 13 del Anexo I, como se observa la selectividad a C₂ aumenta durante todo el tiempo de reacción en todos los casos. El catalizador que presenta una mayor selectividad es RZG0006, alcanzando un máximo de aproximadamente 16%, mientras que para el resto de catalizadores el máximo se encuentra

entre el 8 y el 11%, sugiriendo esto que en el resto de catalizadores los hidrocarburos C_2 se convierten más eficazmente, es decir, una mayor cantidad de centros ácidos Brønsted (BAS) permanecen activos para catalizar la oligomerización de los C_2 a aromáticos (benceno y naftaleno principalmente). [5]

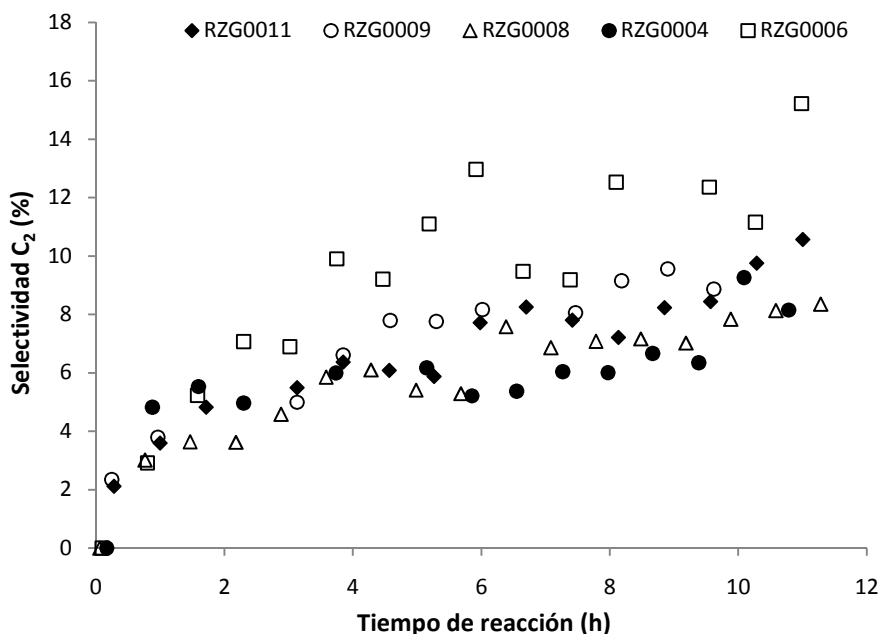


Figura 17. Selectividad a C_2 de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

En la Figura 17 se recoge la evolución con el tiempo de reacción de la selectividad a naftaleno de los cinco catalizadores, los datos empleados se detallan en la Tabla 14 del Anexo I. Como puede observarse durante la primera hora de reacción se produce un aumento continuado y muy pronunciado para todos los catalizadores, excepto para el RZG0004 cuyo incremento es prácticamente la mitad que el resto. El catalizador que presenta una mayor selectividad a naftaleno es el RZG0008, con un máximo próximo al 30% antes de las 2 h de reacción. A partir del máximo alcanzado entre 1 y 2 h de reacción, la selectividad a naftaleno decrece para los cinco catalizadores, alcanzando aproximadamente el 10% para el RZG0008 y el 5% para el RZG0004.

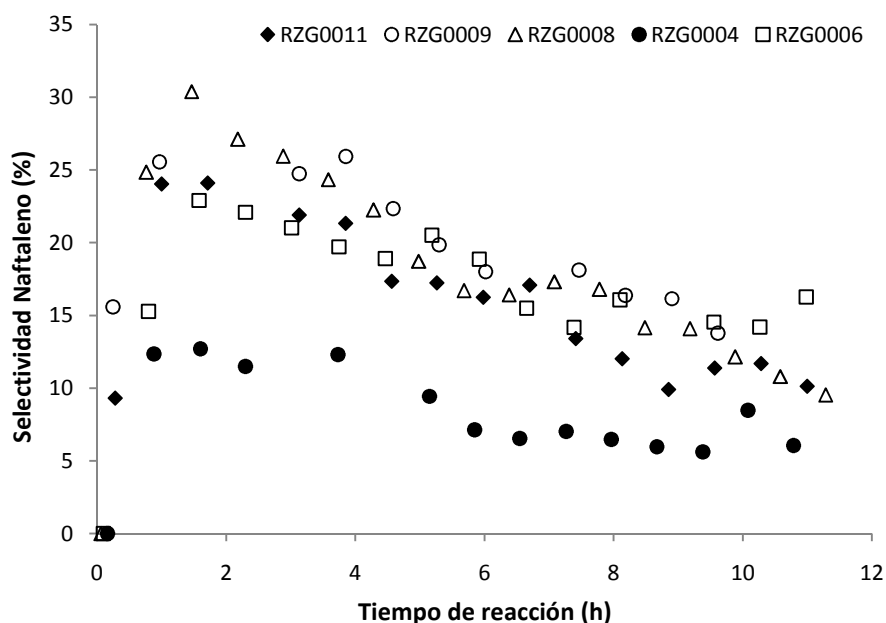


Figura 18. Selectividad a naftaleno de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

En estos experimentos el tolueno es un producto minoritario y en ningún caso su selectividad supera el 5%. No obstante, en la Figura 19 se muestra el rendimiento a aromáticos (benceno, naftaleno y tolueno) de los cinco catalizadores, los datos empleados se recogen en la Tabla 15 del Anexo I, como puede observarse los rendimientos obtenidos para los catalizadores RZG0011, RZG0009 y RZG0008 son muy similares y mayores durante todo el tiempo de reacción, con un máximo cercano al 7% antes de las 2 h de reacción. A partir del máximo alcanzado entre 1 y 2 h de reacción, el rendimiento a aromáticos disminuye progresivamente para los cinco catalizadores, alcanzando aproximadamente el 3% para los catalizadores RZG0011, RZG0009 y RZG0008 y el 1% para el RZG0004.

Al comparar estos resultados con los de rendimiento a benceno (Figura 15) se observa que los catalizadores RZG0009 y RZG0008 presentan un rendimiento mayor para naftaleno y tolueno que el RZG0011, por tanto, como el producto más importante es el benceno el catalizador con el que se obtienen mejores resultados es el RZG0011.

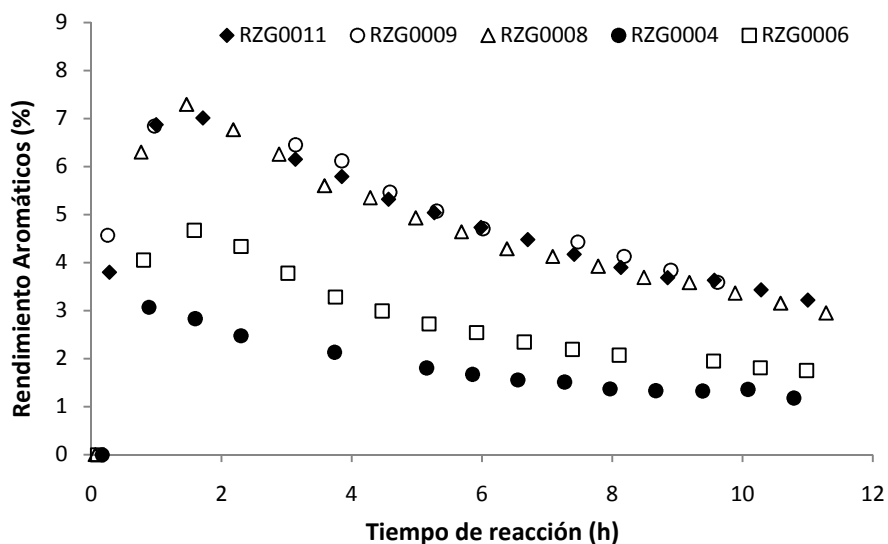


Figura 19. Rendimiento a aromáticos de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

En la siguiente figura se muestra la selectividad a coque de los cinco catalizadores, los datos empleados se recogen en la Tabla 16 del Anexo I, como puede observarse la mayor selectividad a coque corresponde al catalizador RZG0004, alcanzando un máximo del 70% sobre las 9 h de reacción disminuyendo ligeramente en el resto de tiempo de reacción (60%). El resto de catalizadores alcanzan el máximo en el primer valor obtenido, es decir en cuanto empieza la reacción, seguido por un descenso brusco hasta las 2 h de reacción, con valores del 10 al 20%, aumentando a partir de ese tiempo suavemente hasta acabar entre el 30 y el 40%.

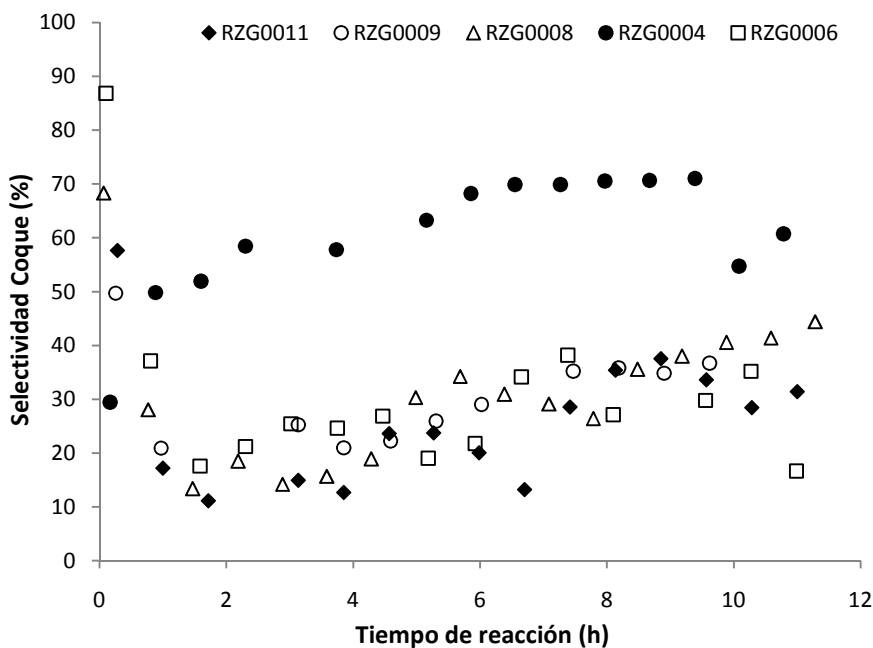


Figura 20. Selectividad a coque de cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

Además de los resultados obtenidos mediante los datos registrados en el cromatógrafo de gases, se desea conocer qué productos aromáticos pesados se obtienen en esta reacción, para ello se coloca una trampa en la salida que va a venteo, refrigerada a baja temperatura con hielo, para que condensen todos los productos aromáticos susceptibles de ello. El residuo condensado obtenido se disuelve con tolueno y se analiza en un cromatógrafo de gases-masas. Esto se realiza dos veces durante el transcurso del mismo experimento (catalizador RZG0011), el primero cuando ha transcurrido una hora de reacción MDA y el segundo cuando han pasado 10 h. A continuación (Figura 21 y Figura 22) se muestran los cromatogramas obtenidos y, como puede observarse, el producto mayoritario es el naftaleno, seguido por el 2-metilnaftaleno. El resto de productos están en menor proporción, incluida una serie alifática de productos muy pesados. Después de las 10 h de reacción (Figura 22) determinados productos disminuyen considerablemente, tales como el bifenilo y el 2-etenil naftaleno. Estos productos se producen en la superficie de la zeolita y se consideran precursores de coque.

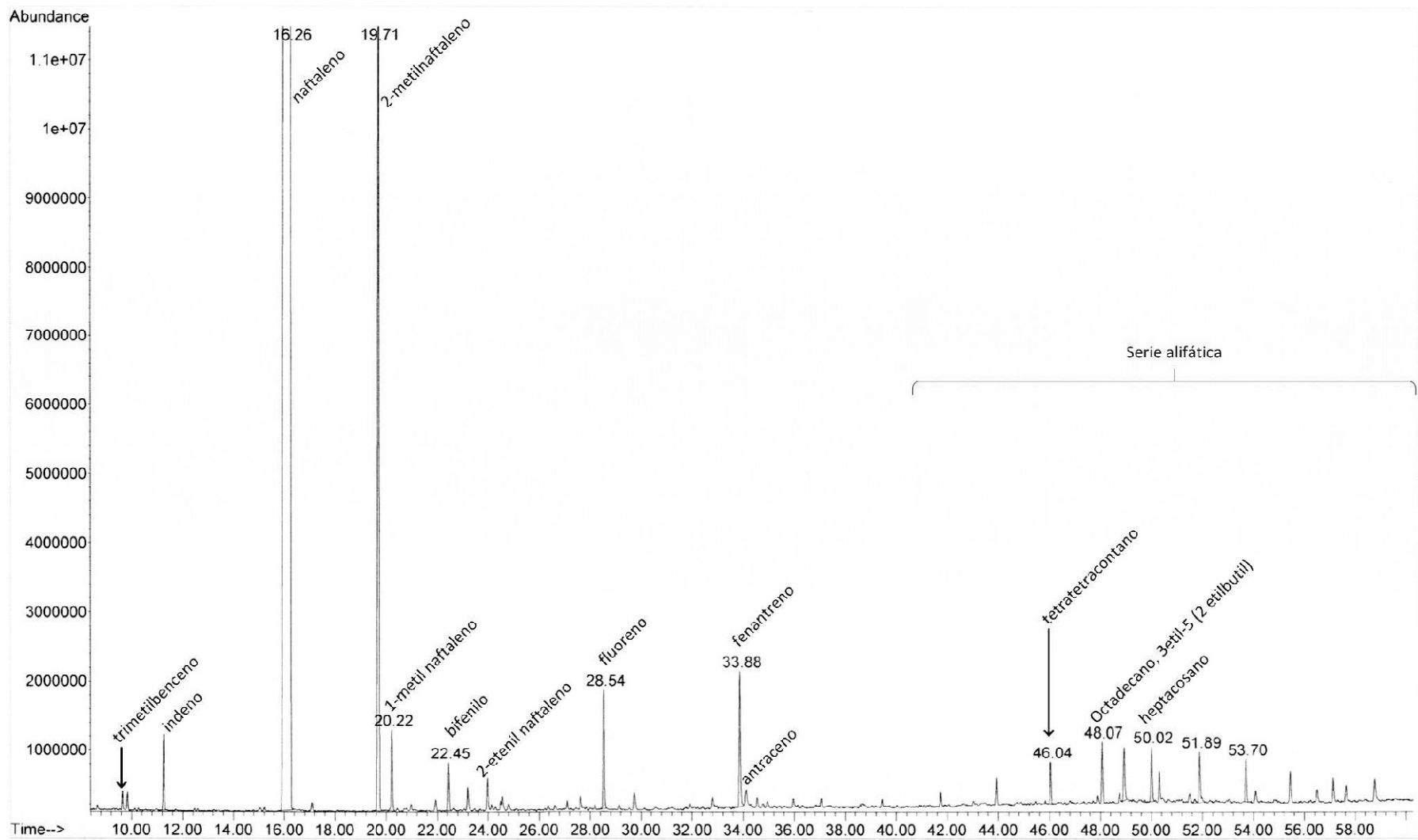


Figura 21. Cromatograma del análisis de productos de MDA sobre RZG0011 después de 1 h de reacción (detalle de productos pesados).

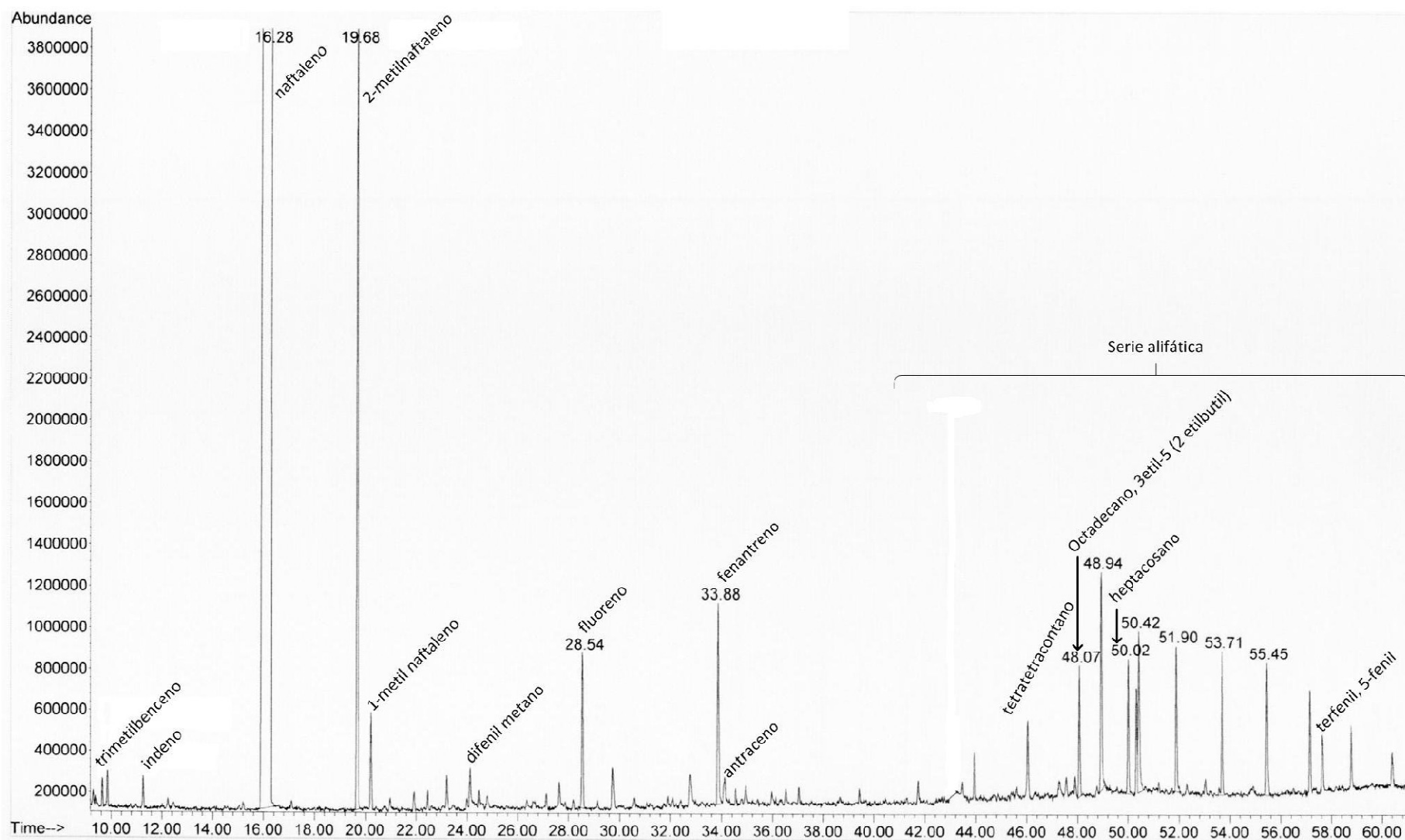
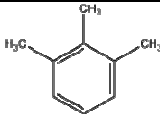




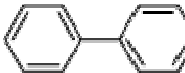




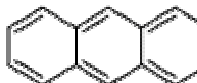

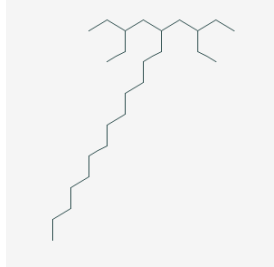

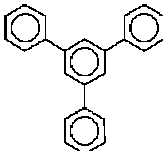


Figura 22. Cromatograma del análisis de productos de MDA sobre RZG0011 después de 10 h de reacción (detalle de productos pesados).

Tabla 5. Productos obtenidos en los cromatogramas mostrados en las Figuras 21 y 22.

Nombre	Fórmula molecular	Estructura
1,2,3-trimetilbenceno	C_9H_{12}	
indeno	C_9H_8	
naftaleno	$C_{10}H_8$	
2-metil naftaleno	$C_{11}H_{10}$	
1-metil naftaleno	$C_{11}H_{10}$	
bifenilo	$C_{12}H_{10}$	
difenil metano	$C_{13}H_{12}$	
2-etenil naftaleno	$C_{12}H_{10}$	
fluoreno	$C_{13}H_{10}$	
fenantreno	$C_{14}H_{10}$	
antraceno	$C_{14}H_{10}$	
tetratetracontano	$C_{44}H_{90}$	
octadecano, 3-etil-5-(2-etilbutil)	$C_{26}H_{54}$	
heptacosano	$C_{27}H_{56}$	
terfenil, 5-fenil	$C_{24}H_{18}$	

4.1.2. Efecto de la relación Si/Al

A continuación se realiza una comparación entre los tres catalizadores con el mismo tamaño de grano ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) y diferente relación Si/Al, para ver cómo influye este último parámetro:

Tabla 6. Catalizadores 3%Mo/HZSM-5 con el mismo tamaño de cristal y diferente Si/Al.

Zeolita	Código catalizador	Tamaño cristal (μm)	Si/Al
CBV3020	RZG0011	~ 0.1	15
CBV5020	RZG0006	~ 0.1	25
TZP322	RZG0009	~ 0.1	10

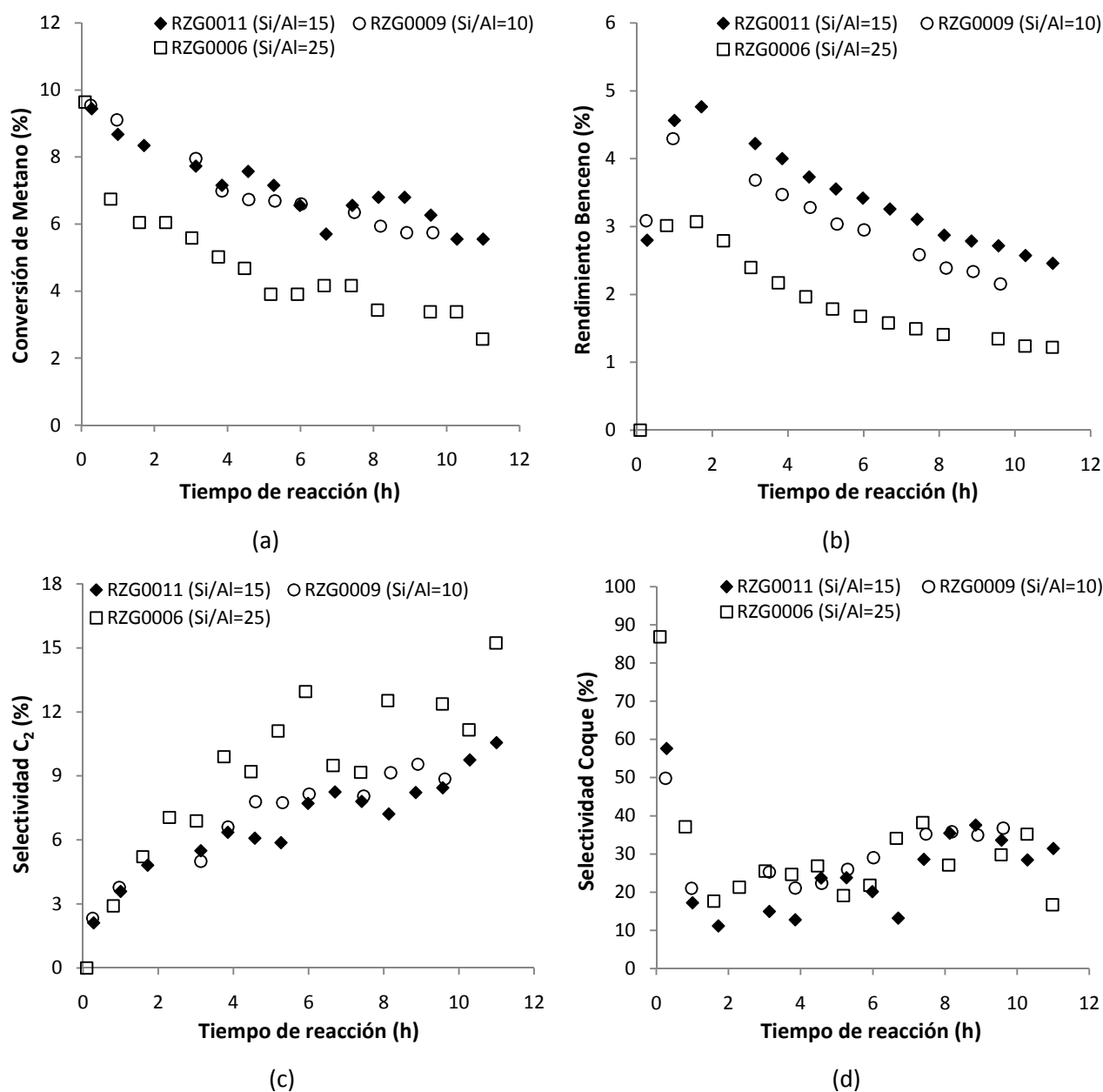


Figura 23. Conversión de metano (a), Rendimiento a benceno (b), Selectividad a C_2 (c), y Selectividad a coque (d), a 700°C , 0.207 bar y $1500 \text{ mL/hg}_{\text{cat}}$ diferente relación Si/Al de catalizadores.

La Figura 23 muestra la conversión de metano, el rendimiento a benceno y la selectividad a C₂ y coque, por considerarse los parámetros más destacables, de los catalizadores detallados en la Tabla 6. Catalizadores 3%Mo/HZSM-5 con el mismo tamaño de cristal y diferente Si/Al. Como se observa en la Figura 23.a., los dos catalizadores con menor relación Si/Al, es decir, RZG0011 (Si/Al=15) y RZG0009 (Si/Al=10) presentan una conversión de metano más elevada que el catalizador RZG0006 (Si/Al=25), por tanto puede decirse que este parámetro sí que influye en los resultados obtenidos. A menor relación Si/Al, más aluminio hay en el catalizador y, por tanto, más ácido es, además el tamaño de celda unidad y el número de centros ácidos Brønsted son mayores, de ahí que la conversión de metano sea también más elevada.

En la Figura 23.b. se recoge el rendimiento a benceno de los tres catalizadores, siendo los valores más elevados durante todo el tiempo de reacción para el catalizador RZG0011, que presenta una relación Si/Al intermedia (igual a 15); esto puede deberse a que sus centros ácidos Brønsted tienen una fuerza ligeramente menor a los del catalizador RZG0009 (Si/Al=10) y no retienen tan fuertemente a los aromáticos primarios, y éstos no siguen reaccionando y dando lugar al coque con la misma intensidad que en el RZG0009.

Por el contrario, la selectividad a C₂ (Figura 23.c.) se aprecia que es mayor para el catalizador RZG0006 con mayor relación Si/Al (igual a 25), indicando esto que los otros dos catalizadores son más eficaces a la hora de convertir los hidrocarburos C₂ en aromáticos en los BAS, tal como se comenta anteriormente. En el caso de la selectividad a coque (Figura 23.d.) los resultados obtenidos son muy similares para los tres catalizadores.

4.1.3. Efecto del tamaño de grano

También se realiza una comparación entre los resultados de los dos catalizadores con la misma relación Si/Al (10) y diferente tamaño de grano, para determinar la influencia de este parámetro:

Tabla 7. Catalizadores con la misma relación Si/Al y diferente tamaño de grano.

Zeolita	Código catalizador	Tamaño cristal (µm)	Si/Al
TZP322	RZG0009	~0.1	10
TZP302H	RZG0008	~1-2	10

La Figura 24 muestra la conversión de metano, el rendimiento a benceno y la selectividad a C₂ y coque, por considerarse los parámetros más destacables, de los catalizadores detallados en la tabla anterior. Como puede observarse, los dos catalizadores presentan prácticamente los mismos resultados, no habiendo diferencias significativas. Por tanto, en este caso se puede decir que el tamaño de cristal no tiene una influencia relevante en los resultados obtenidos.

Aunque según la bibliografía consultada [2] el tamaño de cristal sí que es importante en la actividad de los catalizadores Mo/HZSM-5, sobre todo para tamaños de cristal inferiores a $0.1 \mu\text{m}$ (en este trabajo no se ha utilizado ninguno). Esto se debe a que cristales más grandes ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) permiten la entrada de más molibdeno en los canales de la zeolita, mientras que catalizadores con cristales más pequeños ($< 0.1 \mu\text{m}$) tienen el molibdeno localizado principalmente en su exterior, ya que su superficie externa es mayor. Este hecho implica una disminución en la selectividad de forma del catalizador, debido a que la reacción tiene lugar principalmente en la superficie.

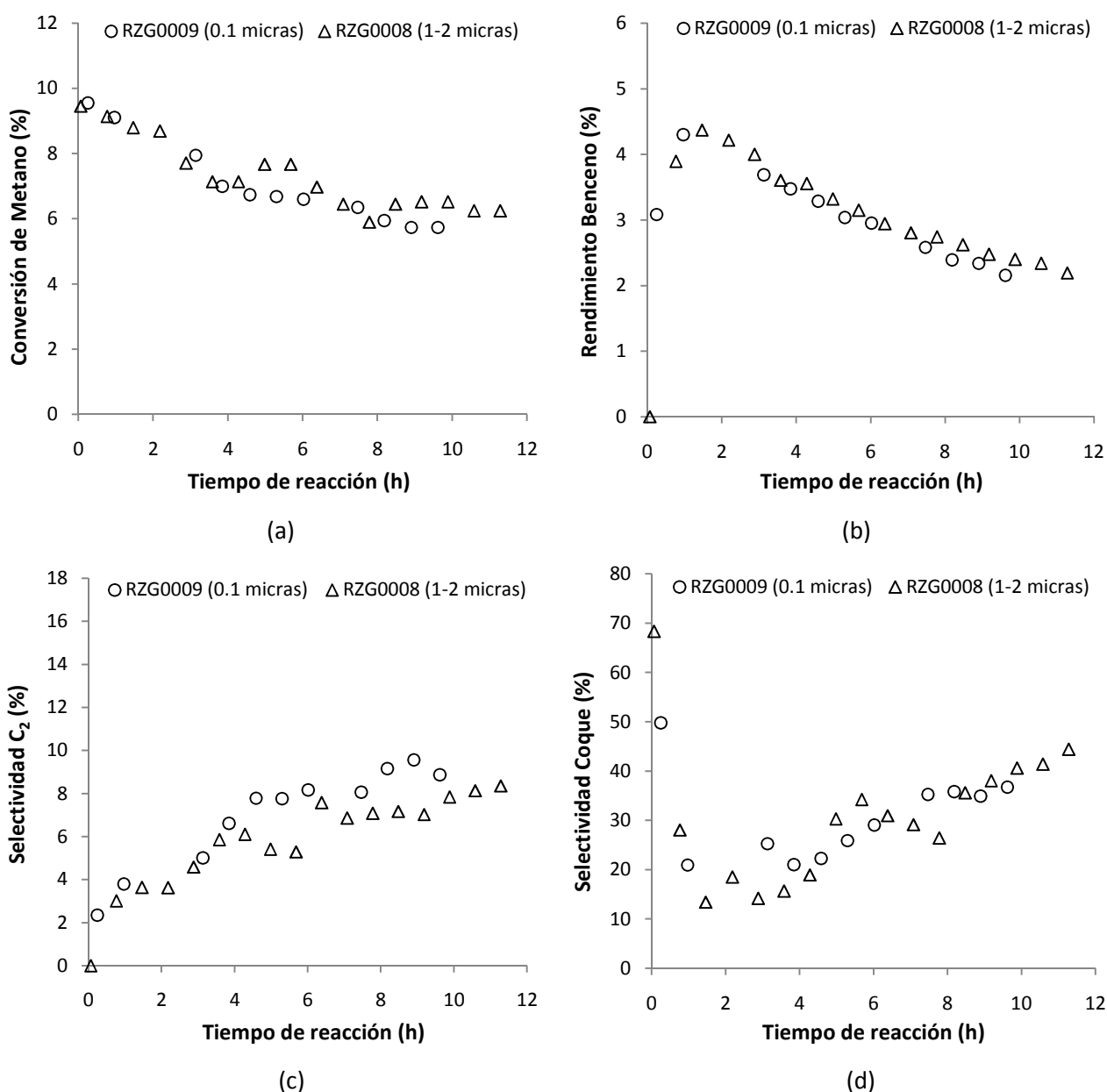


Figura 24. Conversión de metano (a), rendimiento benceno (b), selectividad a C_2 (c) y selectividad a coque (d), a 700°C , 0.207 bar y $1500 \text{ mL/hg}_{\text{cat}}$ diferente tamaño de cristal de catalizadores.

4.1.4. Reproducibilidad de los resultados para el mejor catalizador (RZG0011)

Se realizaron varios experimentos con el catalizador con el que se habían conseguido los mejores resultados en cuanto a rendimiento a benceno (RZG0011), para evaluar así la reproducibilidad de los mismos. A continuación se muestran los resultados de dos de estos experimentos junto con los ya mostrados para el catalizador RZG0011, que en este apartado es RZG0011-1.

Tabla 8. *Reproducibilidad catalizador RZG0011.*

Zeolita	Código catalizador	Tamaño cristal (μm)	Si/Al
CBV3020	RZG0011-1	~0.1	15
	RZG0011-2		
	RZG0011-4		

La Figura 25 muestra la conversión de metano, el rendimiento a benceno y la selectividad a C_2 y coque. En todos los experimentos realizados los resultados obtenidos son muy similares, sobre todo en lo referente a rendimiento a benceno; sin embargo, en los otros tres parámetros mostrados se observan ligeras variaciones.

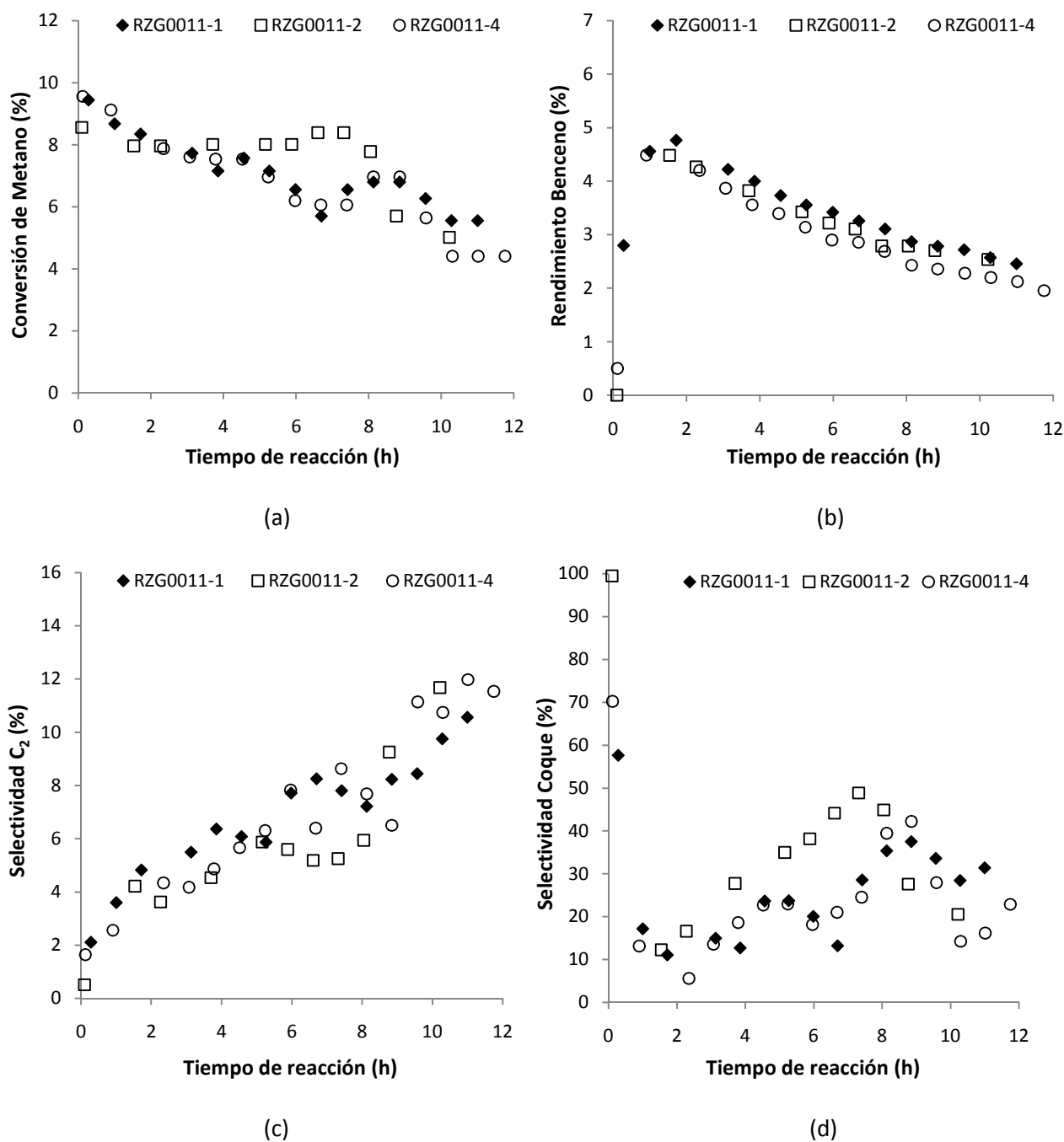


Figura 25. Conversión de metano (a), rendimiento benceno (b), selectividad a C₂ (c) y selectividad a coque (d), a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}, catalizador RZG0011.

4.1.5. Aumento de la temperatura para el mejor catalizador (RZG0011)

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en el experimento realizado a 750°C (RZG0011-3), manteniendo constantes el resto de condiciones con el catalizador RZG0011, comparando sus resultados con los obtenidos a 700°C (RZG0011-1).

La Figura 26 muestra la conversión de metano, la selectividad y el rendimiento a benceno y la selectividad a coque. En cuanto a la conversión de metano (Figura 26.a.), es claramente superior para el experimento realizado a 750°C durante las primeras 7 horas de reacción, a partir de las cuales se iguala con los valores obtenidos para 700°C. Sin embargo, en lo referente a la selectividad a benceno (Figura 26.b.) los datos obtenidos son prácticamente iguales para ambos experimentos durante las primeras 10 horas de reacción, a partir de entonces en el experimento a mayor temperatura la selectividad a benceno es menor. En lo referente al rendimiento a benceno (Figura 26.c.) se observa que durante las primeras 7 horas de reacción los resultados obtenidos son mayores para el experimento realizado a 750°C, estando directamente relacionado con la conversión de metano. En la Figura 26.d., puede verse como la selectividad a C₂ presenta un aumento importante para el experimento realizado a 750°C, a partir de la sexta hora de reacción, esto se debe, como ya se ha mencionado anteriormente, a que en el catalizador RZG0011-3 el número de centros ácidos Brønsted activos para catalizar la oligomerización de los C₂ a aromáticos es menor que en el catalizador RZG0011-1 (700°C).

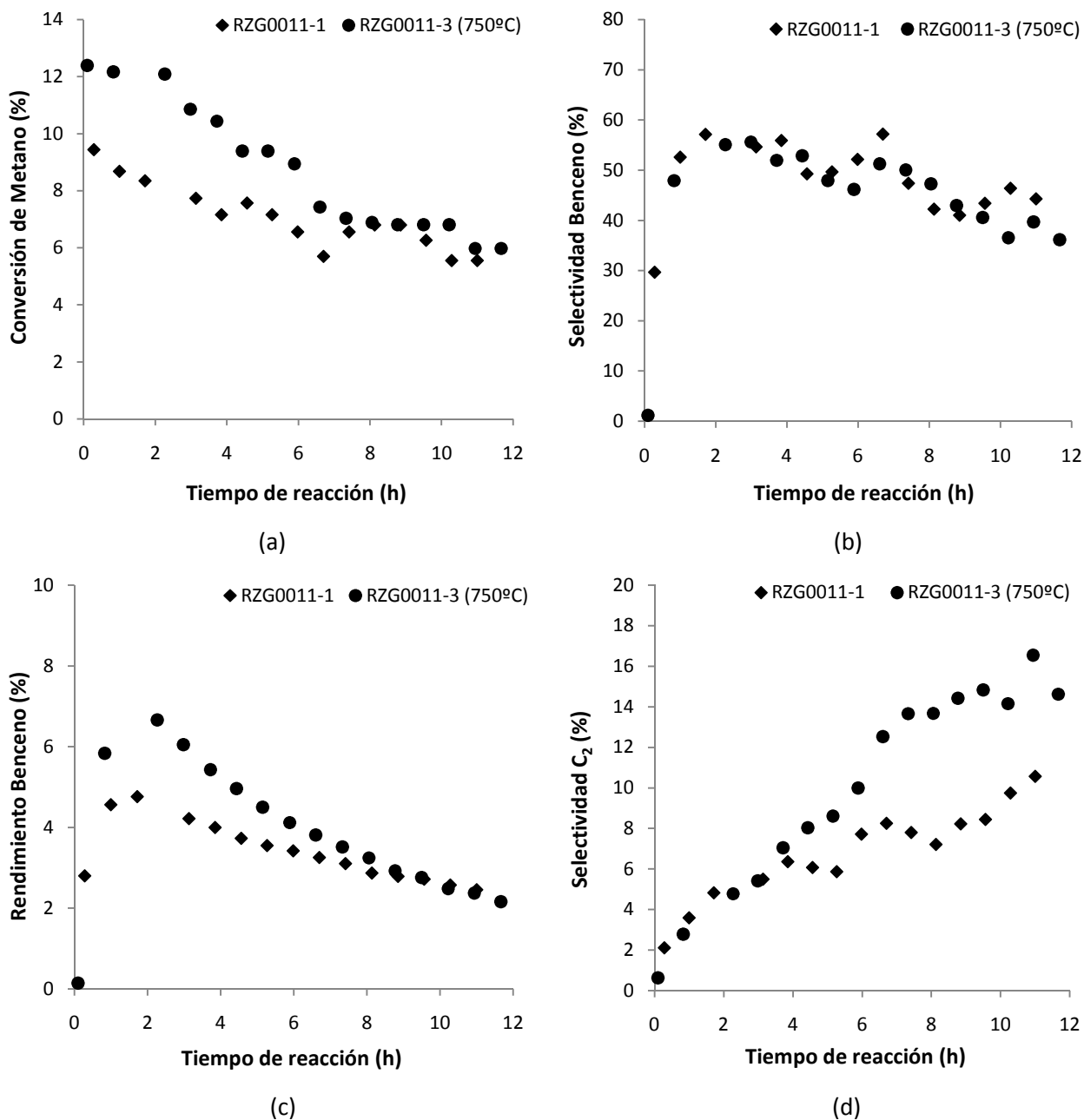


Figura 26. Conversión de metano (a), selectividad benceno (b), rendimiento benceno (c), y selectividad a C₂ (d), a 700°C \blacklozenge y 750°C \bullet , 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

En la siguiente figura se recogen los resultados obtenidos para la selectividad a coque y el rendimiento a aromáticos (benceno, naftaleno y tolueno). En la Figura 27.a. se observa que la selectividad a coque es ligeramente superior para el experimento a mayor temperatura (RZG0011-3) en prácticamente todo el tiempo de reacción, debido a que el catalizador sometido a una temperatura mayor durante la reacción MDA se desactiva más rápidamente, es decir, la cantidad de coque formada es superior. Este hecho se corrobora al observar el reactor una vez terminada la reacción, el coque depositado en el catalizador y en el reactor es

mayor que en el resto de experimentos. En cuanto al rendimiento a aromáticos, en la Figura 27.b. se observa la misma tendencia que para el rendimiento a benceno, a partir de la séptima hora de reacción el rendimiento en ambos experimentos se iguala, apreciándose en las últimas dos horas que para el experimento llevado a cabo a 750°C, el rendimiento a aromáticos es ligeramente menor.

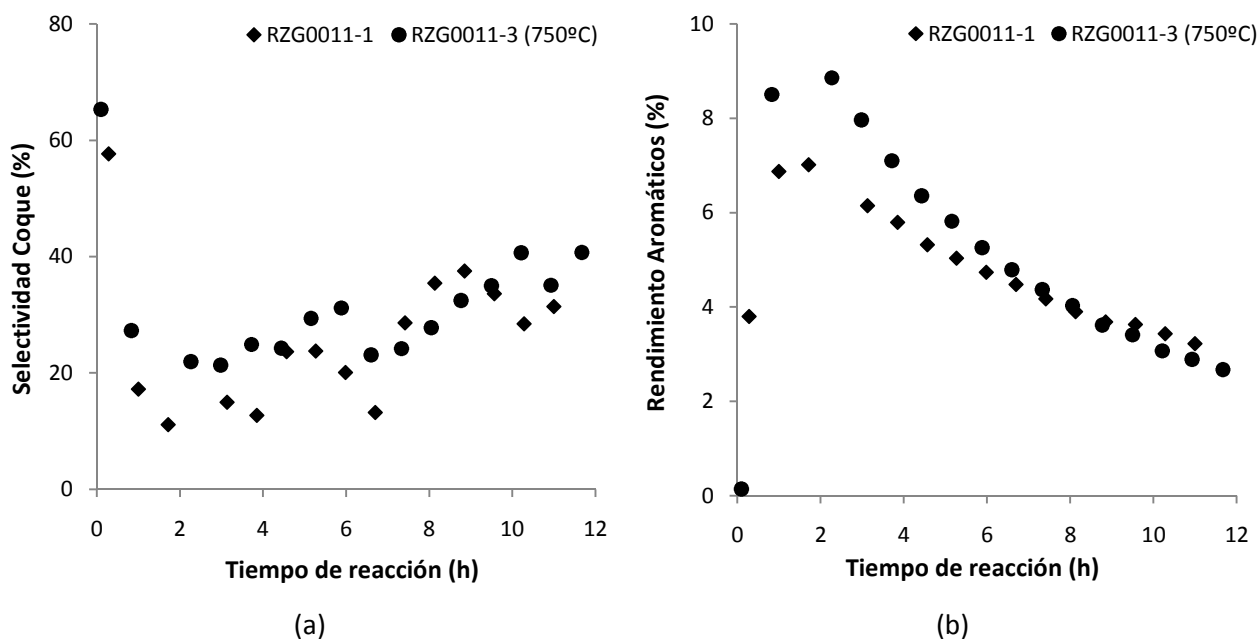


Figura 27. Selectividad a C₂ (a) y rendimiento a aromáticos (b), a 700°C ◆ y 750°C ●, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

A continuación se representa el rendimiento a benceno de los catalizadores frente a la conversión de metano obtenida para cada uno de ellos, también se observa claramente que con el experimento a mayor temperatura (750°C) se consigue aumentar la conversión de metano con respecto al experimento a 700°C y además en este período el rendimiento a benceno es mayor. Sin embargo, aproximadamente desde el 9% de conversión de metano, el rendimiento a benceno del experimento a 750°C es igual o inferior al obtenido en el experimento a 700°C.

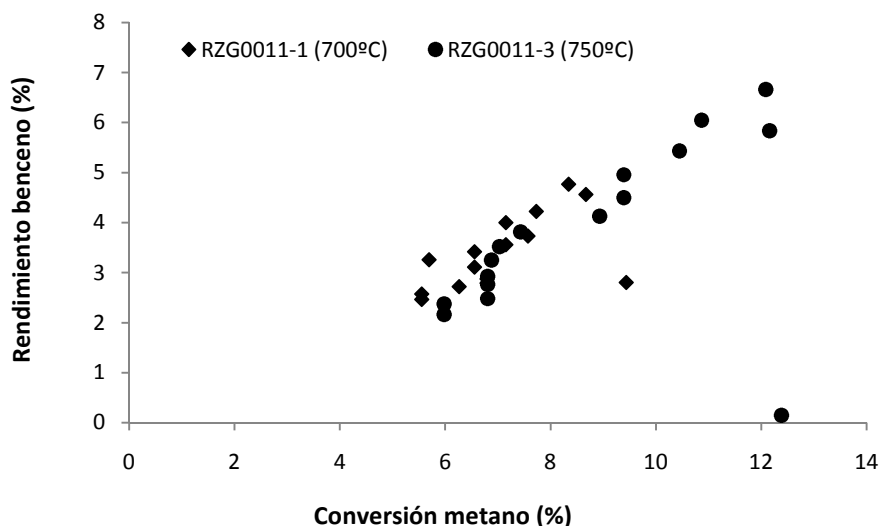


Figura 28. Comparación del rendimiento de benceno frente a la conversión de metano de los catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C \blacklozenge y 750°C \bullet , 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

4.1.6. Tratamiento con hidrógeno para el mejor catalizador (RZG0011)

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en el experimento realizado con el catalizador RZG0011-4 (ya mostrados en el apartado 4.1.4.), ya que después de las 11.75 h de reacción de deshidroaromatización de metano se somete a una corriente de 100 mL/min de hidrógeno, manteniendo constantes los demás parámetros, durante 2 horas, transcurrido este tiempo se vuelve a alimentar el reactor con la mezcla de metano y nitrógeno durante 3.73 horas.

Como puede observarse en la Figura 29.a. la conversión de metano después del tratamiento con hidrógeno experimenta un aumento pasando de un valor próximo al 4% a las 11.75 horas de reacción a prácticamente el 8% de conversión. En las tres primeras horas de reacción, después del tratamiento con hidrógeno, la conversión va disminuyendo pero el último valor tomado se iguala a la conversión obtenida previamente a este tratamiento. En cuanto a la selectividad a benceno se puede ver en la Figura 29.b. que después del tratamiento con hidrógeno es ligeramente superior, obteniéndose un máximo a las 2 h de reacción, a partir del cual comienza a disminuir, siendo el último valor obtenido menor que el valor de conversión previo al tratamiento. Sin embargo, el rendimiento a benceno (Figura 29.c.) es menor durante las 3.75 h después del tratamiento con hidrógeno, debido a la menor conversión de metano. Por otro lado, en la Figura 29.d. se observa como la selectividad a hidrocarburos C₂ es mayor después del tratamiento con hidrógeno, ésta experimenta un máximo a las 2 h de reacción y

empieza a disminuir pero en este tiempo de reacción, 3.75 h, no es inferior a la selectividad previa al tratamiento.

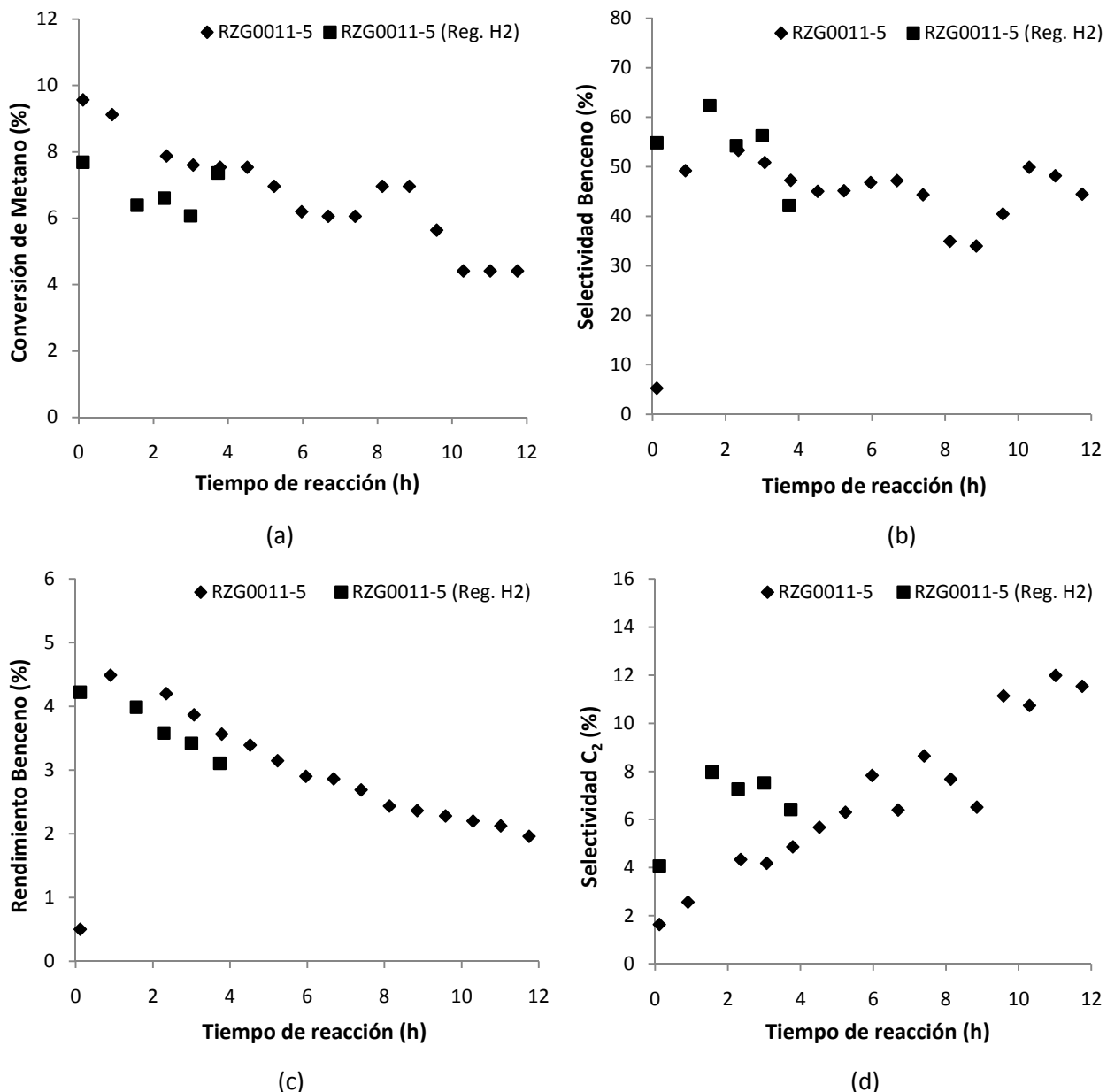


Figura 29. Conversión de metano (a), selectividad benceno (b), rendimiento benceno (c), y selectividad a C₂ (d), a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}; después 2 h regeneración H₂ ■.

En la Figura 30.a. se observa que la selectividad a coque después del tratamiento con hidrógeno es menor durante las dos primeras horas de reacción, a partir de las cuales se incrementa de forma continua superando la selectividad a coque previa al tratamiento. En cuanto al rendimiento de aromáticos (Figura 30.b.) se observa la misma tendencia que para el rendimiento a benceno, es decir, el rendimiento a aromáticos después del tratamiento con hidrógeno es inferior al obtenido previamente al tratamiento, debido a la menor conversión de metano.

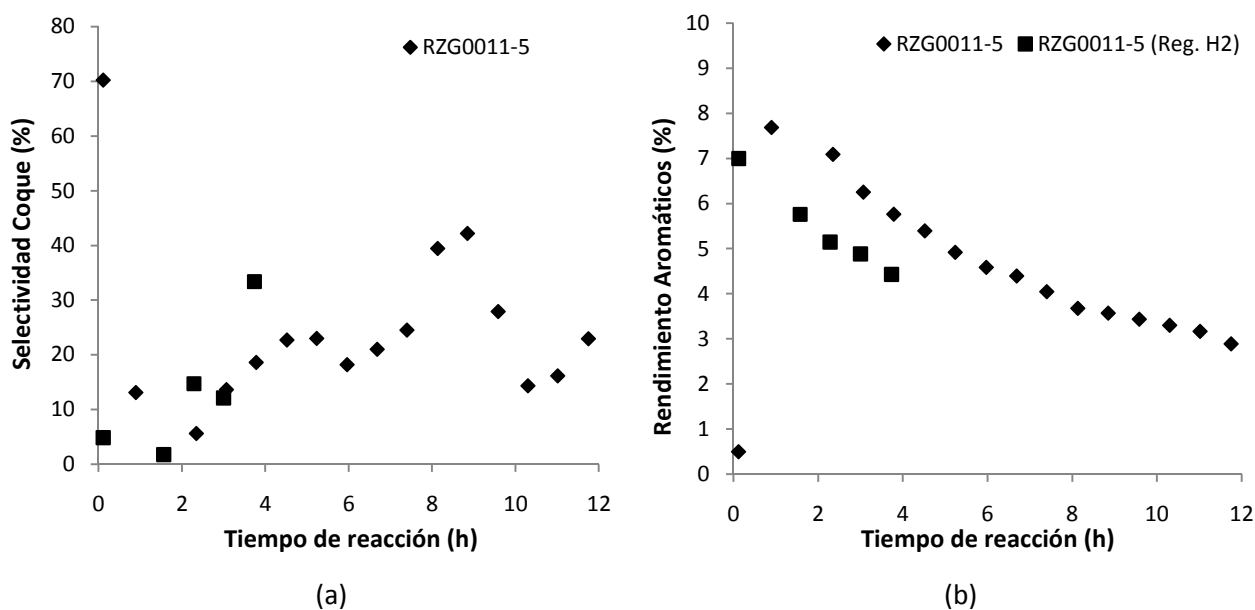


Figura 30. Selectividad a coque (a) y rendimiento a aromáticos (b), a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}; después 2 h regeneración H₂ ■.

4.1.7. Caracterización de catalizador RZG0011-1 después de MDA

Después de las 11 h de reacción de deshidroaromatización de metano sobre el catalizador RZG0011-1, éste se separa del carburo de silicio y se mide su área BET y su volumen de microporo para determinar cuánto se han reducido ambos parámetros, debido por un lado a la impregnación de la zeolita con el precursor de molibdeno y, por otro lado, y el más significativo, a la formación de coque.

Tabla 9. Área BET y volumen de microporo de la zeolita HZSM-5 y del catalizador RZG0011-1 después de 11 h de reacción MDA.

	Área BET (m ² /g)	Volumen microporo (cm ³ /g)
Zeolita HZSM-5 (CBV3020)	396	0.16
Catalizador RZG0011-1 después MDA	244.805	0.101

Estas medidas se llevaron a cabo con un equipo Micromeritics ASAP-2420 por fisisorción de N₂ a -196°C, previamente la muestra de catalizador se deshidrata a 400°C y vacío durante 12 h. El área se obtiene empleando el modelo B.E.T., y el volumen de microporo aplicando la aproximación *t*-plot. Las distribuciones de volumen de poro se obtuvieron de las isothermas de adsorción correspondientes al N₂ utilizando el formalismo BJH.

Los depósitos carbonosos formados sobre el catalizador RZG0011-1 después de 11 h de reacción MDA se estudian por TG-DTG. En la figura siguiente se muestra la curva de TG en la que se observa una pérdida de peso significativa en el rango de temperaturas entre 380 y 680°C, en el que se queman los depósitos de coque. En este caso esa pérdida de peso es del 7.20%. El análisis derivativo de la curva de TG (DTG) se superpone a ésta mostrando un pico bien resuelto a aproximadamente 510°C debido a la combustión del coque. Este análisis se llevó a cabo en una Termobalanza Metler Toledo Star E en aire a 1000°C, sobre 3.76 mg de muestra.

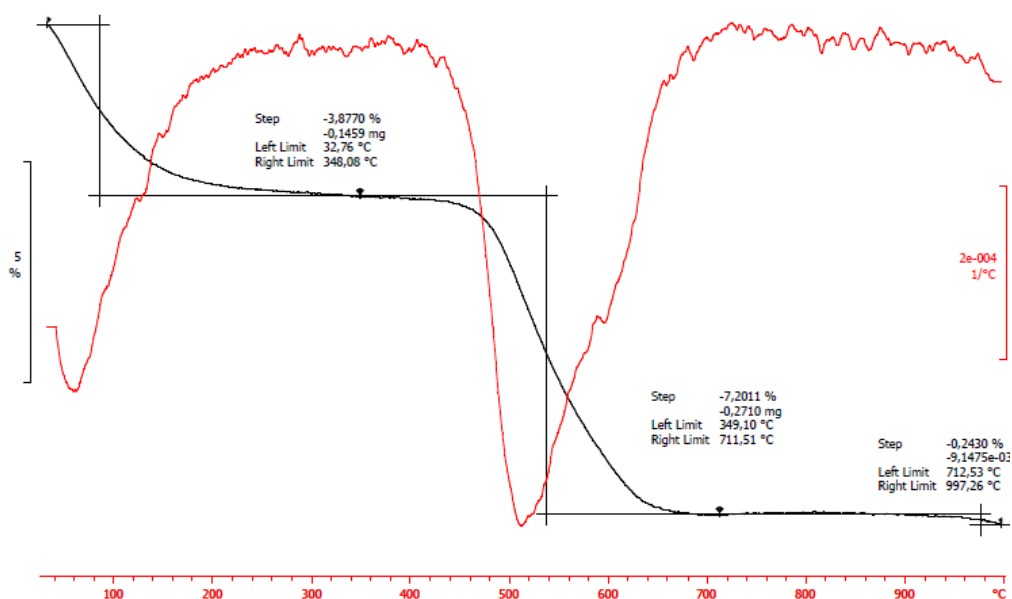


Figura 31. Análisis TG y DTG del coque presente en el catalizador RZG0011-1 después de ser usada en la reacción de MDA durante 11 h.

4.2. Resultados de la permeación de hidrógeno a través de membranas cerámicas ($\text{La}_6\text{WO}_{12}$)

4.2.1. Influencia de la concentración de hidrógeno en la alimentación

En este caso se estudia el efecto de la variación de la concentración de hidrógeno en la alimentación, es decir, la influencia del gradiente de potencial químico a través de la membrana. Para la realización de los experimentos se seleccionan tres composiciones de la alimentación distintas (p_{H_2}): 0.05, 0.20 y 0.50 atm con ambos lados de la membrana humidificados ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.025$ atm).

En la siguiente figura se ha representado el flujo de hidrógeno obtenido en función de la temperatura con ambos lados de la membrana humidificados, alimentando diferentes concentraciones de hidrógeno.

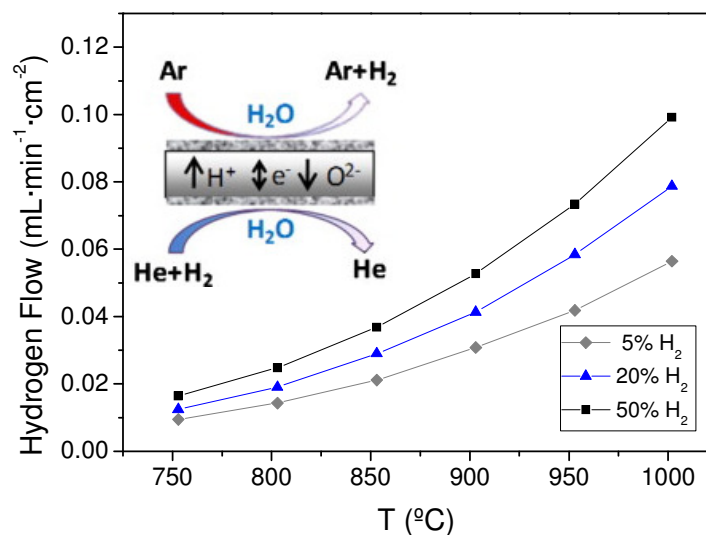


Figura 32. Flujo de hidrógeno en función de la temperatura alimentando diferentes concentraciones de hidrógeno con ambos lados de la membrana humidificados.

Como puede observarse, el flujo de hidrógeno aumenta en función de la temperatura y de la concentración de hidrógeno en la alimentación. Por tanto, el transporte de hidrógeno ocurre según el mecanismo de difusión ambipolar, pudiéndose expresar el flujo de hidrógeno como:

$$j_{\text{H}_2} = \frac{RT}{4FL^2} \frac{(\sigma_{\text{H}^+} + \sigma_{\text{O}^{2-}}) \cdot (\sigma_{\text{e}^-} + \sigma_{\text{H}})}{\sigma_{\text{T}}} \ln \frac{p(\text{H}_2, \text{feed})}{p(\text{H}_2, \text{perm})} \quad (20)$$

Después de las medidas de permeación de hidrógeno, se comprueba la integridad de la membrana por Difracción de Rayos X (Figura 33), comparándola con la membrana antes de la permeación. No se observan cambios estructurales.

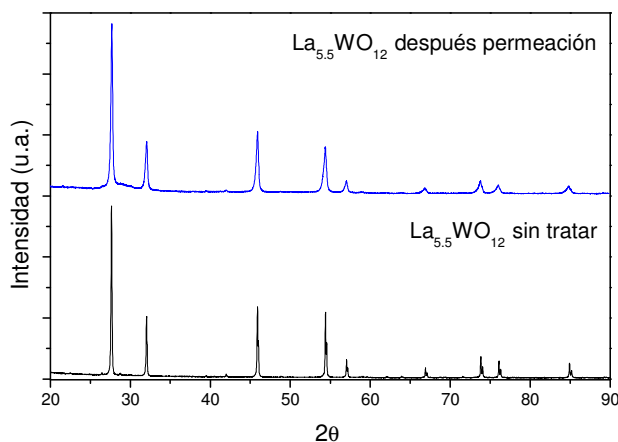


Figura 33. Difractogramas de la membrana $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ antes y después de las medidas de permeación.

4.2.2. Estabilidad en atmósfera húmeda con 10% CO_2 y 90% CH_4 .

Después del tratamiento comentado anteriormente en una atmósfera húmeda con 10% de CO_2 y 90% de CH_4 , se comprueba la estabilidad del $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ mediante Difracción de Rayos X (Figura 34), comparando el polvo sinterizado a 1350°C antes de este tratamiento y después. No se observan cambios estructurales, ni la formación de carbonatos o fases secundarias.

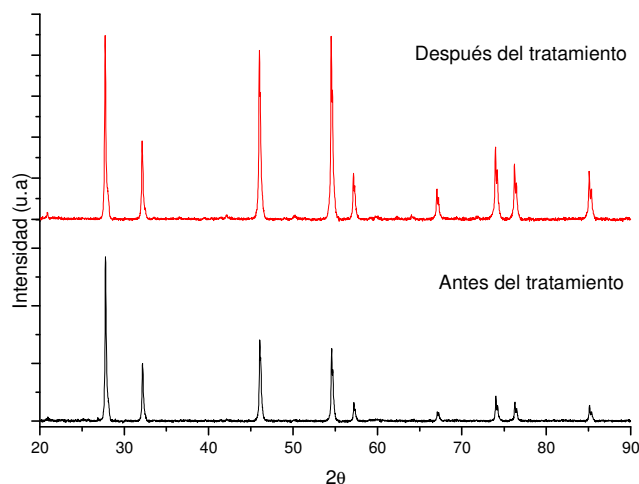


Figura 34. Difractogramas de la membrana $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ antes y después del tratamiento de estabilidad en atmósfera húmeda con 10% CO_2 y 90% CH_4 .

5. Conclusiones

5.1. Conclusiones de la MDA sobre catalizadores 3%Mo/HZSM-5

La conversión de metano de la MDA a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat} sigue la misma tendencia para los cinco catalizadores estudiados, es decir, un gran descenso en la conversión durante las primeras cuatro horas de reacción debido al rápido crecimiento de depósitos carbonosos, seguido por una disminución más ligera de la conversión a mayores tiempos. Los tres catalizadores con menor relación Si/Al (RZG0011, RZG0009 y RZG0008) presentan una conversión mayor a la de los otros dos catalizadores durante todo el tiempo de reacción, siendo su desactivación menor a la del resto.

El rendimiento a benceno obtenido para el catalizador RZG0011 es mayor durante todo el tiempo de reacción, con un máximo cercano al 5% antes de las 2 h de reacción. Sin embargo, los rendimientos a aromáticos obtenidos para los catalizadores más ácidos, RZG0011, RZG0009 y RZG0008 son muy similares y mayores durante todo el tiempo de reacción, hecho que indica que los catalizadores RZG0009 y RZG0008 presentan un rendimiento mayor para naftaleno y tolueno que el RZG0011, por tanto, como el producto más importante es el benceno el catalizador con el que se obtienen mejores resultados es el RZG0011.

Al comparar los catalizadores con mismo tamaño de grano y diferente relación Si/Al se puede concluir que los dos catalizadores con menor relación Si/Al, es decir, RZG0011 (Si/Al=15) y RZG0009 (Si/Al=10) presentan una conversión de metano más elevada que el catalizador RZG0006 (Si/Al=25). Sin embargo, el rendimiento a benceno es mayor para el catalizador RZG0011, que presenta una relación Si/Al intermedia (igual a 15); esto puede deberse a que sus centros ácidos Brønsted tienen una fuerza ligeramente menor a los del catalizador RZG0009 (Si/Al=10) y no retienen tan fuertemente a los aromáticos primarios, y éstos no siguen reaccionando y dando lugar al coque con la misma intensidad que en el RZG0009.

En la comparación de los catalizadores con igual relación Si/Al y distinto tamaño de grano, se puede decir que, en este estudio, el tamaño de cristal (0.1 µm y 1-2 µm) no tiene una influencia relevante en los resultados obtenidos.

Al aumentar la temperatura de trabajo a 750°C la conversión es mayor durante las primeras 7 horas de reacción, mientras que la selectividad a benceno es prácticamente igual que a 700°C. Por tanto, el rendimiento a benceno y a aromáticos es también mayor durante las primeras siete horas de reacción. Mientras que, la selectividad a C₂ empieza a aumentar a partir de las siete horas de reacción, debido a que el número de centros ácidos Brønsted activos para

catalizar la oligomerización de los C₂ a aromáticos es menor que en el catalizador RZG0011-1 (700°C).

Después del tratamiento con hidrógeno se observa que la conversión de metano aumenta con respecto al valor de conversión después de 11 h de MDA, pero es menor que los valores obtenidos al principio de la reacción de MDA, por tanto, el rendimiento a benceno es inferior.

5.2. Conclusiones de la permeación de H₂ a través de membranas La₆WO₁₂

El flujo de hidrógeno aumenta en función de la temperatura y de la concentración de hidrógeno en la alimentación. Por tanto, el transporte de hidrógeno ocurre según el mecanismo de difusión ambipolar. Además se comprueba la integridad de la membrana después de todas las horas de trabajo mediante DRX, ya que no hay cambios estructurales..

Después del tratamiento en una atmósfera húmeda con 10% de CO₂ y 90% de CH₄, se comprueba que la membrana de La₆WO₁₂ es estable por DRX no observando la formación de carbonatos o fases secundarias, hecho fundamental para sus posibles aplicaciones industriales.

6. Bibliografía

- [1] González, J. R., et al., *“Transformación catalítica del gas natural. I. El gas natural: Propiedades y Aplicabilidad”*, Información Tecnológica, Vol. 5, Nº 2, pp. 11-17 (1994).
- [2] Ismagilov, Z. R. et al., *“Direct conversión of methane on Mo/ZSM-5 catalysts to produce benzene and hydrogen: achievements and perspectives”*, Energy and Environment Science, Vol. 1, pp. 526-541 (2008).
- [3] González, J. R., et al., *“Transformación catalítica del gas natural. II. Obtención del gas de síntesis”*, Información Tecnológica, Vol. 5, Nº 2, pp. 19-27 (1994).
- [4] Moreno Palmerola, N. *“Valorización de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa. Aplicaciones ambientales”*. Tesis, Capítulos: 1 y 6. Universidad Politécnica de Cataluña, 2002.
- [5] Martínez, A. et al., *“Improvement of catalyst stability during methane dehydroaromatization (MDA) on Mo/HZSM-5 comprising intracrystalline mesopores”*, Catalysis Today, 169, pp. 75-84 (2011).
- [6] Liu, H. et al., *“Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts: The reactivity of MoC_x associated and non-associated with Brønsted acid sites”*, Applied Catalysis A: General, 295, pp. 79-88 (2005).
- [7] Ma, D. et al., *“Methane dehydro-aromatization under nonoxidative conditions over Mo/HZSM-5 catalysts: EPR study of the Mo species on/in the HZSM-5 zeolite”*, Journal of Catalysis, 189, pp. 314-325 (2000).
- [8] Escolástico, S. et al., *“Preparation and characterization of nanocrystalline mixed proton-electronic conducting materials based on the system Ln₆WO₁₂”*, Chemistry of Materials, 21, 3079-3089 (2009).
- [9] Escolástico, S. et al., *“Hydrogen separation and stability study of ceramic membranes based on the system Nd₅LnWO₁₂”*, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 11946-11954 (2011).
- [10] Liu, Z. et al., *“Catalytic pyrolysis of methane on Mo/HZSM-5 with continuous hydrogen removal by permeation through dense oxide films”*, Catalysis Letters, 82, Nº 3-4, 175-180 (2002).
- [11] Bonanos, N., *“Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties”*, Solid State Ionics, 145, 265-274 (2001).
- [12] Li, L., et al., *“Reaction-transport simulations of non-oxidative methane conversion with continuous hydrogen removal – homogeneous-heterogeneous reaction pathways”*, Chemical Engineering Science, 56, 1869-1881 (2001).

- [13] Andersen, A., et al., "*Hydrogen acceptor and membrane concepts for direct methane conversion*", *Catalysis Today*, 4, 389-397 (1989).
- [14] Langguth, J., et al., "*Studies on oxidative coupling of methane using high-temperature proton-conducting membranes*", *Applied Catalysis A: General*, 158, 287-305 (1997).
- [15] Hamakawa, S., et al., "*Electrochemical hydrogen permeation in a proton-hole mixed conductor and its application to a membrane reactor*", *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (7), 1720-1725 (1994).
- [16] izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_tm.xsl?-db=Atlas_main&-lay=tm&STC=MFI&-find (www.iza-structure.org/databases/)
- [17] Magrasó, A., et al., "*New crystal structure and characterization of lanthanum tungstate 'La₆WO₁₂' prepared by freeze-drying synthesis*", *Dalton Transactions*, 46, 10273-10283 (2009).

7. ANEXO I: Resultados de la deshidroaromatización del metano sobre catalizadores 3%Mo/HZSM-5

Tabla 10. Conversión de metano de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

RZG0011		RZG0009		RZG0008		RZG0004		RZG0006	
Tiempo (h)	CH ₄ Conversión (%)	Tiempo (h)	CH ₄ Conversión (%)	Tiempo (h)	CH ₄ Conversión (%)	Tiempo (h)	CH ₄ Conversión (%)	Tiempo (h)	CH ₄ Conversión (%)
0,28	9,44	0,25	9,55	0,07	9,45	0,17	7,12	0,10	9,64
1,00	8,67	0,97	9,10	0,77	9,14	0,88	6,79	0,80	6,75
1,72	8,34	3,13	7,95	1,47	8,79	1,60	6,66	1,58	6,05
3,13	7,73	3,85	6,99	2,18	8,69	2,30	6,79	2,30	6,05
3,85	7,16	4,58	6,73	2,88	7,71	3,73	5,91	3,02	5,58
4,57	7,57	5,30	6,69	3,58	7,14	5,15	5,91	3,75	5,02
5,27	7,16	6,02	6,60	4,28	7,14	5,85	6,28	4,47	4,68
5,98	6,56	7,47	6,35	4,98	7,67	6,55	6,31	5,18	3,90
6,70	5,70	8,18	5,94	5,68	7,67	7,27	6,28	5,92	3,90
7,42	6,56	8,90	5,74	6,38	6,97	7,97	5,86	6,65	4,16
8,13	6,80	9,62	5,74	7,08	6,45	8,67	5,86	7,38	4,16
8,85	6,80			7,78	5,90	9,38	5,86	8,10	3,43
9,57	6,26			8,48	6,45	10,08	3,78	9,55	3,38
10,28	5,55			9,18	6,52	10,78	3,78	10,27	3,38
11,00	5,55			9,88	6,52			10,98	2,57
				10,58	6,25				
				11,28	6,25				

Tabla 11. Selectividad a benceno de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

RZG0011		RZG0009		RZG0008		RZG0004		RZG0006	
Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Selectividad (%)
0,28	29,67	0,25	32,32	0,07	0,00	0,17	0,00	0,10	0,00
1,00	52,58	0,97	47,21	0,77	42,59	0,88	32,94	0,80	44,70
1,72	57,10	3,13	46,36	1,47	49,69	1,60	28,06	1,58	50,81
3,13	54,61	3,85	49,66	2,18	48,52	2,30	23,89	2,30	46,11
3,85	55,90	4,58	48,80	2,88	51,91	3,73	22,08	3,02	42,94
4,57	49,28	5,30	45,40	3,58	50,50	5,15	19,73	3,75	43,27
5,27	49,66	6,02	44,70	4,28	49,82	5,85	18,10	4,47	42,04
5,98	52,13	7,47	40,70	4,98	43,28	6,55	16,73	5,18	45,76
6,70	57,17	8,18	40,20	5,68	41,05	7,27	15,97	5,92	43,03
7,42	47,40	8,90	40,78	6,38	42,22	7,97	16,03	6,65	37,95
8,13	42,26	9,62	37,52	7,08	43,48	8,67	15,53	7,38	35,92

Tabla 11 (Continuación). Selectividad a benceno de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

RZG0011		RZG0009		RZG0008		RZG0004		RZG0006	
Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Selectividad (%)
8,85	41,01			7,78	46,51	9,38	15,67	8,10	41,20
9,57	43,38			8,48	40,67	10,08	24,43	9,55	39,82
10,28	46,36			9,18	37,98	10,78	22,89	10,27	36,65
11,00	44,30			9,88	36,82			10,98	47,67
				10,58	37,46				
				11,28	35,07				

Tabla 12. Rendimiento a benceno de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

RZG0011		RZG0009		RZG0008		RZG0004		RZG0006	
Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Rendimiento (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Rendimiento (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Rendimiento (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Rendimiento (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Rendimiento (%)
0,28	2,80	0,25	3,09	0,07	0,00	0,17	0,00	0,10	0,00
1,00	4,56	0,97	4,30	0,77	3,89	0,88	2,24	0,80	3,02
1,72	4,76	3,13	3,69	1,47	4,37	1,60	1,87	1,58	3,08
3,13	4,22	3,85	3,47	2,18	4,22	2,30	1,62	2,30	2,79
3,85	4,00	4,58	3,29	2,88	4,00	3,73	1,30	3,02	2,40
4,57	3,73	5,30	3,04	3,58	3,60	5,15	1,17	3,75	2,17
5,27	3,55	6,02	2,95	4,28	3,55	5,85	1,14	4,47	1,97
5,98	3,42	7,47	2,58	4,98	3,32	6,55	1,05	5,18	1,79
6,70	3,26	8,18	2,39	5,68	3,15	7,27	1,00	5,92	1,68
7,42	3,11	8,90	2,34	6,38	2,94	7,97	0,94	6,65	1,58
8,13	2,87	9,62	2,15	7,08	2,80	8,67	0,91	7,38	1,49
8,85	2,79			7,78	2,74	9,38	0,92	8,10	1,41
9,57	2,72			8,48	2,62	10,08	0,92	9,55	1,35
10,28	2,57			9,18	2,48	10,78	0,86	10,27	1,24
11,00	2,46			9,88	2,40			10,98	1,22
				10,58	2,34				
				11,28	2,19				

Tabla 13. Selectividad a C₂ de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

RZG0011		RZG0009		RZG0008		RZG0004		RZG0006	
Tiempo (h)	C ₂ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₂ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₂ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₂ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₂ Selectividad (%)
0,28	2,11	0,25	2,34	0,07	0,00	0,17	0,00	0,10	0,00
1,00	3,60	0,97	3,79	0,77	3,01	0,88	4,82	0,80	2,91
1,72	4,82	3,13	5,00	1,47	3,64	1,60	5,54	1,58	5,23
3,13	5,50	3,85	6,61	2,18	3,62	2,30	4,96	2,30	7,07
3,85	6,36	4,58	7,79	2,88	4,58	3,73	6,00	3,02	6,89
4,57	6,08	5,30	7,76	3,58	5,85	5,15	6,17	3,75	9,91
5,27	5,87	6,02	8,16	4,28	6,10	5,85	5,22	4,47	9,21
5,98	7,72	7,47	8,06	4,98	5,41	6,55	5,37	5,18	11,11
6,70	8,25	8,18	9,15	5,68	5,29	7,27	6,04	5,92	12,96
7,42	7,80	8,90	9,56	6,38	7,58	7,97	6,00	6,65	9,49
8,13	7,22	9,62	8,87	7,08	6,86	8,67	6,66	7,38	9,18
8,85	8,23			7,78	7,08	9,38	6,35	8,10	12,52
9,57	8,44			8,48	7,16	10,08	9,26	9,55	12,37
10,28	9,75			9,18	7,02	10,78	8,16	10,27	11,15
11,00	10,56			9,88	7,84			10,98	15,23
				10,58	8,13				
				11,28	8,35				

Tabla 14. Selectividad a Naftaleno de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

RZG0011		RZG0009		RZG0008		RZG0004		RZG0006	
Tiempo (h)	C ₁₀ H ₈ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₁₀ H ₈ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₁₀ H ₈ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₁₀ H ₈ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₁₀ H ₈ Selectividad (%)
0,28	9,31	0,25	15,58	0,07	0,00	0,17	0,00	0,10	0,00
1,00	24,04	0,97	25,55	0,77	24,85	0,88	12,35	0,80	15,27
1,72	24,10	3,13	24,74	1,47	30,38	1,60	12,69	1,58	22,92
3,13	21,90	3,85	25,93	2,18	27,11	2,30	11,49	2,30	22,10
3,85	21,34	4,58	22,33	2,88	25,94	3,73	12,31	3,02	21,01
4,57	17,35	5,30	19,85	3,58	24,33	5,15	9,45	3,75	19,73
5,27	17,23	6,02	18,00	4,28	22,25	5,85	7,13	4,47	18,90
5,98	16,24	7,47	18,11	4,98	18,72	6,55	6,54	5,18	20,51
6,70	17,09	8,18	16,38	5,68	16,70	7,27	7,03	5,92	18,85
7,42	13,40	8,90	16,17	6,38	16,40	7,97	6,47	6,65	15,49
8,13	12,02	9,62	13,78	7,08	17,31	8,67	5,97	7,38	14,17
8,85	9,90			7,78	16,79	9,38	5,61	8,10	16,06

Tabla 14 (Continuación). Selectividad a Naftaleno de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat.}

RZG0011		RZG0009		RZG0008		RZG0004		RZG0006	
Tiempo (h)	C ₁₀ H ₈ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₁₀ H ₈ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₁₀ H ₈ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₁₀ H ₈ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₁₀ H ₈ Selectividad (%)
9,57	11,38			8,48	14,15	10,08	8,47	9,55	14,56
10,28	11,69			9,18	14,08	10,78	6,06	10,27	14,19
11,00	10,14			9,88	12,15			10,98	16,26
				10,58	10,79				
				11,28	9,53				

Tabla 15. Rendimiento a Aromáticos de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat.}

RZG0011		RZG0009		RZG0008		RZG0004		RZG0006	
Tiempo (h)	Rendimiento Arom. (%)	Tiempo (h)	Rendimiento Arom. (%)	Tiempo (h)	Rendimiento Arom. (%)	Tiempo (h)	Rendimiento Arom. (%)	Tiempo (h)	Rendimiento Arom. (%)
0,28	3,80	0,25	4,57	0,07	0,00	0,17	0,00	0,10	0,00
1,00	6,87	0,97	6,85	0,77	6,30	0,88	3,07	0,80	4,05
1,72	7,01	3,13	6,45	1,47	7,29	1,60	2,83	1,58	4,67
3,13	6,15	3,85	6,12	2,18	6,77	2,30	2,48	2,30	4,34
3,85	5,79	4,58	5,46	2,88	6,26	3,73	2,13	3,02	3,78
4,57	5,32	5,30	5,07	3,58	5,60	5,15	1,80	3,75	3,29
5,27	5,04	6,02	4,70	4,28	5,35	5,85	1,67	4,47	2,99
5,98	4,73	7,47	4,43	4,98	4,93	6,55	1,56	5,18	2,73
6,70	4,47	8,18	4,13	5,68	4,64	7,27	1,51	5,92	2,55
7,42	4,17	8,90	3,84	6,38	4,29	7,97	1,37	6,65	2,34
8,13	3,90	9,62	3,59	7,08	4,13	8,67	1,33	7,38	2,19
8,85	3,69			7,78	3,92	9,38	1,32	8,10	2,07
9,57	3,63			8,48	3,69	10,08	1,36	9,55	1,95
10,28	3,43			9,18	3,58	10,78	1,18	10,27	1,81
11,00	3,22			9,88	3,36			10,98	1,75
				10,58	3,15				
				11,28	2,95				

Tabla 16. Selectividad a Coque de los cinco catalizadores 3%Mo/HZSM-5 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

RZG0011		RZG0009		RZG0008		RZG0004		RZG0006	
Tiempo (h)	Selectividad coque (%)	Tiempo (h)	Selectividad coque (%)	Tiempo (h)	Selectividad coque (%)	Tiempo (h)	Selectividad coque (%)	Tiempo (h)	Selectividad coque (%)
0,28	57,63	0,25	49,76	0,07	68,30	0,17	29,46	0,10	86,82
1,00	17,19	0,97	20,98	0,77	28,04	0,88	49,88	0,80	37,12
1,72	11,11	3,13	25,31	1,47	13,41	1,60	51,94	1,58	17,63
3,13	14,96	3,85	21,03	2,18	18,49	2,30	58,50	2,30	21,27
3,85	12,71	4,58	22,26	2,88	14,19	3,73	57,85	3,02	25,49
4,57	23,65	5,30	25,94	3,58	15,67	5,15	63,31	3,75	24,62
5,27	23,73	6,02	29,02	4,28	18,93	5,85	68,23	4,47	26,92
5,98	20,07	7,47	35,23	4,98	30,31	6,55	69,87	5,18	19,06
6,70	13,21	8,18	35,80	5,68	34,23	7,27	69,90	5,92	21,79
7,42	28,58	8,90	34,89	6,38	30,93	7,97	70,53	6,65	34,15
8,13	35,40	9,62	36,72	7,08	29,13	8,67	70,64	7,38	38,20
8,85	37,53			7,78	26,41	9,38	71,03	8,10	27,13
9,57	33,62			8,48	35,57	10,08	54,73	9,55	29,83
10,28	28,43			9,18	38,02	10,78	60,72	10,27	35,24
11,00	31,43			9,88	40,57			10,98	16,67
				10,58	41,38				
				11,28	44,41				

Tabla 17. Conversión de metano de los tres catalizadores RZG0011 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

RZG0011-1		RZG0011-2		RZG0011-4	
Tiempo (h)	CH ₄ Conversión (%)	Tiempo (h)	CH ₄ Conversion (%)	Tiempo (h)	CH ₄ Conversion (%)
0,28	9,44	0,10	8,57	0,12	9,57
1,00	8,67	1,53	7,96	0,90	9,12
1,72	8,34	2,27	7,96	2,35	7,87
3,13	7,73	3,70	8,02	3,07	7,60
3,85	7,16	5,15	8,02	3,78	7,54
4,57	7,57	5,88	8,02	4,52	7,54
5,27	7,16	6,60	8,39	5,23	6,96
5,98	6,56	7,32	8,39	5,97	6,20
6,70	5,70	8,05	7,78	6,68	6,06
7,42	6,56	8,77	5,70	7,40	6,06
8,13	6,80	10,22	5,01	8,13	6,96
8,85	6,80			8,85	6,96

Tabla 17 (Continuación). Conversión de metano de los tres catalizadores RZG0011 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

RZG0011-1		RZG0011-2		RZG0011-4	
Tiempo (h)	CH ₄ Conversión (%)	Tiempo (h)	CH ₄ Conversion (%)	Tiempo (h)	CH ₄ Conversion (%)
9,57	6,26			9,58	5,64
10,28	5,55			10,30	4,41
11,00	5,55			11,02	4,41
				11,75	4,41

Tabla 18. Selectividad a C₂ de los tres catalizadores RZG0011 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

RZG0011-1		RZG0011-2		RZG0011-4	
Tiempo (h)	C ₂ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₂ Selectividad (%)	Tiempo (h)	C ₂ Selectividad (%)
0,28	2,11	0,10	0,52	0,12	1,64
1,00	3,60	1,53	4,22	0,90	2,57
1,72	4,82	2,27	3,63	2,35	4,34
3,13	5,50	3,70	4,55	3,07	4,18
3,85	6,36	5,15	5,89	3,78	4,87
4,57	6,08	5,88	5,60	4,52	5,67
5,27	5,87	6,60	5,19	5,23	6,30
5,98	7,72	7,32	5,25	5,97	7,83
6,70	8,25	8,05	5,94	6,68	6,39
7,42	7,80	8,77	9,26	7,40	8,64
8,13	7,22	10,22	11,68	8,13	7,68
8,85	8,23			8,85	6,51
9,57	8,44			9,58	11,14
10,28	9,75			10,30	10,74
11,00	10,56			11,02	11,99
				11,75	11,54

Tabla 19. Rendimiento a benceno de los tres catalizadores RZG0011 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

RZG0011-1		RZG0011-2		RZG0011-4	
Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Rendimiento (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Rendimiento (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Rendimiento (%)
0,28	2,80	0,10	0,00	0,12	0,50
1,00	4,56	1,53	4,48	0,90	4,49
1,72	4,76	2,27	4,27	2,35	4,20
3,13	4,22	3,70	3,82	3,07	3,87
3,85	4,00	5,15	3,43	3,78	3,56

Tabla 19 (Continuación). Rendimiento a benceno de los tres catalizadores RZG0011 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

RZG0011-1		RZG0011-2		RZG0011-4	
Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Rendimiento (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Rendimiento (%)	Tiempo (h)	C ₆ H ₆ Rendimiento (%)
4,57	3,73	5,88	3,22	4,52	3,39
5,27	3,55	6,60	3,11	5,23	3,14
5,98	3,42	7,32	2,79	5,97	2,90
6,70	3,26	8,05	2,79	6,68	2,86
7,42	3,11	8,77	2,70	7,40	2,69
8,13	2,87	10,22	2,54	8,13	2,43
8,85	2,79			8,85	2,36
9,57	2,72			9,58	2,28
10,28	2,57			10,30	2,20
11,00	2,46			11,02	2,12
				11,75	1,96

Tabla 20. Selectividad a coque de los tres catalizadores RZG0011 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

RZG0011-1		RZG0011-2		RZG0011-4	
Tiempo (h)	Selectividad Coque (%)	Tiempo (h)	Selectividad Coque (%)	Tiempo (h)	Selectividad Coque (%)
0,28	57,63	0,10	99,48	0,12	70,21
1,00	17,19	1,53	12,28	0,90	13,14
1,72	11,11	2,27	16,61	2,35	5,63
3,13	14,96	3,70	27,74	3,07	13,62
3,85	12,71	5,15	34,98	3,78	18,63
4,57	23,65	5,88	38,22	4,52	22,73
5,27	23,73	6,60	44,21	5,23	23,01
5,98	20,07	7,32	48,93	5,97	18,22
6,70	13,21	8,05	44,95	6,68	21,03
7,42	28,58	8,77	27,67	7,40	24,53
8,13	35,40	10,22	20,61	8,13	39,48
8,85	37,53			8,85	42,21
9,57	33,62			9,58	27,92
10,28	28,43			10,30	14,33
11,00	31,43			11,02	16,17
				11,75	22,94

Tabla 21. Rendimiento a aromáticos de los tres catalizadores RZG0011 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

RZG0011-1		RZG0011-2		RZG0011-4	
Tiempo (h)	Rendimiento Aromáticos (%)	Tiempo (h)	Rendimiento Aromáticos (%)	Tiempo (h)	Rendimiento Aromáticos (%)
0,28	3,80	0,10	0,00	0,12	0,50
1,00	6,87	1,53	6,65	0,90	7,69
1,72	7,01	2,27	6,35	2,35	7,09
3,13	6,15	3,70	5,43	3,07	6,25
3,85	5,79	5,15	4,74	3,78	5,77
4,57	5,32	5,88	4,50	4,52	5,40
5,27	5,04	6,60	4,24	5,23	4,92
5,98	4,73	7,32	3,84	5,97	4,58
6,70	4,47	8,05	3,82	6,68	4,40
7,42	4,17	8,77	3,60	7,40	4,05
8,13	3,90	10,22	3,39	8,13	3,68
8,85	3,69			8,85	3,57
9,57	3,63			9,58	3,44
10,28	3,43			10,30	3,30
11,00	3,22			11,02	3,17
				11,75	2,89

Tabla 22. Resultados obtenidos para RZG0011-3 a 750°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cat}.

Tiempo (h)	CH ₄ Conversión (%)	C ₆ H ₆ Selectividad (%)	C ₆ H ₆ Rendimiento (%)	Rendimiento Aromáticos (%)	Selectividad Coque (%)	C ₂ Selectividad (%)
0,10	12,39	1,16	0,14	0,14	65,27	0,10
0,83	12,16	47,96	5,83	8,51	27,26	16,07
2,27	12,09	55,08	6,66	8,86	21,92	24,50
2,98	10,86	55,65	6,05	7,96	21,31	24,40
3,72	10,44	51,99	5,43	7,11	24,93	24,03
4,43	9,39	52,85	4,96	6,36	24,26	23,48
5,15	9,39	47,93	4,50	5,82	29,37	23,37
5,88	8,94	46,16	4,13	5,25	31,20	25,69
6,60	7,43	51,25	3,81	4,79	23,07	24,77
7,33	7,03	50,01	3,52	4,37	24,21	22,14
8,05	6,88	47,25	3,25	4,03	27,77	21,55
8,77	6,81	42,96	2,92	3,62	32,45	24,16
9,50	6,81	40,55	2,76	3,42	34,98	24,11
10,22	6,81	36,50	2,48	3,08	40,65	24,46
10,93	5,98	39,67	2,37	2,89	35,11	27,25
11,67	5,98	36,12	2,16	2,67	40,69	0,00

Tabla 23. Resultados obtenidos para RZG0011-4 a 700°C, 0.207 bar y 1500 mL/hg_{cav} después de 11.75 h de reacción mda y 2 h con 100 mL/min de H₂.

Tiempo (h)	CH ₄ Conversión (%)	C ₆ H ₆ Selectividad (%)	C ₆ H ₆ Rendimiento (%)	Rendimiento Aromáticos (%)	Selectividad Coque (%)	C ₂ Selectividad (%)
0,12	7,69	54,90	4,22	7,00	4,86	4,08
1,57	6,39	62,40	3,99	5,77	1,78	7,97
2,28	6,60	54,24	3,58	5,14	14,78	7,27
3,00	6,08	56,33	3,42	4,88	12,10	7,53
3,73	7,36	42,19	3,11	4,43	33,44	6,41