

**Índice de la Tesis Doctoral:**

**ESTUDIO DE CATALIZADORES MICROPOROSOS  
Mo/ZEOLITA EN LA REACCIÓN DE  
DESHIDROAROMATIZACIÓN DE METANO**

PRESENTADA POR:  
**ERNESTO JOSÉ PERIS CHANZÁ**

DIRIGIDA POR:  
**PROF. AGUSTÍN MARTÍNEZ FELIU**

UPV-CSIC, VALENCIA 2015

<b>ÍNDICE</b>	<b>Pág.</b>
<b>1. Introducción.</b>	<b>11</b>
1.1. La materia es energía en reposo.	13
1.2. Valorización de metano.	18
1.2.1. Procesos indirectos.	19
1.2.1.1. Producción de aditivos, combustibles y olefinas vía metanol.	21
1.2.1.2. Síntesis de Fischer-Tropsch.	23
1.2.1.3. Producción de amoníaco.	25
1.2.2. Procesos directos.	26
1.2.2.1. Oxidación parcial de metano a metanol y formaldehído.	26
1.2.2.2. Acoplamiento oxidativo de metano.	27
1.2.2.3. Otros métodos de activación de metano por vía directa.	28
1.3. Deshidroaromatización no oxidativa de metano.	30
1.3.1. Consideraciones iniciales y apuntes de la termodinámica del proceso.	30
1.3.2. Antecedentes.	32
1.3.3. Metales activos para MDA.	35
1.3.4. Estudio del soporte.	36
1.3.5. Naturaleza de los centros activos.	38
1.3.6. Bifuncionalidad del catalizador Mo/zeolita.	42
1.3.7. Camino y mecanismo de reacción.	43
1.3.8. Naturaleza y papel de los depósitos de coque.	45
1.3.9. Limitaciones del proceso de MDA.	46
1.4. Referencias.	48
<b>2. Objetivos.</b>	<b>55</b>
<b>3. Procedimiento experimental.</b>	<b>59</b>
3.1. Reactivos empleados.	61
3.2. Preparación de materiales.	64
3.2.1. Soportes amorfos.	64
3.2.2. Materiales microporosos.	64
3.2.2.1. Zeolita ZSM-5.	64
3.2.2.1.1. ZSM-5 comercial.	66
3.2.2.1.2. ZSM-5 mesoporosa sintetizada en presencia de partículas de carbón.	66
3.2.2.2. Familia de Zeolitas tipo MWW.	67
3.2.2.2.1. El precursor MWW.	67
3.2.2.2.2. MCM-22.	68
3.2.2.2.3. Zeolita deslaminada ITQ-2.	70
3.2.3. Preparación de catalizadores.	72
3.2.3.1. Tratamientos post-síntesis de las zeolitas.	72
3.2.3.1.1. ZSM-5 comercial.	72
3.2.3.1.1.1. Tratamientos de desaluminización.	72
3.2.3.1.1.2. Tratamientos de intercambio.	73
3.2.3.1.2. ZSM-5 sintetizada en presencia de partículas de carbón (Black Pearls).	73
3.2.3.1.2.1. Tratamientos de intercambio.	73
3.2.3.1.3. ITQ-2.	73
3.2.3.1.3.1. Tratamientos de desaluminización.	73
3.2.3.1.3.2. Tratamientos de silanización superficial.	74

3.2.3.2. Preparación de catalizadores Mo/zeolita.	74
3.2.4. Lista de catalizadores estudiados.	75
3.2.5. Modelización molecular.	75
3.3. Caracterización de catalizadores.	77
3.3.1. Difracción de rayos X (XRD).	77
3.3.2. Adsorción de nitrógeno.	78
3.3.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).	80
3.3.4. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).	81
3.3.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).	83
3.3.6. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDXS).	84
3.3.7. Análisis químico.	85
3.3.7.1. Espectroscopia de absorción atómica (AAS).	85
3.3.7.2. Espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).	85
3.3.7.3. Análisis elemental (EA).	86
3.3.8. Termogravimetría (TG) y termogravimetría diferencial (DTG).	86
3.3.9. Reducción termoprogramada (TPR).	87
3.3.10. Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-vis DRS).	87
3.3.11. Resonancia magnética nuclear con giro al ángulo mágico (MAS-NMR).	88
3.3.12. Desorción de NH <sub>3</sub> a temperatura programada (TPD- NH <sub>3</sub> ).	89
3.3.13. Oxidación a temperatura programada (TPO).	90
3.4 Sistemas de alimentación, reacción y análisis.	90
3.4.1. Sistema de alimentación.	91
3.4.2. Sistema de reacción.	92
3.4.3. Sistema de muestreo y análisis.	95
3.5. Descripción de los experimentos catalíticos.	96
3.5.1. Carga del reactor.	96
3.5.2. Prueba de fugas.	96
3.5.3. Tratamiento térmico previo del catalizador.	97
3.5.4. Experimento catalítico.	97
3.5.5. Análisis del efluente de reacción por cromatografía de gases.	97
3.5.6. Descarga y acondicionamiento del reactor.	99
3.6. Presentación de resultados.	100
3.6.1. Conversión de metano.	100
3.6.2. Cuantificación de los productos formados.	101
3.6.3. Selectividad, rendimiento y balance de materia.	102
3.7. Referencias.	104
<b>4. Puesta a punto del sistema de reacción.</b>	<b>107</b>
4.1. Estabilidad térmica.	109
4.2. Diseño del sistema de análisis del efluente de reacción.	109
4.2.1. Diseño de líneas.	110
4.2.2. Configuración del sistema cromatográfico.	114
4.3. Reproducibilidad experimental.	115
4.4. Transferencia de materia.	117
4.4.1. Difusión externa.	118
4.4.2. Difusión interna.	120
4.5. Blancos de reacción.	122
4.6. Conclusiones parciales.	125

4.7. Referencias.	126
<b>5. Modulation of zeolite acidity by post-synthesis treatments in Mo/HZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization.</b>	<b>127</b>
Abstract.	129
1. Introduction.	129
2. Experimental.	130
2.1. Catalyst preparation.	130
2.2. Materials characterization.	130
2.3. Catalytic experiments.	131
3. Results and discussion.	131
3.1. Properties of the materials.	131
3.2. MDA reaction on Mo/ZSM-5 catalysts.	134
4. Complementary information.	139
Acknowledgements.	145
5. References.	146
<b>6. Influencia del grado de intercambio y del tipo de catión intercambiado en la zeolita ZSM-5 sobre el comportamiento de catalizadores Mo/ZSM-5.</b>	<b>147</b>
6.1. Influencia del grado de intercambio de iones Na <sup>+</sup> en la zeolita ZSM-5.	149
6.1.1. Estructura, propiedades texturales y físico-químicas de las zeolitas.	149
6.1.2. Estructura, propiedades texturales y físico-químicas de los catalizadores.	154
6.1.3. Resultados catalíticos.	160
6.2. Influencia del tipo de catión intercambiado en la zeolita ZSM-5.	168
6.2.1. Estructura, propiedades texturales y físico-químicas de las zeolitas.	168
6.2.2. Estructura, propiedades texturales y físico-químicas de los catalizadores.	171
6.2.3. Resultados catalíticos.	180
6.3. Caracterización de los depósitos carbonosos.	187
6.4. Conclusiones parciales.	190
6.4.1. Influencia del grado de intercambio de iones Na <sup>+</sup> en la zeolita ZSM-5.	190
6.4.2. Influencia del tipo de catión de intercambio en la zeolita ZSM-5.	190
6.5. Referencias.	192
<b>7. Improvement of catalyst stability during methane dehydroaromatization (MDA) on Mo/HZSM-5 comprising intracrystalline mesopores.</b>	<b>195</b>
Abstract.	197
1. Introduction.	198
2. Experimental.	200
2.1. Preparation of Mo/HZSM-5 catalysts.	200
2.2. Characterization of materials.	201
2.3. Methane dehydroaromatization experiments.	203
3. Results and discussion.	204
3.1. Characteristics of ZSM-5 samples.	204
3.2. Physicochemical properties of Mo/HZSM-5 catalysts.	207

3.3. Catalytic evaluation for MDA.	213
3.4. Characterization of carbonaceous deposits.	218
4. Conclusions.	221
5. Supporting information.	223
Acknowledgements.	230
6. References.	231
<b>8. Dehydroaromatization of methane under non-oxidative conditions over bifunctional Mo/ITQ-2 catalysts.</b>	<b>233</b>
Summary.	235
1. Introduction.	236
2. Experimental.	237
2.1. Preparation of catalysts.	237
2.2. Characterization of the materials.	238
2.3. Catalytic experiments.	240
3. Results and discussion.	241
3.1. Physico-chemical properties of the zeolites and Mo/zeolyte catalysts.	241
3.2. Catalytic results.	245
3.2.1. Evolution of conversion and product yields/selectivities with TOS over Mo/ITQ-2.	245
3.2.2. Influence of the Si/Al ratio in Mo/ITQ-2 catalysts and comparison with Mo/MCM-22.	246
3.2.3. Influence of the selective surface dealumination of ITQ-2.	249
3.4. Molecular dynamics simulation study of naphthalene in MCM-22.	251
4. Conclusions.	253
Acknowledgments.	254
5. References.	255
<b>9. Conclusiones.</b>	<b>257</b>
<b>Apéndices.</b>	<b>261</b>
I. Índice de figuras y tablas.	263
II. Listado de abreviaturas.	271
III. Resúmenes de la tesis.	273