

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UPV-CSIC)



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



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

VALENCIA 2015

ÍNDICE

ÍNDICE	Pág.
1. Introducción.	11
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
2. Objetivos.	55
3. Procedimiento experimental.	59
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 ₃ a temperatura programada (TPD- NH ₃).	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
4. Puesta a punto del sistema de reacción.	107
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
5. Modulation of zeolite acidity by post-synthesis treatments in Mo/HZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization.	127
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
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.	147
6.1. Influencia del grado de intercambio de iones Na ⁺ 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 ⁺ 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
7. Improvement of catalyst stability during methane dehydroaromatization (MDA) on Mo/HZSM-5 comprising intracrystalline mesopores.	195
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
8. Dehydroaromatization of methane under non-oxidative conditions over bifunctional Mo/ITQ-2 catalysts.	233
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
9. Conclusiones.	257
Apéndices.	261
I. Índice de figuras y tablas.	263
II. Listado de abreviaturas.	271
III. Resúmenes de la tesis.	273

INTRODUCCIÓN

1.1. La materia es energía en reposo.

En el principio un único punto concentraba toda la información del futuro universo. Materia y energía eran sinónimos de un mismo concepto. Un destello señaló el tiempo cero y el vacío empezó a llenarse. Eran partículas y elementos sencillos en acumulaciones gaseosas. Luego, la atracción entre masas se hizo patente, provocando que las gigantescas nubes de gas giraran entorno a un centro cada vez más denso y caliente, dando lugar a las primeras galaxias. Entre tantas otras se distinguía una agrupación en espiral a la que se llamaría Vía Láctea; cúmulo de jóvenes estrellas. Una enana amarilla nació en uno de sus brazos, el Sol. Y del disco de polvo y gas restante a su formación aparecía un grupo de planetas. El tercero por cercanía a la reciente estrella era la Tierra.

En una escala de tiempo geológico, la historia de la Tierra ha sido siempre muy activa. El nacimiento y la consolidación como cuerpo sólido, la época de choques con asteroides tras su formación, las erupciones volcánicas incesantes que posteriormente llevaron a la formación de una primera atmósfera, la época de lluvias y formación de los océanos, la aparición de los primeros microorganismos vivos y con ellos la nueva atmósfera, la aparición de organismos pluricelulares y el desarrollo de nuevos seres vivos más complejos o las posteriores glaciaciones, son algunas de las hojas del diario donde el planeta ha ido escribiendo los acontecimientos de su vida.

Si se pudiese fijar, de manera simbólica, el nacimiento de la Tierra a las 00:00 h del uno de enero del calendario, la aparición de los mamíferos se retrasaría hasta las 23:45 h de la noche del treinta y uno de diciembre. El ser humano entraría en escena cinco minutos antes de empezar el año nuevo.

La diversidad de seres vivos que coexisten en nuestro planeta es tal que, a fecha de hoy, todavía se desconoce la existencia de muchos de ellos. No obstante todos comparten una característica esencial: necesitan energía para mantenerse vivos. Crecer, relacionarse, reproducirse, adaptarse, organizarse o moverse son actividades cotidianas en cualquier ser vivo, que suponen un consumo energético considerable. Cada especie ha evolucionado distinguiéndose del resto en la manera en que realiza cada una de estas actividades y en cómo obtiene la energía necesaria para llevarlas a cabo. El ser humano satisface todas las características de un ser vivo y por ello requiere de energía. De hecho, su supervivencia siempre ha estado ligada a la capacidad para obtener y conservar la energía de su entorno.

La primera fuente de energía conocida por el ser humano fue, simplemente, el alimento ingerido. Pero esto no bastaba, solo le

permitía desarrollar actividades muy básicas y dependientes siempre de la caza o recolección disponible. La caída de un rayo sobre un tronco seco o una erupción volcánica le pudieron mostrar una nueva fuente de energía, brillante y casi mágica: el fuego, que aprendió a conservar. El siguiente paso fue comprender cómo crearlo y mantenerlo y con ello tener la autonomía suficiente para establecerse en cualquier lugar, asegurando la fuente de calor al grupo. Así debió ser durante mucho tiempo hasta la llegada del ser humano moderno, el *homo sapiens*.

Han existido tres grandes épocas para la humanidad en referencia al uso de la energía que ha sustentado sus sociedades.

Las primeras comunidades se estructuraron en torno a la agricultura, el cuidado de ganado y la artesanía. Durante este periodo la combustión de madera y carbón fueron el sustento energético. Aunque también se aprendió a controlar la fuerza de los ríos y los vientos mediante molinos.

A finales del siglo XVIII y principios del XIX ocurrió el mayor cambio social que ha experimentado la humanidad hasta el momento: la revolución industrial. Con la invención de la máquina de vapor y su aplicación a la generación en serie de productos se estableció el marco industrial que perdura hasta nuestros días. La migración masiva de población rural hacia los núcleos industriales, esperando una vida más próspera, provocó el nacimiento de las grandes ciudades. En este periodo la fuente de energía principal continuó siendo la combustión de residuos fósiles (carbón y petróleo) y de madera.

La tercera y más reciente época suele denominarse revolución tecnológica. En ésta el petróleo ha superado al carbón y a la madera como recurso energético. La explotación de pozos petrolíferos a lo largo y ancho de todo el mundo (desde las zonas frías de Alaska hasta las profundidades del océano Pacífico) están asegurando el abastecimiento de esta fuente de energía a las sociedades actuales.

Como se ve, las sociedades han ido cambiando a lo largo de la historia, pero la fuente de energía principal siempre ha sido, en una u otra forma, las reservas de carbono: petróleo, gas natural, carbón mineral o madera.

A partir de mediados del siglo XX se asumió, al menos en parte, conciencia de la importancia en la gestión de las reservas energéticas. Considerando que, debido a su naturaleza, las reservas de carbono terrestre son finitas, se empezaron a desarrollar nuevas tecnologías para asegurar el abastecimiento energético.

Algunas de estas opciones tecnológicas se han ideado para reducir, o al menos paliar, la influencia del ser humano sobre el medio

ambiente. Estas tecnologías se nutren de las denominadas fuentes de energía renovables. Su impacto por emisión de contaminantes es nulo y las fuentes de las que se alimentan inagotables. Entre ellas destacan:

- Energía solar 
- Energía eólica 
- Energía geotermal 
- Energía hídrica (mareas y embalses) 

Otras opciones energéticas alternativas, pero ya no medioambientalmente inocuas, son el prometedor uso de hidrógeno [1,2,3], la controvertida fisión nuclear o el procesado de biomasa [4].

No obstante, el impacto de todas éstas en el mercado mundial de la energía es todavía pequeño comparado con el volumen comercializado de combustibles fósiles, debido a que las reservas existentes tanto de petróleo, carbón mineral y gas natural son tales que permitirían mantener el estado energético moderno actual durante un periodo de tiempo, no fácilmente predecible, pero amplio. Alguno de los estudios de mayor impacto [5] en la economía mundial, cifran la durabilidad de las reservas probadas, al ritmo de consumo actual, en 53,3, 55,1 y 113,0 años para el petróleo, el gas natural y el carbón mineral, respectivamente.

El consumo y producción de petróleo se ha establecido como base para el sistema económico actual, tremendamente competitivo y agresivo, que ha dado lugar a múltiples conflictos para controlar esta fuente primaria de energía. El valor del barril de petróleo no se asigna solamente en función de la demanda y de la reserva sino también en función de la relación entre las naciones poseedoras y las demandantes. En la Figura 1-1 se muestra la evolución del precio del barril de crudo a lo largo del pasado siglo y del comienzo del actual.

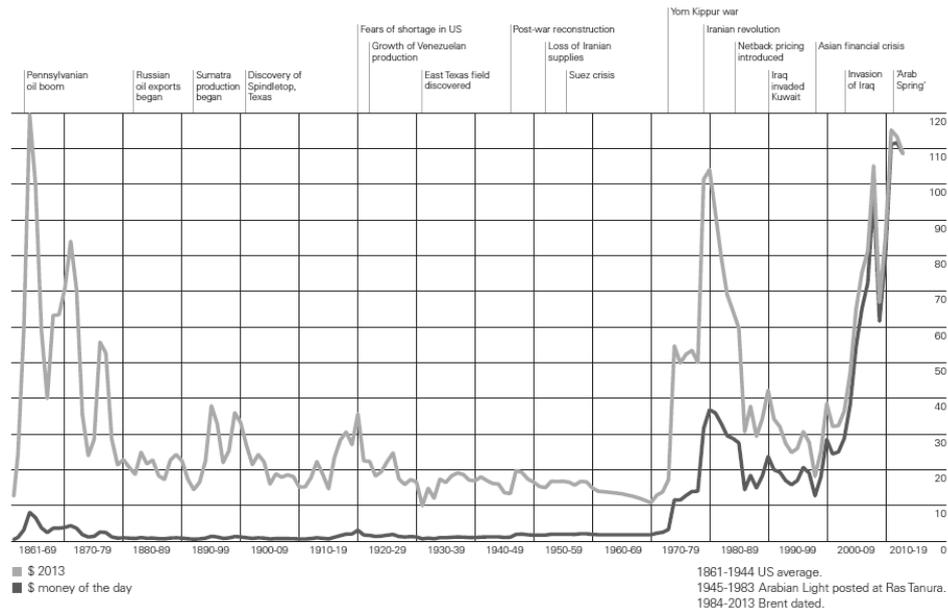


Figura 1-1. Evolución del precio del petróleo desde 1861 y su relación con sucesos a nivel mundial. Datos de 1861 a 1944 para *US average*, datos de 1945 a 1983 para *Arabian light posted at Ras Tanura* y datos de 1984 a 2014 para *Barril Brent*. Línea clara referida al precio del dinero en 2013 y línea oscura referida a dinero de la época. Adaptado de [5].

A pesar del posible descubrimiento de nuevos yacimientos de crudo, es de esperar que el futuro agotamiento de unas reservas inevitablemente finitas lleve a un progresivo encarecimiento de esta materia prima. Es por ello que, desde hace varias décadas, se está dedicando un gran esfuerzo al desarrollo de tecnologías que permitan mantener el régimen energético actual, es decir, tecnologías que partiendo de fuentes diferentes al petróleo, lleven a la obtención de los mismos compuestos primarios que se obtienen de éste.

La fuente energética más prometedora en este sentido es el metano que se extrae en forma de gas natural de depósitos en el subsuelo. El metano es ideal como combustible y como fuente de materia prima porque puede separarse fácilmente de las impurezas de azufre que contiene (no así el carbón mineral) y porque entre todos los hidrocarburos es el que genera mayor calor de combustión en relación a la cantidad de CO₂ formado.

El gas natural es una mezcla de gases que se encuentra frecuentemente en yacimientos fósiles, solo o acompañando a un depósito de petróleo o de carbón mineral. Aunque su composición varía en función del yacimiento del que se extrae, está compuesto

principalmente por metano en cantidades que comúnmente suelen estar entre 85-96% vol. Suele contener otros hidrocarburos como etano, propano y en menor proporción desde butano hasta heptano, y otros compuestos como CO₂, helio, H₂S, N₂ y argón a nivel de trazas. También puede obtenerse metano mediante procesos de descomposición de restos orgánicos (biomasa).

El principal inconveniente que presenta el gas natural como fuente de energía es su transporte desde los yacimientos hasta los mercados donde se consume, ya que como se puede apreciar en la Figura 1-2 los centros productores (círculos blancos) suelen encontrarse en áreas alejadas de los mercados de consumo (puntas de flecha). Actualmente la distancia se salva construyendo faraónicos gasoductos (como Medgaz que lleva gas desde Argelia a la Europa del sur por el fondo marino) o mediante su licuefacción (a -161 °C y P_{atm} el gas condensa a líquido y reduce su volumen 600 veces) para ser transportado, principalmente, en buques. Tanto la construcción y mantenimiento de un gasoducto como la de los buques transportadores son económicamente costosas. Por este motivo tiene mucho interés el desarrollo de nuevas tecnologías dirigidas a transformar el metano hacia hidrocarburos de mayor peso molecular, más fácilmente transportables y de gran interés como materia prima para la industria petroquímica.

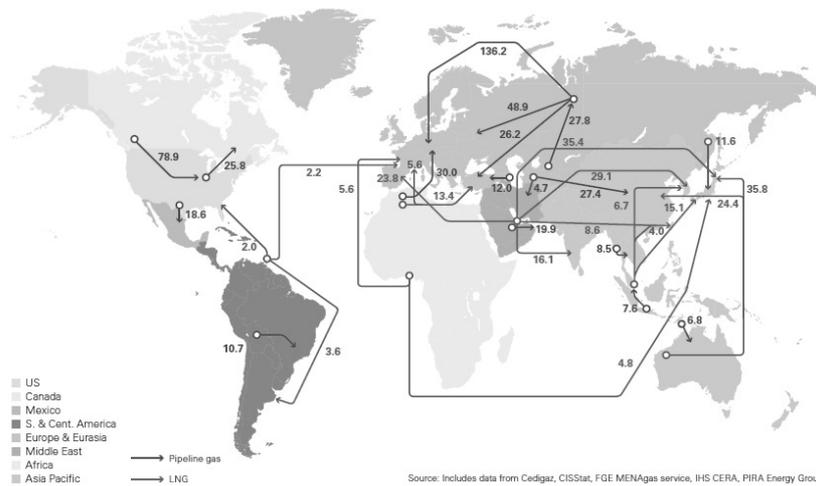


Figura 1-2. Localización de los yacimientos de gas natural (círculos) y de los mercados importadores. Las cifras se refieren a millones de metros cúbicos. Se distingue el transporte por gasoducto (línea oscura) y como gas licuado (línea clara). Adaptado de [5].

1.2. Valorización de metano.

La transformación de metano en hidrocarburos de peso molecular superior y mayor valor añadido es un reto científico y tecnológico que empezó a estudiarse a partir de la segunda mitad del siglo XX. El principal inconveniente al que se enfrenta esta transformación es la elevada inercia a reaccionar que presenta la molécula de metano. Esta estabilidad le viene conferida por sus características estructurales:

1) Está formada por cuatro enlaces covalentes hidrógeno-carbono ($D_{C-H}=1,09 \text{ \AA}$) con una energía de enlace de 435 kJ/mol ($E_{CH_3-H} \approx E_{H-H}$) [6].

2) La molécula posee una simetría tetraédrica perfecta y, por tanto, carece de momento dipolar neto.

3) No contiene grupos funcionales ni enlaces múltiples que presenten reactividad.

Todo ello hace necesario un gran aporte de energía para cualquier proceso de conversión de metano.

Las primeras referencias a la activación de metano se remontan a la década de 1970, donde éste era activado en fase homogénea en un medio superácido [7,8]. Aquellos primeros estudios sentaron las bases para nuevos métodos de transformación de este gas. En la Figura 1-3 se resumen los procesos más importantes. Como se puede apreciar, el vector de valorización de metano tiene dos sentidos: por un lado los denominados procesos de conversión indirecta y por el otro los de conversión directa [9]. A continuación se explican brevemente las características y peculiaridades de cada uno de ellos.

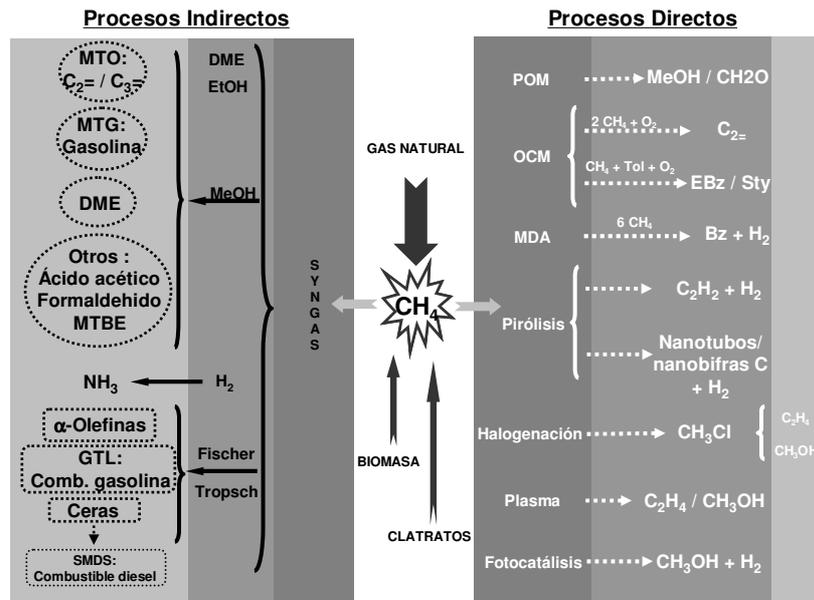


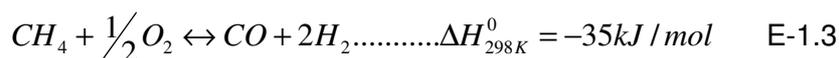
Figura 1-3. Vector de valorización de metano.

1.2.1. Procesos indirectos.

Son aquellos donde la transformación de metano en productos de elevado valor añadido requiere, al menos, dos etapas. En la primera de ellas el metano se convierte a gas de síntesis (mezcla de CO e H₂ denominada *syngas*, abreviatura del inglés *synthesis gas*), y en la segunda éste es transformado, en uno o varios pasos, en los productos finales deseados. Los procesos de transformación indirecta de metano dan buenos resultados de conversión de reactantes y de selectividad a los productos, pero son, como se verá seguidamente, económicamente costosos para las industrias que los explotan.

La generación de gas de síntesis se realiza habitualmente mediante tres procesos: reformado con vapor de agua, reformado con CO₂ y oxidación parcial [10], según las siguientes reacciones E-1.1 a E-1.3:





La etapa de producción del gas de síntesis es, económicamente hablando, el paso más restrictivo en la obtención de productos por vía indirecta a partir de metano. En una planta convencional para la generación de metanol, el coste de esta etapa puede suponer el 60% del valor del producto final [11,12].

Atendiendo a la termodinámica de estas reacciones, todas ellas presentan inconvenientes para su aplicación industrial. Así por ejemplo, los dos primeros procesos E-1.1 y E-1.2 son endotérmicos, lo que requiere un importante suministro energético para que suceda la reacción. Por el contrario, el tercer proceso E-1.3 es ligeramente exotérmico, pero requiere de oxígeno que hay que separar del aire y mantener aislado en depósitos, lo que supone un coste añadido y un riesgo de manipulación.

Un problema adicional a la obtención de gas de síntesis por reformado con vapor de agua (E-1.1) radica en que la mezcla de CO e H₂ obtenida posee una relación molar H₂/CO=3, lo que reduce su aplicabilidad para siguientes procesos, siendo solamente útil cuando se requiere una mezcla reactiva rica en H₂ (síntesis de NH₃ o reformado de petróleo), pero demasiado alta para la obtención de combustibles sintéticos vía Fischer-Tropsch [13]. Con la finalidad de superar este inconveniente, se desarrolló un cuarto proceso denominado Reformado Autotérmico de Metano (ATRM, acrónimo inglés para *AutoThermal Reforming of Methane*). Este proceso combina un mecanismo múltiple basado en reacciones de reformado de metano con CO₂ o H₂O y reacciones de oxidación parcial [14], convirtiéndose en una ruta ventajosa para la obtención de gas de síntesis desde el punto de vista económico y también técnico. Esto es así porque la complementariedad térmica de las reacciones de oxidación parcial (exotérmicas) y las de reformado (endotérmicas) autoregulan el requerimiento energético del proceso global [15]. Así se mejora el control de temperaturas dentro de los reactores, reduciendo la aparición de puntos calientes, la acumulación de depósitos de coque o el sinterizado de los metales activos. Además, en el proceso ATRM es posible modificar la composición molar H₂/CO del gas de síntesis variándose de manera adecuada las presiones relativas de O₂ y H₂O o CO₂ en la mezcla reactante [16,17]. Esta característica dota al proceso de gran versatilidad ya que permite adaptar la composición del gas de síntesis producido según las necesidades del siguiente proceso donde vaya a ser utilizado.

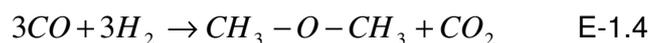
1.2.1.1. Producción de aditivos, combustibles y olefinas vía metanol.

MTBE como ejemplo de aditivo en gasolinas.

A finales del siglo XX se construyeron un gran número de plantas de síntesis de metanol para satisfacer una creciente demanda de metil tert butil éter (MTBE), usado desde la década de 1980 como aditivo para combustible en gasolinas sin plomo a fin de aumentar el octanaje de éstas y mejorar su combustión. Sin embargo, desde 1997 la legislación norteamericana es bastante restrictiva respecto al uso de MTBE como aditivo debido a posibles efectos nocivos sobre la salud de las personas [18]. Sin embargo, la legislación en la unión europea no contempla, de momento, la prohibición del uso de MTBE.

DME, etanol y el proceso MTG como ejemplos de producción de combustibles.

El dimetil éter (DME) posee propiedades similares al gas licuado de petróleo (LPG, acrónimo inglés para *Liquified Petroleum Gas*), ya que ambos son gases a temperatura y presión ambientales (el punto de ebullición del DME es $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) [19]. Por ello el DME puede ser transportado y almacenado empleando instalaciones similares a las usadas para LPG. Además, sus características químicas le confieren un poder calórico aproximadamente del 90% respecto al LPG. Su uso como combustible en motores de tipo diesel fue bien recibido porque posee un elevado valor de cetano y no contiene azufre [20]. Además, la presencia de oxígeno en su composición química mejora la combustión en el motor ya que reduce la formación de depósitos de carbón o humo negro, con la consiguiente reducción en la emisión de partículas respecto a un diesel comercial. Tradicionalmente el DME se ha obtenido a partir de *syngas* vía metanol, es decir, en una reacción en dos etapas. A finales de la década de 1990, la compañía japonesa NKK desarrolló un prototipo de planta piloto con un reactor de tanque agitado capaz de producir cinco toneladas diarias de producto en un solo paso (proceso STD, como acrónimo inglés de *syngas-to-DME*) [21]; desde 2002 JFE Co. posee una planta de demostración con capacidad para producir 100 ton/día [22]. Algunos de los catalizadores bifuncionales desarrollados están basados en estequiometrías Cu-ZnO o similares [23], en mezcla física o soportados sobre una función ácida como γ -alúmina, ferrierita dopada con circonio o ZSM-5 modificada [24]. El proceso global requiere una alimentación de gas de síntesis con una composición molar $\text{H}_2/\text{CO}=1$ (E-1.4):



En realidad este proceso sucede en tres etapas consecutivas: formación de metanol sobre la función metálica (Cu-ZnO), deshidratación sobre la función ácida (alúmina o zeolita) y formación del DME. En una última etapa el agua formada durante la deshidratación es transformada a H₂ y CO₂ por reacción con CO (conocida como WGSR, acrónimo inglés para *Water Gas Shift Reaction*).

El etanol también ha sido estudiado como carburante (por sí mismo o como aditivo en gasolinas) y como fuente de H₂ en pilas de combustible [25]. Su obtención a partir de gas de síntesis fue comunicada en 1975 por investigadores de Union Carbide Co. sobre catalizadores de Rh [26]. Desde entonces las dos principales líneas de desarrollo de estos catalizadores se han centrado en el uso de aditivos (Mn, que favorece la actividad y dispersión del rodio con selectividades a etanol >70%) [27]; Fe o Zn, que aumentan la selectividad hacia oxigenados C₂ sin variar la actividad [28]; Li, que reduce la extensión de la reacción de metanación aumentando la selectividad a oxigenados aunque reduciendo la actividad del catalizador [29,30,31]; así como óxidos de Ta, Pr o Sm [32] y de nuevos soportes (TiO₂, SiO₂, CeO₂, Al₂O₃ [33], MCM-41, NaY [34] y nanotubos de carbono [35,36,37,38,39,40,41]). Nótese que la naturaleza estructural del soporte juega un papel crucial tanto en la morfología y dispersión de las partículas de metal (agregación limitada por restricción espacial) como en la reducibilidad de las mismas (propiedades redox modificadas) [42].

Durante la crisis energética que se sufrió en la década de 1970, Mobil Oil Co. (Nueva Zelanda) creó el proceso MTG (acrónimo inglés para *Methanol To Gasoline*) como proceso comercial para la obtención de combustibles a partir de metanol [43,44]. En este proceso, el metanol alimentado es transformado, vía el intermedio DME, a olefinas ligeras sobre un catalizador H-ZSM-5. Estas olefinas sufren posteriores transformaciones sobre los centros ácidos de la zeolita para generar hidrocarburos superiores, como parafinas y productos aromáticos. Además, la desactivación del catalizador es lenta, lo cual permite llevar a cabo el proceso tanto en un reactor de lecho fluidizado como fijo.

El alto octanaje de la gasolina obtenida mediante el proceso MTG es debido a un contenido importante en compuestos aromáticos [45]. Sin embargo, en la actualidad esta circunstancia hace inaceptable el uso de estas gasolinas según las políticas de protección de la salud pública y del medio ambiente vigentes en

muchos países (la legislación española más reciente limita la cantidad máxima de benceno que puede contener una gasolina sin plomo comercial en un 1% desde el 1 de enero de 2009 [46]).

No obstante, esta tecnología demostró que el metano puede ser transformado a combustibles y productos químicos (por ejemplo benceno, una de las materias primas para la industria petroquímica) vía metanol a escala comercial.

El proceso MTO como ejemplo de la producción de olefinas.

La conversión de metanol a olefinas (MTO, acrónimo inglés para *Methanol To Olefins*) fue descrita en 1977 por investigadores de la compañía Mobil Oil Co. [47] empleando una zeolita ZSM-5 como catalizador. El uso de zeolitas de poro medio o grande, utilizadas inicialmente para esta reacción, genera cantidades apreciables de productos aromáticos y parafinas junto a las olefinas deseadas. Con el objetivo de minimizar la contribución de aquellos compuestos, se modificaron tanto las condiciones del proceso como las características de las zeolitas (tamaño de poro [48] y acidez, con Mn^{2+} [49], Mg^{2+} [50] o variando la relación Si/Al [51]) a fin de maximizar el rendimiento a olefinas de cadena corta, principalmente etileno y propileno.

En 1985, Union Carbide Co. comunicó la conversión de metanol a olefinas de cadena corta sobre silicoaluminofosfatos microporosos (SAPO) [52,53,54]. Los resultados obtenidos mostraron que este tipo de catalizadores (principalmente SAPO-34) era más selectivo a las olefinas $C_2=$ y $C_3=$ que el material habitualmente utilizado (ZMS-5) debido a un menor diámetro medio de poro del material SAPO-34 (4,5 Å) frente a ZSM-5 (5,5 Å) [55,56,57], junto a una acidez moderada [58].

Las compañías UOP e HYDRO desarrollaron y optimizaron la tecnología para llevar a cabo la reacción MTO a nivel industrial de manera competitiva [59,60], obteniendo en la planta de demostración 0,75 MT/día de olefinas sobre catalizadores SAPO en un reactor de lecho fluidizado (con rendimiento $C_2=+C_3=$ aprox. 90% y conversión de metanol aprox. 99,8%) [61].

Uno de los principales atractivos de esta tecnología es la flexibilidad del proceso para dirigir la selectividad de olefinas hacia etileno o propileno, según las demandas del mercado (dentro del intervalo $C_3=/C_2=$ 0,77-1,33), variando las condiciones de operación.

1.2.1.2. Síntesis de Fischer-Tropsch.

Durante la década de 1920 los investigadores Franz Fischer y Hans Tropsch (Kaiser Wilhelm Institute, Mülheim, Alemania), publicaron la generación de una compleja mezcla líquida (*Synthol*,

que contenía hidrocarburos alifáticos y oxigenados) por reacción entre H_2 y CO (gas de síntesis) sobre catalizadores de hierro con promotores alcalinos (p. ej. K_2CO_3) a 400-450 °C y 150 bar [62,63,64]. La participación de Alemania en la segunda guerra mundial supuso un fuerte avance en el desarrollo de esta reacción y de la tecnología necesaria para suministrar combustible a las necesidades del país [65].

La evolución de combustibles a través de la síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) en Sudáfrica también estuvo condicionada por factores geopolíticos como el embargo al que fue sometido el país en 1955 por parte de los EEUU, lo que les llevó a invertir en procesos para la obtención de combustibles y materias primas para la industria petroquímica a partir de carbón mineral [66].

Esta reacción se puede resumir en la siguiente ecuación general:



Se puede entender como una reacción de polimerización, con sus correspondientes etapas de iniciación (H_2 y CO se adsorben y disocian sobre los centros activos), de propagación (los monómeros formados $-CH_x-$ oligomerizan en la superficie del catalizador para formar especies C_xH_y lineales) y de terminación (las cadenas en crecimiento se desorben del centro activo).

Los metales activos más ampliamente utilizados son hierro y cobalto debido a su capacidad para adsorber y disociar las moléculas de CO e H_2 y a su asequible relación coste/beneficio. También suelen incorporarse en la formulación del catalizador otros metales promotores como Ni, Re, Os, o Ru.

El proceso SFT puede llevarse a cabo en un reactor de lecho fijo o fluidizado a 220 °C/25 bar o 340 °C/20-40 bar, para catalizadores de Co y Fe, respectivamente [45,67]. La fracción de hidrocarburos obtenida abarca desde metano hasta C_{60} , generando carburantes sintéticos de mucha calidad. En particular, cuando se compara con un diesel convencional de refininería, el diesel sintético SFT presenta un mayor índice de cetano debido a la gran selectividad de la síntesis hacia parafinas lineales, lo que contribuye, junto a la ausencia de compuestos aromáticos, organosulfurados y nitrogenados, a una mejora en la combustión disminuyendo sensiblemente las emisiones contaminantes [68,69,70].

Algunos ejemplos de implantación de la tecnología SFT son los complejos de procesamiento que tienen las multinacionales Sasol [71], Exxon, Shell o Syntroleum en Sudáfrica, Bolivia, Rusia, Indonesia o

Qatar [72]. En la Figura 1-4 se muestran dos fotografías separadas entre sí por siete décadas: una de las primeras plantas para SFT construidas por Ruhrchemie (Oberhausen, Alemania) en 1936 (arriba) y una reciente instalación de demostración de la empresa ENI/IFP (Sannazzaro, Pavia, Italia) (abajo).

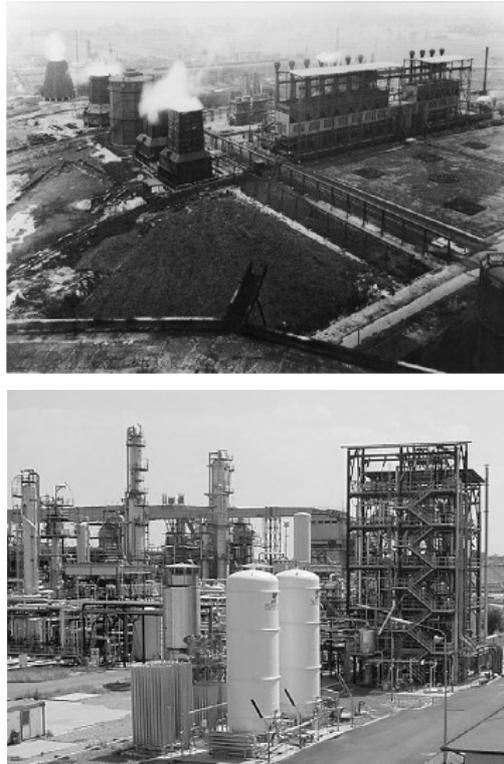
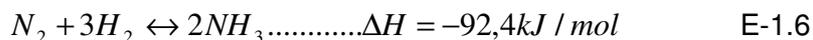


Figura 1-4. Evolución histórica de las plantas de procesado para la SFT. Planta de Ruhrchemie en Oberhausen 1936 con capacidad para producir 70.000 tpa (arriba) [73]. Planta de Eni/IFP en Sannazzaro 2001 con capacidad para producir 20 bdp (abajo) [74].

1.2.1.3. Producción de amoníaco.

El amoníaco es la fuente mayoritaria de nitrógeno para la obtención de fertilizantes agrícolas. Hasta principios del siglo XIX, el origen principal de nitrógeno para uso en suelos provenía de yacimientos minerales. La producción de amoníaco a escala industrial a partir de la reacción entre nitrógeno e hidrógeno empezó a desarrollarse en 1913 en una planta de la empresa BASF, proceso conocido como Bosch-Haber (por el que ambos investigadores, Fritz

Haber y Carl Bosch, ganaron el premio Nobel en química: el primero en 1931 por su aportación a la síntesis a gran escala y el segundo en 1918 por sentar las bases químicas del propio proceso):



La mezcla gaseosa para la producción de amoníaco posee una relación molar $H_2/N_2=3$ donde la fuente de N_2 es siempre el aire, mientras que el H_2 suele obtenerse a partir de gas natural (pero también por electrólisis del agua, por refinado de petróleo, o en yacimientos de carbón).

El amoníaco así obtenido se aplica principalmente en la industria química para la obtención de fertilizantes tales como urea, y nitratos de amonio, sulfato o fosfato, ácido nítrico (eslabón en la síntesis de nitroglicerina, trinitrotolueno y nitrocelulosa), caprolactama (monómero del nylon-6 en la industria de fibras), acrilonitrilo (hacia resinas y elastómeros), entre otros.

1.2.2. Procesos directos.

Estos métodos permitirían la obtención de los productos de interés directamente a partir de metano sin tener que pasar por la etapa de generación de gas de síntesis, con la consiguiente reducción de costes y aumento en el valor añadido del producto final. No obstante, ninguno de los procesos que se describirán a continuación se ha podido implantar a nivel industrial porque los rendimientos a los productos de interés todavía son inferiores a los requeridos para ser procesos económicamente viables.

1.2.2.1. Oxidación parcial de metano a metanol y formaldehído.

Quizás, una de las opciones más prometedoras para la consolidación de la tecnología de conversión de metano, está en el descubrimiento de una ruta directa para la obtención de los productos oxigenados metanol [75] y formaldehído [76,77]. Este proceso, surgido en la década de 1930, recibe el nombre de oxidación parcial de metano (POM, acrónimo inglés para *Partial Oxidation of Methane*). Junto al metanol, compuesto fundamental como se expuso anteriormente para la obtención de olefinas cortas, gasolina y DME, el formaldehído también tiene gran importancia dentro de la industria química. Este último se emplea para la obtención de medicamentos,

cosméticos, productos de higiene, abonos, papel, colorantes y, sobre todo, de polímeros (como la melamina, la baquelita y tejidos).

Estudios sobre la enzima metano-monooxigenasa-hidrolasa presente en bacterias metilótrofas de los géneros *Methylomonas* o *Methylobacter*, demostraron que sobre su centro activo de hierro el metano es convertido a metanol [78,79]. A partir de esta observación se propuso el empleo de FePO_4 como un catalizador modelo para la conversión de metano en presencia de aire e H_2 [80]. Otros ejemplos de sistemas heterogéneos son los siguientes: $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ como catalizador a 600 °C en presencia de vapor de agua, produce una buena selectividad a $\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$ con conversiones de metano entorno al 25% [81]; $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ a 650 °C en presencia de un 1% (vol) de NO en la corriente de alimentación, genera un rendimiento a oxigenados cercano al 16% [82]; Pt/Ce-ZrO₂ [83]; los catalizadores mesoporosos $\text{VO}_x/\text{MCM-41}$ [84] y $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ [77] capaces de transformar metano a formaldehído a 600 °C y presión atmosférica con una actividad catalítica superior a los de tipo VO_x soportado en SiO_2 convencional no estructurada.

1.2.2.2. Acoplamiento oxidativo de metano.

OCM hacia productos C₂.

El proceso de acoplamiento oxidativo de metano, conocido por las siglas OCM (acrónimo inglés para *Oxidative Coupling of Methane*) fue desarrollado inicialmente gracias al trabajo realizado por los investigadores de Union Carbide Co. en 1982 [85]. En él, el CH_4 reacciona con O_2 a elevadas temperaturas formándose inicialmente etano y etileno [86]. En las condiciones de reacción parte de los productos formados son convertidos a CO_2 y H_2O por reacciones consecutivas de combustión con el oxígeno presente en el medio [89]. Así, debido a esta restricción inherente al proceso, el rendimiento a la fracción C₂ (etileno+etano) queda limitado a un valor máximo aproximado de 25%. Entre los mejores catalizadores se encuentran SrO/La₂O₃ [87] y Mn/Na₂WO₄/SiO₂ [88,89] con los cuales se consigue una selectividad a la fracción C₂ del 80%, con una conversión de metano entre un 20 y un 30% y una relación $\text{C}_2/\text{C}_2^{\text{te}} \approx 1$. Debido a la gran exotermicidad de este proceso, la transferencia de calor (entre el sistema de calefacción y el lecho catalítico) se convierte en un parámetro crítico a controlar [90,91].

La eficiencia del proceso puede mejorarse inhibiendo las reacciones secundarias de los productos C₂ (mediante el uso de membranas permeables al O₂, p. ej. Bi_{1,5}Y_{0,3}Sm_{0,2}O_{3-δ}) [92,93] o separando los productos C₂ formados (mediante sistemas integrados con capacidad para reciclar la corriente a la salida del reactor) [94,95,96].

OCM hacia productos aromáticos C₈.

Aunque la reacción de OCM ha sido ampliamente estudiada para la obtención de etileno, otro proceso de acoplamiento oxidativo despertó cierto interés en la primera década de 2000. Se trata de la obtención de productos aromáticos C₈ (principalmente estireno, etilbenceno y xilenos), mediante la reacción entre metano (o metanol) [97] y tolueno (u otro aromático, como benceno) [98] en presencia de oxígeno, con una composición volumétrica constante con valores del orden de 1 tolueno : 15 metano : 3 O₂. Esta reacción se realiza a P_{atm} y 750 °C en reactores de lecho fijo sobre catalizadores basados en cationes alcalinos o alcalinotérreos depositados sobre un soporte óxido de características básicas (por ejemplo Li/MgO [99], Na/MgO [100] o Na/La₂O₃ [101]) o sobre zeolitas en forma básica (por ejemplo Mg/NaX [102], Ba/NaX [103], CsZSM-5 [104]). En presencia de centros básicos la selectividad de productos se dirige hacia la metilación del grupo -CH₃ del tolueno para formar estireno. Pero en presencia de centros ácidos se favorece la metilación del anillo aromático para obtener xilenos [105]. El mecanismo para este proceso (Figura 1-5) se puede resumir como sigue:

1) Especies parcialmente reducidas de oxígeno adsorbidas en la superficie (O⁻, O₂⁻ y O₂²⁻) activan el metano y el tolueno hacia sus respectivos radicales [106].

2) La presencia de los cationes (Li⁺, Na⁺, Cs⁺, Mg²⁺ o Ba²⁺) favorece la estabilidad del radical bencilo sobre la superficie por interacción de la densidad de carga del anillo aromático con el catión [107].

3) Los productos deseados se forman por el acoplamiento entre dos fragmentos procedentes cada uno de un reactante diferente (mecanismo *hetero-coupling* [100]).

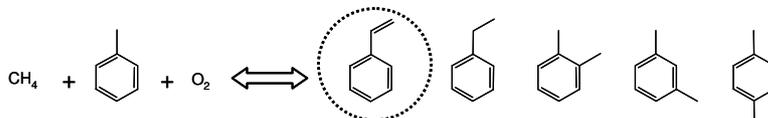


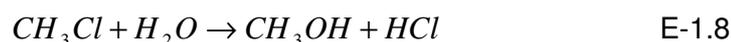
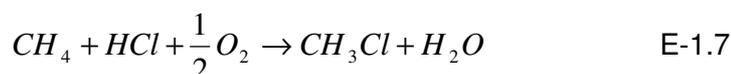
Figura 1-5. Reacción global de metilación de tolueno con metano.

1.2.2.3. Otros métodos de activación de metano por vía directa.

Aquí se presentan brevemente otros métodos para la activación directa de metano.

Activación de metano por halogenación.

Es posible obtener metanol a partir de metano por oxiclорación (u oxibromación) a través del intermedio cloruro de metilo sobre un catalizador de lantano [108,109,110] o empleando soportes superácidos o dopados con Pt que llevan a cabo la monohalogenación de metano a temperaturas entre 180-250 °C, según se describe en las ecuaciones E-1.7 a E-1.9 [111,112].



La manipulación de compuestos halogenados supone un problema serio debido a su elevado poder corrosivo, por lo que este proceso no resulta atractivo. No obstante, la oxiclорación de metano se utiliza a nivel industrial para la obtención de cloruro de vinilo.

Activación de metano mediante plasma.

La tecnología de activación mediante plasma se ha utilizado tanto para el proceso OCM hacia etileno, como para POM hacia metanol. El consumo energético es elevado y la productividad está todavía lejos de la deseable si se compara con el resto de métodos descritos. Este proceso está basado en la combinación de la activación de las moléculas de CH₄ en el plasma (sobre todo se usan plasmas del tipo DBDP, acrónimo inglés para *Dielectric Barrier Discharges Plasma*) con la selectividad que proporcionan los sistemas catalíticos Ag-Pd/Y, Ni/α-Al₂O₃ o Ni/γ-Al₂O₃ [113,114,115,116,117].

Activación de metano mediante fotocatalisis.

La posibilidad de activar metano por irradiación ha sido estudiada tanto en fase gas como en disolución acuosa.

En lo que respecta a fase gas, se descubrió que catalizadores sólidos del tipo V₂O₅/SiO₂ eran capaces de transformar un flujo de CH₄ a 220 °C al irradiar la zona del catalizador con una lámpara UV [118]. Posteriormente, se observó como catalizadores VO_x/SBA-15 favorecen el grado de dispersión de las especies de vanadio mejorando notablemente el rendimiento a formaldehído en comparación a catalizadores de vanadio soportado en SiO₂ no estructurada [119].

En 2003 se documentó la posibilidad de activar CH₄ disuelto en agua hacia metanol e H₂ irradiando la disolución a T>100 °C, en presencia de un semiconductor con propiedades fotocatalíticas y una molécula capaz de transferir electrones [120]. No obstante, la conversión de CH₄ está limitada por la cantidad de este gas que se encuentra disuelta en el agua de la muestra, por lo que el uso de clatratos de metano parece ser una estrategia para aumentar la baja productividad descrita para estos sistemas.

Pirólisis de metano.

La descomposición térmica de metano ha despertado un gran interés ya que permite la obtención de H₂ y materiales de carbono de tipo nanoestructurado según la ecuación E-1.10.



Este proceso puede suponer una alternativa al reformado con vapor de agua o a POM para la producción de H₂ a partir de gas natural. El hidrógeno producido es de alta pureza y está libre de CO por lo que es útil para su uso en pilas de combustible. Tras la reacción, el carbono procedente del metano es transformado en nanofibras o nanotubos. Su formación y características dependen de las condiciones de operación. Por ejemplo un catalizador del tipo Ni-Cu/Al₂O₃ tiene una tasa de conversión de CH₄ del 40% a 675 °C, produciendo filamentos de carbono además de H₂ [121,122,123].

Conversión de metano en ausencia de oxidante.

A partir de este momento se dedica esta Introducción a describir aquellos aspectos más relevantes de la reacción de conversión de metano en ausencia de agente oxidante, también conocida como deshidroaromatización no oxidativa de metano.

1.3. Deshidroaromatización no oxidativa de metano.

1.3.1. Consideraciones iniciales y apuntes de la termodinámica del proceso.

Los dos procesos directos más desarrollados descritos (OCM y POM) necesitan del uso de O₂ en el medio de reacción, la obtención del cual representa un coste adicional para el proceso de igual magnitud o superior al del CH₄ (debido a las etapas de purificación, transporte y almacenaje). Si bien estos procesos son

termodinámicamente favorables, el control cinético ejercido por las reacciones de oxidación de los productos de reacción para formar CO_x limita en gran medida los rendimientos que se pueden alcanzar y, por consiguiente, la viabilidad del proceso.

Esto suscitó en la década de 1990 el desarrollo de un proceso mediante el cual se pudiese convertir metano a hidrocarburos sin la necesidad de agente oxidante en el medio. Este proceso se denominó deshidroaromatización de metano (MDA, acrónimo inglés para *Methane DehydroAromatization*). El rendimiento de la reacción está limitado por motivos termodinámicos. En la Figura 1-6 se muestra como afecta la temperatura a la composición de una muestra gaseosa de metano en estado de equilibrio con las principales moléculas aromáticas (benceno y naftaleno) obtenidas como productos en la reacción de MDA [124].

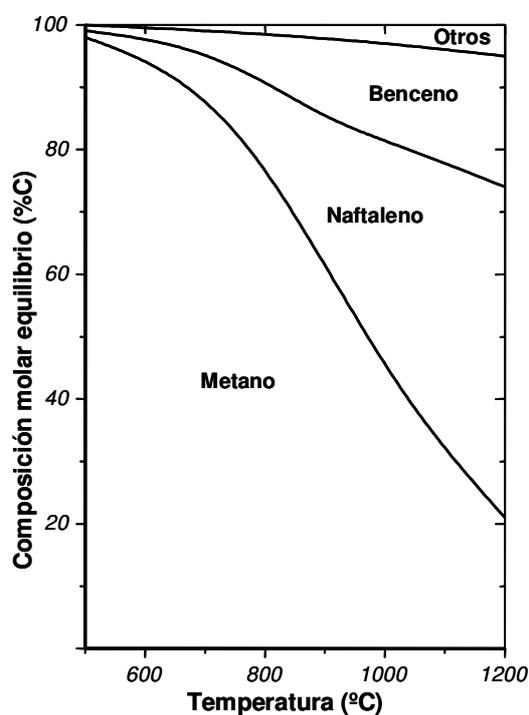


Figura 1-6. Efecto de la temperatura en el equilibrio termodinámico del sistema C-H a 1 atm de presión (no se contempla el coque) [124].

Termodinámicamente el metano es una molécula estable por debajo de 530 °C (apartado 1.2), lo que implica la necesidad de un

elevado aporte energético para su activación. Este hecho queda evidenciado por el valor de la variación de entalpía necesaria para el proceso de generación de benceno (E-1.11):



Así, para temperaturas de 600, 700 y 750 °C las conversiones máximas de CH₄ que pueden alcanzarse según la termodinámica son del 5, 12 y 16%, respectivamente [125]. Por otra parte, se observa que para temperaturas superiores a 700 °C la formación de naftaleno está favorecida sobre benceno, obteniéndose valores de equilibrio para la relación molar benceno/naftaleno de 0,53 a 650 °C, 0,48 a 700 °C y 0,42 a 750 °C.

1.3.2. Antecedentes.

A continuación se presenta un breve resumen con la evolución histórica de los conceptos fundamentales del proceso de MDA descubiertos durante los primeros años de investigación: 1993-1997.

Primeras publicaciones sobre MDA.

Si bien el primer trabajo representativo de conversión selectiva de metano por vía heterogénea en ausencia de oxígeno hacia productos aromáticos fue publicado en 1993 por el grupo del profesor Lingsheng Wang (Instituto de Química-Física de Dalian, China) [126], con anterioridad se habían comunicado algunos resultados en esta línea, aunque no demasiado alentadores. Este fue el caso de la conversión de metano sobre catalizadores multicomponentes del tipo M/M'O_n/M''O (donde M representa un metal noble, M' un elemento del grupo 6 y M'' uno del grupo 2) [127], sobre catalizadores de platino [128,129], sobre catalizadores de cobalto [130] o, por último, sobre el primer catalizador con función zeolítica, Pt-CrO₃/H-ZSM-5 en un reactor de pulsos [131].

En el trabajo del grupo del profesor Wang, se alimentaba metano puro que se hacía pasar por un reactor de lecho fijo sobre un catalizador de molibdeno soportado en una zeolita H-ZSM-5. El dato más relevante se obtuvo mediante un experimento de reacción a temperatura programada (TPAR, acrónimo inglés para *Temperature Programmed Aromatization Reaction*), en el cual se aumentaba la temperatura de la celda de reacción a 32 °C/min y se determinaba la naturaleza de los productos formados mediante un espectrómetro de masas. Cuando en el lecho catalítico se introdujo únicamente zeolita, sin metal soportado, no se consiguió convertir metano de manera

apreciable en todo el rango de temperaturas (desde temperatura ambiente hasta 800 °C). Al contrario, cuando en el lecho se empleó la misma zeolita pero conteniendo molibdeno, se observó una conversión de metano entorno al 5-7% al alcanzar una temperatura de 700 °C, registrándose la formación de benceno, hidrógeno, etano y etileno, con un valor de selectividad a benceno cercana al 100% respecto a hidrocarburos. Los datos de selectividad obtenidos parecían muy prometedores pero, como se verá más adelante, encerraban errores asociados a la cuantificación de los productos pesados de reacción.

Migración de MoO_x y camino de reacción.

En los siguientes trabajos procedentes del Instituto Dalian se introdujeron nuevos conceptos para la comprensión fundamental del proceso. Observaron que al aumentar la velocidad espacial de reactante la selectividad a etileno (pero no la de etano) aumentaba de forma considerable mientras que la de benceno disminuía. Esto les llevó a concluir que el etileno debía ser un producto primario de reacción. Propusieron un posible mecanismo de reacción donde el metano era activado sobre los centros de molibdeno para dar una especie carbeno que dimerizaba a etileno. En una segunda etapa, el etileno formado podía oligomerizar y ciclar sobre los centros ácidos de la zeolita formándose los productos aromáticos (principalmente benceno) [132].

Se empleó la técnica de espectroscopia de infrarrojo (FTIR, acrónimo inglés para *Fourier Transformmed InfraRed Spectroscopy*) para el estudio del efecto de la temperatura de calcinación de los soportes impregnados con el precursor heptamolibdato amónico (AHM, acrónimo inglés para *Ammonium HeptaMolybdate*) [133]. Mediante la asignación de las señales de infrarrojo detectadas en los catalizadores, se pudo determinar el efecto que tiene la temperatura de calcinación en su preparación. Se constató que durante la calcinación a 500 °C parte del molibdeno migra hacia el interior de los canales de la zeolita y el resto queda finamente disperso en la superficie, siendo "invisible" a la difracción de rayos X (XRD, acrónimo inglés para *X Ray Diffraction*) para contenidos inferiores al 10% en peso. En caso de realizar la calcinación por debajo de esta temperatura solamente se conseguía descomponer el AHM a MoO_3 , quedando sobre la superficie externa mal disperso como partículas de óxido de gran tamaño. Por el contrario, una temperatura de calcinación igual o superior a 700 °C provocaba una interacción tan fuerte entre el molibdeno y el aluminio de la zeolita que daba lugar a la extracción de parte del aluminio de red para formar una fase mixta con estequiometría $Al_2(MoO_4)_3$.

Selectividad de forma de la zeolita. Concepto de bifuncionalidad.

También se analizó el efecto que la selectividad de forma del material zeolítico provocaba en el comportamiento de los catalizadores [134]. Se estudiaron catalizadores de molibdeno soportado sobre materiales SAPO y las zeolitas ZSM-5 e Y (en forma protónica) con diferencias en el tamaño de poro así como en las dimensiones de canales y cavidades intracristalinos. Se concluyó que la selectividad de forma afectaba de manera importante al comportamiento de los catalizadores al detectarse una mayor tendencia a la formación de benceno sobre Mo/H-ZSM-5 respecto a los demás, debido a que las dimensiones de los canales de esta zeolita se aproximan al diámetro cinético de la molécula de benceno (apartado 1.3.3).

En este mismo trabajo se describió por primera vez a los materiales activos como catalizadores *bifuncionales* [134], es decir, poseedores de dos funciones distintas, necesarias y complementarias para la obtención de los productos de interés:

- La función metálica, asociada a especies de Mo y encargada de la activación de las moléculas de metano.
- La función ácida, concretamente la acidez de tipo Brønsted de la zeolita, cuyo papel era catalizar la oligomerización, ciclación y aromatización de los intermedios de reacción.

Período de inducción.

Paralelamente a los trabajos realizados en Dalian, cabe destacar la aportación del grupo del profesor Frigyes Solymosi [135]. Fueron los primeros en comunicar la formación de óxidos de carbono, agua e hidrógeno durante el tiempo que tardaba el catalizador en alcanzar el valor máximo de rendimiento a hidrocarburos aromáticos. Asociaron la evolución de estos productos a una reducción parcial del molibdeno por interacción con el CH₄ hacia especies de tipo carburo, momento en el cual se alcanzaba el valor máximo de rendimiento a productos aromáticos. A este intervalo de tiempo se le denominó *período de inducción*. Mediante el estudio comparado de resultados de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, acrónimo inglés para *X Ray Photoelectron Spectroscopy*) de muestras tratadas a 700 °C con O₂ y con CH₄, se pudo dilucidar que el molibdeno estaba presente en el catalizador inicial con valencia 6+, correspondiente a MoO₃. Tras 40 min de tratamiento con CH₄ a 700 °C el metal era reducido a estados de oxidación inferiores detectándose en el catalizador especies de molibdeno con las siguientes valencias y porcentajes de abundancia relativa: 6+ (44,1%), 5+ (4,2%), 4+ (14,4%), 2+ (26,6%) y 0 (10,5%).

Mejora en la cuantificación de productos. La fase Mo₂C.

Hasta el año 1996 la mayoría de los trabajos publicados cifraban la selectividad a benceno cercana al 100%. Esto se debía a una deficiente cuantificación de los productos asociada a los sistemas de análisis (no detectaban hidrocarburos mayores al benceno) y a que no se cuantificaba la cantidad de coque formada sobre el catalizador. Fueron, pues, determinantes los trabajos publicados por Jack H. Lunsford y colaboradores donde la corriente de alimentación estaba formada por un 90%vol de metano y un 10%vol de nitrógeno [136]. El N₂ tenía función de patrón interno puesto que, al no reaccionar en las condiciones de operación, servía como referencia para poder calcular las cantidades másicas de productos formadas a partir del balance de carbono, incluida la de coque. La modificación en el tipo de corriente de alimentación del reactor y la optimización en el sistema de análisis permitieron, por primera vez, ofrecer datos de selectividad a naftaleno y sentar la base para la determinación de coque. Al mismo tiempo los estudios de XPS realizados en estos trabajos permitieron arrojar un nuevo indicio para la comprensión de este sistema catalítico. Se descubrió que el material usado en reacción mostraba señales pertenecientes a una fase del tipo carburo de molibdeno, Mo₂C [137]. Así, durante el período de inducción no solamente se producía la reducción del molibdeno hacia estados de oxidación inferiores, sino que parte del carbono procedente del metano quedaba incorporado al metal generando una especie que se asumió como la fase activa para la reacción.

Los temas que, a partir de entonces, centraron un mayor esfuerzo y atención en el campo de MDA fueron:

- Fases metálicas activas y su interacción con el soporte.
- Presencia y papel de un segundo metal promotor.
- Aspectos estructurales del soporte.
- Bifuncionalidad de los catalizadores.
- Mecanismo probable de reacción.
- Estudio del coque, principal problema del proceso y algunas estrategias para mejorar la actividad y estabilidad de los catalizadores.

1.3.3. Metales activos para MDA.

Si bien se intuía que el papel del metal en los catalizadores de MDA era activar el metano a olefinas de cadena corta [132], fue necesario estudiar el comportamiento de la mayoría de los metales de transición en un barrido de la tabla periódica en busca del metal más activo para este proceso. Aquellos que mostraron mejor comportamiento al ser incorporados sobre H-ZSM-5 fueron: Mo, W [138], Fe, V, Cr, y Re [139], obteniéndose los resultados óptimos con

Mo [140], W (impregnado a pH ácido) [141] y Re (cuando la reacción de MDA se realizaba a una $P=3$ atm, frente a la P_{atm} habitual) [142,143].

De manera paralela también se estudió el efecto que la adición de un segundo metal (de transición o post-transición) podía tener en la actividad y estabilidad de los catalizadores tipo Mo/H-ZSM-5. Los mejores resultados se consiguieron con los promotores Fe, Co, Cr y Ga [144,145], W y Zr [146,147], Pt [148], Ru [149], generalmente en concentraciones inferiores al 0,5% en peso.

Aunque todavía no se ha detallado el papel de los diferentes tipos de coque en el proceso catalítico, sirva este breve comentario para mencionar que un segundo metal puede mejorar el proceso gracias a un doble efecto estabilizador: mejorar la reducibilidad del metal principal (favoreciendo la función de activación de metano) y promover la hidrogenación parcial del coque mediante un mecanismo de difusión superficial de hidrógeno activado (fenómeno denominado en inglés *spillover*) [150].

1.3.4. Estudio del soporte.

Hasta el año 2000 la diversidad de soportes sobre los cuales se había incorporado Mo para el estudio del efecto estructural sobre la actividad y selectividad a productos incluía: óxidos inorgánicos porosos no estructurados como SiO_2 , Al_2O_3 [151] o TiO_2 [135], zeolitas tipo mordenita [151], H-ZSM-5, H-ZSM-8, H-ZSM-11 [152], H-Beta [153], H-SAPO [152], H-USY [151], H-FSM-16 [151] y HZRP-1 [154], y aluminosilicatos mesoporosos ordenados como H-MCM-41 [152].

Estos estudios señalaron a la zeolita H-ZSM-5 como el mejor soporte para esta reacción, obteniéndose una selectividad máxima a aromáticos dentro del intervalo 80-90°C (sin considerar el coque) para una conversión que oscilaba desde un valor máximo del 12% (al inicio de la reacción) a valores del 5% o inferiores (a tiempos de reacción de aproximadamente 8 h). Gracias a estos estudios se pudo constatar un efecto real y crítico de la estructura del soporte en la eficiencia del proceso catalítico, concluyéndose que aquellas zeolitas con un sistema de canales bidimensional y unos diámetros de poro efectivos similares al diámetro dinámico de la molécula de benceno (5,6-5,8 Å) [155,156] eran las más adecuadas. La zeolita ZSM-5 cumplía estos requisitos ya que posee un sistema de dos canales interconectados, siendo sus diámetros de 5,3x5,6 Å para el canal de topología recta y de 5,1x5,5 Å para el canal de topología sinusoidal.

En septiembre del año 2000 se comunicó el primer estudio de actividad para un catalizador de Mo soportado sobre zeolita MCM-22. Este nuevo catalizador ofrecía unos valores de conversión superiores

a los obtenidos con ZSM-5 (8-10% tras 24 hr de reacción [157]), y maximizaba la relación entre el benceno y el naftaleno formados. Así, si bien el valor máximo de selectividad a benceno en un catalizador Mo/H-ZSM-5 estaba en torno al 65%C, un material preparado con H-MCM-22 podía presentar selectividades a benceno superiores al 80%C (ambos sin considerar coque) en el rango habitual de condiciones y tiempos de reacción,

Estas diferencias fueron racionalizadas en base a las propiedades estructurales que distinguen a ambas zeolitas. La estructura de la zeolita MCM-22 consiste en dos sistemas de canales independientes. Uno es sinusoidal y está delimitado por anillos de 10 miembros (según la IZA, o *International Zeolite Association*, suele referirse por n miembros, o *n-ring*, o al conjunto de n átomos con coordinación tetraédrica -Si o Al- que delimitan los anillos de poros, canales y cavidades, sin considerar los átomos de oxígeno que los unen unos a otros) con unas dimensiones 4,1x5,1 Å. El otro está constituido por grandes cavidades delimitadas por anillos de 12 miembros si bien éstas son únicamente accesibles a través de anillos de 10 miembros. Las dimensiones de estas supercavidades y de sus aperturas laterales, delimitadas estas últimas por anillos de 10 miembros, son de 7,1x18,2 Å y 4,0x5,5 Å, respectivamente [158,159].

En los estudios llevados a cabo en catalizadores Mo/H-MCM-22 se propuso que el menor diámetro de los poros en los canales de 10 miembros en MCM-22 en comparación a los de ZSM-5 favorecía una mayor selectividad a benceno, mientras que la presencia de las supercavidades (ausentes en ZSM-5) aliviaba la deposición de coque en los canales de 10 miembros actuando como grandes reservorios y mejorando la estabilidad del catalizador. Por tanto, tras el estudio comparado del amplio abanico de soportes se concluyó que los materiales zeolíticos eran los más apropiados, en particular las zeolitas ZSM-5 y MCM-22.

Como se ha mencionado, la conversión de metano a benceno en una sola etapa y en ausencia de agente oxidante externo está limitada por la termodinámica. En la Figura 1-6 se mostró que, si el sistema estuviera formado por metano puro y fuese calentado a 700 °C, en el momento de alcanzar el equilibrio se habría conseguido una relación molar benceno/naftaleno de aprox. 0,5 para una conversión de reactante del 12%. Gracias al efecto de selectividad de forma impuesto por el uso zeolitas de poro medio, la relación benceno/naftaleno en este tipo de catalizadores es superior a la dictada por el equilibrio termodinámico. Así, por ejemplo, mientras que la selectividad a benceno para un catalizador típico Mo/H-ZSM-5 puede alcanzar valores alrededor del 60%C, la selectividad a naftaleno suele presentar un máximo cercano al 20-30%C (ambos

valores para tiempos de reacción de aprox. 8 h y calculados sin considerar coque).

Otras propiedades de la zeolita de gran importancia en la actividad del catalizador son la relación Si/Al y el tamaño de cristal. En primer lugar, el valor de la relación Si/Al determina la densidad y fortaleza de los centros ácidos de tipo Brønsted presentes en la zeolita que, como se verá en los siguientes apartados, juegan un papel decisivo tanto en la distribución de las especies activas de Mo como en la ciclación y aromatización de los intermedios de reacción. En segundo lugar, la influencia del tamaño de los cristales de zeolita se manifiesta en una reducción de la relación benceno/naftaleno para zeolitas con menor tamaño de cristal. Esto se debe al aumento de la probabilidad de suceder las reacciones en la superficie externa del catalizador donde, en ausencia de la restricción de forma impuesta por los canales microporosos, la formación de naftaleno no se ve limitada [160].

1.3.5. Naturaleza de los centros activos.

Cuando se ponen dos sólidos en contacto, la interacción entre sus superficies vendrá marcada por el tipo de átomos superficiales y de su tendencia, en las condiciones de tratamiento, a establecer una naturaleza enlazante o simple interacción física. En los catalizadores Mo/zeolita empleados en MDA, una parte de las especies MoO_x procedente de la descomposición del precursor AHM difunde desde la superficie externa hacia el interior de los microporos durante el tratamiento de activación a temperaturas de 500-700 °C y se ancla a la zeolita a través de los oxígenos de red de la misma [161].

A continuación se detallan los resultados experimentales obtenidos del estudio de la interacción entre el molibdeno y el soporte (principalmente de naturaleza zeolítica) mediante el empleo de diversas técnicas de caracterización.

Evidencias obtenidas mediante XRD.

Los estudios mediante difracción de rayos X mostraron una reducción en la cristalinidad de las zeolitas de partida tras la incorporación de Mo debida, presumiblemente, a que la interacción entre el molibdeno y la zeolita es tan fuerte que provoca cierto grado de desaluminación de la estructura de ésta. Al mismo tiempo, parte del molibdeno puede quedar sobre el material como agregados MoO_3 que, para los contenidos metálicos generalmente utilizados (2-5% en peso), deben de presentar tamaños de dominio inferiores al límite de detección de la técnica (aprox. 2-5 nm), por lo que no suelen observarse las difracciones características de este óxido de molibdeno [132,162].

Evidencias obtenidas mediante NH_3 -TPD.

La técnica de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD, acrónimo inglés para *Temperature Programmed Desorption*) proporciona datos para la estimación de la acidez del material en estudio. El perfil de desorción de amoníaco para una zeolita ZSM-5 se presenta como un continuo con dos máximos centrados a temperaturas de aproximadamente 200 y 400 °C, asignados tradicionalmente a NH_3 adsorbido sobre centros de acidez débil-media y fuerte, respectivamente. La incorporación de molibdeno modifica las características ácidas del material resultante [133,146,147], siendo posible aplicar tratamientos de deconvolución para obtener la distribución de centros ácidos de diferente fortaleza [163,164].

Evidencias obtenidas mediante ^{27}Al MAS-NMR.

La técnica de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al con giro al ángulo mágico (^{27}Al MAS-NMR, acrónimo inglés para *^{27}Al Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance*) permitió conocer que la adición de molibdeno a la zeolita se caracteriza por una fuerte interacción con el aluminio de red (constatada por la reducción en intensidad junto a un ensanchamiento de señal debido a la perturbación de la geometría del entorno de los aluminios vecinos al punto de interacción), con el consiguiente aumento de la intensidad de las señales asociadas a aluminio fuera de red [165]. En algunos casos, dependiendo de la cantidad de Mo en el catalizador y de la temperatura de calcinación, es posible observar la aparición de señales debidas a fases de aluminio fuera de red con estequiometría $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ formadas por reacción entre el aluminio extraído de la red y las especies de Mo que migran [166].

Resumidamente, las zeolitas pueden presentar las siguientes señales de resonancia asociadas a especies de aluminio:

50 ppm: especies Al con coordinación tetraédrica asociada a la red cristalina (FAL, acrónimo inglés para *FrameWork Aluminium*).

30 ppm: especies Al pentacoordinadas o tetraédricas distorsionadas fuera de red (EFAL, acrónimo inglés para *ExtraFrameWork Aluminium*).

14 ppm: especies extrared $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ hidratadas.

0 ppm: especies EFAL con coordinación octaédrica.

-13 ppm: especies extrared $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ deshidratadas.

Evidencias obtenidas mediante XPS.

Mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se pudo constatar que antes de calcinar el catalizador, el molibdeno se

encuentra como especies agregadas del precursor AHM en la superficie de la zeolita. Durante la calcinación el precursor AHM descompone para formar MoO_3 . Después de su calcinación se consigue reducir la cantidad de molibdeno presente en la superficie (menor relación Mo/Si) debido un proceso de migración activada térmicamente, por el cual parte del molibdeno penetra en los canales del material zeolítico [136]. Esta sería también una de las razones de que no se observen, como se describió anteriormente, difracciones de rayos X asignables a fases de óxido de molibdeno para las cargas de metal mencionadas.

Evidencias obtenidas mediante espectroscopia FTIR.

El análisis de la variación de las señales de FTIR de los diferentes tipos de grupos hidroxilo que se distinguen entre las frecuencias $3600\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ (3740 cm^{-1} , hidroxilo en la superficie externa asociado a silicio o grupo silanol; 3654 cm^{-1} , hidroxilo silanol en defectos; y 3610 cm^{-1} , hidroxilo asociado a aluminio de red que da lugar a la formación de centros ácidos de tipo Brønsted) ha servido para constatar la interacción Mo-zeolita. Inicialmente, tras la impregnación del metal, solamente se distingue disminución en la señal a 3740 cm^{-1} , lo que indica que el molibdeno está ubicado en la superficie externa. Tras la etapa de calcinación se produce una disminución de la intensidad de todas las señales de vibración en la franja de los grupos O-H, concluyéndose que el molibdeno consigue migrar hacia el interior de los microporos de la zeolita e interactuar con los grupos hidroxilo presentes [167].

Modelo de interacción metal-zeolita según las evidencias experimentales.

Normalmente, en esta Tesis el molibdeno se incorporó a la zeolita por impregnación a volumen de poro con una disolución del precursor AHM (apartado 3.2.3.2). Durante la calcinación, las especies de molibdeno MoO_x migran desde la superficie externa hacia los canales donde, según el modelo aceptado, reaccionan con los centros ácidos Brønsted de la zeolita. Midiendo la cantidad de agua generada mediante experimentos de intercambio isotópico ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$) y determinando el número de grupos O-H residuales tras el tratamiento a temperatura, se pudo llegar a la conclusión de que cada átomo de molibdeno se intercambia aproximadamente por un protón zeolítico [168], con una estequiometría que indica que las especies móviles del metal se anclan a la superficie del soporte como dímeros tetraédricos del tipo $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2+}$ según la Figura 1-7:

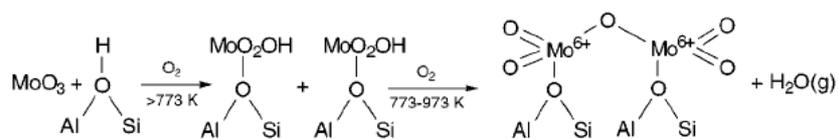


Figura 1-7. Adaptada de [169].

Este proceso sucede por un mecanismo denominado *unrolling carpet* o *thermal spreading*, según los autores [169]. Básicamente, los cristales de MoO₃ (al igual que el precursor AHM), están formados por octaedros MoO₆ compartiendo vértices. Estos octaedros forman bicapas unidas por fuerzas de van der Waals. A las temperaturas a las que se llevan a cabo los tratamientos térmicos de activación de los catalizadores (normalmente entre 350 y 500 °C), estas láminas adquieren suficiente energía para sufrir vibraciones de intensidad superior a la fuerza de enlace por lo que se separan en las direcciones paralelas a los ejes laminares (010) y (100). Esto se traduce en un proceso de exfoliación que transforma los cristales iniciales de óxido en pequeños clústeres y otras especies oxídicas dispersas, que se ve favorecido por la interacción entre las caras de los cristales MoO₃ con los grupos hidroxilo del soporte (Figura 1-8) [170]. Medidas de espectroscopia Raman e FTIR sobre muestras tipo MoO₃/Al₂O₃ demostraron que la dispersión de MoO₃ requiere de la presencia de vapor de agua (seguramente el agua ambiental es suficiente), que transforma MoO₃ en MoO₂(OH)₂. La difusión de esta última especie sucede por gradiente de concentración y, adicionalmente, por contribución de transporte en fase gas [171]. Así, está descrita la posible migración de especies MoO_x soportadas cuando se supera la temperatura Tamman de este óxido, 270 °C [172], o el transporte en fase gas por encima de 350 °C [173], siendo la $P_v^{700^\circ\text{C}}(\text{MoO}_3)=56 \text{ Pa}$ [174].

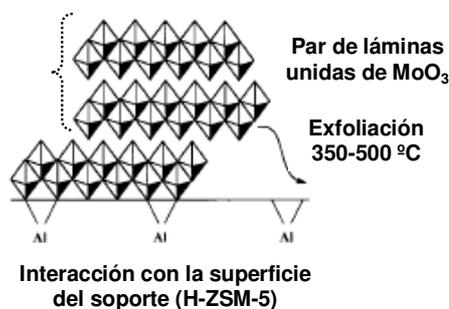


Figura 1-8. Modelo *unrolling carpet* de MoO_x sobre zeolita. Adaptado de [169].

1.3.6. Bifuncionalidad del catalizador Mo/zeolita.

El trabajo del profesor Zhan-Guo Zhang del Instituto Nacional de Tecnología y Ciencia Industrial Avanzada de Sapporo [175] demostró la necesidad de las dos funciones metálica y ácida en el catalizador Mo/H-ZSM-5 para que la reacción de MDA avanzase hacia productos aromáticos. Así, se comprobó que tanto la función metálica (Mo/Al₂O₃) como la de la zeolita (H-ZSM-5) por separado no conseguían formar benceno en cantidades apreciables. En cambio cuando se combinaban los dos elementos en mezcla física íntima (Mo/Al₂O₃ + H-ZSM-5), se conseguía la conversión de metano dirigida hacia la formación de benceno. Por su parte, resultados de microscopía electrónica de los materiales antes y después de reacción, así como de análisis termogravimétrico, demostraron que era sobre la zeolita donde se depositaba la mayor cantidad de carbono inerte (coque) mientras que el componente metálico podía reutilizarse varias veces (con zeolita fresca), manteniendo una actividad inicial similar [176].

Otros autores cuestionaron el carácter bifuncional de los catalizadores de MDA. Es el caso del grupo del profesor P. Mériaudeau. En sus estudios propusieron un mecanismo monofuncional según el cual las especies de Mo₂C catalizarían no solamente la activación del metano hacia el producto primario C₂, sino también la oligomerización y aromatización de los intermedios. Deducen, por tanto, que los centros ácidos Brønsted no son estrictamente necesarios para la reacción de MDA [177]. Además afirmaron, según sus análisis del efluente de reacción, que el producto primario del proceso es acetileno y no etileno [178,179]. La presencia de acetileno en el medio de reacción no fue cuestionada por la comunidad científica a pesar de que estudios realizados sobre sistemas reactivos MDA similares a los publicados por P. Mériaudeau *et al.* no mostraron en ningún momento la formación de este compuesto tras analizar la corriente de salida del reactor mediante GC-MS (GC-MS, acrónimo inglés para *Gas Chromatography Mass Spectrometry*), mientras sí detectaron la evolución de etileno [180]. Algunos de los resultados presentados por P. Mériaudeau *et al.* donde se detectó la formación de productos aromáticos se referían al sistema Mo/SiO₂ [179]. Se asumió que el soporte SiO₂ no era suficientemente ácido para catalizar la aromatización de los intermedios. No obstante, resultados posteriores con los sistemas Mo/TiO₂ y Mo/SiO₂ mostraron la formación de productos aromáticos sobre el segundo catalizador pero no sobre el primero. Este hecho demostraba que, aunque de naturaleza débil, los centros ácidos en SiO₂ (grupos silanoles) eran capaces de aromatizar los intermedios de reacción en las condiciones del proceso MDA, aunque en

cantidades nunca comparables a sistemas tipo Mo/zeolita [181]. Es por ello que, salvada esta controversia, el concepto de *bifuncionalidad* se ha mantenido para explicar el funcionamiento de los catalizadores para MDA [182].

1.3.7. Camino y mecanismo de reacción.

A continuación se detallan las claves generales y aceptadas del mecanismo, así como del camino de reacción para catalizadores bifuncionales empleados en el proceso de MDA.

Mecanismo concertado vs. secuencial.

Existen descritos dos tipos genéricos de mecanismos bifuncionales en base a la secuencia en la cual ocurren los procesos sobre cada una de las dos funciones catalíticas: concertados y secuenciales. El mecanismo bifuncional concertado requiere que la distancia que separa los dos centros de reacción no exceda las dimensiones moleculares. Este tipo de mecanismo sucede a menudo en catálisis homogénea y enzimática. Por el contrario, en catálisis heterogénea las reacciones concertadas se dan en pocas ocasiones debido a que los centros reactivos están normalmente localizados en la superficie de un soporte y, por ello, su ubicación puede exceder a las dimensiones moleculares. El proceso de MDA correspondería a un mecanismo bifuncional secuencial donde la conexión entre los dos centros reactivos se produce por migración superficial o por difusión en fase gas de los intermedios C_2 formados por la activación de metano sobre los centros de Mo, hasta los centros ácidos Brønsted donde se produce su oligomerización y ciclación para generar los productos aromáticos [183].

Activación de metano.

La etapa limitante del proceso de MDA es la eliminación de un átomo de hidrógeno de la molécula de metano por parte de las especies de molibdeno dispersas en la superficie del catalizador. La interacción teórica entre el CH_4 y un clúster modelo de molibdeno (MoO_2C_2 [184], $Al(OH)_4MoO_2$ [185], Mo_3O_9 [186] o $MoC_x[Si(O)Al]$ [187]) confirmó que puede suceder la ruptura de uno de los enlaces C-H. Pero, mientras que unos trabajos proponen que tras esa ruptura se genera un radical metilo, otros consideran que el residuo CH_3 (ó CH_2) queda unido al clúster del metal. En esta última dirección apunta un estudio donde se constata (mediante FTIR y XPS) la presencia de fragmentos de tipo carbeno estables hasta temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ adsorbidos sobre la superficie de la fase $\beta\text{-}Mo_2C$ presente en catalizadores tipo Mo/ZSM-5 [188].

Todos los autores coinciden en que la activación de la molécula de metano requiere de un centro metálico con carácter electrofílico que posea orbitales frontera vacantes con una simetría determinada (s para una coordinación C_{3v} y $s+d$ para una coordinación C_{2v}). Así, sucede un solapamiento entre los orbitales frontera de la molécula CH_4 y la especie MoO_x , que pasando a través de un intermedio $2e-3c$, $2e-5c$, $4e-4c$ ó $2e-2c$ (según el clúster modelo escogido), lleva a la ruptura de al menos un enlace C-H, provocando la formación de especies adsorbidas sobre el Mo de tipo CH_{4-x} y H_x (Figura 1-9). Se ha estimado que el orden de enlace entre Mo y C tras la interacción descrita es de 0,70, lo que supone un elevado carácter covalente. A esta primera etapa de activación de metano se la conoce como período de inducción (apartado 1.3.2) y en él los principales productos de reacción son CO_x , H_2 y H_2O .

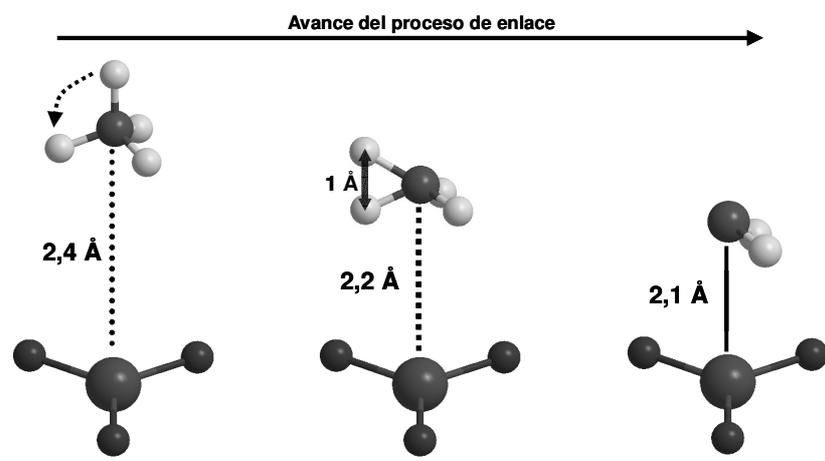


Figura 1-9. Modelo esquemático para la activación de una molécula de CH_4 sobre un clúster MoO_3 .

Camino de reacción.

Una vez que se han formado las especies carbeno, es sobre la superficie del propio clúster de MoC_xO_y donde sucede su dimerización para luego, obedeciendo a un mecanismo de tipo secuencial, migrar desde los centros metálicos hasta los centros ácidos de la zeolita donde oligomerizan y condensan para generar los productos aromáticos (junto a la evolución correspondiente de H_2) [136,189,190]. Como se verá en el apartado 1.3.8, la presencia de un exceso de centros ácidos Brønsted provoca que las reacciones de condensación entre anillos aromáticos continúen más allá de naftaleno provocando la formación de depósitos carbonosos (coque).

Estos últimos participan en la desactivación progresiva del catalizador debido al bloqueo que imponen a la difusión de reactivos y productos formados así como al recubrimiento de los centros activos. El camino de la reacción MDA se esquematiza en la siguiente Figura 1-10:

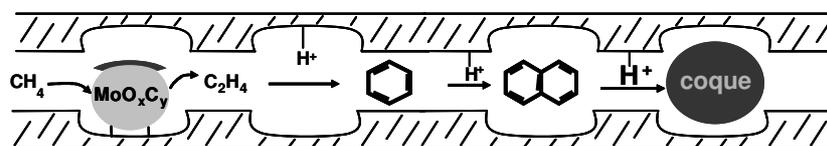


Figura 1-10. Esquema del camino de reacción en MDA (se ha obviado la formación de H_2 en cada etapa). En negrita se representa el “exceso” de centros ácidos Brønsted.

1.3.8. Naturaleza y papel de los depósitos de coque.

La formación de depósitos de coque está favorecida termodinámicamente en las condiciones de reacción de MDA por lo que es el mayor obstáculo al que se enfrenta este proceso, ya que provoca la rápida desactivación de los catalizadores. Mediante el uso de la técnica de XPS se han identificado tres tipos diferentes de estos depósitos [191] atendiendo al valor de energía de enlace (BE, acrónimo inglés para *Binding Energy*) para los electrones del orbital 1s del átomo de carbono, C1s:

- BE=284,6 eV: carbono de tipo grafitico presente principalmente en los canales de la zeolita.
- BE=283,2 eV: carbono pobre en hidrógeno o pregrafítico presente principalmente en la superficie externa de la zeolita.
- BE=282,7 eV: carbono de tipo carburo presente en la fase de molibdeno formada durante el período de inducción.

Los dos primeros tipos de carbono se consideran responsables de la progresiva pérdida de actividad catalítica, ya que terminan por recubrir la superficie del catalizador bloqueando al mismo tiempo los canales y poros de la zeolita [192].

Por otra parte, el carbono depositado como fase carburo se considera beneficioso para el proceso porque constituye parte del centro activo Mo_2C [193], recientemente descrito de forma más general como MoC_x/MoO_xC_y [194].

Una manera reconocida para cuantificar la cantidad de cada tipo de coque formado es mediante tratamientos de oxidación termoprogramada con O_2 o CO_2 (TPO, acrónimo inglés para *Temperature Programmed Oxidation*) donde se mide la evolución de CO , CO_2 y H_2O con la temperatura [181,195,196]. Aunque con un uso menos extendido, también pueden emplearse tratamientos de reducción termoprogramada con H_2 (TPR, acrónimo inglés para

Temperature Programmed Reduction) donde se evalúa la evolución de CH_4 como producto de la gasificación de coque [181].

Con la intención de reducir la cantidad de coque depositado y mejorar el rendimiento catalítico y la estabilidad de los materiales, en la literatura sobre MDA se propusieron dos grandes líneas de estudio:

1. Adición de agentes oxidantes o reductores junto a la corriente de CH_4 , generalmente en concentraciones inferiores al 10% vol. (ya que valores superiores afectarían al proceso catalítico oxidando al CH_4 y a los productos de reacción o impidiendo la correcta reducción/carburización de las especies precursoras MoO_x). Algunos ejemplos serían: 0,5% O_2 [197], 5-10% CO [197], 3-5% CO_2 [198,199], 2% H_2O [200], 3-6% H_2 [201] y 1,5% DME [202].

2. Tratamientos post-síntesis de las zeolitas para modular la cantidad, distribución y fuerza de los centros ácidos Brønsted accesibles. En este sentido, se ha descrito que se requieren aprox. 0,6 centros Brønsted por celda unidad para una actividad óptima de un catalizador basado en ZSM-5 [203]. Algunos ejemplos de tratamientos serían: desaluminización con vapor de agua a alta temperatura [204,205], lavado con disoluciones ácidas (de ácido inorgánico [139] u orgánico [206]) y silanización de la superficie externa [207].

1.3.9. Limitaciones del proceso de MDA.

A continuación se refieren brevemente aquellos aspectos del proceso de aromatización de metano en ausencia de oxidante en los cuales, al inicio de la presente Tesis, existían lagunas que requerían un mayor estudio para la comprensión del proceso catalítico de MDA.

1. Mejorar la actividad y estabilidad de los catalizadores. Es necesario un esfuerzo en la búsqueda de nuevos materiales zeolíticos y de metales activos cuya combinación se traduzca en catalizadores más estables y, por tanto, con mejor actividad hacia los productos aromáticos de interés. La aplicación de tratamientos originales capaces de ajustar la acidez y la distribución de los centros Brønsted puede ser un método efectivo para conseguir esta mejora, así como desarrollar nuevos procedimientos que permitan controlar la localización y proporción de las especies metálicas sobre el soporte.

2. Los estudios previos referidos al tipo de zeolita evidencian la influencia de las características estructurales de estos materiales en la formación de los productos de reacción. No obstante, se requiere una visión más afinada y concreta del papel de los canales y cavidades de la zeolita en la distribución de los mismos. Esto serviría como guía para la preparación de nuevos catalizadores y para un mejor conocimiento del proceso en sí.

3. El desarrollo de técnicas de caracterización *in situ* (capaces de tolerar la alta temperatura del proceso de MDA) debería permitir,

en un futuro, identificar inequívocamente las especies que constituyen los centros activos de la reacción, así como elucidar algunas de las premisas referentes a los mecanismos de reacción propuestos hasta la fecha. Sirvan de ejemplo la técnica TPSR (acrónimo inglés para *Temperature Programmed Surface Reaction*) que ha ofrecido información relevante al proceso de MDA [208] y los avances producidos recientemente en resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C que ya presenta capacidad para llevar a cabo medidas *in situ* a temperaturas de hasta 450 °C [209,210,211,212].

4. Mejoras intrínsecas en el sistema de reacción como la aplicación de reactores catalíticos de membrana (CMR, acrónimo inglés para *Catalytic Membrane Reactor*) que permitan retirar parte del H_2 producido (y desplazar el equilibrio termodinámico) [213,214,215] o que permitan la entrada controlada de agentes oxidantes (y reducir la formación de coque) [216] favorecerían, en el primer caso, sobrepasar el límite de conversión termodinámico y, en el segundo, aumentar la estabilidad de los catalizadores. Por otra parte, el uso de sistemas integrados de reacción con capacidad para combinar la actividad de varios reactores [217] o para reciclar la corriente de salida del reactor de MDA [218] requeriría avances en las técnicas de separación y de purificación del efluente para reducir costes y mejorar su efectividad.

1.4. Referencias.

- [1] J. Turner, G. Sverdrup, M. K. Mann, P. C. Maness, B. Kroposki, M. Ghirardi, R. J. Evans, D. Blake, *Intern. J. Energy Res.* 32(5) (2008) 379.
- [2] R. M. Navarro, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3952.
- [3] C. Koroneos, A. Dompros, G. Roumbas, *Chem. Eng. Process.* 47(8) (2008) 1267.
- [4] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044.
- [5] BP Statistical Review of World Energy 2014.
- [6] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements* Ed. Pergamon Press Ltd. (1994).
- [7] G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen, Y. K. Mo, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 1251.
- [8] D. E. Webster, *Adv. Organometall. Chem.* 15 (1977) 147.
- [9] J. H. Lunsford, *Catal. Today* 63 (2000) 165.
- [10] J. Z. Lercher, J. H. Bitter, A. G. Steghuis, J. G. Ommen, K. Seshan, in: F. J. J. G. Janssen, R. A. van Santen (Eds.), *Environmental Catalysis*, Imperial collage Press, London, 1999, p. 103.
- [11] P. Henry, E. Freund, *Pétrole et Techniques* 371 (1992) 19, 13e Congrès Mondial du Pétrole.
- [12] N. J. MacNaughton, A. Pinto, P. L. Rogerson, *Ener. Prog.* 4 (1984) 232.
- [13] M. M. V. M. Souza, M. Schmal, *Appl. Catal. A Gen.* 281 (2005) 19.
- [14] D. Dissnayaki, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 3644.
- [15] J. C. Escritori, S. C. Dantas, R. R. Soares, C. E. Hori, *Catal. Comm.* 10 (2009) 1090.
- [16] S. Liu, G. Xiong, H. Dong, W. Yang, *Appl. Catal. A Gen.* 202 (2000) 141.
- [17] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, S. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi, *Appl. Catal. A Gen.* 241 (2003) 261.
- [18] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de enfermedades, División de toxicología y medicina ambiental 1600 Clifton Road 1600 NE, Mailstop F-32 Atlanta, GA 30333 www.atsdr.cdc.gov.
- [19] T. H. Fleisch, A. Basu, M. J. Gradassi, J. G. Masin, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 107 (1997) 117.
- [20] I. Kim, S. Goto, *Society of Automotive Engineers* SP-1549 (2000) 133.
- [21] Y. Ohno, N. Inoue, T. Ogawa, M. Ono, T. Shikada, H. Hayashi, *NKK Technical review* 85 (2001) 23.
- [22] Y. Ohno, H. Yagi, N. Inoue, K. Okuyama, S. Aoki, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 167 (2007) 403.
- [23] K. Omata, Y. Watanabe, T. Umegaki, G. Ishiguro, M. Yamada, *Fuel* 81 (2002) 1605.
- [24] J. W. Bae, S. H. Kang, Y. J. Lee, K. W. Jun, *Appl. Catal. B Env.* 90 (2009) 426.
- [25] M. Asif, T. Muneer, *Renew. Sust. Energy Rev.* 11 (2007) 1388.
- [26] M. M. Bhasin, G. L. O'Connor, *Belgian Patent* 824822 (1975).
- [27] T. Nakajo, K. I. Sano, S. Matsuhira, H. Arakawa, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1987) 647.
- [28] W. M. H. Sachtler, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4752.
- [29] S. C. Chuang, J. G. Goodwin, I. Wender, *J. Catal.* 95 (1985) 435.
- [30] H. Orita, S. Naito, K. Tamaru, *Chem. Lett.* (1983) 1161.

-
- [31] S. Kesraoui, R. Oukaci, D. G. Blackmond, *J. Catal.* 105 (1987) 432.
- [32] G. Prieto, P. Concepción, A. Martínez, *J. Catal.* 280 (2011) 274.
- [33] J. R. Katzer, A. W. Sleight, P. Gajardo, J. B. Michel, E. F. Gleason, S. McMillan, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 72 (1981) 121.
- [34] H. M. Ma, Z. Y. Yuan, Y. Wang, X. Bao, *Surf. Interface Anal.* 32 (2001) 224.
- [35] W. Chen, X. L. Pan, M. G. Willinger, D. S. Su, X. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3136.
- [36] W. Chen, X. L. Pan, X. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 7421.
- [37] C. Wang, Q. X. Wang, X. D. Sun, L. Y. Xu, *Catal. Lett.* 105 (2005) 93.
- [38] G. B. Raupp, W. N. Delgass, *J. Catal.* 58 (1979) 348.
- [39] H. Jung, W. J. Thomson, *J. Catal.* 134 (1992) 654.
- [40] W. Chen, Z. L. Fan, X. L. Pan, X. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9414.
- [41] X. L. Pan, Z. L. Fan, W. Chen, Y. J. Ding, H. Y. Luo, X. Bao, *Nat. Mater.* 6 (2007) 507.
- [42] A. N. Khlobystov, D. A. Britz, G. A. D. Briggs, *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 901.
- [43] C. D. Chang, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley/VCH, New York/Weinheim, 1997, p. 1894.
- [44] Y. Chang, T. F. Degnan, *Chem. Eng. Process.* 32 (Feb. 1998).
- [45] R. P. Nielsen, *Encyclopedia of Chemical Technology* vol. 5 p. 401, 4th Ed.
- [46] BOE num. 307 24 diciembre 2003 p. 45961 Real decreto 1700/2003 15/12/2003.
- [47] C. D. Chang, A. J. Silvestri, *J. Catal.* 47 (1977) 249.
- [48] P. G. Rodewald, *U. S. Patent* 41.000.219 (1978).
- [49] T. Fleckenstein, H. Litterer, F. Fetting, *Chem. Eng. Technol.* 52 (1980) 816.
- [50] G. Chen, J. Liang, *China-Japan-US Symposium on Heterogeneous Catalysts and Related Energy Problems*, Paper A01C, Chin. Acad. Sci. Dalian, PR China (1982).
- [51] C. D. Chang, C. T. W. Chu, R. F. Socha, *J. Catal.* 86 (1984) 289.
- [52] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Canaan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6092.
- [53] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Canaan, E. M. Flanigen, *U.S. Patent* 4.440.871 (1984).
- [54] S. W. Kaiser, *U.S. Patent* 4.499.327 (1985).
- [55] P. T. Barger in: M. Guisnet, J. P. Gilson (Eds), *Zeolites for Cleaner Technologies*, Imperial College Press, London (2002) p.239.
- [56] S. Wilson, P. Barger, *Mic. Mes. Mat.* 29 (1-2) (1999) 117.
- [57] S. M. Yang, S. I. Wang, C. S. Huang, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 61 (1991) 429.
- [58] R. J. Pellet, P. K. Coughlin, E. S. Shamshoum, J. A. Rabo, *ACS Symp. Ser.* 368 (1988) 512.
- [59] B. V. Vora, T. L. Marker, P. T. Barrer, H. R. Pilsen, S. Kvisle, T. Fuglerud, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997) 87.
- [60] B. V. Vora, A. Bozzano, T. D. Foley, J. M. Andersen, *Presented at ERTC Petrochem. Conf. Dusseldorf*, Germany, October 9-11 (2006).
- [61] www.uop.com.

-
- [62] F. Fischer, H. Tropsch, *WO Patent* 484337 (1925).
- [63] F. Fischer, H. Tropsch, *Patente alemana* 411216 (1922).
- [64] F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst Chem.* 4 (1923) 276.
- [65] H. Schulz, *Appl. Catal. A Gen.* 186 (1999) 3.
- [66] D. J. Duvenhage, T. Shingles, *Catal. Today* 71 (2002) 301.
- [67] M. Taniowski, *Polish J. Appl. Chem.* XLVII (1-2) (2004) 1.
- [68] J. H. Gregor, *Catal. Lett.* 7 (1990) 317.
- [69] M. A. Vannice, *J. Catal.* 50 (1977) 228.
- [70] M. E. Dry, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2001) 77.
- [71] B. Jager, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 25.
- [72] M. J. Corke, *J. Oil and Gas* 96(38) (1998) 71.
- [73] J. L. Casci, C. M. Lok, M. D. Shannon, *Catal. Today* 145 (2009) 38.
- [74] C. Perego, R. Bortolo, R. Zennaro, *Catal. Today* 142 (2009) 9.
- [75] S. I. Galanov, L. N. Karina, A. I. Galanov, V. N. Belovsova, A. A. Davydov, *Catal. Today* 24 (3) (1995) 293.
- [76] D. A. Goetsch, L. Schmidt, *Science* 271 (1996) 1560.
- [77] A. Martínez, H. H. López, C. López, V. Fornés, *Appl. Catal. A Gen.* 249 (2003) 345.
- [78] M. T. Madigan, J. M. Martinko, *Brock Biology of Microorganisms*, 11th Ed. (2005) Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- [79] D. A. Whittington, S. J. Lippard, *Handbook of Metalloproteins* 2 p. 712 Eds. A. Messerschmidt, Publ. John Wiley and Sons (2001).
- [80] K. Otsuka, I. Yamanaka, Y. Wang, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 15.
- [81] T. Sugimo, A. Kido, N. Kido, N. Azuma, A. Ueno, Y. Udagawa, *J. Catal.* 190 (2000) 119.
- [82] J. A. Barbero, M. C. Álvarez, M. A. Banares, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Chem. Commun.* (2002) 1184.
- [83] S. M. S. Williams, F. B. Noronha, *Recent Res. Develop. Catal.* 2 (2003) 205.
- [84] H. Berndt, A. Martin, A. Brückner, E. Schreier, D. Müller, K. Kosslick, G. U. Wolf, B. Lücke, *J. Catal.* 191 (2000) 384.
- [85] G. E. Keller, M. M. Bhasin, *J. Catal.* 73(1) (1982) 9.
- [86] J. M. Fox III, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 169.
- [87] H. Mimoun, A. Robine, S. Bonnaudet, C. J. Cameron, *Appl. Catal.* 58 (1990) 269.
- [88] X. Fang, S. Li, J. Lin, J. Gu, D. Yang, *J. Mol. Catal. (China)* 6 (1992) 427.
- [89] S. Pak, P. Qiu, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 179 (1998) 222.
- [90] D. Schweer, L. Mleczko, M. Baerns, *Catal. Today* 21 (1994) 357.
- [91] S. Pak, J. H. Lunsford, *Appl. Catal. A* 168 (1998) 131.
- [92] F. T. Akin, Y. S. Lin, *Catal. Lett.* 78 (2002) 239.
- [93] Y. Tan, Z. Pang, Z. Gu, S. Liu, *Membr. Sci.* 302 (1-2) (1997) 109.
- [94] Y. Jiang, I. V. Yentekakis, C. G. Vayenas, *Science* 264 (1994) 1563.
- [95] E. Cordi, S. Pak, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *Appl. Catal. A* 155 (1997) L1.
- [96] P. Qiu, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *Catal. Lett.* 48 (1997) 11.
- [97] W. S. Wierland, R. J. Davis, J. M. Garcés, *J. Catal.* 173 (1998) 490.
- [98] M. O. Adebajo, M. A. Long, R. L. Frost, *Catal. Commun.* 5 (2004) 125.
- [99] H. Kim, H. M. Suh, H. Paik, *Appl. Catal. A Gen.* 87 (1992) 115.
- [100] A. Z. Khan, E. Ruckenstein, *J. Catal.* 143 (1993) 1.

-
- [101] T. Suzuki, K. Wada, Y. Watanabe, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1719.
- [102] P. Kovacheva, K. Arishtirova, S. Vassilev, *Appl. Catal. A Gen.* 210 (2001) 391.
- [103] P. Kovacheva, K. Arishtirova, S. Vassilev, *Appl. Catal. A Gen.* 213 (2001) 197.
- [104] P. Kovacheva, K. Arishtirova, N. Davidova, *Appl. Catal. A Gen.* 178 (1999) 111.
- [105] A. E. Palomares, G. Eder-Mirth, M. Rep, J. A. Lercher, *J. Catal.* 180 (1998) 56.
- [106] H. M. Suh, H. Kim, H. Paik, *Appl. Catal. A Gen.* 96 (1993) L7-11.
- [107] A. E. Palomares, G. E. Mirth, J. A. Lercher, *J. Catal.* 168 (1997) 442.
- [108] J. A. Labinger, *J. Mol. Catal. A Chem.* 220 (2004) 27.
- [109] S. G. Podkolzin, E. E. Stangeland, M. E. Jones, E. Peringer, J. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 2569.
- [110] S. Svelle, S. Avarinthan, M. Bjorgen, K. P. Lillerud, S. Kolboe, I. M. Dahl, U. Olsbye, *J. Catal.* 241 (2006) 243.
- [111] M. Weissman, S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.* 16 (1984) 307.
- [112] G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7097.
- [113] C. L. Gordon, L. L. Lobban, R. G. Mallinson, *Catal. Today* 84 (2003) 51 .
- [114] T. Hammer, T. Kappes, M. Baldauf, *Catal Today* 89 (2004) 5.
- [115] M. Heitze, B. Pietruszka, *Catal Today* 89 (2004) 21.
- [116] H. K. Song, J. W. Choi, S. H. Yue, H. Lee, B. K. Na, *Catal Today* 89 (2004) 27.
- [117] S. Kado, Y. Sekine, T. Nozaki, K. Okazaki, *Catal Today* 89 (2004) 47.
- [118] K. Wada, H. Yamada, Y. Watanabe, T. Mitsudo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 1771.
- [119] H. H. López, A. Martínez, *Catal. Lett.* 83 (1-2) (2002) 37.
- [120] C. E. Taylor, *Catal Today* 84 (2003) 9.
- [121] T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, Z. R. Ismagilov, A. L. Chuvilin, V. A. Uschakov, *Appl. Catal. A Gen.* 247 (2003) 51.
- [122] W. Qian, T. Liu, F. Wei, Z. Wang, Y. Li, *Appl. Catal. A Gen.* 258 (2004) 121.
- [123] F. J. Spiess, S. L. Suib, K. Irie, Y. Hayashi, H. Matsumoto, *Catal. Today* 89 (2004) 35.
- [124] D. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *J. Catal.* 169 (1997) 347.
- [125] Y. Zhang, D. Wang, J. Fei, X. Zheng, *J. Nat. Gas. Chem.* 12 (2003) 145.
- [126] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catal. Lett.* 21 (1993) 35.
- [127] H. L. Mitchell, R. H. Wanyhorne, *US Patent* 4239658 (1980).
- [128] M. Belgued, P. Pareja, A. Amarillo, H. Amarillo, *Nature* 352 (1991) 789.
- [129] T. Koerts, M. P. G. Deepen, R. A. V. Santo, *J. Catal.* 138 (1992) 101 .
- [130] K. I. Tanaka, I. Yaeqashi, K. Aomnra, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 928 (1982).
- [131] O. V. Bragin, T. V. Vasina, A. V. Preobrazhenskii, K. M. Minachev, *IZV Ser. Khim.* 3 (1989) 750.
- [132] Y. Xu, S. Liu, L. Wang, M. Xie, *Catal. Lett.* 30 (1995) 135.
- [133] Y. Xu, Y. Shu, S. Liu, J. Huang, X. Guo, *Catal. Lett.* 35 (1995) 233.
- [134] S. T. Wong, Y. Xu, W. Liu, L. Wang, X. Guo, *Appl. Catal. A Gen.* 136 (1996) 7.

-
- [135] F. Solymosi, A. Erdöhelyi, A. Szöke, *Catal. Lett.* 32 (1995) 43.
[136] D. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *Topics Catal.* 3 (1996) 289.
[137] A. Sköze, F. Solymosi, *Appl. Catal. A Gen.* 142 (1996) 361.
[138] Z. T. Xiong, H. B. Zhang, G. D. Lin, J. L. Zeng, *Catal. Lett.* 74(3-4) (2001) 233.
[139] Y. Shu, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Appl. Catal. A Gen.* 252 (2003) 315
[140] B. M. Weckhuysen, D. Wang, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 175 (1998) 338
[141] J. Zeng, Z. Xiong, H. Zhang, G. Lin, K. Tsai, *Catal. Lett.* 53 (1998) 119.
[142] L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Catal. Lett.* 62 (1999) 29.
[143] L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.* 190 (2000) 276.
[144] Q. Dong, X. Zhao, J. Wang, M. Ichikawa, *J. Nat. Gas Chem.* 13 (2004) 36.
[145] S. Liu, Q. Dong, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Chem. Commun.* (1997) 1445.
[146] L. Wang, Y. Xu, M. Xie, S. Liu, L. Tao, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 94 (1995) 495.
[147] L. Wang, Y. Xu, S. Wong, W. Ciu, X. Guo, *Appl. Catal. A* 152 (1997) 173.
[148] L. Chen, L. Lin, Z. Xu, *Catal. Lett.* 39 (1996) 169.
[149] Y. Shu, Y. Xu, S. Wong, L. Wang, X. Guo, *J. Catal.* 170 (1997) 11.
[150] B. Delmon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 77 (1993) 1.
[151] S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.* 181 (1999) 175.
[152] C. Zhang, S. Li, Y. Yuan, W. Zhang, T. Wu, L. Lin, *Catal. Lett.* 56 (1998) 207.
[153] Y. Shu, R. Ohnishi, M. Ichikawa, D. Ma, L. Xu, X. Bao, *Catal. Lett.* 43 (2001) 137.
[154] Y. Shu, D. Ma, X. Bao, Y. Xu, *Catal. Lett.* 66 (2000) 161.
[155] C. H. Tung, L. Z. Wu, L. P. Zhang, *Pure Appl. Chem.* 72(12) (2000) 2289.
[156] R. R. Malherbe, R. Wendelbo, *Thermochimica Acta* 400 (2003) 165.
[157] Y. Shu, D. Ma, L. Xu, Y. Xu, X. Bao, *Catal. Lett.* 70 (2000) 67.
[158] M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K. Rubin, *Science* 264 (1994) 1910.
[159] M. E. Leonowicz, R. D. Partridge, S. L. Lawton, M. K. Rubin, P. Chu, *Mic. Mes. Mat.* 23 (1998) 109.
[160] W. Zhang, D. Ma, X. Han, X. Liu, X. Bao, X. Guo, X. Wang, *J. Catal.* 188 (1999) 392.
[161] Y. Xu, W. Liu, S. Wong, L. Wang, X. Guo, *Catal. Lett.* 40 (1996) 207.
[162] F. Solymosi, J. Cserenyi, A. Szöke, T. Bansagi, A. Dszko, *J. Catal.* 165 (1997) 150.
[163] P. Borges, R. R. Pinto, M. A. N. D. A. Lemos, F. Lemos, J. C. Védrine, E. G. Derouane, F. R. Ribeiro, *J. Mol. Catal. A Chem.* 229 (2005) 127.
[164] N. Katada, H. Igi, J. H. Kim, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5969.
[165] D. Ma, Y. Shu, X. Han, X. Liu, Y. Xu, X. Bao, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1786.
[166] W. Liu, Y. Xu, S. Wong, J. Qiu, N. Yang, *J. Mol. Catal. A* 120 (1997) 257.
[167] J. Z. Zhang, M. A. Long, R. F. Howe, *Catal. Today* 44 (1998) 293.

-
- [168] W. Ding, S. Li, G. D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 506.
- [169] R. W. Borry III, Y. H. Kim, A. Huffsmith, J. A. Reimer, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5787.
- [170] S. Braun, L. G. Appel, V. L. Camorim, M. Schmal, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6584.
- [171] J. Leyrer, M. I. Zaki, H. Knözinger, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4775.
- [172] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, NY-McGraw-Hill Inc. (1991).
- [173] L. Brewer, *Molybdenum: Physicochemical Properties of its compound and alloys*, Viena, Inst. Atomic Energy Agency (1980).
- [174] O. Knacke, O. Kubascheuski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Berlat Berlin (1991).
- [175] K. Honda, X. Chen, Z. G. Zhang, *Catal. Comm.* 5 (2004) 557.
- [176] G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken, A. G. Oblad, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 134.
- [177] V. T. T. Ha, L. V. Tiep, P. Mériaudeau, C. Naccache, *J. Mol. Catal. A Chem.* 181 (2002) 282.
- [178] P. Mériaudeau, L. V. Tiep, V. T. T. Ha, C. Naccache, G. Szabo, *J. Mol. Catal. A Chem.* 144 (1999) 469.
- [179] P. Meriaudeau, V. T. T. Ha, L. V. Tiep, *Catal. Lett.* 64 (2000) 49.
- [180] Y. Schuurman, C. Mirodatos, *Appl. Catal. A Gen.* 151 (1997) 305.
- [181] D. Ma, D. Wang, L. Su, Y. Shu, Y. Xu, X. Bao, *J. Catal.* 208 (2002) 260.
- [182] L. Su, Y. Xu, X. Bao, *J. Nat. Gas Chem.* 11 (2002) 18.
- [183] D. G. Barton, J. A. Biscardi, M. J. L. Gines, S. L. Soled, E. Iglesia, *Catal. Today* 38 (1997) 339.
- [184] X. Xu, F. Faglioni, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 7171.
- [185] D. Zhou, D. Ma, Y. Wang, X. Lin, X. Bao, *Chem. Phys. Lett.* 373 (2003) 46.
- [186] G. Fu, X. Xu, H. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3989.
- [187] T. Zhou, A. Liu, Y. Mo, H. Zhang, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 4505.
- [188] M. Sijaj, H. O. Asan, C. Maltais, P. H. McBreen, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1725.
- [189] Y. H. Kim, R. W. Borry, E. Iglesia, *Mic. Mes. Mat.* 35-36 (2000) 495.
- [190] L. Chen, L. Lin, Z. Xu, X. Li, T. Zhang, *J. Catal.* 157 (1995) 190.
- [191] B. M. Weckhuysen, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *Catal. Lett.* 52 (1998) 31.
- [192] X. Dong, Y. Song, W. Lin, *Catal. Commun.* 8 (2007) 539.
- [193] F. Solymosi, A. Szoke, J. Cserenyi, *Appl. Catal. A* 142 (1996) 361.
- [194] H. Liu, X. Bao, Y. Xu, *J. Catal.* 239 (2006) 441.
- [195] H. Liu, L. Su, H. Wang, W. Shen, X. Bao, Y. Xu, *Appl. Catal. A* 236 (2002) 263.
- [196] H. Liu, T. Li, B. Tian, Y. Xu, *Appl. Catal. A* 213 (2001) 103.
- [197] T. Osawa, I. Nakano, O. Takayasu, *Catal. Lett.* 86 (2003) 57.
- [198] Y. Shu, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.* 206 (2002) 134.
- [199] H. S. Lacheen, E. Iglesia, *J. Catal.* 230 (2005) 173.
- [200] S. Liu, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.* 220 (2003) 57.
- [201] H. Ma, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Catal. Lett.* 89 (2003) 143.
- [202] H. Chen, Y. Li, W. Shen, Y. Xu, X. Bao, *J. Nat. Gas Chem.* 13 (2004) 160.

-
- [203] H. Liu, Y. Li, W. Shen, X. Bao, Y. Xu, *Catal. Today* 93-95 (2004) 65.
- [204] Y. Lu, D. Ma, Z. Xu, Z. Tian, X. Bao, L. Lin, *Chem. Commun.* (2001) 2048.
- [205] D. Ma, Y. Lu, L. Su, Z. Xu, A. Tian, Y. Xu, X. Bao, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 8524.
- [206] A. Martínez, E. Peris, G. Sastre, *Catal. Today* 107-108 (2005) 676.
- [207] W. Ding, G. D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Catal.* 206 (2002) 14.
- [208] D. Ma, Y. Shu, M. Cheng, Y. Xu, X. Bao, *J. Catal.* 194 (2000) 105.
- [209] I. I. Ivanova, Yuriy G. Kolyagin, Vitaly V. Ordonsky, Ekaterina V. Asachenko, Elena M. Pasynkova and Yuri A. Pirogov, *J. Mol. Catal. A Chem.* 305 (1-2) (2009) 47.
- [210] I. I. Ivanova, *Solid State Nucl. Mag. Resonance* 35 (2) (2009) 104.
- [211] J. Huang, Y. Jiang, V.R. R. Marthala, A. Bressel, J. Frey, M. Hunger, *J. Catal.* 263 (2) (2009) 277.
- [212] S. S. Arzumanov, *Solid State Nucl. Mag. Resonance* 35 (2) (2009) 113.
- [213] A. K. Kinaga, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Catal. Lett.* 88 (2003) 199.
- [214] S. M. Hashim, A. R. Mohamed, S. Bathia, *Rev. Chem. Eng.* 27 (2011) 157.
- [215] F. Galluci, E. Fernandez, P. Corengia, *Chem. Eng. Sci.* 92 (2013) 40.
- [216] Z. W. Cao, H. Q. Jiang, H. X. Luo, S. Baumann, W. A. Meulenber, J. Assmann, L. Mleczko, Y. Liu, J. Caro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 13794.
- [217] S. D. Yao, L. J. Gu, C. Y. Sun, J. Li, W. J. Shen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 713.
- [218] K. Skutil, M. Taniewski, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 877.

OBJETIVOS

Los objetivos y directrices principales considerados para el diseño del trabajo de Tesis doctoral presentado fueron:

1. Teniendo en cuenta el estado del arte al inicio del período de investigación de la presente Tesis doctoral, una de las principales prioridades consideradas en el enfoque de la misma será la mejora de la actividad y de la estabilidad de los catalizadores bifuncionales Mo/zeolita, principalmente del sistema Mo/H-ZSM-5.

2. La aproximación al objetivo 1 se planifica desde dos puntos de vista, considerándose relevante el desarrollo de procedimientos orientados a controlar la localización y proporción de especies activas de Mo así como de centros ácidos Brønsted sobre la zeolita para la conversión de metano:

2.1. La modulación de la acidez de tipo Brønsted de la zeolita mediante distintos tratamientos y la evaluación de la eficacia de estos métodos. Lo que a su vez se abordará desde dos estrategias diferentes:

2.1.1. El efecto provocado por diferentes métodos de desaluminización sobre los centros ácidos Brønsted.

2.1.2. El efecto provocado por la introducción de determinados cationes de intercambio sobre la densidad y fortaleza de los centros H^+ zeolíticos.

2.2. La importancia de las características estructurales de la zeolita H-ZSM-5. Se evaluará el papel de los canales y cavidades de la misma en la conversión de reactante, estabilidad del catalizador y formación de los productos de reacción. En este sentido, se analizará el impacto de la generación controlada de mesoporosidad en el interior de una zeolita ZSM-5 modificada frente a la estructura de referencia.

3. El papel de otras estructuras zeolíticas en la reacción de MDA: la familia MWW y, en concreto, la estructura original ITQ-2.

4. Las modificaciones y tratamientos sobre las zeolitas consideradas en esta Tesis se enfocarán hacia la maximización de la formación de productos aromáticos, principalmente benceno, en el proceso de MDA.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos empleados.

En las Tablas 3-1 a 3-3 se presenta el listado de reactivos empleados en la síntesis y preparación de los catalizadores estudiados en la presente Tesis.

Tabla 3-1. Reactivos sólidos empleados.

Reactivo	Fórmula	CAS	Proveedor
Acetato de amonio p.a. 98%	$\text{NH}_4\text{O}_2\text{CCH}_3$	631-61-8	Fluka
Acetato de calcio anh. puro	$\text{Ca}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$	62-54-4	Probus
Acetato de cesio 99,9%	CsO_2CCH_3	3396-11-0	Aldrich
Acetato de magnesio tetrahidrato p.a. ACS	$\text{Mg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16674-78-5	Panreac
Acetato de sodio trihidrato ACS 99+%	$\text{NaO}_2\text{CCH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6131-90-4	Aldrich
Ácido acético ACS reactivo	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	64-19-7	Acros Organics
Ácido cítrico p.a. $\geq 99,5\%$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	77-92-9	Fluka

Tabla 3-1 (cont.). Reactivos sólidos empleados.

Reactivo	Fórmula	CAS	Proveedor
Ácido oxálico 98%	HO ₂ CCO ₂ H	144-62-7	Aldrich
Carburo de silicio p.a.	SiC	409-21-2	Carlo-Erba
Cloruro de amonio p.a.	NH ₄ Cl	12125-02-9	Scharlau
Cloruro de calcio 95%	CaCl ₂	10043-52-4	Panreac
Cloruro de sodio p.a. >99,5%	NaCl	7647-14-5	Fluka
Etilendiamin- tetraacetato sódico dihidrato p.a.	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ Na ₂ .2 H ₂ O	6381-92-6	Panreac
Heptamolibdatoamónico tetrahidrato p.a.	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	12054-85-2	Merck
Hexafluorosilicato amónico 99,999%	(NH ₄) ₂ SiF ₆	16919-19-0	Aldrich
Óxido bis(2,4- pentanodionato) de molibdeno (VI)	C ₁₀ H ₁₄ MoO ₆	17524-05-9	Alfa Aesar
Naftaleno >99%	C ₁₀ H ₈	91-20-3	Merck
Nitrato de plata p.a. ≥99%	AgNO ₃	7761-88-8	Fluka
Óxido de molibdeno(VI) p.a.	MoO ₃	1313-27-5	Merck
Óxido de silicio	SiO ₂ alfa-cuarzo	14808-60-7	BASF

Tabla 3-2. Reactivos líquidos empleados.

Reactivo	Fórmula	CAS	Proveedor
Acetona p.a.	CH_3COCH_3	67-64-1	Scharlau
Ácido nítrico 65% en agua	HNO_3	7697-37-2	Panreac
Ácido fosfórico 85% en agua	H_3PO_4	13598-36-2	Riedel-de Haën
Amoníaco 25% en agua	NH_3	215-64-7	Panreac
Agua destilada	H_2O	-	Resina Interc.
Agua milliQ	H_2O	-	Ósmosis
Benceno p.a.	C_6H_6	71-43-2	Merck
Etanol p.a.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	64-17-5	Scharlau
1,1,1,3,3,3-Hemetildisilazano puro	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$	999-97-3	Aldrich
m-xileno puris.	$1,3\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$	108-38-3	Merck
Sulfuro de carbono p.a.	CS_2	75-15-0	Merck
Tolueno 99,5+%	C_7H_8	108-88-3	Aldrich

Tabla 3-3. Reactivos gaseosos empleados.

Reactivo	Fórmula	CAS	Proveedor
Argón 99,999%	Ar	7440-37-1	Abelló-Linde
Helio 99,999%	He	7440-59-7	Abelló-Linde
Hidrógeno 99,999%	H ₂	1333-74-0	Abelló-Linde
Nitrógeno 99,999%	N ₂	7727-37-9	Abelló-Linde
Metano mezcla con nitrógeno	N ₂ /CH ₄ 10,04/89,96 % (vol/vol)	-	Abelló-Linde

3.2. Preparación de materiales.

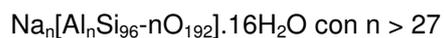
3.2.1. Soportes amorfos.

Solamente se empleó un soporte amorfo para la preparación de un catalizador: SiO₂ (BASF). Esta sílice posee un área BET de 380 m²/g y un volumen de poro de 0,80 cm³/g con una distribución de diámetro de poro que abarca desde el mesoporo hasta el macroporo.

3.2.2. Materiales microporosos.

3.2.2.1. Zeolita ZSM-5.

La zeolita ZSM-5 es una zeolita de poro medio perteneciente a la familia de materiales tipo MFI sin análogo natural, cuya celda unidad tiene la siguiente composición química:



Esta zeolita puede obtenerse en un amplio rango de condiciones y con diferentes agentes directores de estructura. Aquí se expone el procedimiento con bromuro de tetrapilamonio. Brevemente, se sintetiza por el método hidrotermal en autoclave a 175 °C durante un tiempo 20-48 h, partiendo de una composición teórica del gel de síntesis siguiente [1]:



donde el valor de x se varía para conseguir la relación Si/Al deseada en el sólido final.

Esta zeolita cristaliza en fase ortorrómbica y se caracteriza porque posee dos sistemas de canales interconectados delimitados por anillos de 10 miembros: uno formado por canales con topología recta casi circular y paralela al eje cristalográfico b , y otro por canales con topología sinusoidal a lo largo del eje a . Las dimensiones de estos sistemas de canales son $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ para el canal recto en la dirección $[100]$ y $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ para el canal sinusoidal en la dirección $[010]$ [2]. Debido a su configuración se puede considerar que se trata de un sistema tridireccional de canales [3]. En la Figura 3-1 se muestra la estructura de esta zeolita. Las cavidades que genera la intersección de ambos sistemas de canales, tienen aproximadamente 9 \AA de diámetro.

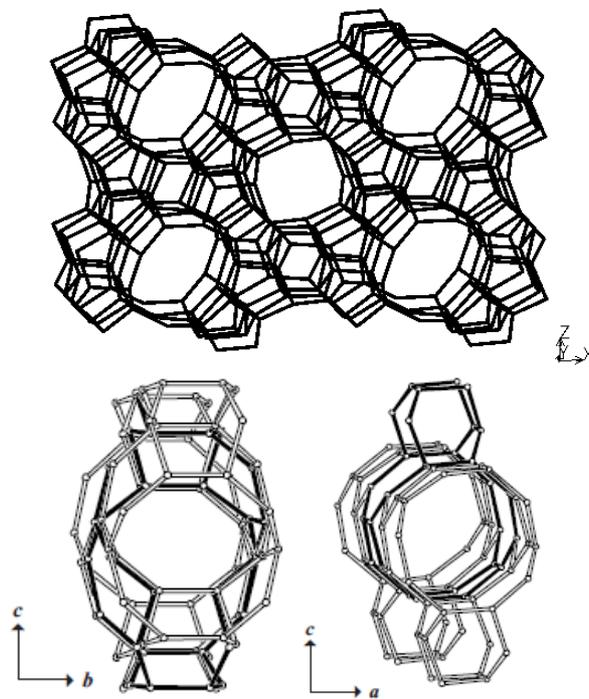


Figura 3-1. Topología de la zeolita ZSM-5. Ejemplo estructural de la red cristalina (arriba). Vista del canal sinusoidal desde el eje a (abajo izquierda) y vista del canal recto desde el eje b (abajo derecha). Adaptado de [4].

3.2.2.1.1. ZSM-5 comercial.

El fabricante Zeolyst International comercializa la familia de zeolitas ZSM-5 con diferente relación atómica Si/Al a la que se recurrió para la preparación de algunos de los catalizadores estudiados en esta Tesis. En la Tabla 3-4 se resumen las características de composición química y tamaño medio de cristal de las zeolitas ZSM-5 utilizadas según el propio fabricante:

Tabla 3-4. Características de las zeolitas comerciales ZSM-5 empleadas en esta Tesis (Zeolyst Int.).

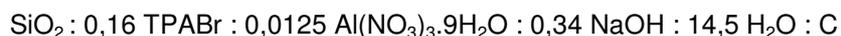
Nombre comercial	Clave Tesis	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (molar)	%Na ₂ O (peso)	Tamaño cristal (μm)
CBV3020	Z5(15)	30	0,02	0,1
CBV5020	Z5(25)	50	0,02	0,1
CBV8020	Z5(40)	80	0,02	0,5-1,0

Los materiales CBV3020 y CBV8020 se comercializan en forma protónica, pero el material CBV5020 se comercializa en forma amónica (donde los cationes inorgánicos necesarios para su síntesis han sido intercambiados por amonios). Para preparar los catalizadores siempre se partió de la forma protónica de la zeolita. A este efecto, la muestra CBV5020 se sometió a un tratamiento previo de calcinación en mufla a 500 °C durante 6 h.

3.2.2.1.2. ZSM-5 mesoporosa sintetizada en presencia de partículas de carbón.

Este material fue sintetizado en el *Institute of Catalysis and Surface Chemistry* de Cracovia (Polonia) por el grupo de trabajo del profesor Miroslaw Derewinski [5].

Brevemente, la zeolita fue sintetizada por el método hidrotermal a 175 °C durante 20 h, a partir de un gel con la siguiente composición molar:



donde, por orden, los reactivos fueron sílice Cab-O-Sil (Riedel-de-Haën), bromuro de tetrapropilamonio (Janssen Chimica), nitrato de aluminio nonahidrato (PoCh S.A.), hidróxido de sodio (PoCh S.A.) y la fuente de partículas monodispersas de carbón con tamaño promedio 12 nm (Black Pearls 2000, Cabot Corp.). Estas partículas actúan como un agente director de estructura secundario para la formación de mesoporos, alrededor de las cuales va cristalizando el material zeolítico.

Después del tratamiento hidrotermal, las muestras obtenidas fueron sometidas a un proceso de filtrado, lavado, secado y calcinación en flujo de aire a 600 °C durante 8 h. La eliminación durante la calcinación de las partículas de carbón ocluidas, resultó en la formación de espacios intracristalinos con tamaño en el rango de mesoporo.

3.2.2.2. Familia de Zeolitas tipo MWW.

3.2.2.2.1. El precursor MWW.

La familia de materiales tipo MWW está formada por un conjunto de zeolitas con diferentes estructuras (MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56 e ITQ-2) relacionadas con el precursor zeolítico laminar MWW(P) y cuyas diferencias se relacionan con las condiciones de síntesis correspondientes.

El precursor MWW(P) es un material formado por láminas individuales de 2,5 nm de espesor con un único canal sinusoidal constituido por anillos de 10 miembros, separadas unas de otras por cationes orgánicos (moléculas de hexametilamina, HMI) y moléculas de solvatación. Durante la etapa de calcinación, los grupos silanoles presentes en la superficie de cada lámina reaccionan con sus equivalentes en las láminas adyacentes, condensando y formando una estructura cristalina tridimensional que se corresponde con la zeolita denominada MCM-22 [6]. No obstante existen ciertos tratamientos previos a la calcinación mediante los cuales se puede modificar el grado de condensación entre láminas y, por tanto, el carácter tridimensional del sólido final (Figura 3-2).

Además, la modificación de alguna de las condiciones de síntesis (relación HMI/cationes alcalinos o la cantidad de agua en el gel) puede llevar a la obtención de materiales isoestructurales a la zeolita MCM-22 pero no procedentes del mismo tipo de precursor MWW(P): MCM-49 y MCM-56.

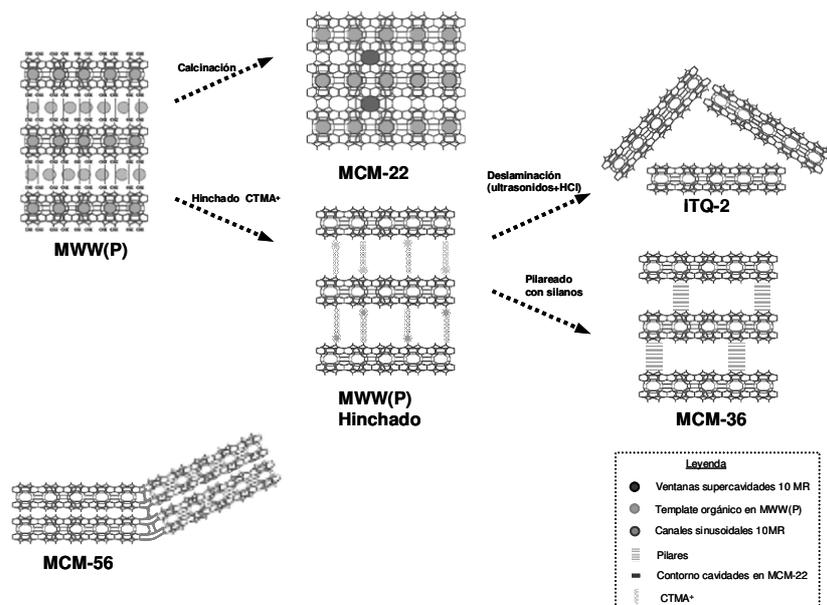


Figura 3-2. Familia de materiales MWW: (MWW(P), MCM-22, MCM-36, MCM-56, MCM-36 e ITQ-2.

3.2.2.2.2. MCM-22.

Si el precursor laminar MWW(P) es calcinado directamente sin someterlo a ningún tipo de tratamiento se obtiene la estructura típica de la zeolita MCM-22, la cual fue sintetizada por primera vez por Rubin y col. [7].

Esta zeolita posee un sistema de dos canales independientes: uno sinusoidal y definido por anillos de 10 miembros con dimensiones 4,1x5,1 Å [8,9] y el otro formado por grandes cavidades definidas por anillos de 12 miembros con un diámetro de 7,1 Å y una altura de 18,2 Å. El acceso a estas supercavidades sucede a través de unas ventanas laterales de 10 miembros con dimensiones 4,0x5,5 Å o a través de los dobles prismas delimitados por anillos de 6 miembros por los que se conectan los extremos longitudinales de dos supercavidades [10]. La superficie externa de este material se encuentra poblada por semicavidades o copas no condensadas con dimensiones 7,1x9,0 Å [8,11]. Nótese como es la condensación de dos copas localizadas en láminas adyacentes lo que permite la formación de las supercavidades descritas. En la Figura 3-3 se detallan las características expuestas para este material.

En la presente Tesis se utilizaron zeolitas MCM-22 con tres relaciones atómicas Si/Al diferentes (15, 25 y 50), que se nombrarán como M22(15), M22(25) y M22(50), respectivamente. Las correspondientes síntesis se llevaron a cabo en el Instituto de Tecnología Química siguiendo el procedimiento descrito por Corma y col. [12]. Se empleó sílice Aerosil 200 (Degussa) como fuente de silicio, aluminato sódico (Carlo Erba, 56% Al_2O_3 , 37% Na_2O) como fuente de aluminio, hidróxido de sodio (Prolabo, 98%) como fuente de grupos hidroxilo y cationes alcalinos y hexametilenoimina (HMI) como agente director de estructura. La composición final del gel fue:



donde x toma los valores de 0,033, 0,020 y 0,010 para obtener, respectivamente, las relaciones atómicas Si/Al=15, 25 y 50 deseadas.

La cristalización se llevó a cabo en autoclaves de acero inoxidable recubiertos con fundas de teflón, a 150 °C en agitación durante 7 días. El sólido obtenido se lavó con agua destilada y se secó a 100 °C durante 12 horas antes de calcinarlo en mufla a 580 °C durante 3 horas para eliminar el material orgánico ocluido en el interior de los poros. Posteriormente el material se sometió a tres ciclos de intercambio con una disolución 2,5 M de NH_4Cl (relación líquido/zeolita=10 cm^3/g) mediante reflujo a 80 °C durante 1 h. Tras el último intercambio, la zeolita se volvió a calcinar en mufla a 500 °C durante 3 h, empleando una rampa de calentamiento de 3 °C/min, para obtener la forma su protónica.

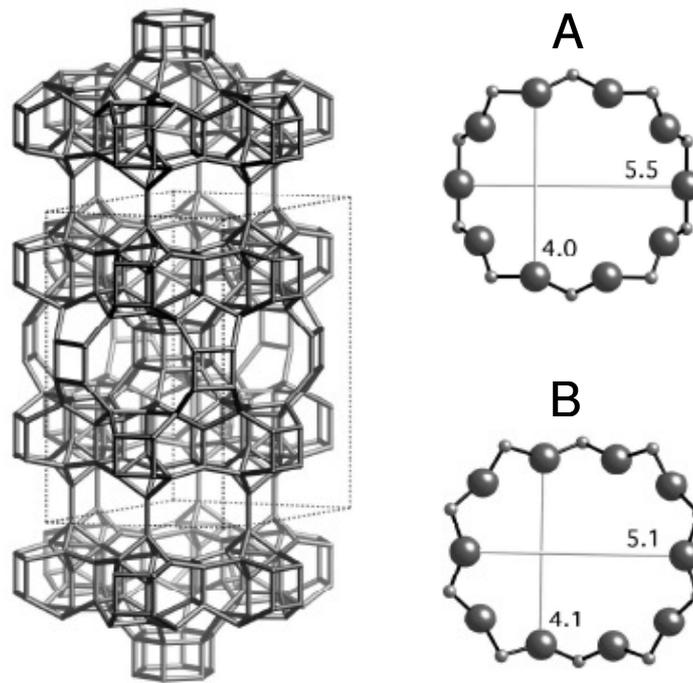


Figura 3-3. Características estructurales de la zeolita MCM-22. Detalle de la red cristalina (izquierda). Sección de la ventana que comunica dos supercavidades (derecha A). Sección del canal sinusoidal que discurre por el interior de cada lámina (derecha B). Adaptado de [4].

3.2.2.2.3. Zeolita deslaminada ITQ-2.

Características estructurales.

La zeolita ITQ-2 pertenece a la familia de materiales deslaminados sin análogo natural y fue sintetizada por primera vez en el Instituto de Tecnología Química [13]. Se trata de un sólido que, idealmente, presenta una estructura formada por láminas individuales desordenadas (“castillo de naipes”), aunque cada una de las láminas mantiene la cristalinidad propia del material de origen (ya presente en el precursor MWW(P)). Se debe resaltar que cuando se incorpora aluminio a la síntesis la deslaminización no es completa, siendo más notable este efecto cuanto mayor es la cantidad de aluminio. Este fenómeno se basa en que la densidad de carga de la superficie de la zeolita depende del contenido en aluminio del material [14]. Cuando el material incorpora poco aluminio, la densidad superficial de carga es baja y se favorece el intercalado con cationes de hinchado CTMA⁺,

obteniéndose un mayor grado de deslaminación. Lo contrario sucede cuando el contenido en aluminio aumenta.

En la Figura 3-4 se muestra un esquema de la estructura de esta zeolita.

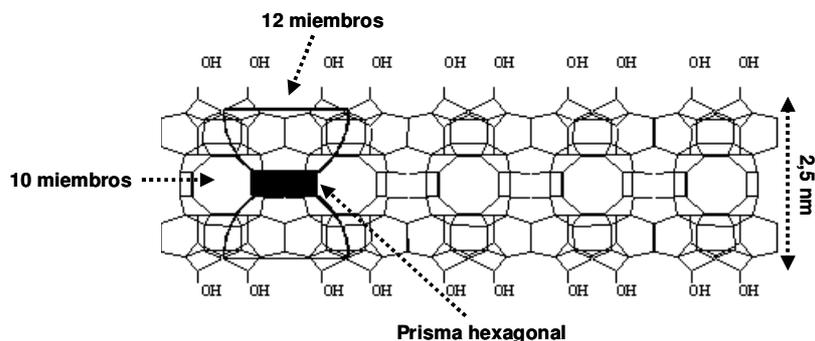


Figura 3-4. Estructura de una lámina de ITQ-2 con detalle de las semicavidades de 12 miembros en la superficie externa (copas) y del canal sinusoidal con anillos de 10 miembros.

El hecho de estar constituida por láminas separadas produce un aumento considerable del área superficial externa. La presencia de semicavidades orientadas hacia el exterior de cada lado de la lámina es uno de los rasgos más peculiares de esta estructura. Tanto las copas como el canal sinusoidal que recorre el interior de cada lámina están delimitadas por anillos de dimensiones equivalentes a las descritas para el material MCM-22 en el apartado anterior.

Síntesis del material ITQ-2.

La zeolita ITQ-2 se obtiene por deslaminación del precursor laminar de la zeolita MCM-22 (apartado 3.2.2.2.2).

El primer paso consiste en hinchar el precursor MWW(P), empleando una disolución acuosa de bromuro de cetiltrimetil amonio (CTMABr) al 29% en peso e hidróxido de tetrapopil amonio (TPAOH) al 40% en peso. La mezcla resultante se mantiene a 80 °C a reflujo durante 16 h. Este tratamiento permite que los cationes de CTMA⁺ se sitúen entre las láminas del precursor (cargadas negativamente) separándolas en mayor grado, ya que las moléculas de CTMA⁺ tienen mayor longitud que las moléculas directoras de estructura (HMI). Esta separación recibe el nombre de hinchamiento.

En segundo lugar el sólido resultante se somete a un tratamiento en baño de ultrasonidos (50 W, 40 kHz). Estos ultrasonidos tienen la suficiente energía para disgregar las láminas, débilmente unidas entre sí después de la etapa de hinchado.

Por último, la separación final de las láminas se realiza acidificando con HCl 6 M a pH 2 y centrifugando. El material secado a

100 °C en estufa es posteriormente calcinado en mufla a 540 °C durante 6 h.

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente se sintetizaron tres zeolitas deslaminadas ITQ-2 con diferente relación atómica Si/Al (15, 25 y 50) utilizando tres precursores laminares de MCM-22 con relaciones Si/Al correspondientes. La nomenclatura que se utilizará para referirse a estas zeolitas ITQ-2 será I2(15), I2(25) e I2(50), respectivamente.

3.2.3. Preparación de catalizadores.

A continuación se describen brevemente los métodos empleados para las distintas modificaciones post-síntesis a las que se sometieron algunas de las zeolitas empleadas en esta Tesis, así como los procedimientos de incorporación de molibdeno para la obtención de los catalizadores.

3.2.3.1. Tratamientos post-síntesis de las zeolitas.

3.2.3.1.1. ZSM-5 comercial.

3.2.3.1.1.1. Tratamientos de desaluminización.

- *Mediante agentes ácidos:* se prepararon disoluciones de ácido oxálico, cítrico y nítrico 1,5 M. El tratamiento sobre la zeolita se llevó a cabo en reflujo a 100 °C durante 1 h, con una relación volumen/peso de 10 cm³/g. Pasado este tiempo el sólido se filtró y lavó con agua destilada hasta pH neutro, se secó en estufa durante una noche a 100 °C, y finalmente se calcinó en mufla a 500 °C durante 6 h. La nomenclatura empleada para las zeolitas tratadas con las disoluciones de ácido oxálico, cítrico y nítrico será Z5(15)O, Z5(15)C y Z5(15)N, respectivamente.

- *Mediante (NH₄)₂SiF₆ (HFSA, acrónimo para hexafluorosilicato amónico):* una disolución de 25 mL de acetato de amonio 10 M que contiene 4 g del material Z5(15) en suspensión, se mantuvo a reflujo de 75 °C durante 1 h en agitación. Pasado este tiempo se añadieron en agitación, mediante una bomba perfusora 9,5 mL de disolución HFSA 0,75 M a una velocidad de adición de 0,16 mL/min. La mezcla resultante se mantuvo a reflujo a 95 °C durante 3 h en agitación. A continuación, el sólido se filtró y lavó exhaustivamente. Por último, se secó y calcinó como en 3.2.3.1.1.1. La nomenclatura que se empleará para este material será Z5(15)H.

- *Con vapor de agua:* se calcinó una cantidad de zeolita Z5(15) en mufla en presencia de vapor de agua en condiciones de saturación. La muestra se introdujo dentro de una mufla y se programó una bomba peristáltica de tal manera que empezara a suministrar 1,5

mL/min de agua al interior del horno cuando la temperatura dentro de la mufla alcanzase los 500 °C. La duración del tratamiento una vez alcanzada esta temperatura fue de 6 h. La nomenclatura para referirse a este material será Z5(15)S.

3.2.3.1.1.2. Tratamientos de intercambio.

Para estos tratamientos se empleó una disolución de la sal de acetato correspondiente al catión deseado (o sal de cloruro o amonio, según la aplicación). Se puso en contacto dicha disolución con una cantidad de zeolita ZSM-5 (Si/Al=15) tal que la relación volumen/peso fue de 3 cm³/g. Para el estudio de dopaje selectivo (Capítulo 6) estas mezclas se llevaron a reflujo a 90 °C durante toda una noche con agitación. En el resto de intercambios los reflujos se llevaron a cabo a 90 °C 2 h en agitación. Después de cualquier intercambio, la muestra se filtró y lavó con abundante agua destilada hasta ensayo de cloruros negativo o hasta pH neutro (según la sal precursora del catión poseyese o no aniones cloruro). Por último se secó y calcinó como en 3.2.3.1.1.1. La nomenclatura que se usará para las zeolitas intercambiadas con cationes amonio será NH₄Z5(15). La nomenclatura para referirse a las zeolitas intercambiadas con el resto de cationes será MxZ5(15), donde *M* se refiere el catión de intercambio (sodio, cesio, magnesio y calcio) y *x* al nivel de intercambio (representado por valores enteros arbitrarios 1-3 para significar un grado creciente de catión incorporado).

3.2.3.1.2. ZSM-5 sintetizada en presencia de partículas de carbón (Black Pearls).

3.2.3.1.2.1. Tratamientos de intercambio.

Procedimiento de intercambio con iones amonio equivalente al descrito en apartado 3.2.3.1.1.2. Se repitió el proceso 4 veces antes de secar la muestra a 100 °C durante la noche y, finalmente, calcinarla a 500 °C en flujo de aire durante 6 h. La nomenclatura usada para este material será Z5(25)-BP.

3.2.3.1.3. ITQ-2.

3.2.3.1.3.1 Tratamientos de desaluminización.

- *Mediante ácido oxálico:* se preparó una disolución de ácido oxálico 1,5 M y se procedió a tratar, filtrar, secar y calcinar el material como se describe en 3.2.3.1.1.1. La nomenclatura para referirse a la zeolita ITQ-2 tratada será I2(15)O.

3.2.3.1.3.2 Tratamientos de silanización superficial.

La silanización superficial de la zeolita ITQ-2 con relación Si/Al=15 se llevó a cabo haciendo uso de la molécula $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{H})\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (HMDS, acrónimo para 1,1,1,3,3,3,-hexametildisilazano) como agente silanizante. El tratamiento se realizó dentro de un matraz redondo de vidrio con dos tomas, una para una línea de vacío y otra para una entrada de nitrógeno. En primer lugar se introdujo 1,5 g de sólido en el matraz y se sometió a un tratamiento térmico de deshidratación a 300 °C y vacío durante 2 h para evitar reacciones secundarias del reactante con agua fisisorbida. Luego se enfrió la muestra y se añadió HMDS y tolueno en una proporción molar 1 SiO_2 : 0,15 HMDS : 10 tolueno (para facilitar los cálculos se consideró que la zeolita es pura sílice). La mezcla se mantuvo a 120 °C durante 3 h. Después de este tiempo, se filtró y lavó el sólido con tolueno. Por último se secó y calcinó como en 3.2.3.1.1.1. La nomenclatura que se empleará para esta zeolita será I2(15)H.

3.2.3.2. Preparación de catalizadores Mo/zeolita.

Los catalizadores se prepararon mediante impregnación a volumen de poro de los correspondientes soportes empleando una disolución acuosa del precursor AHM con la concentración de interés.

Se determinó el volumen de poro de cada zeolita por triplicado sobre una muestra calcinada. Se añadió, usando una bureta graduada de 10 mL, agua destilada gota a gota. Tras cada adición se usó una espátula para homogeneizar el sólido y favorecer que la fuerza capilar distribuya el líquido dentro de los poros. Se repitieron las adiciones hasta alcanzar el punto de saturación del sólido, momento en el que el volumen de disolución añadido equivale al volumen de poro total del soporte [15].

Se preparó una disolución acuosa que contenía, para el volumen de poro del material zeolítico previamente determinado, la cantidad de sal precursora de molibdeno $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AHM) necesaria para incorporar el porcentaje deseado de metal. Una vez realizada la adición del metal a la zeolita, la mezcla resultante se secó y calcinó como en 3.2.3.1.1.1 provocando la eliminación de los componentes volátiles y la descomposición de AHM. La nomenclatura para estos materiales será $q\text{Mo}/Z5(p)$, $q\text{Mo}/Z5(p)\text{BP}$, $q\text{Mo}/M22(p)$ y $q\text{Mo}/I2(p)$ donde q representa el porcentaje nominal en peso de metal incorporado (habitualmente dentro del intervalo 1-10%) y p representa la relación atómica Si/Al de la zeolita.

3.2.4. Lista de materiales estudiados.

En la Tabla 3-5 se muestra la lista de soportes, zeolitas y catalizadores utilizados en esta Tesis. En ella se especifica la clave y tipo de material de partida así como la naturaleza del tratamiento realizado sobre el material (cuando se requiere), la clave del catalizador y el apartado donde se encuentra el estudio correspondiente a cada uno de los materiales.

Tabla 3-5. Conjunto de soportes y catalizadores estudiados en la presente Tesis.

Clave material	Tipo de material	Tratamiento material	Clave del catalizador	Estudio
SiO ₂	SiO ₂ BASF	-	3Mo/SiO ₂	4.5
Z5(15)	CBV3020 ^a	-	3Mo/Z5(15)	4.3/5-7
Z5(15)-N	CBV3020 ^a	HNO ₃ 1,5 M	3Mo/Z5(15)-N	5
Z5(15)-O	CBV3020 ^a	Oxálic. 1,5 M	3Mo/Z5(15)-O	5
Z5(15)-C	CBV3020 ^a	Cítric. 1,5 M	3Mo/Z5(15)-C	5
Z5(15)-H	CBV3020 ^a	HMDS	3Mo/Z5(15)-H	5
Z5(15)-S	CBV3020 ^a	Vapor	3Mo/Z5(15)-S	5
Z5(15)-SA	CBV3020 ^a	Vapor+HCl	3Mo/Z5(15)-SA	5
Z5(15)-E	CBV3020 ^a	EDTANa ₂	3Mo/Z5(15)-E	5
Z5(15)	CBV3020 ^a	-	1Mo/Z5(15)	6.1
Z5(15)	CBV3020 ^a	-	6Mo/Z5(15)	6.1
Z5(15)	CBV3020 ^a	-	10Mo/Z5(15)	6.1
Na1Z5(15)	CBV3020 ^a	Interc. nivel 1	3Mo/Na1Z5(15)	6.1
Na2Z5(15)	CBV3020 ^a	Interc. nivel 2	3Mo/Na2Z5(15)	6.1-6.2
Na3Z5(15)	CBV3020 ^a	Interc. nivel 3	3Mo/Na3Z5(15)	6.1
Cs2Z5(15)	CBV3020 ^a	Interc. nivel 2	3Mo/Cs2Z5(15)	6.2
Mg2Z5(15)	CBV3020 ^a	Interc. nivel 2	3Mo/Mg2Z5(15)	6.2
Ca2Z5(15)	CBV3020 ^a	Interc. nivel 2	3Mo/Ca2Z5(15)	6.2
Z5(25)	CBV5020 ^a	-	3Mo/Z5(25)	7
Z5(25)BP	ZSM-5(25)-BP ^c	Black Pearls	3Mo/Z5(25)BP	7
I2(15)	ITQ-2(15) ^b	-	3Mo/I2(15)	8
I2(25)	ITQ-2(25) ^b	-	3Mo/I2(25)	8
I2(50)	ITQ-2(50) ^b	-	3Mo/I2(50)	8
I2(15)O	ITQ-2(15) ^b	Oxálic. 1,5 M	3Mo/I2(15)O	8
I2(15)H	ITQ-2(15) ^b	HMDS	3Mo/I2(15)H	8
M22(15)	MCM-22(15) ^b	-	3Mo/M22(15)	8
M22(15)	MCM-22(15) ^b	-	6Mo/M22(15)	8
M22(25)	MCM-22(25) ^b	-	3Mo/M22(25)	8
M22(50)	MCM-22(50) ^b	-	3Mo/M22(50)	8

^a Zeolyst International; ^b preparado en el Instituto de Tecnología Química; ^c preparado en el *Institute of Catalysis and Surface Chemistry* de Cracovia (Polonia)

3.2.5. Modelización molecular.

Se llevó a cabo un estudio de dinámica molecular (DM) para simular la difusión de la molécula de naftaleno en una estructura tipo

MCM-22 pura sílice (ITQ-1 [16]) a la temperatura habitual en los experimentos de MDA (700 °C).

El sistema zeolítico comprendía una celda 2x2x2 de SiO₂ formada por un total de 1728 átomos a los que se aplicaron condiciones periódicas de contorno. Se llevaron a cabo ensayos de 400 ps con un intervalo de 1 fs en un conjunto microcanónico NVE (definido por un número de partículas N, volumen V y energía E fijos). Se simuló una carga de 11 moléculas de naftaleno dentro de la celda descrita: 9 de ellas localizadas en supercavidades y las otras dos en el sistema sinusoidal de canales delimitados por anillos de 10 miembros. En todas las simulaciones, se permitió que cada átomo se moviese totalmente libre.

Las simulaciones de DM se realizaron empleando una rutina general o código DL_POLY_2.11 [17]. La expresión utilizada para calcular el coeficiente de difusión, D, a partir de los desplazamientos cuadráticos medios fue [18]:

$$\langle X^2(t) \rangle = 6 \cdot D \cdot t + B \quad \text{E-3.1}$$

donde t es el tiempo de simulación y B es el factor térmico que surge de las vibraciones atómicas.

Se analizaron las trayectorias seguidas por los hidrocarburos durante su difusión a través de las proyecciones xy y xz de la estructura MCM-22, que marcan el movimiento dentro del canal sinusoidal de 10 miembros y en el sistema de supercavidades. Estos resultados se discutirán en el Capítulo 8. Para facilitar la visualización, la estructura del canal se superpone a las trayectorias del centro de masas de cada molécula de naftaleno.

Para modelizar este sistema se consideró cuatro tipos de potenciales interatómicos:

$$V_{total} = V_{zeolita} + V_{hidrocarburo} + V_{hc-hc} + V_{zeolita-hc} \quad \text{E-3.2}$$

El potencial de la estructura ($V_{zeolita}$) fue obtenido a partir de trabajos anteriores de Catlow y col. [19], mientras que el potencial de las especies adsorbidas ($V_{hidrocarburo}$) se obtuvo a partir de trabajos de Oie y col. [20] y comprende interacciones a dos (enlace), tres (ángulo) y cuatro centros (dihédrica) junto a términos de Coulomb. Respecto al carbono, las cargas atómicas para carbonos terciarios y cuaternarios fueron -0,1190 y -0,0704 respectivamente, mientras que la carga para el hidrógeno fue 0,1014.

3.3. Caracterización de catalizadores.

3.3.1. Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X en su aplicación a muestras en polvo ha sido utilizada sistemáticamente a lo largo de esta Tesis para confirmar la estructura y naturaleza cristalina de los materiales en estudio, así como la presencia de determinadas fases de óxido metálico (p. ej. MoO_3). Dado que cada material cristalino posee un patrón de difracción característico, esta técnica permite determinar la presencia de más de una fase en el material analizado. La asignación e identificación de las fases se realiza mediante bases de datos donde figura el patrón de difracción para la mayoría de las zeolitas conocidas [21,22] y para fases cristalinas de óxidos metálicos [23].

La intensidad de los picos del difractograma se puede utilizar para determinar el valor de cristalinidad relativa de las zeolitas después de realizar tratamientos post-síntesis, así como tras la incorporación del precursor metálico. El cálculo se realiza comparando la intensidad de la señal más intensa del material en estudio frente a la intensidad del mismo pico en un material equivalente pero no modificado, al cual se le asigna arbitrariamente una cristalinidad del 100%.

En el caso particular de una familia de catalizadores basados en Z5(15) con porcentaje creciente de molibdeno (1-10% en peso), esta técnica sirvió para estimar el diámetro medio de las partículas de MoO_3 formadas tras la calcinación del material impregnado (Capítulo 6). La anchura de los picos de difracción es debida a la presencia de defectos en la red cristalina del material. Cuanto menor es el tamaño de las partículas, mayor es la cantidad de defectos que presentan y mayor es la anchura de los picos de difracción correspondientes. Para la estimación del tamaño de partícula de MoO_3 se determinó, en primer lugar, la anchura a media altura del pico de difracción característico de este óxido a un ángulo de $27,35^\circ$ (2θ). Seguidamente se corrigió la anchura de este pico a media altura (B_{exp}), con el ancho instrumental del equipo donde se realizan las medidas (error inherente al instrumento debido por ejemplo a un progresivo deterioro de la lámpara de radiación o del ánodo de cobre). Este valor, B_{inst} , se determina como la anchura a mitad de altura para un patrón de máxima pureza y gran tamaño de cristal, cuya señal debería, por tanto, tener un ancho mínimo. Para minimizar posibles efectos del ángulo de incidencia de la radiación en la difracción posterior, se suele emplear un patrón que tenga su difracción más intensa lo más cercana posible al pico de interés. En nuestro caso se empleó LaB_6 (hexaboruro de lantano, patrón NIST de 99,5% de pureza y tamaño de cristal $\leq 15 \mu\text{m}$), cuya difracción más

intensa se encuentra a $30,42^\circ$ (2θ). La corrección se hace como sigue en la Ecuación 3.3:

$$B = B_{\text{exp}} - B_{\text{inst}} \quad \text{E-3.3}$$

Conociendo el valor de la anchura de pico corregida, se estimó el tamaño promedio de las partículas de óxido de molibdeno aplicando la expresión de Scherrer [24], asumiendo una geometría de partícula esférica, como se indica en la Ecuación 3.4:

$$dp(\text{MoO}_3) = \frac{\kappa \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta)} \quad \text{E-3.4}$$

donde

- κ es un factor geométrico (0,9 para una geometría esférica).
- λ es la longitud de onda de la fuente de radiación utilizada (línea $K\alpha_1$ del cobre cuyo valor es $1,54059 \text{ \AA}$).
- B es la anchura del pico de difracción de interés corregida.
- θ es la mitad del ángulo al que aparece la señal de interés.

Las medidas se realizaron en un difractómetro Philips PW 1830 con controlador PW 1710, empleando la radiación $K\alpha$ del cobre a una potencia de radiación 40 mA y un voltaje de trabajo de 45 kV.

Para el seguimiento habitual del estado cristalino de los materiales se usa un programa de barrido que mide $0,01^\circ$ por paso desde 3° hasta 70° (2θ) y emplea un tiempo de medida por paso de 0,25 segundos. Para la estimación del tamaño de cristal de las partículas de óxido de molibdeno se usa un programa con un barrido entre $26-32^\circ$ (2θ), con un incremento de ángulo por paso de $0,01^\circ$ y un tiempo de medida de 75,2 segundos por paso. De esta manera la definición del pico de difracción es mayor y la estimación del diámetro medio de partícula lo más exacta posible.

3.3.2. Adsorción de nitrógeno.

A partir de las isotermas de adsorción de N_2 a -196°C es posible determinar la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de dicho volumen en sólidos porosos aplicando distintos modelos matemáticos. La evaluación de estas propiedades es importante cuando estos materiales se emplean como catalizadores, ya que la accesibilidad a los reactivos es un factor determinante en la actividad catalítica.

La determinación de la superficie específica se realizó utilizando el modelo de Brunauer, Emmet y Teller (modelo BET) [25], fundamentado en dos hipótesis:

- a) La superficie del adsorbente es uniforme y no porosa.

b) Las moléculas del gas se adsorben en capas sucesivas despreciándose las interacciones entre moléculas vecinas.

La Ecuación 3.5 sirve para describir este modelo:

$$\frac{P}{V \cdot (P - P_o)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_o} \quad \text{E-3.5}$$

donde,

V es la cantidad de gas adsorbido a una presión P.

V_m es el volumen de la monocapa de adsorbato.

P es la presión de equilibrio.

P_o es la presión de saturación.

C es una constante relacionada con el equilibrio de adsorción.

La representación de $P/(V(P-P_o))$ frente a P/P_o es una recta de cuyos valores de ordenada en el origen y pendiente se pueden extraer los valores de V_m y C. Una vez obtenido el valor de V_m se puede deducir el número de moléculas adsorbidas por gramo de adsorbente (X_m) aplicando la ecuación de los gases ideales ($P \cdot V_m = X_m \cdot R T / N_A$, donde N_A es el número de Avogadro y R es la constante de gases).

Conocido el valor de X_m , el área superficial por gramo de muestra (A_{BET}) se obtiene a partir del valor del área ocupada por cada molécula de adsorbato (A_m) sobre la superficie del soporte en las condiciones de medida. A la temperatura del N_2 líquido, el valor de A_m aceptado es de $16,4 \times 10^{-20} \text{ m}^2$. Así la superficie específica en m^2/g tiene el valor:

$$S_{BET} = X_m \cdot A_m \quad \text{E-3.6}$$

El área y el volumen de microporo se calculan a partir de los datos de adsorción de N_2 utilizando el método de la curva t desarrollado por Boer y colaboradores [26]. Este modelo consiste en representar el volumen de N_2 adsorbido frente al parámetro t (en Å), que representa el espesor estadístico de la capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa. A su vez el valor de t se obtiene aplicando el modelo desarrollado por Harkins y Jura [27]. En este modelo se define la Ecuación 3.7 (donde P y P_o tienen el mismo significado que en E-3.5):

$$t = \left(\frac{13,99}{\left(0,34 - \text{Log} \left(\frac{P}{P_o} \right) \right)} \right)^{1/2} \quad \text{E-3.7}$$

Al representar el volumen de gas adsorbido frente a t para un sólido microporoso, se obtiene una recta con una ordenada en el origen que se denominará i . Este valor convertido en volumen de líquido corresponde al volumen de microporo ($V_{\text{microporo}}$) del sólido en cm^3/g , según se refleja en la Ecuación 3.8:

$$V_{\text{microporo}} = 0,001547 \cdot i \quad \text{E-3.8}$$

Por último, el cálculo de la distribución del tamaño de poro se determina a partir de la isoterma de desorción de N_2 , ya que la rama de desorción permite relacionar la cantidad de adsorbato perdido en un paso de desorción con el tamaño medio de los poros vaciados en ese paso. El cálculo se realiza mediante el método desarrollado por Barrett, Joiner y Halenda (modelo BJH) [28]. Según la definición de la IUPAC existen tres tipos de poro según su tamaño:

- Microporos: poros menores a 20 Å de diámetro.
- Mesoporos: poros entre 20 y 300 Å de diámetro.
- Macroporos: poros con diámetro mayor a 300 Å.

Los estudios de adsorción de N_2 se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2000 con aproximadamente 250 mg de muestra previamente deshidratada por calentamiento a 400 °C y vacío.

3.3.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica de caracterización superficial no destructiva que permite obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, de las especies químicas en superficie. La capacidad de penetración de esta técnica es de hasta aprox. 6 nm hacia el interior de la muestra.

La técnica consiste en bombardear la superficie del sólido con radiación de rayos X procedente de un ánodo de magnesio y/o aluminio. Como consecuencia se produce la emisión de electrones excitados en los orbitales de las capas internas de los átomos irradiados. Nótese que junto a esta señal principal también son detectables procesos de relajación por fotoemisión de rayos-X y por emisión de electrones secundarios de Auger. La energía cinética de los electrones despedidos de su orbital (E_k), se relaciona para cada elemento con la energía de enlace (E_e o BE, acrónimo inglés para *Binding Energy*) y con la energía de los fotones de rayos X empleados para bombardear la muestra mediante la Ecuación 3.9:

$$E_k = (h \cdot \nu) - E_e - \phi \quad \text{E-3.9}$$

En la Ecuación 3.10 se presenta el valor de la energía de enlace de los electrones emitidos en función de la densidad de carga

$K \cdot q_i$ del átomo excitado, la constante de Madelung $\frac{q_i}{r_{ij}}$ y de R que representa los efectos finales de relajación del átomo tras el fenómeno fotoelectrónico:

$$E_e = \left(K \cdot q_i + \sum_{i,j} \frac{q_i}{r_{ij}} \right) - R \quad \text{E-3.10}$$

En los espectros de XPS se representa la E_k de los electrones despedidos de su orbital, como consecuencia del impacto con los fotones acelerados procedentes de la fuente de Mg y/o Al frente a la intensidad de las señales. Al estar relacionada con BE, la medida de esta energía cinética permite obtener información acerca de la naturaleza y estado de oxidación de los átomos irradiados, es decir, de la composición química de la superficie. Por otra parte, también se puede obtener información del tamaño de partícula mediante el empleo de modelos matemáticos o, de forma indirecta, en función del desplazamiento de BE.

Los espectros de XPS se obtuvieron en un equipo VG-Escalab-210. Se empleó una fuente no monocromática de Al $K\alpha$ (1486,7 eV), manteniendo una energía de paso constante en el analizador de 50 eV. La potencia de la radiación se ajustó en el intervalo 100-200 W para evitar la fotorreducción de las especies de metal. Durante los experimentos, la presión en la cámara de análisis se mantuvo aproximadamente a 5×10^{-9} mbar. Con el objetivo de evitar desplazamientos de carga y evitar problemas de acoplamiento de bordes de Fermi, las BE se corrigieron en relación al pico de carbono (ajustado a 284,6 eV) que aparece como contaminación en todas las muestras.

3.3.4. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia infrarroja es una técnica muy útil para la caracterización de catalizadores sólidos ya que proporciona información estructural y de composición. Además, en combinación con la adsorción/desorción de una molécula sonda (p. ej. piridina), también da información relativa a las características ácido-base del material (número y distribución de centros ácidos de tipo Brønsted y Lewis).

La técnica se fundamenta en la absorción de radiación correspondiente a las vibraciones que modulan el momento dipolar en las moléculas. Así, un espectro de FTIR está compuesto por una serie de bandas características debidas a las tensiones y flexiones de

átomos enlazados. Estas bandas se asignan atendiendo a la intensidad y a la frecuencia a la cual aparecen.

Cuando se aplica la técnica FTIR al análisis de zeolitas, la zona del espectro 250-4000 cm^{-1} se divide en tres regiones:

1) Región 250-1300 cm^{-1} :

Proporciona información sobre características estructurales (vibraciones internas TO_4 sensibles a las características del catión con entorno tetraédrico y a sus posibles sustituciones; vibraciones externas relacionadas con las uniones entre tetraedros TO_4 sensibles a la topología y composición de la red) y de composición (relación Si/Al o sustituciones isomórficas). Las distintas vibraciones y frecuencias se distinguen en la Tabla 3-6 según la correlación FKS (Flanigen-Khtami-Szymanski) [29].

Tabla 3-6. Bandas de infrarrojo en la zona de red según la correlación FKS.

Vibraciones internas TO_4 (cm^{-1})		Vibraciones externas TO_4 (cm^{-1})	
Tensión asimétrica	1150-950	Tensión asimétrica	1250-1050
Tensión simétrica	720-650	Tensión Simétrica	750-820
Deformación	500-420	Doble anillo	650-500
		Apertura de poro	420-300

2) Región 1300-2500 cm^{-1} :

Permite determinar la acidez de las zeolitas y de los catalizadores preparados mediante medidas de FTIR combinadas con la adsorción/desorción de piridina a distintas temperaturas. Los espectros registrados permitieron obtener información sobre la naturaleza, el número y la fortaleza de los centros ácidos presentes en los materiales. En particular se estudió la densidad y distribución de centros ácidos de tipo Brønsted y Lewis a partir de las bandas a 1545 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} asociadas a H^+ -Brønsted-piridina y Lewis-piridina, respectivamente. La cantidad de piridina adsorbida en cada tipo de centro ácido se determinó aplicando las siguientes ecuaciones considerando la intensidad de las bandas correspondientes, la anchura a mitad de altura, el diámetro de la pastilla autoconsistente, el peso de la propia pastilla y los respectivos coeficientes de extinción molar para cada tipo de centro ácido [30]. Así, la Ecuación 3.11 se aplica para determinar la cantidad de piridina adsorbida sobre centros Brønsted y la Ecuación 3.12 sobre centros Lewis:

$$C_B = 1,88 \cdot IA_B \cdot R^2 / W \quad \text{E-3.11}$$

$$C_L = 1,42 \cdot IA_L \cdot R^2 / W \quad \text{E-3.12}$$

donde

$-C_B$ y C_L representan las concentraciones de piridina adsorbida sobre centros Brønsted y Lewis en μmol de piridina/(g de material).

$-IA_B$ y IA_L son el área integrada del pico Brønsted-piridina y Lewis-piridina, respectivamente.

$-R$ es el radio de la pastilla (0,65 mm).

$-W$ el peso de la misma (10 mg aprox.).

3) Región 4000-3000 cm^{-1} :

El espectro en esta zona permite obtener información acerca de la presencia de grupos ácidos y de grupos silanoles asociados o no a defectos estructurales. Las bandas principales que se pueden distinguir son:

-3745-3700 cm^{-1} : Vibraciones de grupos OH asociados a silanoles externos con un carácter ácido muy débil [31,32].

-3670-3660 cm^{-1} : Vibraciones de grupos OH en especies de aluminio extrarred o de sílice-alumina amorfa.

-3650-3500 cm^{-1} : Vibraciones de grupos OH asociados a aluminio en posiciones de red llamados hidroxilos puente. Poseen un carácter de ácido fuerte y son los centros ácidos Brønsted de las zeolitas.

-3700-3500 cm^{-1} : Banda ancha correspondiente a los silanoles internos involucrados en enlaces de hidrógeno con otros silanoles u oxígenos de la red. Son centros de carácter ácido muy débil [33].

Las medidas se realizaron en un equipo Nicolet 710 FT-IR utilizando pastillas autoconsistentes de aprox. 10 mg previamente deshidratadas durante 12 horas a 400 °C y vacío dinámico con una presión de trabajo de la bomba en el intervalo 10^{-4} - 10^{-6} mbar. Tras el tratamiento de deshidratación, la muestra se enfrió a temperatura ambiente y se introdujo en la celda una cantidad de piridina suficiente para conseguir condiciones de saturación en la muestra, normalmente 15 Torr de piridina en condiciones estándar hasta alcanzar equilibrio. Seguidamente se eliminó el exceso de base a vacío y se sometió la muestra a tratamientos de desorción a temperaturas crecientes controladas (250, 350 y 400 °C), registrándose el espectro a temperatura ambiente tras cada etapa de desorción. Las mediciones se realizaron en una celda especial de CaF_2 , midiéndose el espectro IR en todo el rango 250-4000 cm^{-1} [34].

3.3.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

La microscopia electrónica de barrido (SEM, acrónimo inglés para *Scanning Electron Microscopy*) se emplea para determinar la morfología y distribución de tamaño de partícula de los cristales de los

materiales zeolíticos estudiados [35]. Sin embargo para estudiar la presencia, morfología y estado de agregación de partículas metálicas depositadas sobre el material zeolítico es necesario el uso de microscopía electrónica de transmisión (TEM, acrónimo inglés para *Transmission Electron Microscopy*).

En un microscopio SEM se barre, mediante un rastreo programado, la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y un diámetro de 1 μm . La detección tanto de los electrones secundarios como de los retrodispersados permite visualizar una imagen directa de la zona enfocada. El método de preparación de la muestra consiste en dispersar la misma sobre una cinta adhesiva de doble capa adherida al portamuestras para asegurar un fino recubrimiento. Puesto que los materiales utilizados no son conductores, se metaliza la superficie de las muestras para asegurar suficiente conductividad y evitar la creación de cargas eléctricas en la superficie que podrían deteriorar la calidad de imagen. La metalización se realiza utilizando la técnica de recubrimiento a vacío de las muestras con una fina capa de oro.

En el caso del microscopio TEM el haz de electrones atraviesa la muestra. Cuando el haz interacciona con la muestra, la lente objetivo situada debajo y alrededor de la región del portamuestras focaliza los haces dispersados y forma la imagen. En este segundo caso el método elegido para la preparación de muestra es el de muestra soportada sobre rejilla. Consiste en preparar una suspensión del material a estudiar y depositar una gota sobre una rejilla de cobre que está recubierta por una película de carbón amorfo agujereada, así aquellas partículas que queden parcialmente localizadas en los agujeros de esta película podrán ser estudiadas sin interferencia alguna del material de la rejilla.

El instrumento empleado para SEM fue un microscopio JEOL 6300. En el caso de TEM se empleó un equipo JEOL JEM-1010 con cámara digital MegaaView III y un voltaje de operación de 200 kV, provisto de un sistema de microanálisis por energía dispersiva (EDXS, acrónimo inglés para *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, aunque también se puede referir como EDAX), Oxford Instruments LINK-ISIS.

3.3.6. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDXS).

Como se acaba de presentar, esta técnica suele aplicarse combinada con la microscopía TEM. Cuando el haz de electrones procedente de la fuente del microscopio incide sobre la muestra provoca una serie de tránsitos electrónicos en los átomos irradiados. Las especies excitadas se relajan por transferencia de un electrón de

un orbital externo a una capa interior, lo que da lugar a la emisión de rayos X. Cada elemento tiene un espectro de emisión característico, por lo que, la técnica EDXS consiste básicamente en el registro en un detector semiconductor de las energías incidentes de los fotones de rayos X emitidos por los átomos al relajarse. Estas energías se relacionan unívocamente con los elementos que las han generado. Así se puede conocer, mediante un espectro de energías o mediante la opción de un mapa de composición, el porcentaje o concentración de los elementos en la zona enfocada.

La técnica EDXS se puede aplicar al análisis de zonas muy delgadas donde la dispersión lateral es prácticamente inexistente por lo que la resolución espacial es aproximadamente la del tamaño del haz. Es una técnica muy rápida, pudiendo llegar a determinar la composición de una región observada por TEM en cuestión de minutos.

El analizador empleado para las mediciones fue EDAX Oxford Instruments LINK-ISIS.

3.3.7. Análisis químico.

3.3.7.1. Espectroscopia de absorción atómica (AAS).

La composición química de parte de los sólidos estudiados se determinó por espectroscopia de absorción atómica (AAS, acrónimo inglés para *Atomic Absorption Spectroscopy*). Esta técnica se basa en la medida de la radiación absorbida por los átomos en estado fundamental existentes en la muestra, la cual está en contacto directo con una llama de acetileno/aire. La radiación incidente procede de una lámpara cuyo cátodo está constituido por el elemento a determinar (Al, Na, Ti, etc.).

Durante el proceso de preparación para su análisis, la muestra puede que requiera ser calcinada. En ese caso se calcinan 50 mg a 950 °C ($2,6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, durante 6 h, se mantiene a 950 °C durante 3 h y se enfría hasta 200 °C). Posteriormente, se disgrega con 1 cm³ de HF (48% en agua) y 1 cm³ de HNO₃ (60% en agua) a 40 °C en botes de propileno herméticamente cerrados durante 24 h, hasta obtener una disolución completa. Por último las disoluciones son enrasadas con H₂O (Milli Q) hasta un volumen de 50 mL. El equipo empleado fue un SPECTRAA-10 Plus Varian.

3.3.7.2. Espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Otra técnica empleada para determinar la composición de las muestras estudiadas fue la espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, acrónimo inglés para

Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy). Se denomina plasma a un estado de la materia compuesto por una mezcla de partículas neutras y una fracción significativa de partículas cargadas (iones atómicos y electrones libres). Es la radiación emitida por este gas altamente ionizado la que provoca la excitación de las moléculas de soluto que entran en contacto con el plasma (donde se pueden alcanzar temperaturas cercanas a los 8000 K). El gas empleado generalmente para formar el plasma es argón por ser un gas monoatómico que proporciona un espectro de emisión muy simple y por su escasa reactividad. Las moléculas de soluto excitadas vuelven a su estado inicial emitiendo una radiación con una frecuencia característica, que es detectada y asignada a la naturaleza y a la cantidad de elemento presente en la muestra analizada.

Para las medidas se empleó un equipo Varian 715-ES ICP-Optical Emission Spectrometer. La preparación de las muestras es equivalente a la empleada en absorción atómica exceptuando que no requieren ser calcinadas y que se disgregan con una mezcla de tres ácidos: 1 cm³ de HF (48% en agua), 1 cm³ de HNO₃ (60% en agua) y 1 cm³ de HCl (37% en agua).

3.3.7.3. Análisis elemental (EA).

Esta técnica se empleó para determinar el contenido en carbono e hidrógeno de los catalizadores usados en reacción así como de algunas zeolitas funcionalizadas por tratamientos post-síntesis. Los valores de contenido en carbono e hidrógeno determinados permitieron calcular la cantidad de coque depositado sobre los catalizadores durante la reacción, así como el grado de funcionalización alcanzado en el caso de tratamientos de sililación.

Las medidas se llevaron a cabo en un analizador elemental Fisons EA 1108 CHN-S-0 donde tiene lugar la combustión instantánea a 1020 °C de la muestra, en presencia de oxígeno y usando como gas portador helio. La determinación de los elementos se realiza con un detector TCD acoplado al analizador. Como estándar para la consiguiente cuantificación se empleó sulfanilamida.

3.3.8. Análisis Termogravimétrico (TGA) y termogravimetría diferencial (DTG).

El análisis termogravimétrico (TGA, acrónimo inglés para *ThermoGravimetric Analysis*) proporciona información acerca de los cambios de masa debidos a las diferentes etapas de descomposición (pérdida de agua adsorbida, pérdida de agua de hidratación, descomposición de moléculas orgánicas, cambios de fase, etc.) durante el aumento programado de temperatura en atmósfera

controlada al que se somete la muestra. Por otra parte, la termogravimetría diferencial (DTG, acrónimo inglés para *Differential ThermoGravimetry*) refleja la velocidad de dichos cambios másicos que sufre la muestra durante su calentamiento.

El estudio termogravimétrico se llevó a cabo en un equipo NETZCH SAT409 EP, con una unidad DTG acoplada a la termobalanza, empleando crisoles de platino sin tapa y un termopar de tipo S (Rh-Pt, 10%Pt). Generalmente, la cantidad de muestra utilizada fue de 20 mg, y como material de referencia se utilizó caolín previamente calcinado a 1100 °C. Los experimentos se realizaron en una corriente de 100 mL/min de aire, en un intervalo de temperaturas de 20-800 °C y con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

3.3.9. Reducción termoprogramada (TPR).

La técnica de reducción a temperatura programada se suele utilizar para caracterizar la reducibilidad de óxidos metálicos soportados o másicos. El material se calienta en una atmósfera reductora (normalmente H₂) y se evalúa la velocidad de desaparición del agente reductor mediante la medición del cambio en la conductividad térmica de la mezcla gaseosa. La variación de esta conductividad es proporcional a la concentración de hidrógeno en la mezcla a la salida del reactor, la cual a su vez, se relaciona con el grado de reducción del metal alcanzado. Además, especies de la misma naturaleza pero con diferente grado de dispersión provocarán perfiles de reducción también diferentes.

Los ensayos de TPR se realizaron con un equipo Autochem 2910 que incorpora un detector TCD. Las muestras de aprox. 100 mg se introducen en una celda de cuarzo y se mantienen en un flujo de 10 mL/min de argón a temperatura ambiente durante 30 min. A continuación se pasan 50 mL/min de una mezcla de H₂/Ar (10% en volumen de H₂) y después de cinco minutos empieza el programa de temperatura que sube hasta 1100 °C a una velocidad de 10 °C/min. La cantidad de hidrógeno consumido se determina usando como referencia la reducción de CuO.

3.3.10. Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-vis DRS).

En esta Tesis, al trabajar con sólidos en polvo y con superficies rugosas, se aplica la variante de la técnica espectroscopia UV-vis conocida como reflectancia difusa, donde la radiación incidente sobre el sólido es reflejada de manera aleatoria por la superficie de éste. El espectro resultante se expresa en porcentaje de

reflexión en ordenadas (%R) frente a la longitud de onda en abscisas. Las distorsiones espectrales que suceden en este proceso provocan que no se pueda establecer una relación numérica directa entre la intensidad de la banda y la concentración de la especie objetivo. La linealización de los datos se obtiene al aplicar la corrección de Kubelka-Munk, según E-3.13:

$$f(R) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{E-3.13}$$

donde,

-f(R) o función de remisión es el resultado de una inversión del espectro a un formato similar a los de absorción,

- R_{∞} es la relación entre la reflectancia de la muestra y de un material de referencia (generalmente BaSO_4) medidas a una distancia de penetración mucho mayor que la longitud de onda incidente. Esta distancia de penetración se encuentra normalmente entorno a los 2 mm, por lo que se asume *infinita* al compararla con el intervalo 15-400 nm que caracteriza a la radiación UV.

El uso de esta técnica facilita información respecto a las diferentes especies de molibdeno superficiales, ya que los distintos tipos de enlace que presentan estas especies provocan señales características y asignables a determinados entornos de coordinación.

Las medidas se realizaron en un equipo Varian modelo Cary-5000 UV-VIS-NIR Spectrometer.

3.3.11. Resonancia magnética nuclear con giro al ángulo mágico (MAS-NMR).

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una de las técnicas más poderosas de las que se dispone actualmente para caracterizar el entorno local de un átomo.

El fenómeno de resonancia magnética nuclear se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos de la muestra con un campo magnético externo, la cual produce un desdoblamiento de los niveles energéticos de espín nuclear asociados a las diferentes orientaciones de los momentos magnéticos respecto al campo magnético. Por lo tanto, para que un núcleo sea activo en NMR, debe poseer un espín nuclear distinto de cero. En NMR de líquidos el movimiento aleatorio molecular promedia el efecto de muchas interacciones magnéticas nucleares, por lo que se simplifica la adquisición de datos. Sin embargo, en NMR de sólidos se producen una serie de fenómenos (interacciones bipolares, interacciones

cuadrupolares y anisotropía del desplazamiento químico) que tienen como consecuencia el ensanchamiento de las líneas con la consiguiente pérdida de resolución y la obtención de relaciones señal/ruido bajas.

Para obtener espectros de resonancia de sólidos con mayor resolución se han desarrollado diversas técnicas que consiguen eliminar o reducir notablemente los fenómenos que producen el ensanchamiento de las líneas. El MAS-NMR, con giro al ángulo mágico, permite eliminar interacciones bipolares y cuadrupolares de primer orden así como reducir la anisotropía del desplazamiento químico. Todos los factores responsables de la anchura de los picos dependen de un término $3\cos^2\theta - 1$, de modo que girando la muestra a un ángulo de $54^{\circ}44'$ con respecto del campo magnético externo, este factor se anula y los efectos debidos a las interacciones antes mencionadas desaparecen.

Esta técnica se empleó en esta Tesis para caracterizar el entorno de los átomos de aluminio presentes en los catalizadores estudiados. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en un espectrómetro Bruker AV400 que opera a 104,2 MHz usando una sonda modelo Bruker BL4 de 4 mm. Las muestras, dentro de rotores de zirconio, se hacen girar a 10 kHz con una inclinación que corresponde a la del ángulo mágico. Se empleó $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ como sustancia de referencia.

3.3.12. Desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3).

La determinación del número y fuerza de los centros ácidos de un catalizador se puede conocer, además de por el análisis de los espectros de FTIR de piridina adsorbida, mediante la adsorción y desorción con variación programada de la temperatura de otras moléculas sonda como el amoníaco (pero también otras aminas volátiles como n-butilamina o quinoleína) [36].

Antes de la adsorción de amoníaco, las muestras (200 mg aprox.) son pretratadas en flujo de oxígeno hasta $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una rampa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se mantienen en estas condiciones durante una hora. Después se mantienen media hora en flujo de argón. Seguidamente las muestras se enfrían hasta la temperatura de adsorción de $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ en flujo de helio de $100\text{ mL}/\text{min}$. Una vez alcanzada la temperatura de adsorción, se introducen mediante pulsos cantidades conocidas de NH_3 . Tras cada pulso se mide con un detector TCD la cantidad de NH_3 saliente. Se repiten los pulsos hasta la completa saturación de la muestra, es decir, cuando se ha alcanzado la saturación de todos los centros ácidos. Se asume que al llevarse a cabo la adsorción a una temperatura de $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, se

minimiza la cantidad de NH_3 fisisorbido que puede afectar a la medida (error de determinación por exceso). En ese momento empieza la etapa de desorción, calentando a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ y registrándose la señal de la corriente a la salida de la cámara de tratamiento en el detector TCD, el cual está conectado en línea con un detector de masas para diferenciar los diferentes productos desorbidos.

El equipo utilizado para la aplicación de esta técnica fue un Micromeritics Autochem-2910 acoplado en serie a un espectrómetro de masas Balzers Instruments modelo ThermoStar.

3.3.13. Oxidación a temperatura programada (TPO).

La técnica de oxidación a temperatura programada (TPO, acrónimo inglés para *Temperature Programmed Oxidation*) se ha utilizado en esta Tesis para caracterizar la naturaleza de depósitos carbonosos (coque) presentes en la superficie de un catalizador después de su estudio en el proceso de MDA.

Las muestras de aproximadamente 100 mg se introducen en una celda de cuarzo y se mantienen durante 30 min en un flujo de $30\text{ mL}/\text{min}$ de helio a una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$. A continuación se pasan $30\text{ mL}/\text{min}$ de una mezcla de $5\text{ \%vol O}_2/\text{He}$ y después de cinco minutos empieza el programa de temperatura que sube hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Los ensayos se realizaron en un equipo Autochem 2910 que incorpora un detector TCD (para cuantificar la cantidad de O_2 a la salida de la celda de tratamiento) y un espectrómetro de masas (MS, para registrar la evolución de las señales de los productos de oxidación con la temperatura: H_2O ($m/z=17$ y 18), CO ($m/z=28$) y CO_2 ($m/z=44$)). Luego, aplicando el correspondiente calibrado, es posible cuantificar el O_2 consumido así como la cantidad de cada uno de los productos formados.

3.4 Sistemas de alimentación, reacción y análisis.

La reacción de MDA se llevó a cabo en un reactor continuo de lecho fijo diseñado en el Instituto de Tecnología Química. En la Figura 3-5 se muestra un esquema que incluye las partes básicas integradas del sistema de operación: el sistema de alimentación, el sistema de reacción y el equipo para el análisis (identificación y cuantificación).

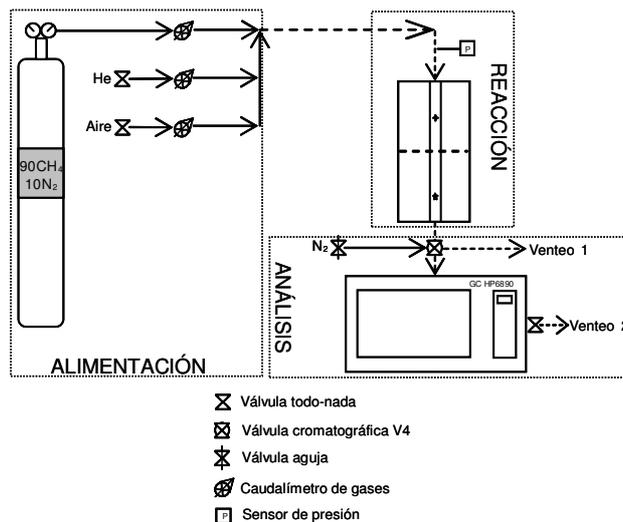


Figura 3-5. Esquema del sistema integrado de alimentación-reacción-análisis empleado en los estudios de MDA.

3.4.1. Sistema de alimentación.

El sistema de alimentación está constituido por tres caudalímetros máscicos BronkHorst High-Tech EL-FLOW y LOW- Δ P-FLOW. A cada uno de ellos llega una corriente de gas determinada según la necesidad del proceso: helio, aire o una mezcla de CH_4/N_2 .

La mezcla CH_4/N_2 con relación volumétrica 9/1 fue la mezcla de reacción. Aunque se denomine como mezcla hay que tener en cuenta que solamente el metano actúa como reactante. La función del N_2 es de servir como patrón interno para poder conocer la cantidad de metano reaccionada durante el transcurso de la reacción y cuantificar el balance de carbono. La mezcla CH_4/N_2 proviene de un cilindro de alta presión de 200 L de capacidad (Abelló-Linde). Mediante un manómetro hidráulico se regula una presión de salida a la línea principal de reacción a 5 bar, suficiente para asegurar un funcionamiento óptimo del caudalímetro máscico correspondiente, el cual fue previamente calibrado para esta mezcla. Este calibrado es comprobado diariamente antes de empezar cualquier proceso reactivo.

El helio llega desde una línea de baja presión a 7 bar a otro de los caudalímetros máscicos calibrado para este gas. El helio se utiliza como gas inerte durante el calentamiento del catalizador hasta alcanzar la temperatura de reacción.

El aire llega desde otra línea de baja presión a 7 bar al tercero de los caudalímetros máscicos, el cual también fue calibrado para este

gas. Se utiliza esta corriente en la etapa de limpieza del interior del reactor después de cada reacción (apartado 3.5.6).

Todos los flujos son controlados electrónicamente desde la consola del reactor.

3.4.2. Sistema de reacción.

La zona previa a la entrada al reactor se denominó zona de precalentamiento y está formada por una línea de acero inoxidable 316 de 1/8 pulgadas de diámetro. Esta línea portadora de los gases desde los caudalímetros a la entrada del reactor se encuentra calefactada mediante una manta térmica Cole-Parmer Thermoline 1/2 pulgada x 1 pie recubierta por fibra de vidrio para reducir las pérdidas de calor. La temperatura habitual de trabajo de esta línea era de 300 °C.

Controlar la temperatura dentro del reactor es crucial debido al gran aporte energético necesario para vencer la barrera de activación de metano y para evitar la presencia de puntos fríos, gradientes de temperatura y regímenes de reacción homogénea a lo largo del lecho catalítico. El horno utilizado para ello es de tipo cerámico con dos regiones de calefacción independientes (Hornos Eléctricos Gallur). Proporciona una potencia máxima de 14 kW/h (220 V), capaz de alcanzar de manera estable una temperatura de hasta 800 °C.

En la Figura 3-6 se muestra la imagen del horno empleado (A) y la sección longitudinal interior de una de sus dos mitades (B). Este horno cilíndrico de bisagra tiene una altura de 30 cm y un diámetro de 15 cm. El exterior del horno está recubierto por una plancha metálica. La parte interna está constituida por dos zonas calefactoras independientes de material cerámico refractario de 15 cm de altura cada una. Cuenta con dos termopares internos fijos para controlar la temperatura que se encuentran ubicados según se muestra en el diagrama B. El horno posee un sistema de cerraduras de seguridad para impedir la apertura brusca por explosión (detalle en imagen A). Estas cerraduras también permiten abrir el horno por su mitad para poder realizar las operaciones de montaje y desmontaje del reactor. Cada una de las dos mitades está recorrida de arriba abajo por un surco semicilíndrico de 0,6 cm de diámetro que permite que al cerrar el horno se genere el espacio donde irá emplazado el reactor de cuarzo con el lecho de catalizador.

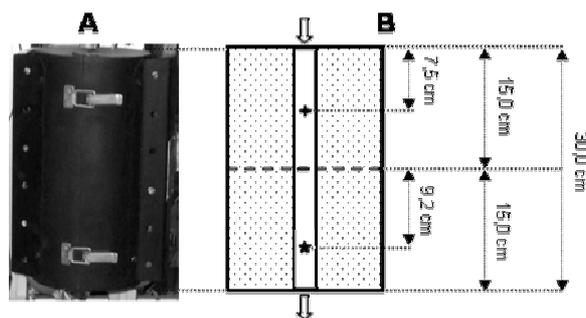


Figura 3-6. Imagen del horno empleado en los experimentos de MDA en posición de cerrado (A) y diagrama de la sección longitudinal de una de las mitades del mismo (B). Se detalla las dimensiones así como la posición de los dos termopares fijos (+ y ★). Las flechas vacías indican la dirección del flujo de gas respecto a la orientación del horno.

Un estudio detallado de la literatura muestra la diversidad de reactores utilizados para llevar a cabo la reacción de MDA. En la Tabla 3-7 se exponen las siete categorías más representativas: aquellos donde la energía es suministrada por medio de pulsos de microondas o radiofrecuencias, reactores de vasija de acero (Exxon-Mobil Co.) donde se añade O_2 a la mezcla como iniciador radicalario, sistemas de membrana para desplazar el equilibrio termodinámico y, por último, reactores de acero y de cuarzo con forma de U o rectos.

Para la realización de los experimentos descritos en la presente Tesis se decidió el uso de un reactor tubular cilíndrico recto de cuarzo de lecho fijo porque cumplía los siguientes requisitos:

- 1) Era de fácil montaje y manipulación.
- 2) Su coste económico no era elevado.
- 3) Presentaba un gran tiempo de vida útil.

Además, el hecho de que la reacción se lleve a cabo a presión atmosférica hace innecesario el empleo de acero en la construcción del reactor. Este reactor está construido con cuarzo libre de impurezas para soportar las elevadas temperaturas a las que se lleva a cabo el proceso y, al mismo tiempo, para que sus paredes sean inertes a los reactantes y productos. Además, este tipo de reactores garantiza la estabilidad térmica y una distribución uniforme de la temperatura por todo el lecho catalítico.

Cada reactor tiene una longitud total de 36,0 cm con unos diámetros externos a la entrada y a la salida de 12 mm y de 6 mm y unos diámetros internos de 9 y 3 mm, respectivamente (Figura 3-7). El lecho de catalizador descansa sobre un plato de frita porosa a los gases. En la parte superior del lecho de catalizador se coloca una fina lámina de lana de cuarzo para evitar el mezclado del catalizador con

el SiC añadido hasta completar una altura total de 10 cm (desde la frita porosa).

Tabla 3-7. Diferentes tipos de reactores para llevar a cabo la reacción MDA

Tipo de reactor	Condiciones de operación	Referencia
Microondas sobre reactor de cuarzo	T ambiente y P atmosférica Pulsos: potencia 500-2000 W frecuencia 2,40-5,05 GHz	[37], [38], [39]
Pirólisis con iniciador radicalario (O ₂)	T=1152 °C y P atmosférica Tiempo de reacción: 250 ms	[40], [41]
Membrana tubular Pd/Ag	T=700 °C, P atmosférica, SV=270 mL/(g h) Dimensiones tubo : 70 mm x 9,5 mm	[42]
Membrana disco Pd	T=610 °C, P=0,5 atm, SV=270 mL/(g h) Dimensiones disco : 20 µm espesor	[43]
Reactor lecho fijo de acero	T=700 °C y P atmosférica Reactor lineal de lecho fijo i.d. 11 mm; acero 316	[44], [45]
Reactor lecho fijo de cuarzo en U	T=700 °C y P atmosférica Reactor de lecho fijo con forma de U	[46]
Reactor lecho fijo de cuarzo	T=700 °C y P atmosférica Reactor lineal de lecho fijo Dimensiones: i.d. 3 mm – 10 mm	[47], [48], [49], [50]

Una vez montado el reactor dentro del horno anteriormente descrito (Figura 3-7), la temperatura en el lecho catalítico se controla mediante un termopar móvil introducido en una vaina de cuarzo y ubicado a una altura de 1,7 cm por encima de la posición del plato de frita. La frita porosa del reactor queda centrada a 5,8 cm sobre la parte inferior del horno. Por su parte, el lecho catalítico habitual (apartado 3.5.1) tiene una altura de 3,4 cm. El seguimiento y control de la temperatura de las dos zonas del horno cerámico se realizó mediante dos dispositivos electrónicos Tecnologic THP48.

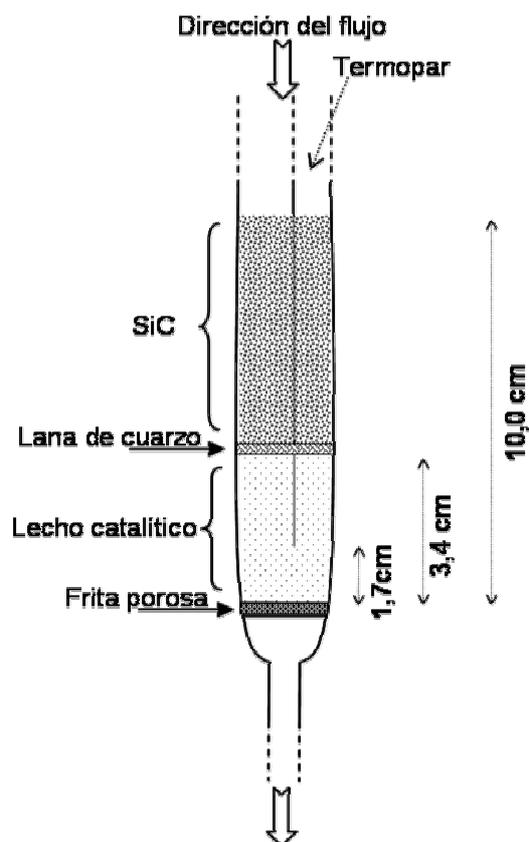


Figura 3-7. Diagrama de la sección longitudinal del reactor de cuarzo empleado en los estudios de MDA con detalle y dimensiones de la carga de reacción.

3.4.3. Sistema de muestreo y análisis.

El sistema de muestreo y análisis de los productos está formado por una válvula (V4, Figura 3-5) situada a la salida del reactor para dirigir el flujo hacia el cromatógrafo de gases (GC, acrónimo inglés para *Gas Chromatography*) o hacia venteo, el sistema de líneas de acero inoxidable tipo 316 y resto de válvulas (V1 a V3, en Figuras 4-2 y 4-3) que unen las distintas partes del sistema y, por último, el equipo de cromatografía (Figura 3-5).

Las líneas a la salida del reactor combinan tramos con diámetros de 1/8 pulgada con 1/16 pulgada y se pueden dividir en tres grupos: aquellas entre la salida del reactor y el GC (1/8 pulgada de diámetro), aquellas que pasan por el GC (1/16 pulgada de

diámetro) y las que llegan desde el GC a la salida principal de venteo (1/8 pulgada de diámetro). Todas ellas están calefactadas mediante mantas térmicas a fin de evitar la acumulación de productos pesados. Estas mantas, al igual que el precalentador, están recubiertas por un tejido aislante para reducir las pérdidas de calor. La temperatura habitual de trabajo de éstas es de 347 °C. Todos los sistemas caloríficos se controlan mediante dispositivos electrónicos Technologic TLK48 y THP48, ubicados en la consola principal del reactor.

Además, cabe destacar el uso de una corriente de 1000 ml N₂/min de baja presión, regulado mediante una válvula de aguja conectada directamente a la salida del reactor y antes del GC (Figura 3-5). Esta corriente sirve para purgar las líneas de acero del sistema situadas después del reactor. Se aplica siempre entre dos inyecciones consecutivas con el fin de evitar la acumulación de productos pesados producidos en la reacción.

3.5. Descripción de los experimentos catalíticos.

3.5.1. Carga del reactor.

Generalmente, el reactor se carga con 0,4 g de catalizador pastillado y tamizado a un tamaño de partícula entre 0,25 y 0,42 mm. Para mejorar la conductividad térmica y la isothermicidad del propio lecho reactivo, el catalizador es diluido con 2 g de SiC tamizado a un tamaño de partícula superior al del catalizador, normalmente 0,60-0,85 mm. Se mezclan íntimamente los dos sólidos antes de ser introducidos en el reactor, lográndose así un lecho catalítico con las dimensiones descritas anteriormente. Este lecho es cubierto con una fina lámina de lana de cuarzo, sobre la cual se añade SiC con tamaño de partícula 0,60-0,85 mm, hasta completar una altura total de 100 mm medida desde el comienzo del lecho catalítico (Fig. 3-7).

La elección de diámetros diferentes para las partículas de catalizador y SiC permite separar las partículas de catalizador de las de SiC después de reacción, usando un tamiz con un paso de luz de 0,42 mm. Las partículas de catalizador separadas de esta manera pueden ser caracterizadas por análisis elemental y TPO.

3.5.2. Prueba de fugas.

La reacción en estudio se lleva a cabo a presión atmosférica. El reactor de cuarzo es montado ajustando su entrada y su salida con dos juntas o retenes radiales de polímero elástico Viton Epidor OR VI de dimensiones 16,00x1,78 mm y 5,28x1,78 mm, respectivamente.

Acto seguido se cierra la salida principal a la calle y se presuriza el reactor con la mezcla de reacción hasta alcanzar una presión de 1,30 bar. Mediante un sensor de presión electrónico de lectura situado a la entrada del reactor (Figura 3-5), se controla que esta presión no se modifique durante un período de 5 minutos. Pasado este tiempo, se considera que el reactor está cerrado estanco y se procede a iniciar el estudio catalítico.

3.5.3. Tratamiento térmico previo del catalizador.

En la literatura se han descrito diferentes tratamientos térmicos de los catalizadores previos al inicio de los procesos reactivos MDA. Algunos son tratamientos en flujo de gas inerte (helio [51]), otros son en atmósfera oxidante (aire [52] u O₂ [53]), algunos en atmósfera reductora (H₂ [54]) y otros en atmósfera reductora y al mismo tiempo carburizante (H₂/CH₄ [55]). Generalmente estos tratamientos persiguen provocar cambios en la naturaleza química de las especies metálicas activas o favorecer la migración de sus especies precursoras sobre el soporte.

El pretratamiento escogido para los experimentos de la presente Tesis se basó en uno de los más empleados en la literatura para MDA al inicio de esta investigación. Éste consiste en el paso de un flujo de 15 mL/min de helio por el lecho catalítico mientras aumentaba la temperatura del horno desde el valor ambiental hasta 700 °C (valor habitual de reacción), con una rampa de 20 °C/min. Una vez alcanzada esta temperatura se mantiene en estas condiciones durante 30 minutos.

3.5.4. Experimento catalítico.

Después de la etapa de pretratamiento, se cierra el flujo de helio al mismo tiempo que se abre el flujo de la mezcla de reacción CH₄/N₂. Normalmente, a no ser que se indique lo contrario, todos los ensayos catalíticos se desarrollan en las siguientes condiciones de presión, temperatura y velocidad espacial (GHSV es el acrónimo inglés para *Gas Hourly Space Velocity*):

$$T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P=1\text{ atm}$$

$$\text{GHSV}=1500\text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\text{ h})$$

3.5.5. Análisis del efluente de reacción por cromatografía de gases.

Para el análisis del efluente de reacción se utiliza un cromatógrafo de gases HP 6890. Básicamente, este equipo cuenta

con dos canales independientes: uno de columnas empaquetadas conectadas a un detector de conductividad térmica (TCD) y otro con una columna capilar conectada a un detector de ionización de llama (FID, acrónimo inglés para *Flame Ionization Detector*).

Mediante el movimiento manual de la válvula V4 situada a la salida del reactor, se puede dirigir la corriente de salida del reactor hacia el GC para su correspondiente análisis o hacia venteo (Venteo1 en Fig. 3-5). Con el fin de evitar la acumulación de productos en las líneas, V4 permanece siempre dispuesta en la posición de venteo (se denomina venteo a aquella posición donde el flujo reacción sale a la calle sin pasar por el GC). Veinte minutos antes de inyectar una nueva muestra de reacción, se actúa manualmente la válvula V4 a la posición en que permite el paso de la corriente de reacción hacia el GC, para así asegurar el llenado completo de los bucles del cromatógrafo y la homogeneidad de la mezcla que les llega.

El primer análisis del efluente de reacción se realiza aproximadamente a los 20 min de iniciado el proceso de MDA. A continuación se realizan sucesivos análisis para seguir la evolución del proceso catalítico con el tiempo de reacción (TOS, acrónimo inglés para *Time On Stream*). Los primeros análisis son de suma importancia porque delimitan lo que se conoce como período de inducción del catalizador [50]. Este período habitualmente comprende las primeras 1-2 horas desde que se inició la reacción.

El GC empleado posee dos válvulas de inyección V1 y V3 con sendos bucles que envían la muestra en el mismo instante, uno de ellos (situado en V1) al sistema de columnas empaquetadas, y el otro (situado en V3) al canal capilar (ver sistema de muestreo detallado en Capítulo 4, Figura 4-3).

El sistema de columnas empaquetadas está formado por una precolumna HayesepQ de 3 m x 1/8 pulgada *silicosteel*, una columna central HayesepQ de 45 cm x 1/8 pulgada *silicosteel*, un sistema de *back-flash* o flujo invertido y una columna tamiz molecular Molecular Sieve 5A de 3m x 1/8 pulgada *silicosteel* conectadas al detector TCD. Este sistema permite separar y cuantificar CO₂, CO, C₂H₄, C₂H₆, CH₄, N₂.

El sistema de columna capilar está formado por una única columna Agilent Technologies DB-Petro 122-10A6, 50m (longitud) x 0,25 mm (d.i.) x 0,5 μm (espesor película) conectada a un detector FID. Este otro sistema permite analizar la mezcla de hidrocarburos de reacción, desde CH₄ hasta naftaleno (C₁₀H₈).

El tiempo de retención de los productos fue previamente determinado mediante la inyección de patrones líquidos comerciales convenientemente diluidos de benceno, tolueno y naftaleno, proveídos por Supelco Park y Sigma-Aldrich. Para los productos

volátiles, se procedió a la inyección de balas de calibrado de CH_4 , CO_2 , CO , N_2 , C_2H_6 y C_2H_4 con composición volumétrica garantizada por el fabricante (Abelló-Linde).

En la Figura 3-8 se muestra un cromatograma típico obtenido mediante el sistema de columnas empaquetadas con el detector TCD (imagen superior) y un cromatograma típico obtenido mediante la separación en la columna capilar y la cuantificación en el detector FID (imagen inferior).

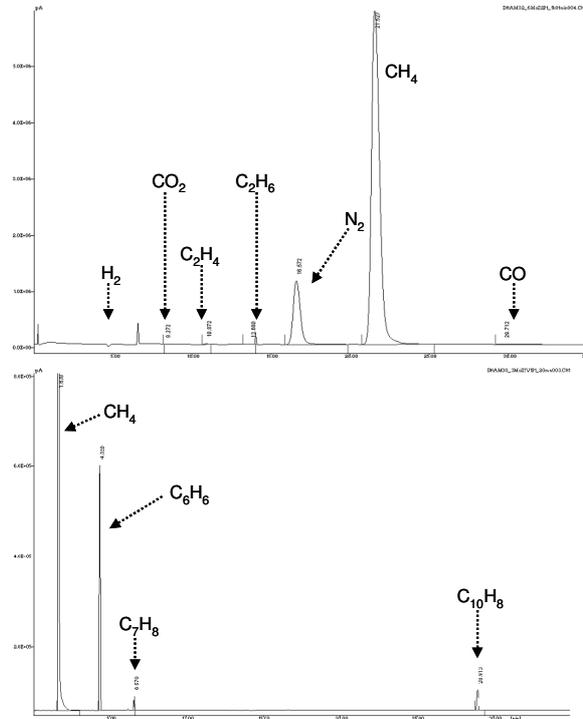


Figura 3-8. Cromatogramas típicos de separación obtenidos con el equipo GC HP6890 para una mezcla habitual de reacción de MDA en el sistema de columnas empaquetadas con detector TCD (arriba) y en el sistema de columnas capilares con detector FID (abajo).

3.5.6. Descarga y acondicionamiento del reactor.

El final de la reacción se marca mediante el cambio del caudal de la bala de mezcla de CH_4/N_2 por 10 mL He/min y la bajada progresiva de la temperatura del reactor. Durante esta etapa las mantas a la salida del reactor se mantienen a la temperatura de operación.

Finalizado el experimento comienza un período de limpieza de las líneas localizadas después del reactor. En primer lugar se posiciona la válvula V4 para que el efluente del reactor sea dirigido a venteo (Venteo1, Figura 3-5) y se aumenta el flujo a 100 mL He/min. Al mismo tiempo la línea que lleva N₂ a V4 permanece comunicada con el GC con un flujo de 1000 mL N₂/min. Esta etapa suele durar toda la noche para asegurar la completa eliminación de productos pesados de las líneas por venteo (Venteo2, Figura 3-5).

Con el reactor y las líneas frías se procede a la descarga del mismo. La capa de SiC por encima del lecho catalítico se separa y se calcina en mufla a 700 °C durante 6 h con una rampa de 4 °C/min en mufla, para así poderlo reutilizar.

La limpieza del reactor comprende dos pasos. En el primero se añade agua y jabón para arrastrar los restos de polvo y lana de cuarzo que puedan quedar en las paredes. El segundo consiste en poner el reactor seco dentro del horno y subir la temperatura hasta 700 °C en una corriente de aire de 30 mL/min durante 6 h. El aire se encarga de oxidar los pequeños depósitos de carbono acumulados sobre la frita o las paredes del reactor durante el proceso catalítico.

3.6. Presentación de resultados.

3.6.1. Conversión de metano.

Se usa N₂ como patrón interno para el cálculo de la conversión de metano a partir de los datos que ofrece el canal de columnas empaquetadas del cromatógrafo conectadas al detector TCD.

Brevemente, la comparación entre el área de CH₄ a la entrada (obtenida en el análisis de la alimentación en condiciones de no reacción) y a la salida del reactor (en la mezcla de productos de reacción), normalizada con su correspondiente factor de respuesta respecto al área de N₂, permite calcular la cantidad real de CH₄ convertido (Ecuación 3.14):

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{n_{CH_4 entrada} - n_{CH_4 salida}}{n_{CH_4 entrada}} \cdot 100 = \frac{\left(\frac{A_{CH_4}}{A_{N_2} \cdot Fr_{CH_4/N_2}} \right)_{entrada} - \left(\frac{A_{CH_4}}{A_{N_2} \cdot Fr_{CH_4/N_2}} \right)_{salida}}{\left(\frac{A_{CH_4}}{A_{N_2} \cdot Fr_{CH_4/N_2}} \right)_{entrada}} \cdot 100$$

E-3.14

donde,

- A_{CH_4} y A_{N_2} representan las áreas de los picos de CH_4 y N_2 , respectivamente.

- Fr_{CH_4/N_2} representa el factor de respuesta de CH_4 respecto a N_2 .

Un factor de respuesta es aquel valor que satisface, para una mezcla de dos sustancias (una de ellas escogida como referencia o patrón y por ello con $F_r=1$), la igualdad presentada en la Ecuación 3.15:

$$\frac{A_a / 1}{A_b / Fr_{b/a}} = \frac{n_a}{n_b} \quad E-3.15$$

donde,

- A_a y A_b representan las áreas en el cromatograma de cada uno de los dos productos, a y b .

- n_a y n_b representan la cantidad molar respectiva y conocida de cada uno de ellos en la mezcla preparada.

De la resolución de esta ecuación se obtiene el factor de respuesta de la sustancia b respecto a la sustancia a . Téngase en cuenta que los F_r empleados para la cuantificación en el detector TCD y en el detector FID generan valores molares y másicos de la sustancia a determinar, respectivamente [56].

3.6.2. Cuantificación de los productos formados.

La mezcla de gases que sale del reactor llega al cromatógrafo donde es inyectada al mismo tiempo y de manera independiente en los dos sistemas de columnas empleados, empaquetado y capilar.

Los factores de respuesta para las sustancias analizadas en el canal de columnas empaquetadas se determinaron experimentalmente mediante una bala de calibrado de composición conocida y garantizada por el fabricante (Abelló-Linde). En la Tabla 3-8 se muestran los valores obtenidos:

Tabla 3-8. Factores de respuesta de los compuestos analizados en el detector TCD del canal de columnas empaquetadas respecto a N_2 .

Compuesto	Fr_{b/N_2}
CO_2	1,1430
C_2H_4	1,1429
C_2H_6	1,1810
CH_4	0,7400
CO	1,0000

A partir de la separación de productos obtenida en el canal con columnas empaquetadas, conociendo la cantidad (en mol/h) de patrón interno y habiendo estimado previamente los factores de respuesta de cada producto respecto a ese patrón, se puede determinar la cantidad (en mol/h) de cada uno de los productos (incluido el metano no reaccionado) a la salida del reactor como se indica en la Ecuación 3.16:

$$(mol/h)_P = \left(\frac{A_P}{A_{N_2} \cdot Fr_{P/N_2}} \right) \cdot (mol/h)_{N_2} \quad E-3.16$$

donde,

- A_P y A_{N_2} representan las áreas de los picos correspondientes al compuesto P y N_2 , respectivamente.

La cuantificación de los productos determinados en el canal de columna capilar presenta un inconveniente: el pico de patrón interno N_2 no genera señal en el detector FID. Esta circunstancia se salva empleando el pico de CH_4 como vínculo entre el cromatograma asociado al detector TCD y el asociado al detector FID. Se deduce que el área que corresponde a CH_4 obtenida en el detector FID es debida a los g/h de CH_4 a la salida del reactor, y esta cantidad es conocida de los cálculos realizados sobre los datos obtenidos por el sistema de columnas empaquetadas con detector TCD. A partir de este momento se considera el metano como patrón interno en el sistema de columna capilar con detector FID y se procede, como se muestra en Ecuación 3.17, de manera análoga como se ha descrito para el sistema de columnas empaquetadas:

$$(g/h)_P = \left(\frac{A_P}{A_{CH_4}} \right) \cdot (g/h)_{CH_4} \quad E-3.17$$

Téngase en cuenta que para compuestos tipo hidrocarburo no oxigenados, el factor de respuesta en un detector FID respecto a metano es aproximadamente 1 ($Fr_{P/CH_4} \approx 1$).

3.6.3. Selectividad, rendimiento y balance de materia.

Con el detector FID no es posible cuantificar H_2 puesto que su línea base se obtiene con una llama de H_2 y aire. El detector TCD tampoco sirve para detectar hidrógeno porque las conductividades térmicas de H_2 y He (este último, gas portador de las columnas y gas de referencia en la celda del detector) son similares, lo cual limita la posibilidad para cuantificar H_2 al presentarse como pico negativo asimétrico. Por ello los valores de balance de materia, selectividad y rendimiento se ofrecen en base de carbono.

Una vez conocidas las cantidades (en g/h) de cada uno de los productos presentes en el efluente de reacción, se transforman cada una a gC/h (donde gC representaría los g de carbono debidos a cada producto). Una vez calculados todos los valores gC/h se procede a determinar el balance de materia, la selectividad y el rendimiento a productos como aparece en las siguientes ecuaciones:

Balance de materia:

$$BM (\%C) = \frac{\sum (gC/h)_{salida}^{prods+react}}{(gC/h)_{entrada}} \cdot 100 \quad E-3.18$$

donde el numerador representa la suma de los gC/h de todas las sustancias analizadas a la salida del reactor (productos y reactante no reaccionado) y el denominador representa los gC/h a la entrada del reactor, es decir, los gC/h debidos al CH₄ alimentado. Nótese que el porcentaje que falte hasta alcanzarse el 100%C del BM corresponde al coque acumulado sobre el catalizador. En este sentido, los gC/h debidos al coque se obtienen multiplicando dicho porcentaje por los gC/h a la entrada del reactor.

Selectividad a cada producto:

$$S(\%C)_p = \frac{(gC/h)_p}{\sum_{productos} (gC/h)} \cdot 100 \quad E-3.19$$

donde el numerador representa los gC/h debidos al producto P y el denominador, la suma de los gC/h debida, exclusivamente, a los productos generados en el proceso.

Rendimiento a cada producto:

$$R(\%C)_p = \frac{X_{CH_4} \cdot S_p}{100} \quad E-3.20$$

donde X_{CH₄} y S_p tienen el significado visto en las Ecuaciones 3.14 y 3.19, respectivamente.

3.7. Referencias.

- [1] www.iza-online.org/synthesis.
- [2] www.iza-structure.org.
- [3] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier, *Nature* 272 (1978) 437.
- [4] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of zeolite framework type* 5th edition, Elsevier, (2001).
- [5] A. B. Dulak, M. Derewinski, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174 (1) (2008) 149.
- [6] R. Ravishankar, P. N. Joshi, S. S. Tamhankar, S. Sivasanke, V. P. Shiralkar, *Adsorption Science and Technology*, 16 (1998) 607.
- [7] M. K. Rubin, P. Chu, *US Patent* 4954325 (1990).
- [8] P. Aurault, J. Datka, S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13755.
- [9] S. L. Lawton, M. E. Leonowicz, R. D. Partridge, P. Chu, M. K. Rubin, *Mic. Mes. Mater.* 23 (1998) 109.
- [10] M. E. Leonowicz, S. L. Lawton, R. D. Partridge, P. Chu, M. K. Rubin, *Science* 264 (1994) 1910.
- [11] A. Corma, C. Corell, J. P. Pariente, *Zeolites* 15 (1995) 2.
- [12] A. Corma, C. Corell, F. Llopis, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *Appl. Catal. A Gen.* 115 (1994) 121.
- [13] A. Corma, V. Fornés, S. B. Pergher, *Spanish Patent* ET 9605004 (1996), y *Int. Pat. Appl.* WO 9717290 (1997).
- [14] P. Frontera, F. Testa, R. Aiello, S. Candamano, J. B. Nagy, *Microp. Mesop. Mater.* 106 (2007) 107.
- [15] J. Haber, J. H. Block, B. Delmon, *Pure Appl. Chem.* 67 (1995) 1257.
- [16] M. A. Cambor, C. Corell, A. Corma, M. J. D. Cabañas, S. Nicopoulos, J. M. G. Calbet, M. V. Regi, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2415.
- [17] W. Smith, T. R. Forester, *J. Molec. Graphics* 14 (1996) 136.
- [18] M. P. Allen, D. Tildesley, *Molecular Simulation of Liquids*, Oxford University Press (1980).
- [19] C. R. A. Catlow, C. M. Freeman, B. Vessal, S. M. Tomlinson, M. J. Leslie, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 1947.
- [20] T. Oie, T. M. Maggiora, R. E. Christoffersen, D. J. Duchamp, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Biol. Symp.* 8 (1981) 1.
- [21] W. M. Meier, E. H. Olsen, *Atlas of Zeolites Structures Types*, Butterworths 2nd edition (1987).
- [22] R. Von Ballmoos, *Collection of simulated powder patterns for zeolites*, Butterworths (1984).
- [23] H. D. Hitchcock, *Powder Diffraction Files*, Internacional Center for Diffraction Data, (1995).
- [24] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, Ed. Addison-Wesley, London (1978).
- [25] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. A. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [26] B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. Boer, *J. Catal.* 3 (1964) 32.
- [27] W. D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1366.
- [28] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [29] E. M. Flanigen, R. W. Grose, *Advances in Chemistry Series* 101 (1971) 76.

-
- [30] C. A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347.
- [31] H. Kosslick, V. A. Tuan, R. Fricke, C. Peuker, W. Pilz, W. Storek, *J. Phys.Chem.* 97 (1993) 5678.
- [32] P. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, *Journal of Catalysis* 22 (1971) 193.
- [33] U. Lohse, E. Loeffler, M. Hunger, J. Stoeckher, V. Patzelova, *Zeolites* 7 (1987) 11.
- [34] A. Corma, V. Fornés, A. Martínez, J. Sanz, *ACS Symp. Ser.* 375 (1988) 17.
- [35] J. Datka, E. Tuznik, *Zeolites* 5 (1985) 230.
- [36] A. Corma, *Chem. Rev.* 95 (1995) 559.
- [37] M. Haines, Shell Co., *EP. Patent* WO 00/50366.
- [38] L.D. Conde, C. Marún, *J. Catal.* 204 (2001) 324.
- [39] M. Heintze, M. Magureanu, *J. Catal.* 206 (2002) 91.
- [40] W. Bartok, Exxon Co., *U.S. Patent* WO 86/03736.
- [41] W. Bartok, Exxon Co., *U.S. Patent* WO 85/00164.
- [42] F. Karachi, M. C. Ilinta, *Catal. Lett.* 84 (2002) 183.
- [43] M. Ichikawa, A. K. Kinage, R. Ohnishi, *Catal. Lett.* 88 (2003) 199.
- [44] S. B. Derouane-Abd Hamid, C. Bouchy, *J. Mol. Catal. A Chem.* 163 (2000) 283.
- [45] S. B. Derouane-Abd Hamid, C. Bouchy, *Catal. Today* 63 (2000) 461.
- [46] B. Lin, Y. Yang, A. Sayari, *App. Catal. A Gen.* 214 (2001) 95.
- [47] Z. Liu, M. Nutt, E. Iglesia, *Catal. Lett.* 81 (2002) 271.
- [48] H. Liu, W. Shen, X. Bao, Y. Xu, *Appl. Catal. A Gen.* 295 (2005) 79.
- [49] P. L. Tan, Y. L. Leung, S. Y. Lai, C. T. Au, *Appl. Catal. A Gen.* 228 (2002) 115.
- [50] A. Szöke, A. Erdöhely, F. Solymosi, *Catal. Lett.* 32 (1995) 43.
- [51] D. Ma, Y. Shu, X. Bao, Y. Xu, *J. Catal.* 189 (2000) 314.
- [52] Y. Shu, Y. Xu, S. T. Wong, L. Wang, X. Guo, *J. Catal.* 170 (1997) 11.
- [53] P. L. Tan, Y. L. Leung, S. Y. Lai, C. T. Au., *Appl. Catal. A Gen.* 228 (2002) 115.
- [54] H. Liu, X. Bao, Y. Xu, *J. Catal.* 239 (2006) 441.
- [55] C. Bouchy, I. Schmidt, J. R. Anderson, C. J. H. Jacobsen, E. G. Derouane, S. B. D. A. Hamid, *J. Mol. Catal. A Chem.* 163 (2000) 283.
- [56] W. A. Dietz, *J. Gas Chromatog.* 5 (1967) 68.



PUESTA A PUNTO DEL SISTEMA DE REACCIÓN

4.1. Estabilidad térmica.

La estabilidad térmica del sistema de reacción se analizó desde dos puntos de vista.

Por una parte se realizó una serie de ensayos en blanco en las futuras condiciones de reacción para comprobar si existía reacción térmica de la molécula de CH₄. Además, puesto que la reactividad de N₂ a altas temperaturas frente a H₂, O₂, B, Si, Ca, Li, Ba, Mg, Al y ciertos metales de transición (entre ellos Mo) está descrita en la bibliografía [1], conocer el comportamiento del N₂ a la temperatura de la reacción MDA era fundamental para determinar su viabilidad como patrón interno en los cromatogramas del efluente de reacción. Estos ensayos se llevaron a cabo en ausencia de catalizador (tanto con el reactor vacío como con un lecho de SiC de dimensiones equivalentes al futuro lecho catalítico) y demostraron que en las condiciones de operación la mezcla CH₄/N₂=9 (v/v) no sufría ningún tipo de cambio (ver apartado 4.5 para más detalles), por lo que la contribución de la reacción homogénea se consideró despreciable en las condiciones de trabajo (T≤750 °C, P=1 atm y GHSV=1500 mL/(g h)). Así, toda la conversión de CH₄ sería debida exclusivamente al papel del catalizador y, además, se pudo confirmar como válido el uso de N₂ como patrón interno para la cuantificación del avance de reacción.

Por otra parte se analizó la estabilidad y constancia de los valores de temperatura a lo largo del lecho catalítico. Para ello se empleó una mezcla física de catalizador 3Mo/Z5(15) y SiC como se describe en el apartado 3.5.1. Una vez activado el catalizador en las condiciones expuestas en el apartado 3.5.3, se inició la reacción de MDA. El control de temperatura descrito en el apartado 3.4.2 fue comprobado mediante un tercer termopar de lectura, móvil y ubicado dentro de la vaina del reactor. Se tomaron medidas de la temperatura a lo largo del lecho catalítico, observándose desviaciones máximas de ±3 °C respecto de la temperatura de reacción 700 °C, lo que indicó que existía un perfil de temperatura homogéneo.

4.2. Diseño del sistema de análisis del efluente de reacción.

El dispositivo para el análisis de la corriente de salida del reactor estaba constituido por un GC de la casa comercial Agilent, modelo HP6890. No obstante, como se detallará a continuación, la experimentación demostró que el conjunto de líneas y piezas de acero localizadas desde la salida del reactor hasta el venteo del cromatógrafo podía presentar puntos de conflicto para la cuantificación adecuada de las especies presentes en dicha corriente.

Por ello se dividió el diseño en dos partes, una referida al entramado de líneas y otra a la configuración del equipo de cromatografía.

4.2.1 Diseño de líneas.

Se diseñó el sistema de manera que minimizase la longitud de tubo necesaria para unir la salida del reactor con la llegada a las válvulas de inyección del GC. A su vez el recorrido de los tubos que llevaban la muestra sobrante desde el GC hasta el Venteo2 (Figura 3-5) también se redujo todo lo posible.

Entre los productos esperados de reacción se encontraban benceno, tolueno y naftaleno. Teniendo en cuenta los puntos de ebullición de estos compuestos (80, 110 y 218 °C, respectivamente [2]), se debía mantener las líneas calefactadas a una temperatura superior a 218 °C para evitar condensaciones. En la bibliografía inicial sobre MDA había pocas referencias explícitas a la necesidad de fijar un valor mínimo de temperatura en las líneas de transporte del efluente de reacción. Mientras en algunos estudios se empleaban valores de temperatura inferiores al punto de ebullición del naftaleno, trabajando entorno a los 120 °C [3], en otros se refería una temperatura de trabajo de aprox. 220 °C [4]. Según nuestra experiencia, trabajar con las mantas calefactoras a valores de temperatura cercanos al punto de ebullición del naftaleno puede provocar errores de cuantificación. Se requeriría, como se verá a continuación, una temperatura de trabajo suficientemente mayor.

El sistema de líneas diseñado para el equipo actual era calentado por una manta calefactora de ½ pulgada x 6 pies Cole-Parmer Thermoline, la cual abarcaba desde la salida del reactor hasta la entrada al cromatógrafo y desde la salida del cromatógrafo hasta la llegada al Venteo2. Si bien esta manta calefactora debía ser capaz de mantener una temperatura homogénea y constante en cualquier punto de las líneas, se comprobó que esta circunstancia no se cumplía en todo el recorrido.

Durante la puesta a punto del sistema de reacción sucedieron graves problemas debidos a la acumulación de productos pesados de reacción (mayoritariamente naftaleno) a lo largo de las líneas ubicadas más allá de la salida del reactor, incluyendo la zona de las válvulas de inyección del GC. Estas acumulaciones se traducían en la formación de obstrucciones líquidas y/o sólidas en aquellos puntos donde las líneas se encontrasen a temperaturas por debajo de 218 °C. Este hecho provocaba un aumento rápido de la presión del sistema de reacción y obligaba a detener los ensayos.

Así pues, el uso una sola manta implicaba cierta dificultad para asegurar que la temperatura fuese constante en todo el tramo, debido a que:

-Ese control se efectúa en un solo punto, aquel donde el termopar de control de la manta toca la línea de acero.

-Al paulatino deterioro de la fibra que recubre las resistencias que recorren el interior de la manta, que provoca valores erráticos en los extremos de la misma, donde las resistencias son más sensibles.

Esto fue constatado mediante la obtención de un diagrama de temperatura usando un termopar de lectura externo al sistema. Estas medidas se tomaron fijando el controlador de la manta al valor de funcionamiento de 250 °C. El perfil de temperaturas obtenido en distintos puntos de la línea calefactada se muestra esquemáticamente en la Figura 4-1.

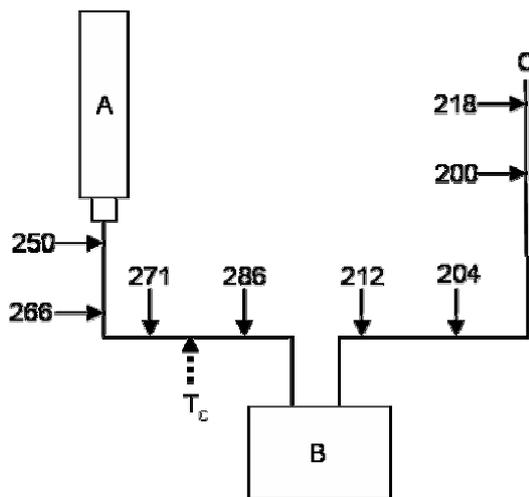


Figura 4-1. Diagrama de temperatura en las líneas a la salida del reactor para el montaje con una sola manta calefactora. T objetivo 250 °C. A (reactor MDA), B (GC), C (salida a Venteo2) y T_c (termopar de control).

En este esquema A representa el reactor, T_c la localización del termopar de control de la manta, B la caja de válvulas del cromatógrafo y C la salida a Venteo2 de la corriente gaseosa. Cada punto donde se realizó la medida de temperatura viene indicado por una flecha y por el valor medido en °C. Como se aprecia, el extremo inicial de la manta (a la salida del reactor) era capaz de mantener valores de temperatura del orden de los deseados, mientras que el extremo final (cerca de la salida a Venteo2) presentaba una clara desviación con valores de este parámetro inferiores a los esperados.

Para evitar la presencia de puntos fríos en las líneas y mejorar la homogeneidad de temperaturas se decidió sustituir la manta de 6 pies por dos mantas calefactoras nuevas Cole-Parmer

Thermoline de ½ pulgada x 3 pies de longitud cada una, controladas mediante sendos dispositivos electrónicos Tecnologic THP48. De esta manera se podía mantener mejor la temperatura a lo largo de todo el tramo de línea ya que se pasaba de tener uno a tener dos puntos de control independientes. Con este montaje se consiguió reducir los puntos fríos en las líneas y así minimizar las posibles obstrucciones por acumulación de productos pesados.

No obstante, los problemas de acumulación de productos también ocurrían en el sistema de válvulas de inyección del GC. Esto se debía principalmente a dos causas:

- 1) La existencia de puntos fríos.
- 2) El menor diámetro de los tubos de muestreo del equipo de cromatografía.

La caja de válvulas del cromatógrafo alcanzaba temperaturas elevadas pero no conseguía calentar lo suficiente los tubos de las válvulas. A su vez estos tubos tenían un diámetro de 1/16 pulgada lo cual hacía más probable que una pequeña condensación de productos taponara el sistema. Por ello se encintaron los dos bucles de las válvulas de muestreo (V1 y V3) con una tercera manta calefactora Cole-Parmer Thermoline de ½ pulgada x 1 pie de longitud controlada mediante un dispositivo electrónico Tecnologic THP48, según se refleja en la Figura 4-2. De esta manera se aseguraba que no se obstruyesen estas partes del sistema.

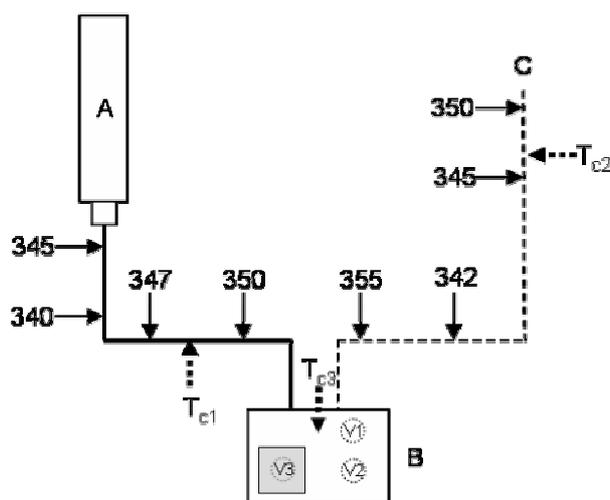


Figura 4-2. Diagrama de temperatura a la salida del reactor para el montaje con cartucho y tres mantas calefactoras. T objetivo 350 °C. A (reactor MDA), B (GC), C (salida a Venteo2), T_{c1}-T_{c3} (termopares 1-3 de control) y V1-V3 (válvulas 1-3 de muestreo del GC).

La configuración inicial del CG presentaba dos válvulas a las que se tuvo que añadir una tercera (ver diseño del conjunto de válvulas de CG en el apartado 4.2.2). Esta tercera válvula quedaba fuera de la plataforma calefactora que venía ubicada de serie dentro de la caja de válvulas. Por ello fue necesario crear un sistema de calefacción autónomo exclusivo para esta válvula, lo cual se consiguió mediante un cartucho calefactor Watlow, Mod. 101439-1ES (200 W) controlado con un dispositivo electrónico Technologic THP48. El cartucho fue insertado en una plataforma de aluminio creada para acoger y sujetar el cuerpo de la válvula V3.

En el diagrama mostrado en la Figura 4.2 se presenta la disposición final del sistema de calefacción para el conjunto de líneas y zona de válvulas del GC. En él se puede apreciar en distinto trazo la ubicación de las tres mantas calefactoras (trazo grueso para la manta desde la salida del reactor A hasta la entrada a la caja de válvulas B, trazo punteado para la manta que encinta los bucles de las válvulas del cromatógrafo y trazo discontinuo para la manta que va desde la salida de la caja de válvulas hasta el Venteo2 final C). Además se presenta también la ubicación de la plataforma calefactora independiente para la válvula V3 (zona gris en Figura 4.2). T_{c1} , T_{c2} y T_{c3} muestran la localización de los distintos termopares de control de cada una de las mantas. Cada punto donde se realizó la medida de temperatura se indica con un dígito, como en la Figura 4-1.

Se puede apreciar a partir de los valores tomados con un termopar de lectura, que este diseño de calefacción sí era capaz de mantener las líneas a temperatura suficientemente alta y de manera uniforme (siendo el valor objetivo de 350 °C) y así evitar la condensación de productos en su interior.

Por último, para evitar en la medida de lo posible la obstrucción de cualquier zona más allá del reactor, se instaló una válvula a la salida del mismo para poder dirigir el flujo de reacción hacia el GC o hacia una salida auxiliar de venteo (denominada Venteo1 del reactor en Figura 3-5). Esta válvula debía cumplir dos requisitos:

- 1) Un tamaño reducido debido al espacio donde habría de ubicarse.
- 2) Soportar temperaturas cercanas a 350 °C (valor de funcionamiento de las mantas calefactoras).

Las válvulas todo-nada para dos o tres vías capaces de soportar estas temperaturas tienen tamaños grandes, lo que las hacía inoperantes debido al requerimiento de distancia que separaba la salida del reactor de la entrada al GC. Se optó por instalar una válvula característica de cromatografía gaseosa. Se trataba de una válvula de seis vías con dos posiciones. Se diseñó de manera que permitía en

una posición enviar el efluente de reacción hacia las válvulas de muestreo del CG, y en la otra posición permitía enviar esa corriente directamente a Venteo1. El movimiento de esta válvula se realizaba mediante un actuador manual. Inicialmente la válvula se encontraba en posición de Venteo1, es decir, enviando toda la corriente de salida del reactor fuera del sistema. Veinte minutos antes de realizar la inyección de la corriente de reacción en el GC, se realizaba el movimiento manual de esta válvula para permitir la llegada del flujo a los bucles de muestreo del CG, asegurando el llenado homogéneo con la mezcla de reacción. Tras la inyección se devolvía la válvula a la posición de Venteo1. Al mismo tiempo, en esta última posición uno de los puertos de la válvula permitía la entrada de una corriente de N₂ de aprox. 1000 mL/min (apartados 3.5.5. y 3.5.6.) que se encargaba de limpiar y purgar las líneas dispuestas después del reactor, incluidas las del CG. Con este sistema se redujo la acumulación de productos en las líneas de manera notable, eliminando por completo las sobrepresiones en el reactor debido a obstrucciones y las consiguientes paradas por mantenimiento.

4.2.2. Configuración del sistema cromatográfico.

Para poder realizar una correcta cuantificación de productos y reactantes a la salida del reactor se optimizó el montaje de un cromatógrafo de gases GC-HP6890. Si bien en el capítulo 3 se especifican el tipo de columnas (empaquetadas y capilares) y detectores (TCD y FID) empleados, así como un par de cromatogramas típicos (Figura 3-8), en este apartado se presenta el diseño del conjunto de válvulas para permitir el análisis del efluente de reacción.

Como se aprecia en la Figura 4-3, se contaba con tres válvulas de cromatografía de gases para llevar a cabo el muestreo. Estas válvulas tenían dos posiciones únicas (“llenado de bucle” e “inyección”). Las válvulas, denominadas V1, V2 y V3, eran cambiadas de posición mediante el empleo de tres actuadores neumáticos. V1 y V2 son las válvulas que regían el sistema de columnas empaquetadas y que canalizaban los productos (gases incondensables e hidrocarburos hasta C₂) al detector TCD. Por otro lado, V3 (actuada siempre al mismo tiempo que V1) gobernaba el sistema capilar permitiendo separar hidrocarburos desde metano hasta naftaleno y analizarlos con el detector FID. A continuación se presenta el esquema de conexiones del sistema de muestreo diseñado:

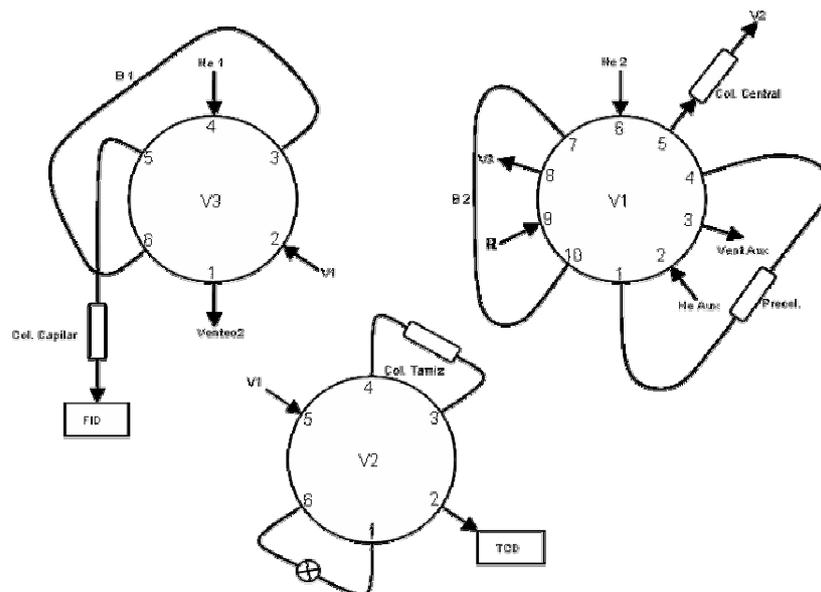


Figura 4-3. Esquema del sistema de muestreo del cromatógrafo de gases HP6890.

Brevemente se indica el significado de las siglas empleadas en dicha figura:

- He1 y He2 son las corrientes del gas portador helio que arrastran el contenido de los bucles (B1 y B2) a través las columnas del sistema capilar y empaquetado, respectivamente.
- Se usa una corriente auxiliar de helio (He Aux) para realizar en determinados momentos del análisis un efecto *back-flush* o de flujo inverso.
- La sigla R representa el puerto de llegada a la válvula V1 del efluente de reacción.
- Los canales denominados Venteo2 y Vent Aux sirven para expulsar la muestra sobrante fuera del sistema (salidas a venteo).
- El símbolo \otimes identifica la ubicación de un restrictor de presión que simula la presencia de la columna tamiz molecular cuando esta se encuentra desconectada, de forma que es posible minimizar la pérdida de carga manteniendo constante la presión del sistema.
- Por último, la mezcla de gases separados en cada uno de los sistemas independientes de columnas (empaquetado y capilar) es analizada en paralelo en sendos detectores TCD y FID.

4.3. Reproducibilidad experimental.

Para conocer el grado de fiabilidad de los resultados obtenidos mediante el sistema diseñado de reacción y análisis, se llevaron a cabo una serie de experimentos de reproducibilidad con un

catalizador 3Mo/Z5(15). La preparación de este catalizador y sus características pueden consultarse en el apartado 3.2.3.2 y en los Capítulos 5 a 7. Las condiciones escogidas para estos ensayos fueron 700 °C, 1 atm y 1500 mL/(g h), alimentación con relación volumétrica $\text{CH}_4/\text{N}_2=9$ y 0,4 g de catalizador mezclado con 2 g de SiC (apartado 3.5.1).

En la Figura 4-4 se presentan las curvas de conversión de CH_4 y de rendimiento a productos aromáticos frente al TOS junto a los valores medios y sus desviaciones típicas. La dispersión de valores observada en ambas gráficas es coherente con lo descrito en la literatura previa y suele razonarse en función de una mayor influencia del error experimental relativo a la determinación de la variación de la concentración de reactante presente en el flujo de reacción cuando se trabaja en condiciones de baja conversión [5].

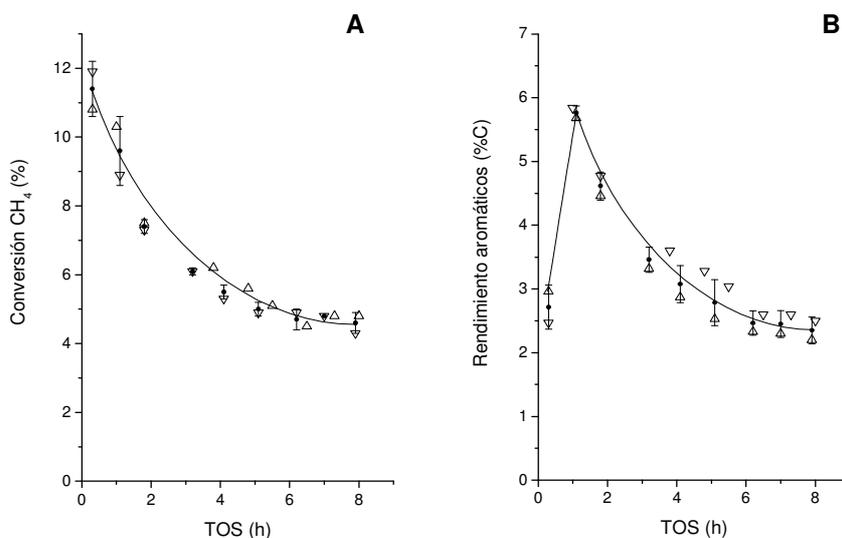


Figura 4-4. Curvas de conversión de CH_4 (A) y rendimiento a productos aromáticos (B) frente al TOS para el catalizador 3Mo/Z5(15). Iconos \triangle y ∇ para las curvas réplica e icono \bullet para la curva promedio. Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm y 1500 mL/(g h).

Así mismo, en la Tabla 4-1 se presentan los resultados de selectividades obtenidos para los distintos productos de reacción a dos tiempos, el primero coincidente con el final del período de inducción del catalizador (TOS=1 h) y el segundo después de transcurrir 5 h de reacción. Como se puede apreciar, los valores obtenidos para los experimentos réplica mostraron un buen grado de concordancia.

Tabla 4-1. Reproducibilidad de valores de selectividad a los productos de reacción CO_x, fracción de hidrocarburos C₂, benceno (Bz), tolueno (Tol), naftaleno (Naft) y coque para el catalizador 3Mo/Z5(15). Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm y 1500 mL/(g h).

Experimento	TOS (h)	Selectividad de productos (%C)					
		CO _x	C ₂	Bz	Tol	Naft	Coque
1	1,0	1,3	2,2	41,4	2,3	17,6	32,5
	5,0	0,7	8,6	44,0	4,4	6,1	38,7
2	1,0	2,2	1,6	38,9	2,0	14,6	32,5
	5,0	0,7	7,0	46,2	4,4	7,5	34,3

4.4. Transferencia de materia.

En las reacciones de catálisis heterogénea ocurren diversos procesos físico-químicos que pueden influir de manera limitante en la velocidad de reacción global (Figura 4-5) [6]. Brevemente:

1. Difusión de los reactantes desde la fase gaseosa hasta la superficie de la partícula de catalizador.
2. Difusión de los reactantes desde la superficie de la partícula de catalizador a través del interior de los poros de la partícula hasta los centros activos.
3. Adsorción de los reactantes sobre la superficie del centro activo.
4. Reacción catalítica en el centro activo.
5. Desorción de los productos formados de la superficie del centro activo.
6. Difusión de dichos productos desde el interior de los poros del catalizador hasta la superficie externa de las partículas del mismo.
7. Difusión de los productos desde la superficie externa de las partículas de catalizador hasta la fase gaseosa.

Durante la reacción de MDA coexisten en el lecho catalítico reactante, productos gaseosos y también productos de mayor peso molecular que pueden depositarse como sólidos sobre el catalizador (coque). Por ello, las condiciones de operación, el tamaño de las partículas de catalizador y la dimensión del lecho catalítico son variables a tener en cuenta para evitar que ocurran fenómenos de transferencia de materia que limiten la extensión de la reacción catalítica [7]. Por lo general, las velocidades de las etapas de adsorción de reactantes (etapa 3) y de desorción de productos (etapa 5) son mucho mayores que en el resto de las etapas. Para asegurar que el proceso catalítico (etapa 4) fuese el paso controlante de la velocidad global de reacción y no estuviese limitado por los fenómenos difusivos (etapas 1, 2, 6 y 7) [8], se llevaron a cabo los siguientes dos estudios.

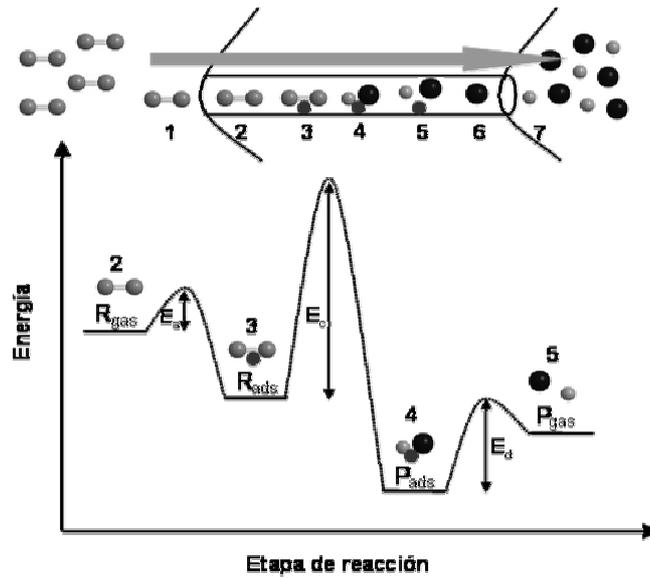


Figura 4-5. Esquema de las etapas de un proceso catalítico heterogéneo entre las moléculas de un reactante gaseoso y los centros activos sólidos localizados en el interior del microporo de una zeolita.

4.4.1. Difusión externa.

Se dice que un proceso catalítico está limitado por efecto de la difusión externa cuando el paso de reactantes desde la fase fluida (gaseosa en el caso de MDA) hasta la superficie exterior de las partículas sólidas de catalizador no es suficientemente rápido como para suministrar la cantidad de reactivo que los centros activos son capaces de transformar en unas determinadas condiciones de reacción por unidad de tiempo. En función del tipo de catalizador y de las condiciones de reacción, en ocasiones puede darse una disminución del coeficiente de transferencia de materia entre la fase gaseosa y la fase sólida. Si este fenómeno ocurre, se genera un gradiente de concentración de reactante como el que se ilustra en la Figura 4-6 (flecha DE), donde la presión relativa del reactivo disminuye a medida que la distancia al centro de la partícula de sólido se hace menor.

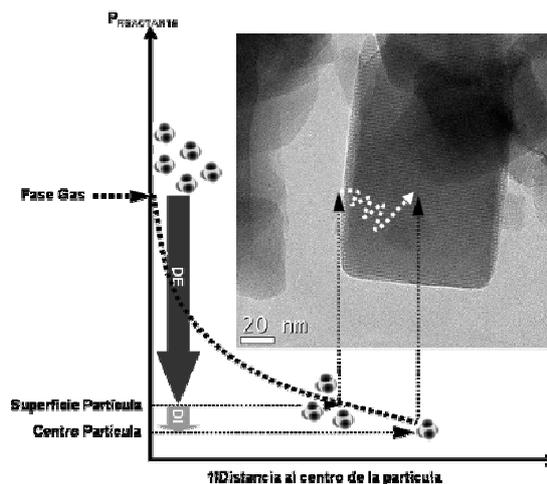


Figura 4-6. Fenómenos de difusión externa (DE) y difusión interna (DI) de una corriente de gas CH_4 sobre un cristal de zeolita ZSM-5.

Un procedimiento típico para verificar la ausencia de fenómenos de difusión externa consiste en realizar ensayos de reacción modificando la cantidad de catalizador pero manteniendo GHSV constante, lo que se consigue variando convenientemente los caudales de alimentación [9]. Al variar la velocidad de paso de los gases reactantes sobre el lecho catalítico, se modifica el espesor de la película gaseosa que envuelve las distintas partículas de catalizador. Concretamente, se favorece la difusión cuanto mayor es el caudal de alimentación puesto que disminuye el espesor de esta película de reactantes entorno de la partícula de sólido.

Los ensayos de influencia de la difusión externa se llevaron a cabo utilizando 0,4, 0,8 y 1,2 g de catalizador 3Mo/Z5(15) tamizado a un tamaño de partícula 0,25-0,42 mm y diluido con SiC hasta 2 g totales. Las condiciones de reacción empleadas fueron: 700 °C, 1 atm y 1500 mL/(g h) con alimentación $\text{CH}_4/\text{N}_2=9$ (v/v).

En la Figura 4-7 se muestran los resultados de conversión de metano y de rendimiento a productos aromáticos obtenidos frente al TOS para las tres cargas de catalizador mencionadas. Como se observa en estas figuras, tanto los valores de conversión como de rendimiento a productos aromáticos obtenidos fueron muy similares en los tres experimentos, lo que pone de manifiesto que los fenómenos de transferencia de materia desde la fase gas a la superficie externa de las partículas de catalizador son despreciables en las condiciones actuales de reacción.

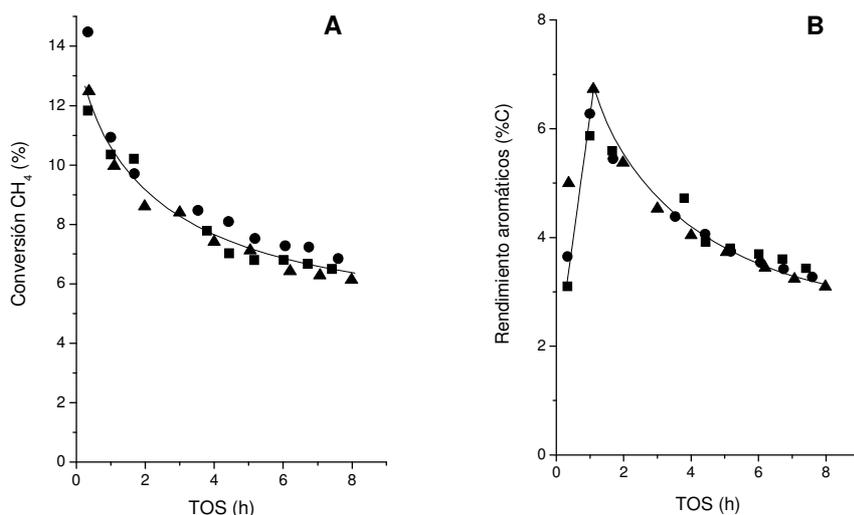


Figura 4-7. Conversión de CH₄ (A) y rendimiento a productos aromáticos (B) frente al TOS según la carga de 3Mo/Z5(15): 0,4 (■), 0,8 (●) y 1,2 g(▲). Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm y 1500 mL/(g h).

4.4.2. Difusión interna.

Los fenómenos de difusión interna ocurren cuando, o bien las partículas de catalizador son demasiado grandes o los poros de las mismas son demasiado pequeños, de manera que la velocidad de transporte de las moléculas de reactivos a través de los poros de la partícula de catalizador es inferior a la velocidad de reacción sobre los centros activos, por lo que esta difusión pasa a ser la etapa limitante del proceso catalítico. En la Figura 4-6 se ilustra la disminución de la concentración efectiva de gases reactantes desde la superficie de la partícula de catalizador hasta el centro de la misma (flecha DI).

En caso actual, el tamaño medio de los poros de la zeolita ZSM-5 ($\approx 5,5$ Å) es mayor que las dimensiones moleculares del reactante CH₄ (diámetro medio $\approx 1,8$ Å), pudiéndose descartar la influencia de este parámetro en el estudio difusional. Por ello, se centró el interés en determinar si las dimensiones de las partículas de catalizador podrían afectar al proceso reactivo.

Los experimentos se llevaron a cabo empleando el catalizador 3Mo/Z5(15) diluido con SiC. Las condiciones de reacción empleadas fueron 700 °C, 1 atm y 1500 mL/(g h) con alimentación CH₄/N₂=9 (v/v). El catalizador fue tamizado en cuatro rangos de tamaños de partícula: 0,10-0,25 mm, 0,25-0,42 mm, 0,42-0,60 mm y 0,60-0,85 mm. En la Figura 4-8 se presentan los resultados de

conversión de metano a un TOS de aprox. 6 h y de rendimiento a productos aromáticos frente al TOS.

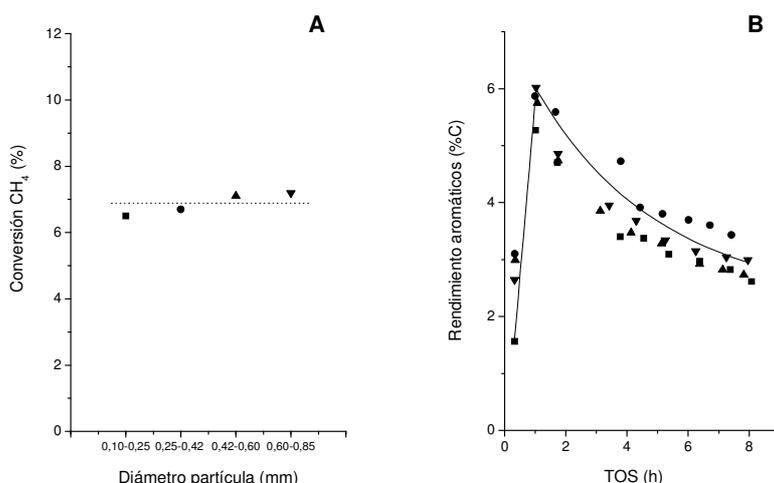


Figura 4-8. Conversión de CH₄ a TOS≈6 h (A) y rendimiento a aromáticos frente al TOS (B) en función del tamaño de partícula de 3Mo/Z5(15): 0,10-0,25 mm (■), 0,25-0,42 mm (●), 0,42-0,60 mm (▲) y 0,60-0,85 mm (▼). Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm y 1500 mL/(g h), 0,4 g catalizador y CH₄/N₂=9 (v/v).

En un proceso de MDA controlado por la etapa de difusión interna debería observarse una progresiva reducción en los valores de conversión de CH₄ y de rendimiento a productos aromáticos a medida que se incrementa el tamaño medio de partícula de catalizador. Sin embargo, como se observa a partir de las Figuras 4-8A y B, los valores de conversión y de rendimiento obtenidos fueron similares en los cuatro experimentos llevados a cabo, donde las variaciones registradas estarían dentro de lo aceptable según los valores de reproducibilidad presentados en la Figura 4-4. Esto permite pensar que, cuando se considera un rango de tamaño medio de partícula 0,10-0,85 mm para 3Mo/ZSM-5, el fenómeno de transferencia de reactante desde la superficie del catalizador a la posición de los centros activos no limita el proceso global de MDA. Lo que está de acuerdo con el criterio de O. Levenspiel, según el cual, se puede presuponer que cuando las partículas de catalizador presentan un diámetro en la escala del milímetro, es posible despreciar los efectos de difusión interna como limitantes de la transferencia de materia [10].

En cualquier caso, se optó por emplear uno de los dos rangos de tamaño de partícula menores de la serie para asegurar completamente la ausencia de posibles limitaciones difusionales. En

concreto, se optó por 0,25-0,42 mm ya que al manipular partículas de catalizador tamizadas en el rango 0,10-0,25 mm se generaba un exceso de finos por abrasión con las partículas de SiC durante las operaciones de mezcla y carga del reactor.

4.5. Blancos de reacción.

El siguiente paso en la puesta a punto del sistema de reacción consistió en evaluar la actividad que cada uno de los componentes de los catalizadores tenía en la reacción de MDA. Estos resultados se muestran la Tabla 4-2.

Al respecto de los experimentos sin carga de catalizador llevados a cabo en las condiciones habituales de reacción, baste mencionar que tanto en el caso en el que se estudió el proceso con el reactor completamente vacío, como en aquel donde se empleó un lecho de 10 cm de altura formado exclusivamente por SiC, no se registró conversión de CH₄ en todo el rango de tiempo estudiado (≈ 8 h). Por ello no se muestran estos datos en la Tabla 4-2.

Tabla 4-2. Conversión de CH₄ y rendimiento a los principales productos de reacción para los catalizadores empleados en este estudio a TOS=1 y 7 h. Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm, 1500 mL/(g h) y CH₄/N₂=9 (v/v).

Catalizador	TOS (h)	X _{CH₄} (%)	Rendimiento (%C)			
			CO _x	C ₂₌	Aroms.	Coque
Z5(15)	1	0,2	0,02	0,01	0,00	0,17
	7	0,2	0,01	0,02	0,00	0,17
3Mo/SiO ₂	1	11,7	0,09	0,05	0,40	10,16
	7	1,0	0,05	0,08	0,48	0,39
3Mo/SiO ₂ + Z5(15)	1	10,4	0,08	0,05	0,42	9,83
	7	1,8	0,05	0,08	0,58	1,07
3Mo/Z5(15)	1	9,5	0,10	0,12	6,07	3,11
	7	5,1	0,04	0,34	2,96	1,86

Para analizar el papel de la zeolita en la activación de CH₄, se cargaron 0,4 g de Z5(15) diluidos convenientemente con SiC. Como se puede observar en la Tabla 4-2, durante todo este experimento apenas se convirtió una mínima cantidad de metano (0,2%) que se consideró despreciable a efectos prácticos por estar dentro del propio error o dispersión en la cuantificación (apartado 4.3).

En segundo lugar se evaluó el papel de las especies oxídicas de molibdeno soportando MoO₃ en el sólido SiO₂ (considerado inerte a efecto catalítico). Cuando se cargaron 0,4 g del material 3Mo/SiO₂ diluido convenientemente con SiC (apartado 3.5.1) se consiguió aumentar en un orden de magnitud la cantidad de CH₄ convertido respecto al experimento anterior con lecho de zeolita Z5(15). No

obstante, después de alcanzar un valor de conversión ligeramente superior al 11% a un TOS=1 h, ésta se redujo hasta valores del 1% después de aproximadamente 7 h de reacción. Nótese, además, como los rendimientos a productos de reacción fueron despreciables, excepto para coque a TOS inicial.

El soporte SiO_2 presenta dos diferencias fundamentales respecto al material zeolítico ZSM-5: apenas posee área de microporo puesto que su estructura amorfa no tiene canales (valores de área BET y área de microporo obtenidos por medidas de adsorción de N_2 para la muestra SiO_2 : $334 \text{ m}^2/\text{g}$ y $19 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente) y no posee acidez de tipo Brønsted (solamente presenta grupos OH asociados a grupos silanoles). Ambas características del material SiO_2 provocarán una baja migración de las especies de Mo (por ausencia de fuerza motriz y de canales hacia donde migrar) por lo que el metal se establecerá preferentemente como aglomerados de mayor o menor tamaño a lo largo de la superficie externa del soporte. Aunque el análisis por XRD del catalizador $3\text{Mo}/\text{SiO}_2$ no mostró señales asignables a la fase cristalina MoO_3 , es de esperar que la superficie efectiva de óxido de Mo en contacto con el reactante sea menor que cuando el molibdeno se dispersa sobre una zeolita. Siendo así, la deposición de especies de carbono sobre las fases de óxido metálico presentes en el catalizador $3\text{Mo}/\text{SiO}_2$ provocaría el rápido bloqueo de su superficie, lo que se refleja en la acusada pérdida de actividad para $\text{TOS} > 1 \text{ h}$ en dicho experimento.

Además, al no existir centros Brønsted sobre la superficie del material SiO_2 es lógico que la aromatización de las especies intermedias C_2^- formadas sobre los centros de molibdeno sea un proceso poco importante, como también se refleja en la tabla anterior.

En tercer lugar, se llevó a cabo un experimento con doble lecho para evaluar el efecto combinado de la presencia de centros de Mo y centros Brønsted zeolíticos. Se cargaron 0,4 g de $3\text{Mo}/\text{SiO}_2$ diluidos con aprox. 1 g de SiC en la parte superior y 0,4 g de zeolita Z5(15) en la parte inferior. Ambos lechos se separaron mediante una fina capa de lana de cuarzo. Como se aprecia en la Tabla 4-2, los valores de conversión de CH_4 obtenidos en este experimento y su evolución temporal son muy similares a aquellos del experimento con carga de $3\text{Mo}/\text{SiO}_2$. Esto indicaría que la capacidad de activación del metano reside esencialmente en la función metálica de los catalizadores. En cuanto a los rendimientos a productos es posible observar como, a $\text{TOS} = 1 \text{ h}$, el valor a aromáticos y coque es similar sobre ambos catalizadores mientras que a $\text{TOS} = 7 \text{ h}$ aumenta ligeramente el rendimiento a aromáticos y coque sobre $3\text{Mo}/\text{SiO}_2 + \text{Z5}(15)$ respecto a $3\text{Mo}/\text{SiO}_2$. Estos resultados apuntarían a que la aromatización es un proceso posterior a la activación de CH_4 y

que se ve favorecida en presencia de materiales que posean acidez Brønsted y microporosidad. Sin embargo, como se verá a continuación, estos procesos están poco favorecidos sobre 3Mo/SiO₂+Z5(15) debido a que los centros activos metálico y ácidos se encuentran físicamente separados a causa de la propia estructura del doble lecho catalítico.

Por último, si se compara en la Tabla 4-2 la actividad de los experimentos 3Mo/SiO₂ y 3Mo/SiO₂+Z5(15) con la del catalizador 3Mo/Z5(15), se observa que aunque a tiempos iniciales los valores de conversión alcanzados son similares para todos ellos, más allá del período de inducción el catalizador 3Mo/Z5(15) se muestra mucho más activo que cualquiera de aquéllos. Además, mientras que en el resto de catalizadores el producto mayoritario es coque, sobre el catalizador 3Mo/Z5(15) el rendimiento a éste se reduce de manera considerable en beneficio de la producción de compuestos aromáticos (fácilmente apreciable a TOS=1 h).

Este comportamiento demuestra que en los catalizadores para MDA constituidos por Mo incorporado sobre zeolita, no solamente es necesaria la presencia de centros metálicos y de centros ácidos (concepto de *doble-funcionalidad* presentado en el experimento de doble lecho descrito a partir de la Tabla 4-2) sino que además los procesos que suceden durante la o las etapas de activación (p. ej. migración del óxido de metal e interacción con el soporte) aumentan de manera considerable la actividad y estabilidad de este tipo de catalizadores. Así, el comportamiento del catalizador 3Mo/Z5(15) no es simplemente la suma de las actividades de la función ácida y metálica, sino que su comportamiento está potenciado por un efecto de *bifuncionalidad* (apartado 1.3.6). Esto pone de manifiesto el beneficio que se consigue cuando el óxido de metal está fina y homogéneamente distribuido por la superficie y los canales de la zeolita, de tal manera que las especies oxídicas de Mo pueden ubicarse en las inmediaciones de los centros zeolíticos H⁺ (nótese la descripción del mecanismo secuencial de reacción detallada en el apartado 1.3.7). Estos resultados están en concordancia con datos previos donde se analizaron catalizadores con distinta acidez o lechos combinados de varios catalizadores y/o reactores [11,12,13,14].

4.6. Conclusiones parciales.

A continuación se presentan las conclusiones más importantes de este capítulo:

-Se demostró como el diseño de líneas a la salida del reactor y la consecución de un requerimiento de calefacción suficiente de las mismas para evitar la formación de obstrucciones (Figura 4-2), son puntos críticos para asegurar la viabilidad de los ensayos y la fiabilidad de los análisis por GC.

-Se comprobó que en las condiciones y con el sistema de reacción escogidos, se puede asumir un grado de reproducibilidad aceptable en los datos catalíticos (Tabla 4-1), similar al presentado en la bibliografía consultada.

-Se analizó la influencia de los fenómenos de transferencia de materia variando la cantidad del catalizador y el rango de tamaños de partícula del mismo, pudiéndose concluir que en las condiciones de operación habituales, la reacción de MDA no está limitada por efectos difusionales (Figuras 4-7 y 4-8).

-De los datos mostrados en la Tabla 4-2 se concluye la importancia de la presencia de ambas funciones metálica y ácida en el catalizador, y de una dispersión adecuada del óxido del metal en las proximidades de los centros ácidos de la zeolita (bifuncionalidad), para obtener un catalizador más estable en la conversión de metano y con capacidad para favorecer la formación los productos aromáticos frente a hidrocarburos ligeros y coque.

4.7. Referencias.

- [1] P. J. Durrant, B. Durrant, *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, 2nd edition, Ed. Longmans (1970).
- [2] *The Merck Index* 9th ed. M. Windholz, S. Budavari, L. Y. Stroumstos, M. N. Fertig editors, Merck and co. Inc., NJ (1976).
- [3] R. W. Borry, Y. H. Kim, A. Huffsmith, J. A. Reimer, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5787.
- [4] C. Bouchy, I. Schmidt, J. R. Anderson, C. J. H. Jacobsen, E. G. Derouane, S. B. D. A. Hamid, *Catal. Today* 63 (2000) 461.
- [5] K. Skutil, M. Taniowski, *Fuel Process. Tech* 87(6) (2006) 511.
- [6] G. Emig, R. Dittmeyer, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 3 p. 1209, Wiley-VCH (1997).
- [7] S. T. Sie, R. Krishna, *Appl. Catal. A. Gen.* 186 (1999) 55.
- [8] B. C. Gates, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 5 p. 343, 4th Ed.
- [9] G. Emig, R. Dittmeyer, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 3 p. 1235, Wiley-VCH (1997).
- [10] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley and Sons, New York (1999).
- [11] Y. Liu, J. Lin, K. L. Tan, *Catal. Lett.* 50 (1998) 165.
- [12] Y. Li, T. Wu, W. Shen, X. Bao, Y. Xu, *Catal. Lett.* 105 (2005) 77.
- [13] S. Pak, T. Rades, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *Catal. Lett.* 66 (2000) 1.
- [14] S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.* 181 (1999) 175.

**MODULACIÓN DE LA ACIDEZ DE LA
ZEOLITA MEDIANTE TRATAMIENTOS
POST-SÍNTESIS SOBRE CATALIZADORES
Mo/ZSM-5 PARA LA REACCIÓN DE
DESHIDROAROMATIZACIÓN DE METANO**

Reproducción del estudio publicado en:

Studies and Surface Sciences vol. 174 B (2008) 1075-1080.

Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges
Proceedings of 4th International FEZA Conference
A. Gedeon, P. Massiani and F. Babonneau (Editors)
© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

Modulation of zeolite acidity by post-synthesis treatments in Mo/HZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization

Agustín Martínez, Ernest Peris, Alejandro Vidal-Moya
Instituto de Tecnología Química UPV-CSIC, Avda. de los Naranjos
s/n, Valencia 46022, Spain

Abstract

The acid properties of HZSM-5 were modulated by treatment with acids (oxalic, citric, nitric), $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, steaming, steaming+acid, and partial exchange with Cs^+ . Then, catalysts containing 3 wt% Mo were prepared by impregnation and evaluated for MDA at 700°C. The materials were characterized by ICP, XRD, N_2 adsorption, FTIR-pyridine, NH_3 -TPD, and ^{27}Al MAS NMR. Depending on the particular treatment, the density of Brønsted acid sites (BAS) was modified to different extents and thus the Mo/ H^+ balance in the final catalysts. Partial exchange with Cs^+ cations ($\text{Cs}/\text{Al} = 0.07$ at/at) drastically reduced coke formation and improved benzene selectivity by about 35% due to preferential neutralization of the strongest BAS. A notable improvement in the benzene/naphthalene ratio was also observed after treatment with oxalic and citric acids, steaming followed by HCl washing, and partial Cs^+ exchange.

Keywords: methane dehydroaromatization, Mo/HZSM-5, dealumination, acidity.

1. Introduction.

Non-oxidative methane dehydroaromatization (MDA) is an attractive alternative to conventional petroleum-derived processes for the production of benzene, a highly demanded petrochemical feedstock [1]. Catalysts used for MDA mainly comprise Mo supported on the medium-pore HZSM-5 and HMCM-22 zeolites [2-3]. A major concern of this process is the fast catalyst decay caused by the accumulation of carbonaceous deposits [4]. One of the strategies proposed for reducing coke formation and thus for improving benzene selectivity and catalyst stability is based on a fine tuning of the zeolite

acidity. This has been accomplished, for instance, by submitting the parent zeolite to controlled dealumination treatments with mineral [5] and organic [6] acids, steaming [7], thermal pre-treatment in N₂ stream [8], and surface silanation [9], among others. The improvement in catalyst behavior has been attributed to the elimination of “excess” strong Brønsted acid sites which are believed to promote coking by catalyzing the formation of bulky aromatic precursors [8].

In this work we modified an HZSM-5 zeolite through different dealumination treatments and partial ionic exchange with Cs⁺ in an attempt to modulating the zeolite acidity and thus to improving its behavior for the MDA reaction.

2. Experimental.

2.1. Catalyst preparation.

A commercial protonic ZSM-5 sample (CBV3020, Zeolyst Int., denoted as HZ5) having a Si/Al bulk ratio of 16.4 (determined by ICP) and a mean crystallite size of ca. 0.2 μm (according to SEM) was used as the starting zeolite. This sample was then submitted to the following modifications: a) treatment at 100 °C for 1 h with 1.5 M aqueous solutions (liquid/solid ratio of 10 cm³/g) of nitric (HZ5-N), oxalic (HZ5-O), and citric (HZ5-C) acids, followed by drying at 100 °C and calcination at 500 °C for 6 h; b) treatment with (NH₄)₂SiF₆ at 95 °C as described in [10], followed by drying at 100 °C and calcination at 500 °C for 6 h (sample HZ5-H); c) steaming at 500 °C for 6 h in 100% steam atmosphere (HZ5-S); d) acid washing of sample HZ5-S with 0.1 M HCl at 80 °C for 2 h (liquid/solid ratio of 30 cm³/g) followed by drying at 100 °C (HZ5-SA); e) ion exchange with an aqueous solution of cesium acetate (Cs/Al atomic ratio=0.07) at 90 °C for 12 h, washing until pH=6, drying at 100 °C and calcination at 500 °C for 6 h (CsHZ5). Mo/HZSM-5 catalysts (3 wt% Mo nominal loading) were prepared by incipient wetness impregnation with an aqueous solution of ammonium heptamolybdate (Merck), drying at 100 °C, and calcination at 500 °C for 6 h.

2.2. Materials characterization.

The chemical compositions of the samples were obtained by ICP in a Varian 715-ES ICP-Optical Emission Spectrometer. Powder X-ray diffraction was performed in a Philips X'pert diffractometer using monochromatized CuKα. The crystallinity of the zeolites was obtained from the intensity of the most intense reflection at 23° (2θ) considering the parent HZ5 sample as 100% crystalline. Textural properties were obtained by nitrogen physisorption at -196 °C in a Micromeritics

ASAP 2000 equipment. Surface areas were calculated by the BET approach and the micropore volumes were derived from the corresponding t-plots. Prior to the adsorption measurements the samples were degassed at 400 °C and vacuum overnight.

²⁷Al MAS-NMR spectra were recorded at room temperature in a Bruker AV400 spectrometer working at 104.2 MHz, using a 4 mm Bruker BL4 probe. Samples were packed into zirconia rotors and spun at the magic angle spinning (MAS) at 10 kHz. The ²⁷Al spectra were acquired with pulses of 0.5 μs corresponding to a flip angle of π/18 and were referred to a 0.1 M aqueous solution of Al(NO₃)₃.

The density of Brønsted and Lewis acid sites was determined by IR spectroscopy (Nicolet 710) of adsorbed pyridine, after desorption at 250 °C, using the molar extinction coefficients previously obtained by Emeis [11]. The acid strength distribution of selected zeolites was studied by NH₃-TPD in an Autochem 2910 Equipment (Micromeritics) coupled to a quadrupole mass spectrometer. First, NH₃ was adsorbed at 175 °C until saturation and then desorbed by increasing the temperature up to 800 °C at a heating rate of 10 °C/min.

2.3. Catalytic experiments.

The MDA experiments were performed in a continuous down-flow fixed bed reactor at 700 °C, atmospheric pressure, and a space velocity of 1500 cm³/(g_{cat} h). Catalysts were pretreated in He flow at 700 °C for 30 min before feeding a CH₄:N₂ mixture in a 9:1 vol/vol ratio (N₂ used as internal standard). Unreacted methane, the reference N₂, and the reaction products were analyzed on line in a gas chromatograph (HP-GC6890) as detailed in [6]. Product selectivities are given on a carbon basis. The use of N₂ as internal standard allows to obtain the amount of carbonaceous residues formed at any reaction time as the amount of carbon required to close the mass carbon balances to 100%.

3. Results and discussion.

3.1. Properties of the materials.

As seen in Table 1, the bulk Si/Al ratio increased with respect that of the parent zeolite after the treatments, with the exception of steaming and Cs⁺-exchange, as expected. Treatment with (NH₄)₂SiF₆ produced the largest increase in bulk Si/Al ratio (ca. 27). All samples retained a high degree of crystallinity (≥85%) after the treatments, as it is also supported by the minor decrease in micropore volume. Dealumination by steaming lead to the largest decrease in surface

area and micropore volume, which is likely due to a partial destruction of the zeolite structure and blocking of the micropores by extraframework Al (EFAL) species.

Table 1. Physico-chemical properties of the ZSM-5 zeolites.

Sample	Bulk Si/Al ratio	Crystal. (%)	S _{BET} (m ² /g)	V _{microp} (cm ³ /g)	Acidity (μmol/g)	
					BAS	LAS
HZ5	16.4	100	379	0.161	176	45
HZ5-N	18.2	90	388	0.156	183	41
HZ5-O	19.5	93	387	0.156	173	34
HZ5-C	20.3	99	381	0.153	161	52
HZ5-H	26.9	96	370	0.152	129	18
HZ5-S	16.5	88	357	0.135	44	20
HZ5-SA	22.3	96	382	0.144	84	30
CsHZ5	16.5	85	372	0.148	71	53

Table 1 also shows that samples treated with acids (nitric, oxalic, and citric) at mild conditions presented a density of Brønsted acid sites (BAS) close to that of the parent HZ5 zeolite. Treatment with (NH₄)₂SiF₆ reduced the number of BAS by about 27%, indicating a deeper dealumination. This treatment removed almost all the Al extracted from the framework, as confirmed by the very weak intensity of the ²⁷Al MAS-NMR signals at ca. 0 ppm and ca. 30 ppm associated to Al^{VI} and Al^V EFAL (Fig. 1) and the low amount of Lewis acid sites, LAS (Table 1). The steamed HZ5-S sample contained the lowest density of BAS and contained the largest amount of Al^{VI} and Al^V EFAL species (Fig. 1). The amount of LAS was not much increased upon steaming owing to the more condensed nature of the EFAL formed. Washing of the steamed sample with diluted HCl (HZ5-SA) increased the amount of both BAS and LAS due to removal of part of EFAL and re-dispersion of the remaining EFAL species.

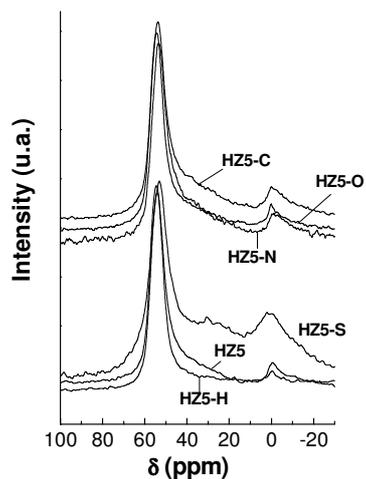


Figure 1. ^{27}Al MAS-NMR spectra of HZSM-5 samples.

Finally, partial exchange with Cs^+ drastically reduced the amount of BAS and particularly those with the highest acid strength, as it is clearly inferred from the NH_3 -TPD profiles shown in Fig. 2.

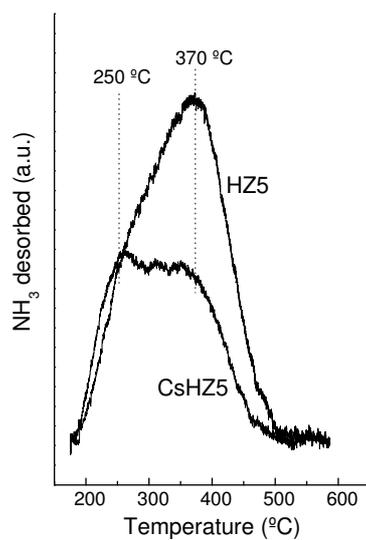


Figure 2. NH_3 -TPD profiles of the parent and Cs^+ -exchanged ZSM-5 samples.

As observed in Table 2, Mo loading and calcination produced a decrease in zeolite crystallinity, surface area, and micropore volume, in agreement with previous studies [12]. A drastic drop in the amount of BAS was also systematically observed after incorporation of Mo precursor and calcination. No major changes in LAS were observed upon Mo incorporation. The large decrease in BAS can be attributed to the migration of Mo species from the external zeolite surface into the channels during thermal activation and their further reaction with H⁺ sites [13]. An additional zeolite dealumination contributing to the decrease in Brønsted acidity may take place by reaction of Mo with framework Al and formation of Al₂(MoO₄)₃ species, as we observed by ²⁷Al MAS-NMR (spectra not shown). The relative decrease in BAS was larger for the parent and acid-treated samples, having the highest Brønsted acidity.

Table 2. Physico-chemical properties of the Mo-containing catalysts.

Catalyst	Mo (wt%)	Crystal. (%)	S _{BET} (m ² /g)	V _{microp} (cm ³ /g)	Acidity (μmol/g)	
					BAS	LAS
3Mo/HZ5	2.7	71	326	0.126	76	36
3Mo/HZ5-N	3.4	74	339	0.134	66	39
3Mo/HZ5-O	2.7	73	325	0.127	45	40
3Mo/HZ5-C	2.9	70	323	0.125	29	41
3Mo/HZ5-H	2.8	71	327	0.133	76	17
3Mo/HZ5-S	2.8	75	319	0.136	27	16
3Mo/HZ5-SA	3.5	85	339	0.126	49	18
3Mo/CsHZ5	3.4	77	322	0.125	38	32

3.2. MDA reaction on Mo/ZSM-5 catalysts.

A significant decrease of methane conversion with time-on-stream (TOS), particularly during the first 1-2 h, was observed in all catalysts (Fig. 3), in concurrence with previous studies [14]. The activity of the 3Mo/ZSM-5 catalysts for CH₄ conversion (including coke) is largely dependent on the conditions of the post-synthesis treatment applied. Although there is not a clear correlation between catalyst acidity and total conversion, zeolites with a high density of BAS generally lead to more active catalysts, probably by providing the driving force for Mo to migrate into the channels and formation of Mo carbide/oxycarbide nanoclusters, which are believed to be active sites for CH₄ activation [13].

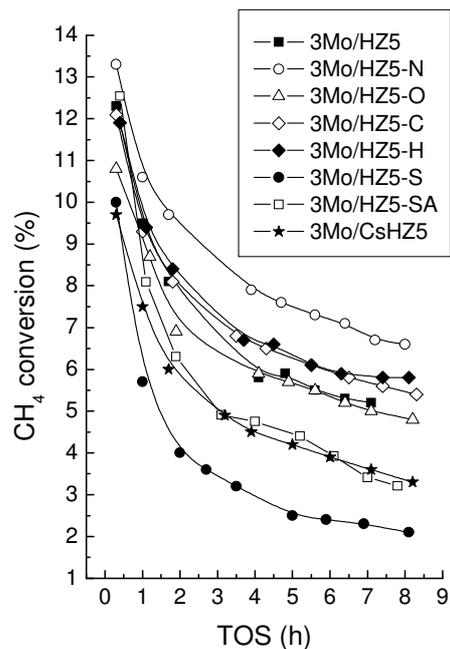


Figure. 3. Evolution of conversion with TOS for the Mo/ZSM-5 catalysts.

Interestingly, substantial differences in coke selectivity were observed depending on the particular treatment. As observed in Fig. 4, three groups of catalysts can be clearly distinguished: i) the parent and the acid-modified samples, presenting coke selectivities of ca. 35-45%C, ii) the steamed and steamed+acid samples having higher coke selectivities (ca. 50-65%C), and iii) the zeolite partially exchanged with Cs⁺, which gave the lowest coke selectivity (ca. 20-25%C). Note that variations in coke selectivity can not be attributed to a conversion effect as, for example, 3Mo/HZ5-SA (steamed+acid) and the 3Mo/CsHZ5 (Cs-exchanged zeolite) had almost the same conversion-TOS behavior (Fig. 3) while the coke selectivity was about 2.7 times higher in the former.

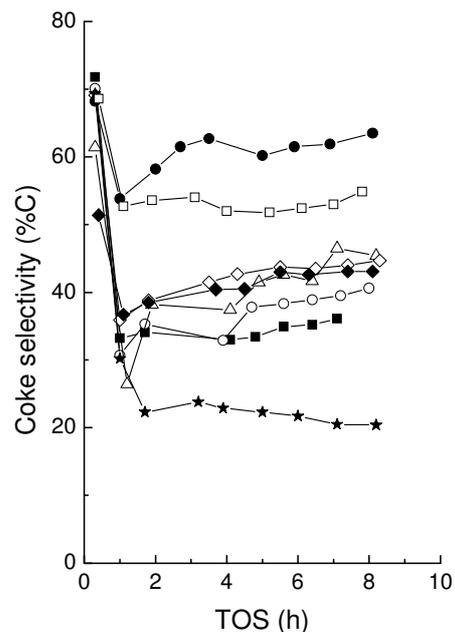


Figure 4. Selectivity to coke as a function of TOS. Same symbols as in Fig. 3.

Accumulation of coke deposits on the zeolite was suggested to be the main cause of catalyst deactivation during MDA upon prolonged reaction times [4]. A high formation of coke on the zeolite is usually associated with “superfluous” strong BAS [7] that produces a misbalance between the Mo and H⁺ sites of the bifunctional catalyst promoting the undesired formation of polyaromatic molecules through consecutive reactions that finally end into coke. According to this, the results of the present study indicate that partial exchange of H⁺ with Cs⁺ allows the selective elimination of the “excess” strong BAS producing catalysts with a better Mo/H⁺ balance and thus with a decreased coke formation. By contrast, catalysts derived from the parent HZSM-5 zeolite and those obtained by mild acid treatment have a too high density of BAS favoring coke formation on the “excess” acid sites. On the other hand, the high coke formation of the 3Mo/HZ5-S catalyst is probably due to a too low density of BAS of the steamed zeolite, impeding the efficient migration of Mo species into the channels and formation of active Mo species in close proximity to the H⁺ sites which is required for producing a “balanced” catalyst. Acid

(HCl) washing upon steaming improved coke selectivity (Fig. 4), though still the values were higher than for the rest of catalysts.

As a consequence of the lower coke selectivity of the Cs-exchanged catalyst, the selectivity to the desired benzene product was largely increased by about 35% and remained more stable with TOS with respect to the untreated catalyst (Fig. 5). As expected from their high coke formation, the steamed catalysts displayed the lowest benzene selectivity.

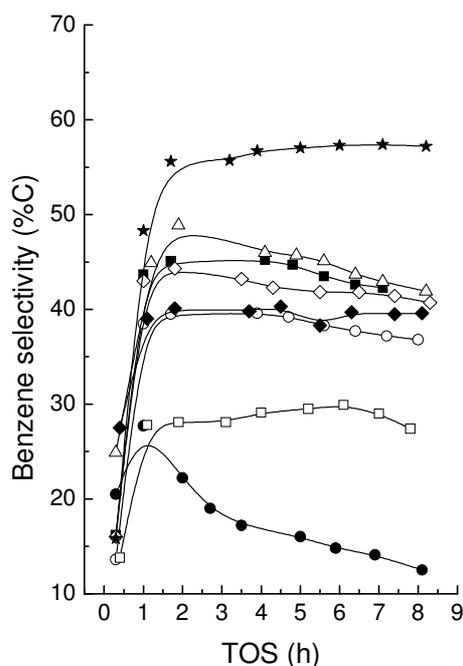


Fig. 5. Benzene selectivity as a function of TOS. Same symbols as in Fig. 3.

As seen in Fig. 6, the type of treatment applied significantly affected the benzene/naphthalene (B/N) product ratio. Thus, treatment with oxalic and citric acids, steaming plus HCl washing, and partial Cs-exchanged increased the B/N ratio with respect to the untreated sample. In the first three cases, this effect may be explained by a preferential removal of the acid sites at the external zeolite surface, where naphthalene is predominantly formed [6]. The reason of the increased B/N ratio in the 3Mo/CsHZ5 sample still needs to be

elucidated, but a decrease in surface acidity in combination with an enhanced shape selectivity effect due to presence of voluminous Cs⁺ cations inside the micropores (a decrease in V_{microp} was noticed in Table 1) may be hypothesized.

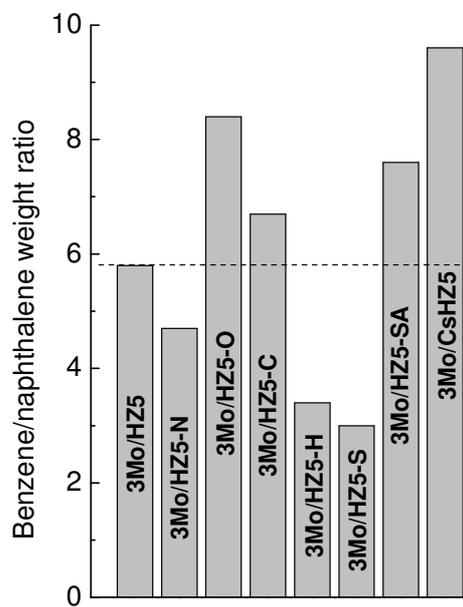


Fig. 6. Benzene-to-naphthalene weight ratio at TOS~7 h.

4. Complementary information.

The following values and figures can not be found within the published data but are added to this Thesis in order to offer a greater picture of the developed work.

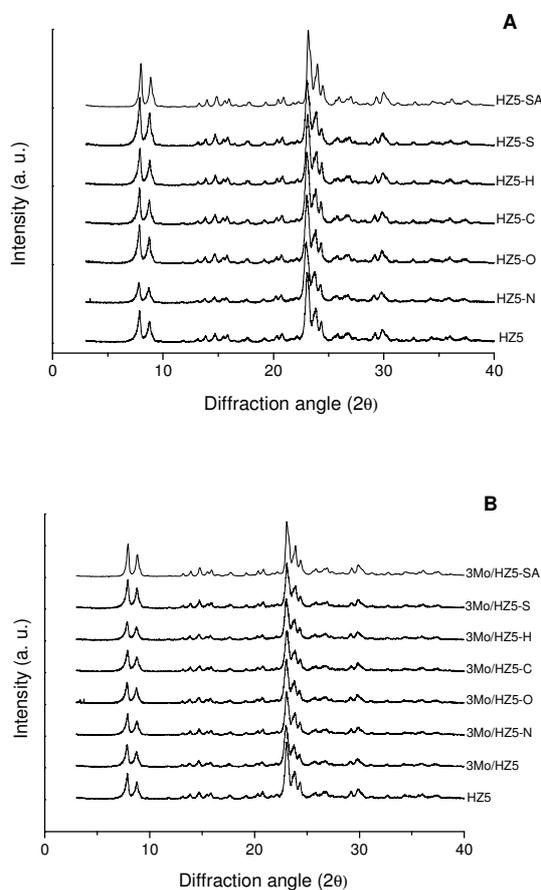


Figure C1. X-ray diffractograms corresponding to the zeolites (A) and fresh catalysts (B) analyzed in this chapter.

The X-ray diffractograms in Figure C1 show that the ZSM-5 zeolite retains a high degree of crystallinity both after post-synthesis dealumination treatments (A) and after incorporation of Mo species (B), all values close to the reference material (71%, Table 2).

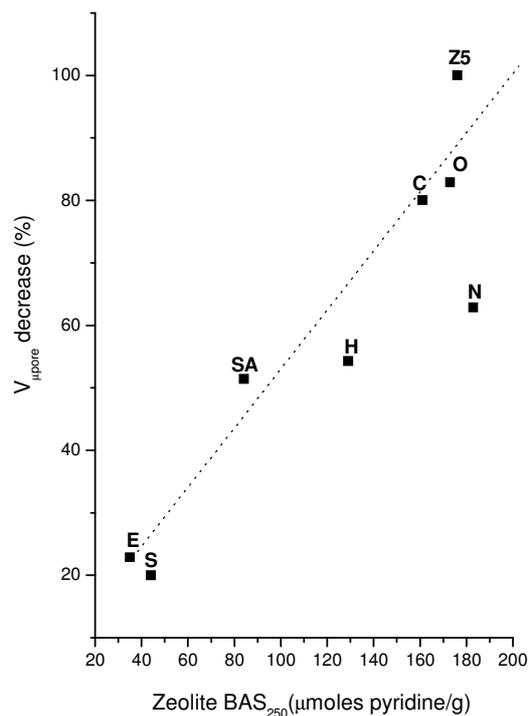


Figure C2. Micropore volume decrease (calculated by subtracting the $V_{\mu\text{pore}}$ of each zeolite to the $V_{\mu\text{pore}}$ in the corresponding fresh catalyst) in front of the zeolite Brønsted acidity (BAS_{250} , evaluated by FTIR measures after desorption at 250 °C of preadsorbed pyridine as a probe molecule).

Figure C2 shows the existence of a correlation between the zeolite Brønsted acidity (pyridine desorption at 250 °C) and the observed decrease in micropore volume after the incorporation of Mo to the corresponding zeolite. Such trend is an indirect observation of the migration of Mo precursor species to the zeolite channels during the preparation steps. As observed, the migration of Mo is favoured with increasing the density of Brønsted acid sites (BAS) in the starting zeolite.

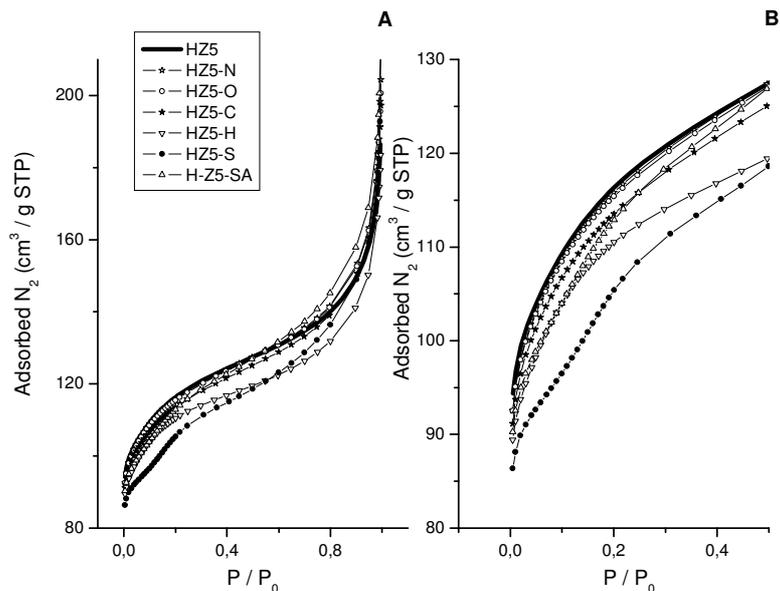


Figure C3. N_2 adsorption isotherms for the set of zeolites considered in this chapter (A). N_2 adsorption detail at low relative pressures for the very same materials (B).

The N_2 adsorption isotherms associated to the area and micropore volume data in Table 1 are shown in Figure C3A. When the partial pressure range $P/P_0=0-0.4$ is zoomed (Figure C3B), it is possible to observe a sinusoidal profile for the Z5-S zeolite, while the other materials keep a more conventional behaviour. Although some authors claimed for a possible crystalline transition (orthorombic to monoclinic) due to the steam effect on the zeolite [15], others refuted that the possible atom coordination changes could not be responsible for the described profile [16]. However, the formation of EFAL species during the steam treatment is presumed to be followed by a Si migration that may stabilize the structure [17-19]. Such processes may provoke a solid-liquid transition of the adsorbed N_2 that will translate into the sinusoidal profile as a sub-step behaviour in the adsorption isotherm [20-21].

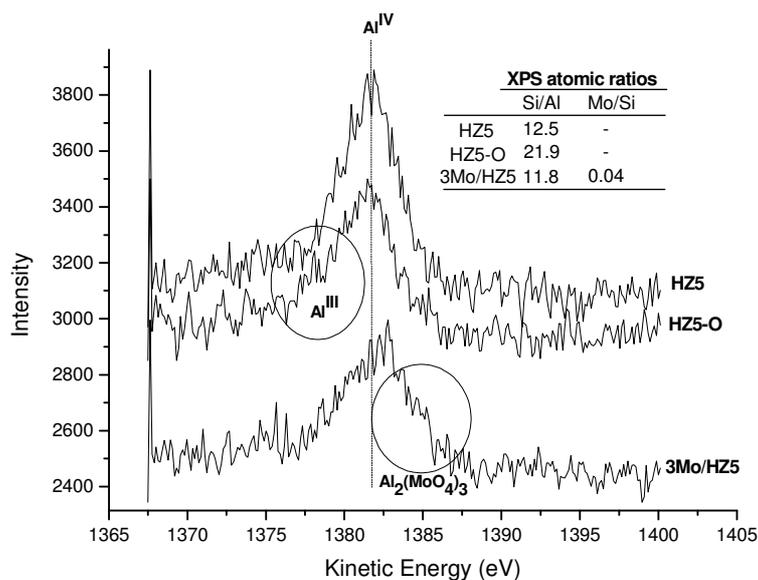


Figure C4. X-ray photoelectron spectra (Al KLL Auger signal) corresponding to HZ5, HZ5-O and 3Mo/HZ5 calcined materials. Inset table shows the surface Si/Al and Mo/Si atomic ratios.

Here, the XPS spectra and surface atomic ratios (Auger signal) for HZ5, HZ5-O and 3Mo/HZ5 materials are presented in Figure C4. Regarding the HZ5 and HZ5-O spectra it is possible to observe a decrease in the Al^{IV} component after treatment of HZ5 with oxalic acid (HZ5-O), while the Al^{III} component tends to increase. Such behaviour was assumed due to the acid extraction of net Al and its subsequent coordination by oxalate anions. Data in the inset table show that the oxalic treatment considerably reduces the Al content on the external surface. It is also notable that after the Mo addition, the Al₂(MoO₄)₃ phase could be detected on the outer surface of the 3Mo/HZ5 catalyst pointing to an intense Mo-Al interaction during the preparation of the catalyst.

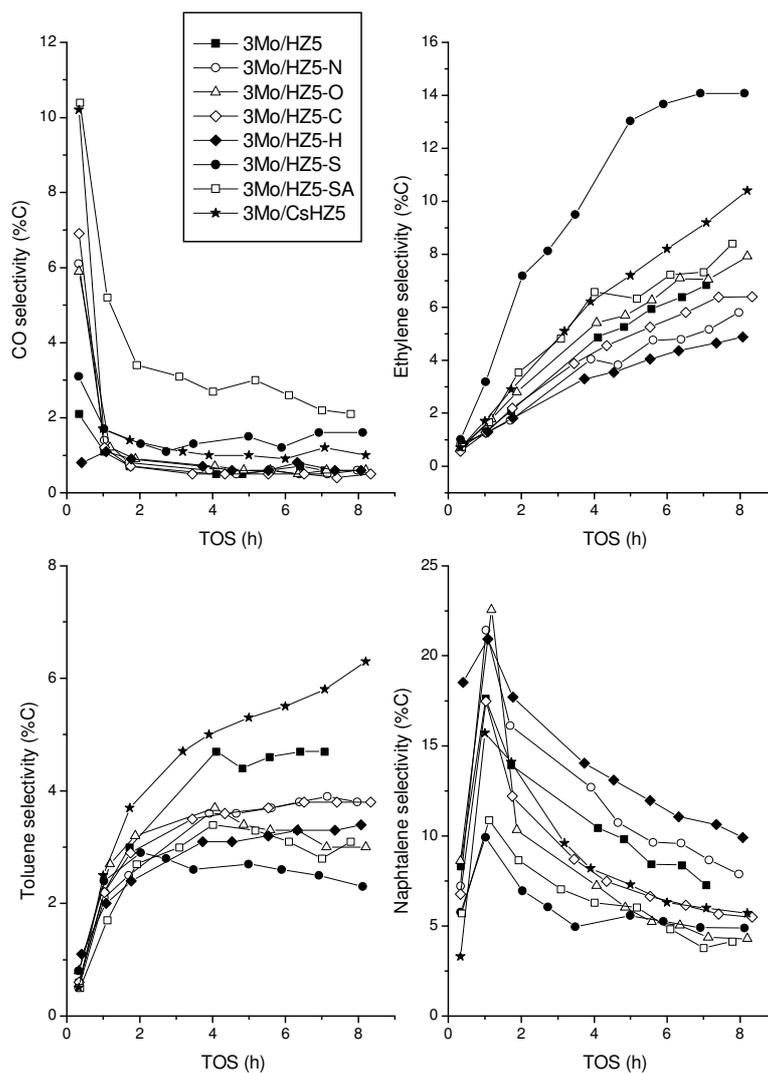


Figure C5. Selectivity to CO, ethylene, toluene and naphthalene as a function of TOS for each of the tested catalysts. Reaction conditions: 700 °C, 1 atm, 1500 mL/(g h), 0.4 g catalyst and CH₄/N₂=9 (v/v).

The selectivities for CO, C₂, toluene and naphthalene products (not discussed in the paper) are shown in Figure C5. Despite the differences, the general selectivity trends for these products follow the previously described patterns [22] (see also section 6.1.3).

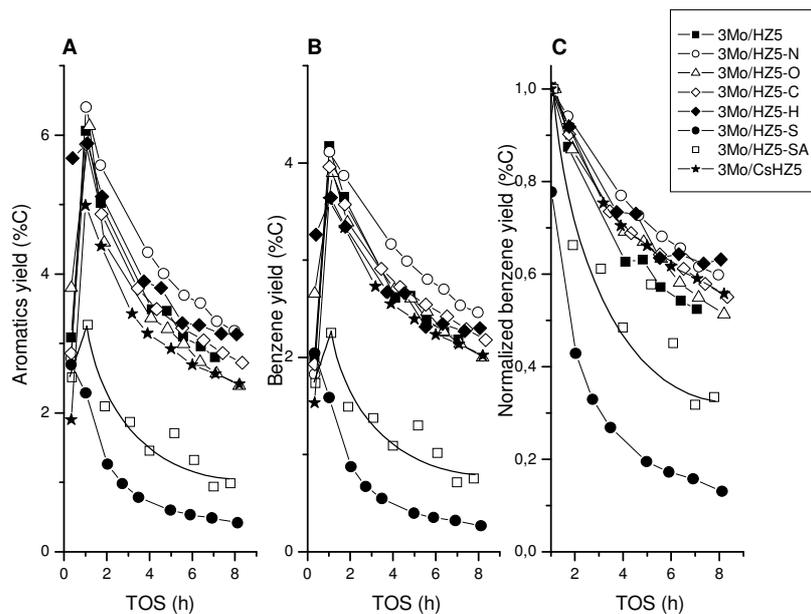


Figure C6. Total aromatics (A), benzene (B) and normalized benzene yields (C) as a function of TOS for each of the tested catalysts. Reaction conditions: 700 °C, 1 atm, 1500 mL/(g h), 0,4 g catalyst and $\text{CH}_4/\text{N}_2=9$ (v/v).

Regarding total aromatics and benzene yields, the curves corresponding to the tested catalysts are presented in Figure C6. Two groups of catalysts can be distinguished: those steam treated and the rest. The first ones displayed the lowest aromatics and benzene yields along with the highest decrease in normalized benzene yield (an indication of a greater deactivation rate). The other catalysts showed similar aromatics and benzene yields to the 3Mo/Z5 considered as a reference, but some of them tended to be more stable towards the formation of benzene (as in the case of 3Mo/HZ5-H and 3Mo/HZ5-N). Such differences may be related to the type of dealumination treatment performed on these zeolites and the nature of the created defects and the amount of remaining acid sites.

Acknowledgements

Financial support by the Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología of Spain (CICYT, project CTQ2004-02510/PPQ) is gratefully acknowledged. AVM thanks to CSIC for I3P-2005L contract.

5. References.

- [1] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catal. Lett.* 21 (1993) 35.
- [2] D. Wang, J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, *J. Catal.* 169 (1997) 347.
- [3] D. Ma, Y. Shu, M. Cheng, Y. Xu, X. Bao, *J. Catal.* 194 (2000) 105.
- [4] Y. Xu, L. Lin, *Appl. Catal. A* 188 (1999) 53.
- [5] Y. Shu, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Appl. Catal. A* 252 (2003) 315.
- [6] A. Martínez, E. Peris, G. Sastre, *Catal. Today* 107-108 (2005) 676.
- [7] Y. Lu, D. Ma, Z. Xu, Z. Tian, X. Bao, L. Lin, *Chem. Commun.* (2001) 2048.
- [8] X. Dong, Y. Song, W. Lin, *Catal. Commun.* 8 (2007) 539.
- [9] D. Wang, G.D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Catal.* 206 (2002) 14.
- [10] G. Garralón, V. Fornés, A. Corma, *Zeolites* 8 (1988) 268.
- [11] C.A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347.
- [12] Y.H. Kim, R.W. Borry III, E. Iglesia, *Microp. Mesop. Mater.* 35-36 (2000) 495.
- [13] R.W. Borry III, Y.H. Kim, A. Huffsmith, J.A. Reimer, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5787.
- [14] B.M. Weckhuysen, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, *Catal. Lett.* 52 (1998) 31.
- [15] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, UK, 1987, p.312.
- [16] P. L. Llewellyn, J. P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, J. Rouquerol, *Langmuir* 9 (1993) 1846.
- [17] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, J. C. Groen, A. Doménech, G. Mul, J. A. Moulijn, *J. Catal.* 214 (2003) 33.
- [18] J. Pérez-Martínez, G. Mul, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, A. R. Overweg, A. Doménech, A. Ribera, I. W. C. E. Arends, *J. Catal.* 207 (2000) 113.
- [19] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. Pérez-Ramírez, *Microp. Mesop. Mater.* 60 (2003) 1.
- [20] J. Pérez-Martínez, J. C. Groen, A. Brückher, M. S. Kumar, U. Bentrup, M. N. Debbagh, L. A. Villaescusa, *J. Catal.* 232 (2005) 318.
- [21] L. Jin, H. Hu, S. Zhu, B. Ma, *Catal. Today* 149 (2010) 207.
- [22] S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.* 181 (1999) 175.

**INFLUENCIA DEL GRADO DE
INTERCAMBIO Y DEL TIPO DE CATION
INTERCAMBIADO EN LA ZEOLITA ZSM-5
SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE
CATALIZADORES Mo/ZSM-5**

A lo largo de los capítulos anteriores se ha resaltado la necesidad de reducir la tendencia a la formación y acumulación de coque en los poros de la zeolita para así mejorar la estabilidad de los catalizadores y aumentar la selectividad hacia los productos aromáticos de interés, principalmente benceno [1]. En este sentido, se ha descrito el efecto que tiene sobre el comportamiento catalítico la adición de CO/CO₂ [2,3], O₂ [4] y H₂O [5] a la corriente de alimentación o la incorporación en el catalizador de metales promotores junto al molibdeno (p. ej. Fe, Co o Pt) [6,7]. También se ha conseguido modular la acidez de la zeolita mediante tratamientos de calcinación en presencia de vapor de agua [8], silanización superficial [9] y con disoluciones ácidas o básicas [10,11], algunos de los cuales fueron descritos en el Capítulo 5. Estos tratamientos persiguen reducir la acidez Brønsted de la zeolita, especialmente la acidez Brønsted fuerte, ya que la formación de coque asociado a este tipo de centros ácidos se ha relacionado con la desactivación gradual de los catalizadores Mo/ZSM-5 empleados en MDA [12,13,14].

Puesto que uno de los resultados más interesantes del Capítulo 5 se consiguió con un catalizador cuya zeolita había sido intercambiada con el catión Cs⁺, se consideró la posibilidad de plantear un estudio más profundo entorno al intercambio parcial de H⁺ asociados a centros ácidos Brønsted por cationes alcalinos (Na⁺ y Cs⁺) y alcalinotérreos (Mg²⁺ y Ca²⁺) y el análisis del efecto que estos intercambios tienen sobre el comportamiento de los catalizadores resultantes.

6.1. Influencia del grado de intercambio de iones Na⁺ en la zeolita ZSM-5.

En esta primera parte se presentarán los datos de caracterización y los resultados catalíticos correspondientes a los catalizadores preparados a partir de la zeolita ZSM-5 intercambiada con cationes Na⁺ a distintos niveles.

6.1.1. Estructura, propiedades texturales y físico-químicas de las zeolitas.

El procedimiento seguido para llevar a cabo los intercambios parciales de H⁺ por cationes Na⁺ así como la nomenclatura de los materiales resultantes se describen en el apartado 3.2.3.1.1.2. Nótese que en el capítulo actual la zeolita H-ZSM-5 con Si/Al=15 se abreviará como Z5.

La caracterización se realizó mediante las técnicas de adsorción de N₂, análisis químico (ICP-OES), difracción de rayos X

(XRD), desorción de NH₃ a temperatura programada (NH₃-TPD), espectroscopia FTIR de piridina adsorbida (py-FTIR) y resonancia magnética nuclear de ²⁷Al con giro al ángulo mágico (²⁷Al MAS-NMR).

La nomenclatura utilizada, los datos más relevantes referentes a la composición química así como a las propiedades texturales y ácidas de la zeolita original (Z5) y las intercambiadas se muestran en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1. Nomenclatura, composición química, propiedades texturales y ácidas de la zeolita ZSM-5 (Z5) y las intercambiadas con Na⁺ a diferentes niveles (Na_xZ5).

Material	Relación Na/Al (atómica)	A _{BET} (m ² /g)	A _{μporo} (m ² /g)	V _{μporo} (cm ³ /g)	Acidez (μmol/g) ^a	
					Brønsted	Lewis
Z5	0	379	323	0,161	176	45
Na1Z5	0,046	371	306	0,148	112	52
Na2Z5	0,093	370	304	0,147	63	56
Na3Z5	0,134	365	298	0,143	40	57

^aDeterminada tras la desorción de piridina a 250 °C.

En primer lugar, en la Tabla 6-1 se puede observar que la cantidad de cationes sodio en las zeolitas intercambiadas (expresada como relación atómica Na/Al) aumenta de manera progresiva según lo hace la concentración de las disoluciones de acetato sódico empleadas en cada caso. Se obtuvieron valores de dicha relación muy cercanos a los nominales (Na/Al=0,05, 0,10 y 0,15), por lo que se considera que todos los intercambios se produjeron prácticamente de forma cuantitativa.

En segundo lugar, en esta misma tabla se muestra como el área BET de la zeolita ZSM-5 de partida apenas se ve modificada después de los tratamientos de intercambio iónico. No obstante, se puede apreciar una ligera reducción en los valores de área y volumen de microporo que aumenta con el grado de intercambio, lo que indicaría una progresiva ocupación del espacio interior de los microporos de la zeolita por parte de los cationes Na⁺ [15,16,17].

Al comparar los valores de intensidad máxima de la señal de difracción a 23° (2θ) de cada material intercambiado respecto a la zeolita Z5 sin tratar (Figura 6-1), se observa que todos ellos mantienen un alto grado de cristalinidad (>80%) tras los intercambios y posterior calcinación. Se puede concluir, por tanto, que los tratamientos de intercambio aplicados no afectan de manera significativa a la estructura cristalina de la zeolita ZSM-5.

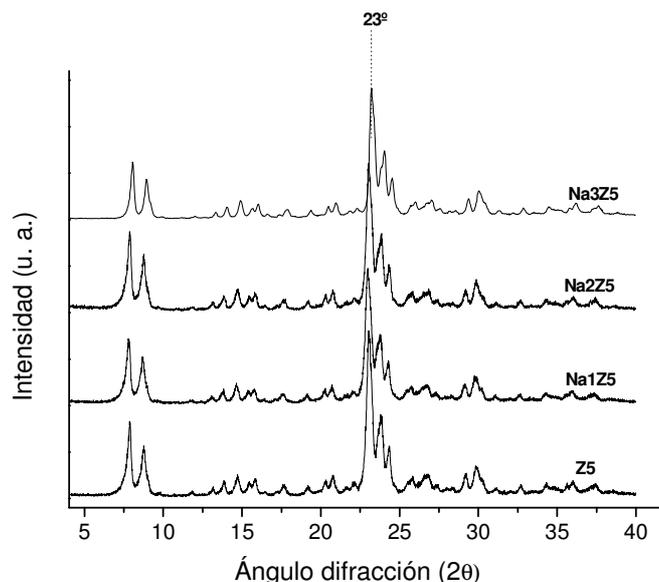


Figura 6-1. Difractogramas de rayos X para la zeolita ZSM-5 antes (Z5) y después de los sucesivos intercambios con Na^+ ($\text{Na}_x\text{Z5}$).

En la Figura 6-2 se presentan los espectros de ^{27}Al MAS-NMR correspondientes a la zeolita de partida Z5, a la zeolita Na2Z5 intercambiada y secada a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h (Na2Z5-100) y después del tratamiento habitual de calcinación en mufla a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire durante 6 h (Na2Z5). Se observa como en la zeolita Z5 el aluminio se encuentra principalmente ocupando posiciones de red con coordinación tetraédrica (señal FAL a $\delta \approx 54\text{ ppm}$), si bien existe una pequeña contribución asignada a aluminio fuera de red con entorno octaédrico (señal EFAL a $\delta \approx 0\text{ ppm}$). Un espectro muy similar es el que se obtiene para la zeolita intercambiada y seca (Na2Z5-100). Sin embargo, después del tratamiento de calcinación a $500\text{ }^\circ\text{C}$, se observan ciertos cambios estructurales en la zeolita (Na2Z5). En este sentido, la amplitud de la señal a 54 ppm aumenta, lo que normalmente es indicativo de una mayor heterogeneidad de entornos alrededor de estas especies [18]. Además, el pico centrado a 0 ppm se vuelve más intenso y ancho, y también es posible diferenciar la presencia de una señal de gran amplitud centrada a 30 ppm que se asocia a especies de aluminio fuera de red con entorno pentacoordinado o tetraédrico altamente distorsionado [19,20]. Estos cambios, aunque moderados, indican que durante el tratamiento de

calcinación tiene lugar cierta desaluminización y la consecuente formación de especies EFAL [21]. Este tipo de desaluminización podría ser, al menos en parte, causa de la ligera reducción de cristalinidad observada por XRD tras los intercambios y calcinación (Figura 6-1).

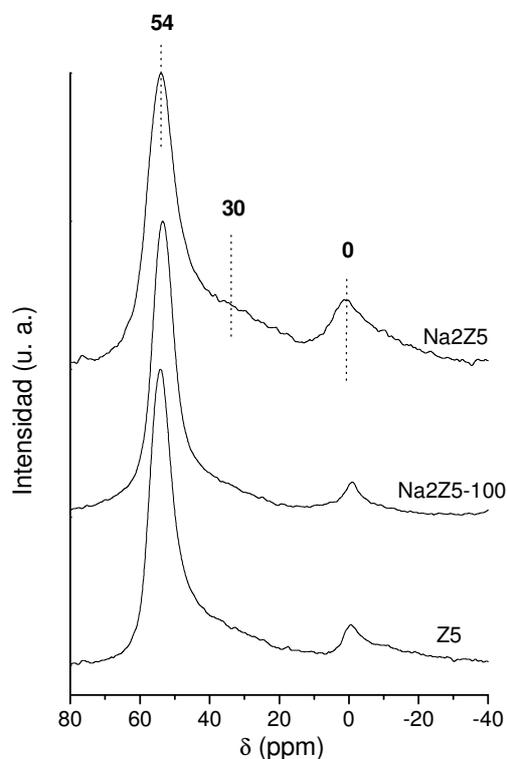


Figura 6-2. Espectros ^{27}Al MAS-NMR para la zeolita de partida Z5, intercambiada y secada a 100 °C (Na2Z5-100) y, posteriormente, calcinada a 500 °C/6 h en atmósfera de aire (Na2Z5).

La acidez de la zeolita ZSM-5 es un parámetro importante en la obtención del catalizador ya que desde los primeros estudios de MDA se constató que afecta a la localización y naturaleza de las especies de Mo y, por tanto, al comportamiento catalítico de los catalizadores de tipo Mo/H-ZSM-5 [22,23]. En la Tabla 6-1 se presentan los resultados de densidad de centros ácidos Brønsted y Lewis obtenidos por py-FTIR después del tratamiento de desorción de la base llevado a cabo a una temperatura de 250 °C. En ella se aprecia como la densidad de centros ácidos Brønsted disminuye con el aumento del nivel de intercambio de H^+ por Na^+ . Además, la Figura

6-3 refleja una correlación de tipo lineal entre la densidad de centros ácidos Brønsted y la relación atómica Na/Al, lo que indicaría que la disminución de acidez Brønsted observada es proporcional al grado de intercambio de H^+ por Na^+ .

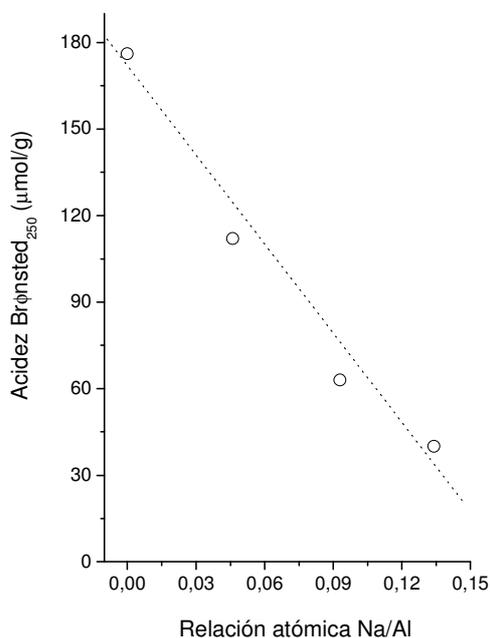


Figura 6-3. Relación entre la acidez Brønsted de la serie de zeolitas empleadas (determinada tras la desorción de piridina a 250 °C) y la relación atómica Na/Al.

Por otra parte, después de los intercambios es posible apreciar un ligero aumento en la densidad de centros ácidos Lewis (Tabla 6-1). Este aumento podría relacionarse, en primer lugar, con que parte de los cationes Na^+ introducidos puedan comportarse como centros ácidos Lewis por ser, en sí mismos, especies con carga positiva. En segundo lugar, en la Figura 6-2 se mostró que durante la etapa de calcinación es posible que se formen nuevas especies EFAL, algunas de las cuales también podrían contribuir al aumento en la densidad de este tipo de centros ácidos.

En la Figura 6-4 se muestran los perfiles NH_3 -TPD (normalizados por peso de muestra) para la zeolita de partida y la intercambiada a un nivel intermedio de sodio (Na/Al=0,093).

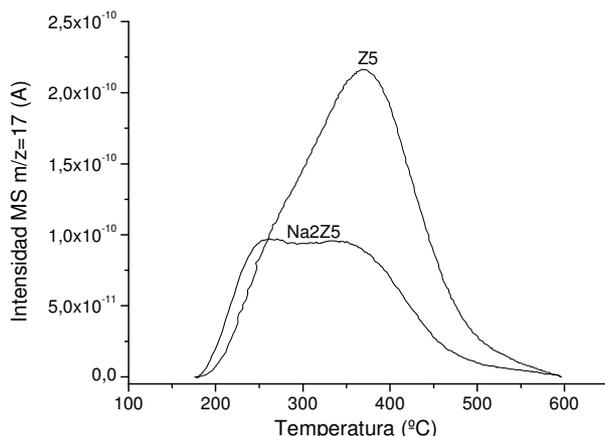


Figura 6-4. Perfiles NH_3 -TPD (señal $m/z=17$ analizada mediante MS, intensidad de corriente en A) normalizados por peso de muestra para la zeolita Z5 ($\text{Na}/\text{Al}=0$) y la intercambiada Na2Z5 ($\text{Na}/\text{Al}=0,093$).

En primer lugar se observa la existencia de una señal de similar intensidad en ambos perfiles localizada en el intervalo 250-300 °C y que se asigna a la desorción de amoníaco sobre centros de acidez débil y media. En segundo lugar, se puede ver como después del intercambio con Na^+ la señal asociada a los centros ácidos fuertes, caracterizados por una temperatura de desorción de NH_3 cercana a 400 °C [24], disminuye notablemente en el material Na2Z5 respecto a Z5. Por tanto, el intercambio parcial con cationes sodio en el material Na2Z5 no solo reduce la cantidad total de centros ácidos (como también se pudo ver, de manera complementaria, a partir de los datos de py-FTIR en la Tabla 6-1), sino que provoca una reducción de la fuerza ácida media de los mismos respecto a la zeolita original. Esto indicaría que los centros ácidos de mayor fortaleza presentes en Z5 son neutralizados preferentemente por los cationes Na^+ , tal y como se ha observado en estudios específicos de NH_3 -TPD con el sistema Na/ZSM-5 [24].

6.1.2. Estructura, propiedades texturales y físico-químicas de los catalizadores.

La incorporación de molibdeno se realizó como se describe en el apartado 3.2.3.2.1.1. La nomenclatura de los catalizadores seguirá la terminología propuesta anteriormente en esta Tesis (Tabla 3-5). La caracterización de los catalizadores en estudio se realizó según lo especificado en el apartado 6.1.1.

La nomenclatura utilizada, los datos más relevantes referentes a la composición química así como a las propiedades texturales y ácidas de los catalizadores derivados de la zeolita original y las intercambiadas con Na⁺ se muestran en la Tabla 6-2.

Se puede observar en esta tabla que el contenido en Mo incorporado es similar en todos los catalizadores y próximo al valor nominal (3% en peso).

Tabla 6-2. Nomenclatura, composición química, propiedades texturales y ácidas de la serie de catalizadores 3Mo/ZSM-5 basados en la zeolita Z5 y las intercambiadas Na_xZ5.

Material	Mo (%peso)	A _{BET} (m ² /g)	A _{microporo} (m ² /g)	V _{microporo} (cm ³ /g)	Acidez (μmol/g) ^a	
					Brønsted	Lewis
3Mo/Z5	3,1	326	262	0,126	76	41
3Mo/Na1Z5	2,9	331	274	0,132	69	30
3Mo/Na2Z5	3,1	326	276	0,134	40	18
3Mo/Na3Z5	3,1	326	280	0,135	30	25

^aDeterminada tras la desorción de piridina a 250 °C.

Según los valores mostrados en la Tabla 6-2, la incorporación de molibdeno provoca en todos los catalizadores una reducción de las propiedades texturales respecto a la zeolita de partida correspondiente. Por otra parte, la reducción relativa de volumen de microporo de los catalizadores respecto a sus correspondientes zeolitas de partida aumenta proporcionalmente con la densidad de centros ácidos Brønsted de las mismas, tal como se observa en la Figura 6-5. Suponiendo que la reducción en el volumen de microporo de la zeolita se debe a la ocupación del mismo por especies MoO_x, esta tendencia sugeriría que la densidad de centros ácidos Brønsted en la zeolita de partida es un parámetro importante en la migración de las especies de Mo hacia el interior del sistema de microporos, actuando como fuerza motriz para este fenómeno (apartados 1.3.5 y 1.3.6).

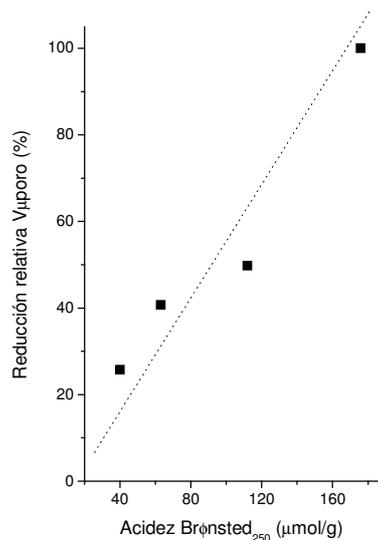


Figura 6-5. Reducción relativa de $V_{\mu\text{poro}}$ antes y después de incorporar Mo frente a la acidez Brønsted de cada zeolita de partida.

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores calcinados a 500 °C durante 6 h (Figura 6-6) únicamente mostraron las difracciones características de la estructura cristalina ZSM-5, con una retención de cristalinidad entorno al 70-77% respecto a la zeolita de referencia Z5. En ninguno de los difractogramas se observó la presencia de picos atribuibles a la fase MoO_3 (con difracción más intensa (021) a $27,3^\circ$ (2θ)), lo que indica que las especies de molibdeno presentes en la superficie de la zeolita deben de encontrarse en forma amorfa o suficientemente dispersas como nanopartículas de tamaño inferior al límite de detección de la técnica (aprox. 3-5 nm). A este respecto, según nuestra experiencia previa, la presencia de dominios de MoO_3 en el sistema en estudio Mo/ZSM-5 (Si/Al=15) solo es apreciable para contenidos de $\text{Mo} \geq 6\%$ en peso.

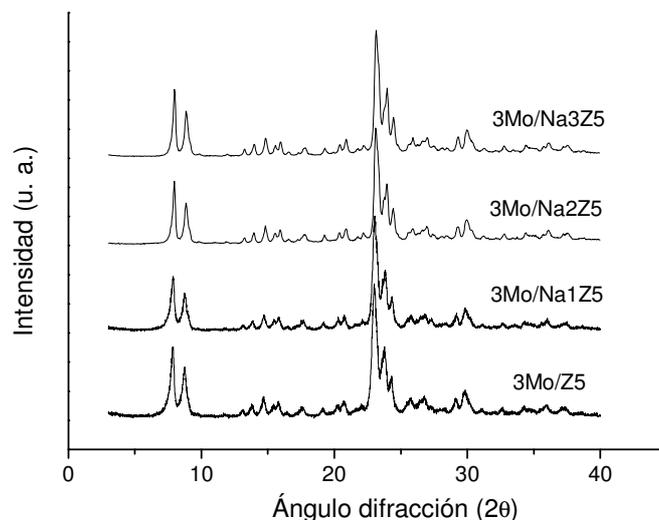


Figura 6-6. Difractogramas de rayos X correspondientes a los catalizadores preparados con un 3% en peso de Mo sobre la zeolita Z5 y las intercambiadas Na_xZ5.

A continuación, en la Figura 6-7 se muestran los espectros de ²⁷Al MAS-NMR para la serie de catalizadores considerados en este estudio después de ser tratados a 500 °C/6 h en atmósfera de aire (A) y los resultados de deconvolución lorentziana para cada uno de ellos (B).

En la Figura 6-7A es posible observar como la proporción de especies de Al fuera de red aumenta aparentemente a medida que lo hace el grado de intercambio con Na⁺ sobre la zeolita ZSM-5, tomando como referencia el catalizador 3Mo/Z5. Este punto fue confirmado, como refleja la Tabla 6-3, tras llevar a cabo la deconvolución de los espectros ajustando cada perfil a un conjunto de cinco señales lorentzianas centradas a δ=54, 30, 14, 0 y -13 ppm (Figura 6-7B), asociadas a FAL, EFAL pentacoordinado o tetracoordinado altamente distorsionado, Al(OH)_n(H₂O)_{6-n}](MoO₄) con n=1-2 [25,26], EFAL con entorno octaédrico y Al₂(MoO₄)₃ no hidratado [27,28], respectivamente (apartado 1.3.5).

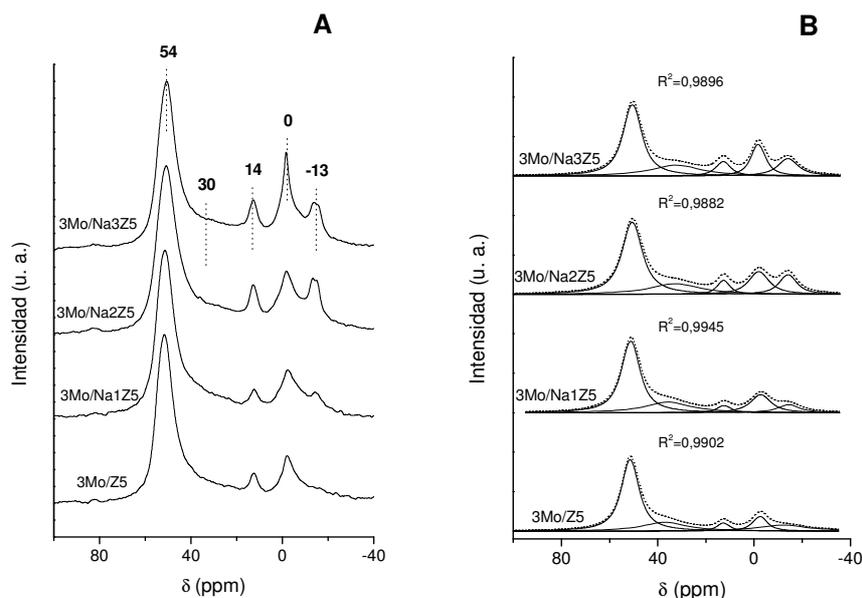


Figura 6-7. Espectros ^{27}Al MAS-NMR para los catalizadores 3Mo/Z5 y 3Mo/NaxZ5 (A) y las correspondientes deconvoluciones lorentzianas con sus coeficientes de ajuste (B).

Tabla 6-3. Porcentajes de área deconvolucionada (ajuste lorentziano) respecto al área total asociados a los espectros ^{27}Al MAS-NMR de los catalizadores 3Mo/Z5 y 3Mo/NaxZ5 según la Figura 6-7B.

Muestra	δ (ppm)				
	54	30	14	0	-13
3Mo/Z5	62,2	17,4	4,1	11,1	5,2
3Mo/Na1Z5	53,8	20,6	3,8	14,7	7,1
3Mo/Na2Z5	49,0	18,5	5,6	15,4	11,5
3Mo/Na3Z5	46,0	19,1	7,2	15,5	12,2

En esta tabla se puede apreciar como el incremento en el nivel de intercambio de la zeolita Z5 provoca una progresiva reducción en el área relativa asociada a aluminio de red ($\delta=54$ ppm) y un consiguiente aumento en el área asociada a las especies molibdato ($\delta=14$ y -13 ppm) y aluminio fuera de red ($\delta=0$ y 30 ppm).

Se ha descrito que la formación de especies de tipo molibdato de aluminio se ve favorecida en condiciones de exceso de precursor MoO_3 sobre la zeolita, ya que la interacción de especies derivadas del mismo con centros de Al de red ($\text{MoO}_x\text{-FAL}$, monitorizada por EPR [29]) puede provocar su extracción hacia los dominios de óxido donde reaccionarían para formar las fases referidas [30]. Además, el

proceso de hidratación de éstas depende del grado de dispersión de las mismas, viéndose impedido cuanto mayor es su grado de aglomeración [19,31].

Teniendo en cuenta que el aumento en el grado de intercambio de H^+ por Na^+ reduce progresivamente el número de centros ácidos Brønsted y, por tanto, la fuerza motriz para la migración de las especies de molibdeno, éstas podrían aglomerarse en los dominios referidos y actuar como excesos locales de Mo, lo que provocaría la extracción de FAL dando lugar a la formación de las fases de molibdato de aluminio ($\delta=14$ y -13 ppm) así como de especies EFAL ($\delta=0$ y 30 ppm) [19], mostradas en la Figura 6-7.

Por último, en la Figura 6-8 se puede observar que el porcentaje de reducción relativa de la densidad de centros ácidos Brønsted tras la incorporación de Mo sigue un comportamiento inversamente proporcional a la relación atómica Na/Al, es decir, al grado de intercambio con Na^+ . Según lo descrito anteriormente, esta tendencia reflejaría un aumento de la cantidad de especies MoO_x que migra al interior de los canales y que interacciona con H^+ zeolíticos conforme aumenta la densidad de centros ácidos Brønsted en la zeolita de partida (Tabla 6-1).

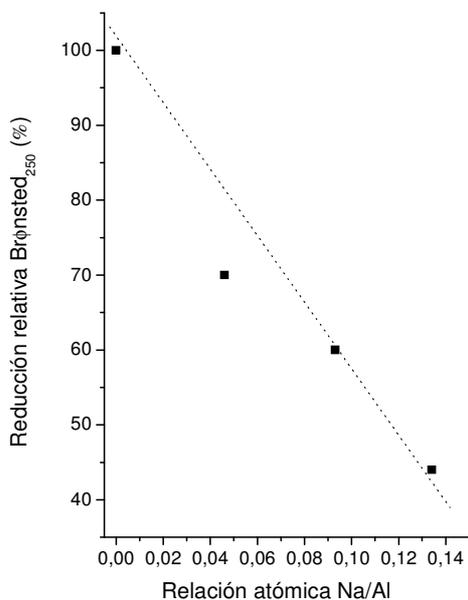


Figura 6-8. Reducción relativa (%) de la acidez Brønsted en los catalizadores preparados respecto a sus correspondientes zeolitas de partida en función de la relación atómica Na/Al.

6.1.3. Resultados catalíticos.

En la Figura 6-9 se presentan las curvas de conversión de metano frente al tiempo de reacción para los catalizadores basados en la zeolita Z5 y las intercambiadas con Na^+ a diferentes niveles.

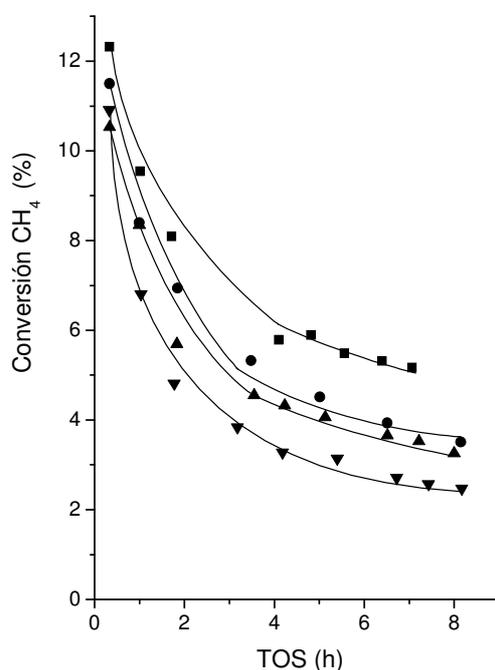


Figura 6-9. Conversión de metano en función del TOS para el catalizador preparado sobre Z5 y los preparados sobre $\text{Na}_x\text{Z5}$: 3Mo/Z5 (■), 3Mo/Na1Z5 (●), 3Mo/Na2Z5 (▲) y 3Mo/Na3Z5 (▼). Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm, 1500 mL/(g h), 0,4 g catalizador y $\text{CH}_4/\text{N}_2=9$ (v/v).

En esta figura se distingue como a TOS=20 min todos los catalizadores presentan una alta conversión de metano (>10%), si bien el mayor valor se obtiene con el catalizador 3Mo/Z5 seguido de 3Mo/Na1Z5, ambos preparados sobre las dos zeolitas con mayor densidad de centros ácidos Brønsted. A tiempos superiores se aprecia como la capacidad para convertir CH_4 respecto al catalizador de referencia (3Mo/Z5) disminuye con el aumento en el grado de intercambio de H^+ por Na^+ en la zeolita. Según se describió a raíz de las Figuras 6-5 y 6-8, las disminuciones relativas en volumen de microporo y en densidad de centros ácidos Brønsted se pueden correlacionar con el nivel de migración e interacción de las especies MoO_x (cuya estequiometría puede verse afectada por el valor de la

relación Si/Al de la zeolita [32]) sobre sitios H^+ de anclaje. Por ello, parece razonable que se observe una mayor conversión de CH_4 cuando el Mo es incorporado sobre zeolitas con mayor densidad de centros ácidos Brønsted, puesto que se favorecerá la formación de nanoclústeres MoC_x/MoO_xC_y activos en la reacción de MDA [33].

Lo dicho se constata en la Figura 6-10 donde se presenta la dependencia de la conversión de metano para TOS=1 (tras el período de inducción) y 7 h frente al porcentaje relativo de reducción en acidez Brønsted experimentada después de incorporar un 3% en peso de Mo a la serie de zeolitas. Como se puede ver en esta figura, es posible establecer una correlación entre el nivel de conversión de CH_4 a TOS=1 h con la reducción relativa en acidez Brønsted después de la incorporación de molibdeno, que se explicaría en base al grado creciente de migración de especies MoO_x conforme mayor es la acidez Brønsted en la zeolita de partida.

El hecho de que a TOS=7 h todavía se pueda distinguir una correlación entre los valores representados en la Figura 6-10 implicaría que, incluso después de la fuerte desactivación inicial (TOS \geq 2 h), la actividad de los catalizadores sigue estando determinada por el grado de migración de las especies MoO_x . Téngase en cuenta que se ha descrito que los nanoclústeres MoC_x/MoO_xC_y activos en la reacción de MDA resisten en mayor medida los procesos de aglomeración cuando se encuentran asociados a centros ácidos Brønsted localizados en el interior de los canales de la zeolita (comparado con otros clústeres no asociados a este tipo de centros, como los que se forman sobre materiales Mo/SiO_2), permaneciendo activos durante más tiempo [34,35].

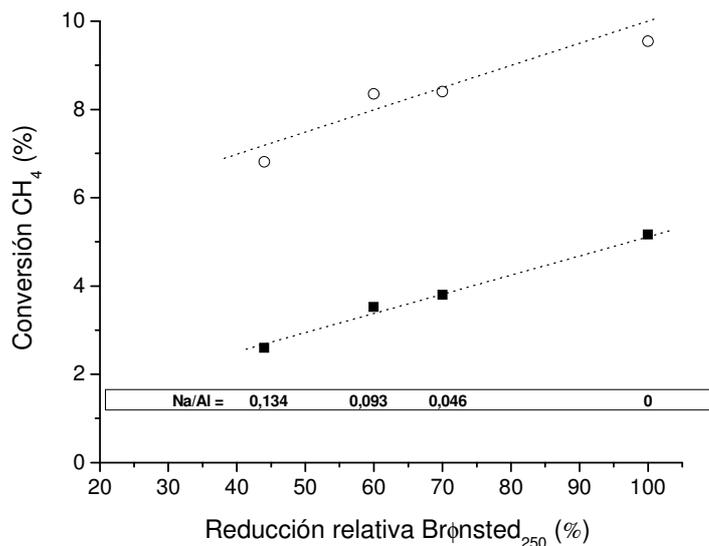


Figura 6-10. Conversión de metano para TOS=1 (símbolos vacíos) y 7 h (símbolos llenos) frente a la reducción relativa de acidez Brønsted de la zeolita Z5 y las intercambiadas NaXZ5 después de incorporar un 3% en peso de molibdeno. La relación atómica Na/Al correspondiente a cada material se ofrece en el recuadro interno. Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm, 1500 mL/(g h), 0,4 g catalizador y CH₄/N₂=9 (v/v).

Por último, independientemente del grado de intercambio alcanzado, la conversión de metano muestra una disminución con el TOS que es más acusada para TOS≤2 (Figura 6-9). Esta tendencia responde al comportamiento característico de catalizadores Mo/zeolita empleados en el proceso de MDA y se relaciona con la acumulación de coque [36].

En la Figura 6-11 se muestran las curvas de selectividad a los productos de reacción frente al TOS para cada uno de los catalizadores estudiados.

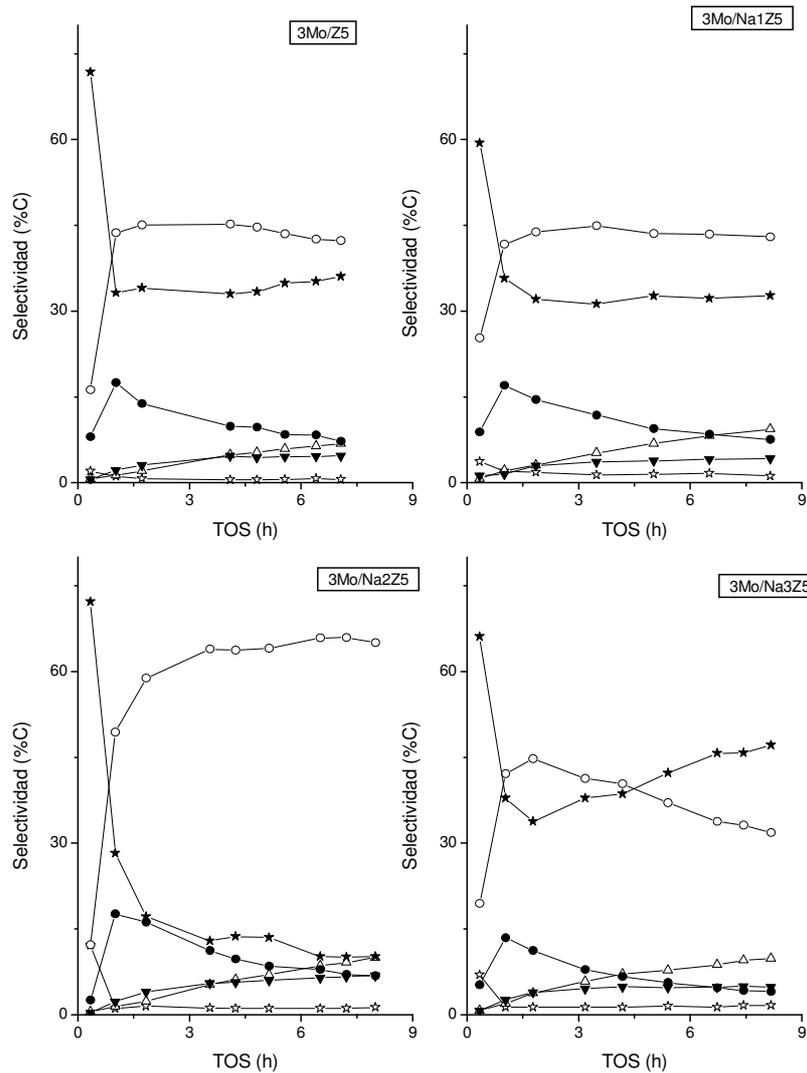


Figura 6-11. Selectividades a CO (☆), etileno (△), benceno (○), tolueno (▼), naftaleno (●) y coque (★) frente al TOS para los catalizadores 3Mo/Z5, 3Mo/Na1Z5, 3Mo/Na2Z5 y 3Mo/Na3Z5. Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm, 1500 mL/(g h), 0,4 g catalizador y CH₄/N₂=9 (v/v).

En esta figura se observa que el patrón general de selectividades frente al TOS para el catalizador 3Mo/Z5 es consistente con lo descrito en la literatura previa sobre MDA [37].

Brevemente, la formación de CO solo es relevante a TOS cortos y durante el período de inducción ya que es entonces cuando sucede la carburización de las especies MoO_x hacia $\text{MoC}_x/\text{MoO}_x\text{C}_y$; la tendencia a incrementarse la selectividad a etileno con el TOS suele relacionarse con una disminución progresiva de la actividad de los centros ácidos Brønsted debido a su bloqueo por depósitos de coque; en cuanto a la selectividad a benceno y naftaleno, ambos valores aumentan durante el período de inducción. Sin embargo, mientras que en el caso del benceno su selectividad alcanza un *plateau* entre TOS=1-4 h para disminuir a tiempos superiores, en el caso del naftaleno se observa una reducción inmediata tras la finalización del período de inducción. Estos dos efectos se creen debidos a la selectividad de forma, incrementada por la presencia de coque en los canales y poros de la zeolita; por último, la selectividad a coque es aparentemente alta a TOS cortos, si bien esto es debido a la formación de carburos (e incluso especies CH_x adsorbidas) en la superficie de los precursores MoO_x , pero disminuye y se estabiliza a tiempos mayores (en este caso ya coque de naturaleza aromática) puesto que su formación también se verá restringida por el efecto de selectividad de forma de la zeolita.

En base a este patrón se analizarán los valores de selectividad a los productos mayoritarios de reacción (benceno y coque) para los catalizadores preparados a partir de las zeolitas intercambiadas NaXZ5 .

Considerando el catalizador $3\text{Mo}/\text{Na1Z5}$ se observa como, tras el período de inducción, su comportamiento es similar al del catalizador de referencia, si bien a TOS>5 h las selectividades a benceno y coque muestran un comportamiento más estable con el tiempo en el primero. Por otra parte, cuando se analiza la tendencia del catalizador $3\text{Mo}/\text{Na2Z5}$ se aprecia como la selectividad a benceno aumenta hasta aprox. un 65%C mientras que la selectividad a coque se reduce hasta aprox. un 13%C a TOS=7 h. Por último, cuando se considera el catalizador $3\text{Mo}/\text{Na3Z5}$ se puede ver como la selectividad a benceno aumenta hasta un valor equivalente al del catalizador $3\text{Mo}/\text{Z5}$ durante el período de inducción (aprox. 45%C), para luego disminuir monótonamente hasta aprox. un 32% al final del proceso. En cuanto a la selectividad a coque, ésta disminuye a tiempos cortos como lo hace en el catalizador de referencia (hasta aprox. 35%C) para luego aumentar de manera constante hasta aprox. un 47%C a TOS=7 h.

El conjunto de datos de selectividad presentado para los productos mayoritarios puede razonarse en base a diferencias en el posible camino de reacción, ya que el nivel de intercambio con Na^+ alcanzado en cada zeolita influye en la densidad de centros ácidos

(Tabla 6-2) disponibles para las reacciones de oligomerización-ciclación de los intermedios $C_2^=$.

Por ello, al comparar entre sí los valores reflejados en la Figura 6-11, se podría decir que, mientras que sobre el catalizador 3Mo/Na1Z5 el grado de intercambio no es suficiente como para provocar diferencias apreciables con el catalizador de referencia, sobre el catalizador con 3Mo/Na2Z5 se habría alcanzado un balance adecuado entre centros de Mo activos y centros ácidos Brønsted que favorecería la formación de benceno frente a coque. En este sentido, la progresiva reducción en la densidad de centros ácidos Brønsted determinaría que la probabilidad de encontrar centros ácidos Brønsted libres donde seguir reaccionando hacia coque sería menor. Además, el hecho de que el intercambio con cationes Na^+ promueva la neutralización selectiva de parte de los centros ácidos de mayor fortaleza de la zeolita (Figura 6-4) contribuiría también a la progresiva menor tendencia a formar coque de este grupo de catalizadores.

En cuanto al catalizador 3Mo/Na3Z5 resulta interesante el comportamiento de las selectividades a benceno y coque más allá del período de inducción, sobre todo si se compara con en el resto de catalizadores de la serie donde dichas curvas tienden a cambios de comportamiento menos notables. Se podría pensar, por una parte, que esta tendencia fuese debida a que el benceno estuviese siendo transformado de manera más eficiente hacia coque. Sin embargo el hecho de que precisamente este catalizador sea el de menor acidez Brønsted de los estudiados parecería indicar que esta opción en el camino de reacción no fuese realmente importante. Por otra parte se observa que, siendo 3Mo/Na3Z5 el catalizador menos ácido de la serie, la selectividad a etileno no se incrementa proporcionalmente a la reducción en benceno. De esto se podría deducir que parte del intermedio no aromático podría participar en procesos de formación de coque. Así, ha sido descrito que el CH_4 activado y transformado a hidrocarburos de cadena corta (entre ellos oligómeros C_2) sobre MoC_x/MoO_xC_y puede quedar retenido y constituir, en sí mismo, depósitos carbonosos de naturaleza no aromática tanto en la superficie de especies molibdato o EFAL detectables en los poros de MCM-22 [19] y ZSM-5 [38] como sobre dominios de Mo_2C [39] (o p. ej. W_2C [40]). En este sentido, nótese como 3Mo/Na3Z5 es el catalizador para el que se detectó una ligera mayor proporción de especies EFAL y molibdatos respecto al resto de catalizadores considerados (Figura 6-7 y Tabla 6-3).

Siendo el catalizador 3Mo/Na2Z5 aquel que mostró unos valores de selectividad a benceno y coque más interesantes de la serie y, con la intención de descartar que la diferencia de conversión existente entre este catalizador y el de referencia fuese la

responsable del cambio en dichas selectividades, se llevó a cabo un experimento adicional con el catalizador 3Mo/Na2Z5 a una velocidad espacial inferior (GHSV=750 mL/(g h)) con el fin de obtener una conversión de CH₄ equivalente a la del catalizador 3Mo/Z5 (aprox. 5%). En la Tabla 6-4 se exponen los datos correspondientes a dicho experimento para TOS≈7 h.

Tabla 6-4. Actividad catalítica y selectividades a los productos de reacción para los catalizadores 3Mo/Z5 y 3Mo/Na2Z5 en condiciones de isoconversión para TOS≈7 h. Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm, 1500 mL/(g h), 0,4 g catalizador y CH₄/N₂=9 (v/v).

Catalizador	GSHV (h ⁻¹)	X _{CH₄} (%)	Selectividad (%C)					
			CO	C ₂₌	Benceno	Tolueno	Naftaleno	Coque
3Mo/Z5	1500	5,2	0,6	6,8	42,3	4,7	7,3	36,1
3Mo/Na2Z5	1500	3,5	1,1	9,2	65,9	6,6	7,1	10,1
3Mo/Na2Z5	750	5,0	1,5	7,7	62,9	5,1	12,0	10,8

El resultado de este experimento confirma la drástica reducción en la selectividad a coque y el consiguiente aumento en la de benceno en el catalizador 3Mo/Na2Z5 respecto a 3Mo/Z5, constatando el efecto que el intercambio parcial de H⁺ por Na⁺ en la zeolita ZSM-5 tiene sobre la selectividad de los catalizadores estudiados, dentro del intervalo de conversión 3-5%.

La mayor o menor tendencia a acumular coque de los catalizadores debería afectar a la estabilidad de los mismos con el tiempo de reacción. En la Figura 6-12 se representan las curvas de rendimiento a aromáticos totales (A) y benceno (B) así como los valores de rendimiento normalizado a benceno (C) en función del TOS. En el caso del gráfico C, para facilitar la comparación y considerando que el rendimiento a aromáticos es bajo durante el período de inducción, se tomó como tiempo cero el TOS al cual se alcanza el máximo de rendimiento a este producto (TOS≈1 h).

Los resultados reflejados en la Figura 6-12A muestran como en el caso del catalizador 3Mo/Na2Z5, el rendimiento a productos aromáticos totales es similar al del catalizador 3Mo/Z5 para todo el intervalo de TOS estudiado. Además, 3Mo/Na2Z5 presenta valores de rendimiento a benceno ligeramente superiores al del catalizador de referencia para TOS≥1 h (Figura 6-12B), siendo dicho valor a TOS=7 h del 2,4%C, superior al valor de 2,1%C obtenido sobre el catalizador de referencia. Cuando se consideran las condiciones de isoconversión (Tabla 6-4), el rendimiento a benceno para 3Mo/Na2Z5 a TOS=7 h es de 3,2%C, lo que representaría un aumento de casi el 50% respecto al catalizador 3Mo/Z5. Sin embargo, los catalizadores 3Mo/Na1Z5 y 3Mo/Na3Z5 presentan rendimientos a aromáticos inferiores. Por tanto, los mejores resultados obtenidos con el

catalizador 3Mo/Na2Z5 se interpretan como consecuencia de su mayor selectividad hacia productos aromáticos (especialmente a benceno) promovida por el intercambio de la zeolita Z5 con cationes Na^+ , pese a su menor actividad respecto al catalizador 3Mo/Z5. Todo ello se resume a partir de la Figura 6-12C en que el catalizador 3Mo/Na2Z5 presenta una ligera menor velocidad de desactivación hacia la formación de benceno (aprox. un 60% a TOS=7 h) respecto al resto de catalizadores.

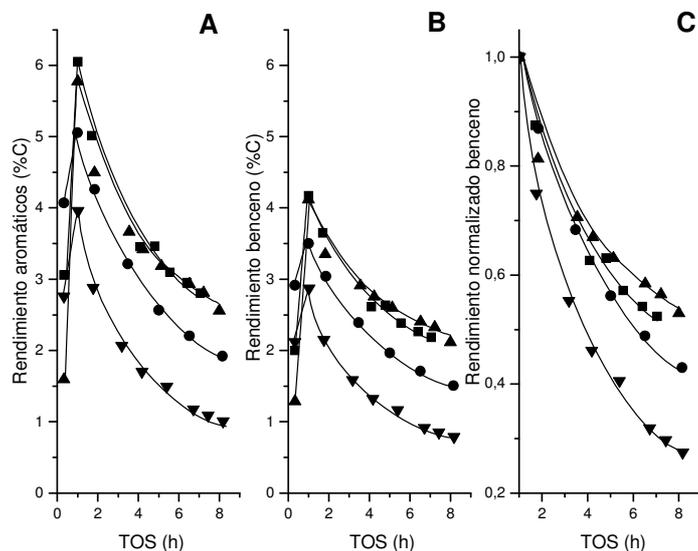


Figura 6-12. Valores de rendimiento absoluto a productos aromáticos (A) y benceno (B) así como rendimiento normalizado a benceno (C) frente al TOS para los catalizadores: 3Mo/Z5 (■), 3Mo/Na1Z5 (●), 3Mo/Na2Z5 (▲) y 3Mo/Na3Z5 (▼). Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm, 1500 mL/(g h), 0,4 g catalizador y $\text{CH}_4/\text{N}_2=9$ (v/v).

Las tendencias de estabilidad descritas deberían razonarse como la existencia de un balance óptimo entre un determinado grado de migración de MoO_x para formar las especies activas $\text{MoC}_x/\text{MoO}_x\text{C}_y$ y un determinado grado de neutralización de los centros ácidos Brønsted por parte de los cationes Na^+ , principalmente los de mayor fortaleza. Esto último reduciría la tendencia del catalizador a formar coque permitiendo la generación de benceno durante más tiempo sobre los centros ácidos libres. Sin embargo, más allá de un determinado valor de intercambio (como en el caso de 3Mo/Na3Z5), la baja densidad de centros ácidos sobre el catalizador se traduciría

en una menor capacidad para formar productos aromáticos así como en un efecto de desactivación por coque más acentuado.

Los resultados descritos en este estudio parecen indicar, por una parte, que la acidez Brønsted de la zeolita de partida es un parámetro importante que afecta al proceso de migración de las especies MoO_x y, por tanto, a la actividad de los catalizadores Mo/H-ZSM-5 en la reacción de MDA. Por otra parte, la acidez Brønsted de los catalizadores estaría relacionada con los valores de selectividad y estabilidad de los mismos. Por tanto, se puede concluir que a pesar de la inherente reducción en la cantidad de especies $\text{MoC}_x/\text{MoO}_x\text{C}_y$ activas motivada por el intercambio parcial de H^+ con cationes Na^+ , el comportamiento del catalizador tipo Mo/ZSM-5 vendría marcado por el balance entre la población de estas mismas especies, la densidad de centros ácidos Brønsted y la neutralización de aquéllos de mayor fortaleza.

6.2. Influencia del tipo de catión intercambiado en la zeolita ZSM-5.

Después de demostrar en el apartado 6.1 que el nivel de neutralización de los centros ácidos de la zeolita es un factor clave para obtener un catalizador con un balance adecuado entre la conversión de CH_4 y la formación de los productos de interés (principalmente benceno), y tomando como base el conocimiento adquirido para el catión Cs^+ en el Capítulo 5, se propuso llevar a cabo el estudio comparado del efecto que la neutralización de la acidez de la zeolita Z5 por parte de cationes de distinta naturaleza (Na^+ y Cs^+ frente a Mg^{2+} y Ca^{2+}) podría tener sobre el comportamiento del catalizador bifuncional Mo/ZSM-5.

Por ello, en esta segunda parte del capítulo, se presentarán los datos de caracterización y los resultados catalíticos correspondientes a los catalizadores preparados a partir de la zeolita ZSM-5 con $\text{Si}/\text{Al}=15$ intercambiada con Na^+ , Cs^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} a un nivel de intercambio equivalente a $\text{M}^+/\text{Al}=0,1$ (por ser este nivel al que se obtuvieron los resultados más relevantes en el apartado 6.1).

6.2.1. Estructura, propiedades texturales y físico-químicas de las zeolitas.

El procedimiento seguido para llevar a cabo los intercambios parciales de H^+ por cationes M^{n+} se describe en el apartado 3.2.3.1.1.2. Se empleó la misma zeolita que en el estudio de intercambio con Na^+ , por lo que se la designará de igual manera (Z5).

Los materiales intercambiados se caracterizaron y nombraron siguiendo las directrices propuestas en el apartado 6.1.

La nomenclatura utilizada, los datos más relevantes referentes a la composición química así como a las propiedades texturales y ácidas de la zeolita Z5 y de las intercambiadas con los cationes alcalinos y alcalinotérreos considerados en este estudio se reflejan en la Tabla 6-5. Para una mayor claridad en la comparación, se incluyen los valores correspondientes a los materiales Z5 y Na2Z5 ya mostrados en la Tabla 6-1.

Tabla 6-5. Nomenclatura, composición química, propiedades texturales y ácidas de la zeolitas Z5 y las intercambiadas M2Z5 con los cationes alcalinos y alcalinotérreos considerados en este estudio.

Material	M ⁿ⁺ /Al (atómica)	A _{BET} (m ² /g)	A _{μporo} (m ² /g)	V _{μporo} (cm ³ /g)	Acidez (μmol/g) ^a	
					Brønsted	Lewis
Z5	0	379	323	0,161	176	45
Na2Z5	0,093	370	304	0,147	63	56
Cs2Z5	0,093	374	309	0,147	69	54
Mg2Z5	0,060	369	300	0,145	73	69
Ca2Z5	0,046	370	302	0,146	77	49

^aDeterminada tras la desorción de piridina a 250 °C.

La zeolita Z5 fue tratada con disoluciones 0,025 N de los correspondientes acetatos metálicos con el objetivo de intercambiar un número equivalente de centros ácidos Brønsted con el catión de interés, lo que corresponde a una relación atómica Mⁿ⁺/Al de 0,1 para cationes alcalinos y de 0,05 para alcalinotérreos. Los valores de análisis químicos obtenidos por ICP-OES y mostrados en la Tabla 6-5 reflejan que las relaciones Mⁿ⁺/Al en las zeolitas intercambiadas están próximas a los valores nominales, por lo que se considera que los intercambios se produjeron prácticamente a nivel cuantitativo.

En esta misma tabla se aprecia como los valores de área BET, área de microporo y volumen de microporo apenas se ven afectados por los tratamientos de intercambio independientemente del catión considerado. Sin embargo, es posible apreciar una ligera reducción en los valores de área y volumen de microporo similar en todas las zeolitas intercambiadas respecto a Z5 (reducción en A_{μporo}≈7% y V_{μporo}≈9%).

Los difractogramas de rayos X obtenidos para las zeolitas intercambiadas se muestran en la Figura 6-13. Al comparar la intensidad relativa de la señal a 23° (2θ) de las zeolitas intercambiadas respecto a Z5, se obtuvo que todos los materiales conservaron una elevada cristalinidad (>85%), de lo que se deduce

que los tratamientos de intercambio realizados no afectan de manera importante a la estructura de la zeolita.

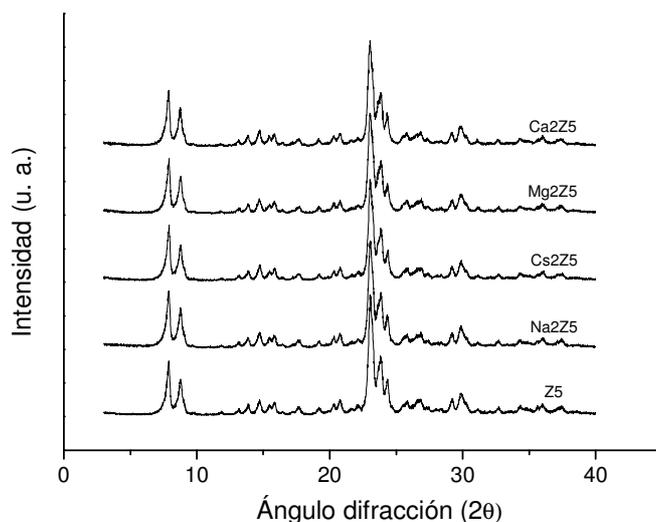


Figura 6-13. Difractogramas de rayos X para la zeolita Z5 y las intercambiadas M2Z5 con los cationes alcalinos y alcalinotérreos considerados en este estudio.

En la Tabla 6-5 se presentan los valores de acidez Brønsted y Lewis de las zeolitas, determinados a partir de los correspondientes espectros py-FTIR obtenidos tras la desorción de la piridina a 250 °C. Se observa la disminución en acidez Brønsted desde un valor de 176 $\mu\text{moles/g}$ para Z5 hasta valores entorno a 70 $\mu\text{moles/g}$ para las cuatro zeolitas intercambiadas. El hecho de que estas últimas presenten valores similares de densidad de centros ácidos Brønsted estaría de acuerdo con el nivel de intercambio cuantitativo equivalente asumido a partir de los valores de composición química anteriormente referidos. También se observa que la densidad de centros ácidos Lewis en los materiales intercambiados permanece aproximadamente constante o aumenta ligeramente respecto a la zeolita de referencia, similar a como se observó en el apartado 6.1 para las zeolitas intercambiadas con Na^+ .

En la Figura 6-14 se representan los perfiles NH_3 -TPD (normalizados por peso de muestra) para la zeolita de referencia Z5 y las intercambiadas M2Z5.

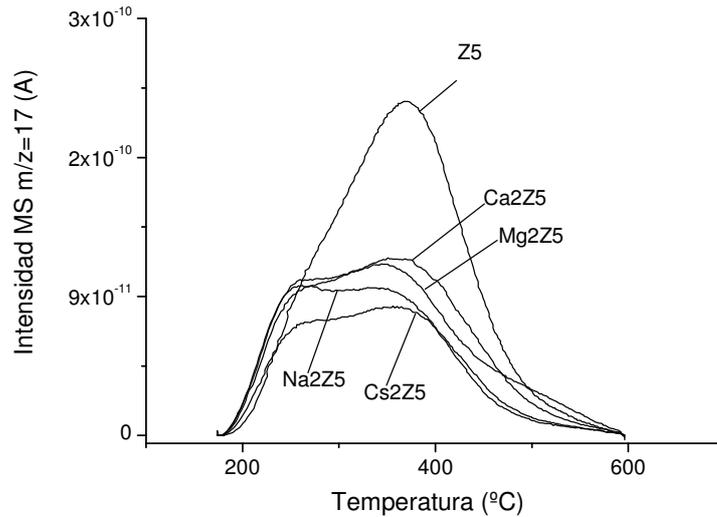


Figura 6-14. Perfiles NH_3 -TPD (señal $m/z=17$ analizada mediante MS, intensidad de corriente en A) para la zeolita Z5 y las intercambiadas M2Z5 con los cationes alcalinos y alcalinotérreos considerados en este estudio.

Se observa como todos los intercambios reducen la acidez total respecto a la zeolita de referencia, en línea con los resultados de py-FTIR discutidos anteriormente (Tabla 6-5). Además, se puede ver que tras los intercambios no solo se reduce la acidez total respecto a Z5, sino también, y de forma acentuada, la que se asigna a centros ácidos fuertes (caracterizados por una $T_{\text{desorción}} \approx 400$ °C), mientras que la acidez asignada a la contribución de centros de acidez media o débil (con una $T_{\text{desorción}} \approx 260$ °C) muestra una reducción menos acusada. Por último, en relación a la señal centrada a $T_{\text{desorción}} \approx 400$ °C, se puede apreciar como los intercambios con cationes alcalinos (Na^+ y Cs^+) reducen en mayor grado la densidad de centros ácidos de mayor fortaleza de la zeolita Z5, en comparación a los intercambios con cationes alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}), aspecto sobre el que se discutirá más adelante.

6.2.2. Estructura, propiedades texturales y físico-químicas de los catalizadores.

El procedimiento para llevar a cabo la incorporación de molibdeno se realizó como se describe en el apartado 3.2.3.2.1.1. La nomenclatura de los catalizadores seguirá la terminología propuesta

anteriormente en esta Tesis (Tabla 3-5). La caracterización de los mismos se realizó según lo especificado en el apartado 6.1 y también mediante reducción termoprogramada con H₂ (H₂-TPR) y espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-vis DRS).

La nomenclatura utilizada, los datos más relevantes referentes a la composición química así como a las propiedades texturales y ácidas de los catalizadores basados en la zeolita Z5 y las intercambiadas con los cationes referidos en el apartado anterior se muestran en la Tabla 6-6.

Tabla 6-6. Nomenclatura, composición química, propiedades texturales y ácidas de la serie de catalizadores 3Mo/ZSM-5 basados en la zeolita Z5 y las intercambiadas con los cationes Na⁺, Cs⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺.

Material	Mo (%peso)	A _{BET} (m ² /g)	A _{μporo} (m ² /g)	V _{μporo} (cm ³ /g)	Acidez (μmol/g) ^a	
					Brønsted	Lewis
3Mo/Z5	3,1	326	262	0,126	76	41
3Mo/Na2Z5	3,1	326	276	0,134	40	18
3Mo/Cs2Z5	3,2	322	270	0,132	43	31
3Mo/Mg2Z5	3,1	324	275	0,134	50	27
3Mo/Ca2Z5	3,0	331	277	0,135	52	27

^aDeterminada tras la desorción de piridina a 250 °C.

Como se observa en la tabla, el contenido en Mo determinado por análisis químico es, en todos los catalizadores, próximo al valor nominal de 3% en peso.

En esta tabla también se observa como, en los catalizadores preparados sobre las zeolitas intercambiadas, la incorporación de molibdeno provoca una reducción en A_{BET} comparable respecto a las zeolitas de partida correspondientes (Tabla 6-5). Sin embargo, es posible distinguir una ligera mayor reducción en el V_{μporo} cuando las zeolitas han sido intercambiadas con cationes alcalinos (aprox. 10%) frente a alcalinotérreos (aprox. 7%).

En cuanto a las propiedades ácidas de los catalizadores frescos, en la Tabla 6-6 se puede constatar como la incorporación de Mo implica una reducción en la acidez Brønsted ligeramente superior en el caso de zeolitas intercambiadas con cationes alcalinos (38%) frente a las intercambiadas con cationes alcalinotérreos (32%). Por otra parte, esta disminución tiene un valor de aprox. un 60% en el catalizador de referencia.

Considerando lo discutido en el apartado 6.1, la disminución de la microporosidad y de la acidez Brønsted de la zeolita tras la incorporación de Mo puede relacionarse con la migración de especies MoO_x al interior de los canales. Así, los resultados anteriores

sugirirían que el grado de migración de MoO_x e intercambio con centros H^+ para formar las especies activas $\text{MoC}_x/\text{MoO}_x\text{C}_y$ sería ligeramente inferior en los catalizadores preparados a partir de las zeolitas intercambiadas con los cationes alcalinotérreos respecto a las intercambiadas con los alcalinos.

Los valores de cristalinidad calculados a partir de los difractogramas de rayos X mostrados en la Figura 6-15 se encuentran en el intervalo 75-80% respecto a la zeolita de referencia (Z5), lo que indica que la incorporación de Mo afecta ligeramente a la estructura cristalina de la zeolita (como también se observó en el apartado 6.1). No es posible detectar ninguna señal asociada a la fase MoO_3 , de lo que se deduce que el molibdeno se encontrará disperso en la superficie de la zeolita con tamaños de dominio inferiores al límite de detección de la técnica.

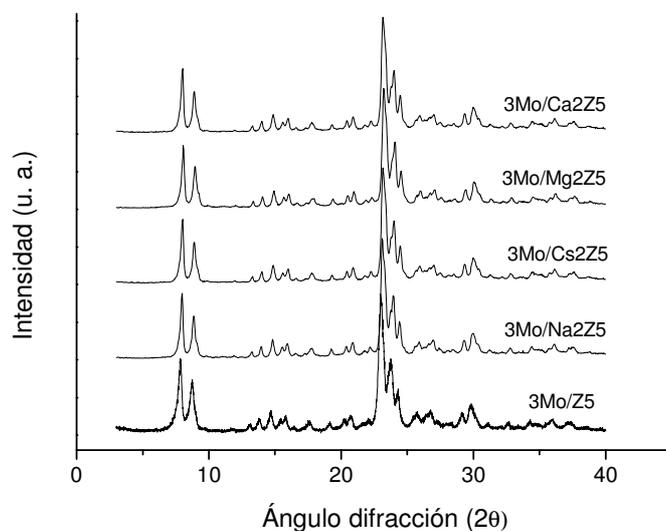


Figura 6-15. Difractogramas de rayos X correspondientes a los catalizadores 3Mo/ZSM-5 basados en la zeolita Z5 y las intercambiadas con los cationes alcalinos y alcalinotérreos considerados en este estudio.

Puesto que hasta el momento los resultados de caracterización solamente habían manifestado la existencia de diferencias sutiles entre los catalizadores preparados sobre las zeolitas intercambiadas, se decidió llevar a cabo un estudio de caracterización adicional tras someter los catalizadores a un tratamiento de activación a 700 °C durante 0,5 h en flujo de helio (posterior al tratamiento habitual a 500 °C durante 6 h en atmósfera

de aire) que simulase el estado de los mismos previo a la alimentación de CH_4 en el reactor.

Así, en la Figura 6-16 se presentan los espectros de ^{27}Al MAS-NMR para los catalizadores 3Mo/Z5, 3Mo/Na2Z5 y 3Mo/Mg2Z5 después de los tratamientos a 500 °C/6 h en atmósfera de aire y 700 °C/0,5 h en flujo de He.

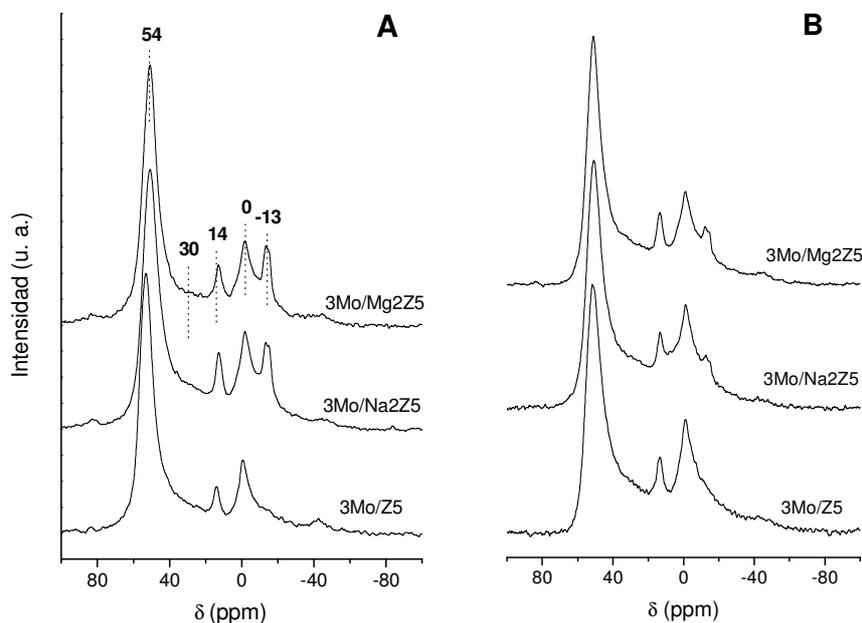


Figura 6-16. Espectros ^{27}Al MAS-NMR para los catalizadores 3Mo/Z5, 3Mo/Na2Z5 y 3Mo/Mg2Z5 tratados a 500 °C/6 h en atmósfera de aire (A) y a 700 °C/0,5 h en flujo de He (B).

En las Figuras 6-16A y B se observa como la intensidad de las señales de especies de Al extrared (principalmente aquellas localizadas entre 14 y -13 ppm y, de manera menos evidente, para la localizada a 30 ppm) aumenta con la incorporación de Mo en las zeolitas intercambiadas respecto a Z5, lo que se explicaría según lo propuesto en el apartado 6.1. Destaca como la intensidad de las señales asignadas a la fase no hidratada de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (-13 ppm) se reduce tras la activación térmica a 700 °C respecto a los espectros de las muestras tratadas en mufla a 500 °C, lo que sugeriría un aumento en el grado de dispersión de las mismas motivado por el tratamiento con helio a alta temperatura. Sin embargo, no se observaron diferencias significativas respecto a la naturaleza del catión de intercambio al comparar entre sí los espectros de resonancia de

ambos catalizadores 3Mo/Na2Z5 y 3Mo/Mg2Z5 en las condiciones de activación referidas.

A continuación, los catalizadores se caracterizaron mediante H₂-TPR para determinar la naturaleza y la reducibilidad de las diferentes especies de molibdeno presentes en los mismos. En la Figura 6-17 se muestran los perfiles de reducción para la serie de catalizadores de este estudio tras el tratamiento térmico a 700 °C/0,5 h en flujo de helio (A) y los resultados de deconvolución gaussiana para cada uno de ellos (B).

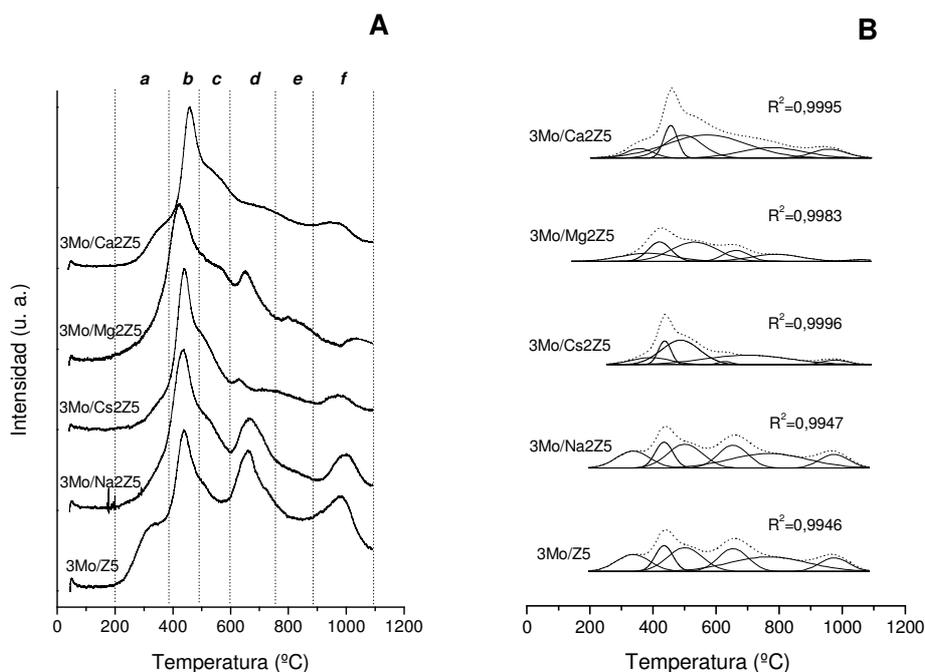


Figura 6-17. Perfiles de H₂-TPR para los catalizadores 3Mo/ZSM-5 basados en la zeolita Z5 y las intercambiadas con los cationes alcalinos (Na⁺ y Cs⁺) y alcalinotérreos (Mg²⁺ y Ca²⁺) después de ser tratados a 700 °C/0,5 h en flujo de He (A) y las correspondientes deconvoluciones gaussianas con sus coeficientes de ajuste (B).

Con el fin de interpretar la forma, intensidad y posición de las señales registradas en la Figura 6-17A se llevó a cabo un estudio por deconvolución gaussiana donde se consideró que la reducción de cada centro de Mo(VI) tiene lugar por etapas consecutivas a temperatura creciente [41,42]. Se realizó la asignación de un total de seis señales identificadas con los marcadores *a-f* según se describe:

- a. Reducción de la fase MoO₃ amorfa [43] o multicapa amorfa del mismo óxido [44]. Aparece como hombro entre 235 y 400 °C.
- b. Reducción de MoO₃ de naturaleza polimolibdato con coordinación octaédrica desde valencia VI a V. Sucede entre 475 y 565 °C [45,46,47].
- c. Reducción de las especies *b* desde el estado de oxidación V hasta IV. Suele aparecer como hombro de la señal anterior en el rango de temperaturas 550-600 °C [46,47]:



- d. Reducción de las especies MoO₂ hacia especies con estado de oxidación 0 en el rango de temperaturas 600-750 °C [43,48]:



- e. La presencia de hombros en la zona anterior indica que la reducción de las especies IV puede suceder de manera escalonada, abarcando temperaturas entre 750 y 900 °C [41,45,49,50].
- f. Reducción de nanoclústeres MoO_x que han migrado al interior de los canales de la zeolita. Sucede a temperaturas en el rango 900-1100 °C [43].

En la Tabla 6-7 se presentan los datos más relevantes obtenidos después de los análisis de deconvolución de los perfiles de reducción reflejados en la Figura 6-17B. Merece la pena destacar la abundancia relativa de la especie *f*. Nótese que con anterioridad al trabajo publicado por Y. Song y col. [43] era habitual que los ensayos H₂-TPR terminasen a 900 °C, perdiéndose información referente a la reducción de las especies localizadas dentro de los microporos. La interacción que se establece entre las especies de tipo *f* y los centros ácidos Brønsted provocaría que su reducción sucediese a temperaturas entorno a 1000 °C.

Tabla 6-7. Porcentajes de área deconvolucionada (ajuste gaussiano) respecto al área total asociados a los perfiles H₂-TPR para los catalizadores basados en la zeolita de referencia Z5 y las intercambiadas con los cationes alcalinos (Na⁺ y Cs⁺) y alcalinotérreos (Mg²⁺ y Ca²⁺) según la Figura 6-17B.

Catalizador	A _a	ΣA _{b-e}	A _f
3Mo/Z5	14,0	76,3	9,7
3Mo/Na2Z5	16,7	75,4	7,9
3Mo/Cs2Z5	15,3	79,5	5,2
3Mo/Mg2Z5	16,7	79,4	3,9
3Mo/Ca2Z5	16,5	79,5	4,0

Así, se observa como el mayor valor de porcentaje de área para la señal *f* se obtuvo sobre el catalizador de referencia (9,7%) mientras que con la introducción de los cationes de intercambio este valor se reduce progresivamente, pudiéndose establecer una distinción entre los catalizadores preparados con zeolitas intercambiadas con cationes alcalinos (con valores $\geq 5\%$) frente a alcalinotérreos (con valores $\leq 4\%$). Entre los catalizadores preparados sobre zeolitas intercambiadas fue 3Mo/Na2Z5 aquel que presentó un mayor valor para la señal *f* (7,9%). Estos resultados indicarían que independientemente de la naturaleza del catión de intercambio, el molibdeno tiene menor tendencia a migrar e interactuar con los centros ácidos Brønsted presentes en el interior de los canales de la zeolita respecto a la muestra no intercambiada. Además, los datos obtenidos sugieren que se produciría un mayor grado de migración de las especies MoO_x en los catalizadores cuya zeolita ha sido intercambiada con cationes alcalinos respecto a alcalinotérreos, siendo 3Mo/Na2Z5 aquel donde más favorecido estaría dicho proceso.

También, la presencia de cationes de intercambio provoca que todos los catalizadores muestren valores de área para la señal *a* (correspondiente a especies amorfas o multicapa de MoO_3) y para las señales *b-e* (correspondientes a especies de naturaleza no amorfa y/o con grado de reducción intermedio, posiblemente presentes tanto en la superficie externa como en el interior de canales y cavidades) ligeramente superiores a los obtenidos con el catalizador 3Mo/Z5. No obstante, la complejidad de los procesos implicados no permitió establecer diferencias significativas en función del catión de intercambio.

Por tanto, a pesar de que todas zeolitas intercambiadas en este estudio presentan valores de acidez Brønsted similares (Tabla 6-5), lo que *a priori* sugeriría una fuerza motriz comparable para la migración de MoO_x , los resultados de H_2 -TPR indican la existencia de diferencias en la proporción de especies de Mo enlazado con Al de red en el interior de los microporos (señal de tipo *f*) según la naturaleza del catión de intercambio. Estos resultados serían coherentes con lo descrito respecto a la reducción en propiedades texturales y de acidez Brønsted de estos mismos catalizadores (Tabla 6-6).

Se puede considerar que los cationes monovalentes tendrían capacidad para intercambiarse sobre cualquier centro ácido Brønsted de la zeolita. Sin embargo, los cationes Na^+ poseen unas marcadas propiedades de ácido Lewis duro, lo que podría favorecer que, por afinidad, su intercambio suceda sobre los centros ácidos Brønsted de mayor fortaleza [51,52], como ya se mostró en el apartado 6.1. Los

cationes Cs^+ , debido a su mayor tamaño, se comportarían como ácidos de Lewis menos duros, interaccionando con un mayor tipo de centros ácidos Brønsted de la zeolita. De hecho, los perfiles NH_3 -TPD para las zeolitas Na_2Z_5 y Cs_2Z_5 mostraron una reducción considerable de la densidad de centros ácidos fuertes y, también sobre Cs_2Z_5 de aquéllos de menor fortaleza respecto a Z_5 (Figura 6-14).

Al respecto de los cationes alcalinotérreos, y debido a su naturaleza divalente, se podría proponer que éstos tendieran a intercambiarse sobre dos centros ácidos Brønsted lo suficientemente cercanos en la red cristalina para compensar su carga, habitualmente denominados *pares de aluminio* [53].

Por todo esto, y asumiendo el modelo propuesto para la descripción de los perfiles de H_2 -TPR, en los catalizadores preparados sobre M^{2+}Z_5 la presencia de cationes M^{2+} bloqueando los pares de aluminio provocaría una reducción en la tendencia de los nanoclústeres MoO_x a migrar e intercambiarse sobre ellos, lo que se traduciría en una señal f en los perfiles de reducción de menor intensidad a la observada en los catalizadores preparados sobre M^+Z_5 , donde los pares de aluminio permanecerían libres en mayor proporción.

Por último, es sabido que compuestos de oxo-molibdeno muestran absorciones en la región UV-vis [54], por lo que los catalizadores se caracterizaron mediante UV-vis DRS para determinar la naturaleza y grado de dispersión de las especies de molibdeno. En la Figura 6-18 se muestran los espectros correspondientes a los catalizadores $3\text{Mo}/\text{Z}_5$, $3\text{Mo}/\text{Na}_2\text{Z}_5$ y $3\text{Mo}/\text{Mg}_2\text{Z}_5$ tras los tratamientos térmicos a $500\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$ en atmósfera de aire y a $700\text{ }^\circ\text{C}/0,5\text{ h}$ en flujo de helio.

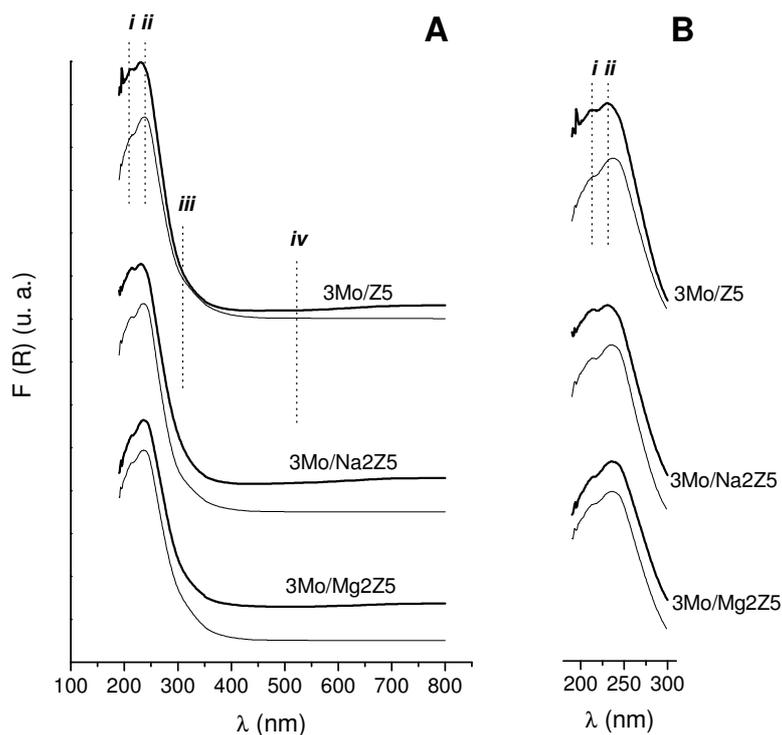


Figura 6-18. Espectros completos UV-vis por reflectancia difusa (A) y detalle entre 190-300 nm (B) para los catalizadores 3Mo/Z5, 3Mo/Na2Z5 y 3Mo/Mg2Z5 tratados a 500 °C/6 h en atmósfera de aire (trazo fino) y a 700 °C/0,5h en flujo de He (trazo grueso).

El modelo seguido para la asignación de las bandas se basa en lo descrito en la literatura consultada, contemplándose cuatro señales en los espectros:

- i.* $\lambda=180-210$ nm: tensión de enlace Mo=O en especies molibdato monoméricas o diméricas con entorno tetraédrico [55,56,57].
- ii.* $\lambda=230$ nm: señal asignada a especies Mo diméricas y/o poliméricas, con probable entorno octaédrico [55,56,57].
- iii.* $\lambda=320$ nm: tensión de puente Mo-O-Mo (débil), presente en especies octaédricas [55,56].
- iv.* $\lambda=500-800$ nm: transiciones electrónicas en especies óxido subestequiométrico de Mo de valencia mixta (MoO_{3-x}), de baja intensidad pero gran amplitud. Confieren coloración gris-azul a la muestra [58].

Así, en la Figura 6-18 se observa como para los catalizadores 3Mo/Z5 y 3Mo/Na2Z5 el tratamiento a 700 °C/0,5 h en flujo de He posterior a la calcinación en aire a 500 °C/6 h produce un aumento de la intensidad relativa de la banda *i* respecto a la banda *ii*. Por el contrario, en la muestra 3Mo/Mg2Z5 no se aprecia dicho aumento.

En base al modelo propuesto, el comportamiento de dichas bandas sugeriría la existencia de variaciones en la proporción de especies de Mo con naturaleza monómero y/o dímero con entorno tetraédrico (MoO_2^{2+} y/o $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$) respecto a especies poliméricas con entorno octaédrico $(\text{MoO}_3)_n$, es decir, variaciones en el grado de dispersión del Mo en función del tipo de catión de intercambio. Así, se puede deducir que, tras el tratamiento en He a 700 °C, el grado de dispersión del Mo sería superior sobre 3Mo/Z5 y 3Mo/Na2Z5 respecto a 3Mo/Mg2Z5.

En línea con lo discutido a raíz de la Figura 6-17 y con la literatura consultada [59], estos comportamientos se podrían explicar en función de la densidad de pares de aluminio libres presentes en la zeolita sobre los cuales tenderían a anclarse las especies de molibdeno, considerándose esta densidad superior sobre el catalizador no intercambiado o intercambiado con Na^+ respecto a Mg^{2+} . Además, se deduce que sobre 3Mo/Mg2Z5 existirán dominios de óxido de Mo de mayor tamaño (menos dispersos), aunque las dimensiones de los mismos deben de ser presumiblemente inferiores al límite de detección de la técnica de XRD (Figura 6-15).

6.2.3. Resultados catalíticos.

En la Figura 6-19 se presentan las curvas de conversión de metano frente al tiempo de reacción para los catalizadores preparados sobre la zeolita Z5 y las intercambiadas con cationes alcalinos (Na^+ y Cs^+) y alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}) en estudio. De esta figura cabe mencionar que todos los catalizadores muestran una disminución de la conversión de CH_4 con el TOS de acuerdo a la tendencia habitual observada para catalizadores Mo/ZSM-5 en el proceso de MDA. También es posible observar que la conversión de CH_4 en los catalizadores preparados a partir de zeolita ZSM-5 intercambiada es inferior a la del catalizador de referencia 3Mo/Z5 para cualquier TOS considerado. No obstante, se observa que los catalizadores que incorporan cationes alcalinos manifiestan una mayor actividad que aquellos intercambiados con cationes alcalinotérreos en todo el intervalo de tiempo estudiado (siendo, por ejemplo, aprox. un 55% superiores a TOS=7 h).

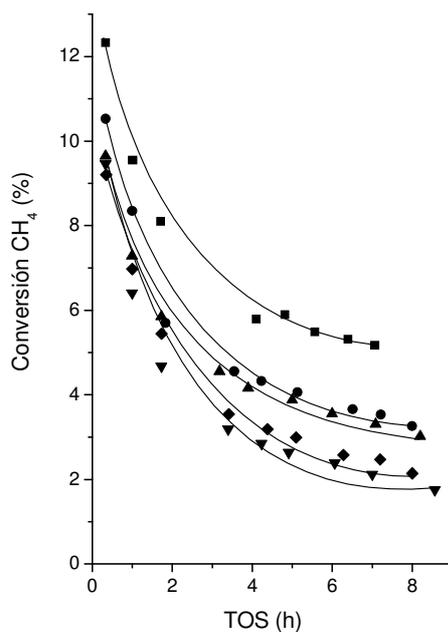


Figura 6-19. Conversión de metano frente al TOS para los catalizadores: 3Mo/Z5 (■), 3Mo/Na2Z5 (●), 3Mo/Cs2Z5 (▲), 3Mo/Mg2Z5 (▼) y 3Mo/Ca2Z5 (◆). Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm, 1500 mL/(g h), 0,4 g catalizador y CH₄/N₂=9 (v/v).

Atendiendo a la influencia que la acidez Brønsted de la zeolita de partida tiene en el grado de migración de los precursores MoO_x al interior de los canales y, consecuentemente, en la actividad del catalizador (apartado 6.1), cabría esperar que los cuatro catalizadores preparados sobre zeolita intercambiada presentaran valores de conversión de CH₄ similares, puesto que todas las zeolitas poseen valores de acidez Brønsted comparables (aprox. 70 μmoles/g). Sin embargo, según se discutió en base a los resultados de caracterización anteriores (apartados 6.2.1 y 6.2.2), parecen existir indicios de que la migración y dispersión de las especies MoO_x sobre la zeolita ZSM-5 intercambiada están influidas por el tipo de catión empleado, siendo en presencia de cationes alcalinos cuando se permitiría un mayor grado de interacción de especies de Mo tetraédricas (MoO₂²⁺ y/o Mo₂O₅²⁺) con pares de aluminio que quedasen libres después del intercambio. Por el contrario, las zeolitas intercambiadas con cationes alcalinotérreos presentarían una menor densidad de estos pares, lo que reduciría la dispersión y la capacidad de interacción de las especies de Mo tetraédricas con la zeolita para

formar los centros activos $\text{MoC}_x/\text{MoO}_x\text{C}_y$ en el interior de los microporos y, por tanto, la actividad catalítica.

En la Figura 6-20 se muestran las variaciones de selectividad a los principales productos de reacción frente al TOS para los catalizadores estudiados. A partir de esta figura se analizarán los valores de selectividad a los productos de reacción mayoritarios (benceno y coque) para los catalizadores preparados sobre zeolitas intercambiadas tomando como referencia el patrón correspondiente al catalizador 3Mo/Z5.

En este sentido, es posible distinguir como más allá del período de inducción (p. ej. a TOS=7 h) los catalizadores preparados sobre la zeolita Z5 intercambiada con cationes alcalinos son más selectivos a benceno (>60%C para 3Mo/Na2Z5 y aprox. 55%C para 3Mo/Cs2Z5) que el catalizador de referencia (aprox. 45%C), mientras que los preparados sobre la zeolita Z5 intercambiada con cationes alcalinotérreos presentan valores de selectividad intermedios (aprox. $\leq 50\%$ C).

En cuanto a coque, el catalizador 3Mo/Na2Z5 es el menos selectivo a este producto de la serie completa de catalizadores, con valores hacia el final de reacción de aprox. 10%C, frente a aprox. un 35%C sobre 3Mo/Z5. Por otra parte, el resto de catalizadores 3Mo/Cs2Z5, 3Mo/Mg2Z5 y 3Mo/Ca2Z5 presentan valores intermedios alrededor del 20%C a TOS=7 h.

Con lo descrito hasta el momento, se propondrá un modelo para explicar el efecto de la naturaleza del catión de intercambio en el patrón de selectividades de estos catalizadores.

Como se discutió en el apartado 6.1, los cationes Na^+ se comportan como ácidos Lewis duros, interaccionando preferentemente sobre centros ácidos Brønsted fuertes presentes en la zeolita [60,61] que, generalmente, se asocian a aluminios de red aislados [30,62,63]. Según se describió allí, esto se podría relacionar con la menor tendencia del catalizador 3Mo/Na2Z5 a formar coque en beneficio, sobre todo, de benceno.

Cuando la zeolita Z5 es intercambiada con el catión Cs^+ , las características de ácido Lewis menos duro respecto a Na^+ , le permitirían intercambiarse sobre centros ácidos Brønsted fuertes pero también sobre otros de fuerza media (Figura 6-14), siendo el intercambio menos específico que el conseguido con Na^+ y, por ello, el efecto de reducción en selectividad a coque (y consiguiente aumento a benceno) menos notable.

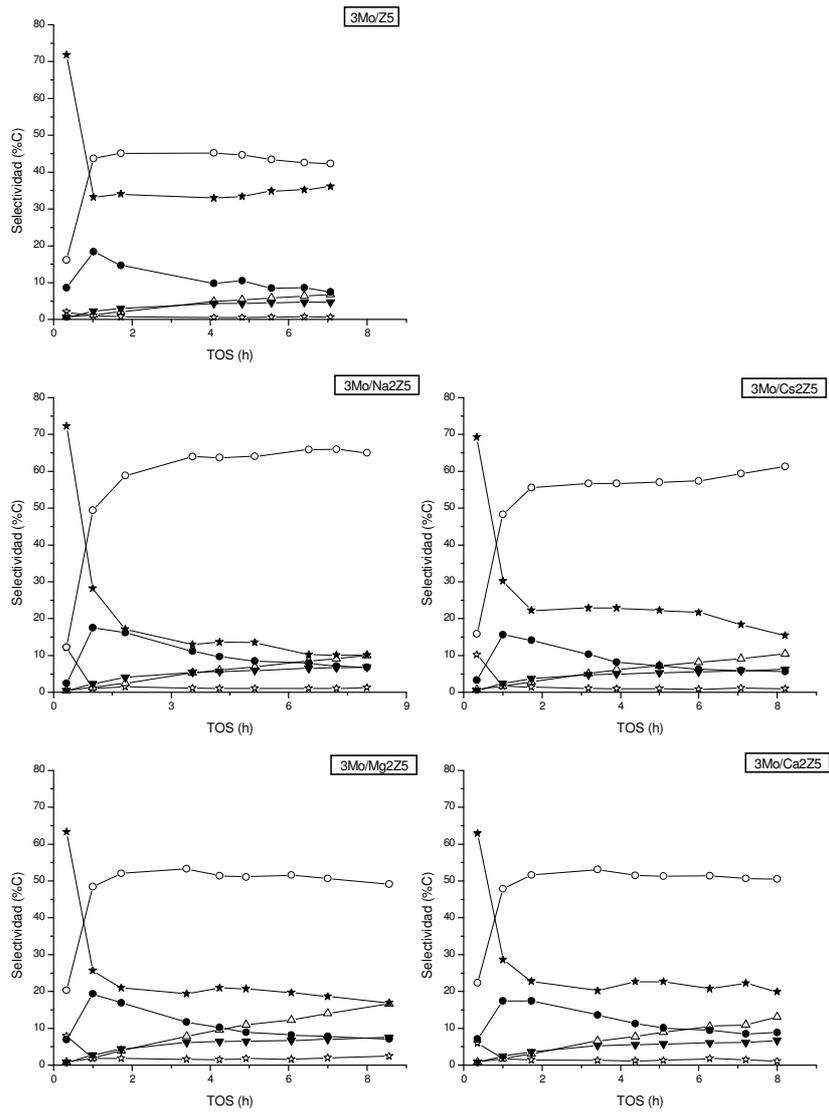


Figura 6-20. Selectividades a CO (☆), etileno (Δ), benceno (○), tolueno (▼), naftaleno (●) y coque (★) frente al TOS para los catalizadores 3Mo/Z5, 3Mo/Na₂Z5, 3Mo/Cs₂Z5, 3Mo/Mg₂Z5 y 3Mo/Ca₂Z5. Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm, 1500 mL/(g h), 0,4 g catalizador y CH₄/N₂=9 (v/v).

Respecto a los catalizadores preparados por intercambio de la zeolita Z5 con Mg^{2+} y Ca^{2+} se asume que, según se propuso en el apartado de caracterización, estos cationes tenderían a intercambiarse sobre pares de aluminio presentes en la zeolita, donde las dos cargas del catión serían compensadas por dos centros de aluminio de red cercanos [53]. Se ha referido en la literatura que los centros ácidos Brønsted asociados a estos conjuntos de átomos de aluminio vecinos son de una fortaleza inferior a la de los asociados a aluminios de red aislados [64,65]. En base a esto y a los datos de acidez determinados por NH_3 -TPD (Figura 6-14), sobre las zeolitas $Mg2Z5$ y $Ca2Z5$ quedaría libre una mayor cantidad de centros ácidos fuertes respecto a la zeolita intercambiada con Na^+ , por lo que los catalizadores correspondientes tenderían a formar más coque y, a su vez, menos benceno.

Según el modelo propuesto por E. Iglesia y col. (apartado 1.3.5), la migración del molibdeno sobre ZSM-5 con $Si/Al=15$ sucedería durante las etapas de calcinación y pretratamiento térmico a alta temperatura previas al proceso catalítico, determinándose mediante experimentos de intercambio isotópico H/D que las especies predominantes en la interacción con la zeolita serían del tipo $Mo_2O_5^{2+}$ [33,66]. Con posterioridad a la finalización del trabajo experimental aportado en esta Tesis, se publicó por parte del grupo del Prof. J. P. Tessonier una ampliación del modelo de interacción entre las especies de molibdeno y los centros de aluminio de la zeolita [38]. En concreto, la principal aportación de estos estudios fue demostrar que el modo en que las especies de Mo se anclan a los Al de red de la zeolita depende de la relación Si/Al de la misma. En el caso de zeolitas con relaciones Si/Al bajas (≤ 15) el anclaje se produciría a través de especies monómero MoO_2^{2+} que interaccionarían con los oxígenos de dos centros de aluminio vecinos, de tal manera que se compensaría la carga del catión y el átomo de molibdeno adquiriría una coordinación tetraédrica (" MoO_4 "). Por otra parte, en el caso de zeolitas con relaciones Si/Al altas (≥ 25), y puesto que la probabilidad de encontrar aluminios vecinos disminuye rápidamente con el aumento de Si/Al [67], el anclaje se establecería a través de un monómero MoO_2^{2+} que a su vez se enlazaría mediante un oxo-puente con otro MoO_2^{2+} para formar una especie $Mo_2O_5^{2+}$. De esta manera se vencería la distancia entre dos centros de aluminio, compensándose la carga del catión y manteniendo la coordinación tetraédrica de cada átomo de Mo (" Mo_2O_7 ") [68]. La formación de estas últimas especies ha sido descrita mediante ^{95}Mo UH-MAS-NMR (siglas en inglés para *Ultra-high Field Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance*) [69]. Ambos modos de anclaje se muestran en la Figura 6-21.



Figura 6-21. Modos de anclaje de las especies móviles de molibdeno sobre los centros ácidos Brønsted según el valor de relación Si/Al de la zeolita: Si/Al \leq 15 (A) y Si/Al \geq 25 (B). Adaptado de [38].

En base a estos modelos propuestos en la literatura, y considerando que la zeolita ZSM-5 empleada en el estudio actual posee una relación Si/Al=15, se podría asumir que las especies de Mo se anclasen siguiendo el esquema A de la Figura 6-21. Así, se debe considerar la importancia de que existan posiciones de aluminio de red lo suficientemente cercanas como para compensar la carga de los monómeros MoO₂²⁺ que migran durante la activación del catalizador. En relación con esto, se ha descrito que en los sistemas Co²⁺/ZSM-5 [70] y Zn²⁺/ZSM-5 [71] el intercambio de estos cationes divalentes solo sucede sobre pares de Al y no sobre Al aislados.

Por todo ello, si bien la acidez Brønsted de la zeolita antes de la incorporación del Mo es un parámetro importante en la migración de las especies MoO_x hacia el interior de los microporos (concepto de fuerza motriz), no menos lo es la distribución de fuerza ácida después de los respectivos intercambios, así como, la densidad de átomos de Al aislados y de pares de Al accesibles.

Siendo esto así, la ocupación preferencial de los centros ácidos Brønsted fuertes por parte de los cationes alcalinos debería traducirse en un mayor rendimiento y estabilidad de estos catalizadores hacia la formación de productos aromáticos respecto a los que contienen zeolita intercambiada con Mg²⁺ y Ca²⁺, incluso en el caso del catalizador 3Mo/Cs2Z5 que manifestó valores de selectividad a coque similares a estos últimos (Figura 6-20). En este sentido, en la Figura 6-22 se muestra cómo evolucionan las curvas de rendimiento a productos aromáticos (A) y benceno (B) así como los valores de rendimiento normalizado a benceno (C) frente al tiempo de reacción para el conjunto de catalizadores en estudio.

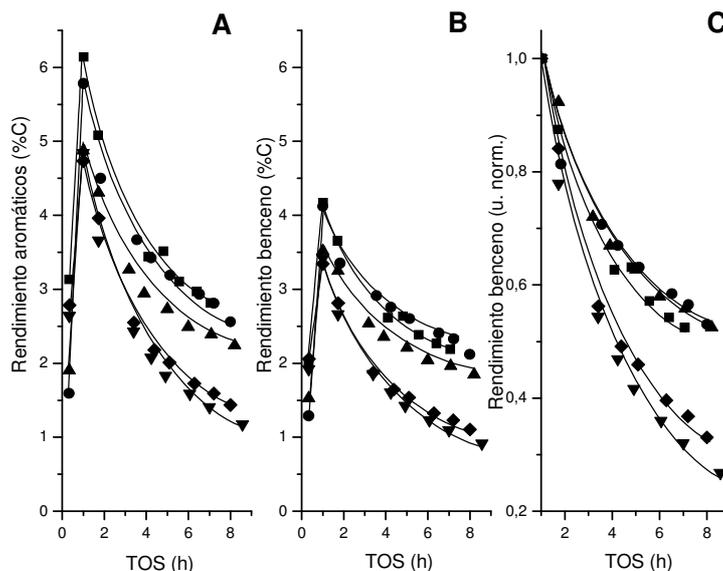


Figura 6-22. Valores de rendimiento a productos aromáticos (A) y benceno (B) así como rendimiento normalizado a benceno (C) frente al TOS para los catalizadores: 3Mo/Z5 (■), 3Mo/Na2Z5 (●), 3Mo/Cs2Z5 (▲), 3Mo/Mg2Z5 (▼) y 3Mo/Ca2Z5 (◆). Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm, 1500 mL/(g h), 0,4 g catalizador y CH₄/N₂=9 (v/v).

Los resultados representados en las Figuras 6-22A y B muestran como el rendimiento a productos aromáticos y, en concreto, a benceno es superior para el catalizador 3Mo/Na2Z5 pero ligeramente inferior para 3Mo/CsZ5 respecto al catalizador de referencia (con valores a TOS aprox. 7 h de 2,4, 1,9 y 2,1%C, respectivamente). Sin embargo la mayor diferencia respecto a 3Mo/Z5 se observa en los catalizadores 3Mo/Mg2Z5 y 3Mo/Ca2Z5, cuyas tendencias de rendimiento a benceno son claramente inferiores (con valores a TOS aprox. 7 h de 1,1 y 1,2%C, respectivamente).

En la Figura 6-22C se distingue que los catalizadores 3Mo/Na2Z5 y 3Mo/CsZ5 son ligeramente más estables en cuanto a la formación de benceno respecto al catalizador de referencia, con valores de pérdida de rendimiento entorno al 40% para los primeros y del 50% para 3Mo/Z5, cuando se alcanza un TOS aprox. 7 h. Por su parte, la pérdida relativa de rendimiento para la formación de benceno de los catalizadores 3Mo/Mg2Z5 y 3Mo/Ca2Z5 presenta valores en el rango 65-70% para un TOS similar.

Estas tendencias indican que el tipo de catión utilizado (M⁺ o M²⁺) para llevar a cabo los intercambios sobre los centros ácidos

Brønsted de la zeolita Z5 tendría un efecto directo en la naturaleza del coque formado y en su poder desactivante una vez depositado sobre el catalizador.

6.3. Caracterización de los depósitos carbonosos.

La caracterización de los catalizadores 3Mo/Z5, 3Mo/Na2Z5 y 3Mo/Mg2Z5 después de reacción se realizó mediante análisis elemental (EA), análisis termogravimétrico (TGA) y oxidación termoprogramada (TPO). En la Tabla 6-8 se muestra un resumen de los valores más destacables obtenidos.

Tabla 6-8. Porcentajes en peso de carbono obtenidos por EA y TGA, tasa promedio de acumulación de carbono, porcentaje de área y temperatura a la que aparecen los máximos de cada perfil de TPO según deconvolución gaussiana.

Catalizador	TOS (h)	C _{EA} (%peso)	C _{TGA} (%peso)	C _{TGA} /TOS (g/h)	TPO T (°C)/A (%)	
					LT	HT
3Mo/Z5	7,1	5,0	5,1	0,72	510/91,5	625/8,5
3Mo/Na2Z5	8,0	4,8	4,7	0,58	512/92,7	620/7,3
3Mo/Mg2Z5	8,6	5,3	5,5	0,66	539/91,9	651/8,1

Es posible observar como los porcentajes en peso de C obtenidos para cada catalizador mediante EA y TGA son muy similares, lo que permite considerar la precisión de los mismos. En el caso del catalizador 3Mo/Na2Z5 su menor actividad y selectividad a coque respecto a 3Mo/Z5 (Figuras 6-19 y 6-20) serían las responsables de una menor cantidad de carbono total acumulado (4,7 frente a 5,1% peso), pese a un mayor TOS (8,0 frente a 7,1 h). Sin embargo, un TOS total superior así como valores de selectividad a coque intermedios en el experimento con 3Mo/Mg2Z5 serían los responsables de que este catalizador acumule la mayor cantidad de carbono de la serie.

Si se considera los valores de tasa promedio de acumulación de coque (en g/h) mostrados en la Tabla 6-8 se puede establecer que siendo 3Mo/Z5 el catalizador con mayor acidez Brønsted de la serie en estudio, sea el que presente una mayor capacidad media para formar y acumular coque. Sin embargo, al comparar entre catalizadores con valores de acidez Brønsted similares (3Mo/Na2Z5 y 3Mo/Mg2Z5), la mayor tasa promedio de formación de coque sobre 3Mo/Mg2Z5 podría relacionarse con una mayor densidad de centros ácidos Brønsted fuertes asociados a Al de red aislados.

A continuación, en la Figura 6-23 se presentan los resultados de TPO para los catalizadores 3Mo/Z5, 3Mo/Na2Z5 y 3Mo/Mg2Z5

después de reacción (A), así como la deconvolución gaussiana de la señal del compuesto de oxidación mayoritario CO_2 correspondiente al análisis mediante espectroscopía de masas (MS) (B).

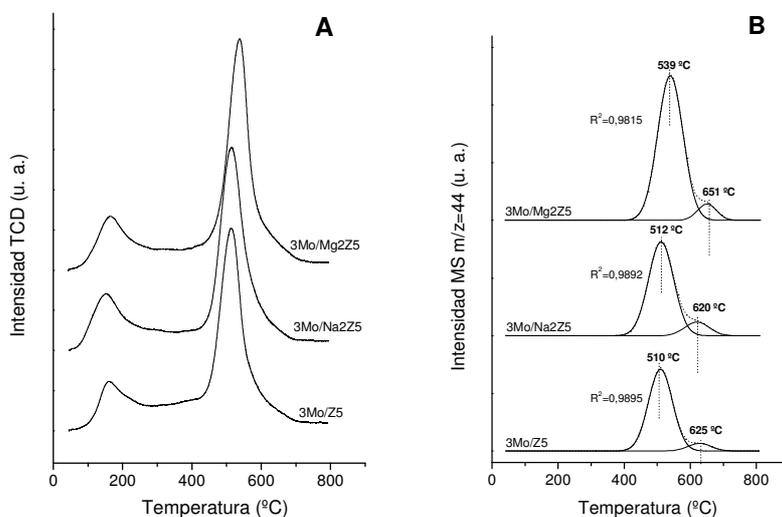


Figura 6-23. Perfiles de TPO obtenidos en el detector TCD del equipo de análisis (A) y deconvolución gaussiana de las señales de CO_2 ($m/q=44$) obtenidas mediante MS (B) para 3Mo/Z5, 3Mo/Na2Z5 y 3Mo/Mg2Z5 después de reacción. Todas las curvas corregidas por peso de muestra.

Los perfiles de TPO muestran una señal a baja temperatura (140-160 °C) debida a la desorción de agua, además de un pico alrededor de 500 °C asignado habitualmente a la oxidación de coque sobre centros del óxido metálico (coque LT formado principalmente a partir de CH_4 sobre especies $\text{MoC}_x/\text{MoO}_x\text{C}_y$, que suele presentar naturaleza poliolefínica o de hidrocarburo de cadena corta; LT es el acrónimo inglés para *low temperature*) [72] y otro a $T \geq 600$ °C atribuido a coque localizado sobre centros ácidos Brønsted de la zeolita (coque HT que resulta de la condensación entre especies aromáticas y posee naturaleza poliaromática o pregrafítica; HT es el acrónimo inglés para *high temperature*) que aparece como un hombro del pico LT [73].

Así, en la evolución de CO_2 reflejada en la Figura 6-23B se observa que la posición del máximo LT se localiza a aprox. 510 °C para los catalizadores 3Mo/Z5 y 3Mo/Na2Z5 pero a aprox. 540 °C para 3Mo/Mg2Z5. Por otra parte, la oxidación HT pasa de aprox. 620 °C en los catalizadores 3Mo/Z5 y 3Mo/Na2Z5 a aprox. 650 °C en 3Mo/Mg2Z5. Estos desplazamientos hacia mayor temperatura son

una evidencia de que el coque acumulado sobre el catalizador 3Mo/Mg2Z5 tiene un carácter más inerte (menor grado de hidrogenación) respecto al formado sobre el catalizador de referencia y el preparado sobre Z5 intercambiada con Na⁺, lo que explicaría la mayor desactivación del primero respecto a los otros dos.

El porcentaje de área para los picos HT (Tabla 6-8) es mayor sobre el catalizador 3Mo/Z5 respecto a los catalizadores con zeolita intercambiada, lo que se explicaría en virtud de la mayor densidad de centros ácidos Brønsted de partida de aquel catalizador respecto a estos otros. A su vez, al comparar entre catalizadores con intercambio, la preferencia descrita a intercambiarse sobre unos u otros centros ácidos Brønsted por parte de Na⁺ y Mg²⁺ sería la responsable del mayor porcentaje de área HT de 3Mo/Mg2Z5 respecto a 3Mo/Na2Z5.

Por otra parte, en cuanto a los valores de área para los picos LT, se esperaría una contribución superior sobre 3Mo/Z5 por ser el catalizador donde mayor grado de migración de especies MoO_x fue registrada y, por tanto, donde mayor área de éstas quedará expuesta a reactante e intermedios de reacción. Sin embargo, los respectivos valores sobre 3Mo/Na2Z5 y 3Mo/Mg2Z5 son ligeramente superiores. En este sentido, cabe destacar que ha sido descrito que distintas especies extrared (EFAL, polimolibdatos o molibdato de aluminio) también pueden promover la formación de coque [38]. Nótese como este tipo de especies son ligeramente más abundantes en los catalizadores intercambiados respecto al de referencia (Figura 6-16). Esto sugeriría que parte de la señal LT (que cuenta aprox. un 90% del total) fuese debida a especies de coque que, junto al coque acumulado sobre los centros ácidos Brønsted, contribuyesen a la desactivación de los catalizadores [74].

No obstante, al finalizar esta Tesis la complejidad de los procesos implicados y la naturaleza de los distintos tipos de coque seguía siendo un punto clave de estudio y no existía un modelo aceptado para la descripción de los perfiles de TPO. No obstante, se puede concluir que el tipo de catión de intercambio tiene un efecto sobre la naturaleza y el poder desactivante del coque acumulado sobre catalizadores Mo/ZSM-5 debido a que influye tanto en la densidad de clústeres MoC_x/MoO_xC_y como en la densidad y el tipo de centros ácidos Brønsted libres involucrados en las etapas de aromatización.

6.4. Conclusiones parciales.

A continuación se presentan las conclusiones más importantes de este capítulo.

6.4.1. Influencia del grado de intercambio de iones Na^+ en la zeolita ZSM-5.

-Es posible modular de forma sencilla la densidad y fortaleza de los centros ácidos Brønsted mediante el intercambio parcial de H^+ de la zeolita con cationes Na^+ . Se ha observado la reducción proporcional de la densidad total de centros ácidos Brønsted con el incremento progresivo del nivel de intercambio (Figura 6-3), si bien el intercambio con cationes Na^+ tiende a suceder selectivamente sobre los centros de mayor fortaleza (Figura 6-4).

-La conversión de metano está íntimamente relacionada con el nivel de intercambio alcanzado debido al efecto de éste sobre el grado de migración de las especies de Mo que se convertirán en centros activos $\text{MoC}_x/\text{MoO}_y\text{C}_x$ para la reacción de MDA (Figuras 6-9 y 6-10).

-La secuencia de intercambio creciente con cationes Na^+ permite determinar, a partir de los datos de selectividad (Figura 6-11) y estabilidad (Figura 6-12), la existencia de un balance óptimo entre la población de especies $\text{MoC}_x/\text{MoO}_y\text{C}_y$ activas, la densidad de centros ácidos Brønsted y la neutralización de aquéllos de mayor fortaleza, cuando se alcanza el valor de relación atómica $\text{Na}/\text{Al}=0,093$ en el catalizador 3Mo/NaZ5.

6.4.2. Influencia del tipo de catión de intercambio en la zeolita ZSM-5.

-La caracterización de las propiedades ácidas de las zeolitas de partida indica que el intercambio con cationes alcalinos reduce en mayor grado la densidad de centros ácidos Brønsted fuertes respecto a cationes alcalinotérreos (Figura 6-14).

-La caracterización (^{27}Al MAS-NMR, H_2 -TPR y UV-vis DRS) llevada a cabo sobre los catalizadores indicaría la existencia de un mayor grado de migración y dispersión de las especies de molibdeno sobre el catalizador de referencia 3Mo/Z5, seguido por aquellos que incorporan cationes alcalinos y, por último, por los catalizadores basados en la zeolita Z5 intercambiada con cationes alcalinotérreos (Figuras 6-16, 6-17 y 6-18).

-La caracterización presentada sería coherente con los modelos descritos en la literatura de MDA sobre migración y anclaje del molibdeno a la zeolita ZSM-5, donde las especies móviles MoO_x

tienden a anclarse sobre centros de aluminio vecinos (pares de Al) más que sobre centros de Al aislados (Figura 6-21).

-El intercambio con cationes alcalinos tendría lugar de forma preferente sobre los centros ácidos Brønsted más fuertes (centros de Al aislados), de tal manera que la migración de las especies móviles de molibdeno (principalmente MoO_2^{2+} y $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$) se vería menos afectada respecto al intercambio con cationes alcalinotérros, que ocuparían en mayor proporción los pares de Al.

-Los resultados catalíticos de actividad y estabilidad (Figuras 6-19, 6-20 y 6-22) vienen a ampliar los obtenidos en el apartado 6.1 puesto que sugieren que no solamente es necesario modular la acidez Brønsted total del catalizador sino que el hecho de intercambiar especies catiónicas de distinta naturaleza (monovalentes o divalentes) sobre distintos tipos de centros ácidos Brønsted (Al aislados o pares de Al) influye en la conversión de metano, en la selectividad y en la estabilidad de los catalizadores empleados en el proceso de MDA.

6.5. Referencias.

- [1] K. Honda, X. Chen, Z. G. Zhang, *Catal. Commun.* 5 (2004) 557.
- [2] R. Ohnishi, S. Liu, Q. Dong, L. Wang, M. Ichikawa, *J. Catal.* 182 (1999) 92.
- [3] H. S. Lacheen, E. Iglesia, *J. Catal.* 230 (2005) 173.
- [4] S. Yuan, J. Li, Z. Hao, Z. Feng, Q. Xin, P. Ying, C. Li, *Catal. Lett.* 63 (1999) 73.
- [5] S. Liu, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.* 220 (2003) 57.
- [6] L. Chen, L. Lin, Z. Xu, *Catal. Lett.* 39 (1996) 169.
- [7] S. Liu, Q. Dong, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Chem. Commun.* (1997) 1445.
- [8] Y. Lu, D. Ma, Z. Xu, Z. Tian, X. Bao, L. Lin, *Chem. Commun.* (2001) 2048.
- [9] W. Ding, G. D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Catal.* 206 (2002) 14.
- [10] A. Martínez, E. Peris, G. Sastre, *Catal. Today* 107-108 (2005) 676.
- [11] Y. Song, C. Sun, W. Shen, L. Lin, *Catal. Lett.* 109 (2006) 21.
- [12] H. Lin, Y. Li, W. Shen, X. Bao, Y. Xu, *Catal. Today* 93-95 (2004) 65.
- [13] X. Dong, Y. Song, W. Lin, *Catal. Commun.* 8 (2007) 539.
- [14] D. Ma, Y. Lu, L. Su, Z. Xu, Z. Tian, Y. Xu, L. Lin, X. Bao, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 8524.
- [15] V. R. Choudhary, P. Devadas, A. K. Kinage, M. Guisnet, *Zeolites* 18 (1997) 188.
- [16] V. R. Choudhary, K. R. Srinivasan, *J. Catal.* 102 (1986) 328.
- [17] V. R. Choudhary, V. S. Nayak, *Zeolites* 5 (1985) 325.
- [18] E. Brunner, H. Ernst, D. Freude, T. Frohlich, M. Hunger, M. Pfeifer, *J. Catal.* 127 (1991) 34.
- [19] D. Ma, Y. Shu, X. Han, X. Liu, Y. Xu, X. Bao, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1786.
- [20] G. Engelhardt, D. Michel, *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*, John Wiley and Sons, Chichester, UK, (1987).
- [21] W. Liu, Y. Xu, *J. Catal.* 185 (1999) 386.
- [22] Y. Xu, S. Liu, L. Wang, M. Xie, X. Guo, *Catal. Lett.* 30 (1995) 135.
- [23] Y. Xu, Y. Shu, S. Liu, J. Huang, X. Guo, *Catal. Lett.* 35 (1995) 233.
- [24] P. Borges, R. Ramos Pinto, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J.C. Védrine, E.G. Derouane, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A* 229 (2005) 127.
- [25] J. C. Edwards, E. C. Decanio, *Catal. Lett.* 19 (1993) 121.
- [26] W. Liu, Y. Xu, S. Wong, L. Wang, J. Qin, N. Yang, *J. Mol. Catal. A* 120 (1997) 257.
- [27] J. Z. Zhang, M. A. Long, R. F. Howe, *Catal. Today* 44 (1998) 293.
- [28] W. Zhang, D. Ma, X. Han, X. Liu, X. Bao, X. Guo, X. Wang, *J. Catal.* 188 (1999) 393.
- [29] D. Ma, Y. Shu, X. Bao, Y. Xu, *J. Catal.* 189 (2000) 314.
- [30] R. W. Borry, Y. H. Kim, A. Huffsmith, J. A. Reimer, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5787.
- [31] O. H. Han, C. Y. Lin, G. L. Hallen, *Catal. Lett.* 14 (1992) 1.
- [32] J. P. Tessonier, B. Louis, S. Walspurger, J. Sommer, M. J. Ledoux, C. P. Huu, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 10390.
- [33] Y. H. Kim, R. W. Borry, E. Iglesia, *Microp. Mesop. Mater.* 35-36 (2000) 495.
- [34] W. Ding, S. Li, G. D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 506.
- [35] H. Liu, W. Shen, X. Bao, Y. Xu, *Appl. Catal. A Gen.* 295 (2005) 79.

-
- [36] K. Skutil, M. Taniowski, *Fuel Process. Tech*, 87(6) (2006) 511.
- [37] S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.* 181 (1999) 175.
- [38] J. P. Tessonier, B. Louis, S. Rigolet, M. J. Ledoux, C. P. Huu, *Appl. Catal. A Gen.* 336 (2008) 79.
- [39] F. Solymosi, A. Szoke, J. Cserenyi, *Catal. Lett.* 39 (1996) 157.
- [40] V. V. Kozlov, V. I. Zaikovski, A. V. Vosmerikov, L. L. Korobitsyna, G. V. Echevskii, *Kinet. and Catal.* 49 (2008) 110.
- [41] P. Arnoldy, J. C. M. Jorge, J. A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4517.
- [42] H. Liu, Y. Xu, *Chin. J. Catal.* 27(4) (2006) 319.
- [43] Y. Song, C. Sun, W. Shen, L. Lin, *Appl. Catal. A Gen.* 317 (2007) 266.
- [44] S. Rajagopal, *J. Catal.* 147 (1994) 417.
- [45] F. Barath, *J. Catal.* 185 (1991) 1.
- [46] H. Jiang, *Catal. Lett.* 57 (1999) 95.
- [47] P. L. Tan, *Appl. Catal. A Gen.* 228 (2002) 115.
- [48] B. Liu, Y. Yang, A. Sayari, *Appl. Catal. A Gen.* 214 (2001) 95.
- [49] R. L. Cordero, F. J. G. Llambias, A. L. Agudo, *Appl. Catal.* 74 (1991) 125.
- [50] A. L. Agudo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88(3) (1992) 385.
- [51] A. Corma, G. Sastre, R. Viruela, C. Z. Wilson, *J. Catal.* 136 (1992) 521.
- [52] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.
- [53] J. Dedecek, D. Kauky, B. Wichterlova, O. Gonsionova, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5406.
- [54] R. K. Rana, B. Viswanathan, *Catal. Lett.* 52 (1998) 25.
- [55] G. Xiong, Z. Feng, J. Li, Q. Yang, P. Ying, C. Li, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3581.
- [56] C. Sun, S. Yao, W. Shen, L. Lin, *Catal. Lett.* 122 (2008) 84.
- [57] L. Y. Chen, W. L. Lin, Z. S. Xu, X. S. Li, T. Zhang, *J. Catal.* 157 (1995) 190.
- [58] S. Braun, L. G. Appel, V. L. Camorim, M. Schmal, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6584.
- [59] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. Catal.* 119 (1989) 400.
- [60] W. O. Haag, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 1375.
- [61] H. Liu, G. H. Kuehl, I. Halasz, D. H. Olson, *J. Catal.* 218 (2003) 155.
- [62] N. Katada, H. Igi, J. H. Kim, M. Niwa, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5969.
- [63] M. Sawa, M. Niwa, Y. Murakami, *Zeolites* 10 (1990) 532.
- [64] M. Sierka, U. Eichler, J. Datka, J. Sauer, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 6397.
- [65] E. J. M. Hensen, D. G. Poduval, D. A. J. M. Ligthart, J. A. Rob van Veen, M. S. Rigutto, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 8363.
- [66] W. Li, G. D. Meitzner, R. W. Borry, E. Iglesia, *J. Catal.* 191 (2000) 373.
- [67] M. J. Rice, A. K. Chakraborty, A. T. Bell, *J. Catal.* 186 (1999) 222.
- [68] J. P. Tessonier, B. Louis, M. J. Ledoux, C. P. Huu, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1787.
- [69] J. Z. Hu, J. H. Kwak, Y. Wang, C. H. F. Peden, H. Zheng, D. Ma, X. Bao, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 2936.
- [70] P. Sazama, J. Dedecek, V. Gabova, B. Wichterlova, G. Spotob, S. Bordiga, *J. Catal.* 254 (2008) 180–189.
- [71] J. A. Biscardi, G. D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Catal.* 179 (1998) 192.
- [72] D. Ma, D. Wang, L. Su, Y. Shu, Y. Xu, X. Bao, *J. Catal.* 208 (2002) 260.

-
- [73] B. A. Lerner, Z. Zhang, W. M. H. Sachtler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 1799.
- [74] H. Liu, L. Su, H. Wang, W. Shen, X. Bao, Y. Xu, *Appl. Catal. A Gen.* 236 (2002) 263.

**MEJORA DE LA ESTABILIDAD DEL
CATALIZADOR 3Mo/ZSM-5 DURANTE EL
PROCESO DE DESHIDROAROMATIZACIÓN
DE METANO POR LA EXISTENCIA DE
MESOPOROS INTRACRISTALINOS**

Reproducción del estudio publicado en:

Catalysis Today 169 (2011) 75-84.

Improvement of catalyst stability during methane dehydroaromatization (MDA) on Mo/HZSM-5 comprising intracrystalline mesopores

A. Martínez^{a*}, E. Peris^a, M. Derewinski^{b*} and A. Burkat-Dulak^b

^a*Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Avda. de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, Spain.*

^b*Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, 30-239 Krakow, Niezapominajek 8, Poland.*

*Corresponding authors: amart@itq.upv.es (A. Martínez) and ncderewi@cyf-kr.edu.pl (M. Derewinski).

Abstract

A new Mo/HZSM-5 catalyst (3 wt% Mo, Si/Al= 26) comprising a carbon-templated zeolite having intracrystalline mesopores sizing ca. 10-20 nm (HZSM-5-BP) has been prepared. For comparison purposes, an equivalent catalyst has also been prepared from a commercial zeolite (HZSM-5-ref). The materials have been extensively characterized by XRD, ICP-OES, N₂ physisorption, SEM-TEM, ²⁷Al MAS NMR, FTIR-pyridine, NH₃-TPD, H₂-TPR, TG-DTG analyses, and TPO, and their catalytic activity evaluated for methane dehydroaromatization (MDA) at 700 °C, 1 bar, and 1500 ml/g_{cat} h. The hierarchical Mo/HZSM-5-BP catalyst displayed a lower deactivation rate during MDA than the reference one, leading to a higher and stable aromatics yield at TOS above 3 h, despite a higher amount of less reactive coke (associated to the zeolite acid sites) was produced in the former. We hypothesize that the enhanced tolerance to carbon deposits of the carbon-templated zeolite could be related to the intracrystalline mesopores acting as a trap for coke molecules and leaving a higher fraction of acid sites within the channels active for aromatization.

Key words: Methane dehydroaromatization; Mo/HZSM-5; intracrystalline mesopores; catalyst stability.

1. Introduction.

The direct conversion of methane, the major component of natural gas, to fuels and high-valued petrochemicals still remains one of the major challenges in the field of heterogeneous catalysis [1]. Oxidative processes such as partial oxidation of methane (POM) to methanol and/or formaldehyde and oxidative coupling of methane (OCM) to mainly ethylene have attracted the interest of many researchers in the last decades. However, up to now, none of these processes have been industrially implemented as the over-oxidation of the wanted products (which are much more reactive than the methane itself) into carbon oxides and water becomes kinetically favoured at increasing methane conversions, resulting in too low per pass yields to make the processes economically viable. There is, then, a strong incentive for developing non-oxidative methane conversion processes that might overcome the limitations of the oxidative ones. In this respect, the non-oxidative methane dehydroaromatization (MDA) has attracted the interest of researchers since the group of Prof. Wang reported for the first time in 1993 the formation of benzene with high selectivity over Mo/HZSM-5 catalysts [2]. An additional advantage of the MDA process is the co-production, besides aromatics, of hydrogen that can be used for fuel cells.

The MDA process suffers, however, from several shortcomings that impose serious limitations to its possible commercialization. One of them is that the reaction is limited by thermodynamics, with equilibrium methane conversions of around 12% to a nearly equimolar mixture of benzene and naphthalene at 700 °C and atmospheric pressure, which are typical conditions for MDA. The other major drawback of MDA is the fast deactivation of the catalyst with time-on-stream (TOS) due to the build up of carbon deposits on the catalyst surface during the reaction [3,4,5,6]. In this respect, an intense research effort has been devoted in the last years to better understand the role of zeolite acid sites, the nature and location of Mo species and their specific interaction with the zeolitic acid sites, as well as the nature, location, and deactivating effect of different types of coke as an attempt of enhancing the catalyst lifetime, as recently reviewed [7,8,9,10]. Though different type of carbon species associated to both the Mo sites and the zeolite have been found to form on the catalyst surface during MDA [3,4,11], heavy polyaromatic-type coke formed by consecutive reactions of the primary aromatics on the zeolitic Brønsted acid sites, and particularly on the strongest ones, has been suggested to be the major cause of catalyst deactivation [6,8]. Different approaches have been applied in order to enhance the lifetime of the Mo/HZSM-5 catalyst. Some of

them are based on the inhibition of coke formation through the co-feeding of CO/CO₂ [12,13], O₂ [14], and water [15] besides methane. Though the incorporation of a second metal, such as Pt [16], Fe and Co [17], to the Mo/zeolite catalyst has been shown to be in certain cases beneficial, modification of the textural and acidic properties of the zeolite host through controlled post-synthesis treatments either before or after incorporation of Mo has been the most widely applied strategy aimed at improving the catalyst performance. Effective post-treatments reported in the literature leading to a lower coking tendency and thus to enhanced catalyst lifetime are, for instance, dealumination [18,19], partial exchange of H⁺ by alkali metal cations (i.e. Na⁺, Cs⁺) [20], and surface silanation [21]. In most of these cases, the treatments were aimed at attaining a proper balance between the Mo and H⁺ sites in the bifunctional Mo/zeolite catalyst, as it is believed that an “excess” of strong Brønsted acid sites promotes the formation of coke on the zeolite surface and thus catalyst decay [22]. The creation of a proper mesoporosity in the zeolite crystallites upon moderate alkali treatment coexisting with the inherent micropores of HZSM-5 has been also shown to be beneficial from the point of view of MDA activity and stability [23]. This is believed to occur by combining the presence of active sites (MoC_x/MoC_xO_y nanoclusters and zeolitic H⁺) within the microporous environment favourable for methane aromatization with a faster mass transport rate of the formed aromatics (mostly benzene and naphthalene) in the mesopores thus preventing consecutive condensation reactions that would finally lead to the formation of deactivating carbonaceous species. In a recent work [24], a hierarchical micro-mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized by recrystallization of SBA-15 as silica source has been used for preparing Mo/HZSM-5 catalysts displaying enhanced methane conversion and catalyst durability, thus further supporting the key role of the zeolite porous structure during the MDA reaction.

On the other hand, nearly uniform intracrystalline mesovoids can be generated by growing ZSM-5 crystallites around carbon nanoparticles [25] followed by combustion of the carbon template after zeolite crystallization. It is interesting to remark here that, at variance with the type of mesopores generated by alkali treatment or by recrystallization of ordered mesoporous silicas, the voids created by carbon-templated synthesis are mostly located inside the crystallites interconnecting the 10-ring channels of the MFI structure [26], and thus they are not directly accessible from the external zeolite surface. This kind of intracrystalline mesoporosity may impart the zeolite with particular properties in specific applications. For instance, deposition of metal nanoparticles (Pd⁰) inside the mesovoids has been shown to prevent its migration and growing on the external zeolite surface

leading to improved metal dispersions after reductive treatments and enhanced sulfur resistance [27] as compared to a *conventional* HZSM-5 sample. In the context of MDA, we may hypothesize that such intracrystalline mesovoids can act as a reservoir for the carbon deposits improving the coke tolerance, and thus presumably the catalyst lifetime. This assumption is based on previous observations where the large 12-ring supercages in HMCM-22 zeolite were proposed to act as traps for coke deposits during MDA producing catalysts with better coke tolerance than Mo/HZSM-5 under similar reaction conditions [28]. The results presented here do support the above hypothesis, and the catalyst prepared from the carbon-templated HZSM-5 zeolite is shown to display enhanced stability with TOS with respect to a Mo/HZSM-5 sample comprising a *conventional* zeolite with equivalent Si/Al ratio.

2. Experimental.

2.1. Preparation of Mo/HZSM-5 catalysts.

A hierarchical micro-mesoporous NaZSM-5 zeolite was synthesized by a carbon-templated approach using monodispersed Black Pearls 2000 of ca. 12 nm mean diameter (BP2000, Cabot Corp.) as the carbon template, following the methodology reported in [26]. Briefly, a gel with the following molar composition was prepared using fumed silica (Cab-O-Sil, Riedel-de Haën), aluminum nitrate nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, POCh S.A., Poland), tetrapropylammonium bromide (TPABr, Janssen Chimica), sodium hydroxide (NaOH, POCh S.A., Poland) and water as reagents:



The gel was then mixed with a concentrated suspension of BP2000 particles (mean size of about 12 nm) in a SiO_2 /carbon molar ratio of 1:1, and then crystallized under hydrothermal conditions in Teflon-lined autoclaves at 175 °C for 20 h. After crystallization, the solid was washed, dried, and finally calcined at 600 °C for 8 h to remove the organic and carbon material. The protonic form was then obtained by submitting the as-made NaZSM-5 sample to four consecutive ionic exchanges with a 1 M aqueous solution of NH_4NO_3 at 80 °C for 2 hours (liquid/solid ratio of 30 ml/g) under stirring. After each NH_4^+ exchange the solid was filtered, extensively washed with distilled water and dried at 80 °C for 2 hours. After the last exchange, the dried zeolite was calcined under the flow of air by rising the

temperature from ambient to 500 °C at 2 °C/min and keeping at this temperature for 6 hours. This sample is denoted as HZSM-5-BP.

A *conventional* HZSM-5 sample purchased to Zeolyst Int. (CBV5020) has been used for comparison purposes. This reference zeolite is denoted here as HZSM-5-ref.

Molybdenum-containing catalysts (3 wt% nominal Mo loading) were prepared by incipient wetness impregnation of the acid zeolites with an aqueous solution of ammonium heptamolybdate tetrahydrate (AHM, Merck), followed by drying at 80 °C and calcination in air flow at 500 °C for 6 hours. The molybdenum concentration in the AHM impregnating solution was ca. $2.5\text{-}2.9\cdot 10^{-1}$ M and its pH was about 5.0-5.3 as measured in a Seven Multi pH meter (Metler Toledo). Under these conditions both monomeric (MoO_4)²⁻ and polymeric (Mo_7O_{24})⁶⁻ species are coexisting in the AHM solution, with a predominance of the latter [29].

2.2. Characterization of materials.

The phase purity of the carbon-templated ZSM-5 zeolite was assessed by use of powder X-ray diffraction (XRD) in a Philips X'Pert diffractometer equipped with a graphite monochromator operating at 40 kV and 45 mA using nickel-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda=0.1542$ nm). XRD measurements were also performed on the calcined Mo/HZSM-5 catalysts in order to check for the presence of crystalline MoO_3 phases.

The chemical composition of the HZSM-5 samples and the corresponding Mo/HZSM-5 catalysts were determined by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) in a Varian 715-ES apparatus after dissolution of the solids in an acid mixture of HNO_3 :HF:HCl in a 1:1:3 volume ratio.

Textural properties of the zeolites and Mo-containing catalysts were determined by N_2 physisorption at -196 °C on an ASAP-2000 (Micromeritics) equipment. Before measurements the solids were pretreated at 400 °C and vacuum overnight. The specific surface areas were obtained using the BET model and the micropore volume by applying the *t*-plot approach to the adsorption branch of the isotherms. Pore volume distributions were obtained from the corresponding N_2 adsorption isotherms using the BJH formalism.

The acid properties of the zeolites and Mo-containing catalysts were measured by FTIR (Fourier Transform Infrared) spectroscopy of adsorbed pyridine in a Nicolet 710 FTIR apparatus. For the adsorption experiments, self-supported wafers of $10\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ were prepared and pretreated overnight at 400 °C and $1.33\cdot 10^{-2}$ Pa of

dynamic vacuum. Then, $1.5 \cdot 10^3$ Pa of pyridine were admitted to the IR cell at room temperature and after equilibration the samples were outgassed for 1 h at increasing temperatures (250, 350, and 400 °C). After each desorption step, the spectrum was recorded at room temperature and the background subtracted. The density of Brønsted and Lewis acid sites was calculated from the integrated areas of the bands at ca. 1545 and 1450 cm^{-1} , respectively, using the extinction coefficients reported by Emeis [30]. Complementary acidity data were obtained by temperature programmed desorption of NH_3 (NH_3 -TPD) in an Autochem 2910 equipment (Micromeritics) coupled with a quadrupole mass spectrometer (OmniStar from Balzers Instruments). Before adsorption of ammonia, about 100 mg of sample were pretreated at 450 °C as follows: 30 minutes in O_2 , 15 minutes in Ar, and finally 15 minutes in He. The NH_3 uptake (i.e. total amount of acid sites) was obtained by introducing calibrated pulses of ammonia at 175 °C until saturation of the sample. The acid strength distribution was measured by desorption of ammonia from 175 °C to 600 °C at a heating rate of 10 °C/min. The signal corresponding to $m/z=16$ (signal for NH_2^+) was used to obtain the NH_3 desorption profile.

The morphology and size of the ZSM-5 crystallites were determined by scanning electron microscopy (SEM) in a JEOL JSM-6300 microscope. Transmission electron microscopy (TEM) was also performed on the calcined carbon-templated HZSM-5-BP sample in order to ascertain the presence of intracrystalline mesopores generated upon combustion of the carbon-template nanoparticles. TEM measurements were carried out in a Philips CM-10 microscope operating at 100 kV. Prior to observation by TEM, the samples were ultrasonically dispersed in ethanol and transferred to a holey-carbon coated copper grid (300 mesh).

^{27}Al MAS NMR (Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance) spectra were recorded at room temperature in a Bruker AV400 spectrometer working at 104.2 MHz, using a 4 mm Bruker BL4 probe. Samples were packed into zirconia rotors and spun at the magic angle spinning (MAS) at 10 kHz. The ^{27}Al spectra were acquired with pulses of 0.5 μs corresponding to a flip angle of $\pi/18$ and were referred to a 0.1 M aqueous solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

The reduction behaviour of zeolite-supported molybdenum phases in calcined catalysts was studied by hydrogen temperature-programmed reduction (H_2 -TPR) in a Micromeritics Autochem 2910 equipment. About 100 mg of sample were introduced in a quartz cell and flushed with an Ar flow (10 ml/min) at room temperature for 30 min. Then, the gas was switched to the reductive mixture (10 vol% H_2 in Ar, flow rate=50 ml/min) and the temperature was linearly increased up to 1100 °C at a heating rate of 10 °C/min. The water generated

during the reduction was retained in a 2-propanol/N₂(liq.) trap and the H₂ consumption monitored in a thermal conductivity detector (TCD) previously calibrated using the reduction of CuO as reference. No sublimation of metallic Mo species was observed during the H₂-TPR experiments.

For TPO (temperature-programmed oxidation) analysis, the coked catalyst (ca. 100 mg) was first pre-treated in He flow (30 ml/min) at 100 °C for 0.5 h to remove adsorbed water. After cooling to room temperature, a flow of 5 vol% O₂/He (30 ml/min) was established and the temperature linearly increased up to 800 °C at a heating rate of 10°C/min. The TPO experiments were conducted in a Micromeritics Autochem 2910 analyser comprising a TCD and coupled to a OmniStar quadrupole mass spectrometer (Balzers Instruments) to monitor the evolution of the species with m/z=28 (CO), 18 (H₂O) and 44 (CO₂).

Thermogravimetric and derivative thermogravimetric (TG-DTG) analyses were performed in a Netzch SAT409 EP instrument coupled to a thermobalance. Typically, the charge of coked catalyst was ca. 20 mg and the flow rate of air was 100 ml/min while the temperature was increased from ambient to 800 °C at a heating rate of 10 °C/min.

2.3. Methane dehydroaromatization experiments.

Methane dehydroaromatization (MDA) experiments were carried out in a continuous down-flow fixed bed quartz reactor at 700 °C and atmospheric pressure. Typically, 0.4 g of catalyst previously crushed and sieved to a particle size of 0.25-0.42 mm were diluted with 2.0 g of silicon carbide (SiC) and loaded to the reactor. Catalyst dilution with SiC was verified to have no effect on methane conversion and aromatics yield (see Fig. S1 of Supporting Information). The catalysts were pre-treated *in situ* in a flow of He (15 ml/min) by raising the temperature from ambient to 700 °C, and kept at this temperature for 30 min. Then, the He flow was switched by the feed gas mixture comprising CH₄ and N₂ (used as internal standard) in a 9:1 volumetric ratio at a flow rate of 10 ml/min, corresponding to a space velocity of 1500 ml/(g_{cat} h).

The unconverted methane and the formed carbon-containing products (CO_x, C₂'s, and C₆-C₁₀ aromatics) were separated and analyzed *on line* at different TOS in a gas chromatograph (HP-GC6890) equipped with two columns (HayeSep Q and Molecular Sieve 5A) and two detectors (TCD and FID). Yields and selectivities to the different products are given on a carbon basis. The amount of carbonaceous deposits was obtained from the *on line* GC analyses as

the difference between the carbon in the feed (from CH₄) and in the carbon-containing products (unreacted CH₄, CO_x, hydrocarbons) at the reactor outlet using the N₂ accompanying CH₄ in the feed stream as internal standard.

3. Results and discussion.

3.1. Characteristics of ZSM-5 samples.

The X-ray diffraction patterns of the HZSM-5 samples and the respective Mo-containing catalysts are shown in Fig. S2 of Supporting Information. No diffractions additional to those related to the crystalline MFI structure and no amorphous phases were observed in the as-made NaZSM-5-BP sample. The high crystallinity of HZSM-5-BP can be readily inferred from Fig. S2 by comparing the peak intensities with those of the reference sample.

The chemical composition (Si/Al ratio, Mo loading) determined by ICP-OES, the textural properties derived from N₂ physisorption, and the mean crystallite size (from SEM) for the parent HZSM-5 zeolites and the corresponding Mo-containing catalysts are listed in Table 1.

Table 1. Chemical composition and textural properties of HZSM-5 samples and the corresponding Mo/HZSM-5 catalysts.

Sample	ICP-OES		N ₂ physisorption		SEM
	Si/Al ratio	Mo (wt%)	BET (m ² /g)	V _{micro} (ml/g)	ACS ^b (μm)
HZSM-5-BP ^a	26	--	389	0.16	0.40±0.20
Mo/HZSM-5-BP	26	3.1	350	0.14	--
HZSM-5-ref	25	--	379	0.16	0.10±0.02
Mo/HZSM-5-ref	25	2.9	358	0.14	--

^a Remaining Na content= 0.04 wt%.

^b Average crystallite size.

The remaining Na content in HZSM-5-BP was 0.04 wt% (atomic Na/Al ratio of 0.03), indicating that replacement of Na⁺ cations in the as-made NaZSM-5-BP sample by NH₄⁺ after the four consecutive ionic exchanges proceeded almost quantitatively. As

seen in Table 1, the Si/Al ratio of HZSM-5-BP was 26, that is almost the same as the reference one (Si/Al=25). This value is lower than the Si/Al ratio of 40 in the synthesis gel, which points towards an incomplete incorporation of Si species under the hydrothermal conditions applied in the synthesis of Na-ZSM-BP.

Both the carbon-templated and the reference samples do also show equivalent BET surface areas (379-389 m²/g) and micropore volumes (0.16 ml/g). As observed in Fig. S3 of Supporting Information, the carbon-templated sample shows a broad mesopore volume distribution in the 5-30 nm range with a maximum for pores of ca. 16 nm in diameter. This value is slightly higher than the mean size of the BP2000 nanoparticles used as carbon template during synthesis (ca. 12 nm), suggesting that some of the carbon particles coupled during synthesis of NaZSM-5-BP leading to larger voids upon combustion. In fact, the representative TEM image shown in Fig. 1 for HZSM-5-BP clearly evidences the presence of voids corresponding to single (10-15 nm) and coupled (20-30 nm) carbon particles.

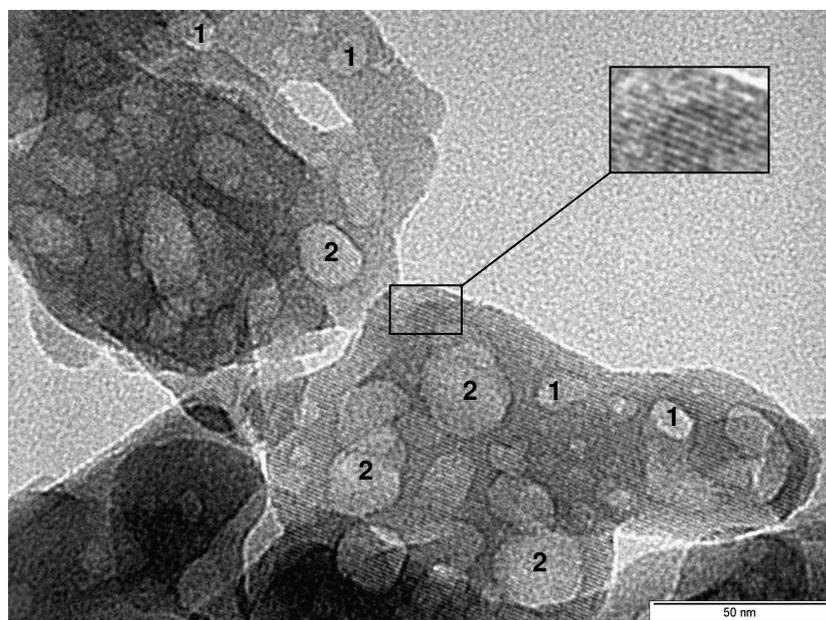


Figure 1. Representative TEM image of HZSM-5-BP zeolite showing the intracrystalline mesovoids formed upon combustion of single (marked as 1) or coupled (marked as 2) carbon template nanoparticles. The fringes related to the crystalline MFI zeolite structure are clearly perceived in the inset.

For the sake of clarity, voids originated from single or coupled carbon particles are marked as 1 or 2, respectively, on the TEM image. Moreover, the fringes associated to the crystalline MFI structure are clearly perceived (see magnification in the inset to Fig. 1).

As seen in Table 1, the average crystal size of the carbon template zeolite was ca. 0.4 μm , while the reference sample (commercial CBV5020) comprised smaller crystallites sizing, in average, ca. 0.1 μm . Representative SEM micrographs for the two zeolites are given in Fig. S4 of Supporting Information.

The state and coordination of Al species in the zeolites was assessed by ^{27}Al MAS NMR (see Fig. S5 of Supporting Information). The spectrum of the as-made Na-ZSM-5-BP zeolite shows only the signal of tetrahedral Al at ca. 54.5 ppm indicating that all the aluminum was effectively incorporated in the zeolite framework during hydrothermal synthesis. The protonic HZSM-5-BP sample shows, in addition to the tetrahedral peak, a weaker contribution at ca. 0 ppm assigned to octahedrally coordinated Al species in extralattice positions pointing toward a partial dealumination of the zeolite framework after the four NH_4^+ exchanges and final calcination at 500 $^\circ\text{C}$. It is worth mentioning that the commercial HZSM-5-ref sample does also display the weak octahedral feature with similar relative $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$ intensity ratio (spectrum not shown).

The acidic properties of the H-zeolites, as determined by FTIR of adsorbed pyridine and NH_3 -TPD, are gathered in Table 2. The FTIR spectra in the pyridine region for the two zeolites are shown in Fig. S6 of Supporting Information.

Table 2. Acidity of H-zeolites and Mo/HZSM-5 catalysts as determined by FTIR of adsorbed pyridine.

Sample	FTIR-pyridine ($\mu\text{mol/g}$)						
	Brønsted				Lewis		
	250 $^\circ\text{C}$	350 $^\circ\text{C}$	400 $^\circ\text{C}$	B_{400}/B_{250}	250 $^\circ\text{C}$	350 $^\circ\text{C}$	400 $^\circ\text{C}$
HZSM-5-BP	190	150	87	0.46	13	11	8
HZSM-5-ref	207	162	125	0.60	18	17	17
Mo/HZSM-5-BP	112	75	43	0.38	14	12	10
Mo/HZSM-5-ref	67	29	15	0.22	22	12	5

Table 2 cont. Acidity of H-zeolites and Mo/HZSM-5 catalysts as determined by NH₃-TPD.

Sample	NH ₃ uptake (μmol/g)	T _{max} (°C)
HZSM-5-BP	452	373
HZSM-5-ref	457	386
Mo/HZSM-5-BP	318	250, 370
Mo/HZSM-5-ref	235	250, 325

As seen in the table, both zeolites mostly display Brønsted type acidity (>90% of the total acid sites at a pyridine desorption temperature of 250 °C). The marginal Lewis-type acidity present in the H-zeolites is in agreement with the small contribution from extralattice Al species evidenced by ²⁷Al MAS NMR spectroscopy (Fig. S5). The total amount of Brønsted acid sites (at 250 °C desorption temperature) is alike for the two zeolites (190-207 μmol/g) as expected from the similar bulk Si/Al ratio and Al^{IV}/Al^{VI} NMR intensity ratio, as previously discussed. An alike total amount of acid sites can also be inferred by comparing the NH₃ uptakes (at 175 °C) given in Table 2 (452-457 μmol/g). It can be inferred from the change in the acid site density with increasing pyridine desorption temperature that some of the Brønsted acid sites in the carbon-templated HZSM-5-BP sample are of a somewhat lower strength than in the reference one. In fact, the B₄₀₀/B₂₅₀ ratio (that is, the ratio between the Brønsted acid sites retaining pyridine at 400 °C and at 250 °C) is 0.46 for HZSM-5-BP and 0.60 for HZSM-5-ref. This result is corroborated by comparing the respective NH₃-TPD profiles (see Fig. S7 of Supporting Information). In both cases, a single desorption peak, slightly asymmetric at his left side, is observed though the reference zeolite displays a slightly higher T_{max} value (386 °C against 373 °C in the case of HZSM-5-BP) that supports the FTIR-pyridine results in terms of acid strength distribution. It may be suggested that the slightly weaker Brønsted acid sites in HZSM-5-BP could be those of -OH groups in bridged Si-OH-Al species which are vibrating in the intracrystalline mesopores and thus in a less constrained environment.

3.2. Physicochemical properties of Mo/HZSM-5 catalysts.

The Mo content in the two Mo/HZSM-5 catalysts agreed well with the nominal value of 3 wt% (Table 1). As inferred from Fig. S2, the crystallinity of the zeolites was retained to a high extent (>90%) upon impregnation with the Mo precursor's solution and subsequent

calcination at 500 °C. No diffraction peaks related to the presence of tridimensional MoO₃ crystallites are detected by this technique in the calcined Mo/HZSM-5 catalysts, indicating a high dispersion degree of Mo oxidic species on the zeolite surface.

Incorporation of molybdenum produced a small decrease in BET surface area of about 5 and 10% for Mo/HZSM-5-ref and Mo/HZSM-5-BP, respectively (Table 1). Concomitantly, the micropore volume was slightly decreased from 0.16 to 0.14 ml/g. Such a small decrease in surface area and microporosity can be mainly related to the “mass dilution effect” (the nominal oxide content assuming Mo as MoO₃ is 4.5 wt%) though a partial blockage of micropores by the supported MoO_x species is not discarded.

The effect of Mo incorporation on the nature of Al species can be addressed by comparing the ²⁷Al MAS NMR spectra of the parent zeolites, as seen in Fig. S5 of Supporting Information, with those of the respective Mo/HZSM-5 catalysts shown in Fig. 2.

It is evidenced in Fig. 2 that the nature of Al species is hardly modified with respect to the pure zeolites (in order to make the comparison clearer, the spectrum of HZSM-5-BP has also been included in Fig. 2 as a dotted curve) after incorporation of 3 wt% Mo. Interestingly, no signals associated to extralattice Al₂(MoO₄)₃ species are observed for both catalysts. This implies that no further extraction of Al from the zeolite framework occurred during the impregnation and calcination (at 500 °C) steps of catalyst preparation. In fact, a strong interaction between mobile MoO_x species and framework Al leading to the formation of MDA-inactive extraframework Al₂(MoO₄)₃ species (characterized by a signal at ca. -13 ppm which shifts to +14 ppm after hydration [31, 32]) has been shown to be more favorable with increasing the severity of the thermal treatment [33].

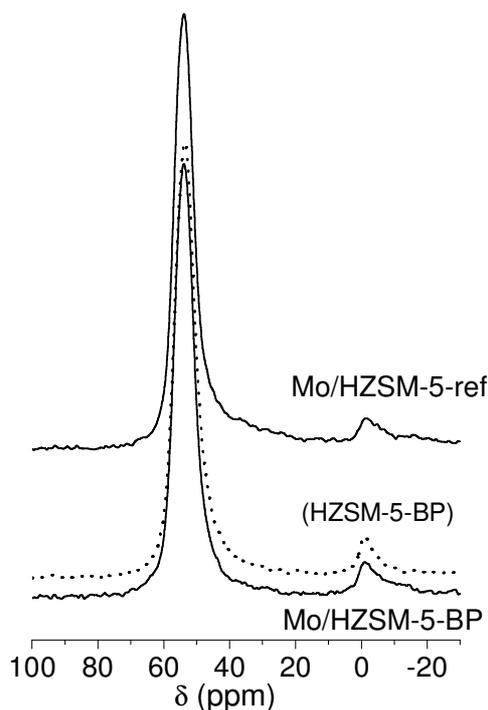


Figure 2. ^{27}Al MAS NMR spectra of Mo/HZSM-5 catalysts. For comparison, the spectrum of the parent HZSM-5-BP zeolite is also shown (dotted line).

The acidity of the Mo-containing catalysts has also been studied by FTIR-pyridine (see spectra in Fig. S6 of Supporting Information) and NH_3 -TPD. The quantitative data derived from both techniques are given in Table 2. It is evidenced from both the amounts of pyridine retained at 250 °C and the NH_3 uptakes (at 175 °C) that incorporation of Mo and calcination drastically reduces the amount of acid sites, particularly those of the Brønsted type. It is worthy to note that the relative decrease in acid site density is meaningfully lower for the catalyst comprising the carbon-templated zeolite. Thus, the ratio in the amount of Brønsted acid sites retaining pyridine at 250 °C after and before Mo loading is 0.59 for Mo/HZSM-BP and 0.32 for Mo/HZSM-5-ref. The same trend is evidenced by comparing the NH_3 uptakes for the parent zeolites and the Mo-loaded catalysts. Besides the decrease in Brønsted acid amount, modification with Mo has the effect of decreasing the average strength of the remaining acid sites,

as readily inferred from the lower B_{400}/B_{250} ratio values in the Mo/HZSM-5 catalysts as compared to the Mo-free zeolites (Table 2). This effect is more drastic in Mo/HZSM-5-ref, for which the relative proportion of very strong Brønsted acid sites (those retaining pyridine at 400 °C) is about 1/3 of that in the parent zeolite. The change in acid strength distribution upon Mo loading can be better appraised by looking to the NH_3 -TPD profiles shown in Fig. 3. There, the profiles of the Mo-free zeolites have also been included as dotted curves in order to better visualize the effects. Clearly, the contribution of the low temperature desorption feature (peaking at 250 °C), evidenced as a weak shoulder in the profiles of the pure zeolites, has been significantly increased in the Mo-containing catalysts while that peaking at higher temperature (>300 °C) has been reduced. Moreover, in line with the FTIR-pyridine results, not only the reduction in the amount of acid sites (inferred from the area under the TPD curves and NH_3 uptakes) has been more severe in Mo/HZSM-5-ref with respect to Mo/HZSM-5-BP but also the incorporation of Mo has decreased to a much greater extent the amount of the stronger sites (those peaking at 386 °C in the parent zeolite) resulting in a shift of T_{max} toward lower temperatures (325 °C, Table 2) in the former catalyst. By contrast, Mo loading has little effect on T_{max} for the high temperature desorption peak in Mo/HZSM-5-BP (370 °C against 373 °C in the parent zeolite).

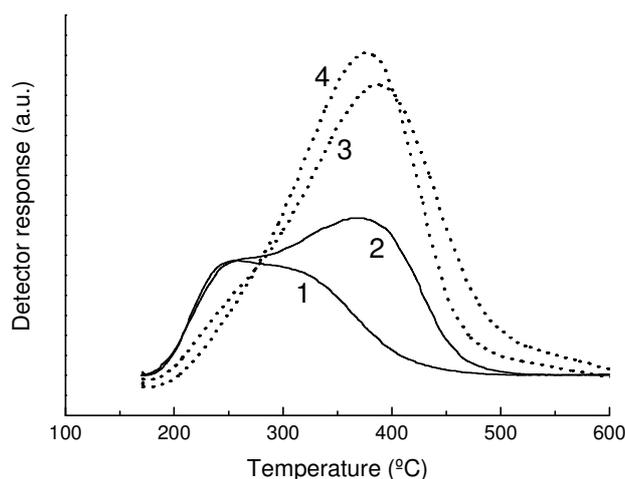


Figure 3. NH_3 -TPD profiles for Mo-containing catalysts and parent zeolites: 1) Mo/HZSM-5-ref; 2) Mo/HZSM-5-BP, 3) HZSM-5-ref; 4) HZSM-5-BP.

It has been shown in previous works that part of the MoO_x species (formed by decomposition of the heptamolybdate precursor) can diffuse and migrate from the external surface into the zeolite channels during the calcination step via surface and gas-phase transport, where they can exchange with Brønsted acid sites and remain there anchored [34]. As pointed by Su et al. [35] the Brønsted acid sites are the driving force for the migration of MoO_x into the micropores. According to Iglesia and coworkers the Mo species replace the zeolitic protons in a 1:1 stoichiometry ratio forming ditetrahedral (Mo₂O₅)²⁺ structures as illustrated in Scheme 1 [34], though it has been recently proposed that the anchoring mode of Mo may be determined by the Si/Al ratio of the zeolite [36]. By using ¹H MAS NMR spectroscopy, Liu et al. [37] were able to distinguish between MoO_x species associated and non-associated with the Brønsted acid sites and concluded that the former are intrinsically more active and stable for the MDA reaction. Recently, direct observation of the active Mo species at the exchange zeolitic sites has been made possible by using ultrahigh field ⁹⁵Mo NMR spectroscopy [38]. Assuming the Iglesia's model, the higher the extent of migration and interaction with the zeolite acid sites during calcination the lower the amount of remaining acid sites would be. If this is so, the acidity results obtained in the present study suggest that more MoO_x species have migrated into the channels and interacted with Brønsted acid sites in the case of Mo/HZSM-5-ref catalyst as compared to Mo/HZSM-5-BP. Considering the FTIR-pyridine data at a desorption temperature of 250 °C, the amount of Brønsted acid sites upon Mo incorporation and calcination at 500 °C for 6 h was decreased to 32% and 59% for Mo/HZSM-5-ref and Mo/HZSM-5-BP, respectively, with respect to the parent zeolites (Table 2). Since the total amount of Brønsted acid sites (measured after desorbing pyridine at 250 °C) does not differ substantially for the reference and the carbon-templated zeolite, the observed divergence in the extent of migration and interaction of MoO_x species should be related to differences in the porous structure between both zeolites, though further work is in progress in order to provide a plausible explanation for this phenomenon. It may be speculated that the migration of part of Mo into the intracrystalline mesovoids in HZSM-5-BP could reduce the effective amount of Mo species remaining inside the 10-ring channels after calcination. Nonetheless, differences in the crystallite size between the two zeolites could also have an effect on the relative location of Mo.

The reducibility of the catalysts was studied by means of H₂-TPR with the aim of gaining further insight into the location of Mo species and Mo-zeolite interaction in the two studied catalysts. It has

been reported on the basis of EPR characterization that Mo species directly interacting with the zeolite inside the channels are more difficult to be reduced by methane than those located on the external surface [39]. In our study, the H₂-TPR experiments were performed on catalysts that were calcined at 500 °C for 6 h and then submitted to a pretreatment in He at 700 °C for 30 min, that is, the same pretreatment which is done *in situ* prior to feeding the CH₄/N₂ mixture to the reactor (see Experimental). The obtained H₂-TPR profiles are shown in Fig. 4.

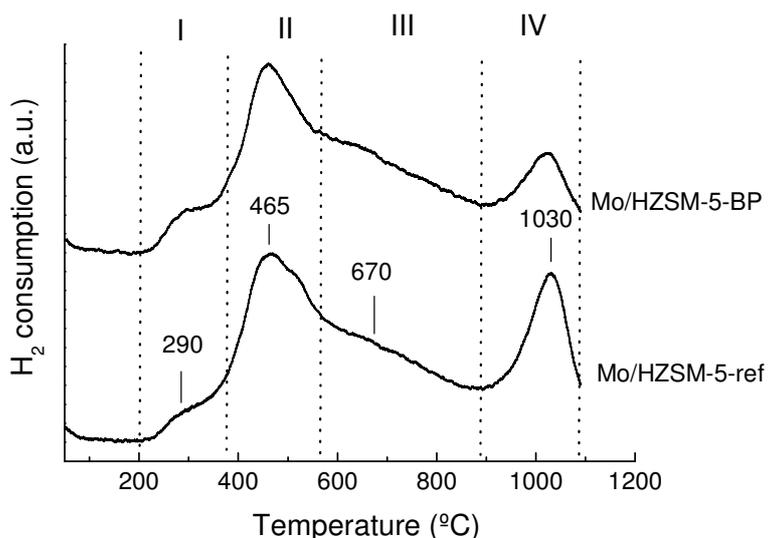


Figure 4. H₂-TPR profiles for Mo/HZSM-5 catalysts calcined at 500 °C for 6 h and subsequently pretreated in He at 700 °C for 30 min (see text).

For both catalysts four reduction regions can be identified (see dotted vertical lines): I) 200 – 375 °C, II) 375 – 560 °C, III) 560 – 890 °C, and IV) 890 – 1100 °C. The same reduction features, thought with different relative contributions, have been recently reported by Song et al. for 6 wt% Mo/HZSM-5 catalysts [40]. According to these authors, the weak reduction feature in region I may be related to the partial reduction of amorphous polymeric molybdate species, region II corresponds to the reduction of MoO₃ to MoO₂ and is the main reduction feature in our samples, and region III is probably due to the complete reduction of Mo⁴⁺ species to Mo⁰. It is interesting to mention

that the high temperature reduction region peaking at ca. 1030 °C was reported for the first time in the paper from Song et al. [40] and was not previously observed probably because the final temperature reached in typical H₂-TPR experiments (900 °C) was not high enough to observe the reduction of such refractory species. According to Song et al. [40] the high temperature reduction feature in region IV might be assigned to the deep reduction of (Mo₂O₅)²⁺ species located in the zeolite channels. The reduction profiles obtained in the present work are quite similar for the two Mo/HZSM-5 catalysts studied. The most striking difference is, perhaps, a larger relative contribution of the high temperature reduction feature (region IV) for Mo/HZSM-5-ref. According to the assignment proposed in [40] for the reduction feature at ca. 1000 °C, our H₂-TPR results point toward a higher proportion of hardly reducible Mo species located inside the 10-ring channels in Mo/HZSM-5-ref as compared to Mo/HZSM-5-BP. This result concurs well with the observed trend in relative loss of Brønsted acidity upon Mo loading and calcination, as discussed previously.

3.3. Catalytic evaluation for MDA.

The change in methane conversion with time-on-stream (TOS) at 700 °C and 1500 ml/g_{cat} h space velocity for the two Mo/HZSM-5 catalysts is shown in Fig. 5. Both catalysts display the typical conversion-TOS trend observed in many previous works for MDA over Mo/HZSM-5, that is, a pronounced decrease in conversion during the initial reaction stages (ca. 3 h under the conditions employed here) due to the rapid buildup of carbonaceous deposits on the catalyst followed by a smoother decrease in conversion at longer times.

As seen in the figure, the initial (i.e. at very short TOS) methane conversion is higher for the reference Mo/HZSM-5-ref catalyst. This fact can be ascribed to a higher amount of more active MoC_x nanoclusters which form upon carburization of Mo species that interacted with the zeolite Brønsted acid sites in the 10-ring channels, as it was indirectly inferred from the acidic and H₂-TPR characterizations discussed in the previous section. Very interestingly, it is observed in Fig. 5 that despite its lower initial activity, the carbon-templated Mo/HZSM-5-BP sample deactivates at a lower rate and gives a higher methane conversion than the reference catalyst for TOS above 1-2 h.

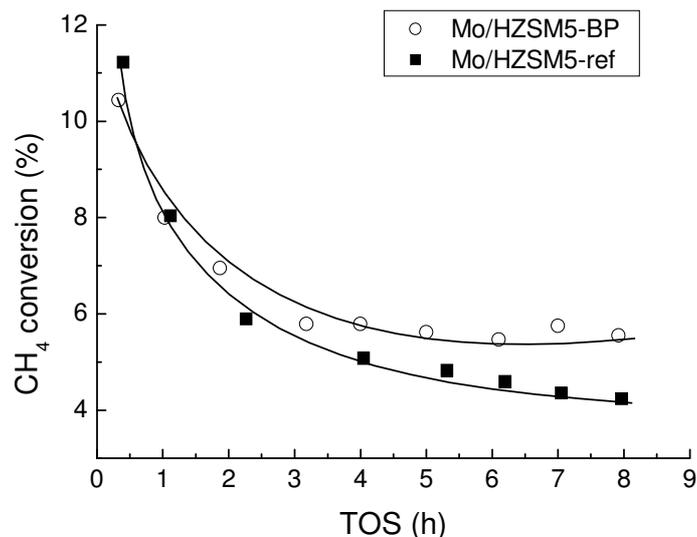


Figure 5. Change of methane conversion with TOS for Mo/HZSM-5 catalysts at 700°C, atmospheric pressure, and space velocity of 1500 ml/g_{cat} h.

It is also quite remarkable that after the fast initial deactivation, the Mo/HZSM-5-BP catalyst reaches a *quasi*-steady state conversion level of ca. 5-6%, at least within the range of TOS studied here, while the conversion gradually declines with TOS for Mo/HZSM-5-ref, attaining a conversion value of around 4% after 8 h on stream. This result is somewhat surprising since for *conventional* Mo/HZSM-5 catalysts it has been reported that MoC_x nanoclusters located inside the channels (more abundant in the reference catalyst prepared here) are not only more active for methane activation, as indeed observed in Fig. 5, but also more stable during MDA [37]. In addition to this, one may consider that the higher residual Brønsted acidity of Mo/HZSM-5-BP (Table 2) could promote coke formation by catalyzing undesired condensation reactions of the primary aromatic products (predominantly benzene and naphthalene) that should accelerate catalyst deactivation. It appears, then, that the coke formed on Mo/HZSM-5-BP has a lower deactivating effect than that in Mo/HZSM-5-ref. It may be advanced that the better stability of Mo/HZSM-5-BP catalyst could be related in some way to the presence of the intracrystalline mesovoids in the carbon-templated zeolite. We will come back to this issue when discussing the amount and type of carbonaceous deposits present in the two catalysts after being used for 8 h in MDA reaction.

Fig. 6 shows the change in selectivity with TOS for the main carbon-containing products, i.e. C₂, benzene, naphthalene, and coke.

As it has been well documented in the previous literature, the selectivity to hydrocarbons at the very early stage of MDA (induction period) is very low and the main carbon-containing products are CO_x and coke coinciding with the carburization of MoO_x species by the reactant methane at the MDA reaction temperature [28]. In fact, as seen in Fig. 6d, initial (TOS < 0.5 h) coke selectivities around 60% (on a carbon basis) are obtained for the two catalysts. Coke selectivity rapidly drops during the first 1 h on stream while selectivity to aromatics is drastically increased during this initial period (Fig. 6b,c). Selectivity to C₂ hydrocarbons, mainly ethylene formed by coupling of methane on MoC_x species, continuously increases with TOS (Fig. 6a). This trend reflects the gradual deactivation of the Brønsted acid sites of the HZSM-5 zeolite by coke deposits, which prevents further transformation of C₂ entities into the desired aromatics.

The selectivity results presented in Fig. 6 do reveal some interesting differences between Mo/HZSM-5-BP and Mo/HZSM-5-ref catalysts. For instance, C₂ selectivity is lower for Mo/HZSM-5-BP in the whole reaction period, suggesting that ethylene is more efficiently converted in this catalyst than in the reference one, the difference being more pronounced at increasing TOS. This suggests that a larger fraction of Brønsted acid sites remain active for catalyzing ethylene aromatization in Mo/HZSM-5-BP. Remarkable differences are also evidenced regarding benzene selectivity (Fig. 6b). In the case of Mo/HZSM-5-BP benzene selectivity initially increases and tends to reach a plateau at TOS > 2 h (36-38% selectivity) while for Mo/HZSM-5-ref it passes through a maximum at TOS = 1-2 h (42% selectivity) and then gradually declines with TOS and attains lower values than for the carbon-templated catalyst above 6 h on stream. This trend further supports the better stability of Mo/HZSM-5-BP which was evidenced from the conversion-TOS curves in Fig. 5.

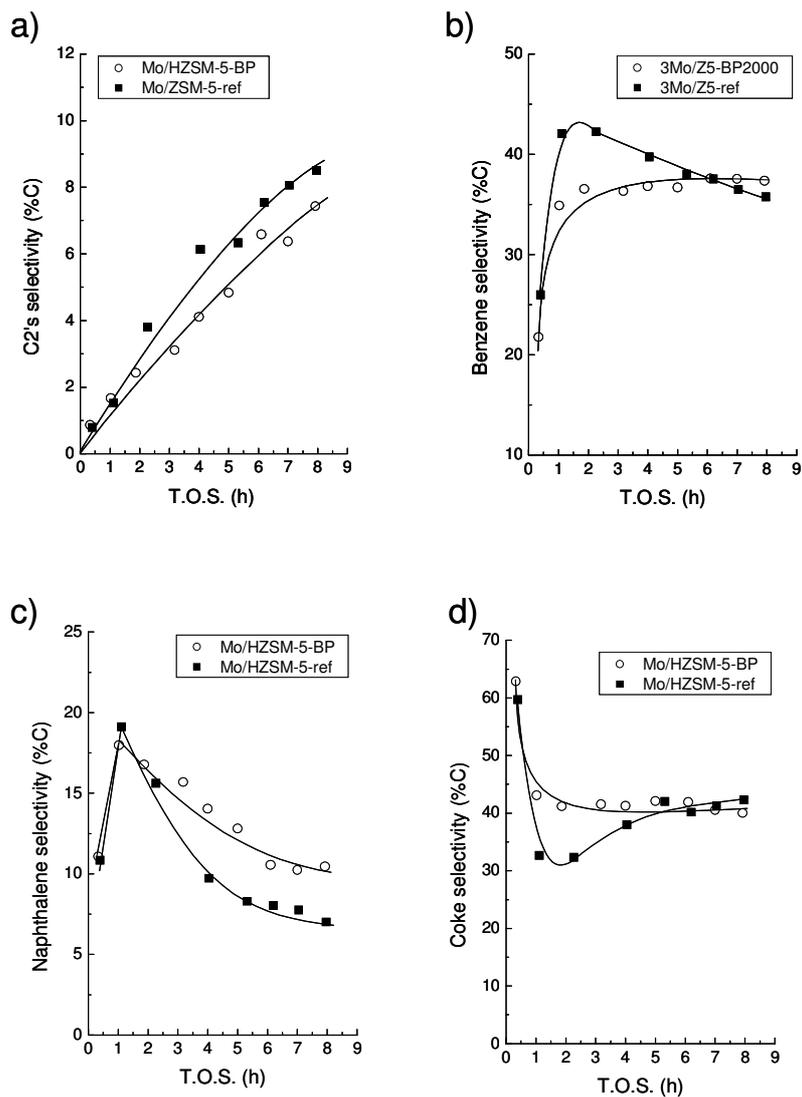


Figure 6. Evolution with TOS of the selectivities (%C) to the main reaction products formed during MDA on Mo/HZSM-5 catalysts: a) C₂ hydrocarbons (ethane+ethylene), b) benzene, c) naphthalene, d) coke. Reaction conditions as in Fig. 5.

Regarding naphthalene selectivity, the other major aromatic product formed besides benzene (selectivity to toluene does not exceed 3% and 5% for Mo/HZSM-5-BP and Mo/HZSM-5-ref,

respectively), it is seen in Fig. 6c that initially the two catalysts behave similarly reaching a maximum value of ca. 18-19% coinciding with the end of the induction period (TOS~1 h) and then declines with increasing TOS, the decrease being less pronounced for Mo/HZSM-5-BP. Despite naphthalene is thermodynamically favoured over benzene at the typical MDA temperatures (with a naphthalene/benzene ratio slightly above 1 at 700 °C), benzene is the main aromatic product formed on Mo/HZSM-5 catalysts due to the shape-selectivity imposed by the narrow 10-ring channels of the MFI structure. In this respect, it is commonly assumed that on *conventional* Mo/HZSM-5 naphthalene is predominantly formed at the acid sites on the external zeolite surface [41]. Taking into account that HZSM-5-ref has a lower average crystallite size than HZSM-5-BP (Table 1), and thus a larger external/internal surface ratio, it may be suggested that the higher naphthalene selectivity displayed by Mo/HZSM-5-BP in the post-induction period might be due to the contribution of the acid sites in the intracrystalline mesovoids to naphthalene formation under an unrestricted environment accompanied by a decreased path length for its diffusion from the mesovoids which are near the exterior of crystallites. At this point it should be recalled that a higher interconnection between 10-ring channels occurs due to the presence of intracrystalline mesovoids in HZSM-5-BP and this could also enhance the diffusion of bulky molecules through the crystallites contributing to the higher naphthalene selectivity observed for Mo/HZSM-5-BP. Finally, differences in the evolution of coke selectivity with TOS are also evidenced in Fig. 6d. In the case of Mo/HZSM-5-ref, coke selectivity reaches a minimum of ca. 32% just after the induction period and then continuously increases with TOS reaching a value of ca. 43% after 8 h on stream. By contrast, coke selectivity for Mo/HZSM-5-BP initially decreases and reaches a plateau at ca. 40% at TOS>2 h. It is evident from the area under the curves in Fig. 6d that the total amount of coke formed during the whole reaction period should be lower for the reference catalyst, as it will be confirmed in the following section. Moreover, even though the absolute coke selectivity values in the last reaction stages (5-8 h) do not differ much for the two catalysts, the fact that the selectivity remains almost constant with TOS for Mo/HZSM-5-BP while it gradually increases for Mo/HZSM-5-ref in the post-induction period points towards a higher coke tolerance in the former catalyst containing the mesovoids. As a consequence, the catalyst comprising the carbon-templated zeolite gives a higher and more stable yield to the desired aromatics (C₆-C₁₀) than the reference catalyst, as clearly evidenced in Fig. 7. Thus, at a TOS of 8 h the aromatics yield is about 2.8%C and 2.0%C for Mo/HZSM-5-BP

and Mo/HZSM-5-ref, respectively, which represents an increment of 40% in relative terms.

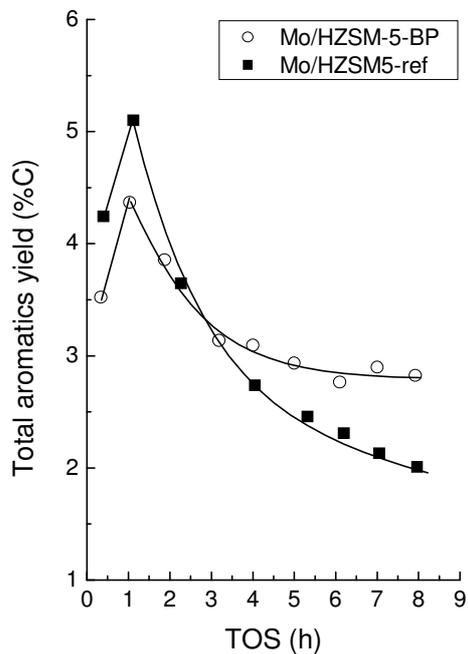


Figure 7. Total aromatics yield as a function of TOS Reaction conditions as in Fig. 5.

3.4. Characterization of carbonaceous deposits.

The amount and nature of the carbonaceous deposits formed on Mo/HZSM-5 catalysts after ca. 8 h on stream under MDA conditions has been studied by TG-DTG and TPO characterizations. The TGA curves shown in Fig. 8a reveal for both catalysts a substantial weight loss in the temperature range of 450-630 °C that corresponds to the burning-off of the coke deposits.

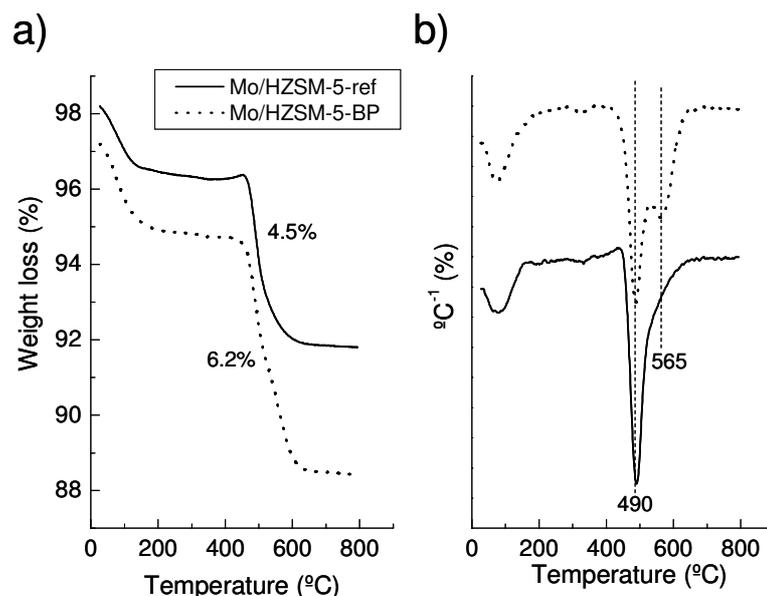


Figure 8. TG (a) and DTG (b) analyses of coked Mo/HZSM-5 catalysts after being used for MDA during ca. 8 h.

The weight loss in that range is 6.2% for Mo/HZSM-5-BP and 4.5% for Mo/HZSM-5-ref reflecting a higher amount of carbonaceous deposits in the former. The small increase in weight observed below 450 °C (more apparent in the reference catalyst) is usually attributed to the oxidation of MoC_x species [42,43]. The derivative analysis of the TG curves (Fig. 8b) show, in the case of Mo/HZSM-5-BP, two well resolved peaks at ca. 490 °C and 565 °C due to the combustion of two different types of coke with distinct degrees of condensation (LT and HT coke, respectively). By contrast, only the low temperature combustion peak is clearly seen for Mo/HZSM-5-ref for which the high temperature feature becomes apparent as a shoulder. By combining the total amount of coke derived from the high temperature weight loss in the TG analyses with the relative proportion of the two types of coke estimated from the relative areas of the two DTG peaks upon Gaussian deconvolution, the calculated weight percentages of LT and HT coke are 2.8% and 3.4% for Mo/HZSM-5-BP and 2.7% and 1.8% for Mo/HZSM-5-ref, respectively. Interestingly, while the amount of LT type coke is almost the same for the two catalysts (supporting the fact that it should be mostly associated with Mo species) that of HT coke is almost double for the carbon-templated catalyst.

The coke present in spent catalysts has also been characterized by TPO. The corresponding CO_x ($\text{CO} + \text{CO}_2$) profiles are presented in Fig. 9.

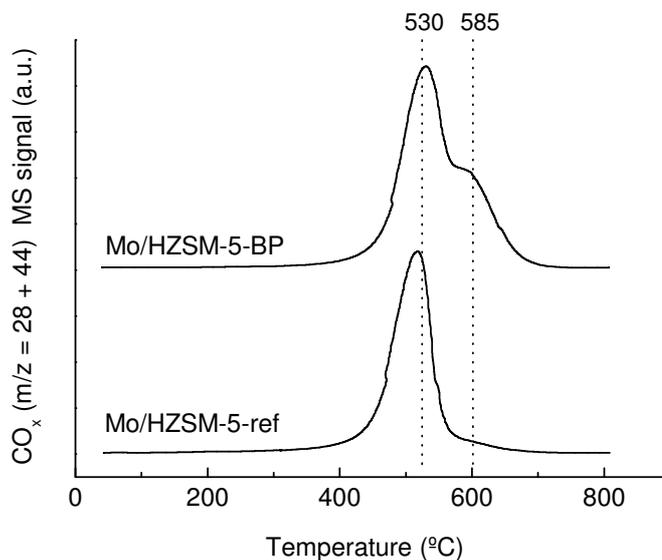


Figure 9. $\text{CO} + \text{CO}_2$ profiles during TPO of coked Mo/HZSM-5 samples after being used for MDA during ca. 8 h.

As observed, Mo/HZSM-5-ref displays a nearly single oxidation peak with a maximum at about 515 °C while Mo/HZSM-5-BP shows two features peaking at ca. 530 °C and 585 °C that should correspond with the LT and HT type coke, respectively, evidenced by TG-DTG analyses.

According to previous literature, the coke burnt at lower temperatures (LT-type) is formed on the Mo species, while that combusted at higher temperatures (HT coke) is mostly deposited on the zeolite Brønsted acid sites [22,44] and is believed to be the main responsible for the gradual catalyst deactivation during MDA. It is remarkable, however, that despite the higher amount of more deactivating HT-type coke formed on Mo/HZSM-5-BP it displayed a better stability with TOS than the reference one during the MDA experiments, as discussed in the previous section. In order to explain this apparent contradiction, not only the acidity but also the porosity of the zeolite has to be considered. In this respect, it is evident that the mesopores present in the interior of HZSM-5-BP crystallites may

provide space enough for the growth and accumulation of coke deposits during MDA leading to the substantially higher amount of HT-type coke evidenced by TG-DTG and TPO results. While coke is being accumulated in the mesocavities, a larger fraction of Brønsted acid sites in the 10-ring channels would remain unpoisoned and thus active for aromatization for a longer period of time, as experimentally found here. It has also to be kept in mind that the intracrystalline mesovoids increase the interconnectivity between the 10-ring channels of the MFI zeolite and this might help in limiting the deleterious effect of the carbonaceous deposits in comparison to a *conventional* HZSM-5 zeolite. Then, we propose that the intracrystalline mesocavities in HZSM-5-BP may act as a trap for coke increasing the coke tolerance of the Mo/HZSM-5 catalyst and leading to the enhanced stability during the course of the MDA reaction. This mechanism is, in fact, similar to that previously proposed for the large 12-ring supercages of MCM-22 zeolite in order to account for the better tolerance to carbonaceous deposits and longer lifetime of Mo/HMCM-22 as compared with Mo/HZSM-5 [28].

4. Conclusions.

In this work, a bifunctional Mo/HZSM-5-BP catalyst (3 wt% Mo, Si/Al=26) has been prepared by using a hierarchical micro-mesoporous HZSM-5 sample synthesized in the presence of carbon nanoparticles. As ascertained by TEM, this zeolite contains intracrystalline mesovoids of ca. 10-20 nm in size formed upon combustion of the carbon template nanoparticles. For comparison purposes, a reference Mo/HZSM-5-ref sample with equivalent Mo loading and Si/Al ratio has also been prepared employing a commercial zeolite (CBV5020, Zeolyst Int.). Both the carbon-templated and the commercial zeolite displayed an alike acidity in terms of acid type, density, and strength distribution (assessed by the combination of FTIR-pyridine and NH₃-TPD characterizations). After Mo loading and calcination at 500 °C, however, a larger fraction of Brønsted acid sites remained accessible to pyridine in Mo/HZSM-5-BP suggesting that the amount of Mo species that migrated and exchanged by protons inside the 10-ring pores (the precursors for the active MoC_x species) was lower in this catalyst as compared with the reference one. As a result, the initial methane conversion at typical MDA conditions (700 °C, 1 bar, 1500 ml/g_{cat} h) was also lower for Mo/HZSM-5-BP. However, it was interestingly found that the catalyst comprising the carbon-templated zeolite deactivated at a lower rate than the *conventional* catalyst resulting in a higher (40% relative

increase at TOS=8 h) and stable aromatics yield. This occurred despite the fact that a larger amount of less reactive more condensed-type coke burning-off at high temperature formed on Mo/HZSM-5-BP, according to TG-DTG and TPO characterizations of spent catalysts. These results strongly point towards an improved coke tolerance accounting for the enhanced stability of the Mo/HZSM-5-BP catalyst with respect to that prepared from the commercial zeolite. We propose here that the better tolerance to carbonaceous deposits of Mo/HZSM-5-BP could be related to the presence of the intracrystalline mesopores acting as a trap for coke and allowing more coke to be formed while keeping a larger fraction of acid sites in the 10-ring channels active for aromatization.

5. Supporting information.

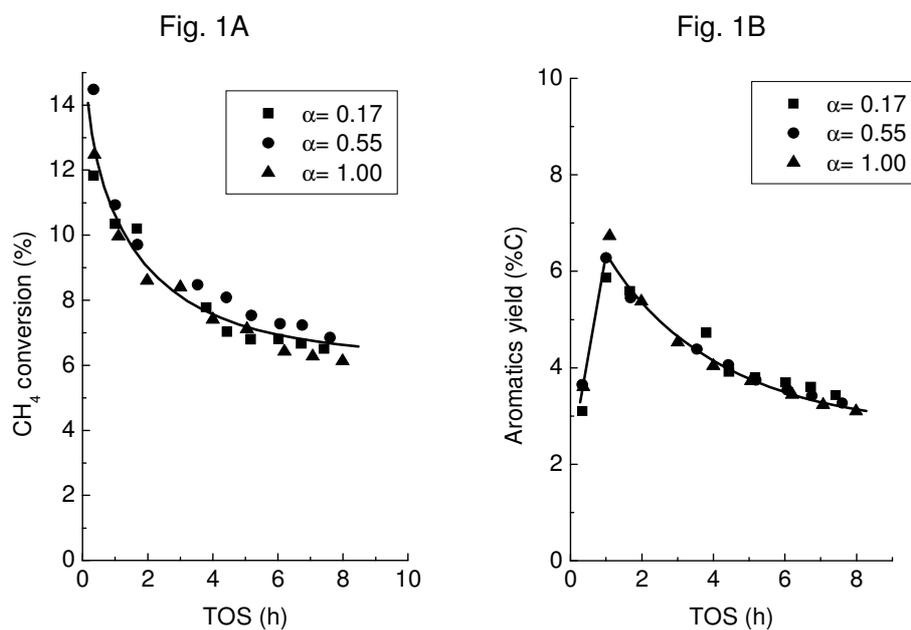


Figure S1. Effect of catalyst dilution on methane conversion (A) and aromatics yield (B) for a Mo/HZSM-5 catalyst (3 wt% Mo, Si/Al=15) during MDA. For convenience, the dilution factor (α) is defined here as follows: $\alpha = m_{\text{cat}} / (m_{\text{cat}} + m_{\text{SiC}})$, where m_{cat} and m_{SiC} are the mass of catalyst and diluent, respectively, in the catalyst bed.

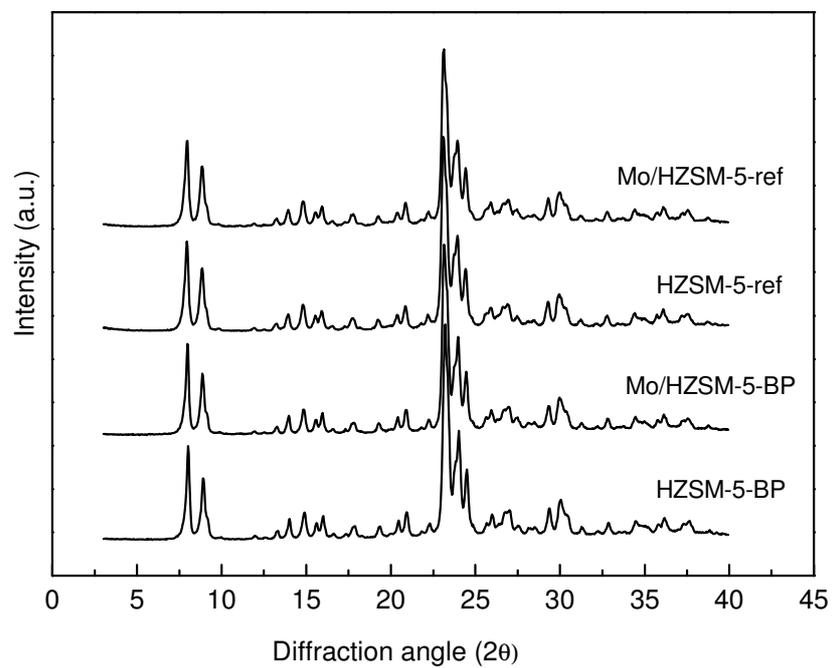


Figure S2. X-ray diffraction patterns of H-ZSM-5 samples and corresponding Mo-containing catalysts.

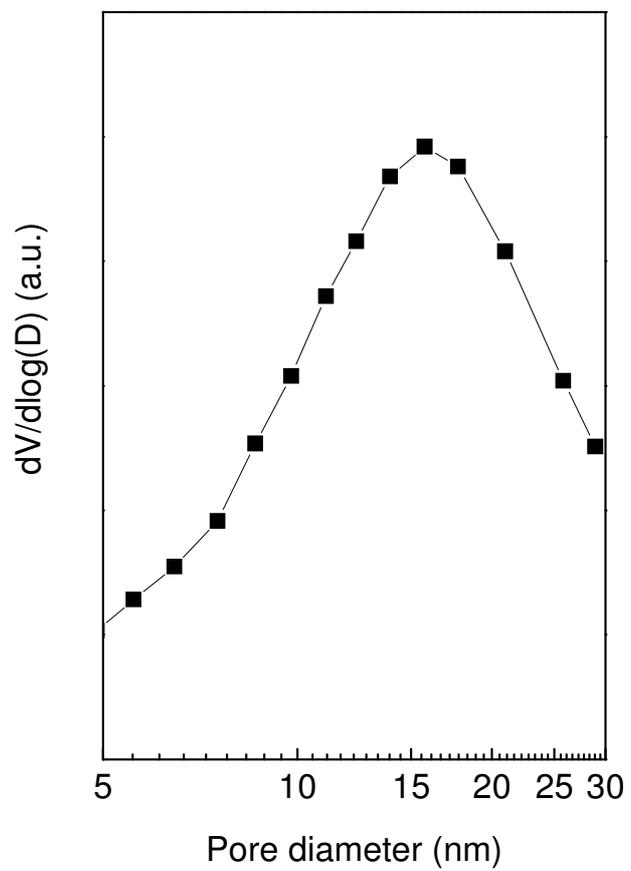
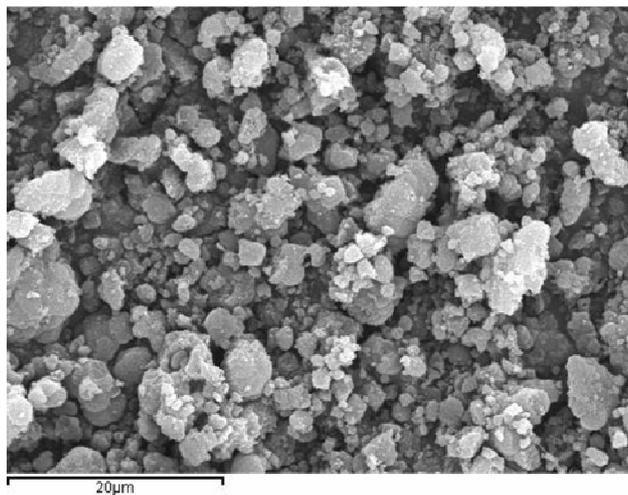


Figure S3. Mesopore size distribution in the 5-30 nm range for the carbon-templated HZSM-5-BP sample.

a)



b)

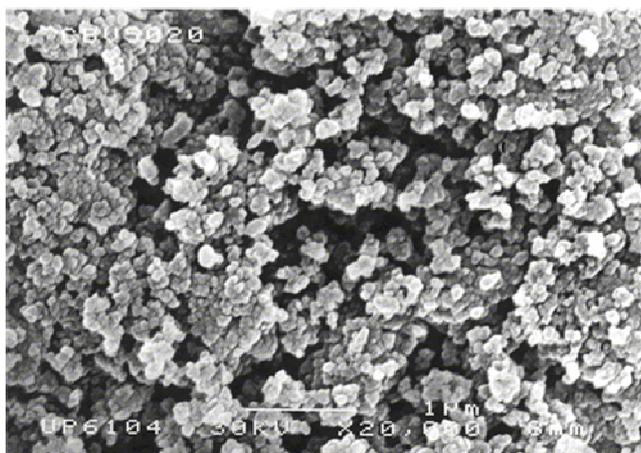


Figure S4. SEM micrographs of HZSM-5-BP (a) and HZSM-5-ref (b) samples.

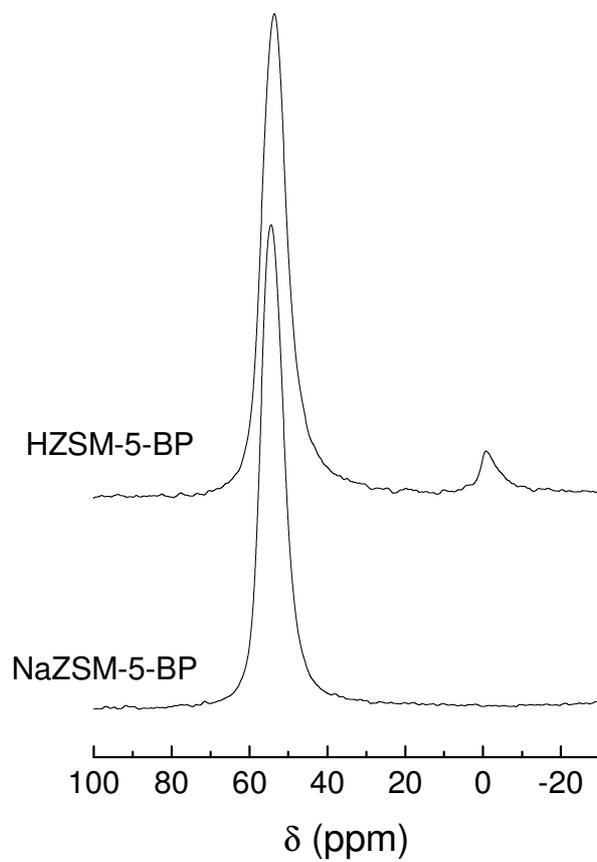


Figure S5. ^{27}Al MAS NMR spectra of the carbon-templated zeolite in the as-synthesized (NaZSM-5-BP) and acidic (HZSM-5-BP) forms.

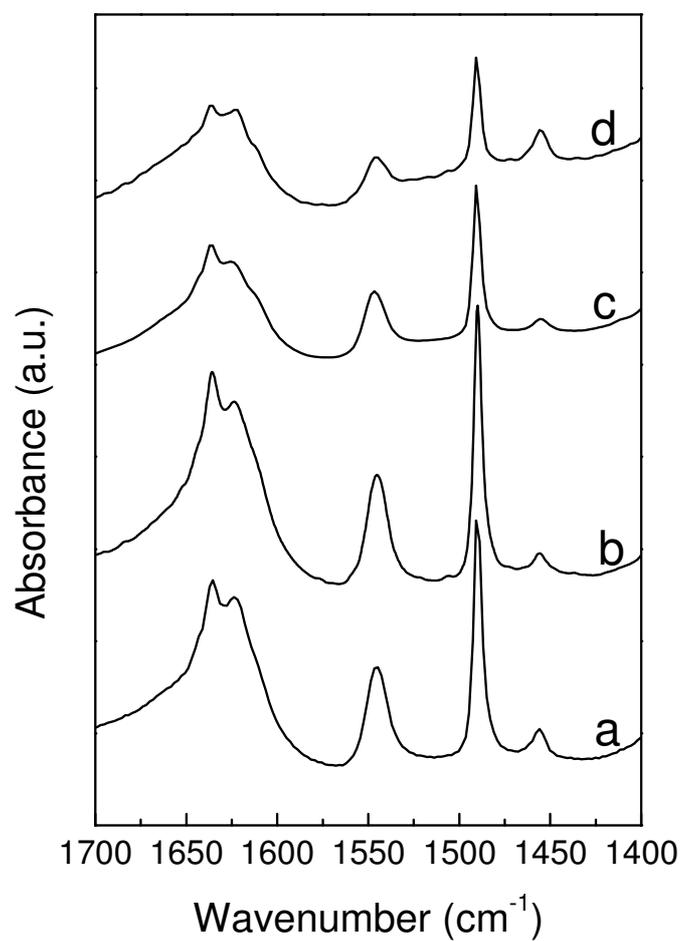


Figure S6. FTIR spectra in the pyridine region after desorption of the base at 250 °C for the zeolites and Mo-loaded catalysts: a) HZSM-5-BP, b) HZSM-5-ref, c) Mo/HZSM-5-BP, d) Mo/HZSM-5-ref.

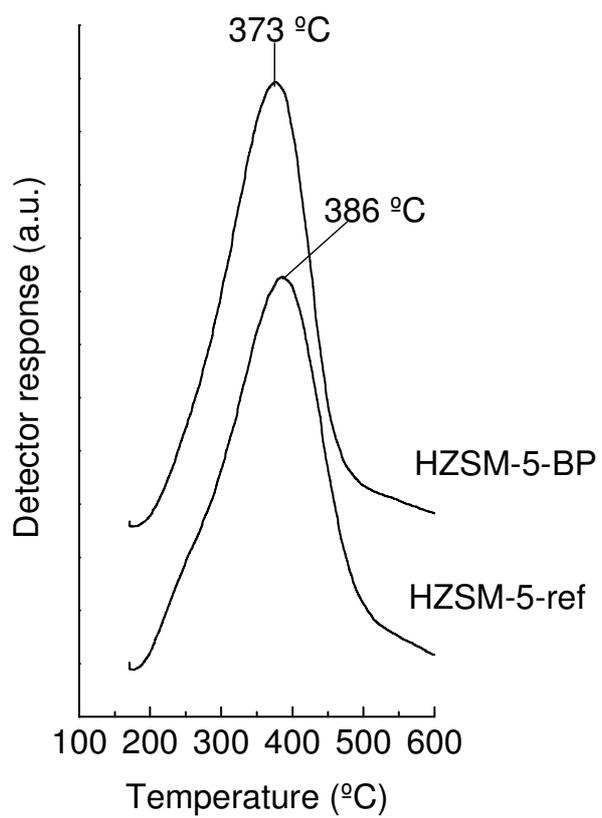


Figure S7. NH₃-TPD profiles for HZSM-5-BP and HZSM-5-ref samples.

Acknowledgements

Financial support by the Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) of Spain through the projects CTQ2007-66614/PPQ and CTQ2006-28341-E/BQU is gratefully acknowledged. Thanks are also due to the UE Network of Excellence IDECAT (FP6 Programme, NMP3-CT-2005-011730) which promoted the collaboration between the two research institutions.

6. References.

-
- [1] J.H. Lunsford, *Catal. Today* 63 (2000) 165-174.
- [2] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catal. Lett.* 21 (1993) 35-41.
- [3] K. Oshikawa, M. Nagai, S. Omi, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9124-9131.
- [4] F. Solymosi, A. Szöke, J. Cserényi, *Catal. Lett.* 39 (1996) 157-161.
- [5] Y. Xu, X. Bao, L. Lin, *J. Catal.* 216 (2003) 386-395.
- [6] Y. Shu, H. Ma, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Chem. Commun.* (2003) 86-87.
- [7] Y. Xu, X. Bao, L. Lin, *J. Catal.* 216 (2003) 386-395.
- [8] Y. Xu, L. Lin, *Appl. Catal. A* 188 (1999) 53-67.
- [9] Y. Shu, M. Ichikawa, *Catal. Today* 71 (2001) 55-67.
- [10] K. Skutil, M. Taniewski, *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 511-521.
- [11] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A* 212 (2001) 83-96.
- [12] S. Liu, L. Wang, Q. Dong, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Chem. Commun.* (1998) 1217-1218.
- [13] H.S. Lacheen, E. Iglesia, *J. Catal.* 230 (2005) 173-185.
- [14] S. Yuan, J. Li, Z. Hao, Z. Feng, Q. Xin, P. Ying, C. Li, *Catal. Lett.* 63 (1999) 73-77.
- [15] S. Liu, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.* 220 (2003) 57-65.
- [16] L. Chen, L. Lin, Z. Xu, *Catal. Lett.* 39 (1996) 169-172.
- [17] S. Liu, Q. Dong, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Chem. Commun.* (1997) 1455-1456.
- [18] Y. Lu, D. Ma, Z. Xu, Z. Tian, X. Bao, L. Lin, *Chem. Commun.* (2001) 2048-2049.
- [19] Y. Song, C. Sun, W. Shen, L. Lin, *Catal. Lett.* 109 (2006) 21-24.
- [20] A. Martínez, E. Peris, A. Vidal-Moya, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174B (2008) 1075-1080.
- [21] W. Ding, G.D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Catal.* 206 (2002) 14-22.
- [22] D. Ma, Y. Lu, L. Su, Z. Xu, Z. Tian, Y. Xu, L. Lin, X. Bao, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 8524-8530.
- [23] L. Su, L. Liu, J. Zhuang, H. Wang, Y. Li, W. Shen, Y. Xu, X. Bao, *Catal. Lett.* 91 (2003) 155-167.
- [24] N. Chu, J. Yang, C. Li, J. Cui, Q. Zhao, X. Yin, J. Lu, J. Wang, *Microp. Mesop. Mater.* 118 (2009) 169-175.
- [25] C.J.H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schimidt, A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7116-7117.
- [26] A. Burkat-Dulak, M. Derewinski, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174 (2008) 149-154.
- [27] A. Martínez, M.A. Arribas, M. Derewinski, A. Burkat-Dulak, *Appl. Catal. A* 379 (2010) 188-197.
- [28] D. Ma, Y. Shu, M. Cheng, Y. Xu, X. Bao, *J. Catal.* 194 (2000) 105-114.
- [29] E.V. Matus, L.T. Tsykoza, Z.R. Ismagilov, V.V. Kuznetsov, *Chem. Sustain. Devel.* 11 (2003) 167-171.
- [30] C.A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347-354.
- [31] W. Liu, Y. Xu, S. Song, L. Wang, J. Qin, N. Yang, *J. Mol. Catal. A* 120 (1997) 257-265.
- [32] J.Z. Zhang, M.A. Long, R.F. Howe, *Catal. Today* 44 (1998) 293-300.
- [33] H. Wang, L. Su, J. Zhuang, D. Tan, Y. Xu, X. Bao, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12974-12972.

-
- [34] R.W. Borry III, Y.H. Kim, A. Huffsmith, J.A. Reimer, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5787-5796.
- [35] L. Su, Y. Xu, X. Bao, *J. Nat. Gas Chem.* 11 (2002) 18-27.
- [36] J.P. Tessonier, B. Louis, S. Rigolet, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A* 336 (2008) 79-88.
- [37] H. Liu, W. Shen, X. Bao, Y. Xu, *Appl. Catal. A* 295 (2005) 79-88.
- [38] H. Zheng, D. Ma, X. Bao, J.A. Hu, J.H. Kwak, Y. Wang, C.H.F. Peden, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3722-3723.
- [39] H. Liu, X. Bao, Y. Xu, *J. Catal.* 239 (2006) 441-450.
- [40] Y. Song, C. Sun, W. Shen, L. Lin, *Appl. Catal. A* 317 (2007) 266-274.
- [41] S. Kikuchi, R. Kojima, H. Ma, J. Bai, M. Ichikawa, *J. Catal.* 242 (2006) 349-356.
- [42] H. Liu, L. Su, H. Wang, W. Shen, X. Bao, Y. Xu, *Appl. Catal. A* 236 (2002) 263-280.
- [43] B.S. Liu, L. Jiang, H. Sun, C.T. Au, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5092-5100.
- [44] D. Ma, D.Z. Wang, L.L. Su, Y.Y. Shu, Y.D. Xu, X.H. Bao, *J. Catal.* 208 (2002) 260-269.

**DESHIDROAROMATIZACIÓN DE METANO
EN CONDICIONES NO OXIDATIVAS SOBRE
EL CATALIZADOR BIFUNCIONAL Mo/ITQ-2**

Reproducción del estudio publicado en:

Catalysis today 107-108 (2005) 676-684.

Dehydroaromatization of methane under non-oxidative conditions over bifunctional Mo/ITQ-2 catalysts

Agustín Martínez*, Ernest Peris and Germán Sastre
Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC
Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia. Spain

*Corresponding author. Phone: (+34)-963 877 808; Fax: (+34)-963 877 809; E-mail: amart@itq.upv.es

Summary

Bifunctional Mo/ITQ-2 catalysts have been used for the methane dehydroaromatization (MDA) reaction. The Si/Al ratio, and thus the Brønsted acidity, of the zeolite affected the conversion, the formation rate of aromatics, and the selectivity to the different products (CO, C₂, benzene, toluene, and naphthalene). Maximum activity and aromatics productivity were obtained for the zeolite with the lowest Si/Al ratio (Si/Al=15) presenting the highest Brønsted acidity, while maximum benzene selectivity (~70%) occurred for the zeolite with Si/Al=25. The selectivity to naphthalene increased with decreasing the Si/Al ratio, that is, with increasing the density of surface Brønsted acid sites. At comparable Si/Al ratio, Mo/MCM-22 was more active and selective to benzene than Mo/ITQ-2. Reduction of surface acidity in ITQ-2 by treatment with oxalic acid significantly reduced the formation of naphthalene, resulting in an enhanced benzene selectivity (~75%). The acid-treated ITQ-2 was even more selective to benzene than the Mo/MCM-22 catalyst (~65%). Molecular dynamics simulations were performed at the MDA reaction temperature (973 K) to study the diffusion of naphthalene in the two independent pore systems of MCM-22. The theoretical results allowed to explain the differences in selectivity between the two zeolite structures and the effect of surface dealumination in ITQ-2.

Key words: methane dehydroaromatization; bifunctional catalyst; molybdenum; delaminated zeolite; ITQ-2; molecular dynamics simulation.

1. Introduction.

The direct conversion of methane to fuels and high-value chemicals still remains as one of the most important challenges in the field of heterogeneous catalysis [1]. Recently, Wang et al. [2] reported the direct conversion of methane under non-oxidative conditions into aromatics and hydrogen over a Mo/HZSM-5 catalyst. Since then, numerous studies have been devoted to the methane dehydroaromatization (MDA) process, with special emphasis into the optimization of the catalyst system and reaction conditions, the nature of active sites and reaction mechanisms, the interactions between the transition metal(s) and the zeolite support, and the role of carbonaceous deposits in the reaction [3].

A relevant aspect of the MDA reaction is the templating role of the zeolite micropores in determining the product selectivity, as recently reviewed by Shu and Ichikawa [4]. Indeed, although under typical MDA reaction conditions (973 K, 1 atm) naphthalene is the thermodynamically favored product, the Mo/HZSM-5 catalyst promoted the selective formation of benzene owing to the shape selectivity imposed by the 10 member-ring (10 MR) channels which prevent the formation of the bulkier naphthalene molecule [5]. Recently, Mo/HMCM-22 catalysts have been found to produce higher yields of benzene and to exhibit better coke tolerance in comparison with Mo/HZSM-5 at comparable reaction conditions [6,7]. These properties were related to the particular topology of the MCM-22 zeolite. On one hand, the lower size of the pore entrances in MCM-22 (0.40x0.59 nm in the sinusoidal interlayer 10 MR system, and 0.40x0.54 nm in the channel containing the 12 MR supercages) with respect to ZSM-5 (0.53x0.56 nm in the straight channel running parallel to [010] and 0.51x0.55 nm in the sinusoidal channel running parallel to [100]) may favor the formation of benzene in detriment of the bulkier naphthalene product. On the other hand, the better coke tolerance was ascribed to the presence of the large 12 MR cavities in MCM-22 acting as a trap for coke molecules.

Recently, a new material, called ITQ-2, has been prepared in our laboratories by delamination of the layered precursor of MCM-22 [8]. The delaminated zeolite is mostly formed by single layers organized in a "house of card"-type structure having a very high external surface area. ITQ-2 consists of thin sheets 2.5 nm in height presenting an hexagonal array of "cups" (0.7x0.7 nm) that penetrate into the sheet from both sides connected by a double 6 MR window. These "cups" are the hemicavities related to the 12 MR supercages present in MCM-22 and which act as a coke trap during the MDA reaction. The sheets contain the 10 MR sinusoidal channel system of

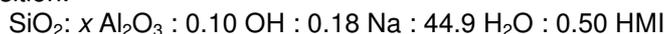
0.40x0.59 nm size that is also present in MCM-22 and which is apparently responsible for the high selectivity of benzene displayed by Mo/HMCM-22 catalysts.

In view of this, in this work we have studied the possibilities of using the delaminated ITQ-2 zeolite as the acidic component of Mo-based MDA catalysts. The influence of the zeolite Si/Al ratio and of the surface dealumination on the activity and selectivity will be addressed. The catalytic properties of Mo/ITQ-2 will be compared with those of Mo/MCM-22 with the same Si/Al ratio. A thorough Molecular Dynamics simulation study of the diffusion of naphthalene at the MDA reaction temperature (973 K) in the two independent pore systems of MCM-22 has also been carried out. The results obtained allow to account for the differences in selectivity found between the ITQ-2 and MCM-22 zeolites, as well as for the effects of the selective dealumination of the ITQ-2 external surface on product selectivity.

2. Experimental.

2.1. Preparation of catalysts.

The layered precursor of MCM-22, denoted as MCM-22(P), was synthesized using hexamethylenimine (HMI), silica (Aerosil 200, Degussa), sodium aluminate (56% Al₂O₃, 37% Na₂O, Carlo Erba), sodium hydroxide (98%, Prolabo), and deionized water, following the procedure reported in [8]. Thus, a gel of the following molar composition:



was prepared and crystallized in Teflon-lined stainless steel autoclaves at 423 K for 9 days. The concentration of Al in the synthesis gel was varied to obtain samples with Si/Al ratios of 15, 25, and 50. After crystallization, the solids were washed with deionized water and dried at 373 K to produce the layered precursor MCM-22(P). Then, the MCM-22(P) was swelled by mixing the solid with an aqueous solution of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTABr) and an aqueous solution of tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH, 40 wt%), and the resulting solution was refluxed for 16 h at 353 K. The layers were forced apart by placing the slurry in an ultrasound bath (50 W, 40 kHz) for 1 h. Separation of the solids was done by acidification with concentrated hydrochloric acid (HCl, 37%) until the pH was below 2, followed by centrifugation. Calcination of the materials at 813 K yielded the ITQ-2 samples with different Si/Al ratios. These samples were denoted as I2-y, where y is the Si/Al ratio in the synthesis gel. A MCM-22 sample with Si/Al ratio of 15 was also

prepared by calcination of the layered MCM-22(P) precursor (Si/Al=15) at 853 K for 3 h. This sample was denoted as M22-15.

The calcined ITQ-2 sample with Si/Al ratio of 15 was submitted to a surface dealumination process with a 1.5 M aqueous solution of oxalic acid (99%, Fluka) at reflux and 343 K during 1.5 h using a liquid/solid ratio of 12 cm³/g. After cooling at room temperature, the solid was filtered, extensively washed with deionized water, dried at 373 K, and finally calcined in a muffle at 773 K for 6 h. The acid treated sample was denoted as I2-15-ox.

Molybdenum-containing catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of the zeolite supports with an aqueous solution of ammonium heptamolybdate (Merck) to obtain a concentration of Mo in the final catalysts of 3 wt%. After impregnation the materials were dried at 373 K and then calcined in a muffle oven at 773 K for 6 h.

2.2. Characterization of the materials.

Powder X-ray diffraction was performed in a Philips X'pert diffractometer using monochromatized CuK α radiation to verify the quality of the synthesized zeolites. Textural properties of the zeolites and Mo-containing catalysts were obtained from the nitrogen adsorption isotherms measured at 77 K in a Micromeritics ASAP 2000 equipment. Surface areas were calculated by the BET method; micropore area and micropore volume were derived from the corresponding *t*-plots. External surface areas were then obtained by difference between the BET values and the micropore areas. Prior to the adsorption measurements the samples were degassed at 673 K and vacuum overnight.

X-ray photoelectron spectra (XPS) were acquired in a VG-Escalab-210 spectrometer using the MgK α radiation (1253.6 eV) operated at 20 mA, 10 kV, and a pass energy of the analyzer of 50 eV. The binding energy (BE) data were referenced to C 1s (284.5 eV). ²⁷Al solid state nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded at room temperature in a Bruker AV400 spectrometer working at 104.2 MHz, using a 4 mm Bruker BL4 probe. Samples were packed into zirconia rotors and spun at the magic angle spinning (MAS) at rates of ca. 12 kHz. The ²⁷Al spectra were acquired with pulses of 0.5 μ s corresponding to a flip angle of $\pi/20$ and were referred to a 0.1 M aqueous solution of Al(NO₃)₃.

The acidity of the samples was measured by infrared spectroscopy with adsorption-desorption of pyridine in a Nicolet 710 FTIR apparatus as detailed in [9]. The density of Brønsted and Lewis

acid sites was determined from the intensities of the bands at about 1545 and 1450 cm^{-1} , respectively, using the molar extinction coefficients reported by Emeis [10]. The values obtained were referred to the acidity of the ITQ-2 sample with Si/Al ratio of 15, considering the number of Brønsted acid sites obtained at a desorption temperature of 523 K as 100.

Periodic Atomistic Molecular Dynamics (MD) calculations were performed to simulate the diffusion of naphthalene in the purely siliceous MCM-22 structure [11], called ITQ-1, at the temperature used in the methane dehydroaromatization experiments (973K). The zeolitic system comprises a 2x2x2 macrocell of SiO_2 composition with a total of 1728 atoms to which periodic boundary conditions are applied. Runs of 400 ps, with a timestep of 1 fs, were carried out within NVE microcanonical ensemble. The loading simulated was 11 molecules of naphthalene in the ITQ-1 macrocell, with 9 molecules located in the supercages and 2 molecules located in the sinusoidal system. In all the simulations, every atom was allowed to move explicitly.

The MD simulations were carried out using the general purpose DL_POLY_2.11 code [12]. The expression used to calculate the diffusion coefficient, D , from the mean square displacements, was the following [13] :

$$\langle X^2(t) \rangle = 6 \cdot D \cdot t + B, \quad (1)$$

where 't' is the simulation time, and B is the thermal factor arising from atomic vibrations.

The trajectories followed by the hydrocarbons in their diffusion path through the MCM-22 structure are visualized by means of 'xy' and 'xz' projections, which highlight the motion in the 10 MR sinusoidal channels and 12 MR supercage systems. In order to facilitate the visualization, the channel structure is superimposed over the trajectories of the center of mass of each naphthalene molecule, and trajectories to each molecules are shown in a different gray fashion.

Four types of interatomic potentials are used to model this system:

$$V_{\text{total}} = V_{\text{zeolite}} + V_{\text{hydrocarbon}} + V_{\text{hc-hc}} + V_{\text{zeolite-hc}} \quad (2)$$

The potential for the framework, V_{zeolite} , was originally derived by Catlow et al. [14], whereas the potential for the sorbates, $V_{\text{hydrocarbon}}$, was taken from Oie et al. [15] and comprises two

(bond), three (angle), and four-body (dihedral) interactions together with Coulomb terms. Two different atom types are considered in naphthalene, C and H, and the atomic charges for tertiary and quaternary carbons were -0.1190 and -0.0704 respectively, whereas the charge on hydrogen was 0.1014. More details of the potential parameters [16] and the techniques employed can be found in previous studies [17].

2.3. Catalytic experiments.

The methane dehydroaromatization (MDA) experiments were carried out in a continuous down-flow fixed bed reactor at 973 K and atmospheric pressure. Typically, 0.4 g of catalyst previously crushed and sieved to a particle size of 0.25-0.42 mm were diluted with 2.0 g of silicon carbide (SiC) and loaded to the reactor. The catalysts were pre-treated *in situ* by passing a flow of He (15 cm³/min) through the bed from room temperature up to 973 K, and kept at this temperature for 30 min. Then, the He flow was stopped and a mixture of CH₄ and N₂ (used as internal standard) in a volumetric ratio of CH₄:N₂= 9:1 was fed to the reactor at a flow rate of 10 cm³/min, corresponding to a space velocity of 1500 cm³/(g_{cat} h).

The reaction products (including CO, C₂, and C₆-C₁₀ aromatics) were separated and analyzed *on line* at different times on stream in a gas chromatograph (HP-GC6890) equipped with two columns (HayeSep Q and Molecular Sieve 5A) and two detectors (TCD and FID). Methane conversion and productivities were calculated on the basis of N₂ used as an internal standard. Yields and selectivities to the different products are given on a carbon basis.

In order to calculate the amount of carbonaceous deposits from the *on line* GC analyses, the mass flow rates of each carbon-containing species (unconverted methane, CO, C₂, C₆-C₁₀ aromatics) at the reactor outlet were obtained from the corresponding GC peak areas and sensitivity factors in reference to that of N₂ (which remains unvaried during the reaction) and using methane as the link compound between TCD and FID analyses. Then, the carbon missing in the mass carbon balance is the carbon associated to carbonaceous deposits, which includes coke and heavy hydrocarbons that remained entrapped in the catalyst pores.

3. Results and discussion.

3.1. Physico-chemical properties of the zeolites and Mo/zeolite catalysts.

The X-ray diffraction (XRD) patterns of calcined ITQ-2 and MCM-22 samples are shown in Fig. 1.

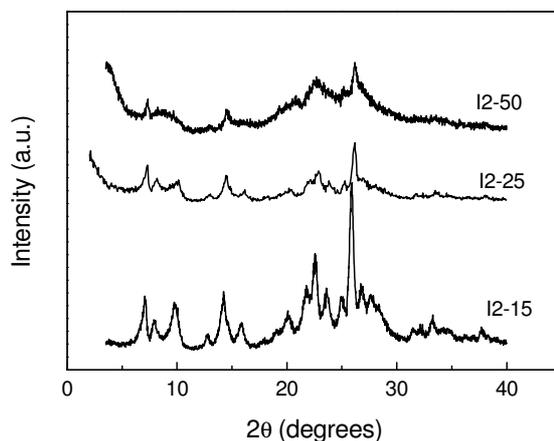


Figure 1. X-ray diffraction patterns of calcined ITQ-2 samples with different Si/Al ratios.

As observed, the ITQ-2 sample with the highest Si/Al ratio (Si/Al=50) does not show the 00 l peaks with the 2.5 nm periodicity typical of the MCM-22 structure (not shown), indicating a reduction of long-range order along the c axis, in agreement with the ITQ-2 structure in where the material is mostly formed by single layers. The intensity of the diffraction peaks increased with decreasing the Si/Al ratio, indicating that a lower degree of delamination was achieved at higher Al contents.

The chemical composition and textural properties of the calcined ITQ-2 and MCM-22 samples are given in Table 1.

Table 1. Chemical composition and textural properties of ITQ-2 and MCM-22 zeolites.

Sample	Si/Al ratio	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	PV _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
I2-15	14	520	217	0.33	0.13
I2-25	24	562	430	0.47	0.08
I2-50	46	895	835	0.99	0.04
M22-15	15	451	141	0.31	0.16

As observed, the Si/Al ratios in the calcined materials practically matched the Si/Al ratios in the synthesis gels, indicating a complete incorporation of Al in the solids. The BET surface area and micropore volume of MCM-22 were 451 m²/g and 0.16 cm³/g, which are in close agreement with those previously reported [7,18]. It is seen that all ITQ-2 samples showed a higher BET surface area than MCM-22, which is mostly due to the contribution of the larger external surface area in the former. Moreover, as observed in Table 1 the external surface area increased significantly with decreasing the Al concentration, that is, with increasing the Si/Al ratio. This is in agreement with the XRD data presented above that showed a higher degree of delamination for the more siliceous ITQ-2 samples. However, it is clearly seen that the ITQ-2 sample with the lowest Si/Al ratio (I2-15) still presented a higher external surface area than that of MCM-22. A decrease of the surface area and pore volume was noticed in all samples after the incorporation of molybdenum, as shown in Table 2.

Table 2. Textural properties of Mo-containing catalysts as determined by N₂ adsorption.

Sample	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	PV _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)
Mo/I2-15	434	195	0.72	0.12
Mo/I2-25	486	244	0.65	0.06
Mo/I2-50	743	689	0.94	0.02
Mo/I2-15-ox	513	278	0.70	0.11
Mo/M22-15	400	129	0.65	0.13

The relative acidity of the zeolites as determined by infrared spectroscopy with adsorption-desorption of pyridine is given in Table 3. As expected, the concentration of Brønsted acid sites for ITQ-2 samples decreased with increasing the Si/Al ratio. Treatment of the I2-15 sample with oxalic acid produced a significant reduction of the Brønsted acidity, which is attributed to the elimination of tetrahedral Al sites from the external surface, as this molecule cannot penetrate into

the 10 MR pore system of the zeolite. In fact, the surface Si/Al ratio determined by XPS was seen to increase from 14 for the untreated I2-15 sample to 28 for the I2-15-ox sample. It is also seen in Table 3 that the number of Brønsted acid sites was higher for MCM-22 as compared with ITQ-2 with similar Si/Al ratio, which is attributed to a certain dealumination of the material during the delamination process.

Table 3. Relative acidity ($\mu\text{mol pyr/g}$) of ITQ-2 and MCM-22 zeolites as determined by infrared spectroscopy with adsorption-desorption of pyridine.

Sample	Brønsted			Lewis		
	523 K	623 K	673 K	523 K	623 K	673 K
I2-15	100	69	23	63	54	50
I2-25	69	50	n.d.	31	32	n.d.
I2-50	25	13	n.d.	40	32	n.d.
I2-15-ox	58	37	13	25	25	21
M22-15	133	85	63	46	40	38

The effect of surface dealumination by acid treatment and Mo impregnation on the nature of the Al species present in ITQ-2 (Si/Al=15) was studied by ^{27}Al MAS NMR. The spectra of the untreated and acid-treated ITQ-2 samples before and after Mo impregnation are presented in Fig. 2. The spectrum of the untreated I2-15 sample showed the peak at about 55 ppm which is associated to four-coordinated framework Al species, and the peak at about 0 ppm of six-coordinated Al species in extraframework positions. After impregnation of 3 wt% Mo, the peak intensity of the framework Al decreased while its line width at half height broadened. At the same time, the peak of extraframework Al at ca. 0 ppm also broadened and two new peaks appeared at about 14 and -13 ppm. The peak at ca. -13 ppm has been attributed to octahedral Al in $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ species [19,20]. Moreover, the increase in the line width of the tetrahedral Al peak can be explained by a strong electrical field gradient at the nucleus caused by the presence of Mo [21], and suggests that Mo species are closely associated with framework Al. On the other hand, the signal at ca. 14 ppm has been attributed to octahedral Al in $\text{MoO}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ which is formed by hydrolysis of $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ species [21]. Similar features have been observed in the ^{27}Al NMR spectrum of Mo/HZSM-5 [21].

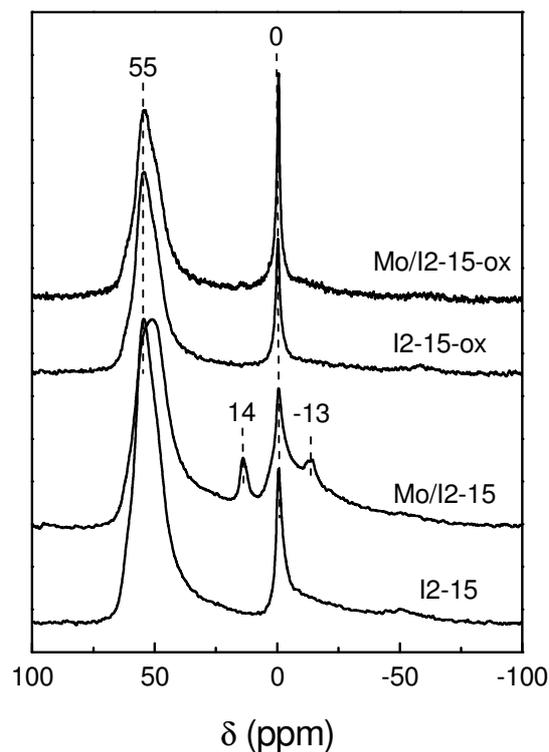


Figure 2. ^{27}Al MAS NMR spectra of untreated and acid-treated ITQ-2 (Si/Al=15) samples before and after Mo impregnation.

As seen in Fig. 2, the intensity of the peaks at ca. 55 and 0 ppm of tetrahedral and octahedral Al species decreased after the treatment with oxalic acid, indicating that part of the Al present on the external surface of ITQ-2 was removed, in concurrence with the XPS data. Interestingly, the acid-treated sample did not show the Al signals at ca. -13 and 14 ppm associated with the formation of $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ species, suggesting that the concentration of framework Al on the surface of ITQ-2 after the dealumination treatment should be very small.

3.2. Catalytic results.

3.2.1. Evolution of conversion and product yields/selectivities with TOS over Mo/ITQ-2.

The non-oxidative conversion of methane at 973 K over Mo/ITQ-2 catalysts lead to the formation of the same type of products already observed in Mo/ZSM-5 and Mo/MCM-22. The main reaction products under the conditions used were coke, CO, and hydrocarbons (mainly ethane/ethylene, benzene, naphthalene, and toluene). The evolution of methane conversion and yields to the main reaction products with time on stream (TOS) for the Mo/I2-25 catalyst is displayed in Fig. 3a. At very short TOS, the total methane conversion amounted to about 12%, which is close to the values reported for Mo/HZSM-5 and Mo/HMCM-22 catalysts under similar reaction conditions [4,7]. At this stage of the reaction, a very large amount of coke was produced, with a yield of about 10%. Both the methane conversion and coke yield rapidly decreased with TOS while the yield to hydrocarbons increased, reached a maximum at about 100 min TOS and then decreased slowly at larger TOS. It is seen that above 100 min TOS the yield to hydrocarbons (mainly aromatics) surpassed that of coke. Initially, a relatively high amount of CO was produced, which then decreased and remained almost constant for TOS above ca. 100 min. The formation of high amounts of CO (and CO₂) during the initial reaction stages (induction period) is explained by the removal of oxygen from the MoO_x precursors by reaction with the methane feed at the MDA reaction temperatures [22-27]. This leads to the gradual reduction of Mo oxide species into Mo₂C and/or MoO_xC_y species, which are presumably the active phases for the activation of methane. The change of selectivity to the main reaction products (excluding carbonaceous deposits) with TOS for the Mo/I2-25 catalyst is presented in Fig. 3b. At short TOS (20 min) CO was the main reaction product with a selectivity of ca. 45%, followed by benzene (ca. 42% selectivity). At this stage the selectivity to naphthalene, toluene, and C₂ hydrocarbons (mainly ethylene) were rather low. The CO selectivity drastically dropped with TOS reaching a value of less than 4% at TOS above ca. 100 min. At the same time, the selectivity to benzene and naphthalene sharply increased up to a TOS of ca. 100 min, and then slightly decreased at larger TOS. Maximum selectivities to benzene and naphthalene of ca. 70% and 20%, respectively, were obtained over the Mo/I2-25 catalyst. The selectivity to toluene, which was formed in very low amounts, increased very slowly with TOS, while that of C₂ attained a value of ca. 10% after about 6 h on stream.

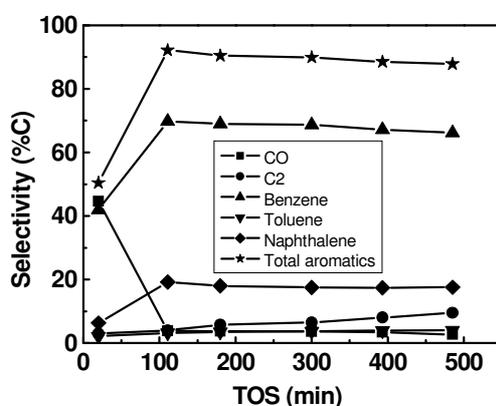
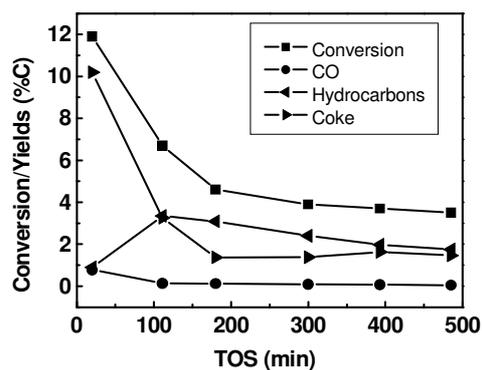


Figure 3. Catalytic results for the MDA reaction over the Mo/I2-25 catalyst: a) evolution of total methane conversion and product yields with TOS, b) change of selectivity with TOS.

3.2.2. Influence of the Si/Al ratio in Mo/ITQ-2 catalysts and comparison with Mo/MCM-22.

All the Mo/ITQ-2 and Mo/MCM-22 samples studied showed the same catalytic behavior during the MDA reaction discussed above for the Mo/I2-25 sample. For simplicity and clarity, the discussion on the influence of the Si/Al ratio in Mo/ITQ-2 and the comparison with Mo/MCM-22 will be established on the basis of product yields/selectivities excluding the carbonaceous deposits. First, the

influence of Si/Al ratio in ITQ-2 on the rate of aromatics formation is presented in Fig. 4.

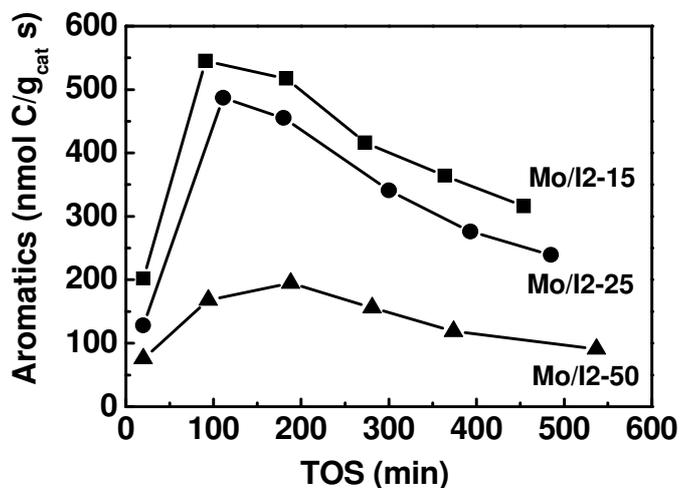


Figure 4. Rate of aromatics formation for Mo/ITQ-2 catalysts as a function of TOS.

As observed, the rate increases initially for all catalysts, reaches a maximum at about 90-180 min on stream depending on the Si/Al ratio, and then decreases at larger TOS. The initial increase corresponds to the induction period commented before. As observed in Fig. 4, the rate aromatics formation increases when decreasing the Si/Al ratio of the ITQ-2 zeolite, that is, when increasing the density of Brønsted acid sites. A close relationship between the Brønsted acidity and rate of aromatics formation was also observed in the case of Mo/HZSM-5 catalysts [28].

The selectivities to the different reaction products at the maximum aromatics formation are given in Table 4.

Table 4. Comparison of product selectivities (excluding coke) at the maximum of aromatics formation for Mo/ITQ-2 and Mo/MCM-22 catalysts. Reaction conditions: 973 K, space velocity=1500 cm³/(g_{cat} h), CH₄/N₂ vol. ratio=9/1.

Catalyst	TOS (min)	CH ₄ conv. (%)	Selectivity (%C)				
			CO	C ₂	Benz.	Tol.	Napht.
Mo/I2-15	91	3.8	3.1	3.5	62.2	3.1	28.1
Mo/I2-25	111	3.5	3.8	4.0	69.8	3.2	19.2
Mo/I2-50	188	1.5	8.6	7.7	66.2	3.4	14.1
Mo/M22-15	92	4.8	3.8	3.4	64.8	3.2	24.8

The selectivity to CO and C₂ raised with increasing the Si/Al ratio of the ITQ-2 zeolite. These results indicate a decrease in the aromatization rate of the intermediate C₂ species when decreasing the amount of Brønsted acid sites in ITQ-2, and clearly suggests a direct participation of the acid sites in the final aromatization step. On the other hand, the selectivity to naphthalene decreases when increasing the Si/Al ratio. In all cases, the selectivity to benzene was fairly larger than that of naphthalene, despite the later being thermodynamically more stable, indicating that benzene is kinetically favored. We may speculate at this point that the formation of naphthalene should take place preferentially on the acid sites located on the external surface of ITQ-2. If this is so, then the formation of naphthalene should be favored on the ITQ-2 sample presenting the largest amount of Brønsted acid sites accessible through the external surface area, as it is experimentally observed. We will come back to this point later when discussing the results of the molecular dynamics simulation study. As a result of the opposite trends observed for CO and C₂ on one hand and naphthalene on the other when varying the Si/Al ratio, a maximum selectivity to benzene of about 70% was found for the catalyst prepared from the ITQ-2 sample with intermediate Si/Al ratio (Mo/I2-25).

The results obtained for the Mo/M22-15 catalyst are also included in Table 4. At the maximum of activity, Mo/M22-15 shows a higher methane conversion than the Mo/ITQ-2 sample with similar Si/Al ratio (Mo/I2-15), in agreement with the higher Brønsted acidity of the MCM-22 zeolite (Table 3). Moreover, at maximum activity MCM-22 shows a slightly higher selectivity to benzene and lower to naphthalene than ITQ-2. These differences were even higher at larger TOS since the increment in selectivity to naphthalene is larger for Mo/ITQ-2 than for Mo/MCM-22 (Fig. 5). These results might be well explained by considering the structural differences between these two zeolites and by assuming that benzene is preferentially formed inside the circular 10 MR channels present in both structures, while the formation of naphthalene occurs predominantly on the external zeolite surface, as will be shown later by the theoretical study.

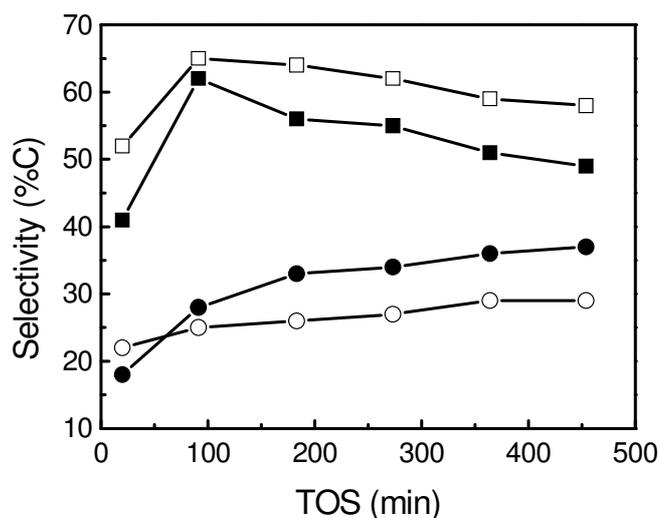


Figure 5. Selectivity to benzene (squares) and naphthalene (circles) as a function of TOS for the Mo/I2-15 (solid symbols) and Mo/M22-15 (open symbols) catalysts.

3.2.3. Influence of the selective surface dealumination of ITQ-2.

In order to improve the selectivity to benzene and to reduce the formation of naphthalene in the case of Mo/ITQ-2, we have carried out the selective dealumination of the external surface of ITQ-2 (Si/Al=15) by treating the zeolite with an aqueous solution of oxalic acid. This treatment slightly decreases the maximum rate of aromatics formation from 545 nmol C/(g_{cat} s) for the untreated sample to 422 nmol C/(g_{cat} s) for the acid-treated Mo/I2-15-ox catalyst. Such a decrease is well explained by the decrease in the Brønsted acidity of the zeolite observed after the acid treatment (Table 3). However, the acid treatment produces a significant improvement in the selectivity to benzene in detriment of naphthalene (Fig. 6).

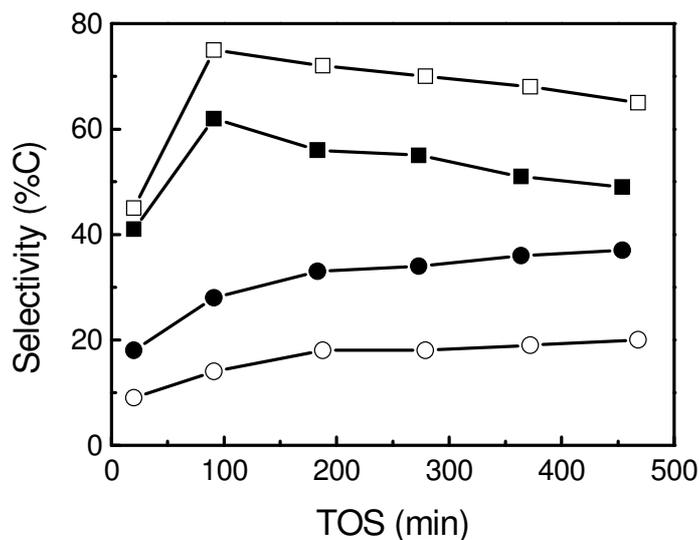


Figure 6. Selectivity to benzene (squares) and naphthalene (circles) as a function of TOS for the Mo/12-15 (solid symbols) and the acid-treated Mo/12-15-ox (open symbols) catalysts.

Thus, at the maximum of activity (TOS=90-100 min) the benzene selectivity increases from ca. 62% up to ca. 75% while that of naphthalene is drastically reduced from ca. 28% to ca. 14%. It is worth noting that the maximum benzene selectivity achieved over the acid-treated Mo/ITQ-2 catalyst is significantly higher than that obtained over Mo/MCM-22 (ca. 65%) under the same reaction conditions. These results can be explained by the selective removal of Al from the zeolite surface after the acid treatment, as deduced from the XPS data, which results in a decreased concentration of Brønsted acid sites on the external surface of the ITQ-2 layers where, presumably, the thermodynamically favored naphthalene molecules are preferentially formed in the absence of shape selectivity effects.

In order to better explain the differences in selectivity between ITQ-2 and MCM-22 and the effect of surface dealumination, we have carried out a molecular dynamics simulation study of the diffusion of naphthalene in the two independent pore systems of MCM-22. It has to be noted that the sinusoidal 10 MR pore system is common to both catalysts while the pore system containing the supercages delimited by 12 MR but accessed only through 10 MR windows is characteristic

for MCM-22 but not for ITQ-2 with a high degree of delamination. Even considering that a complete delamination is not achieved for ITQ-2 samples with low Si/Al ratios, the number of supercages will be always higher for MCM-22.

3.4. Molecular dynamics simulation study of naphthalene in MCM-22.

First, the trajectories of naphthalene in the 10 MR sinusoidal channels of MCM-22 was studied. Molecules labeled '10' and '11' (Fig. 7a) diffused through the 10 MR sinusoidal system and it is seen that in spite of the small size of the channel section, the naphthalene molecules diffused through this channel system.

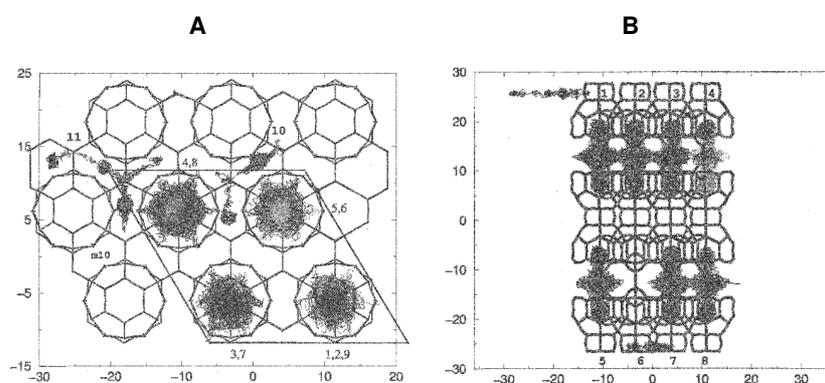


Figure 7A. Trajectories of the 11 naphthalene molecules in MCM-22 at 973 K. The axes shown are 'y' and 'x' for the vertical and horizontal respectively. Molecules labelled 1-9 are diffusing through the supercavities and it is seen that no intercage migration is shown. Molecules 10 and 11 are diffusing through the 10 MR channel system. **B.** Trajectories of the naphthalene molecules in MCM-22 at 973 K. The vertical and horizontal axes are 'z' and 'x' respectively. Supercavities are labelled 1-8, and the molecular occupations in cavities are as follows: Molecules 1,2 are in cavity 1; 5,6 in cavity 2; 3 in cavity 3; 4 in cavity 4; 9 in cavity 5; 7 in cavity 7; and 8 in cavity 8. Molecules 10, 11 diffuse through the 10 MR channels (better viewed in Figure 7a).

This result was surprising, since in a previous study using the same methodology [29] it was shown that benzene does not diffuse through the 10 MR sinusoidal system of MCM-22 at 650 K. Instead, the benzene molecules were found to remain at locations near the

minimum energy position in this system. In this case, the larger temperature of the simulations used here (973 K) explain the results found. Small activation energies for diffusion may be overcome by temperature activation and in the present case, the 323 K larger reaction temperature of this study seems to be the key factor to explain why a large molecule such as naphthalene diffuses through the narrow and sinusoidal medium pore channel in MCM-22. It is also clear from our results that the tortuosity of the 10 MR channels will be responsible for a larger diffusivity of benzene with respect to naphthalene at a given temperature. Also, in spite of the diffusivity observed in Fig. 7a, it can be seen that for long times, the molecules '10' and '11' are staying in locations near the minimum energy positions. Those minima in the 10 MR system were located in the middle of the hexagonal features as in the marked as 'm10' (Fig. 7a), whereas the path in between are locations where the potential energy raises and this makes that naphthalene molecules to spent considerably less time. From the molecular dynamics runs, the mean square displacements were obtained and the corresponding diffusion coefficient for the diffusion of naphthalene in the sinusoidal 10 MR channels of MCM-22 (and ITQ-2) at 973 K was calculated as 2.2×10^{-6} cm²/s.

The trajectories of naphthalene in the pore system containing the supercages can be observed from Figs. 7a and 7b. The 'yx' projection in Fig. 7a is very appropriate to see intercage motions which would be perpendicular to the supercage axis and no intercage diffusion was seen in spite of the high temperature. A previous study with benzene [29] showed no intercage motions at 650 K, and a few intercage events at 850 K. It was shown that the main difficulty for the intercage migrations was not the size of the connecting 10 MR windows between cavities but rather the fact that the intracage and intercage diffusivities occur perpendicularly and a quick change of 90° in the diffusion velocity vector at the 10 MR height is not a probable option. The same can be said in the case of naphthalene, for which the orientational change should be more difficult than for benzene due to the larger size of the former, resulting in negligible intercage diffusion. Figure 7b allows to appreciate the intracage motions of the naphthalene molecules. In cavities with one molecule, jumps were observed between the two minima present in the supercages, which are located at opposite sides, with no apparent activation energy. In cases where cavities were occupied by two molecules (see for example cavity 1 in Fig. 7b) it was seen that both molecules occupied the whole cavity, which means that they jump and both molecules can be, during certain time, in the same part of the supercage. A high loading of molecules may be possible although in a MCM-22 crystal,

once the supercages in the surface are filled, the diffusion through the crystal will be limited by the intercage motions and this will pose a high impediment for diffusion of naphthalene through the supercages. A much larger diffusion may be expected in ITQ-2, where the supercages can be accessed from the surface without the need to diffuse through the connecting 10 MR windows between supercages.

The above MD results clearly revealed that naphthalene is preferentially formed on the external surface of the zeolites studied, and thus, a higher selectivity to this product can be expected for the delaminated Mo/ITQ-2 catalysts as compared with Mo/MCM-22, as it is experimentally observed. Moreover, they allowed to explain the drastic drop in naphthalene selectivity observed after the selective dealumination of the external surface of ITQ-2.

4. Conclusions.

Bifunctional Mo/ITQ-2 catalysts (3 wt% Mo) have been used for the methane dehydroaromatization (MDA) reaction under non-oxidative conditions at 973 K and atmospheric pressure. The activity and selectivity of Mo/ITQ-2 catalysts were affected by the Si/Al ratio of the zeolite, that is, by the density of Brønsted acid sites. The rate of aromatics formation and the selectivity to naphthalene increased with decreasing the Si/Al ratio, while a maximum selectivity to benzene (ca. 70%) was found for the zeolite with intermediate Si/Al ratio (25). When compared with a MCM-22 zeolite with the same chemical composition (Si/Al=15) the catalyst based on ITQ-2 produced more naphthalene and less benzene. The selectivity to benzene was significantly improved by submitting the ITQ-2 zeolite to a surface dealumination treatment with oxalic acid, which drastically reduced the formation of naphthalene on the external surface of the zeolite. At the maximum of activity, the benzene selectivity for the acid-treated zeolite reached a value of ca. 75%, which was significantly higher than the maximum selectivity attained over Mo/MCM-22 (ca. 65%). The higher selectivity to naphthalene of the untreated ITQ-2 catalyst as compared to MCM-22 and the decreased formation of naphthalene after the selective surface dealumination treatment suggest that this product is predominantly formed on the highly accessible acid sites at the external surface of ITQ-2, as further supported by molecular dynamics simulation.

Acknowledgments

Financial support by the Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) of Spain through the projects MAT2001-2726 and MAT2003-07769-C02-01 is gratefully acknowledged. E.P. thanks the Ministerio de Ciencia y Tecnología for a Ph.D. scholarship. We also thank CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas) for the use of their computational facilities.

5. References.

- [1] J.H. Lunsford, *Catal. Today* 63 (2000) 165.
- [2] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catal. Lett.* 21 (1993) 35.
- [3] Y. Xu, L. Lin, *Appl. Catal. A* 188 (1999) 53.
- [4] Y. Shu, M. Ichikawa, *Catal. Today* 71 (2001) 55.
- [5] C. Zhang, S. Li, Y. Yuan, W. Zhang, T. Wu, L. Lin, *Catal. Lett.* 56 (1998) 207.
- [6] D. Ma, Y. Shu, M. Cheng, Y. Xu, X. Bao, *J. Catal.* 194 (2000) 105.
- [7] Y. Shu, D. Ma, L. Xu, Y. Xu, X. Bao, *Catal. Lett.* 70 (2000) 67.
- [8] A. Corma, V. Fornés, S.B. Pergher, Th.L.M. Maesen, J.G. Buglas, *Nature* 396 (1998) 353.
- [9] A. Corma, V. Fornés, A. Martínez, J. Sanz, *ACS Symp. Ser.* 375 (1988) 17.
- [10] C.A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347.
- [11] M.A. Cambor, C. Corell, A. Corma, M.J. Diaz-Cabañas, S. Nicopoulos, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2415.
- [12] W. Smith, T.R. Forester, *J. Molec. Graphics* 14 (1996) 136.
- [13] M.P. Allen, D. Tildesley, *Molecular Simulation of Liquids*; Oxford University Press, 1980.
- [14] C.R.A. Catlow, C.M. Freeman, B. Vessal, S.M. Tomlinson, M.J. Leslie, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 1947.
- [15] T. Oie, T.M. Maggiora, R.E. Christoffersen, D.J. Duchamp, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Biol. Symp.* 8 (1981) 1.
- [16] G. Sastre, N. Raj, C.R.A. Catlow, R. Roque-Malherbe, A. Corma, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 3198.
- [17] A. Corma, C.R.A. Catlow, G. Sastre, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7085.
- [18] A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente, J.M. Guil, R. Guil-Lopez, S. Nicolopoulos, J. González-Calbet, M. Vallet-Regi, *Zeolites* 16 (1996) 7.
- [19] W. Liu, Y. Xu, S. Wong, L. Wang, J. Qin, N. Yang, *J. Mol. Catal. A* 120 (1997) 257.
- [20] J.Z. Zhang, M.A. Long, R.F. Howe, *Catal. Today* 44 (1998) 293.
- [21] W. Zhang, D. Ma, X. Han, X. Liu, X. Bao, X. Guo, X. Wang, *J. Catal.* 188 (1999) 393.
- [22] J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, D. Wang, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997) 257.
- [23] H. Jiang, L. Wang, W. Cui, Y. Xu, *Catal. Lett.* 57 (1999) 95.
- [24] Y.-H. Kim, R.W. Borry III, E. Iglesia, *Microp. Mesop. Mater.* 35-36 (2000) 495.
- [25] W. Ding, S. Li, G.D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 506.
- [26] F. Solymosi, A. Erdohelyi, A. Szoke, *Catal. Lett.* 32 (1995) 43.
- [27] F. Solymosi, A. Szoke, J. Cserenyi, *Appl. Catal. A* 142 (1996) 361.
- [28] S. Liu, L. Wang, R. Onishi, M. Ichikawa, *J. Catal.* 181 (1999) 175.
- [29] G. Sastre, C.R.A. Catlow, A. Corma, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5187.

CONCLUSIONES

Desde su descubrimiento en 1993, el proceso de MDA forma parte del conjunto de estrategias no oxidativas para la activación de metano llamadas a convertirse en fuente alternativa al petróleo en la obtención de materias primas para la industria petroquímica.

En esta tesis doctoral se ha estudiado este proceso desde dos grandes puntos de vista centrados, principalmente, en el componente zeolítico de los catalizadores Mo/zeolita utilizados. De forma breve serían, por una parte, el papel y la influencia que ejerce la función ácida localizada en la superficie de los materiales zeolíticos y, por otra parte, la importancia de las características estructurales de los mismos cuando poseen cavidades o espacios internos de grandes dimensiones.

En primer lugar se observó que el control de la densidad de centros ácidos Brønsted de la zeolita ZSM-5 por métodos post-síntesis (bien como los métodos de desaluminización evaluados en el Capítulo 5 o bien por el intercambio con determinados cationes descrito en el Capítulo 6), es un aspecto crucial en la mejora y optimización de la estabilidad de estos catalizadores, toda vez que se pudo establecer que el papel de la acidez en la reacción de MDA es múltiple y complejo. Así, a pesar de que la actividad de los catalizadores preparados sobre cualquiera de las zeolitas tratadas se redujo siempre respecto al catalizador de referencia, algunos de los tratamientos se mostraron realmente eficaces en la mejora de la estabilidad de los mismos (por ejemplo, cuando se usó HFSA como agente desaluminizante o cuando se intercambió selectivamente la zeolita ZSM-5 con cationes Na^+). Se pudo concluir que la acidez de partida del material zeolítico influye de manera crítica tanto en el grado y extensión de la migración de las especies MoO_x (precursoras de los centros $\text{MoC}_x/\text{MoO}_x\text{C}_y$ activos para la activación de metano) como en la tendencia del catalizador a formar y acumular coque a partir de los intermedios de reacción. También fue posible determinar que no solo la densidad de centros ácidos es un parámetro importante, sino que la distribución de fortaleza ácida y la población de centros de aluminio de red aislados respecto a la existencia de agrupaciones o pares de aluminio, afectan al grado de migración de las propias especies MoO_x , a la tendencia a formar coque y a la naturaleza más o menos inactiva de dicho residuo.

En segundo lugar, gracias a los estudios llevados a cabo en los capítulos 7 y 8, fue posible demostrar que la estructura interior de las zeolitas, sobre todo de ZSM-5 y MCM-22 (referidas en la literatura como las zeolitas idóneas para el uso en el proceso de MDA), juega un papel determinante en la estabilidad de los catalizadores. En este sentido, partiendo de los datos e informaciones previas respecto a catalizadores preparados sobre MCM-22, se sintetizó una muestra de

zeolita ZSM-5 incorporando nanopartículas de carbón (agente director de estructura secundario) al gel de síntesis con la intención de generar espacios en la red cristalina en el rango del mesoporo. Este catalizador mostró un comportamiento y una estabilidad mejorada respecto a un catalizador de referencia preparado con zeolita ZSM-5 no modificada. Estos resultados constataron que el rol de las cavidades, intersecciones o grandes espacios en los materiales zeolíticos aumenta su estabilidad frente a los depósitos de coque ya que funcionan como lugares donde el coque puede acumularse durante más tiempo antes de bloquearlos, lo que favorece la resistencia de los catalizadores a la desactivación por envenenamiento. Además, en determinados casos como sucede con la zeolita Z5-BP, se permiten trayectos de difusión más cortos de los productos hasta la corriente gaseosa que posibilitan un menor grado de obstrucción durante períodos de reacción superiores.

Finalmente, se podría decir que el material zeolítico ideal para la reacción de MDA poseería unas características estructurales intermedias entre aquellas de la zeolita ZSM5-BP y MCM-22, es decir, un canal sinusoidal delimitado por anillos de 10 miembros con diámetro aprox. 5 Å y cavidades interiores de dimensiones iguales o superiores (al menos hasta alcanzar el rango del mesoporo) a las que presenta la zeolita MCM-22.

A pesar de las mejoras descritas en este trabajo de tesis doctoral y de lo conocido en la literatura, el proceso de MDA todavía no resulta viable para la industria petroquímica puesto que los catalizadores empleados siguen mostrando valores de conversión insuficientes y tasas de desactivación elevadas. Por todo ello, el futuro de la reacción pasa por la implementación y/o combinación de determinadas estrategias tecnológicamente posibles en la actualidad (por ejemplo: el uso de reactores de membrana o reactores de múltiple lecho que permitan la incorporación controlada de agentes oxidantes para mantener el estado de oxidación óptimo del Mo y del coque depositado; el reciclado del efluente de reacción para separar productos y redirigir el reactante a fin de reducir costes; la síntesis de catalizadores expresamente diseñados para favorecer los procesos deseados) junto a procedimientos cuya utilidad ya ha sido demostrada (por ejemplo: tratamientos de pre-reducción de los catalizadores o el uso de metales promotores), de tal manera que este esfuerzo concentrado permita aumentar la actividad y el rendimiento a los productos de interés minimizando el impacto del coque en el proceso global de MDA.

Apéndices

I. ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

II. LISTA DE ABREVIATURAS

III. RESÚMENES DE LA TESIS

I. ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURAS

Pág.

Capítulo 1

- Figura 1-1.** Evolución del precio del petróleo desde 1861 y su relación con sucesos a nivel mundial. Datos de 1861 a 1944 para US average, datos de 1945 a 1983 para Arabian light posted at Ras Tanura y datos de 1984 a 2014 para Barril Brent. Línea clara referida al precio del dinero en 2013 y línea oscura referida a dinero de la época. Adaptado de [5]. 16
- Figura 1-2.** Localización de los yacimientos de gas natural (círculos) y de los mercados importadores. Las cifras se refieren a millones de metros cúbicos. Se distingue el transporte por gasoducto (línea oscura) y como gas licuado (línea clara). Adaptado de [5]. 17
- Figura 1-3.** Vector de valorización de metano. 19
- Figura 1-4.** Evolución histórica de las plantas de procesado para la SFT. Planta de Ruhrchemie en Oberhausen 1936 con capacidad para producir 70000 tpa (arriba) [73]. Planta de Eni/IFP en Sannazzaro 2001 con capacidad para producir 20 bdp (abajo) [74]. 25
- Figura 1-5.** Reacción global de metilación de tolueno con metano. 28
- Figura 1-6.** Efecto de la temperatura en el equilibrio termodinámico del sistema C-H a 1 atm de presión (no se contempla el coque) [125]. 31
- Figura 1-7.** Adaptada de [169]. 41
- Figura 1-8.** Representación del modelo *unrolling carpet* de MoO_x en las etapas iniciales de preparación del precursor AHM/zeolita. Adaptado de [169]. 41
- Figura 1-9.** Modelo esquemático para la activación de una molécula de CH₄ sobre un clúster MoO₃. 44
- Figura 1-10.** Esquema del camino de reacción en MDA (se ha obviado la formación de H₂ en cada etapa). En negrita se representa el "exceso" de centros ácidos Brønsted. 45

Capítulo 3

- Figura 3-1.** Topología de la zeolita ZSM-5. Ejemplo estructural de la red cristalina (arriba). Vista del canal sinusoidal desde el eje a (abajo izquierda) y vista del canal recto desde el eje b (abajo derecha). Adaptado de [4]. 65
- Figura 3-2.** Familia de materiales MWW: (MWW(P), MCM-22, MCM-36, MCM-56, MCM-36 e ITQ-2). 68
- Figura 3-3.** Características estructurales de la zeolita MCM-22. Detalle de la red cristalina (izquierda). Sección de la ventana que comunica dos supercavidades (derecha A). Sección del canal sinusoidal que discurre por el interior de cada lámina (derecha B). Adaptado de [4]. 70
- Figura 3-4.** Estructura de una lámina de ITQ-2 con detalle de las semicavidades en la superficie externa (copas de 12 miembros) y del canal sinusoidal (anillos de 10 miembros). 71

Figura 3-5. Esquema del sistema integrado de alimentación-reacción-análisis empleado en los estudios de MDA.	91
Figura 3-6. Imagen del horno empleado en los experimentos de MDA (A) y diagrama de la sección longitudinal de una de las mitades del mismo. Se detalla las dimensiones así como la posición de los dos termopares fijos (+ y ★). Las flechas vacías indican la dirección del flujo de gas respecto a la orientación del horno.	93
Figura 3-7. Diagrama del reactor de cuarzo empleado en los estudios de MDA y detalle de la carga de reacción.	95
Figura 3-8. Cromatogramas típicos de separación obtenidos con el equipo GC HP6890 para una mezcla habitual de reacción de MDA en el sistema de columnas empaquetadas con detector TCD (arriba) y en el sistema capilar con detector FID (abajo).	99
 Capítulo 4	
Figura 4-1. Diagrama de temperatura en las líneas a la salida del reactor para el montaje con una sola manta calefactora. T objetivo 250 °C. A (reactor MDA), B (GC), C (salida a Venteo2) y T _c (termopar de control).	111
Figura 4-2. Diagrama de temperatura en las líneas a la salida del reactor para el montaje con cartucho y tres mantas calefactoras. T objetivo 350 °C. A (reactor MDA), B (GC), C (salida a Venteo2), T _{c1} -T _{c3} (termopares 1-3 de control) y V1-V3 (válvulas 1-3 de muestreo del GC).	112
Figura 4-3. Esquema del sistema de muestreo del cromatógrafo de gases HP6890.	115
Figura 4-4. Curvas de conversión total de CH ₄ (A) y rendimiento a productos aromáticos (B) frente al TOS para el catalizador 3Mo/Z5(15). Iconos Δ y ▽ para las curvas réplica e icono ● para la curva promedio. Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm y 1500 mL/(g h).	116
Figura 4-5. Esquema simplificado de las etapas de un proceso catalítico heterogéneo entre las moléculas de un reactante gaseoso y los centros activos sólidos localizados en el interior del microporo de una zeolita.	118
Figura 4-6. Fenómenos de difusión externa (DE) y difusión interna (DI) de una corriente de gas CH ₄ sobre un cristal de zeolita ZSM-5.	119
Figura 4-7. Conversión de CH ₄ (A) y rendimiento a aromáticos (B) frente al TOS según la carga de 3Mo/Z5(15): 0,4 (■), 0,8 (●) y 1,2 g (▲). Mismas condiciones de reacción que en Figura 4-4.	120
Figura 4-8. Conversión de CH ₄ a TOS≈6 h (A) y rendimiento a aromáticos frente al TOS (B) en función del tamaño de partícula de 3Mo/Z5(15): 0,10-0,25 mm (■), 0,25-0,42 mm (●), 0,42-0,60 mm (▲) y 0,60-0,85 mm (▼). Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm y 1500 mL/(g h).	121
 Capítulo 5	
Figure. 1. ²⁷ Al MAS NMR spectra of HZSM-5 samples.	133
Figure. 2. NH ₃ -TPD profiles of the parent and Cs ⁺ -exchanged ZSM-5	

samples.	133
Figure 3. Evolution of conversion with TOS for the Mo/ZSM-5 catalysts.	135
Figure 4. Selectivity to coke as a function of TOS. Same symbols as in Fig. 3.	136
Figure 5. Benzene selectivity as a function of TOS. Same symbols as in Fig. 3.	137
Figure 6. Benzene-to-naphthalene weight ratio at TOS~7 h.	138
Figure C1. X-ray diffractograms corresponding to the zeolites (A) and fresh catalysts (B) analyzed in this chapter.	139
Figure C2. Micropore volume decrease (calculated by subtracting the $V_{\mu\text{pore}}$ of each zeolite to the $V_{\mu\text{pore}}$ in the corresponding fresh catalyst) in front of the zeolite Brønsted acidity (BAS_{250} , evaluated by FTIR measures after desorption at 250 °C of preadsorbed pyridine as a probe molecule).	140
Figure C3. N_2 adsorption isotherms for the set of zeolites considered in this chapter (A). N_2 adsorption detail at low relative pressures for the very same materials (B).	141
Figure C4. X-ray photoelectron spectra corresponding to HZ5, HZ5-O and 3Mo/HZ5 calcined materials. Inset table shows the surface Si/Al and Mo/Si atomic ratios.	142
Figure C5. Selectivity to CO, ethylene, toluene and naphthalene as a function of TOS for each of the tested catalysts. Reaction conditions: 700 °C, 1 atm, 1500 mL/(g h), 0.4 g catalyst and $\text{CH}_4/\text{N}_2=9$ (v/v).	143
Figure C6. Total aromatics (A), benzene (B) and normalized benzene yields (C) as a function of TOS for each of the tested catalysts. Reaction conditions: 700 °C, 1 atm, 1500 mL/(g h), 0.4 g catalyst and $\text{CH}_4/\text{N}_2=9$ (v/v).	144

Capítulo 6

Figura 6-1. Difractogramas de rayos X para la zeolita ZSM-5 antes (Z5) y después de ser intercambiada (NaxZ5).	151
Figura 6-2. Espectros ^{27}Al MAS-NMR para la zeolita de partida Z5, intercambiada y secada a 100 °C (Na2Z5-100) y, posteriormente, calcinada a 500 °C/6 h en atmósfera de aire (Na2Z5).	152
Figura 6-3. Relación entre la acidez Brønsted de la serie de zeolitas empleadas (determinada tras la desorción de piridina a 250 °C) y el grado de intercambio alcanzado con cationes Na^+ .	153
Figura 6-4. Perfiles NH_3 -TPD (señal $m/z=17$ analizada mediante MS, intensidad de corriente en A) normalizados por peso para la zeolita Z5 ($\text{Na}/\text{Al}=0$) y la intercambiada Na2Z5 ($\text{Na}/\text{Al}=0,093$).	154
Figura 6-5. Reducción relativa de $V_{\mu\text{pore}}$ antes y después de incorporar Mo frente a la acidez Brønsted de cada zeolita de partida.	156
Figura 6-6. Difractogramas de rayos X correspondientes a los catalizadores preparados con un 3% en peso de Mo sobre la zeolita Z5 y las intercambiadas NaxZ5.	157
Figura 6-7. Espectros ^{27}Al MAS-NMR para los catalizadores 3Mo/Z5 y 3Mo/NaxZ5 (A) y las correspondientes deconvoluciones lorentzianas con sus coeficientes de ajuste (B).	158
Figura 6-8. Reducción relativa (%) de la acidez Brønsted en los catalizadores preparados respecto a sus correspondientes zeolitas en	

función de la relación atómica Na/Al.	159
Figura 6-9. Conversión de metano en función del TOS para el catalizador preparado sobre Z5 y los preparados sobre NaxZ5: 3Mo/Z5 (■), 3Mo/Na1Z5 (●), 3Mo/Na2Z5 (▲) y 3Mo/Na3Z5 (▼). Condiciones de reacción: 700 °C, 1 atm, 1500 mL/(g h), 0,4 g catalizador y CH ₄ /N ₂ =9 (v/v).	160
Figura 6-10. Conversión de metano para TOS=1 (símbolos vacíos) y 7 h (símbolos llenos) frente al porcentaje relativo de reducción en acidez Brønsted de la zeolita Z5 y las intercambiadas NaxZ5 después de incorporar un 3% en peso de molibdeno. La relación atómica Na/Al correspondiente a cada material se ofrece en el recuadro interno.	162
Figura 6-11. Selectividades a CO (☆), etileno (Δ), benceno (○), tolueno (▼), naftaleno (●) y coque (★) frente al TOS para los catalizadores 3Mo/Z5, 3Mo/Na1Z5, 3Mo/Na2Z5, 3Mo/Na3Z5. Mismas condiciones de reacción que en Figura 5-9.	163
Figura 6-12. Valores de rendimiento absoluto a productos aromáticos (A) y benceno (B) así como rendimiento normalizado a benceno (C) frente al TOS para los catalizadores: 3Mo/Z5 (■), 3Mo/Na1Z5 (●), 3Mo/Na2Z5 (▲) y 3Mo/Na3Z5 (▼). Mismas condiciones de reacción que en Figura 5-9.	167
Figura 6-13. Difractogramas de rayos X para la zeolita Z5 y las intercambiadas M2Z5 con los cationes alcalinos y alcalinotérreos considerados en este estudio.	170
Figura 6-14. Perfiles NH ₃ -TPD (señal m/z=17 analizada mediante MS, intensidad de corriente en A) para la zeolita Z5 y las intercambiadas M2Z5 con los cationes alcalinos y alcalinotérreos considerados en este estudio.	171
Figura 6-15. Difractogramas de rayos X correspondientes a los catalizadores 3Mo/ZSM-5 basados en la zeolita Z5 y las intercambiadas con los cationes alcalinos (Na ⁺ y Cs ⁺) y alcalinotérreos (Mg ²⁺ y Ca ²⁺).	173
Figura 6-16. Espectros ²⁷ Al MAS-NMR para los catalizadores 3Mo/Z5, 3Mo/Na2Z5 y 3Mo/Mg2Z5 tratados a 500 °C/6 h en atmósfera de aire (A) y a 700 °C/0,5 h en flujo de He (B)	174
Figura 6-17. Perfiles de H ₂ -TPR para los catalizadores 3Mo/ZSM-5 basados en la zeolita Z5 y las intercambiadas con los cationes alcalinos (Na ⁺ y Cs ⁺) y alcalinotérreos (Mg ²⁺ y Ca ²⁺) después de ser tratados a 700 °C/0,5 h en flujo de He (A) y las correspondientes deconvoluciones gaussianas con sus coeficientes de ajuste (B).	175
Figura 6-18. Espectros completos UV-vis por reflectancia difusa (A) y detalle entre 190-300 nm (B), para los catalizadores 3Mo/Z5, 3Mo/Na2Z5 y 3Mo/Mg2Z5 tratados a 500 °C/6 h en atmósfera de aire (trazo fino) y a 700 °C/0,5h en flujo de He (trazo grueso).	179
Figura 6-19. Conversión de metano frente al TOS para los catalizadores: 3Mo/Z5 (■), 3Mo/Na2Z5 (●), 3Mo/Cs2Z5 (▲), 3Mo/Mg2Z5 (▼) y 3Mo/Ca2Z5 (◆). Mismas condiciones de reacción que en Figura 5-9.	181
Figura 6-20. Selectividades a CO (☆), etileno (Δ), benceno (○), tolueno (▼), naftaleno (●) y coque (★) frente al TOS para los catalizadores 3Mo/Z5, 3Mo/Na2Z5, 3Mo/Cs2Z5, 3Mo/Mg2Z5 y	

3Mo/Ca2Z5. Mismas condiciones de reacción que en Figura 5-9. 183

Figura 6-21. Modos de anclaje de las especies móviles de molibdeno sobre los centros ácidos Brønsted según el valor de relación Si/Al de la zeolita: Si/Al≤15 (A) y Si/Al≥25 (B). 185

Figura 6-22. Valores de rendimiento absoluto a productos aromáticos (A) y benceno (B) así como rendimiento normalizado a benceno (C) frente al TOS para los catalizadores: 3Mo/Z5 (■), 3Mo/Na2Z5 (●), 3Mo/Cs2Z5 (▲), 3Mo/Mg2Z5 (▼) y 3Mo/Ca2Z5 (◆). Mismas condiciones de reacción que en Figura 5-9. 186

Figura 6-23. Perfiles de TPO obtenidos a partir de la señal en el detector TCD del equipo de análisis (A) y ajuste por deconvolución gaussiana de las señales de CO₂ (m/z=44; unidad de intensidad, A) obtenidas mediante MS (B) para los catalizadores 3Mo/Z5, 3Mo/Na2Z5 y 3Mo/Mg2Z5 después de reacción. Todas las curvas han sido corregidas por cantidad de muestra analizada. 188

Capítulo 7

Figure 1. Representative TEM image of HZSM-5-BP zeolite showing the intracrystalline mesovoids formed upon combustion of single (marked as 1) or coupled (marked as 2) carbon template nanoparticles. The fringes related to the crystalline MFI zeolite structure are clearly perceived in the inset. 205

Figure 2. ²⁷Al MAS NMR spectra of Mo/HZSM-5 catalysts. For comparison, the spectrum of the parent HZSM-5-BP zeolite is also shown (dotted line). 209

Figure 3. NH₃-TPD profiles for Mo-containing catalysts and parent zeolites: 1) Mo/HZSM-5-ref; 2) Mo/HZSM-5-BP, 3) HZSM-5-ref; 4) HZSM-5-BP. 210

Figure 4. H₂-TPR profiles for Mo/HZSM-5 catalysts calcined at 500 °C for 6 h and subsequently pretreated in He at 700 °C for 30 min (see text). 212

Figure 5. Change of methane conversion with TOS for Mo/HZSM-5 catalysts at 700 °C, atmospheric pressure, and space velocity of 1500 ml/g_{cat} h. 214

Figure 6. Evolution with TOS of the selectivities (%C) to the main reaction products formed during MDA on Mo/HZSM-5 catalysts: a) C₂ hydrocarbons (ethane+ethylene), b) benzene, c) naphthalene, d) coke. Reaction conditions as in Fig. 5. 216

Figure 7. Total aromatics yield as a function of TOS Reaction conditions as in Fig. 5. 218

Figure 8. TG (a) and DTG (b) analyses of coked Mo/HZSM-5 catalysts after being used for MDA during ca. 8 h. 219

Figure 9. CO+CO₂ profiles during TPO of coked Mo/HZSM-5 samples after being used for MDA during ca. 8 h. 220

Figure S1. Effect of catalyst dilution on methane conversion (A) and aromatics yield (B) for a Mo/HZSM-5 catalyst (3 wt% Mo, Si/Al=15) during MDA. For convenience, the dilution factor (α) is defined here as follows: $\alpha = m_{\text{cat}} / (m_{\text{cat}} + m_{\text{SiC}})$, where m_{cat} and m_{SiC} are the mass of catalyst and diluent, respectively, in the catalyst bed. 223

Figure S2. X-ray diffraction patterns of H-ZSM-5 samples and

corresponding Mo-containing catalysts.	224
Figure S3. Mesopore size distribution in the 5-30 nm range for the carbon-templated HZSM-5-BP sample.	225
Figure S4. SEM micrographs of HZSM-5-BP (a) and HZSM-5-ref (b) samples.	226
Figure S5. ^{27}Al MAS NMR spectra of the carbon-templated zeolite in the as-synthesized (NaZSM-5-BP) and acidic (HZSM-5-BP) forms.	227
Figure S6. FTIR spectra in the pyridine region after desorption of the base at 250 °C for the zeolites and Mo-loaded catalysts: a) HZSM-5-BP, b) HZSM-5-ref, c) Mo/HZSM-5-BP, d) Mo/HZSM-5-ref.	228
Figure S7. NH_3 -TPD profiles for HZSM-5-BP and HZSM-5-ref samples.	229

Capítulo 8

Figure 1. X-ray diffraction patterns of calcined ITQ-2 samples with different Si/Al ratios.	241
Figure 2. ^{27}Al MAS NMR spectra of untreated and acid-treated ITQ-2 (Si/Al=15) samples before and after Mo impregnation.	244
Figure 3. Catalytic results for the MDA reaction over the Mo/I2-25 catalyst: a) evolution of total methane conversion and product yields with TOS, b) change of selectivity with TOS.	246
Figure 4. Rate of aromatics formation for Mo/ITQ-2 catalysts as a function of TOS.	247
Figure 5. Selectivity to benzene (squares) and naphthalene (circles) as a function of TOS for the Mo/I2-15 (solid symbols) and Mo/M22-15 (open symbols) catalysts.	249
Figure 6. Selectivity to benzene (squares) and naphthalene (circles) as a function of TOS for the Mo/I2-15 (solid symbols) and the acid-treated Mo/I2-15-ox (open symbols) catalysts.	250
Figure 7A. Trajectories of the 11 naphthalene molecules in MCM-22 at 973 K. The axes shown are 'y' and 'x' for the vertical and horizontal respectively. Molecules labelled 1-9 are diffusing through the supercavities and it is seen that no intercage migration is shown. Molecules 10 and 11 are diffusing through the 10 MR channel system.	
B. Trajectories of the naphthalene molecules in MCM-22 at 973 K. The vertical and horizontal axes are 'z' and 'x' respectively. Supercavities are labelled 1-8, and the molecular occupations in cavities are as follows: Molecules 1,2 are in cavity 1; 5,6 in cavity 2; 3 in cavity 3; 4 in cavity 4; 9 in cavity 5; 7 in cavity 7; and 8 in cavity 8. Molecules 10, 11 diffuse through the 10 MR channels (better viewed in Figure 7a).	251

Capítulo 3

Tabla 3-1. Reactivos sólidos empleados.	61
Tabla 3-1 (cont.) . Reactivos sólidos empleados.	62
Tabla 3-2. Reactivos líquidos empleados.	63
Tabla 3-3. Reactivos gaseosos empleados.	64
Tabla 3-4. Características de las zeolitas comerciales ZSM-5 (Zeolyst Int.).	66
Tabla 3-5. Conjunto de soportes y catalizadores estudiados en la presente Tesis.	75
Tabla 3-6. Bandas de infrarrojo en la zona de red según la correlación FKS.	82
Tabla 3-7. Diferentes tipos de reactores para llevar a cabo la reacción MDA.	94
Tabla 3-8. Factores de respuesta de los compuestos analizados en el detector TCD del canal de columnas empaquetadas.	101

Capítulo 4

Tabla 4-1. Reproducibilidad de valores de selectividad a los productos de reacción CO_x , fracción de hidrocarburos C_2 , benceno (Bz), tolueno (Tol), naftaleno (Naft) y coque para el catalizador 3Mo/Z5(15). Mismas condiciones de reacción que en Figura 4-4.	117
Tabla 4-2. Conversión de metano y rendimiento a los principales productos de reacción para los catalizadores empleados en este estudio. Mismas condiciones de reacción que en Figura 4-4.	122

Capítulo 5

Table 1. Physico-chemical properties of the ZSM-5 zeolites.	132
Table 2. Physico-chemical properties of the Mo-containing catalysts.	134

Capítulo 6

Tabla 6-1. Nomenclatura, composición química, propiedades texturales y ácidas de la zeolita ZSM-5 (Z5) y las intercambiadas con Na^+ a diferentes niveles ($\text{Na}_x\text{Z5}$).	150
Tabla 6-2. Nomenclatura, composición química, propiedades texturales y ácidas de la serie de catalizadores 3Mo/ZSM-5 basados en la zeolita Z5 y las intercambiadas $\text{Na}_x\text{Z5}$.	155
Tabla 6-3. Porcentajes de área deconvolucionada (ajuste lorentziano) respecto al área total asociados a los espectros ^{27}Al MAS-NMR de los catalizadores 3Mo/Z5 y 3Mo/ $\text{Na}_x\text{Z5}$ según la Figura 5-7B.	158
Tabla 6-4. Actividad catalítica y selectividades a los productos de reacción para los catalizadores 3Mo/Z5 y 3Mo/ $\text{Na}_2\text{Z5}$ en condiciones de isoconversión para TOS \approx 7 h. Mismas condiciones de reacción que en Figura 5-9.	166
Tabla 6-5. Nomenclatura, composición química, propiedades texturales y ácidas de la zeolitas Z5 y las intercambiadas M2Z5 con	

los cationes alcalinos y alcalinotérreos considerados en este estudio.	169
Tabla 6-6. Nomenclatura, composición química, propiedades texturales y ácidas de la serie de catalizadores 3Mo/ZSM-5 basados en la zeolita Z5 y las intercambiadas con los cationes alcalinos (Na ⁺ y Cs ⁺) y alcalinotérreos (Mg ²⁺ y Ca ²⁺).	172
Tabla 6-7. Porcentajes de área deconvolucionada (ajuste gaussiano) respecto al área total asociados a los perfiles H ₂ -TPR para los catalizadores basados en la zeolita de referencia Z5 y las intercambiadas con los cationes alcalinos (Na ⁺ y Cs ⁺) y alcalinotérreos (Mg ²⁺ y Ca ²⁺) según la Figura 5-17B.	176
Tabla 6-8. Porcentajes en peso de carbono obtenidos por AE y TGA, tasa promedio de acumulación de carbono y temperatura a la que aparecen los máximos de cada perfil de TPO según deconvolución gaussiana.	187

Capítulo 7

Table 1. Chemical composition and textural properties of HZSM-5 samples and the corresponding Mo/HZSM-5 catalysts.	204
Table 2. Acidity of H-zeolites and Mo/HZSM-5 catalysts as determined by FTIR of adsorbed pyridine.	206
Table 2 cont. Acidity of H-zeolites and Mo/HZSM-5 catalysts as determined by NH ₃ -TPD.	207

Capítulo 8

Table 1. Chemical composition and textural properties of ITQ-2 and MCM-22 zeolites.	242
Table 2. Textural properties of Mo-containing catalysts as determined by N ₂ adsorption.	242
Table 3. Relative acidity (μmol pyr/g) of ITQ-2 and MCM-22 zeolites as determined by infrared spectroscopy with adsorption-desorption of pyridine.	243
Table 4. Comparison of product selectivities (excluding coke) at the maximum of aromatics formation for Mo/ITQ-2 and Mo/MCM-22 catalysts. Reaction conditions: 973 K, space velocity=1500 cm ³ /(gcat h), CH ₄ /N ₂ vol. ratio=9/1.	247

II. LISTA DE ABREVIATURAS

AAS, *Atomic Absorption Spectroscopy*.
AHM, *Ammonium HeptaMolybdate*.
ATRM, *AutoThermal Reforming of Methane*.
BAS, *Brønsted Acid Sites*.
BE, *Binding Energy*.
BET, *Brunauer, Emmet and Teller model for total area*.
BJH, *Barrett, Joiner y Halenda model for pore size distribution*.
CMR, *Catalytic Membrane Reactor*.
CTMABr, *CetylTrimethylAmmonium Bromide*.
DBDP, *Dielectric Barrier Discharges Plasma*.
DE, fenómeno de difusión externa.
DI, fenómeno de difusión interna.
DM, cálculos de Dinámica Molecular (también, MD o acrónimo inglés).
DME, dimetil éter.
DTG, *Differential ThermoGravimetry*.
EA, *Elemental Analysis*.
EDXS, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*.
EFAL, *ExtraFrameWork Aluminium*.
EPR, *Electron Paramagnetic Resonance*.
FAL, *FrameWork Aluminium*.
FID, *Flame Ionization Detector*.
FTIR, *Fourier Transformmed InfraRed Spectroscopy*.
GHSV, *Gas Hourly Space Velocity*.
GC, *Gas Chromatography*.
HFSA, hexafluorosilicato amónico.
HMDS, 1,1,1,3,3,3,-hexametildisilazano.
HMI, hexametilamina.
HT, *High Temperature coke*.
ICP-OES, *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy*.
IZA, *International Zeolite Association*.
LAS, *Lewis Acid Sites*.
LT, *Low Temperature coke*.
LPG, *Liquified Petroleum Gas*.
MAS-NMR, *Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance*.
MDA, *Methane DehydroAromatization*.
MFI, materiales zeolíticos tipo MFI.
MR, *Member Ring* (notación en desuso para topología de zeolitas).
MS, *Mass Spectrometry*.
MTBE, metil tert butil éter.
MTG, *Methanol To Gasoline*.
MTO, *Methanol To Olefins*.
MWW, materiales zeolíticos tipo MWW.
OCM, *Oxidative Coupling of Methane*.

POM, *Partial Oxidation of Methane.*
SAPO, *silicoaluminofosfatos microporosos.*
SEM, *Scanning Electron Microscopy.*
SFT, *síntesis de Fischer-Tropsch.*
Syngas, *Synthesys Gas o mezcla de CO y H₂.*
TCD, *Thermal Conductivity Detector.*
TEM, *Transmission Electron Microscopy.*
TGA, *ThermoGravimetric Analysis.*
TOS, *Time On Stream.*
TPAOH, *TetraPropylAmmonium Hydroxide.*
TPAR, *Temperature Programmed Aromatization Reaction.*
TPD, *Temperature Programmed Desorption.*
TPO, *Temperature Programmed Oxidation.*
TPR, *Temperature Programmed Reduction.*
TPSR, *Temperature Programmed Surface Reaction.*
UH-MAS-NMR, *Ultra-high Field Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance.*
UV-vis DRS, *UV-vis Difuse Reflectance Spectroscopy.*
WGSR, *Water Gas Shift Reaction.*
XRD, *X Ray Diffraction.*
XPS, *X Ray Photoelectron Spectroscopy.*

III. RESÚMENES DE LA TESIS

CASTELLANO

En esta tesis doctoral se presenta el estudio llevado a cabo sobre catalizadores Mo/zeolita en la reacción de deshidroaromatización de metano (MDA) con la intención de contribuir a esta aproximación técnica hacia la valorización de dicho reactante. Como se observa de la información aportada en el capítulo de introducción, el metano (componente principal de los yacimientos de gas natural, pero también presente en aquellos de petróleo y carbón) se postula, en un futuro próximo, como fuente alternativa al petróleo en la obtención de hidrocarburos primarios para la industria petroquímica. Teniendo en cuenta el estado del arte previo al inicio de esta tesis, se planteó el desarrollo de un conjunto de estudios dirigidos a superar y mejorar algunas de las dificultades a las que la literatura hacía referencia. En este sentido, se orientó el trabajo a paliar los procesos causantes de la acumulación de coque sobre los centros ácidos zeolíticos y, así, poder reducir las elevadas tasas de desactivación registradas sobre los catalizadores habitualmente empleados en esta reacción. Brevemente, se diseñó el control de la densidad de centros ácidos zeolíticos (concretamente, el exceso de aquellos de tipo Brønsted) desde distintos enfoques: la reducción/eliminación de un posible exceso por métodos de desaluminización (capítulo 5), su reducción mediante intercambio selectivo de la zeolita con cationes mono y divalentes (capítulo 6) y su reducción mediante el uso de una zeolita ZSM-5 con mesoporos (capítulo 7). Por último, en vista de los resultados obtenidos en el capítulo 7, se consideró relevante analizar el efecto que zeolitas con cavidades o intersecciones de grandes dimensiones podrían tener en la tendencia a acumular coque, apoyando los datos obtenidos a este respecto con estudios de modelización molecular (capítulo 8). Finalmente, esta tesis incorpora unas conclusiones generales referidas al propio trabajo presentado y, también, orientadas al futuro del proceso de MDA.

VALENCIÀ

En aquesta tesi doctoral es presenta l'estudi dut a terme sobre catalitzadors Mo/zeolita en la reacció de deshidroaromatització de metà (MDA) amb la intenció de contribuir a aquesta aproximació tècnica cap a la valorització d'aquest reactant. Com s'observa de la informació aportada en el capítol d'introducció, el metà (component principal dels jaciments de gas natural, però també present en aquells de petroli i carbó) es postula, en un futur pròxim, com font alternativa al petroli en l'obtenció d'hidrocarburs primaris per a la indústria petroquímica. Tenint en compte l'estat de l'art previ a l'inici d'aquesta tesi, es va plantejar el desenvolupament d'un conjunt d'estudis dirigits a superar i millorar algunes de les dificultats a les quals la literatura feia referència. En aquest sentit, es va orientar el treball a pal·liar els processos causants de l'acumulació de coc sobre els centres àcids zeolítics i, així, poder reduir les elevades taxes de desactivació registrades sobre els catalitzadors habitualment emprats en aquesta reacció. Breument, es va dissenyar el control de la densitat de centres àcids zeolítics (concretament, l'excés d'aquells de tipus Brønsted) des de distints enfocaments: la reducció/eliminació d'aquest possible excés per mètodes de desaluminització (capítol 5), la seua reducció mitjançant intercanvi selectiu de la zeolita amb cations mono- i divalents (capítol 6) i la seua reducció mitjançant l'ús d'una zeolita ZSM-5 amb mesoporus (capítol 7). A partir dels resultats obtinguts en el capítol 7, es va considerar rellevant analitzar l'efecte que zeolites amb cavitats o interseccions de grans dimensions podrien tenir en la tendència a acumular coc, recolzant les dades obtingudes a este respecte amb estudis de modelització molecular (capítol 8). Finalment, aquesta tesi incorpora unes conclusions generals referides al propi treball presentat i, també, orientades al futur del procés de MDA.

ENGLISH

This doctoral thesis shows the study carried out on Mo/zeolite catalysts in the dehydroaromatization reaction of methane (MDA) with the intention to contribute to this technical approximation regarding the valorisation of said reactant. As it is observed from the information contributed in the introductory chapter, methane (main component in natural gas deposits, but also present in those of oil and coal) may be considered, in a near future, as an alternative source to oil in obtaining primary hydrocarbons for the petrochemical industry. Taking into account the state-of-art previous to the start this thesis, it was proposed to develop a series of studies adressed to surpass and improve some of the difficulties referenced in the consulted literature. In this sense, the work was oriented to mitigate the processes involved in the accumulation of coke on the zeolitic acid sites and, this way, reduce the high deactivation rates registered on the catalysts usually employed in this reaction. In brief, the control of the density of zeolitic acid sites (mainly, the excess of Brønsted ones) was designed from distinct approaches: the reduction/elimination of this possible excess by dealumination methods (chapter 5), their reduction by means of selective exchange of the zeolite with mono- and divalent cations (chapter 6) and their reduction by means of the use of a ZSM-5 mesoporous sample (chapter 7). In view of the results obtained in chapter 7, it was considered relevant to analyse the effect that zeolites with large cavities or intersections could have in the tendency to accumulate coke, the obtained data being supported by molecular dynamic modelling (chapter 8). Finally, this thesis incorporates some general conclusions regarding the shown work and, also, the future of the MDA process.

