

INTENSIFICATION OF METHANE DEHYDROAROMATIZATION PROCESS ON CATALYTIC REACTORS

Resumen

La presente tesis se ha centrado en el estudio intensivo del proceso de deshidroaromatización de metano en condiciones no oxidativas para producir benceno e hidrógeno de forma directa. Sin embargo, el proceso de MDA está limitado termodinámicamente y, además, el catalizador acumula rápidamente grandes cantidades de depósitos carbonosos, lo que dificulta su comercialización. Por tanto, esta tesis tiene como objetivos fundamentales la mejora de la actividad catalítica y la estabilidad del catalizador en la reacción MDA.

Los catalizadores Mo/zeolita son ampliamente utilizados en la reacción MDA, los cuales son bifuncionales, es decir, los sitios de Mo están involucrados en la deshidrogenación del metano y la formación de las especies CH_x , las cuales se dimerizan a especies C_2H_y , y los sitios ácidos de Brønsted de la zeolita oligomerizan éstas especies C_2H_y , formando principalmente benceno y naftaleno. Por lo que, diferentes catalizadores Mo/zeolita se prepararon utilizando zeolitas tanto comerciales como sintetizadas en el laboratorio. Observando así que la zeolita y el contenido de Mo utilizados en el catalizador afectan significativamente el rendimiento de la reacción MDA. Tanto la topología y las dimensiones de los canales de la zeolita como su relación Si/Al y su tamaño de cristal son también importantes en los resultados obtenidos de la reacción MDA. Concretamente, el mejor rendimiento de MDA fue obtenido por el catalizador 6%Mo/MCM-22.

Se probaron diferentes procedimientos de activación del catalizador, obteniendo el mejor rendimiento de la reacción MDA y estabilidad del catalizador usando una mezcla gaseosa de $\text{CH}_4:\text{H}_2$, 1:4 (relación en volumen) durante 1 h hasta 700 °C y manteniendo esta temperatura durante 2 h. Esta activación del catalizador provoca la pre-carburización y pre-reducción de las especies de Mo, obteniendo las más activas y estables en la reacción de MDA. Además, en la presente tesis se estudió el efecto de la velocidad espacial. Los mejores resultados de MDA se obtuvieron con $1500 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, ya que con mayores velocidades espaciales el metano apenas puede interaccionar con los sitios catalíticos. Mientras que con menores velocidades espaciales la condensación de los hidrocarburos aromáticos pesados se ve favorecida, provocando una mayor acumulación de coque en el catalizador. Por otra parte, co-alimentando H_2O , H_2 y CO_2 por separado se obtuvo una mayor estabilidad tanto del catalizador 6%Mo/HZSM-5 como del 6%Mo/MCM-22, debido a la supresión parcial del coque depositado. Sin embargo, la actividad catalítica empeoró al añadir estos co-reactivos ya que, por un lado, la adición de H_2O , H_2 y CO_2 a la alimentación de metano es perjudicial termodinámicamente y, por otro lado, el H_2O y el

CO_2 re-oxidan parcialmente las especies Mo del catalizador. Termodinámicamente, el H_2 provoca un cambio en el equilibrio y, por tanto, una disminución de la conversión de metano; el H_2O favorece la reacción de reformado de metano y la gasificación de coque; y el CO_2 promueve la reacción de reformado de metano y la reacción inversa de Boudart.

En la presente tesis se ha llevado a cabo el desarrollo y la implementación de un reactor catalítico de membrana (CMR) que integra el catalizador 6%Mo/MCM-22 y la membrana tubular BZCY72. El rendimiento de la reacción MDA y la estabilidad del catalizador fueron excepcionalmente mejorados usando este CMR imponiendo una corriente a la celda electroquímica, cambiando o no las condiciones de operación estándar. Estos buenos resultados fueron obtenidos debido a la simultánea extracción de H_2 del lado de reacción y la inyección de O_2 a este lado mediante la membrana tubular BZCY72. Así, la extracción de H_2 se traduce en un desplazamiento del equilibrio termodinámico de la reacción MDA, lo que causa el aumento de la conversión de metano y a su vez del rendimiento de aromáticos. Además, la inyección de O_2 implica la formación de agua en baja concentración, la que reacciona con el coque acumulado (gasificación de coque), aumentando la estabilidad del catalizador.