



## Trabajo Fin de Grado

Título del trabajo: Efectos del tipo de catalizador y calentamiento en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano

Autor/es

Jorge de Yarza Sancho

Director/es

Reyes Mallada Viana

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
2019



## Resumen

### Efecto del tipo de catalizador y modo de calentamiento en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano.

Este Trabajo de Fin de Grado del Grado de Ingeniería Química de la Universidad de Zaragoza se ha llevado a cabo en los laboratorios del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), dentro del grupo de catálisis, NFP (Películas y Partículas Nanoporosas). Además, está integrado dentro del proyecto europeo de investigación ADREM (Adaptable Reactors for Resource- and Energy-Efficient Methane Valorisation).

El objetivo principal de este trabajo es comprobar si el calentamiento asistido por microondas tiene efectos en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano. Teniendo como base la bibliografía se realiza la síntesis y caracterización de catalizadores basados en óxidos metálicos Li/MgO y Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se desarrolla y optimiza la técnica para cubrir monolitos inertes con los catalizadores sintetizados. Se estudia las principales diferencias que existen entre los tipos de calentamiento, y las consecuencias que puede tener en nuestra reacción de acoplamiento oxidativo de metano (MOC)

La investigación sigue los distintos pasos:

- 1) Estudio del proceso MOC y de su mecanismo de reacción utilizando óxidos metálicos como sólidos catalíticos.
- 2) Estudio de los distintos catalizadores utilizados para la reacción MOC y síntesis de estos siguiendo protocolos existentes en bibliografía.
- 3) Comparación de los catalizadores en reacción y caracterización mediante técnicas específicas (SEM, EDX y XRD)
- 4) Impregnación de monolitos de cordierita y carburo de silicio con los catalizadores seleccionados y caracterización de los estos.
- 5) Evaluación del efecto del tipo de calentamiento en la conversión de metano y selectividad a hidrocarburos ligeros durante el proceso MOC usando los catalizadores previamente sintetizados.

El objetivo principal del presente trabajo es comprobar la hipótesis de que el sistema de calentamiento asistido por microondas favorece la selectividad hacia hidrocarburos en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano, comparando su efecto en reacción con distintos sólidos catalíticos.



## Índice

1. Introducción .....	4
1.1 Antecedentes e hipótesis del trabajo.....	4
1.2 Acoplamiento oxidativo de metano .....	5
1.4 Catalizadores para el acoplamiento oxidativo de metano.....	6
Li/MgO .....	6
Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	7
1.5 Recubrimiento de monolitos .....	8
2. Experimental.....	9
2.1 Síntesis de los catalizadores .....	9
Li/MgO .....	9
Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	10
Recubrimiento de los monolitos .....	10
2.2 Caracterización de los catalizadores .....	12
SEM y EDX.....	12
XRD .....	13
2.3 Planta de reacción .....	13
Diferencias lecho fijo y monolito.....	14
3. Resultados y discusión.....	15
3.1 Caracterización .....	15
Li/MgO .....	15
Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	16
Monolitos.....	18
3.4 Reacciones Lecho Fijo.....	19
Reacciones con catalizador Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	19
Reacciones con catalizador Li/MgO .....	20
3.3 Reacciones con catalizador soportado en monolito .....	21
Reacciones con catalizador Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> soportado en monolito.....	21
Reacciones con catalizador Li/MgO soportado en monolito .....	24
4. Conclusiones.....	28
4.1 Conclusiones sobre el catalizador Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :.....	28
4.2 Conclusiones sobre el catalizador Li/MgO: .....	28
5. Bibliografía.....	30

6. Índice de Figuras.....	32
7. Índice de tablas.....	33

## LISTADO DE ABREVIATURAS

SIGLAS	DEFINICIÓN
<b>ADREM</b>	Adaptable Reactors for Resource and Energy Efficient Methane Valorisation
<b>CH</b>	Conventional Heating - Calentamiento Convencional
<b>EDX</b>	Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy - Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
<b>FC</b>	Flow Controller - Controlador de Flujo
<b>FI</b>	Flow Indicator - Indicador de Flujo
<b>INA</b>	Instituto de Nanociencia de Aragón
<b>IWI</b>	Incipient Wetness Impregnatio - Impregnación Húmeda Incipiente
<b>MNOC</b>	Methane Non Oxidative Coupling - Acoplamiento no oxidativo de metano
<b>MOC</b>	Methane Oxidative Coupling - Acoplamiento oxidativo de metano
<b>MW</b>	Microwave - Microondas
<b>NFP</b>	Partículas y Películas Nanoporosas
<b>PI</b>	Pressure Indicator - Indicador de Presión
<b>S (C2+)</b>	Selectividad de CH <sub>4</sub> a C <sub>2+</sub>
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy - Microscopía electrónica de barrido
<b>X (CH<sub>4</sub>)</b>	Conversión de CH <sub>4</sub>
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction - Difracción de Rayos X
<b>WHSV</b>	L * h <sup>-1</sup> * kg <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>

## 1. Introducción

### 1.1 Antecedentes e hipótesis del trabajo

El presente proyecto forma parte del proyecto europeo ADREM, en el cual el grupo NFP (Partículas y Películas Nanoporosas) del INA de la Universidad de Zaragoza participa desde su comienzo en 2015. ADREM significa Adaptable Reactors for Resource and Energy Efficient Methane Valorisation, es decir, el Proyecto va dirigido a la valorización de metano utilizando reactores de bajo consumo (eficiencia energética) y cuya operabilidad permita procesar gas natural de diversas proveniencias y producir un rango de productos bajo demanda (adpatable).

Desde el grupo NFP se ha apostado por la tecnología del calentamiento asistido por microondas para llevar a cabo procesos catalíticos. Se ha demostrado en la reacción de deshidrogenación oxidativa de isobutano (1) que el uso de un buen sistema de calentamiento asistido por microondas consigue reducir el efecto de las reacciones homogéneas (gas-gas) indeseadas, evitando una temperatura del gas alta y teniendo el catalizador a la temperatura de reacción deseada. Un punto importante para conseguirlo es la eliminación de puntos calientes, y un buen control de temperatura tanto en la superficie del catalizador como en el seno del gas (**Figura 1** (2)).

Esta hipótesis se ha probado en la reacción MNOC (Methane Non Oxidative Coupling), en la cual el metano en ausencia de oxígeno y en presencia de un catalizador reacciona para formar hidrocarburos más pesados (en concreto aromáticos, ej. Benceno) (3). Y se ha visto, como en el caso de deshidrogenación oxidativa de isobutano, que el uso del microondas para calentar beneficia la selectividad desfavoreciendo las reacciones homogéneas.

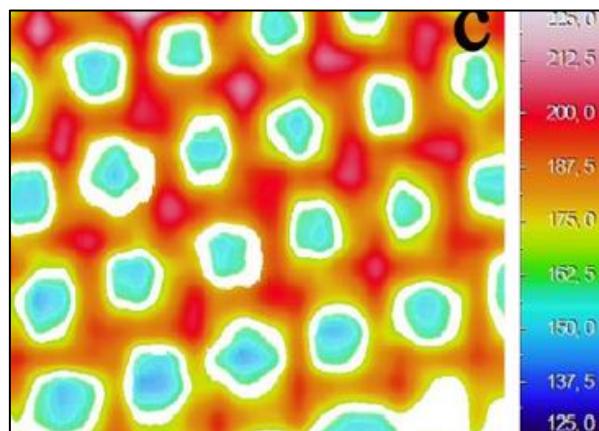


Figura 1. Temperatura en el monolito y en el interior de sus canales (2)

En este trabajo se pretende, tal y como describen A. Ramirez y cols. (1) comprobar si la tecnología microondas tiene el mismo efecto en la reacción MOC (Methane Oxidative Coupling) y se consigue un avance en el rendimiento hacia hidrocarburos, como ya hicieron I. Julian y cols. (3) en la reacción MNOC.

## 1.2 Acoplamiento oxidativo de metano

El proceso MOC consiste en una reacción catalítica heterogénea entre un gas reactivo ( $\text{CH}_4$ ) y un catalizador basado en óxidos metálicos. Los productos de interés de esta reacción son etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) y etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ).

La reacción MOC es la alternativa directa a la síntesis de hidrocarburos de valor añadido a partir de gas natural que actualmente se da en dos etapas consecutivas: reformado del gas natural, produciendo gas de síntesis (Syngas: CO y  $\text{H}_2$ ), este es la materia prima para el proceso Fischer-Tropsch del cual se obtienen productos como amoníaco y metanol, también se pueden obtener gasolinas sintéticas (hidrocarburos) (4). La alternativa actual consume mucha energía (producción del syngas), ya que para llevarla a cabo es necesario el uso de altas temperaturas y presiones. Utilizando una reacción directa, llevando a cabo el proceso en una sola etapa, reducimos el uso de energía, y al ser una reacción catalítica se busca alta selectividad que permita facilitar la posterior fase de separación de productos.

La reacción MOC ha sido muy estudiada desde muchos puntos de vista. Muchos catalizadores se han probado en busca de un mayor rendimiento a hidrocarburos ligeros y olefinas ( $\text{C}_2+$ ): Li/MgO (5), Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6), Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (7), perovskitas (8) y POM (9) son solo unos ejemplos de los catalizadores utilizados (además de variaciones de los mismos). Sin embargo, el escalado a planta industrial del proceso MOC no ha sido posible por ahora debido a las limitaciones del proceso:

- a) Mezcla potencialmente explosiva
- b) Reacciones secundarias, que producen ( $\text{CO}_x$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) que limitan el rendimiento a  $\text{C}_2+$

Usualmente los reactivos utilizados en el proceso MOC son  $\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2$ , a veces disueltos con un gas inerte. Hay que tener cuidado con las proporciones ya que estos dos gases pueden llegar a explotar. En la **Figura 2** podemos ver los límites que hay que tener en cuenta. Por debajo del 60% de  $\text{CH}_4$  empieza el límite de mezclas inflamables.

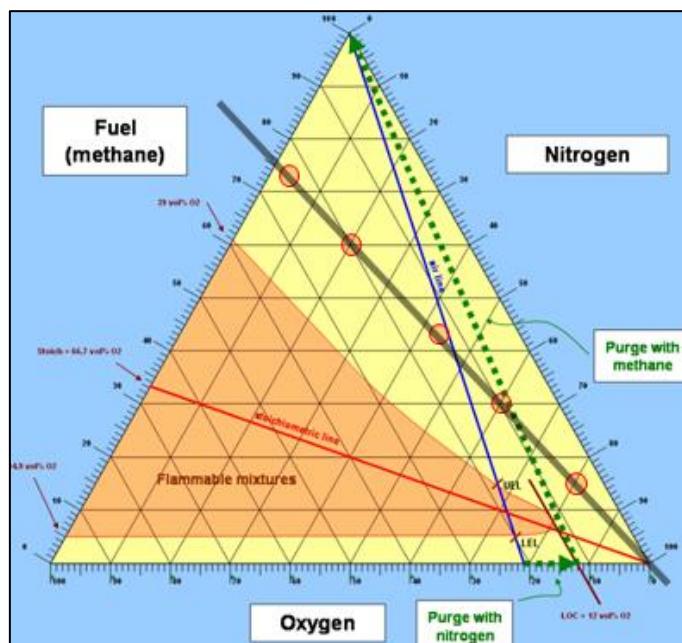


Figura 2. Límites de mezcla de los gases reactivos.

Conocer el mecanismo de la reacción es importante para saber cómo desplazar la reacción hacia nuestros productos deseados. Es importante diferenciar entre las reacciones que ocurren en la superficie del catalizador y las que no, las que son exotérmicas y las que son endotérmicas, las que producen expansión o reducción molar. Para ello tomamos como base el mecanismo de reacción de la **Figura 3** (10).

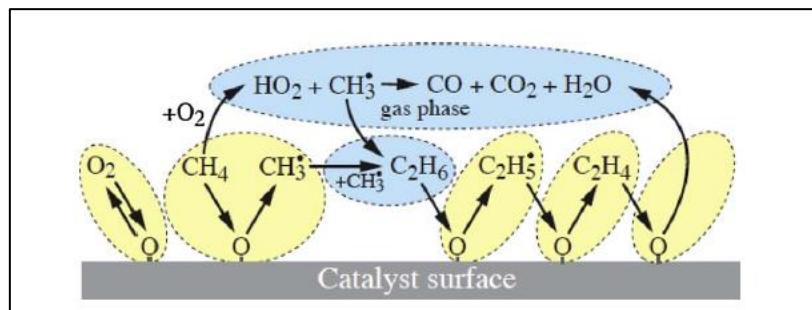


Figura 3. Mecanismo de la reacción MOC propuesto por Ludsfor et al. (11)

Este mecanismo tiene en cuenta 39 reacciones en fase gas y 27 reacciones en la superficie del catalizador. Para mejorar su entendimiento, Stansch y cols. ha simplificado en 10 reacciones el mecanismo, ver la **Tabla 1** (12).

Tabla 1. Reacciones globales MOC, reportadas por Stansch.

	Reaction	$\approx \Delta H^\circ_{298}$ (kJ/mol)
1.	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-802
2.	$2\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	-177
3.	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	-277
4.	$\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-283
5.	$\text{C}_2\text{H}_6 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-105
6.	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-757
7.	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	+137
8.	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	+210
9.	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41
10.	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+41

#### 1.4 Catalizadores para el acoplamiento oxidativo de metano

De la variedad de catalizadores utilizados, Li/MgO y Sr/La2O3 son los más prometedores para el presente trabajo.

#### Li/MgO

En el caso del Li/MgO tenemos muchísima bibliografía en la que apoyarnos para decidir una vía de síntesis. En una revisión del 1993 se recopilan resultados de muchos experimentos (5).

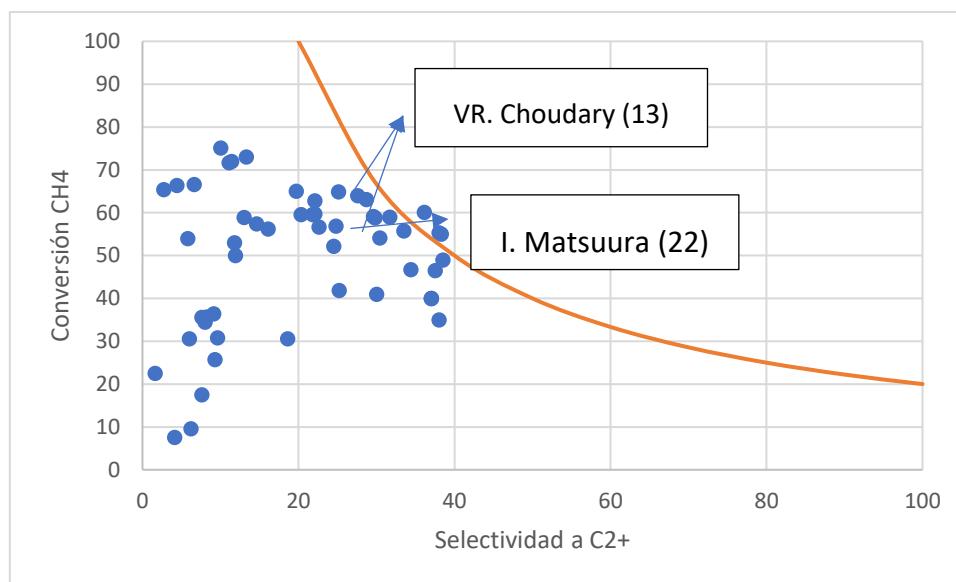


Figura 4. Resultados REVIEW Li/MgO

En la **Figura 4** podemos ver todos los resultados que recoge la revisión de Baerns y cols. (5), en naranja el límite de rendimiento de 20% establecido por el límite termodinámico del proceso MOC ( $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) que muy pocos han reportado. La mayoría de los catalizadores tienen una carga de  $\text{Li}/\text{Mg}=0.1$  que supone un 3%wt de Li. Muchos de estos experimentos con este catalizador (entre los que se encuentran algunos de los mejores resultados) se encuentra en un artículo de Choudary (**Tabla 2**) (13), dónde se prueban distintos precursores. Con la ayuda de estos artículos se decide la vía de síntesis para este catalizador.

Tabla 2. Precursores para la síntesis de Li/MgO según Choudary (13)

Catalyst code	Precursor		Surface area ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$\text{CO}_2$ content of catalyst ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$\text{MgCO}_3$ phase in catalyst (minor or in traces)
	For $\text{Li}_2\text{O}$	For $\text{MgO}$			
A	$\text{LiNO}_3$	$\text{Mg(OH)}_2$ (I) <sup>a</sup>	2.0	<0.01	Nil
B	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$	$\text{Mg(OH)}_2$ (I) <sup>a</sup>	2.5	0.21	Minor
C	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Mg(OH)}_2$ (I) <sup>a</sup>	4.1	0.12	Minor
D	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Mg(OH)}_2$ (II) <sup>b</sup>	8.4	0.08	Trace
E	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Mg(OH)}_2$ (III) <sup>c</sup>	6.1	0.18	Minor
F	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Mg(OH)}_2$ (IV) <sup>d</sup>	8.1	0.05	Trace
G	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Mg(OH)}_2$ (V) <sup>e</sup>	0.5	0.04	Trace
H	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Mg(OH)}_2$ (VI) <sup>f</sup>	1.8	0.28	Trace
I	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{MgCO}_3$	4.4	0.32	Minor
J	$\text{LiNO}_3$	$\text{MgCO}_3$	2.3	0.13	Minor
K	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$	$\text{MgCO}_3$	2.5	0.39	Minor
L	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{MgO}$	4.4	0.07	Trace
M	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mg}$	5.0	0.41	Minor
N	$\text{LiNO}_3$	$\text{Mg(NO}_3)_2$	1.3	<0.01	Nil

<sup>a</sup> Prepared by precipitation of  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  by  $\text{NH}_3$  solution (ageing period: 30min).

<sup>b</sup> Prepared by precipitation of  $\text{MgSO}_4$  by  $\text{NH}_3$  solution (ageing period: 30 min).

<sup>c</sup> Prepared by precipitation of  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mg}$  by  $\text{NH}_3$  solution (ageing period: 30min).

<sup>d</sup> Prepared by precipitation of  $\text{MgCl}_2$  by  $\text{NH}_3$  solution (ageing period: 30 min).

<sup>e</sup> Prepared by precipitation of  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  by  $\text{NH}_3$  solution (ageing period: 16h).

<sup>f</sup> Prepared by precipitation of  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  by  $\text{NaOH}$  (ageing period: 30 min).

### Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Este catalizador no ha sido tan probado como el anterior en la reacción objeto de estudio. Sin embargo, sí que se ha utilizado para seguir un procedimiento similar, en el

cual el catalizador se utiliza depositado sobre las paredes de un monolito (14). El uso de un monolito resulta muy interesante, como ya hemos visto en el artículo de Ramirez y cols. (2) el uso de un monolito calentado con microondas crea un gradiente de temperatura entre las paredes y el seno del gas (**Figura 1**).

Los buenos resultados que se reportan y la novedad son buenos motivos para compararlo con Li/MgO que es uno de los catalizadores que antes se empezó a probar. Debido a que no hay muchos resultados experimentales nos veremos obligados a buscar las condiciones óptimas de reacción. Sin embargo, usaremos como base la composición de alimentación que se ve en Sollier y cols. (6).

### 1.5 Recubrimiento de monolitos

El uso de calentamiento asistido por microondas obliga a tener un sólido que absorba esta energía y se caliente. En el caso de los catalizadores que vamos a utilizar esto no ocurre, el MgO tiene una constante de pérdida dieléctrica de  $\epsilon'=9.9-10$  (T<sup>a</sup> amb) (15), por lo que un sistema con lecho fijo no tiene sentido. Cómo se ve en Julian y cols. (3) los monolitos de SiC ( $\epsilon'=0.1$ , T<sup>a</sup> amb) son de las mejores opciones para calentar nuestro sistema. Los monolitos de SiC además de calentarse con las microondas tienen propiedades físicas muy buenas, son duros, baja expansión térmica, inertes químicamente y elevada resistencia a shock térmico.

La técnica elegida para recubrir los monolitos con nuestros sólidos catalíticos se llama dipcoating (16). El dipcoating consiste en la inmersión/extracción del monolito en una disolución que contiene nuestro sólido en dispersión, este se adhiere a las superficies del monolito formando una película. Esté método es muy común y ya lo han realizado otros autores (6) (3). El espesor de capa sigue la **Ecuación 1**.

$$h_0 = c \left( \frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [\text{Ecuación 1}]$$

- $h_0$ : espesor de capa
- $c$ : constante (para líquidos newtonianos, normalmente = 0.8)
- $\eta$ : viscosidad
- $U_0$ : velocidad de extracción
- $\rho$ : densidad
- $g$ : constante gravitacional

La ecuación de Landau-Levich (17) nos sirve para saber que variables tienen un efecto positivo o negativo en orden de aumentar el espesor de la película que recubre la superficie.

## 2. Experimental

Los reactivos utilizados en el presente trabajo se encuentran detallados y agrupados en el **Anexo I**.

### 2.1 Síntesis de los catalizadores

#### Li/MgO

Preparación del catalizador LiMgO, a partir de MgO y LiNO<sub>3</sub>, del proveedor Sigma Aldrich.

La preparación se hace mediante la técnica de impregnación húmeda incipiente (IWI de sus siglas en inglés “Incipient Wetness Impregnation”). Este método consiste en impregnar (gota a gota) el sólido que hace de soporte (MgO) la cantidad de disolución (agua + LiNO<sub>3</sub>) justa para se forme una pasta fluida sin aparición de fluido sobrenadante.

El primer paso es conocer la cantidad de agua que se necesita para formar dicha pasta. Una vez conocida esta cantidad de agua podemos preparar la disolución con la concentración adecuada para que la carga de Li en el catalizador sea del 3%wt, carga metálica óptima según Choudhary y cols. (13).

Con la disolución preparada se hace la impregnación teniendo especial atención en una buena mezcla y que no haya exceso de agua.

Después de la impregnación se procede a secar la muestra en estufa a 100°C durante al menos 12h. A continuación, es necesario calcinar el catalizador para que su estructura y configuración no sufra variaciones durante la reacción que se va a dar a una temperatura de entre 750 y 800 °C. Se calcina en la mufla a 850°C durante 3h con una rampa de calentamiento de 4.44 °C/min.

El sólido obtenido se muele y tamiza a 80-150µm.

Cálculos y cantidades para la preparación IWI.

3. Cantidad de agua para humedad incipiente:  
101.5mg MgO necesitan 0.3mL para alcanzar la humedad incipiente.  
2.95mL de agua por cada 1g de MgO.
4. LiNO<sub>3</sub> necesario para obtener un 3% de Li en peso.  
298.05 mg de LiNO<sub>3</sub> por cada 1g de MgO.
5. Concentración de la disolución:  
298.05mg → 4.32E-03 moles de LiNO<sub>3</sub> en 2.95mL de agua  
Disolución de 1.46M de LiNO<sub>3</sub>

En la preparación de 3g de Li/MgO (3%Li) se utilizan 3g de MgO y 8.86mL de la disolución (1.46M LiNO<sub>3</sub>). La pasta formada se seca a 100°C durante al menos 12h y se calcina a 850°C durante 3h con una rampa de calentamiento de 4.72°C/min.

### Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La preparación del catalizador se hace también mediante IWI, siguiendo la receta de Sollier y cols. (6). Para ello se tiene los dos reactivos en polvo La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, del proveedor Sigma Aldrich. Del segundo se prepara una disolución 24%wt (sobre agua), para obtener un catalizador con 5%wt de Sr. Esta disolución se añade poco a poco sobre el segundo, cada 3g de sólido se añaden 1.5mL de la disolución. Se elimina el agua calentando a 80°C con agitación continua, para ello se utiliza un baño de propilenglicol para que este no se evapore. Despues de eliminar toda el agua, se deja el sólido a 150°C durante al menos 12h. Se calcina a 850°C durante 10h usando una rampa de T de 3.14°C/min.

El sólido obtenido se muele y tamiza a 80-150 µm.

### Recubrimiento de los monolitos

El recubrimiento es el paso necesario para pasar de una disposición de reactor de lecho fijo, a un monolito recubierto con el sólido catalítico y usar el calentamiento asistido por microondas que nos genera el gradiente de temperatura entre las paredes y la fase gas (2) (**Figura 1**).

En el recubrimiento intervienen dos elementos esencialmente, el “slurry” y el monolito. El “slurry” es el líquido que contiene el sólido catalítico en dispersión. Este tiene una viscosidad y tensión superficial que condicionan el resultado final del recubrimiento.

El “slurry” de Li/MgO tiene los siguientes componentes (% en peso):

- Agua (84%)
- Li/MgO (15%)
- Sílice Coloidal\* (1%)

De manera similar, el “slurry” de Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene los siguientes componentes (% en peso):

- Agua (79%)
- Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20%)
- Sílice Coloidal\* (1%)

\*La sílice coloidal se ha añadido utilizando Ludox 40 de Sigma Aldrich (SiO<sub>2</sub> 40%wt disuelto en agua).

Es importante que el resultado del recubrimiento sea lo más uniforme posible para que durante la reacción la temperatura sea homogénea en todo el monolito. Por ello todos los pasos a realizar son muy importantes.

Para realizar el recubrimiento de los monolitos se va a utilizar un aparato llamado dipcoater (Marca: Biolin Scientific, Modelo: DC single small). Este aparato sirve para realizar la inmersión del monolito y su posterior emersión a una velocidad controlada (mm/min).

El proceso (**Figura 5 (18)**) consiste en varios pasos:

1. Pesar monolito en la balanza.
2. Cubrir la superficie externa del monolito con teflón y colocar en las pinzas del dipcoater (**Figura 6**).
3. Realizar recubrimiento:
  - a. Inmersión a una velocidad controlada (**Figura 7**).
  - b. Parada con el monolito sumergido.
  - c. Emersión a una velocidad controlada.
4. Eliminar exceso de slurry
5. Retirar el monolito de las pinzas y quitar el teflón.
6. Colocar el monolito en el soporte de secado.
7. Secado a 120°C durante 30min.
8. Pesar el monolito.

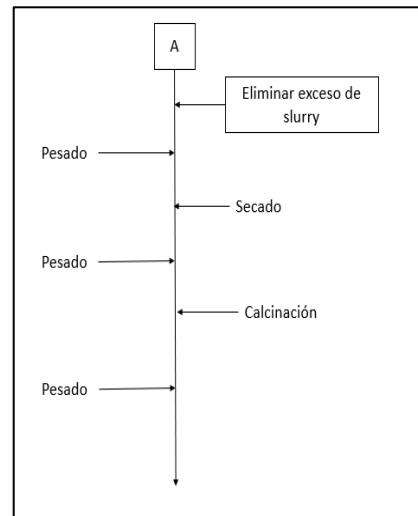


Figura 5. Proceso de dip-coating

Este proceso es recomendable repetirlo un número de veces pares. Debido a que la posición de secado es vertical, para conseguir buena homogeneidad, de esta manera el monolito se secaría tantas veces “bocarriba” como “bocabajo”.

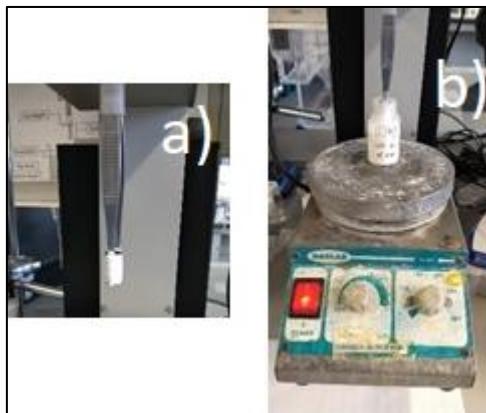


Figura 6. a) colocación del monolito en las pinzas del dipcoater;  
b) inmersión del monolito con el dipcoater en un slurry con agitación

El último paso del proceso es la calcinación a temperatura de reacción. Esto es importante para que el monolito y el sólido no sufran cambios durante la reacción.

Para una optimización del proceso se realizan primero pruebas con los sólidos base ( $\text{MgO}$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) en monolitos de cordierita que no se van a usar en reacción. De esta manera se pueden preparar distintos “slurries” para optimizar su composición. Las pruebas de coating se realizan sobre monolitos de cordierita, se utiliza este material por su elevada disponibilidad y fácil mecanizado, cuyos canales son más estrechos que los de  $\text{SiC}$  (monolitos utilizados para las reacciones), son más frágiles y no absorben energía microondas por lo que no se pueden usar para nuestros experimentos.

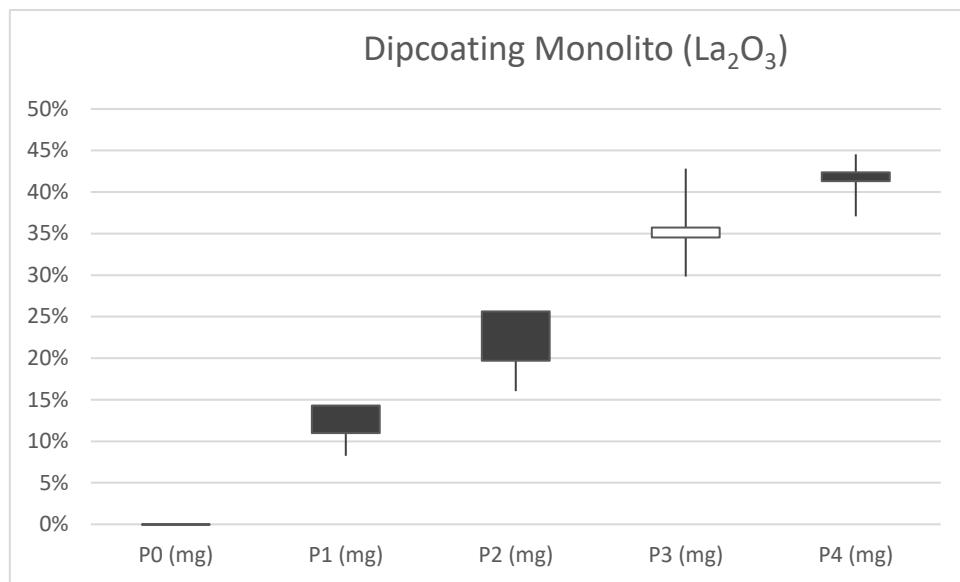


Figura 7. Resultado de las pruebas de dipcoating con el slurry de  $\text{La}_2\text{O}_3$

En la **Figura 7**, podemos ver los resultados de las pruebas de coating de monolitos de cordierita con el slurry de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Realizando cuatro inmersiones llegamos a ganar un  $41 \pm 3\%$  en peso. Es decir, si el monolito pesaba 100mg con cuatro inmersiones conseguimos recubrirlo con 41mg de catalizador.

El resultado numérico se encuentra en el **Anexo II**.

Se mide la viscosidad de los “slurry” resultando ser de 7cp. Utilizando la ecuación de Landau-Levich (Ec. 1) (**Anexo III**) se obtiene el espesor teórico de la capa, 2.76 $\mu\text{m}$ .

## 2.2 Caracterización de los catalizadores

El fundamento teórico de las técnicas de caracterización se explica en el **Anexo IV**.

### SEM y EDX

La microscopía electrónica de barrido se ha empleado para visualizar la morfología de los distintos catalizadores.

Las imágenes de SEM se han obtenido en el microscopio FEI-Inspect (Laboratorio de Microscopías Avanzadas, Universidad de Zaragoza) capaz de proporcionar aumentos de hasta 300000, voltajes aceleradores de entre 0,2 a 40 kV y un SPOT entre 2,5 y 3,5.

En el caso de los monolitos hay que seguir un procedimiento previo para preparar las muestras:

1. Embutir en resina y curar al vacío
2. Realizar un corte para ver el plano deseado
3. Pulir la cara deseada
4. Recubrimiento con C
5. Análisis SEM

## XRD

La difracción de rayos X ha permitido comprobar la estructura cristalina de los catalizadores. El equipo utilizado ha sido el Panalytical Empirean con ánodo de cobre a 45 kV y 40 mA. Haciendo un barrido de ángulos de difracción desde 5 hasta 40º.

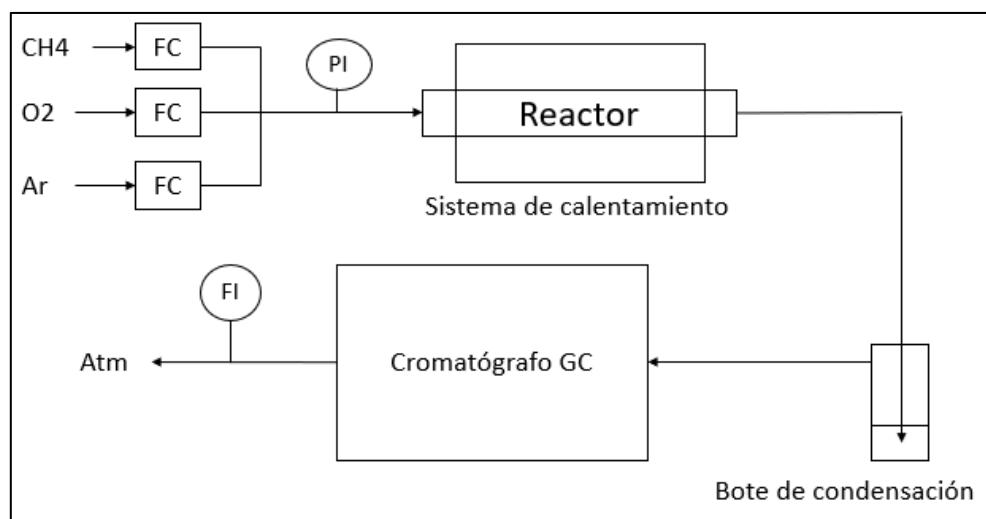
## 2.3 Planta de reacción

Se dispone de una planta experimental para realizar los experimentos. Se puede montar una configuración de calentamiento convencional tanto como de calentamiento asistido por microondas, la única diferencia es la disposición del reactor.

La planta donde se van a llevar los experimentos de calentamiento convencional consta de las siguientes partes:

1. Botellas de alimentación ( $O_2$  99.995%,  $CH_4$  99.995%, Ar 99.995%; de Praxair)
2. Controladores de flujo volumétrico (20ml/min) (en la **Figura 8 FC**)
3. Manómetro (en la **Figura 8 PI**)
4. Sistema de calentamiento:
  - a) Horno eléctrico (Carbolite)
  - b) Cavidad Microondas ADREM
5. Reactor de cuarzo (diámetro: 10mm, longitud: 36cm)
6. Bote de condensación
7. Cromatógrafo (Thermo Scientific Trace 1300 GC)
8. Burbujímetro (en la **Figura 8 FI**)

La disposición de las partes se puede ver en las **Figura 8**:



*Figura 8. Esquema de la planta de reacción.*

En primer lugar, están las botellas de alimentación. En nuestro caso utilizaremos solo 3 botellas. Cada una corresponde a un reactivo (Oxígeno o Metano) o a un inerte (argón), que nos suministra Praxair. Las botellas están conectadas a un reductor manométrico para controlar la presión de la línea. El caudal de la línea se controla con un controlador de flujo (de 0 a 20 ml/min) que regulamos mediante un software propio de la

universidad en el PC. Además, el software guarda los datos de caudal y de presión para poder estudiarlos posteriormente.

Después de los controladores los caudales confluyen en una misma línea que va directa a la entrada del reactor. El reactor se puede calentar usando un horno eléctrico convencional (Carbolite) o usando una cavidad microondas (ADREM).

La salida del reactor va directamente a un bote de condensación donde se separa el agua del resto de productos para no dañar las columnas del cromatógrafo que se encuentra después. El cromatógrafo analiza la composición de los productos. Para analizar correctamente los productos obtenidos es necesario realizar una calibración del cromatógrafo en función de los productos que se van a obtener y el tratamiento de datos (**Anexo V y VII**).

A la salida del cromatógrafo se dispone de un burbujeímetro para medir el caudal a la salida, es importante porque durante la reacción se da reducción molar y no tenemos otra manera de controlarlo. Los gases obtenidos se emiten a atmósfera a través de la campana del laboratorio.

Para ver el funcionamiento de la cavidad microondas ver **Anexo VI**.

Para colocar el lecho fijo en el reactor, fijamos el polvo catalítico utilizando lana de cuarzo antes y después. Intentamos llenar lo máximo posible el reactor para que los gases salgan más rápido y disminuir el tiempo de estos en la zona caliente (**Figura 9**).



Figura 9. Reactor de Cuarzo con lecho fijo de  $Sr/La_2O_3$  (antes de reacción)

#### Diferencias lecho fijo y monolito

La principal diferencia es el tiempo de contacto. Un lecho fijo de unos 200mg ocupa 5mm de longitud del reactor, por otro lado, los monolitos ocupan 1 cm independientemente de la carga de catalizador que tengan. Los volúmenes son los siguientes:

- Lecho Fijo (5mm):  $31.42\text{ cm}^3$
- Monolito:  $62.83\text{cm}^3$

Utilizando un mismo caudal, ya que el volumen es aproximadamente la mitad, el lecho fijo tendría la mitad de tiempo de contacto. Esto daría lugar a mayor conversión en el monolito. Sin embargo, el monolito tiene canales que benefician el paso del gas evitando su contacto con el sólido catalítico, mientras que el lecho fijo asegura el máximo contacto entre el gas y el sólido al tenerlo que atravesar por completo.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Caracterización

Li/MgO

##### SEM

En la **Figura 10** podemos ver las imágenes de Li/MgO obtenidas por SEM. Ordenadas de menor a mayor magnitud. Se aprecia un sólido bastante homogéneo que tiene una estructura no ordenada. A mayor magnitud (magnitud 25000) podemos ver los cristales de escala nanométrica.

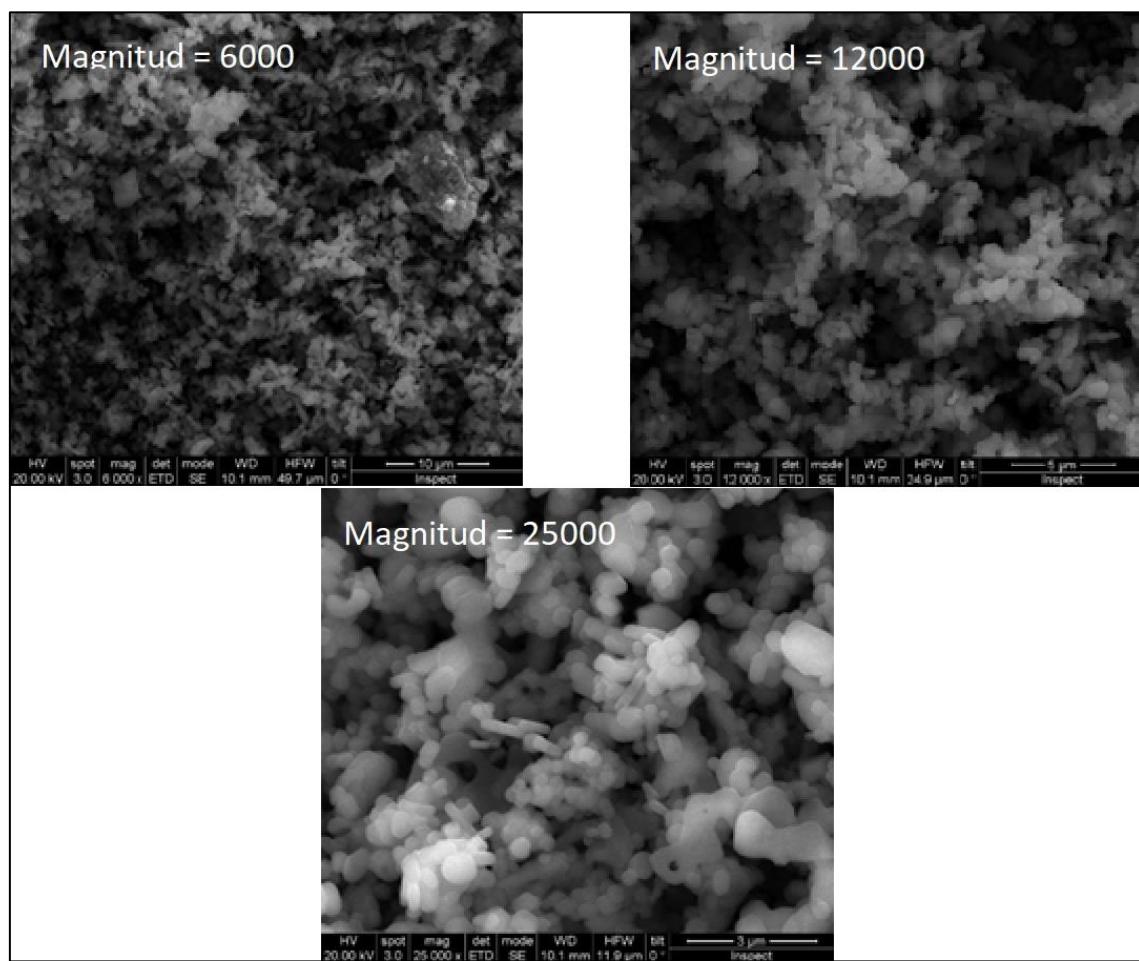


Figura 10. Imágenes SEM de Li/MgO

##### XRD

Se analiza con XRD el catalizador antes y después de reacción. Como se ve en la **Figura 11**, los ángulos de reflejo están en aproximadamente en 18, 22 y 38  $\theta$ , el XRD de este no cambia tras estar en reacción, su estructura cristalina se mantiene estable (19).

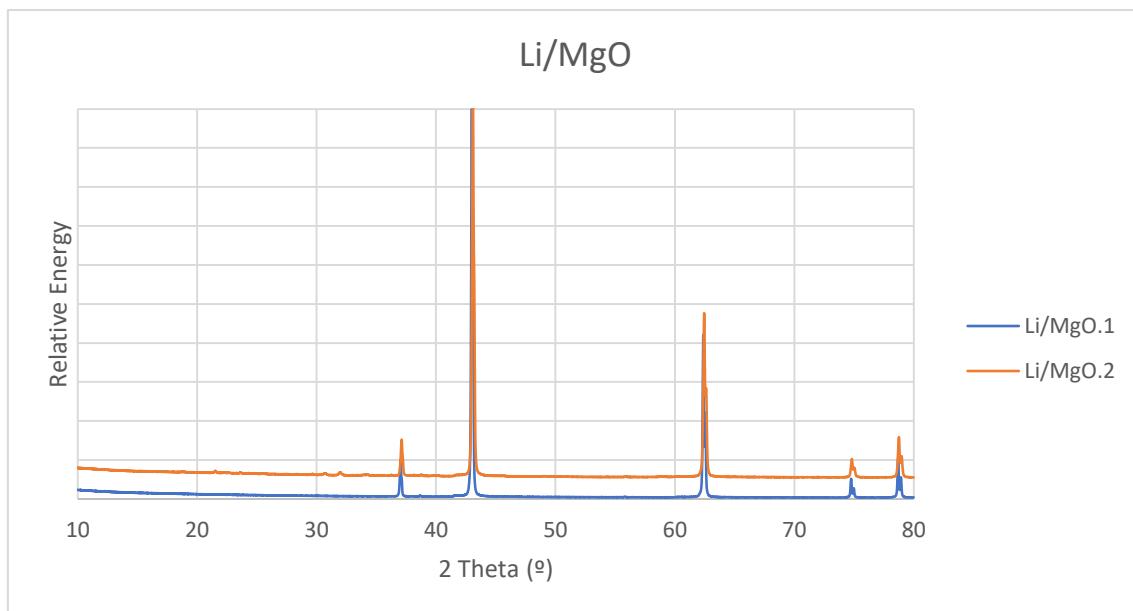


Figura 11. XRD de Li/MgO; Li/MgO.1=antes de reacción, Li/MgO.2=después de reacción.

Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

SEM

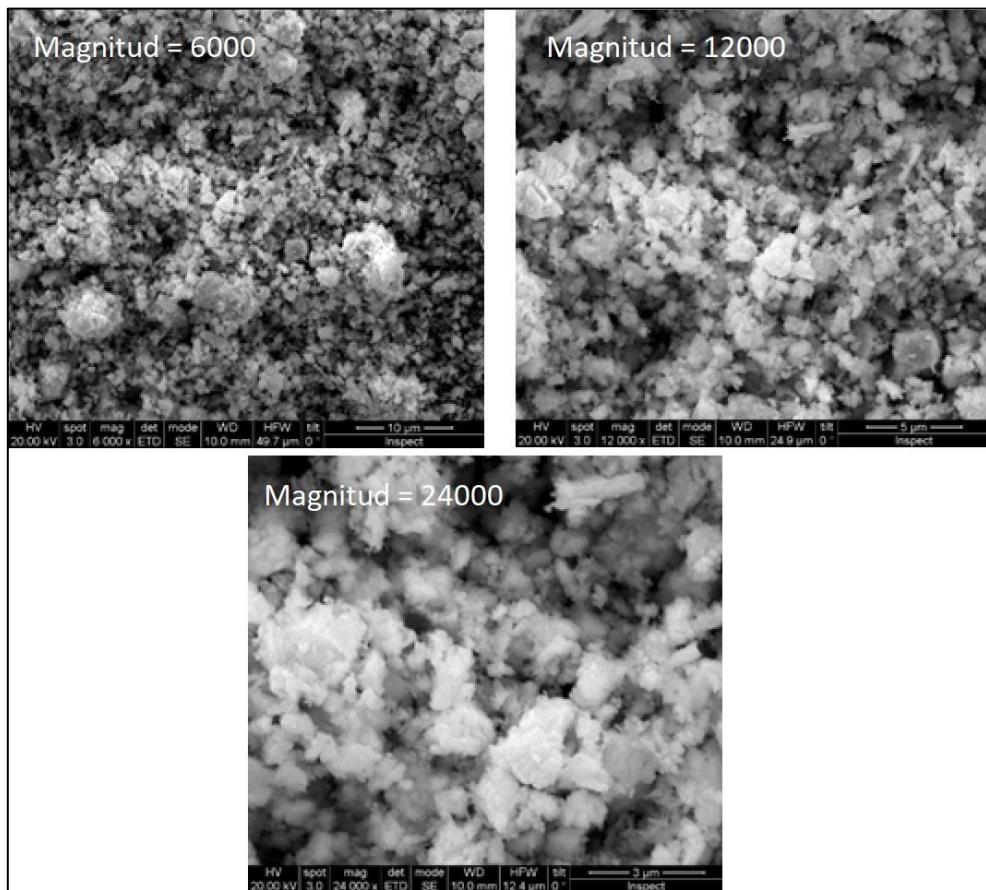


Figura 12. Imágenes SEM de Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Como en el caso anterior, podemos ver en la **Figuras 12** las imágenes obtenidas por SEM ordenadas de menor a mayor magnitud. Se aprecia que la estructura del catalizador no es ordenada pero homogénea. El Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta nanopartículas formando agregados entre 3 y 10 µm.

### EDX

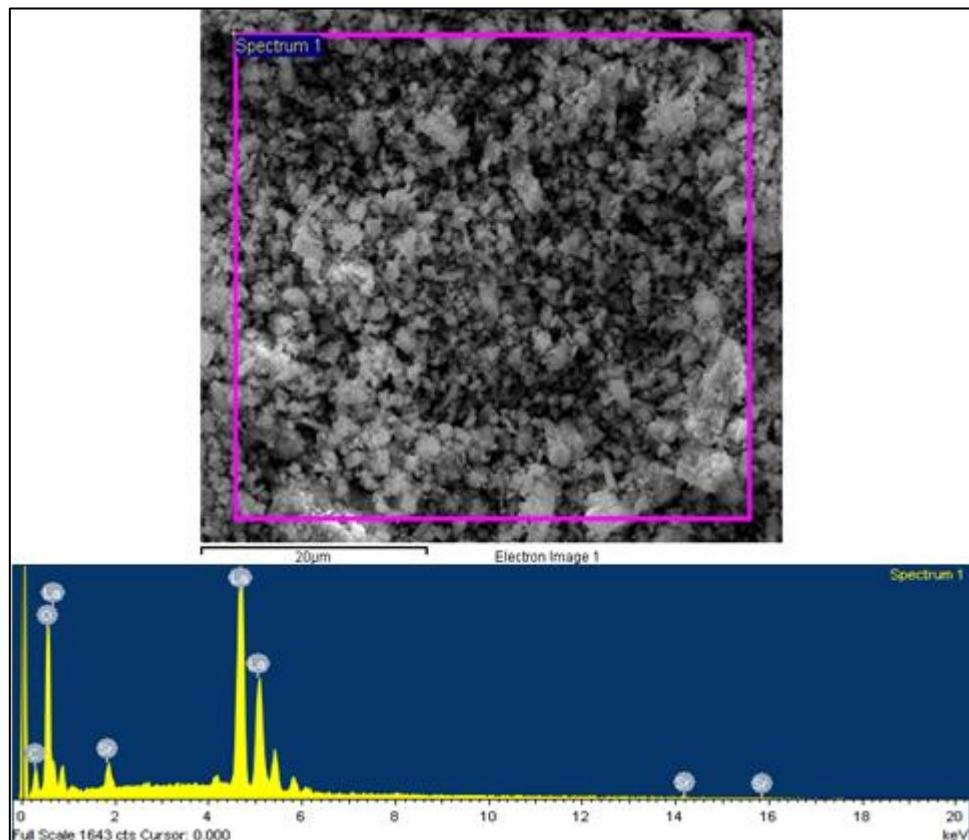


Figura 13. Área 1 del análisis EDX a Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y su correspondiente espectro.

En este caso la técnica sí que nos ha servido para caracterizar el sólido y obtener la cantidad de Sr depositada en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se realiza el análisis en 3 áreas diferentes, en la **Figura 13** se muestra el área 1 y su correspondiente espectro. En la **Tabla 3** se presenta el porcentaje en peso de cada elemento, la carga de Sr es un  $3.08 \pm 0.78\%$  en peso, ese valor es menor que el esperado teóricamente (5%wt).

Tabla 3. Análisis de composición Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (EDX)

Elemento	Area 1	Area 2	Area 3	% wt (Promedio)
O	25.27%	29.30%	25.54%	<b><math>26.70 \pm 2.252\%</math></b>
Sr	3.49%	3.59%	2.18%	<b><math>3.08 \pm 0.78\%</math></b>
La	71.25%	67.11%	72.28%	<b><math>70.21 \pm 2.73</math></b>

## XRD

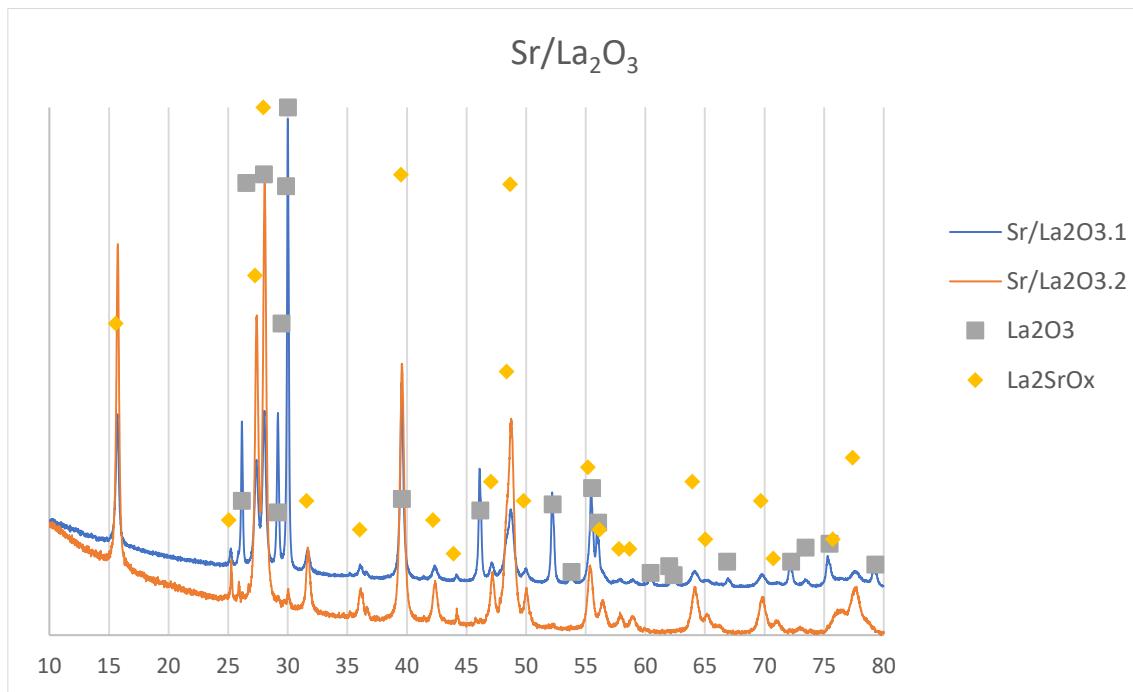


Figura 14. XRD del catalizador  $\text{Sr}/\text{La}_2\text{O}_3$ . 1=antes de reacción; 2=después de reacción

Se puede ver en el XRD (**Figura 14**) que la composición cristalina del catalizador sufre distintos cambios durante la reacción. Siendo la fase principal  $\text{La}_2\text{O}_3$  y apareciendo en trazas menores  $\text{La}_2\text{SrO}_x$  que se forma y se agudizan sus picos tras la reacción. El Sr al formar una fase, forma enlaces más fuertes, cambiando la estructura del sólido y pudiendo ser beneficioso para la estabilidad de la reacción (20).

## Monolitos

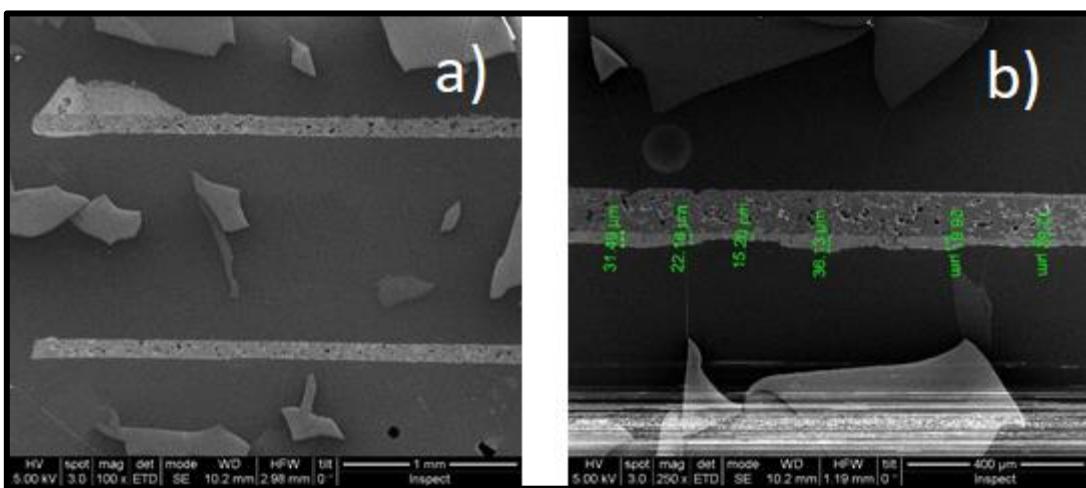


Figura 15. a) Imagen SEM de monolito de cordierita al comienzo del canal.  
b) Imagen SEM de monolito de cordierita en el tramo intermedio del canal + Medidas

En la **Figura 15 a)** se puede apreciar la acumulación de sólido al comienzo del canal. Esto ocurre en todos los canales. La **Figura 15 b)** está tomada en la mitad del monolito. La línea que se observa es la pared del monolito, así su superficie inferior sería la pared de un canal y la superior la pared exterior. El recubrimiento del sólido es bastante uniforme, con un espesor de  $24.1 \pm 9.13 \mu\text{m}$ , en esta sección y se encuentra en la zona central, que es la más alejada de las tapas donde es más fácil acumular sólido.

El monolito analizado sufrió 4 ciclos. Teóricamente el espesor de capa es de  $2.76 \mu\text{m}$ , al ser 4 ciclos resultaría de  $11.04 \mu\text{m}$ . Nuestro resultado de  $24.1 \pm 9.13 \mu\text{m}$  es bastante mayor al previsto teóricamente. Esto puede ser debido a que la teoría solo tiene en cuenta una pared (**Figura 16**) mientras que en nuestro caso las 4 paredes del canal están muy cerca aumentando la fuerza de capilaridad.

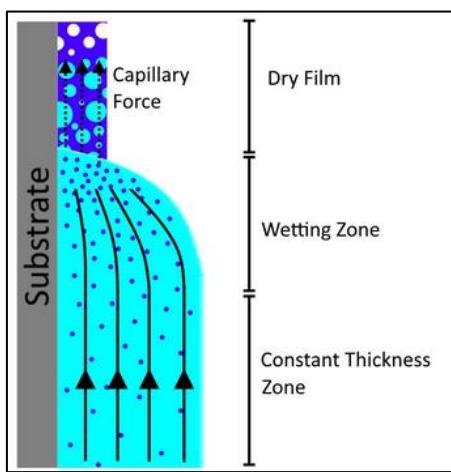


Figura 16. Análisis de dipcoating (17).

### 3.4 Reacciones Lecho Fijo

Se ponen en reacción los reactores en disposición de lecho fijo. Utilizando el sistema de calentamiento convencional (CH, conventional heating).

Reacciones con catalizador Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Las condiciones de reacción se pueden ver en la **Tabla 4**. La composición de alimentación ha sido elegida a partir de bibliografía (6), para tener un punto de comparación. Durante el experimento se varía la temperatura en busca del punto óptimo de mayor rendimiento.

Tabla 4. Condiciones de reacción Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lecho fijo CH

<b>Peso Cat</b>	200	mg
<b>Caudales</b>		
<b>CH4</b>	15.36	ml/min
<b>O2</b>	1.92	ml/min
<b>Ar</b>	4.80	ml/min
<b>Comp</b>	8:1:2.5	
<b>Velocidad</b>	6.62	WHSV
<b>Temperatura</b>	550-850	°C

En la **Tabla 5** podemos ver los resultados del experimento a distintas temperaturas.

Tabla 5. Resultados experimento  $\text{Sr/La}_2\text{O}_3$ , lecho fijo a distintas temperaturas

T	X(CH4)	SC2	SCOx	X O2	R
550	7.24%	2.04%	97.96%	94.65%	0.148%
600	8.40%	5.05%	94.95%	94.20%	0.424%
650	8.74%	9.01%	90.98%	94.34%	0.788%
700	8.58%	11.14%	88.54%	94.53%	0.956%
750	7.70%	17.93%	79.64%	94.77%	1.381%
800	8.17%	22.97%	77.98%	95.13%	1.877%
850	7.00%	20.43%	79.16%	95.55%	1.429%

A menos de 650°C no se aprecia actividad del catalizador, la única reacción que tiene lugar es la combustión de metano. A partir de esos 700°C la selectividad empieza a aumentar obteniendo un máximo a 800°C de  $22.97 \pm 1.92\%$  teniendo una conversión de  $8.17 \pm 0.32\%$ , lo que nos deja un rendimiento de  $1.877 \pm 0.19\%$ .

Los resultados completos del experimento están en el **Anexo VIII**.

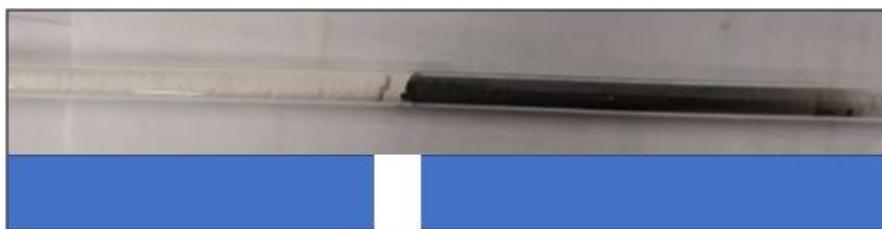


Figura 17. Reactor de cuarzo con lecho fijo de  $\text{Sr/La}_2\text{O}_3$  después de reacción con lana de coque

Aparece coque en el reactor, aguas abajo del lecho, en la lana de cuarzo (**Figura 24**) Los productos (etano y etileno) que se han dado durante la reacción en el lecho han evolucionado (debido a las altas temperaturas) a coque dejando el color negro de la lana de cuarzo.

#### Reacciones con catalizador Li/MgO

Se realizan dos experimentos de larga duración, con diferentes condiciones que se pueden ver en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Condiciones de las reacciones en lecho fijo de Li/MgO con calentamiento convencional

	A	B	
<b>Caudales</b>	24.19	25.33	ml/min
<b>CH<sub>4</sub></b>	19.35	18.9975	ml/min
<b>O<sub>2</sub></b>	4.84	6.3325	ml/min
<b>Ar</b>	0	0	ml/min

<b>Comp</b>	4.1.0	3.1.0	<b>CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:Ar</b>
<b>T<sup>°</sup></b>	700	750	<b>°C</b>
<b>Velocidad</b>	4.78	5.1	<b>WHSV</b>

Tabla 7. Resultados experimentos en lecho fijo de Li/MgO con calentamiento convencional

	<b>A</b>		<b>B</b>	
<b>X(CH<sub>4</sub>)</b>	23.56%	±0.44%	22.78%	±0.33%
<b>S(C<sub>2</sub>+) </b>	48.51%	±1.67%	30.77%	±1.45%
<b>S(CO<sub>x</sub>)</b>	51.49%	±1.67%	73.67%	±1.17%
<b>X(O<sub>2</sub>)</b>	97.76%	±0.21%	89.76%	±1.19%
<b>R(C<sub>2</sub>+) </b>	11.44%	±0.59%	7.01%	±0.25%

En la **Tabla 7** podemos ver el resumen de los resultados de ambos experimentos. Ambos duraron 17h. La diferencia más grande la podemos ver en la conversión de O<sub>2</sub>, siendo esta un 8% en el caso del experimento “B”, a pesar de operar a una temperatura mayor, esto es debido a que en la reacción “A” se trabaja con mayor defecto de O<sub>2</sub>. Otra gran diferencia es la selectividad hacia CO<sub>x</sub>, teniendo una mayor velocidad espacial en “B” se espera que la evolución hacia los productos de combustión sea menor, ocurriendo lo contrario debido a una mayor temperatura.

Los resultados al completo se pueden ver en el **Anexo IX**.

### 3.3 Reacciones con catalizador soportado en monolito

Para realizar las reacciones con calentamiento asistido por microondas (MW), es necesario tener el catalizador soportado en un monolito de SiC (material que absorbe la energía emitida por MW debido a sus propiedades dieléctricas) (3). Para tener una comparación más directa utilizamos los catalizadores soportados en monolito tanto en calentamiento convencional (CH) como en la cavidad microondas (MW).

Reacciones con catalizador Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en monolito

#### Calentamiento Convencional (CH):

Las condiciones del experimento se pueden ver en la **Tabla 8**:

Tabla 8. Condiciones reacción Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolito calentado con MW

<b>Peso Cat</b>	130	mg
<b>Caudales</b>		
<b>CH4</b>	5.2	ml/min
<b>O2</b>	0.65	ml/min
<b>Ar</b>	2.22	ml/min
<b>Comp</b>	8:1:2.5	
<b>Velocidad</b>	6.04	WHSV
<b>Temperatura</b>	750	°C

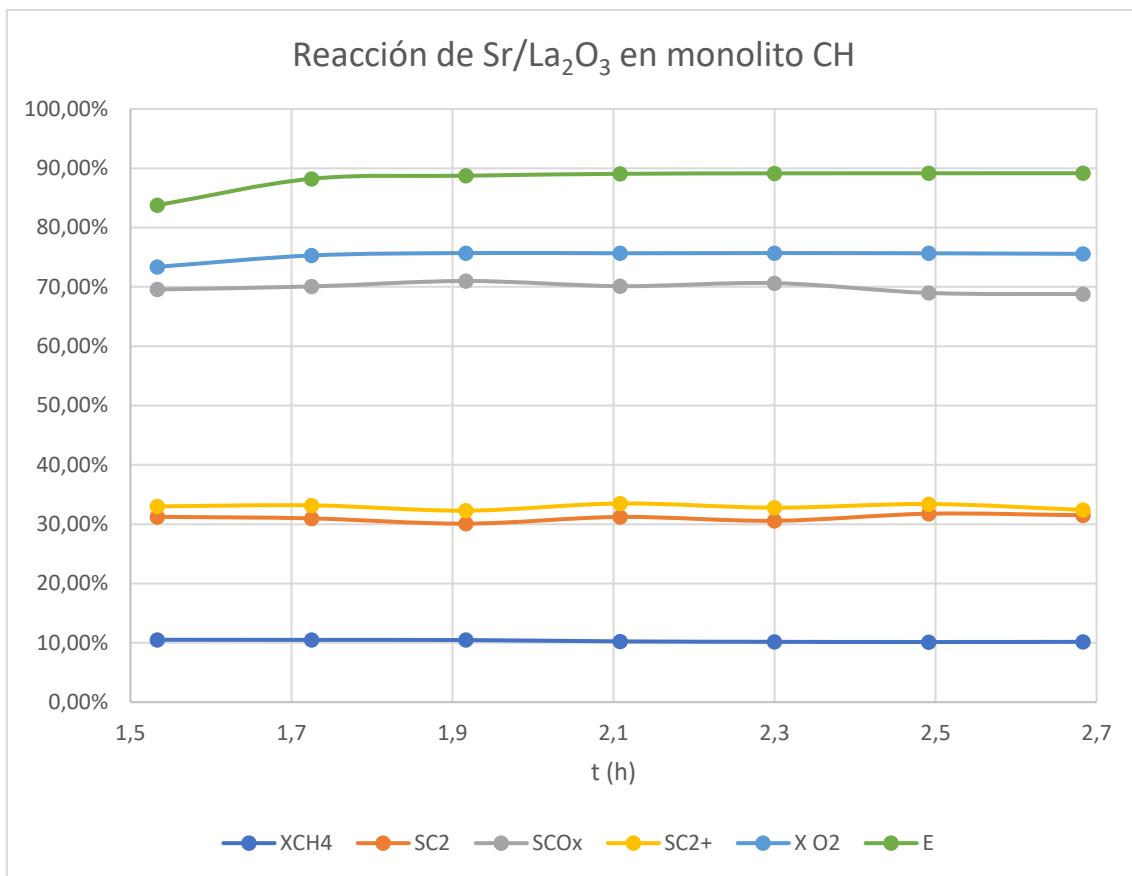


Figura 18. Resultados reacción con monolito recubierto con  $\text{Sr/La}_2\text{O}_3$  con calentamiento convencional

En la **Figura 18** se ven los resultados del experimento. Utilizando el catalizador soportado en monolito la selectividad a C2 ( $31.06 \pm 0.57\%$ ) es mayor que en el caso de lecho fijo ( $22.97 \pm 1.92\%$ ), a conversiones parecidas: en el caso del monolito  $X(\text{CH}_4) = 10.32 \pm 0.17\%$  y en el caso del lecho fijo  $X(\text{CH}_4) = 8.17 \pm 0.32\%$ . Este aumento de selectividad puede estar justificado por el aumento de tiempo de contacto al utilizar monolito. Cómo hemos visto anteriormente (**Apartado 2.3**), usando el mismo caudal con lecho fijo y monolito, el tiempo espacial es alrededor del doble en el caso del monolito, teniendo mayor tiempo el gas en contacto con el sólido catalítico se espera una producción mayor de hidrocarburos.

El resumen de la comparación se puede ver en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Resumen comparación Lecho fijo vs monolito con calentamiento convencional

	LECHO FIJO	MONOLITO
<b>X(CH<sub>4</sub>)</b>	8.17%	10.32%
<b>S (C<sub>2</sub>)</b>	22.97%	31.06%
<b>R (C<sub>2</sub>)</b>	1.88%	3.21%

El resultado completo del experimento se puede ver en el **Anexo X**.

Calentamiento en cavidad microondas monomodal (MW):

Las condiciones del experimento se pueden ver en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Condiciones de reacción de Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en monolito con calentamiento asistido por MW

<b>Peso Cat</b>	155	mg
<b>Caudales</b>		
<b>CH4</b>	6.2	ml/min
<b>O2</b>	0.73	ml/min
<b>Ar</b>	2.64	ml/min
<b>Comp</b>	8:1:2.5	
<b>Velocidad</b>	6.04	WHSV
<b>Temperatura</b>	750	°C

En este caso preparamos otra muestra, un monolito que tiene más cantidad de Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie. Se ajustan los caudales para obtener la misma velocidad WHSV en función del nuevo peso de Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

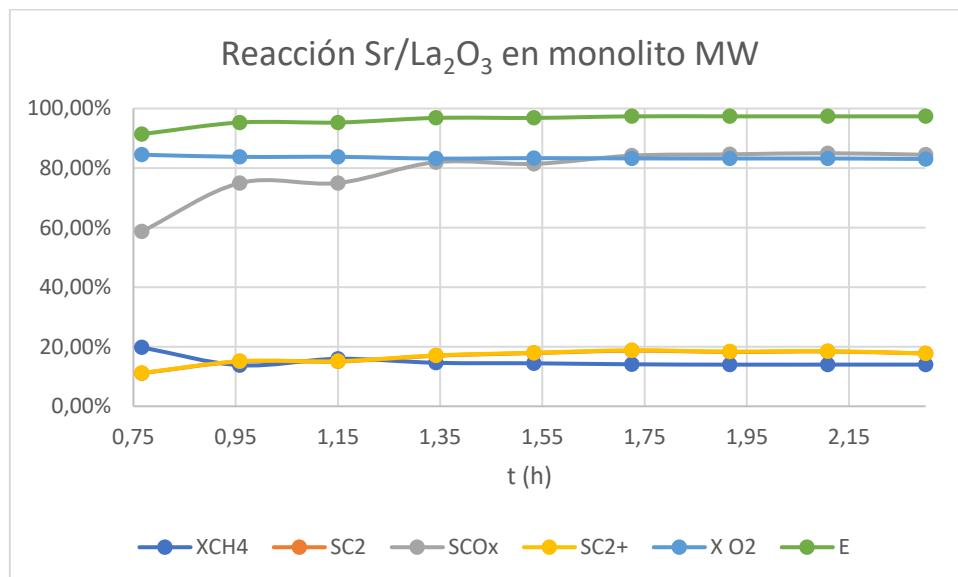


Figura 19. Resultados reacción con monolito recubierto de Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con calentamiento asistido por microondas

Los resultados se pueden ver en la **Figura 19**. El aumento gradual de la selectividad hacia CO<sub>x</sub> puede ser debido al calentamiento del reactor al estar en contacto con monolito caliente, aumentando la zona caliente de gases donde se produce la combustión hasta alcanzar un equilibrio.

Y el resumen de este experimento se ve en la **Tabla 11**.

Tabla 11. Resumen resultados reacción de Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en monolito con calentamiento asistido por MW

	VALOR	±
XCH <sub>4</sub>	14.35%	0.70%
SC2	17.24%	1.46%
SCO <sub>x</sub>	81.44%	4.19%
SC2+	17.34%	1.47%

X O <sub>2</sub>	83.34%	0.27%
E	96.70%	0.91%
R C2	2.47%	0.18%

El resultado del experimento con calentamiento asistido por microondas es peor que los obtenidos con calentamiento convencional. Las principales diferencias entre estos dos (aparte del sistema de calentamiento) es que se usa otra muestra de monolito con mayor carga de catalizador, utilizando así mayores caudales. La WHSV es la misma, ya que los caudales se ajustan al peso del catalizador. Por otro lado, la GHSV (velocidad espacial), es mayor debido a que el volumen que ocupa el monolito sigue siendo el mismo y se usan mayores caudales. Este hecho puede explicar la reducción de la selectividad.

Sin embargo, no se explica el aumento de conversión con el uso de calentamiento asistido por microondas, cuando esperamos que su uso frene las reacciones homogéneas (gas-gas) como la combustión de metano.

Los resultados completos de este experimento se pueden ver en el **Anexo XI**.

#### Reacciones con catalizador Li/MgO soportado en monolito

##### Calentamiento convencional CH:

Las condiciones de reacción son las siguientes (**Tabla 12**):

Tabla 12. Condiciones de reacción Li/MgO en monolito CH

Peso Cat	75	mg
<b>Caudales</b>		
CH4	5	ml/min
O <sub>2</sub>	1.67	ml/min
Ar	0.00	ml/min
Comp	3:1:0	
Velocidad	5.1	WHSV
Temperatura	750	°C

Se utiliza las mismas condiciones que en lecho fijo para poder comparar. Se ajustan los caudales para obtener la misma velocidad (WHSV) y composición con el nuevo peso de catalizador.

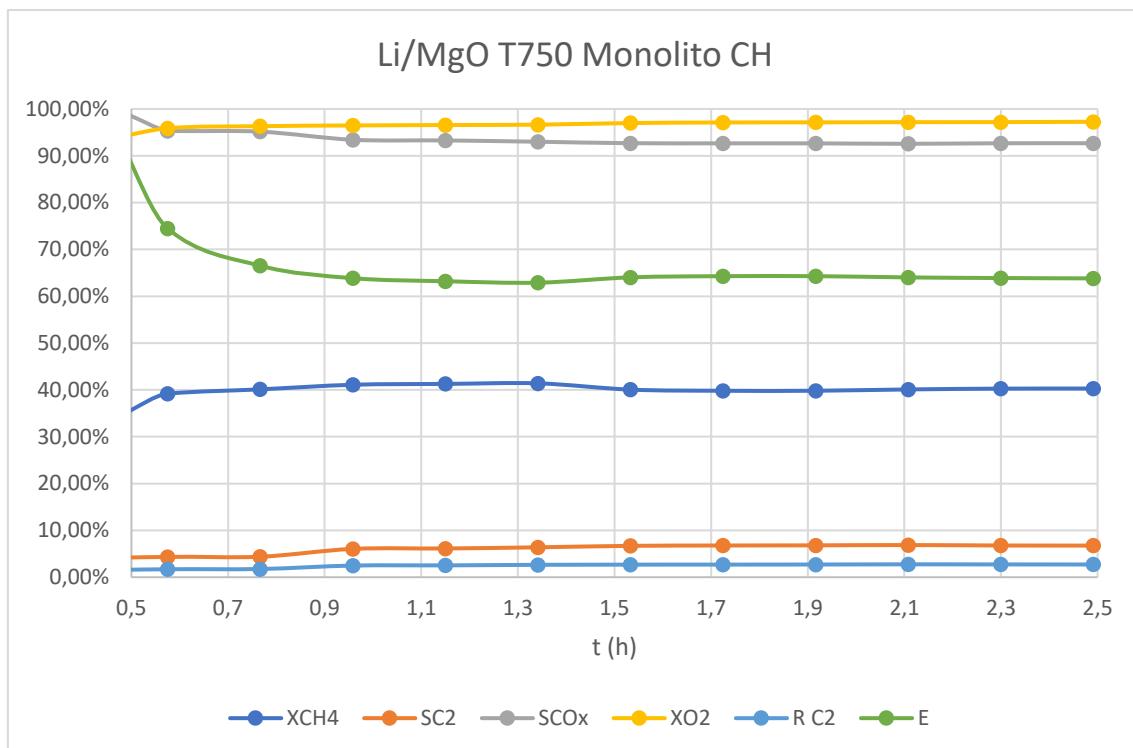


Figura 20. Resultados reacción con monolito recubierto de Li/MgO con calentamiento convencional

Como se ve en la Figura 20, la selectividad a C<sub>2</sub> es muy baja ( $5.97 \pm 1.97\%$ ) con conversión de metano de  $40.01 \pm 1.23\%$ . El catalizador no ha mostrado activación en la configuración de monolito o los productos de la reacción han sufrido combustión. La distribución de productos es la típica de una combustión (CO<sub>x</sub>) con una pequeña presencia de hidrocarburos (Figura 21), no se muestra el % de H<sub>2</sub>O porque no se analiza en el GC.

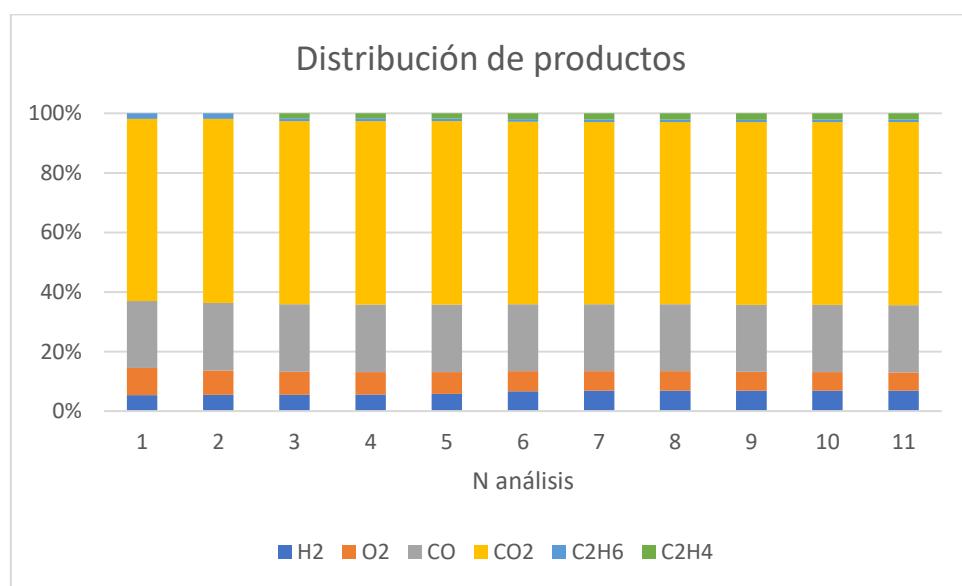


Figura 21. Distribución de productos de la reacción con monolito recubierto de Li/MgO con calentamiento convencional

Los resultados al completo se encuentran en el Anexo XII.

Aunque sea prácticamente una combustión, es un punto de partida para comparar los dos sistemas de calentamiento. Aunque la actividad del catalizador sea baja podemos observar los posibles cambios en selectividad.

#### Calentamiento en cavidad microondas monomodal (MW):

Ponemos en la reacción en las mismas condiciones (**Tabla 8**).

Los resultados del experimento son los siguientes:

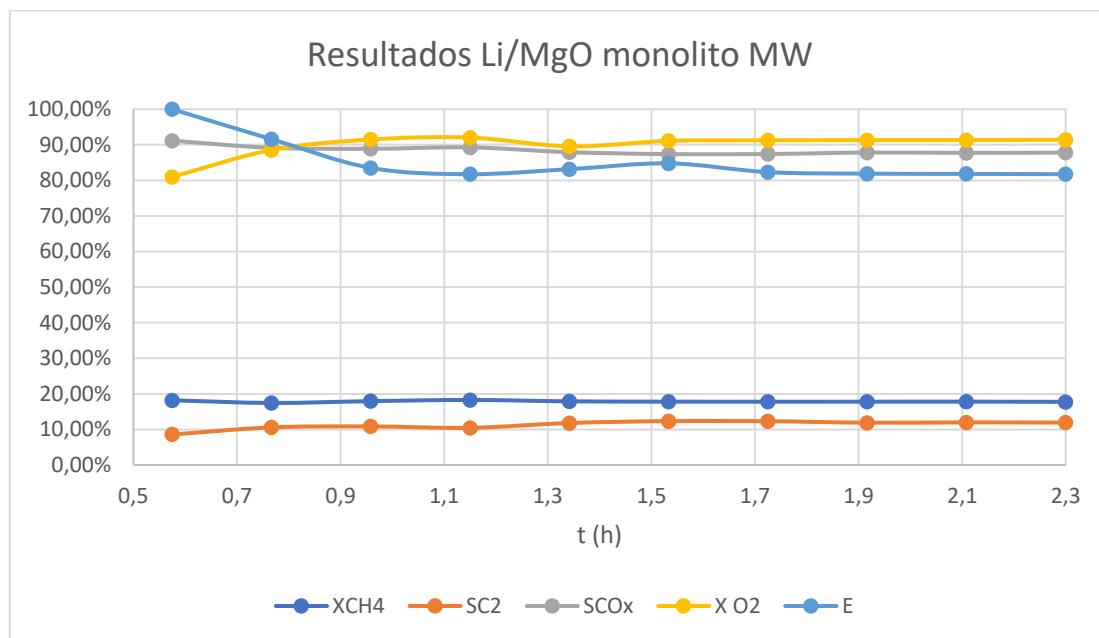


Figura 22. Resultados reacción con monolito recubierto de Li/MgO con calentamiento asistido por microondas

En la **Figura 22** se puede ver el resultado del experimento. De la misma manera que en el experimento en calentamiento convencional, debido a la baja actividad del catalizador, la mayor parte del producto ha sufrido combustión. Sin embargo, hay una mejora en la selectividad a C2, obteniendo un  $11.27 \pm 1.17\%$  con una conversión de  $17.87 \pm 2.34\%$ .

Tabla 13. Comparación CH vs MW para el Li/MgO

	CH	MW
X (CH <sub>4</sub> )	40.01%	17.87%
S C <sub>2</sub> +	5.97%	11.27%
R	2.38%	2.01%

En la **Tabla 13** se puede ver la comparación de los dos sistemas de calentamiento. Gracias al calentamiento asistido por microondas hemos frenado la combustión del metano como de los hidrocarburos. Esto se puede explicar debido al perfil de temperatura a lo largo del reactor (**Figura 23**). La ausencia de una zona caliente aguas abajo evita las reacciones homogéneas (combustión de metano y de hidrocarburos) lo que da lugar a una menor conversión de metano y mayor selectividad a C2.

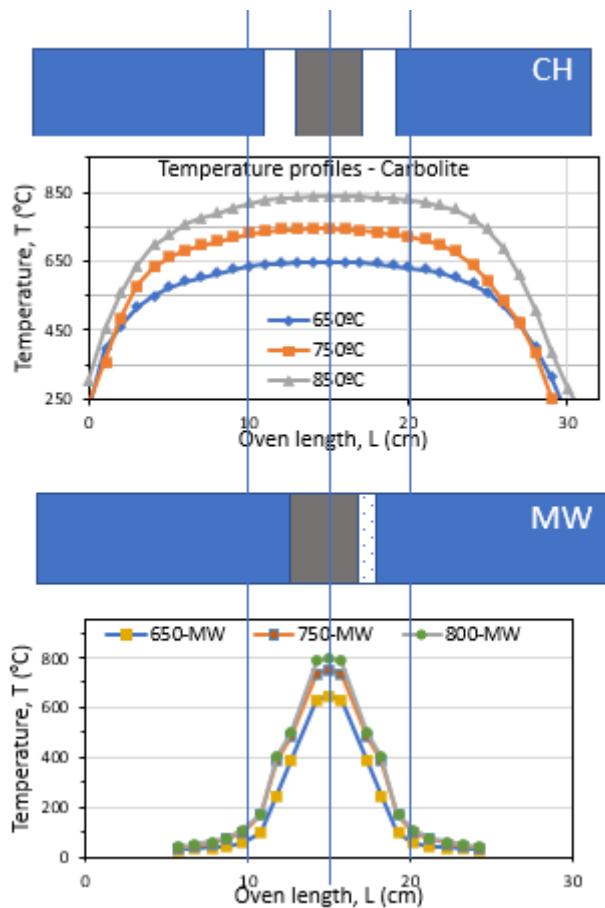


Figura 23. Temperatura a lo largo del reactor según tipo de calentamiento.

Los perfiles de temperatura (**Figura 23**) han sido obtenidos experimentalmente utilizando un termopar.

Los resultados completos de la reacción se pueden ver en el **Anexo XIII**.

## 4. Conclusiones

En el presente trabajo se ha conseguido sintetizar varios tipos de catalizador basados en óxidos metálicos. Se ha conseguido también el recubrimiento de monolitos con los sólidos sintetizados y se han puesto a prueba en distintas configuraciones: lecho fijo con calentamiento convencional, monolito con calentamiento convencional o asistido por microondas. Se divide el apartado de conclusiones en función del catalizador, pero primero vamos a analizar los aspectos generales:

- El dipcoating como hemos visto en bibliografía (6) y como hemos comprobado, es un método eficaz, sencillo y rápido para recubrir las paredes de los monolitos con el sólido deseado. El resultado recubrimiento depende de las propiedades físicas del líquido y de algún aspecto de la operación como la velocidad de extracción, temperatura y tiempo de secado.
- Para obtener buenos datos experimentales es muy importante tener controlado el caudal de salida. Ya que es necesario para calcular el factor de expansión y los resultados son muy sensibles a este valor.

### 4.1 Conclusiones sobre el catalizador Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

- La primera aproximación poniendo en lecho fijo el sólido catalítico resulta muy lejos de los resultados obtenidos por Sollier y cols. (6), los que a 700°C obtienen rendimientos de 8% mientras que nosotros estamos en el 1%. Nuestro experimento ha alcanzado un máximo de 22.97 de selectividad hacia C2.
- El uso de distintas muestras de monolitos no permite llegar a conclusiones sobre el efecto del sistema de calentamiento.
- La configuración en monolito supone un aumento del tiempo de contacto mejorando los resultados en el caso de calentamiento convencional.
- Hay que tener en cuenta el caudal según el peso de catalizador y volumen del mismo, ya que usando monolitos podemos tener varias muestras con distinto peso, pero mismo volumen.

### 4.2 Conclusiones sobre el catalizador Li/MgO:

- El Li/MgO tiene mejor rendimiento en lecho fijo que el Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Los experimentos en lecho fijo de Li/MgO están cerca de los resultados reportados por bibliografía (**Figura 24**). El experimento “B” está muy cerca de un experimento reportado por Choudhary y cols. (13) en el cuál usa un catalizador parecido pero usando diferentes precursores: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en lugar de LiNO<sub>3</sub> y Mg(OH)<sub>2</sub> en lugar de MgO, obteniendo un rendimiento de 6% en lugar de 6.6%. De esta manera se consigue un mejor resultado que el reportado por Choudhary y cols. Pero lejos del límite termodinámico del 20%.
- Por otro lado el experimento “A” de Li/MgO en lecho fijo es un buen resultado en el que se obtiene un rendimiento de 11%. El resultado está cerca del experimento de Hargreaves y cols. (21) y de otro de Choudhary y cols. (13),

ninguno de los dos es parecido en condiciones, ya que el de Hargreaves utiliza una composición de alimentación (5.5:1:5.5) muy diferente y más cantidad de catalizador (2g frente a 300mg); Coudhary utiliza las mismas condiciones que el experimento "A" utilizando otros precursores que son  $\text{LiNO}_3$  (de la misma manera que el trabajo) y  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (en lugar de  $\text{MgO}$ ).

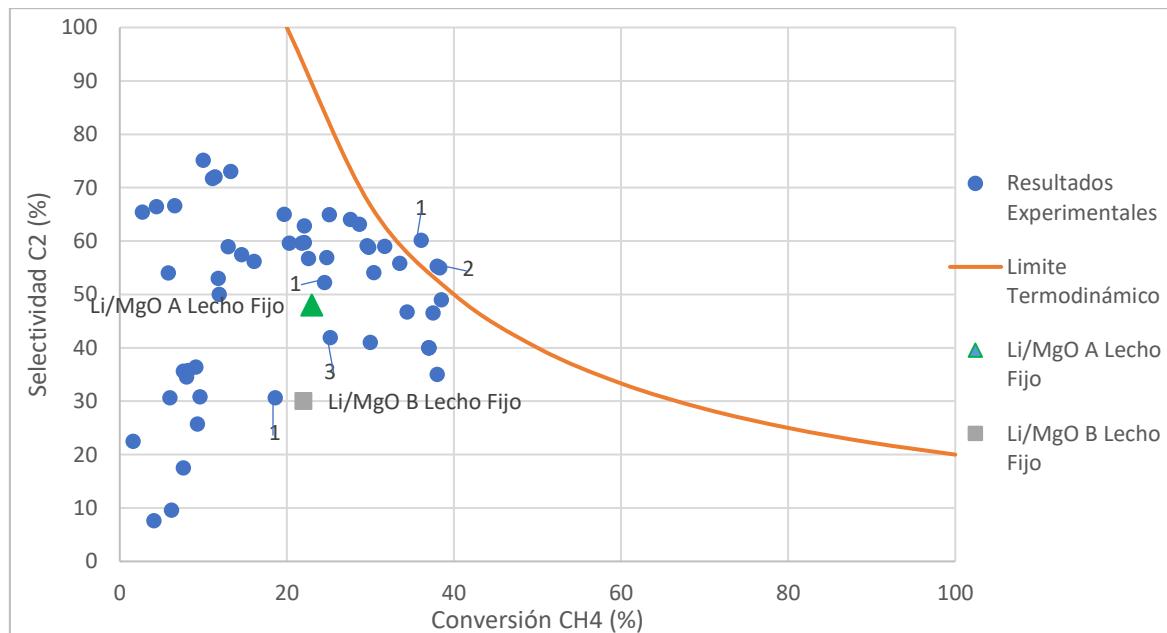


Figura 24. Comparación de resultados con  $\text{Li}/\text{MgO}$  bibliografía y proyecto (5)

1: (13) INFLUENCE OF PRECURSORS OF  $\text{Li}_2\text{O}$  AND  $\text{MgO}$  ON SURFACE AND CATALYTIC PROPERTIES OF Li-PROMOTED  $\text{MgO}$  IN OXIDATIVE COUPLING OF METHANE. VR. CHOUDHARY Y COLS.

2: (22) OXIDATIVE COUPLING OF METHANE OVER LITHIUM-DOPED ULTRAFINE CRYSTALLINE MAGNESIUM OXIDE. I. MATSUURA Y COLS.

3: (21) STRUCTURAL ASPECTS OF MAGENSIUM OXIDE CATALYSTS FOR THE OXIDATIVE COUPLING OF METHANE. J. S. J. HARGREAVES Y COLS.

- La relación de alimentación 4:1:0 tiene mejor resultado que la 3:1:0, al déficit de  $\text{O}_2$  favorece la conversión de metano. Sería interesante probarla en experimentos futuros.
- Durante la síntesis del catalizador destinado a los monolitos o durante el dipcoating pudo haber una variación/contaminación del sólido catalítico que redujo su actividad en los experimentos realizados. Los resultados con el catalizador en lecho fijo son muy diferentes a los de soportado en monolito.
- Se comprueba la hipótesis de Ramírez y cols. (1) en la cual se dice que el uso de un sistema de calentamiento asistido por microondas evita las reacciones no deseadas en fase homogéneas (gas-gas). En nuestro caso ha supuesto un descenso en la conversión (al evitar parte de la combustión de metano) y un aumento en la selectividad hacia  $\text{C}_2$  (al frenar la combustión de los hidrocarburos). Los resultados de rendimiento han sido bajos debido a la baja actividad del catalizador.

## 5. Bibliografía

1. *Escaping undesired gas-phase chemistry: Microwave-driven selectivity enhancement in heterogeneous catalytic reactors.* A. Ramirez, J. L. Hueso, M. Abian, M. U. Alzueta, R. Mallada, and J. Santamaria. s.l. : Science Advances, 2019, Vol. 5.
2. *In situ measurements in microwave-heated gas-solid catalytic systems. Detection of hot spots and solid-fluid temperature gradients in the ethylene epoxidation reaction.* A. Ramirez, J.L. Hueso, R. Mallada, J. Santamaria. 316, 2017, Chemical Engineering Journal, págs. 50-60.
3. *Non-oxidative methane conversion in microwave-assisted structured.* Ignacio Julian, Heidy Ramirez, Jose L. Hueso, Reyes Malladaa, Jesus Santamaria. 2018, Chemical Engineering Journal.
4. *Direct Conversion of Methane to fuels and chemicals.* Holmen, Anders. s.l. : Catalysis Today, 2009, Vol. 142.
5. *Oxidative Coupling of Methane to C2+ Hydrocarbons.* M. Baerns, L. Mleczko, H. Zanthonoff. 1993, Commisions of the european communities.
6. *Oxidative coupling of methane on cordierite monoliths coated with Sr/La2O3 catalyst. Influence of honeycomb structure and catalyst-cordierite chemical interactions on the catalytic behavior.* B. M. Sollier, L. E. Gómez, A. V. Boix, E. E. Miró. 550, s.l. : Applied Catalysis A, General, 2018, págs. 113-121.
7. *Sol-gel method for synthesis of Mn-Na2WO4/SiO2 catalyst for methane oxidative coupling.* H.R. Godini, A. Gili, O. Görke, S. Arndt, U. Simon, A. Thomas, R. Schömaker, G. Wozny. 236, s.l. : Catalysis Today, 2014, págs. 12-22.
8. *Exploring perovskites for methane activation from first principles.* Victor Fung, Felipe Polo-Garzon, Zili Wub and De-en Jiang. 3, s.l. : Catalysis Science & Technology, 2018, Vol. 8. 669-924.
9. *Catalytic oxidative conversion of methane and ethane over polyoxometalate-derived catalysts in electric field at low temperature.* Shuhei Ogo, Kousei Iwasaki, Kei Sugiura, Ayaka Sato, Tomohiro Yabe, Yasushi Sekine. s.l. : Catalysis Today, 2018, Vol. 299.
10. *A detailed reaction mechanism for oxidative coupling of methane over Mn/Na2WO4/SiO2 catalyst for non-isothermal conditions.* C. Karakaya, H. Zhu, C. Loebick, J.G. Weissman, R.J. Kee. 312, 2018, Catalysis Today, págs. 10-22.
11. *The Catalytic Oxidative COupling of Methane.* Lunsford, J. H. s.l. : Angewandte Cemie International, 1995.
12. *Comprehensive Kinetics of Oxidative Coupling of Methane over the La2O3/CaO Catalyst.* Z. Stasch, L. Mleczko, M. Baerns. s.l. : Ind. Eng. Chem. Res, 1997, Vol. 36.
13. *Influence of precursors of Li<sub>2</sub>O And MgO on surface and catalytic properties of Li-promoted MgO in oxidative coupling of methane.* VR. Choudhary, SAR. Mulla, MY. Pandit, ST. Chaudhari, VH. Rane. 75, s.l. : Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2000, págs. 828-834.

14. *Oxidative coupling of methane on Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>catalysts: Improving the catalytic performance using cordierite monoliths and ceramic foams as structured substrates.* **Brenda M. Sollier, Leticia E. Gómez, Alicia V. Boix, Eduardo E. Miró.** s.l. : Applied Catalysis A: General, 2017, Vol. 532.
15. *Precise microwave characterization of MgO substrates for HTS circuits with superconducting post dielectric resonator.* **Janina Mazierska, Dimitri Ledenyov, Mohan V Jacob and Jerzy Krupka.** s.l. : Superconductor Science and Technology, 2004, Vol. 18.
16. *Towards the rationalization of the washcoating process conditions.* **Cinzia Cristiani, Carlo Giorgio Visconti, Elisabetta Finocchio, Paola Gallo Stampino, Pio Forzatti.** s.l. : Catalysis Today, 2009, Vol. 1475.
17. **science, Ossila enabling materials.** [En línea] [Citado el: 20 de 3 de 2019.] <https://www.ossila.com/pages/dip-coating-theory-film-thickness>.
18. *Hydrogen Generation Using a CuO/ZnO-ZrO<sub>2</sub> Nanocatalyst for Autothermal Reforming of Methanol in a Microchannel Reactor.* **Kuen-Song Lin, Cheng-Yu Pan, Sujan Chowdhury, Mu-Ting Tu, Wan-Ting Hong and Chuin-Tih Yeh.** s.l. : Molecules, 2011, Vol. 16.
19. *Li-doped MgO From Different Preparative Routes for the Oxidative Coupling of Methane.* **S. Arndt, U. Simon, S. Heitz, A. Berthold, B. Beck, O. Görke, J.-D. Epping, T. Otremba, Y. Aksu, E. Irran, G. Laugel, M. Driess, H. Schubert, R. Schomäcker.** s.l. : Top Catalyst, 2011, Vol. 54.
20. *Oxidative Coupling of Methane and Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Strontium-Promoted Rare Earth Oxide Catalyst.* **V. R. Choudhary, Shafeek A. R. Mulla and Vilas H. Rane.** s.l. : J. CChem. Technol. Biotechnol, 1998, Vol. 71.
21. *Structural aspects of magnesium oxide catalysts for the oxidative coupling of methane.* **J. S. J. Hargreaves, G. J. Hutchings, R. W. Joyner and C. J. Kiely.** s.l. : Catalysis Today, 1991, Vol. 10.
22. *Oxidative Coupling of Methane Over Lithium-Doped Ultrafine Crystalline Magnesium Oxide.* **I. MATSUURA, Y. UTSUMI and T. DOI.** s.l. : Applied Catalysis, 1989, Vol. 47.
23. *Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: A review.* **Y.Gambo, A. A. Jalil, S.Triwahyono, A. A. Abdulrasheed.** s.l. : Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, Vol. 59.

## 6. Índice de Figuras

Figura 1. Temperatura en el monolito y en el interior de sus canales (2) .....	4
Figura 2. Límites de mezcla de los gases reactivos. ....	5
Figura 3. Mecanismo de la reacción MOC propuesto por Ludsfors et al. (11) .....	6
Figura 4. Resultados REVIEW Li/MgO.....	7
Figura 5. Proceso de dip-coating .....	11
Figura 6. a) colocación del monolito en las pinzas del dipcoater; b) inmersión del monolito con el dipcoater en un slurry con agitación.....	11
Figura 7. Resultado de las pruebas de dipcoating con el slurry de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	12
Figura 8. Esquema de la planta de reacción.....	13
Figura 9. Reactor de Cuarzo con lecho fijo de Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (antes de reacción) .....	14
Figura 10. Imágenes SEM de Li/MgO .....	15
Figura 11. XRD de Li/MgO; Li/MgO.1=antes de reacción, Li/MgO.2=después de reacción.	16
Figura 12. Imágenes SEM de Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	16
Figura 13. Área 1 del análisis EDX a Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y su correspondiente espectro. ....	17
Figura 14. XRD del catalizador Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 1=antes de reacción; 2=después de reacción	18
Figura 15. a) Imagen SEM de monolito de cordierita al comienzo del canal. b) Imagen SEM de monolito de cordierita en el tramo intermedio del canal + Medidas.....	18
Figura 16. Análisis de dipcoating (17).....	19
Figura 17. Reactor de cuarzo con lecho fijo de Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> después de reacción con lana de coque .....	20
Figura 18. Resultados reacción con monolito recubierto con Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con calentamiento convencional.....	22
Figura 19. Resultados reacción con monolito recubierto de Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con calentamiento asistido por microondas .....	23
Figura 20. Resultados reacción con monolito recubierto de Li/MgO con calentamiento convencional.....	25
Figura 21. Distribución de productos de la reacción con monolito recubierto de Li/MgO con calentamiento convencional .....	25
Figura 22. Resultados reacción con monolito recubierto de Li/MgO con calentamiento asistido por microondas .....	26
Figura 23. Temperatura a lo largo del reactor según tipo de calentamiento. ....	27
Figura 24. Comparación de resultados con Li/MgO bibliografía y proyecto (5) .....	29

## 7. Índice de tablas

Tabla 1. Reacciones globales MOC, reportadas por Stansch .....	6
Tabla 2. Precursores para la síntesis de Li/MgO según Choudary (13) .....	7
Tabla 3. Análisis de composición Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (EDX) .....	17
Tabla 4. Condiciones de reacción Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> lecho fijo CH .....	19
Tabla 5. Resultados experimento Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , lecho fijo a distintas temperaturas .....	20
Tabla 6. Condiciones de las reacciones en lecho fijo de Li/MgO con calentamiento convencional.....	20
Tabla 7. Resultados experimentos en lecho fijo de Li/MgO con calentamiento convencional.....	21
Tabla 8. Condiciones reacción Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> monolito calentado con MW .....	21
Tabla 9. Resumen comparación Lecho fijo vs monolito con calentamiento convencional .....	22
Tabla 10. Condiciones de reacción de Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en monolito con calentamiento asistido por MW.....	23
Tabla 11. Resumen resultados reacción de Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en monolito con calentamiento asistido por MW .....	23
Tabla 12. Condiciones de reacción Li/MgO en monolito CH.....	24
Tabla 13. Comparación CH vs MW para el Li/MgO .....	26

## Agradecimientos

A Reyes Mallada por darme la oportunidad  
de participar en este proyecto, y por todas las horas  
de reuniones que me ha dedicado.

A Ignacio Julián que ha estado desde  
el primer día hasta el último para  
resolver cualquier duda que me surgiera.

A Marta Navarro que ha dedicado mucho tiempo  
en preparar mis muestras.

Y a todos los compañeros del laboratorio  
que hacían más ameno el día a día.

Gracias.