

Effect of reactants and products in the oxidative coupling of methane over PbO/SiO₂ catalysts

Xiomara R. Méndez, Dora M. Finol and Heli J. Lugo

*Centro de Superficies y Catálisis, Posgrado de Ingeniería, Universidad del Zulia,
Apartado 15251, Maracaibo 4003A, Venezuela.*

Abstract

The reaction of oxidative coupling of methane (OCM) over PbO/SiO₂ catalysts was studied in a flow reactor at 1050 K. The reaction mixture of CH₄ and O₂, diluted with He, was introduced directly into the reactor, or saturated with steam. Individual reactions of ethane, ethylene and carbon monoxide, in the presence or absence of oxygen, with or without the catalyst, were also investigated. After adding steam to the gas phase, methane conversion and selectivity toward C₂ hydrocarbons increased. Ethane dehydrogenation to ethylene occurs through thermal cracking during the OCM reaction. The main source of CO in the OCM reaction is the oxidation of C₂H₄ in the gas phase. The CO₂ formation in the OCM reaction occurs mainly from oxidation of adsorbed CO on the catalyst.

Key words: Oxidative coupling, methane, lead oxide, catalyst.

Efecto de reactantes y productos en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano sobre catalizadores de plomo

Resumen

La reacción de acoplamiento oxidativo de metano (AOM) sobre catalizadores de PbO/SiO₂, se estudió en un reactor en flujo a 1050 K. La mezcla reactante de CH₄ y O₂, diluida con He, se introdujo directamente al reactor, ó se saturó con vapor de agua. Reacciones individuales de etano, etileno y monóxido de carbono, en presencia y ausencia de oxígeno, con o sin catalizador también se investigaron. Al añadir vapor de agua a la mezcla reactante, aumenta la conversión de metano y la selectividad a hidrocarburos C₂. La deshidrogenación de etano a etileno ocurre a través del craqueo térmico en el acoplamiento oxidativo de metano. La fuente principal de CO en el acoplamiento oxidativo de metano es la oxidación de etileno en la fase gaseosa. La formación de CO₂ en el acoplamiento oxidativo de metano ocurre principalmente de la oxidación de CO adsorbido sobre el catalizador.

Palabras claves: Acoplamiento oxidativo, metano, catalizador, óxido de plomo.

Introducción

El acoplamiento oxidativo de metano en etano, etileno y otros hidrocarburos es actualmente uno de los campos de la catálisis de más

rápido crecimiento y atractivo. La reacción es relativamente nueva y comenzó a desarrollarse hace una década. Keller y Basín [1] reportaron la formación de etano y etileno alternando la alimentación de metano y aire a catalizadores de

óxidos metálicos soportados sobre gamma alúmina. Bytyn y Baerns [2] estudiaron los procesos de alimentación simultánea de metano y oxígeno, sobre catalizadores de óxido de plomo soportados. La selectividad fue mejor usando sílica que gamma alúmina.

Muchos estudios se han realizado para dilucidar el mecanismo de las reacciones que ocurren durante el acoplamiento oxidativo de metano [3-7]. La generación primaria de radicales metilos en fase gaseosa a partir de la activación de metano, a través de su interacción con oxígeno superficial O_S (probablemente O^- ó O_2^{2-}) con la formación de grupos hidroxilos superficiales OH_S , es probablemente común a todos los óxidos activos para esta reacción. Para completar el ciclo catalítico es necesario reoxidar la superficie del catalizador con oxígeno u otro oxidante (N_2O ó CO_2). En muchos casos la reoxidación es el paso más difícil [8]. Etano se produce a partir del acoplamiento de los radicales metilos en la fase gaseosa [9,10]. Para la formación de etileno, monóxido y dióxido de carbono, varias reacciones han sido propuestas [4, 11-14]. El efecto del vapor de agua también se ha estudiado recientemente [15,16]. En este trabajo se ha evaluado el efecto de los reactantes y los productos en el acoplamiento oxidativo de metano para mejorar el conocimiento del mecanismo de la reacción.

Parte experimental

Se preparó un catalizador de PbO/SiO_2 (6,74% peso PbO), por impregnación del soporte (60-80 mallas) con una solución acuosa de $Pb(NO_3)_2$ a 363 K en un rotavapor, secado a 393 K y calcinado a 1050 K durante 4 h. A partir de este catalizador, y previo a su calcinación, se prepararon dos catalizadores más: A uno de ellos se le agregó estaño (1,0% peso Sn), por impregnación con una solución acuosa de $SnCl_2$; y al otro se le agregó fósforo (4,5% peso P_2O_5), por impregnación con una solución acuosa de ácido ortofosfórico. $Pb(NO_3)_2$ (99,9%) se adquirió de Aldrich, mientras que $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (98,46%) y H_3PO_4 (85,2%) se adquirieron de Fisher. La sílica

gel (grado 57 - Davison) tiene un área superficial de $265 \text{ m}^2/\text{g}$.

La reacción de acoplamiento oxidativo de metano se llevó a cabo a presión atmosférica en un reactor de cuarzo en flujo, tipo U. El catalizador (250 mg) se pretrató dentro del reactor, en un flujo de He de 30 ml/min hasta 1023 K, se calentó en un flujo de O_2 por 1 h hasta 1050 K y luego se purgó con He. La mezcla reactante (20 ml/min) de metano y oxígeno (relación molar de 2,5), diluida con He, se introdujo directamente al reactor ó se saturó con vapor de agua a una presión parcial de 4 kPa. Gases de alta pureza y una mezcla de 5% O_2 en He, se usaron en este trabajo.

En experimentos separados, las reacciones de etano, etileno, y monóxido de carbono, en presencia y ausencia de oxígeno, se estudiaron con y sin catalizador, diluidas en He. Las condiciones de reacción fueron similares a las de la reacción de AOM. Los reactantes y productos se analizaron por cromatografía de gases, usando columnas empacadas de Chromosorb 102 y Tamiz Molecular 5A. La selectividad reportada en este trabajo se refiere a los productos en la fase gaseosa.

Resultados y Discusión

Mezclas metano-oxígeno y metano-oxígeno-agua

Los compuestos de estaño y fósforo muestran buena actividad hacia la deshidrogenación oxidativa de alcanos [17]. Marcellin y colaboradores [18] comparan el acoplamiento oxidativo de metano por óxidos de plomo y estaño sobre MgO , encontrando que el rendimiento a hidrocarburos C_2 por átomo de metal es mejor sobre estaño que sobre plomo. La tabla 1 muestra que al añadir estaño al catalizador de PbO/SiO_2 , el rendimiento disminuye, en lugar de aumentar como era esperado; esto se debe posiblemente a que el estaño añadido no se dispersa y por el contrario, afecta negativamente la naturaleza de los sitios activos de plomo sobre el catalizador.

La tabla 1 muestra que la presencia de

Tabla 1
Efecto del vapor de agua en el acoplamiento oxidativo de metano sobre catalizadores de Plomo a 1050 K

Catalizador	Mezcla Reactante			Conversión %	Selectividad %	Rendimiento %
	Pi, kPa					
	CH ₄	O ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₂	C ₂
6,74 % PbO	20	8	-	24,9	30,4	7,6
/SiO ₂	20	8	4	30,3	39,0	11,8
1,0 % Sn	20	8	-	21,2	17,1	3,6
6,74 % PbO	20	8	4	25,5	30,1	7,7
/SiO ₂						
4,5 % P ₂ O ₅	20	8	-	10,6	22,4	2,4
6,74 % PbO	20	8	4	12,5	29,1	3,6
/SiO ₂						

vapor de agua en la mezcla de reacción de CH₄ y O₂ sobre diferentes catalizadores de óxido de plomo soportados sobre sílice a 1050 K tiene un efecto favorable sobre la reacción de acoplamiento oxidativo de metano. Al añadir vapor de agua, la conversión de metano aumenta, así como también la selectividad a hidrocarburos C₂ (etano y etileno). La adición de Sn ó P al catalizador de PbO/SiO₂ desmejora el rendimiento a hidrocarburos C₂.

Mezclas etano-oxígeno

Se postula que el etano puede ser transformado en etileno por deshidrogenación oxidativa de C₂H₆ y C₂H₅, a partir de la interacción de los mismos con oxígeno superficial o probablemente en la fase gaseosa [8]. Sin embargo, la probabilidad de que radicales C₂H₅, colidan con la superficie sólida es pequeña y la posterior oxidación profunda de los mismos en la superficie es poco probable [19]. Por otra parte, un aumento del craqueo térmico de etano se observa al aumentar el volumen vacío, corriente abajo del catalizador [20].

La tabla 2 muestra que la conversión de

etano a etileno es significativa a 1050 K para cualquier condición. Estos resultados confirman el hecho que a altas temperaturas, el etano se convierte eficientemente a etileno, aún sin la presencia del catalizador. Así, debe ser considerado que el craqueo térmico del etano es la ruta principal para la formación del etileno en el acoplamiento oxidativo de metano.

La tabla 2 también muestra que cuando el etano y el oxígeno pasan a través del reactor a 1050 K, con o sin catalizador, se producen CO y pequeñas cantidades de CO₂, sugiriendo que el CO resulta de la oxidación de etileno en la fase gaseosa.

Mezclas etileno-oxígeno

Sinev y colaboradores [6] han propuesto que los radicales metilo (CH₃) son responsables por el AOM (C₂H₆ y C₂H₄) y los radicales peróxido de metilos (CH₃O₂) son responsables por la oxidación total (CO y CO₂). Así, la selectividad a C₂ dependería de la temperatura y la presión parcial de oxígeno. Sin embargo, recientemente Lunsford y colaboradores [21] sugieren que la selectividad a hidrocarburos C₂ se determina

Tabla 2
Efecto del etano en el acoplamiento oxidativo de metano sobre un catalizador de PbO/SiO₂ a 1050 K

Catalizador	Mezcla Reactante		Conversión %	Selectividad %			
	Pi, kPa			C ₂ H ₆	CH ₄	C ₂ H ₄	CO
	C ₂ H ₆	O ₂					
Ausente	20	-	70,7	9,2	90,8	0,0	0,0
Presente	20	-	75,2	12,4	87,6	0,0	0,0
Ausente	20	4	70,0	9,8	80,0	9,0	1,2
Presente	20	4	69,2	13,1	76,8	8,5	1,6

Tabla 3
Efecto del etileno en el acoplamiento oxidativo de metano sobre un catalizador de PbO/SiO₂ a 1050 K

Catalizador	Mezcla Reactante		Conversión %	Selectividad %			
	Pi, kPa			C ₂ H ₄	CH ₄	C ₂ H ₆	CO
	C ₂ H ₄	O ₂					
Ausente	20	-	10,9	63,0	37,0	0,0	0,0
Presente	20	-	33,6	73,2	26,8	0,0	0,0
Ausente	20	4	29,0	23,2	2,8	72,0	2,0
Presente	20	4	37,4	29,6	4,2	63,8	2,4

principalmente por la oxidación adicional de C₂H₆ y C₂H₄, pero no por la formación de radicales CH₃O₂.

La tabla 3 muestra que cuando la mezcla de etileno y oxígeno pasa a través del reactor sin catalizador a 1050 K, el etileno se convierte principalmente a monóxido de carbono y en una menor proporción a metano, etano y dióxido de carbono. Resultados similares se obtienen en presencia del catalizador. Así, se confirma que la oxidación de etileno en la fase gaseosa es la fuente principal de CO en la reacción de AOM, y que la contribución de grupos metóxilos debe ser pequeña.

Mezclas monóxido de carbono-oxígeno

Se postula que la formación de CO₂ puede

ocurrir a través de la interacción de hidrocarburos C₂ con átomos de oxígeno móviles del catalizador a través de la formación de intermediarios como los grupos metóxilos, formatos ó carbonatos [8]. Los procesos destructivos de hidrocarburos en la fase gaseosa pueden impedirse con la ayuda de inhibidores [22]. El producto final de la oxidación profunda en la fase gaseosa es generalmente CO, pero no CO₂ como en los procesos catalíticos heterogéneos [8].

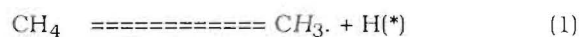
La tabla 4 muestra que cuando la mezcla de CO y O₂ pasa a través del reactor sin catalizador a 1050 K, ocurre una baja conversión de CO a CO₂. Sin embargo, en la presencia del catalizador la conversión de CO a CO₂ aumenta drásticamente, indicando que el CO₂ se formó a partir de CO adsorbido sobre el catalizador.

Tabla 4
Efecto del monóxido de carbono en el acoplamiento oxidativo de metano sobre un catalizador de PbO/SiO₂ a 1050 K

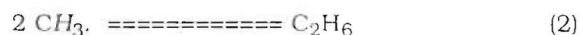
Catalizador	Mezcla Reactante		Conversión
	Pi, kPa		%
	CO	O ₂	CO
Ausente	20	-	0,0
Presente	20	-	1,8
Ausente	20	4	4,6
Presente	20	4	42,6

Esquema reaccional propuesto para el acoplamiento oxidativo de metano

A partir de este estudio y de la literatura se propone el siguiente esquema para las principales reacciones que ocurren durante el acoplamiento oxidativo de metano sobre catalizadores de PbO/SiO₂:



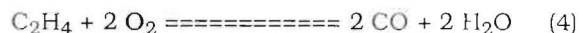
catalizador



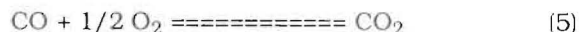
homogénea



homogénea



homogénea



catalizador

Conclusiones

La presencia de vapor de agua en la mezcla reactante de metano y oxígeno tuvo un efecto favorable en la reacción de AOM sobre catalizadores de PbO/SiO₂, aumentando la conversión de metano y la selectividad a C₂.

El etano originó etileno por craqueo térmico en el AOM a 1050 K.

La fuente principal de CO en el AOM fue la oxidación de etileno en la fase gaseosa.

La formación del CO₂ en la reacción de AOM ocurrió por la oxidación de CO adsorbido sobre el catalizador.

La adición de Sn ó P al catalizador de PbO/SiO₂ desmejoró el rendimiento a hidrocarburos C₂.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de Venezuela (CONICIT) y del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES).

Referencias Bibliográficas

1. Keller G.F. and Bhasin M. , Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane. I. Determination of active catalysts, J. Catal., 73 (1982) 9.
2. Bytyn W. and Baerns M. , Supported PbO catalysts for the oxidative coupling of methane. The effect of surface acidity of the support on C₂+ selectivity, Appl Catal. 28 (1986) 199.
3. Lane G.S. and Wolf E.E., Methane utilization by oxidative coupling. I. A study of reactions in the gas phase during the cofeeding of methane and oxygen, J. Catal. 113 (1988) 144.

4. Martin G.A., Bates A., Ducarme V. and Mirodatos C., Oxidative conversion of methane and C₂ hydrocarbons on oxides: Homogeneous versus heterogeneous processes, *Appl. Catal.*, 47 (1989) 287.
5. Asami K., Shikada T., Fujimoto K. and Tominaga H., Oxidative coupling of methane over lead oxide catalyst: Kinetic study and reaction mechanism, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2348.
6. Sinev M.Y., Korchak V.N. and Krylov O.V., Kinetic peculiarities of oxidative condensation of methane on oxide catalysts in a heterogeneous-homogeneous process, *Kinetika i Kataliz* 28 (1987) 1376.
7. Roos J.A., Korf S.J., Veehof R.H.J., van Ommen J.G. and Ross J.R.H., Kinetics and mechanistic aspects of the oxidative coupling of methane over a Li/MgO catalyst, *Appl. Catal.* 52 (1989).
8. Krylov O.V., Catalytic reactions of partial methane oxidation, *Catalysis Today* 18 (1993) 209.
9. Ito T., Wang J.X., Lin C.H. and Lunsford J.H., Oxidative dimerization of methane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 107,18 (1985) 5063.
10. Anderson J.R., Methane to higher hydrocarbons, *Appl. Catal.* 47 (1989) 177.
11. Lane G.S. and Wolf E., A study of reactions in the gas phase during the cofeeding of methane and oxygen, *J. Catal.* 113 (1988) 144.
12. Roos J.A., Korf S.J., Veehof R.H.J., van Ommen J.G. and Ross J.R.H., An investigation of the comparative reactivities of ethane and ethylene in the presence of oxygen over Li/MgO and Ca/Sm₂O₃ catalysts in relation to the oxidative coupling of methane, *Catalysis Today* 4 (1989) 441.
13. Geerts J.W.M.H., van Kasteren J.M.N., van der Wiele K., The investigation of individual reaction steps in the oxidative coupling of methane over lithium doped magnesium oxide, *Catalysis Today* 4 (1989) 453.
14. Sanchez-Marcano J., Mirodatos C., Wolf E.E. and Martin G.A., Inhibition of the gas phase oxidation of ethylene by various solids and influence of their addition on the catalytic properties of lanthanum oxide towards the oxidative coupling of methane, *Catalysis Today*, 13 (1992) 227.
15. Zhang Z. and Baerns M., Hydrogen formation by steam-reforming and water-gas shift reaction in the oxidative methane coupling reaction over calcium oxide-cerium dioxide catalysts, *Appl. Catal.* 75 (1991) 299.
16. Buyevska O.V., Vanina M.P., Saputina N.F. and Sokolovskii V.D., Effect of steam in the oxidative coupling of methane over MgO and CaO based catalysts, *Catalysis Today* 13 (1992) 589.
17. Harrison P.G., *Chemistry of Tin*, Blackie, Glasgow, 1989, Ch 12.
18. Agarwal S.K., Migons R.A., and Marcelin G., Oxidative coupling of methane. II Formation of active sites by lead and tin oxides on MgO, *J. Catal.* 123 (1990) 228.
19. Martin G.A., Bernal S., Perrichon V. and Mirodatos C., Hetero-homogeneous processes involved in oxidative conversion of methane, ethane and hydrocarbon mixtures over basic oxides, *Catalysis Today*, 13 (1992) 487.
20. Mirodatos C., Holmen A., Mariscal R. and Martin G.A., Methane activation in exchange and oxidative dimerization reactions: A study using isotope steady-state and transient techniques, *Catalysis Today* 6 (1990) 601.
21. Shi C., Hatano M. and Lunsford J.H., A kinetic model for the oxidative coupling of methane over Li/MgO catalysts, *Catalysis Today* 13 (1992) 191.
22. Burch R. and Tsang S.C., Investigation of the partial oxidation of hydrocarbons on methane coupling catalysts, *Appl. Catal.* 65 (1990) 259.

Recibido el 28 de Julio de 1994
En forma revisada el 28 de Abril de 1995