

Oxidative coupling of methane over Pb/SiO₂ catalysts

**Helí J. Lugo, Nicida Terán, Luisa Villasmil, Gustavo A. Castillo
and Dora M. Finol**

*Centro de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia
Apartado 15251, Maracaibo 4003A, Venezuela, email: hlugo@usa.net, fax (58-61) 598593*

Abstract

The effects of the PbO loading and the CH₄/O₂ ratio on the oxidative coupling of methane (OCM) over PbO/SiO₂ catalysts were studied. At CH₄/O₂ = 1, the behavior of the 2 and 6% PbO/SiO₂ catalysts differed. There were a lower selectivity for the oxidation of CH₄ to CO₂ and a higher selectivity for the formation of C₂ hydrocarbons in the 2% than in the 6% PbO/SiO₂ catalyst. At CH₄/O₂ ≥ 2, the catalytic behavior of the 2 and 6% PbO/SiO₂ catalysts was very similar. At any CH₄/O₂ ratio, the 10% PbO/SiO₂ catalyst was very different from the 2 and 6% PbO/SiO₂ catalysts. It had a very low selectivity for the oxidation of CH₄ to CO₂ and was selective for the generation of C₂ hydrocarbons. By doubling the amount of catalyst, the amount of consumed methane increased, while the selectivity remained almost constant. Temperature programmed reduction experiments showed almost the same behavior in all the catalysts. However, the 10% PbO/SiO₂ catalyst showed reducible species at about 670 K, which were absent in the 2 and 6% PbO/SiO₂ catalysts. Probably, these species were responsible for the low selectivity for the oxidation of CH₄ to CO₂ in the 10% PbO/SiO₂ catalyst.

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

Acoplamiento oxidativo de metano sobre catalizadores de PbO/SiO₂

Resumen

Se estudiaron los efectos del contenido de PbO y la relación CH₄/O₂ en la oxidación de metano en catalizadores de PbO/SiO₂. A CH₄/O₂ = 1, el comportamiento de los catalizadores de 2 y 6% PbO/SiO₂ difiere. En el catalizador de 2% PbO/SiO₂ hubo una selectividad menor para la oxidación de CH₄ a CO₂ y una selectividad mayor para la formación de hidrocarburos C₂ comparadas al catalizador de 6% PbO/SiO₂. A CH₄/O₂ ≥ 2, el comportamiento de los catalizadores de 2 y 6% PbO/SiO₂ fue muy similar. A cualquier relación CH₄/O₂, el catalizador de 10% PbO/SiO₂ fue muy diferente de los catalizadores de 2 y 6% PbO/SiO₂. Este tuvo una selectividad baja para la oxidación de CH₄ a CO₂ y fue selectivo para la generación de hidrocarburos C₂. Al doblar la masa de este catalizador, la cantidad de metano reaccionado se elevó, mientras la selectividad permaneció casi constante. Las experiencias de reducción a temperatura programada exhibieron casi el mismo comportamiento en todos los catalizadores. Sin embargo, el catalizador de 10% PbO/SiO₂ mostró especies reducibles alrededor de 670 K, las cuales están ausentes en los catalizadores de 2 y 6% PbO/SiO₂. Probablemente, estas especies son responsables por la baja selectividad para la oxidación de CH₄ a CO₂ en los catalizadores de 10% PbO/SiO₂.

Palabras clave: Acoplamiento, oxidativo, metano, sílice, óxido de plomo.

Introducción

La última década ha dado testimonio de grandes esfuerzos realizados por científicos de muchos países para convertir metano a productos de mayor valor agregado. El trabajo precursor de Keller y Bhasin [1] estimuló gran interés en el acoplamiento oxidativo de metano [AOM].

Los óxidos del tipo Redox constituyen una categoría de catalizadores extensamente estudiada para este propósito. Dentro de esta clase, los óxidos de plomo soportados y no soportados parecen ser adecuados para la reacción de AOM [2-7]. Estos estudios han demostrado que los catalizadores de óxido de plomo soportados son muy activos y que su comportamiento catalítico depende fuertemente del contenido de óxido de plomo; sin embargo, aún no se ha alcanzado un claro entendimiento del fenómeno.

Con respecto al mecanismo, Bytyn y Baerns [8] distinguieron dos pasos para la adsorción de metano en el óxido de plomo:

- a) adsorción disociativa con la subsecuente recombinación de los fragmentos adsorbidos para producir etano; y
- b) adsorción como especies metilcarbonio en sitios ácidos, donde ocurre ataque por iones O^{n-} superficiales, produciendo especies metóxidos las cuales sufren oxidación profunda.

En este estudio, se intenta explicar el efecto del contenido de PbO y la relación CH_4/O_2 en el acoplamiento oxidativo de metano (AOM) en catalizadores de PbO/SiO₂. Se hace especial énfasis en la interpretación de la distribución de los productos en la fase gaseosa y su relación con la naturaleza de la superficie del catalizador.

La metodología de la investigación involucra la incorporación de cantidades variables de PbO a la SiO₂, examinándose las diferentes distribuciones de los productos formados para diferentes contenidos de óxido de plomo en la sílice. La técnica de reducción a temperatura-programada (RTP) revela los cambios en la superficie del PbO.

Parte Experimental

Preparación del catalizador

El Pb(NO₃)₂ (99,101%) y la SiO₂ (Davisil, grado 646, $S_{BET} = 245 \text{ m}^2/\text{g}$) se adquirieron de

Riedel y Fisher, respectivamente. Antes de la preparación de los catalizadores, la sílice se calcinó a 1200 K por 4 h. Los catalizadores de PbO/SiO₂ se prepararon impregnando SiO₂ amorfa (60-80 mallas) con soluciones acuosas de Pb(NO₃)₂ de concentración apropiada para producir una serie de catalizadores de óxido de plomo soportados de 2, 6 y 10% en peso. El agua en exceso se removió en un rotavapor. Los catalizadores se secaron a 393 K en un horno por 12 h y posteriormente calcinados a 1073 K por 4 h.

Sistema de reacción

La conversión de metano se realizó en un reactor convencional de flujo continuo de lecho fijo el cual operó a presión atmosférica. El reactor consistió de un tubo de cuarzo en forma de U con un diámetro interior de 9 mm. La cantidad de catalizador usado para la prueba fue de aproximadamente 250 mg. El sólido se mantuvo en su sitio con tapones de lana de cuarzo. El reactor se colocó en un horno eléctrico, con aproximadamente 20 cm del tubo relleno con vidrio de cuarzo, sirviendo de precalentador. Antes de la reacción, los catalizadores se pretrataron en flujo de oxígeno a 1048 K por 1 h. La mezcla reactante de CH₄ y 5% O₂ / He se ajustó para encontrar varias relaciones CH₄/O₂ y un flujo total de aproximadamente 1,2 dm³/h, manteniendo constante la presión parcial de oxígeno (4,5 kPa). La reacción de acoplamiento oxidativo de metano se llevó a cabo a 1048 K durante por lo menos tres horas para establecer condiciones estacionarias. No se observó desactivación del catalizador durante este período.

Los reactantes y productos se analizaron con un cromatógrafo de gases conectado en línea y equipado con un DCT. Se emplearon en los análisis dos columnas, una de Chromosorb 102 (3 m) y otra de Tamiz Molecular 5A (2,5 m). Se tomó cuidado para evitar la condensación de los productos a la salida del reactor.

La conversión y selectividad se calcularon a partir de las cantidades de reactantes y productos formados en la reacción (en base átomo carbono), determinados por el análisis de cromatografía gaseosa. El error en el balance de carbono estuvo por debajo del 5% en todos los casos.

La conversión total de reactante (X_T) y la selectividad al producto i (S_i) se define como:

$$X_T = \frac{\text{moles de reactante transformado}}{\text{moles de reactante en la alimentación}} \times 100$$

$$S_i = \frac{\text{átomos C de } i \cdot \text{moles de } i \text{ formados}}{\text{moles de CH}_4 \text{ transformado}} \times 100$$

Técnicas experimentales

Las áreas superficiales de los catalizadores se midieron por el método convencional de adsorción de nitrógeno (BET). Se obtuvieron valores de 26, 7 y 4 m²/g para los catalizadores de 2, 6 y 10% PbO/SiO₂, respectivamente.

Se realizaron experiencias de reducción a temperatura programada (RTP) usando un aparato descrito por Robertson y colaboradores [9]. La reducción se llevó a cabo con una mezcla purificada de hidrógeno-argón (10% vol. hidrógeno) con una velocidad de calentamiento $\beta = 10$ K min⁻¹ hasta 1048 K. El reactor de RTP se cargó con 250 mg de catalizador calcinado (fresco). Antes de la reducción, el catalizador se oxidó en flujo de O₂ a 1048 K por 1 h, y entonces se enfrió a 300 K en flujo de Ar. Este ciclo de reducción-oxidación se repitió varias veces.

Resultados y Discusión

La Tabla 1 muestra las propiedades catalíticas de los catalizadores de 2, 6 y 10% PbO/SiO₂ para la reacción de acoplamiento oxidativo del metano a diferentes relaciones CH₄/O₂ a 1048 K, usando 250 mg de catalizador. También se corrió la prueba usando 500 mg de catalizador de 10% PbO/SiO₂ a una relación CH₄/O₂ = 2. Como es bien conocido en catalizadores de AOM, la conversión de CH₄ disminuye y la selectividad a C₂ se eleva cuando aumenta la relación CH₄/O₂. Para los catalizadores de 2 y 6% PbO/SiO₂, la conversión de O₂ es menor del 100% únicamente para una relación de CH₄/O₂ = 1, mientras que para los catalizadores de 10% PbO/SiO₂, siempre está por debajo del 100%. Además, al duplicar la cantidad de catalizador de 10% PbO/SiO₂, la conversión de metano se eleva, mientras la selectividad permanece casi constante.

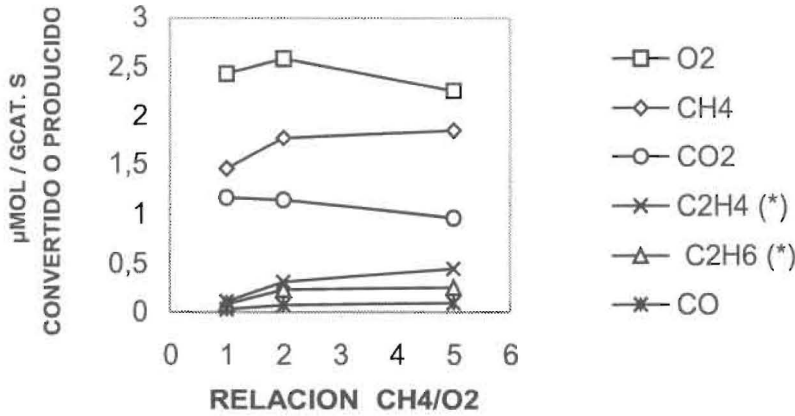
Sin embargo, la Tabla 1 no proporciona información suficiente sobre el comportamiento de estos catalizadores. Por consiguiente es necesario mirar más allá en la composición del gas de alimentación y de los productos.

La Figura 1 muestra el consumo de CH₄ y O₂, y los flujos de los diferentes productos forma-

Tabla 1
Propiedades catalíticas de los catalizadores de PbO/SiO₂

PbO %	P[CH ₄] / P[O ₂]	Conv., %		Selectiv., %			
		CH ₄	O ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	CO	CO ₂
2 (250 mg)	1	39.3	65.4	7.9	11.1	5.9	75.1
	2	29.0	100	9.9	15.8	4.8	69.5
	5	15.6	100	13.3	25.0	4.2	57.5
6 (250 mg)	1	48.8	86.4	5.8	7.8	2.3	84.1
	2	30.4	100	13.2	17.5	4.2	65.1
	5	16.4	100	14.3	25.4	5.3	55.0
10 (250 mg)	1	8.2	6.5	46.7	19.1	8.7	25.5
	2	6.4	7.4	53.9	22.5	4.7	19.0
	5	3.6	12.0	60.7	19.7	3.6	16.0
10 (500 mg)	2	11.3	17.3	44.1	25.6	5.2	25.1

Condiciones de la reacción: F = 1,2 dm³/h, P(O₂) = 4,5 kPa, P_{total} = 101 kPa, T = 1048 K, Inerte = helio.



(*) µmoles equivalentes de CH₄ = átomos C de producto i . µmoles de producto i

Figura 1. Efecto de la relación CH₄/O₂ sobre la composición de la fase gaseosa en un catalizador de 6% PbO/SiO₂.

dos para varias relaciones CH₄/O₂ sobre el catalizador de 6% PbO/SiO₂. Para una relación de CH₄/O₂ = 2, todo el oxígeno disponible se consume (100% conversión de O₂) y así, el consumo de CH₄ alcanza un valor cercano o igual a la cantidad máxima permitida por la cantidad de oxígeno disponible para la reacción. Para una relación CH₄/O₂ = 1, la conversión de O₂ alcanza 86,4% y así, el consumo de CH₄ no llega al máximo valor permitido. Esto se explica porque con una cantidad constante de oxígeno y una disminución de la cantidad de metano, ocurre una competencia por los sitios activos donde se desfavorece el metano, tanto que su consumo disminuye. Esta competencia entre el metano y oxígeno ha sido notada en la literatura [10]. Para una relación de CH₄/O₂ = 5, el exceso de metano desplaza al oxígeno de los sitios activos. Esto aumenta el consumo del metano hasta que no existe más oxígeno disponible (100% conversión de O₂) para regenerar los sitios activos, produciendo una cantidad constante de metano consumido en estado estacionario. En esta situación, el número de sitios activos utilizados puede ser menor o igual al número total de sitios activos.

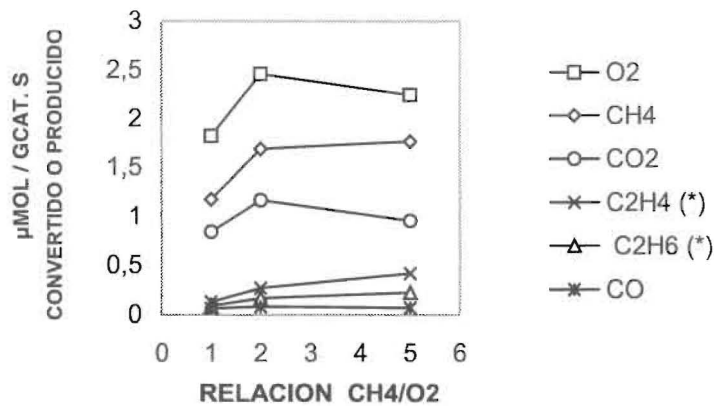
La Figura 1 también muestra que cuando el metano está en exceso con respecto al oxígeno; esto es, a relaciones CH₄/O₂ más altas, el acoplamiento oxidativo de metano se favorece sobre la combustión total. Esto se evidencia por la creciente producción de hidrocarburos C₂ y la disminución en la cantidad de CO₂. A estas condiciones, el metano debe ocupar una mayor porción

de la superficie, limitando la cantidad de oxígeno que tiene acceso a la misma. Esta situación favorece la producción de radicales metilo y su acoplamiento en la fase gaseosa, y desfavorece la oxidación del CH₄ a CO₂ en la superficie. Cuando el metano está en déficit, esto es, a relación de CH₄/O₂ ≤ 1, el exceso de oxígeno superficial restringe la formación de radicales metilo, favoreciéndose la oxidación completa del metano a CO₂.

La Figura 2 muestra el consumo de CH₄ y O₂, y los flujos de varios productos formados en función de la relación CH₄/O₂ para el catalizador de 2% PbO/SiO₂. El comportamiento de este catalizador es igual al del catalizador de 6% PbO/SiO₂ para una relación CH₄/O₂ ≥ 2. La selectividad para la oxidación total de CH₄ a CO₂ y para la formación de hidrocarburos C₂ son casi las mismas en ambos catalizadores.

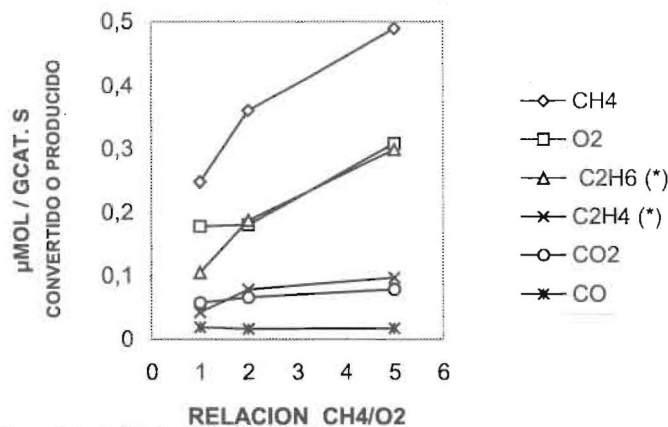
Para una relación CH₄/O₂ = 1, el comportamiento de los dos catalizadores difiere ligeramente. Hay una selectividad menor para la oxidación de CH₄ a CO₂ y una selectividad mayor para la formación de hidrocarburos C₂ en el catalizador de 2% PbO/SiO₂ que en el catalizador de 6% PbO/SiO₂. Para esta relación, la adsorción de oxígeno compete con la de metano, y resulta en un consumo de metano menor que en el caso de una relación CH₄/O₂ = 2.

El consumo menor de metano en el catalizador de 2% con respecto al de 6% PbO/SiO₂ a una relación CH₄/O₂ = 1, corresponde a una dis-



(*) $\mu\text{moles equivalentes de CH}_4 = \text{átomos C de producto i} \cdot \mu\text{moles de producto i}$

Figura 2. Efecto de la relación CH₄/O₂ sobre la composición de la fase gaseosa en un catalizador de 2% PbO/SiO₂.



(*) $\mu\text{moles equivalentes de CH}_4 = \text{átomos C de producto i} \cdot \mu\text{moles de producto i}$

Figura 3. Efecto de la relación CH₄/O₂ sobre la composición de la fase gaseosa en un catalizador de 10% PbO/SiO₂.

minución en la conversión de metano a CO₂, y un aumento en su conversión a hidrocarburos C₂. Esto se relaciona a un número más bajo de sitios activos para la oxidación profunda de metano y a un mayor número de sitios activos para la formación de radicales metilo en el catalizador de 2% PbO/SiO₂.

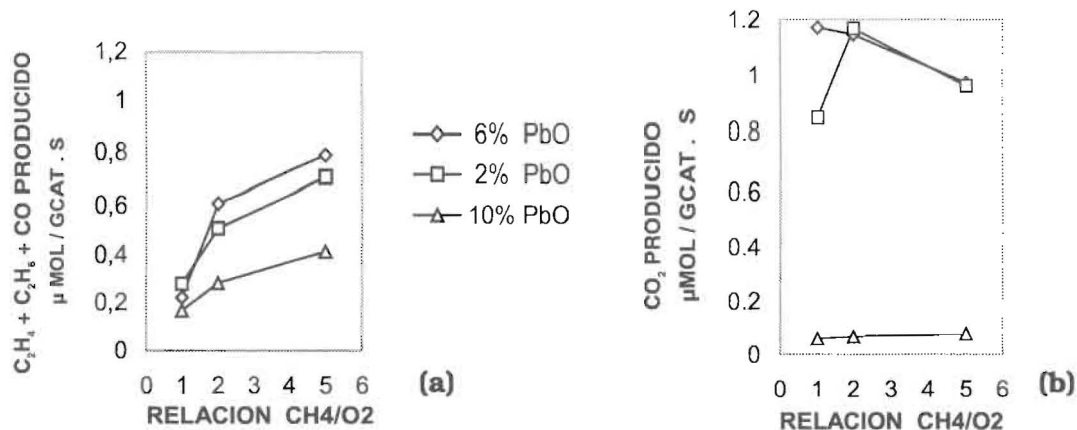
La Figura 3 muestra el consumo de CH₄ y O₂, y los flujos de productos en función de la relación CH₄/O₂ para el catalizador de 10% PbO/SiO₂. Se observa que el consumo de oxígeno es muy bajo, tanto que hay exceso de oxígeno en la fase gaseosa para todas las relaciones CH₄/O₂, y el suministro de oxígeno no está limitando la velocidad.

El consumo de metano aumenta con su cantidad en la fase gaseosa. Este consumo se re-

laciona fuertemente a la producción de hidrocarburos C₂ y a los sitios activos capaces de generar radicales metilo, mientras la baja producción de CO₂ hace pensar en una escasez de sitios activos para la oxidación total de metano a CO₂.

Evidentemente el catalizador de 10% PbO/SiO₂ tiene una naturaleza diferente que los otros dos, en el sentido que tiene algo que inhibe la oxidación profunda de metano, aumentando la generación de radicales metilo y así la producción de hidrocarburos C₂.

La Figura 4(a) compara la producción de etano, etileno y monóxido de carbono en los diferentes catalizadores. La Figura 4(b) compara la generación de dióxido de carbono en estos catalizadores, y muestra que sólo los catalizadores de 2% y 6% PbO/SiO₂ tienen producción alta de



(*) μmoles equivalentes de CH_4 = átomos C de producto i. μmoles de producto i

Figura 4. Efecto del contenido de PbO en la reacción de AOM sobre catalizadores de PbO/SiO₂.

CO₂. El catalizador de 10% PbO/SiO₂ ha sufrido una modificación en su estructura que permite una formación más baja de CO₂.

La Figura 5 compara los resultados de los experimentos de reducción a temperatura programada y muestra que todos los catalizadores tienen un comportamiento similar. Sin embargo, el catalizador de 10% PbO/SiO₂ muestra claramente una banda de reducción alrededor de 670 K que está ausente en los catalizadores de 2 y 6% PbO/SiO₂. La presencia de estas especies reducibles podría ser las responsables de la baja actividad para la oxidación profunda de CH₄ a CO₂ en el catalizador de 10% PbO/SiO₂.

Conclusiones

A relaciones $\text{CH}_4/\text{O}_2 \geq 2$, el comportamiento de los catalizadores de 2 y 6% PbO/SiO₂ es muy similar. Las selectividades para la oxidación total de CH₄ a CO₂ y para la formación de radicales metilo (C₂H₆, C₂H₄ y CO) son casi las mismas en ambos catalizadores.

Con una relación $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1$, el comportamiento de los catalizadores de 2 y 6% PbO/SiO₂ difiere ligeramente. Hay una selectividad más baja para la oxidación de CH₄ a CO₂ y una mayor selectividad para la formación de hidrocarburos C₂ en el catalizador de 2% que en el de 6% PbO/SiO₂.

A cualquier relación CH_4/O_2 , el catalizador de 10% PbO/SiO₂ tiene una selectividad muy baja para la oxidación total de CH₄ a CO₂ y fue se-

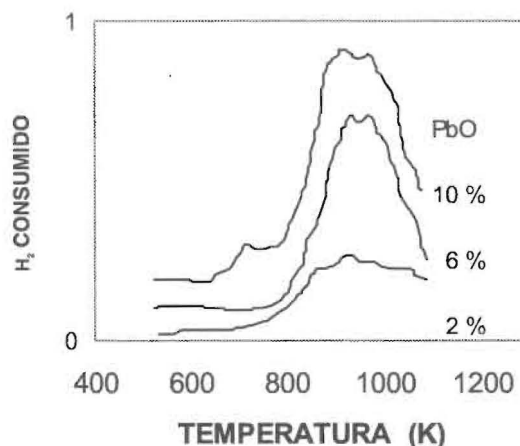


Figura 5. Perfiles de reducción a temperatura programada en catalizadores de PbO/SiO₂.

lectivo para la generación de hidrocarburos C₂. Al duplicar la cantidad de catalizador, aumenta el metano convertido, mientras que la selectividad permanece casi constante.

Los experimentos de reducción a temperatura programada muestran casi el mismo comportamiento en todos los catalizadores. Sin embargo, en el catalizador de 10% PbO/SiO₂ se observan especies reducibles alrededor de 670 K ausentes en los catalizadores de 2 y 6% PbO/SiO₂. Probablemente, estas especies son responsables de la muy baja actividad para la oxidación de CH₄ a CO₂ en el catalizador de 10% PbO/SiO₂.

Referencias Bibliográficas

1. Keller, G.E., and Bhasin, M.M., "Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane. I. Determination of active catalysts". *J. Catal.*, 73 (1982) 9-19.
2. Hinsén, W., Bytyn, W. and Baerns, M., "Oxidative dehydrogenation and coupling of methane", in *Proceedings 8th International Congress on Catalysis, Berlin, 1984, Vol. 3*, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, p.581.
3. Asami, K., Hashimoto, S., Shikada, T., Fujimoto, K. and Tominaga, H., "Selective oxidative coupling of methane to ethane and ethylene over supported lead oxide catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 1485-1488.
4. Wendt, G., Meinecke, C.D., and Schmitz, W., "Oxidative dimerization of methane on lead oxide-alumina catalysts", *Appl. Catal.*, 45 (1988), 209 - 220.
5. Machocki, A., Denis, A., Boroniecki, T. and Barcicki, J., "Promotion of methane conversion catalysts into higher hydrocarbons" *Appl. Catal.*, 72 (1991), 283-294.
6. Park, S.E. and Chang, J.S., "Oxidative coupling of methane over a γ -alumina-supported lead oxide catalyst", *Appl. Catal. A* 85 (1992), 117-128.
7. Mariscal, R., Soria, J., Peña, M.A. and Fierro, J.L.G. "Structure and reactivity of undoped and sodium-doped PbO/ α -Al₂O₃ catalysts for oxidative coupling of methane", *Appl. Catal., A: General* 111 (1994), 79-97.
8. Bytyn, W., and Baerns, M., "Supported PbO catalysts for the oxidative coupling of methane. The effect of surface activity of the support on C₂+ selectivity", *Appl. Catal.*, 28 (1986) 199-207.
9. Robertson, S.D., McNicol, B.D., De Bass, J.H., Kloel, S.C., and Jenkins, J.W., "Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature programmed reduction" *J. Catal.*, 37 (1975) 424-431.
10. Martin, G.A. and Mirodatos, C. "Surface chemistry in the oxidative coupling of methane", *Fuel Processing Technology*, 42 (1995), 179-215.

Recibido el 16 de Febrero de 1998

En forma revisada el 16 de Noviembre de 1998