

CATALIZADORES DE $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ Y SU APLICACION EN EL ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DE METANO

A. Garrido-Schaeffer*, G. Dedios-Yenque*, S. Ponce-Alvarez**

*Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química
Av Venezuela s/n, Lima-Perú

**Instituto de Catálisis y Petroleoquímica -CSIC-
Campus Universidad Autónoma de Madrid
Canto Blanco 28049, Madrid - España

Abstract- The $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ catalysts were prepared in different percentages in weight of La_2O_3 . By the coprecipitation method, described by Rao, was prepared the CaCO_3 and then this was impregnated in a solution of $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ being obtained thus the precursor from the catalyst. The precursors are dried to 393°K, and calcined to 973 °K, obtaining 0-15% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ catalysts. The elemental qualitative analysis was accomplished by FRX. Through FTIR was observed adsorbed carbonate species. The presence of the phases of La_2O_3 and CaO was confirmed by DRX and the superficial area BET of the catalyst was measured giving minor values of $9\text{m}^2/\text{g}$. The measurement of the activity for the catalyst 15% of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, was accomplished in a microreactor of quartz, using a reason of Methane /Oxygen feeding of 4:1, at the reaction temperatures of 923, 973 and 1023 °K, being obtained a maximum conversion at the temperature of 1023 °K, 26.84 % of methane conversion and a selectivity to C_2+ of 38.17%.

Key words- catalysis, oxidative coupling of methane, methane, catalysts of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$

Resumen- Los catalizadores de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ fueron preparados en diferentes porcentajes en peso de La_2O_3 . Por el método de coprecipitación, descrito por Rao, se preparó el CaCO_3 y luego éste se impregnó en una solución de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obteniéndose así el precursor del catalizador. Los precursores se secan a 393°K, y se calcinan a 973°K, obteniendo catalizadores 0-15% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$. Por FRX se realizó el análisis cualitativo elemental. Mediante FTIR se observó especies de carbonatos adsorbidas. La presencia de las fases de La_2O_3 y CaO se confirmó por DRX y se midió el área superficial BET del catalizador dando valores menores de $9\text{m}^2/\text{g}$. La medición de la actividad para el catalizador 15% de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$, se realizó en un microreactor de cuarzo, usando una razón de alimentación de Metano/Oxígeno de 4:1 y a las temperaturas de reacción de 923, 973 y 1023 °K, obteniéndose una conversión máxima a la temperatura de 1023 °K de 26.84 % de conversión de metano y una selectividad a C_2+ de 38.17%.

Palabras clave: catálisis, acoplamiento oxidativo de metano, metano, catalizadores de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$

INTRODUCCION

El Acoplamiento Oxidativo de Metano ha sido estudiado extensamente por químicos expertos en catálisis desde 1982. Los trabajos se iniciaron por Keller y Bhasin [1-5] sobre óxidos básicos con el fin de producir hidrocarburos de cadena larga a partir del metano. La presencia necesaria de un oxidante por razones energéticas y las severas condiciones de reacción causan

que junto a los productos de interés se formen productos como los óxidos de carbono, es por lo tanto indispensable desarrollar catalizadores eficientes que eviten las reacciones no deseadas mejorando la selectividad hacia hidrocarburos. Tanto los óxidos lantánidos como los óxidos alcalinotérreos son muy activos en esta reacción y tienen propiedades selectivas. Esta selectividad se debería por la formación de carbonatos en

la superficie del catalizador, los cuales inhibirían los centros activos de oxidación total, en mayor extensión que los centros activos hacia hidrocarburos.

METODO EXPERIMENTAL

En la síntesis de los catalizadores se utilizaron los siguientes reactivos químicos: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck, (NaHCO_3) grado comercial, Agua desionizada (Planta Piloto de la FQIQ) y Dióxido de Carbono (CO_2). Se sintetizaron catalizadores en porcentaje en peso de 0, 5, 10 y 15% de $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$.

Se preparó primero CaCO_3 por el método de coprecipitación, de Rao [1], que consiste en adicionar una solución acuosa de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.5M gota a gota sobre una solución de NaHCO_3 1M y en la que a la vez se hace burbujear CO_2 , manteniendo la temperatura a 353 °K con un baño María. El precipitado obtenido se filtró y se lavó con agua desionizada antes de secarlo 393 °K por espacio de 4 horas. Luego se agrega el Lantano en diferentes porcentajes en peso mediante impregnación húmeda de una solución de Nitrato de lantano sobre el CaCO_3 , obteniéndose los precursores de los catalizadores. Esta pasta fue secada a 393 °K y luego calcinada a 973 °K por 6 horas, obteniendo así los catalizadores de $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$.

El análisis elemental cualitativo por Fluorescencia de Rayos X, en el Centro Nuclear RACSO del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), el instrumento

empleado es un equipo de Fluorescencia de Rayos X ORIEC. La composición de las fases cristalinas se identificaron por Difracción de Rayos X en el Laboratorio del Instituto Geológico, Minero y Metalúrgico del Perú (INGEMMET). A las muestras se les irradió con un tubo de Cromo en un difractoro TUR-M62 utilizando una energía de 30Kv., 20mA. Para observar las especies adsorbidas se analizaron por espectroscopia infrarroja por Reflectancia Difusa la que se llevó cabo en un FTIR Nicolet 2020 en la Facultad de Química e Ingeniería Química (UNMSM). El área superficial del catalizador fue medida en un equipo Micromeritics ASAP5, en la Unidad de Apoyo del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid. Las mediciones de actividad catalítica se llevaron a cabo en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica para lo cual se utilizó un microrreactor de lecho fijo.

RESULTADOS

Mediante el análisis de fluorescencia de rayos X para los cuatro catalizadores, se observan los metales mayoritarios lantano y calcio así como también trazas de metales presentes. Se observa además como aumenta la intensidad del pico de lantano acorde al contenido de éste en el catalizador. También se observan picos de plata, proveniente de la fuente de Cd-109 que decae en plata, como se observa en la figura 1.

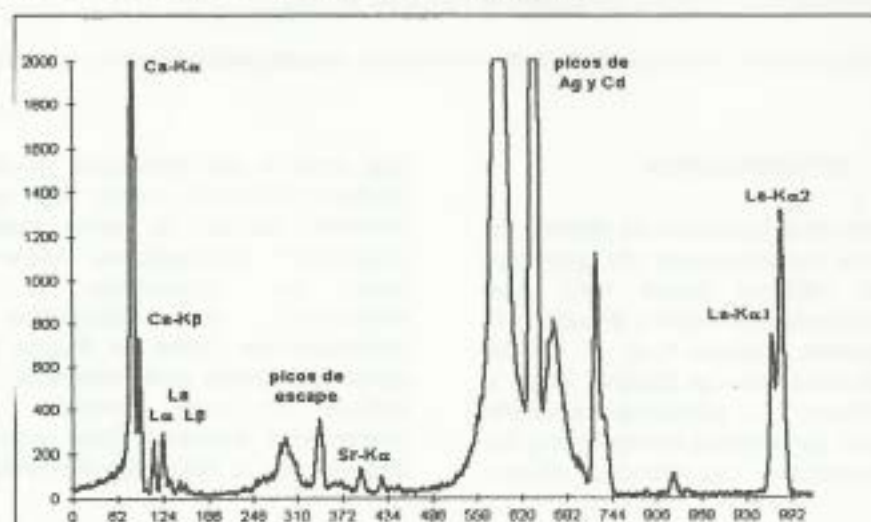


Fig.1 Espectro de Fluorescencia de Rayos X del Catalizador 15% $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$

En los difractogramas de los catalizadores $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ se nota la presencia de CaO de estructura cúbica y La_2O_3 de estructura hexagonal. Las fases presentes en los diferentes catalizadores se muestran en la figura 2.

Mediante el análisis por Espectroscopía Infrarroja se obtiene información referente a las especies presentes en la superficie del catalizador $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$. Se identificaron especies Carbonatos cuyas bandas se ubican en 1470 y 1407 cm^{-1} como se observa en la figura 3.

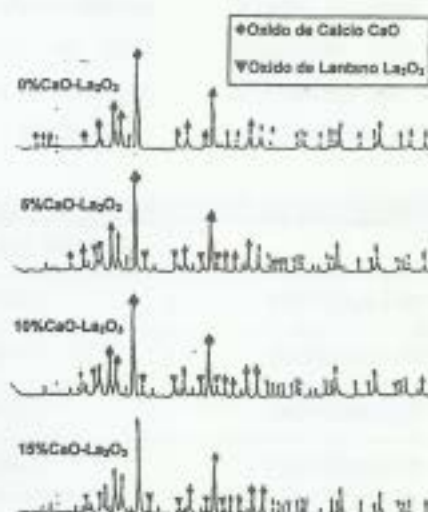


Fig.2 Espectros de Difracción de Rayos X de los Catalizadores 0 - 15% $\text{CaO-L}_2\text{O}_3$

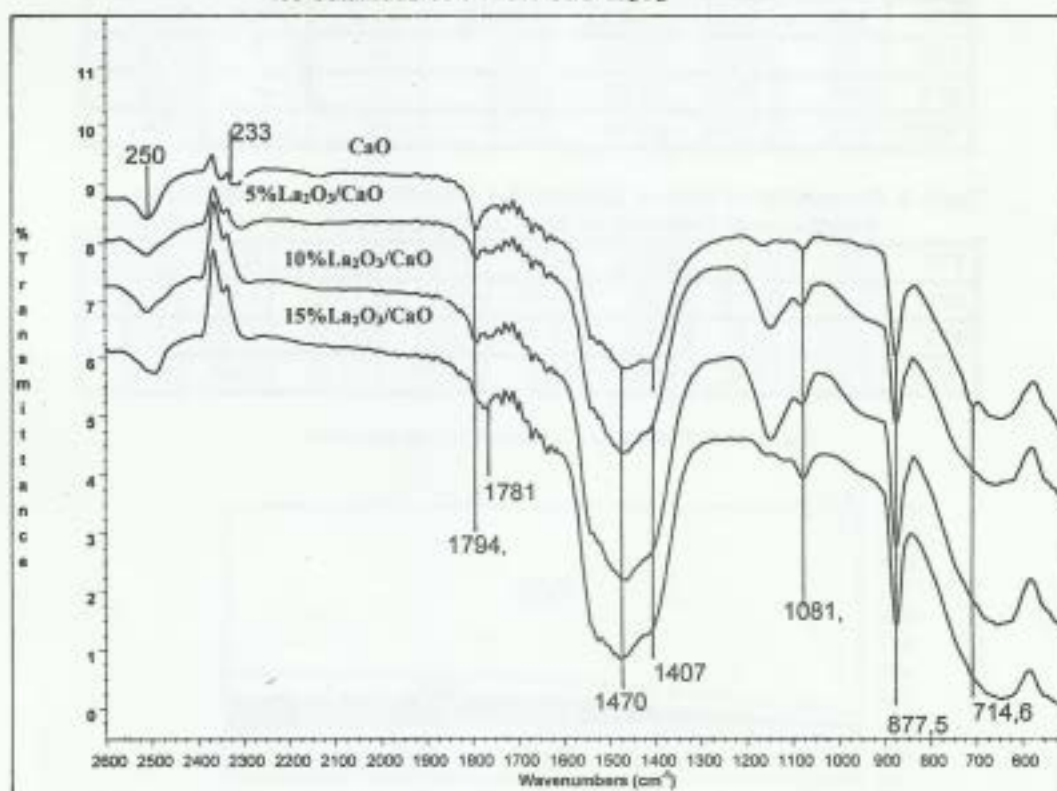


Fig.3 Espectros Infrarrojo de los Catalizadores de 0 - 15% $\text{CaO-L}_2\text{O}_3$

La **tabla 1** lista las áreas superficiales BET. Como se observa, el área superficial del $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$ se incrementa a medida que aumenta el porcentaje en peso del La_2O_3 en CaO .

Las **tablas 2 y 3** muestran los resultados de la actividad catalítica en la reacción de Acoplamiento Oxidativo de Metano para el catalizador $15\% \text{La}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$. Los resultados muestran que la conversión de metano, la selectividad, rendimiento a C_2+ aumenta con

el incremento de la temperatura. El mejor comportamiento se observa a una temperatura de $1023 \text{ }^\circ\text{K}$ en donde se obtiene un promedio de 26.84% de conversión de metano y una selectividad a C_2+ de 38.17% .

La **figura 4** nos muestra gráficamente las selectividades hacia los productos C_2+ y CO_x en función de la temperatura de reacción para el catalizador $15\% \text{La}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$.

Tabla 1. Superficies Bet de los Catalizadores de $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$

	SUPERFICIE BET m^2/g
0% $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$	0,2242
5% $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$	4,5454
10% $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$	5,3745
15% $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$	8,3834

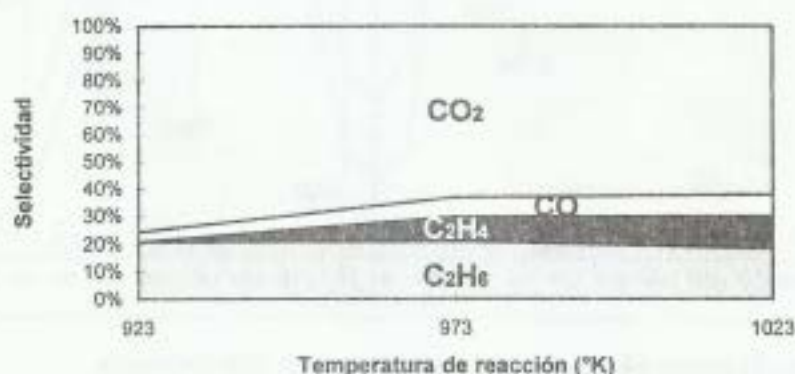
Tabla 2. Análisis Cromatográfico de Actividad Catalítica del Catalizador $15\% \text{La}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$

T $^\circ\text{K}$	% O_2	% CH_4	% CO_2	% C_2H_4	% C_2H_6	% H_2O	% CO
923	8,02	82,19	3,06	0,00	0,42	6,17	0,13
973	2,06	79,67	5,85	0,60	1,36	9,44	1,00
1023	0,52	73,92	9,49	1,28	1,98	11,17	1,64

Tabla 3. Conversión de Metano, Selectividad y Rendimiento de la Reacción de Acoplamiento Oxidativo de Metano en el catalizador de $15\% \text{La}_2\text{O}_3 / \text{CaO}$

T $^\circ\text{K}$	% O_2	% CH_4	X CH_4	SCO $_2$	SC $_2\text{H}_4$	SC $_2\text{H}_6$	RC $_2+$	SCO
923	8,02	82,19	4,90	75,68	0,00	20,93	1,02	3,38
973	2,06	79,67	13,61	55,73	10,66	25,16	4,97	8,44
1023	0,52	73,92	23,93	53,6	14,53	22,50	8,84	9,54

Fig 4. Selectividad vs. Temperatura de Reacción.



DISCUSION DE RESULTADOS

El análisis cualitativo elemental de Fluorescencia de Rayos X muestra la presencia de los cationes mayoritarios Ca y La, observándose los picos característicos $K\alpha$ y $K\beta$ del Calcio y los picos $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $L\alpha$ y $L\beta$ del Lantano. Además, se encuentran otros elementos a nivel de trazas metálicas, principalmente Estroncio, debido a que éste se encuentra presente en los reactivos químicos utilizados en la síntesis de los catalizadores.

Los espectros obtenidos por Difracción de Rayos X muestran únicamente la presencia de 2 tipos de fases: CaO de estructura cúbica y La_2O_3 , de estructura hexagonal, la intensidad de los picos del Óxido de Lantano (La_2O_3) se va incrementando de acuerdo con el contenido de lantano en la muestra. Se descarta la presencia de otras fases como óxidos mixtos o carbonatos que pueden estar presentes en la muestra.

Los espectros de IR muestran las bandas típicas de las vibraciones de carbonatos, la presencia de estas bandas nos indicaría que el CO_2 ambiental interactúa con la superficie básica de los catalizadores. Los resultados muestran pequeños desplazamientos desde los valores teóricos mostrados en la tabla 4, debido a la adsorción química del ión carbonato sobre los respectivos cationes. Así para el óxido de calcio muestran que el modo de vibración ν_2 , se encuentra desplazado en un pico ubicado a $877,5\text{ cm}^{-1}$, mientras que el modo de vibración ν_1 visible sólo en Raman se observa ahora en IR debido a la falta de simetría del grupo ocasionado por la adsorción y que se encuentra además desplazado sobre los $1081,2\text{ cm}^{-1}$ [9,11]. Lo que es interesante observar es el espectro del La/CaO en el cual aparece un ligero pico correspondiente a la vibración ν_4 ahora desplazado hacia $714,6\text{ cm}^{-1}$ y que correspondería al carbonato sobre el lantano.

En estos espectros se observa además, un pico en el modo de vibración ν_2 en $877,5\text{ cm}^{-1}$, que corresponderían al carbonato adsorbido uno sobre calcio y otro sobre lantano.

Los picos que aparecen a $1794,1\text{ cm}^{-1}$ y 1781 cm^{-1} corresponden a multifonones producidos por las vibraciones $\nu_1 + \nu_4$. En éste caso se corroboraría la presencia de dos centros de adsorción de dióxido de carbono, muy claramente definidos para el calcio y el lantano.

Las áreas superficiales de éstos catalizadores fueron obtenidos por adsorción de nitrógeno y evaluadas a través del método BET. Los valores obtenidos muestran catalizadores con áreas muy pequeñas todas menores de $10\text{ m}^2/\text{g}$, sin embargo, a pesar de la inexactitud de los valores obtenidos, debido a que el método no es preciso para pequeñas áreas se observa un incremento del área conforme aumenta el contenido de lantano.

Las medidas de actividad se realizaron para el catalizador 15% La/CaO, en ellas se observa un incremento en la conversión del CH_4 y el O_2 con respecto a la temperatura, esto puede atribuirse tanto al efecto cinético de la temperatura sobre la velocidad de reacción, como, y principalmente, a la descomposición de carbonato superficiales que dan origen a centros activos [9,10,12]. Como se observa en la figura 3, las selectividades a hidrocarburos C_2 , se van incrementando con la temperatura, mientras que los óxidos de carbono CO_x disminuyen ligeramente con ésta. La producción de C_2H_4 va en incremento desde 0 % a $923\text{ }^\circ\text{K}$ hasta 14,50% a $1023\text{ }^\circ\text{K}$ mientras que la de C_2H_6 tiene los siguientes valores 20,84% a $923\text{ }^\circ\text{K}$, 25,39% a $973\text{ }^\circ\text{K}$ y 22,43% a $1023\text{ }^\circ\text{K}$. Esta disminución en la selectividad de etano es producida por la deshidrogenación que sufre éste, por vías catalítica y/o en fase homogénea para producir C_2H_4 [10].

Tabla 4.- Especies CO_3^{2-} en varios Catalizadores

Temperatura ambiente	Carbonatos unidentados	Carbonatos bidentados	Bicarbonatos	Puente de carbonatos	CO_2 gaseoso
CaO	1469-1405	--	1630-1781	2367	2340
La_2O_3/CaO	1470-1407	1567	--	2368	--

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de IR del catalizador de óxido de calcio podemos concluir que el CO_2 interactúa con la superficie del óxido de calcio a temperatura ambiente formando mayormente especies carbonato unidentadas.

Se concluye que existe un aumento de la actividad con respecto a la temperatura, como también que hay un aumento de la selectividad hacia hidrocarburos C_{2+} y un aumento de C_2H_4 a expensas del C_2H_6 debido a un proceso de deshidrogenación.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Garrido Schaeffer. Acoplamiento oxidativo de metano en catalizadores de CaO-BaO . Tesis para optar el grado de Doctor en Química, (1995)
- [2] Zhao-Long Zhang, M. Baerns. Oxidative coupling of methane over CaO-CeO_2 catalysts: Effect of oxygen-ion conductivity on C_2 selectivity, *Journal of Catalysis*, **135**, 317(1992)
- [3] J-L. Dubois, C. J. Cameron. Common features of oxidative coupling of methane cofeed, *Catalysts Applied Catalysis*, **67**, 49(1990)
- [4] S. Lacombe, C. Geantet, C. Mirodatos. Oxidative coupling of methane over lanthana catalysts I. Identification and role of specific active sites, *Journal of Catalysis*, **151**, 439(1994)
- [5] S. Lacombe, C. Geantet, C. Mirodatos. Oxidative coupling of methane over lanthana catalysts II. A mechanistic study using isotope transient kinetics, *Journal of Catalysis*, **155**, 106(1995)
- [6] G. Busca, V. Lorenzelli. Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces, *Materials Chemistry*, **89**(1982)
- [7] H. Hattori. Catalysis by Alkaline Earth Metal Oxides. Adsorption and catalysis on oxide surfaces. M. Che. and G.C. Bond (Editors), (1985) Amsterdam.
- [8] Tinglu Yang, Liangbo Feng, Shikong Shen. Oxygen species on the surface of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ and its role in the oxidative coupling of methane, *Journal of Catalysis*, **135**, 317(1992)
- [9] Yide Xu, Lin Yu, Chen Cai, Jiasheng Huang, Xiexian Guo. A Study of the oxidative coupling of methane over $\text{SrO-La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ catalysts by using CO_2 as a probe, *Catalysis Letters*, **35**, 215(1995)
- [10] G. A. Martin, A. Bates, V. Ducarme, C. Mirodatos. Oxidative conversion of methane and C_2 hydrocarbons on oxides: homogeneous versus heterogeneous processes. *Applied Catalysis*, **47**, 287(1989)
- [11] A.M. Maitra, I. Cambell, R. J. Tyler. Influence of basicity on the catalytic activity for oxidative coupling of methane. *Applied Catalysis A: General*, **27**(1992)