

**ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DEL METANO SOBRE
CATALIZADORES DE ÓXIDO DE MANGANESO**

TESIS QUE PRESENTA:

Ludmila Ioffe

Para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Química)

Director: Dr. Pedro Bosch Giral

NOVIEMBRE, 1997

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

**ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DEL METANO
SOBRE CATALIZADORES DE ÓXIDO
DE MANGANESO**

TESIS QUE PRESENTA:

Ludmila Ioffe

Para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Química)

AGRADECIMIENTOS:

Al director de esta tesis Dr. Pedro Bosch por su grán apoyo incondicional para llevar a cabo este trabajo de investigación.

Al Dr. Tomás Viveros por su ayuda y colaboración en este trabajo.

Al jurado de esta tesis que analizó con interés y cuidado este trabajo.

A CONACYT por su apoyo financiero via el proyecto “Acoplamiento oxidativo del metano sobre catalizadores de óxido de manganeso”, N 2115-30835.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| Introducción | 3 |
| Generalidades | 4 |
| Reacción de acoplamiento oxidativo de metano | 4 |
| Catalizadores de OCM | 5 |
| Mecanismo de la reacción OCM | 6 |
| Optimización del rendimiento a productos C ₂ | 11 |
| Objetivos | 13 |
| Técnicas experimentales | 15 |
| Preparación de catalizadores a partir de manganeso natural | 15 |
| Preparación de muestras por el método de evaporación reactiva | 15 |
| Pruebas catalíticas | 16 |
| Método de análisis de los productos isotópicos de acoplamiento oxidativo de la mezcla CH ₄ +CD ₄ | 20 |
| Espectroscopía IR de los catalizadores | 21 |
| Análisis de la superficie de los catalizadores por espectroscopía XPS y Auger | 21 |
| Caracterización de la morfología de los óxidos de manganeso por microscopía de fuerza atómica | 21 |
| Análisis de fases cristalinas por difracción de Rayos X | 23 |
| Propiedades catalíticas de óxido de manganeso natural en el acoplamiento oxidativo de metano | 25 |
| Catalizadores de óxido de manganeso natural. Estabilidad de los catalizadores | 25 |
| Conversión de metano y selectividades hacia productos C ₂ y CO _x | 25 |
| Rendimiento a productos C ₂ | 27 |
| Efecto de la adición de cloroformo | 27 |

| | |
|---|----|
| Mecanismo del acoplamiento oxidativo del metano sobre óxidos de manganeso natural | 29 |
| Investigación del mecanismo por el análisis de los productos primarios del acoplamiento oxidativo de la mezcla $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$ | 29 |
| Desarrollo del método de análisis crioespectroscópico de los productos isotópicos del acoplamiento oxidativo de la mezcla $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$ | 32 |
| Espectros de IR de los productos isotópicos C_2 en estado sólido | 34 |
| Efecto cinético isotópico en la formación de radicales metilo | 37 |
| Conclusiones sobre el mecanismo de formación de los productos primarios en el acoplamiento oxidativo del metano sobre óxido de manganeso natural | 42 |
| | |
| Transformaciones de los catalizadores a base de óxido de manganeso natural durante la reacción de acoplamiento oxidativo del metano | 46 |
| Estructura | 46 |
| Formación de coque en la superficie del catalizador de óxido de manganeso | 46 |
| Reducción de los catalizadores de óxido de manganeso | 55 |
| Cinética de reducción por el metano | 59 |
| Transformación de la superficie de los catalizadores | 64 |
| Correlación entre las propiedades catalíticas, estructurales y superficiales de los catalizadores de óxido de manganeso natural | 75 |
| | |
| Conclusiones | 79 |
| | |
| Bibliografía | 81 |

INTRODUCCIÓN

El principal componente del gas natural, fuente de energía de bajo costo y de fácil disponibilidad, es el metano. Los demás componentes del gas natural suelen separarse para utilizarlos como combustibles especiales o como materia prima en ciertos procesos químicos. Por razones económicas y estratégicas, no es recomendable transportar el gas natural como tal hasta los mercados potenciales, se prefiere transportar líquidos. Con este propósito se han investigado varios métodos para obtener hidrocarburos complejos a partir de moléculas de un solo carbono (C_1).

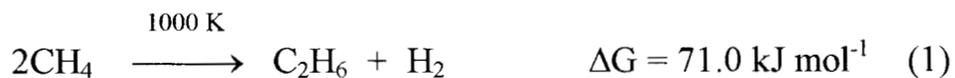
El metano es un gas relativamente inerte: además de reaccionar con el oxígeno, sólo reacciona fotoquímica [1, 2] o térmicamente [3] con los halógenos.

El primer gran adelanto para producir combustible líquido comercial a partir del metano se debe a la compañía Mobil Corp. que desarrolló el proceso MTG (“methane to gasoline”, en inglés) con un catalizador ZSM-5. Como en el proceso Fisher-Tropsch, el método de Mobil requiere de la reformación en fase vapor del metano para producir gas de síntesis, que a su vez se transforma en metanol. El metanol reacciona mediante un catalizador cuyo componente esencial es la zeolita ZSM-5, y se obtiene gasolina.

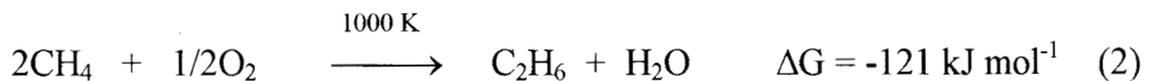
El análisis económico de estos procesos demuestra que la mayor parte del costo se debe a la formación del gas de síntesis. Así, la conversión directa del metano en hidrocarburos más pesados resulta ser una opción razonable para resolver este problema económico.

GENERALIDADES

Reacción de acoplamiento oxidativo de metano. Las dificultades en la conversión directa del metano se deben, sobre todo, a la alta estabilidad de la molécula de metano y a algunas desventajas termodinámicas. Por ejemplo, la deshidrogenación-oligomerización del metano tiene un cambio de energía libre positivo muy grande:



Sin embargo, el problema termodinámico se puede resolver introduciendo un oxidante:



La condensación oxidativa del metano (2) se conoce convencionalmente como acoplamiento oxidativo del metano (OCM, del inglés “oxidative coupling of methane”). Este proceso se puede llevar a cabo tanto homogéneamente como con un catalizador heterogéneo. En el último caso la reacción total se puede escribir como:



en la cual el producto interesante es el etileno. La tecnología necesaria para convertir el etano en etileno existe.

Catalizadores del acoplamiento oxidativo de metano. En cuanto al catalizador, se ha probado que se puede utilizar una gran variedad de sólidos [4-6]. En 1982 Keller y Bhasin [7] probaron sistemáticamente, por primera vez, los óxidos metálicos. Estudiaron óxidos metálicos soportados sobre alúmina a presión atmosférica y a temperaturas entre 773 y 1273K. Los óxidos de Sn, Sb, Bi, Tl, Cd y Mn resultaron ser activos y selectivos en la formación de los hidrocarburos C_2 .

En una serie de artículos [8] y de patentes [9] otorgadas a la Atlantic Richfield Company, Jones et al. describieron el acoplamiento oxidativo del metano en ciertos óxidos, la mayor parte reducibles. Exploraron tanto la introducción simultánea (cofeed mode) como secuencial (redox mode) de los reactivos en un lecho fijo de óxidos metálicos.

En el modo redox los oxígenos de la red cristalina son la fuente oxidante del metano que permite evitar el exceso de oxígeno en la fase gaseosa y, por lo tanto, obtener mayores selectividades hacia productos C_2 [8].

Por su gran actividad y por su estabilidad en las condiciones de la reacción, Jones et al. seleccionaron el óxido de manganeso soportado en sílice y promovido con sodio como un catalizador para explorarlo en las condiciones de planta piloto.

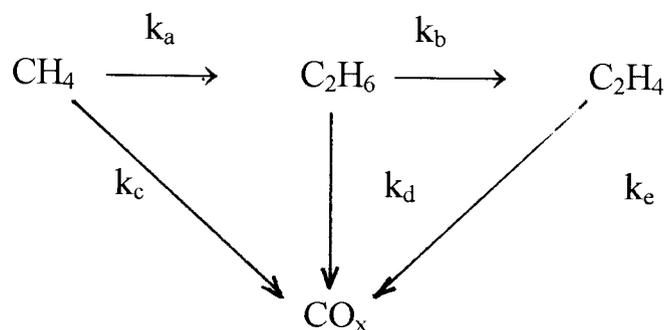
En la Tabla 1 se presenta algunos de los catalizadores para el acoplamiento oxidativo del metano.

Tabla 1
Catalizadores convencionales para el acoplamiento oxidativo del metano [4]

| catalizador | temp ^o C | cociente C:O:X* | conversión CH ₄ , % | selectividad C ₂ ⁺ | selectividad CO _x |
|--|---------------------|-----------------|--------------------------------|--|------------------------------|
| 7% Li/MgO | 750 | 8:4:88 | 37.8 | 50.3 | 49.7 |
| La ₂ O ₃ | 750 | 8:2:90 | 12.2 | 67.4 | 32.6 |
| 4%Na/La ₂ O ₃ | 775 | 50:9:41 | 21.8 | 56.8 | 43.2 |
| 1%Sr/ La ₂ O ₃ | 880 | 91:9:0 | 15.8 | 80.8 | 19.2 |
| 15 mol %CaO/MgO | 750 | 13:1.4:6 | 16.5 | 67.1 | 32.9 |
| 20 mol% LiCl/MnO ₂ | 750 | 5:2.6:92 | 47.2 | 64.7 | 35.3 |
| LiCa ₂ Bi ₃ O ₄ Cl ₆ | 720 | 20:10:70 | 41.7 | 46.5 | 53.5 |
| BaPbO ₃ | 800 | 32:8:60 | 21.3 | 66.0 | 34.0 |

* C:O:X - cociente CH₄, O₂, gas inerte

Mecanismo de la reacción OCM. La reacción OCM se puede describir de manera general con el esquema siguiente, en donde k_a , k_b , k_c , k_d y k_e son las constantes de velocidad de reacción:



Las constantes de velocidad dependen de la temperatura de reacción. Para un catalizador Sm_2O_3 las variaciones pueden ser de más del doble en k_a o k_b al aumentar la temperatura de 883K a 1023K [10]:

| | k_a | k_b | k_c | k_d | k_e |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| 883 K | 1.33 | 6.3 | 1.0 | 18.4 | 6.4 |
| 1023 K | 4.7 | 46.4 | 1.0 | 31.0 | 10.8 |
| energía de activación, kJ mol^{-1} | 135 | 173 | 66 | 94 | 94 |

Los valores relativos de la energía de activación también pronostican el aumento de selectividad hacia C_2 al aumentar la temperatura.

En realidad, el mecanismo comprende, aparentemente, un centenar de pasos elementales y está formado por una red de reacciones heterogéneas y homogéneas muy complicada. Los procesos heterogéneos producen radicales CH_3 , estos radicales se incorporan a la fase gaseosa en la que pueden, ya sea acoplarse (reacción deseada) o entrar en un proceso ramificador de oxidación que acaba en la formación de CO y de CO_2 . Desde luego, se puede activar el metano en forma puramente homogénea, la reacción de acoplamiento, en este caso se llevará a cabo, pero la selectividad resultará muy baja. En presencia de una superficie, esta reacción “se templá” abruptamente. A las temperaturas y tiempos de residencia de la mayor parte de las reacciones catalíticas, la activación puramente homogénea del CH_4 es despreciable. El propósito de la superficie es el de generar radicales CH_3 .

Mediante el método MIESR, del inglés “matrix isolation electron spin resonance”, se ha logrado medir, directamente la producción de radicales de metilo [11, 12].

Experimentos utilizando la mezcla de metano y deuterometano ($\text{CH}_4 + \text{CD}_4$) han confirmado que el etano se produce por acoplamiento de los radicales de metilo y que el acoplamiento ocurre probablemente en la fase gaseosa [13]. Estos datos mostraron que el principal producto de la reacción de acoplamiento es CH_3CD_3 . Sólo el acoplamiento de grupos de metilo puede explicar este resultado. Además se concluyó que la etapa limitante del proceso en el acoplamiento oxidativo del metano es la formación del radical metilo:



en donde $\text{O}^{\cdot}_{(s)}$ simboliza un oxígeno activo de la superficie del catalizador.

La mayor parte de los resultados experimentales obtenidos en el acoplamiento oxidativo del metano se pueden explicar según un mismo mecanismo cuyas características principales son:

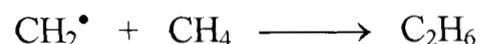
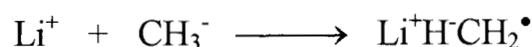
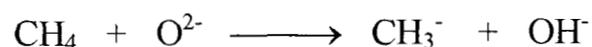
- i) catalíticamente se forman radicales de metilo que se dimerizan en fase gaseosa para producir etano;
- ii) el etileno se forma a partir del etano como producto secundario;
- iii) tanto la formación de CO_x como de etileno se lleva a cabo heterogéneamente y/o homogéneamente.

Sin embargo, se han propuesto otros mecanismos para explicar la formación tanto del etano como de otros productos de la reacción.

M. A. Centeno et al. en estudios de acoplamiento oxidativo del metano sobre soluciones sólidas $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Er, Sm y Ln}$) propusieron que el

mecanismo de la reacción cambia con la temperatura. Propusieron que a la temperatura más baja probada (988 K) el etileno es un producto primario [14].

Lunsford et al. [15] han sugerido que mecanismos con participación de CH_2^\bullet pueden explicar la formación del etileno. Apoyándose en que la concentración de radicales CH_3 en la fase gaseosa es muy baja, Martin y Mirodatos [16] han propuesto que el CH_2^\bullet es el intermediario para formar etano con un catalizador de Li/MgO:



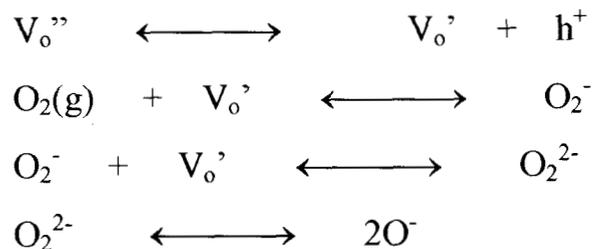
Por otro lado, Nelson et al. [13] han señalado que este mecanismo, en el que interviene el CH_2 , no es importante ya que, en los experimentos mencionados previamente con una mezcla $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$, no observaron cantidades significativas de $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_4$.

La Figura 1 presenta un esquema del acoplamiento oxidativo del metano que incluye la formación de radicales metilo y de partículas de carbeno.

Aunque son pocos los trabajos que se han hecho para entender la naturaleza del OCM, hay evidencias de que ciertas especies de oxígeno están involucradas, es decir O^- , O_2^{2-} , O^{2-} que se encuentran en centros de baja coordinación en la superficie.

En un número limitado de casos, existe evidencia espectroscópica. Siguiendo los primeros trabajos de Abraham et al. [17] sobre monocristales de MgO dopado con Li, Lunsford et al. [18] propusieron que los centros $[\text{Li}^+\text{O}^-]$ son

los responsables de la activación del CH₄ en los catalizadores Li/MgO. Los centros [Li⁺O⁻] también están presentes en los catalizadores de Li/ZnO y se han descubierto centros [Na⁺O⁻], análogos a los centros [Li⁺O⁻], en los catalizadores Na/CaO [19]. Para explicar el OCM, Dubois et al. [20] han propuesto un mecanismo redox según los siguientes equilibrios:



en donde V_o'' representa una vacante de oxígeno sin un electrón, V_o' una vacante de oxígeno con un electrón y h⁺ un acarreador de carga positiva.

Este conjunto de reacciones apunta hacia una relación en la superficie entre O₂⁻, O₂²⁻ y O⁻ lo que hace difícil establecer la importancia de un tipo particular de oxígeno en las condiciones de reacción.

Optimización del rendimiento a productos C₂. En el OCM se puede obtener un mayor rendimiento en C₂ aumentando la conversión del metano o la selectividad hacia C₂ o ambos. Por desgracia, las selectividades más altas se consiguen, en este proceso, con conversiones muy bajas. Sin duda, es la selectividad el factor más importante en la aplicación práctica de la reacción de OCM. Altas selectividades (o rendimientos) se logran mejorando el catalizador y las condiciones de reacción.

Dopar los catalizadores con iones alcalinos induce un incremento considerable en la actividad y en la selectividad catalíticas [4, 5, 6, 8, 25, 26]. A medida que se aumenta el contenido de metal alcalino, la selectividad del

catalizador hacia la producción de hidrocarburos aumenta hasta que alcanza un valor constante [8]. El papel de los aditivos alcalinos no está claro. Se suponen que ellos crean imperfecciones de la red cristalina y, por lo tanto, movilidad de los oxígenos aumenta [20, 25]. Por otro lado, los iones alcalinos pueden crear una capa sobre la superficie, que prohíbe la transferencia de un electrón desde radicales metilo hacia un catalizador y por eso previene reacciones de los radicales con la superficie. [4].

Las propiedades catalíticas de los óxidos dependen de la naturaleza del anión de la sal promotora. Un efecto más pronunciado sobre la actividad y la selectividad se observa si se adicionan halogenuros. El efecto promotor disminuye en el orden: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{F}$ [21]. Hay que resaltar que la mayor proporción de $\text{C}_2\text{H}_4:\text{C}_2\text{H}_6$ se obtiene en presencia de halogenuros, en particular con cloro. Se observa el mismo efecto cuando los halogenuros se incluyen en la mezcla de reacción. Aún no está claro el mecanismo del efecto promotor de los halogenuros pero, probablemente, la promoción se deba a la inhibición de los procesos de oxidación no-selectiva y/o a la creación de sitios activos nuevos para la activación del metano [26].

OBJETIVOS

El objetivo principal de nuestro trabajo fue la síntesis y la investigación de un nuevo catalizador activo y selectivo en el acoplamiento oxidativo del metano.

El catalizador de OCM debe ser multifuncional:

- debe activar al metano,
- debe permitir el acoplamiento de los fragmentos transitorios activos de los hidrocarburos con una selectividad alta,
- debe ser regenerable.

Decidimos usar óxido de manganeso como base del catalizador, por su habilidad para cumplir con estas demandas. Los catalizadores de óxido de manganeso tienen mayor selectividad hacia productos C_2 en el modo redox del acoplamiento oxidativo del metano (introducción secuencial de los reactivos). En este modo, el óxido de manganeso es un reactivo estequiométrico y por lo tanto un factor importante es la cantidad de catalizador. Decidimos sintetizar los catalizadores a partir de mineral natural de manganeso, ya que es la fuente más económica de óxido de manganeso.

Los objetivos particulares fueron entonces:

- 1 Síntesis de catalizadores para acoplamiento oxidativo del metano con base en los óxidos naturales del manganeso. Investigación de la actividad y la selectividad de los catalizadores.
- 2 Investigación del mecanismo de formación de los productos principales (etano y etileno) en la reacción de acoplamiento oxidativo del metano sobre catalizadores de óxido de manganeso.

3 Investigación sobre las transformaciones del catalizador de óxido de manganeso durante la reacción del acoplamiento oxidativo del metano: desactivación de los catalizadores, cambios en la estructura, proceso de formación de coque, utilizando catalizadores modelo.

TECNICAS EXPERIMENTALES

Preparación de catalizadores a partir de manganeso natural. El óxido de manganeso natural, utilizado en este trabajo, proviene de la mina Nicopol, Ucrania. La composición típica de las muestras del concentrado de la mina fue (% de peso): MnO₂, 28; Mn₂O₃, 8; Fe₂O₃, 4; FeO, 1; K₂O, 3; Na₂O, 1; CaO, 2; MgO, 1; BaO, 1; SiO₂, 27; Al₂O₃, 7; SO₃, 1; P₂O₅, 0.5; C, 8; otros 7. Se seleccionaron los minerales cuyo contenido de óxido de manganeso era de 20-25% y se calcinaron 16 horas a 800°C en aire. Se impregnaron entonces con una solución de Na₄P₂O₇ hasta que el contenido de pirofosfato en la muestra fue de 5% de peso. Las muestras impregnadas se calcinaron, después, 16 horas a 800°C en aire.

El área superficial de los catalizadores resultantes fue de 16.3 m²/g

Preparación de muestras por el método de evaporación reactiva.

Langmuir [50] fue el primero en proponer el método de evaporación reactiva para preparar películas de compuestos inorgánicos. Según este proceso de síntesis, vapores de átomos metálicos se condensan sobre el soporte. La evaporación se debe llevar a cabo en un sistema que alcance un vacío de 10⁻⁶ torr y en presencia de oxígeno molecular. Los átomos condensados sobre la superficie del soporte reaccionan con el oxígeno y producen MO_x. La composición y la estructura de dichos óxidos depende de las condiciones de reacción [51]. Las muestras planas se estudiaron por el método AFM (Atomic Force Microscopy) y por FTIR (Specular Reflectance FTIR Spectroscopy). Las muestras de óxido de manganeso soportado sobre polvos fueron las más adecuadas para las pruebas catalíticas.

Preparación de muestras planas. La preparación de estas muestras se llevó a cabo en vacío mediante un equipo con evaporador de resistencia de tungsteno (Fig. 2). Como fuente de manganeso se utilizó manganeso metálico (99.8%) y como soporte una pastilla de silicio cuya superficie estaba orientada en la dirección (111) y cuya resistencia fue de 7.5 ohm/cm. La temperatura de la pastilla de silicio fue de 300°C y la presión parcial de oxígeno de 10^{-4} torr.

Preparación de muestras en polvo. Para preparar las muestras de MnO_x/Si en polvo, se molió el monocristal de Si y se separó la fracción de partículas de silicio cuyo tamaño promedio estaba entre 0.1 y 0.3mm. Para obtener una distribución homogénea del óxido de manganeso se utilizó un agitador especial con motor magnético (Fig. 3).

Pruebas catalíticas. Los experimentos catalíticos se realizaron según el modo redox del acoplamiento oxidativo del metano en un equipo cuyas partes esenciales son: un reactor de cuarzo de lecho fijo (40 cm×8 mm D.I.) ; un cromatógrafo con detectores de conductividad térmica y de ionización de flama y columnas con Porapak-Q y malla molecular; un horno con regulador de temperatura; cilindros de gas y reguladores de flujo (Fig. 4). Antes de una corrida con metano, se purgó el aire fuera del reactor con un flujo de argón durante 5 min. Las corridas típicas de metano fueron de 2 min. Después de una corrida el catalizador fue reactivado con el flujo de aire durante 3 min. La masa de catalizador utilizada fue 4.5 gramos. Hubo que modificar el tiempo de residencia en función de la variación de la velocidad de flujo. La reacción se estudió a presión atmosférica y a una temperatura de 850°C.

En el análisis de los productos de la reacción, se sumó la cantidad de etano, de etileno, de monóxido y de dióxido de carbono para calcular la conversión

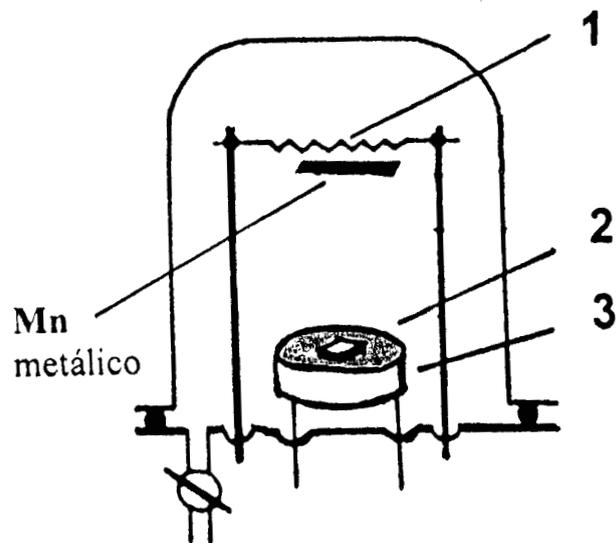


Figura 2 Cámara de vacío para depositar el óxido de manganeso sobre los soportes planos: 1) resistencia que se calienta hasta evaporación del manganeso; 2) muestra plana de silicio; 3) soporte de la muestra con un calentador.

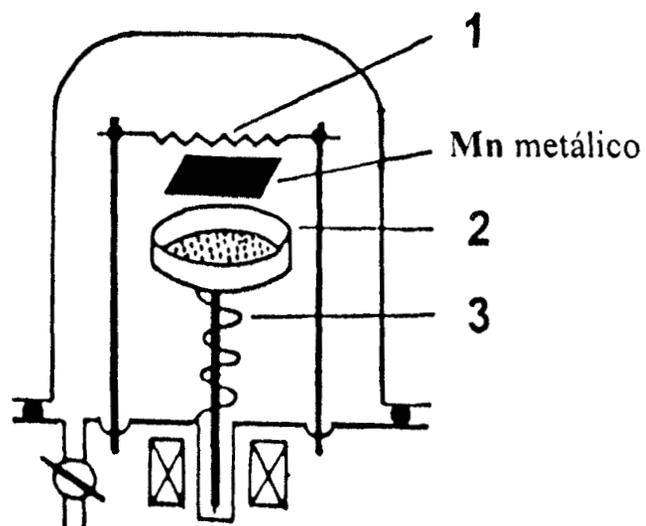


Figura 3 Cámara de vacío para depositar el óxido de manganeso sobre los soportes en polvo: 1) resistencia que se calienta hasta evaporación del manganeso; 2) contenedor del polvo; 3) engranaje electromagnético

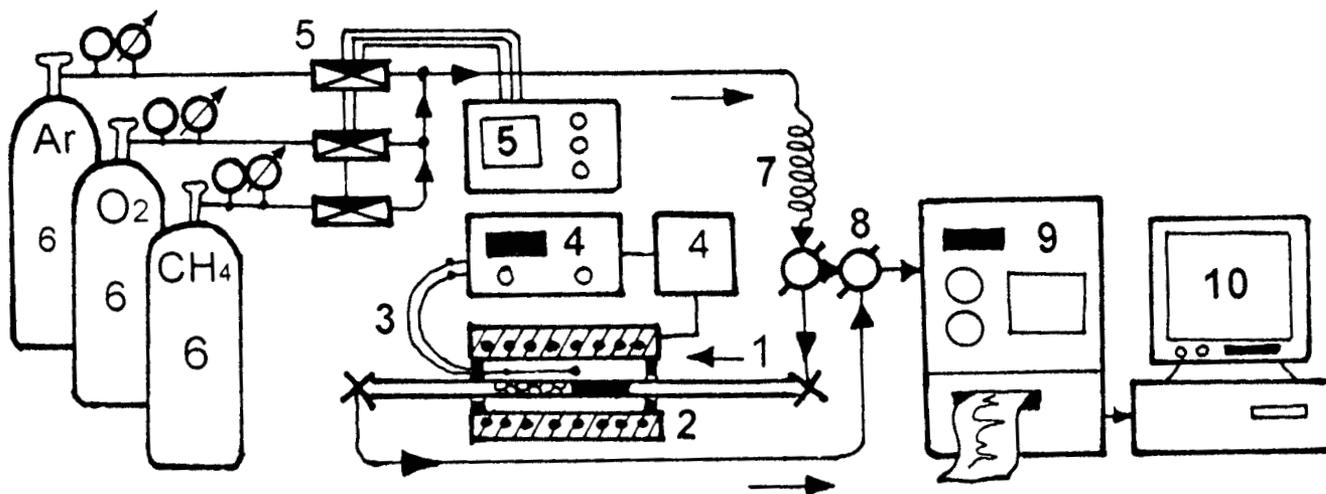


Figura 4 Representación esquemática del equipo para las pruebas catalíticas: 1) reactor tubular de flujo de lecho fijo; 2) horno tubular; 3) termopar; 4) controlador de temperatura; 5) controlador de flujo; 6) reservas de gases; 7) agitador de gases; 8) válvula de 3 vías; 9) cromatógrafo; 10) computadora

del metano. Comprobamos que la formación de coque durante una corrida de OCM es muy baja. Para eso, después de una corrida de OCM, se purga el catalizador con oxígeno y se analizan los gases de salida del reactor. El contenido de óxidos de carbono fue muy bajo - a nivel del fondo. Asumimos, entonces, que sobre nuestros catalizadores, durante una corrida, el metano se convierte a productos C_2 y a óxidos de carbono.

El grado de conversión del metano se expresa entonces como la fracción de metano que se consume para generar todos los productos de reacción y se representa con la ecuación:

$C = (N_0 - N)/N_0$, en donde C es la conversión del metano; N_0 el número de moles de metano a la entrada del reactor y N el número de moles de metano a la salida del reactor.

La selectividad hacia un producto de acoplamiento oxidativo puede expresarse como el cociente del número de moles de metano convertidos a un producto y el número total de los moles de metano convertidos en esta reacción. Las selectividades hacia C_2H_6 , C_2H_4 , CO, CO_x entonces se expresan con las ecuaciones: $S_{C_2H_6} = 2N_{C_2H_6}/(N_0 - N)$; $S_{C_2H_4} = 2N_{C_2H_4}/(N_0 - N)$; $S_{CO} = N_{CO}/(N_0 - N)$; $S_{CO_2} = N_{CO_2}/(N_0 - N)$; en donde S_x es la selectividad hacia un producto x; N_x el número de moles de producto x; N_0 el número de moles de metano a la entrada del reactor y N el número de moles de metano convertidos durante la reacción.

El rendimiento a un producto X se expresa con la ecuación: $R_x = S_x C$

Metodo de análisis de los productos isotópicos del acoplamiento oxidativo de la mezcla $CH_4 + CD_4$. Los productos acumulados debidos al acoplamiento oxidativo de la mezcla $CH_4 + CD_4$ se separaron con un cromatografo. En las

trampas se atraparon los (HD)etanos y los (HD)etilenos. Con una celda espectroscópica de reflexión-absorción a -190°C se estudiaron los productos C_2 congelados usando nitrógeno líquido, Fig. 5, con un espectrofotómetro Perkin Elmer 325.

Se utilizó una celda óptica de gases para identificar los productos en fase gaseosa.

Espectroscopía IR de los catalizadores. Los espectros de los catalizadores se estudiaron con un espectrofotómetro Perkin Elmer 1000 FTIR. Después de tratarlos en atmósferas de oxígeno, aire o hidrocarburos, los catalizadores se enfriaron hasta alcanzar la temperatura ambiente en atmósfera de reacción o en atmósfera inerte. Para obtener los espectros infrarrojos de las muestras se hicieron pastillas de catalizador con KBr (al aire).

Análisis de la superficie de los catalizadores por espectroscopía XPS y Auger. La caracterización de las superficies se llevó a cabo con un espectrómetro ESCA, Physical Electronics, PHI-551 que opera a un vacío de 10^{-10} torr y utiliza una fuente de rayos X. Para compensar los efectos de carga, hubo que normalizar las energías de enlace usando el pico C1s del carbono siempre presente por contaminación (285 eV).

Se utilizaron los valores de absorción y de sección eficaz del Mg $\text{K}\alpha$ para estimar las concentraciones elementales en superficie (% at.) [49].

Caracterización de la morfología de los óxidos de manganeso por microscopía de fuerza atómica. Para caracterizar la morfología de los catalizadores modelo, se utilizó un microscopio de fuerza atómica, Nanoscope III, Digital Instruments. Todas las medidas se llevaron a cabo en

Criocelda de Reflexión-Absorción para los Compuestos Condensados

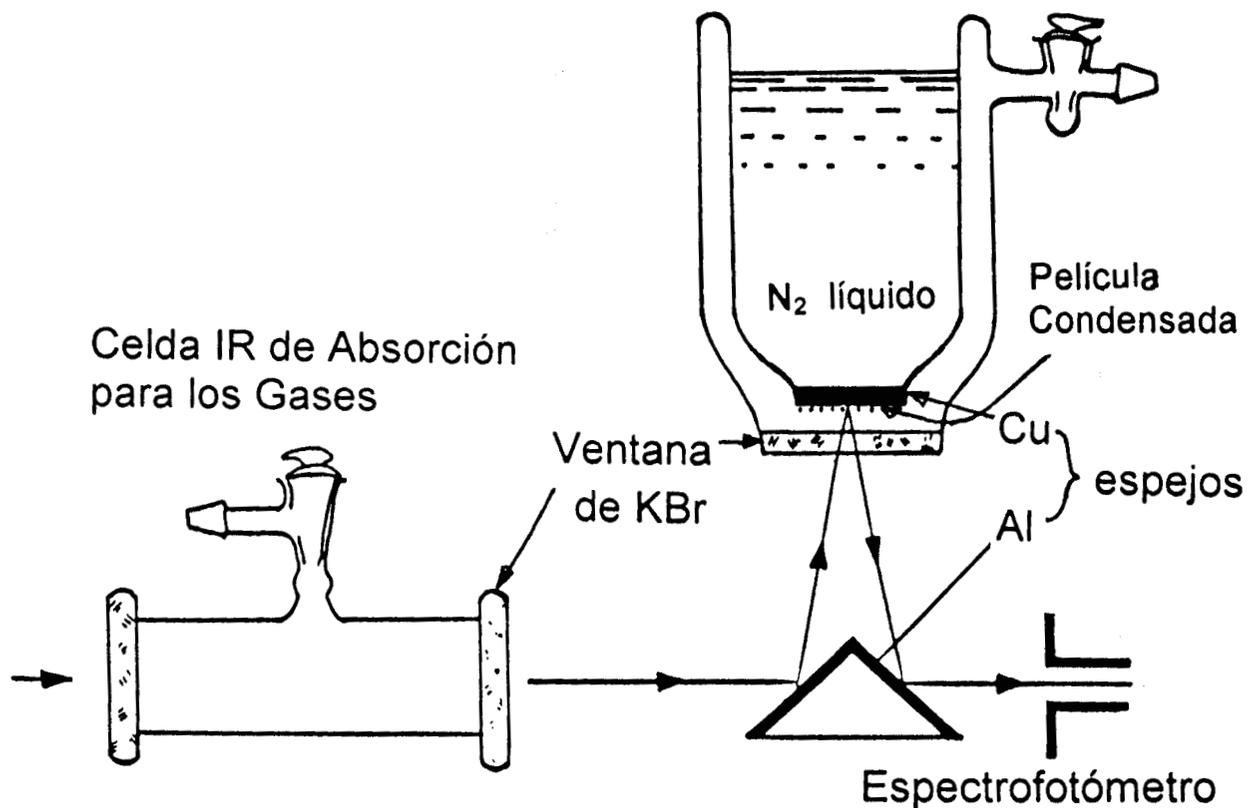


Figura 5 Representación esquemática del equipo utilizado en el OCM para estudiar los productos en fase gaseosa y en estado sólido por IR.

la modalidad de contacto, mediante sondas de nitrato de silicio de geometría estándar. Las imágenes se obtuvieron en la modalidad de “vista desde arriba”. Interacción del metano con la superficie de las muestras planas se estudió en el reactor estático esquematizado en la Figura 6. Las condiciones fueron: una presión de metano de 70 a 350 torr, una temperatura de 700°C y un tiempo de contacto de 5 segundos a 30 minutos.

Análisis de fases cristalinas por difracción de Rayos X. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con un difractómetro Siemens D-500 acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre. La radiación $K\alpha$ se separó mediante un monocromador de haz difractado. La identificación de compuestos se llevó a cabo convencionalmente utilizando las tarjetas del JCPDS.

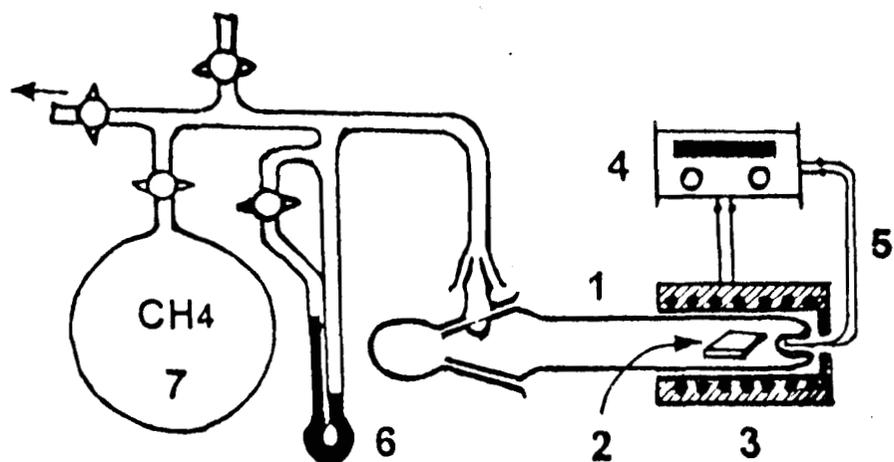


Figura 6 Representación esquemática del montaje usado para exponer al metano los catalizadores de MnOx: 1) reactor de cuarzo; 2) muestra; 3) horno tubular; 4) controlador de temperatura; 5) termopar; 6) manómetro; 7) reserva de metano.

PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL ÓXIDO DE MANGANESO NATURAL EN EL ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DEL METANO.

Catalizadores de óxido de manganeso natural. Estabilidad de los catalizadores.

El óxido de manganeso es un reactivo estequiométrico en modo redox para el acoplamiento oxidativo de metano, por esta razón, para aumentar la conversión, es necesario aumentar la cantidad de óxido. Jones et al. [8] han determinado que la cantidad óptima de manganeso en un catalizador es 15-20% en peso.

Por eso, hemos usado un mineral de manganeso natural cuyo contenido de óxido de manganeso alcanza 35%. Este material sirvió como base para preparar los catalizadores de acoplamiento oxidativo de metano. Además de óxidos de manganeso, el mineral contiene otros elementos y compuestos: Na, Mg, Ba, Ca, Al_2O_3 , SiO_2 que pueden actuar como promotores químicos y estructurales.

Es muy importante destacar que los catalizadores de óxido de manganeso natural son muy estables a altas temperaturas : después de calcinarlos a 1200°C su selectividad y su actividad varían no más de 10%.

Conversión de metano y selectividades hacia productos C_2 y CO_x . En la Fig. 7 se presentan las selectividades hacia los productos del acoplamiento oxidativo del metano y el rendimiento a productos C_2 en función de la conversión de metano. La composición de la mezcla de productos depende de la conversión de metano: a baja conversión el contenido de etano es mayor que el contenido de etileno. La selectividad total hacia los productos C_2 es mayor a conversión baja de metano (a conversión de 3 % la selectividad hacia C_2 es 98 %). Al aumentar la conversión de metano, la selectividad hacia

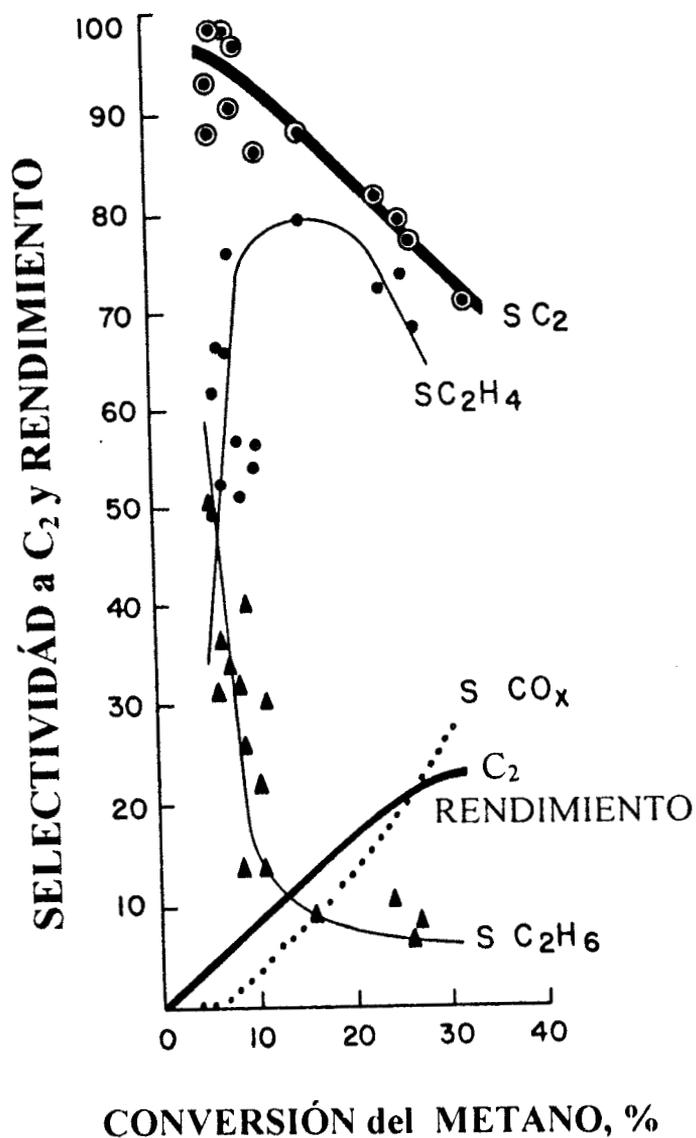


Figura 7 Dependencia de las selectividades hacia C₂H₆, C₂H₄, CO_x y rendimiento de productos C₂ en la conversión del metano según la reacción de acoplamiento oxidativo de metano sobre un catalizador de óxido de manganeso natural.

etileno aumenta y alcanza un máximo de 80 % a 20 % de conversión de metano. A conversiones altas de metano la selectividad hacia etileno disminuye, mientras la selectividad hacia CO_x aumenta. Como se ve en la Fig. 7, la selectividad hacia productos CO_x crece gradualmente.

Rendimiento a productos C_2 . El rendimiento a productos C_2 se aumentó al aumentar la conversión de metano, pero tiene un máximo alrededor de 35 % de conversión; el rendimiento es de 24 % y después disminuye. La razón es que con el aumento de conversión (mayor tiempo de residencia) el metano, el etano y el etileno se convierten en CO_x (Fig. 7).

Por eso, los resultados mejores se obtuvieron con una conversión de metano de 30-32 %, cuando la selectividad total hacia los productos C_2 es de 70-72% y rendimiento a los productos C_2 es de 21-23 %.

Los resultados de las pruebas catalíticas para una corrida en modo redox se comparan en la Tabla 2. Como se puede comprobar la actividad de los catalizadores con óxido de manganeso natural es del orden de la actividad de los catalizadores sintéticos [8, 24].

Efecto de la adición de cloroformo. La adición, en fase gaseosa, de compuestos clorados, altera la distribución de productos [22, 23]. En los catalizadores de óxido de manganeso natural, la distribución de productos C_2 varía sólo al adicionar una cantidad pequeña de CHCl_3 en fase gaseosa como fuente de cloro. A valor igual de GHSV (11400) las selectividades hacia etano y hacia etileno cambian. Cuando el metano fue el gas de alimentación, las proporciones $[\text{C}_2\text{H}_6]:[\text{C}_2\text{H}_4]$ resultaron ser 1:1.3; pero cuando el gas de alimentación fue $\text{CH}_4+\text{CHCl}_3$ (5% en volumen) la proporción $[\text{C}_2\text{H}_6]:[\text{C}_2\text{H}_4]$ fue 1:8.

El catalizador de óxido de manganeso natural tiene una “memoria” a largo término: después de entrar en contacto con el CHCl_3 así como cuando se vuelve a utilizar con metano puro (después de la oxidación y de la purificación a la temperatura de reacción) la conversión y la selectividad fueron muy parecidas a la conversión y a la selectividad obtenidas en los experimentos con cloroformo como aditivo en fase gaseosa (Tabla 2). Muy probablemente el CHCl_3 establece un mecanismo alternativo para la reacción de acoplamiento, tal vez por creación de nuevos sitios activos (por ejemplo, especies oxi-cloruros superficiales) o por modificación de los sitios activos existentes en la superficie del catalizador [22, 23].

Tabla 2 Corridas redox (1 min, 850°C) sobre catalizadores de óxido de manganeso natural (MN) comparados con los datos de [8, 24]

| catalizador | gas | GHSV* h ⁻¹ | convers. CH ₄ , % | select. C ₂ (%) | select. C ₂ H ₆ | select. C ₂ H ₄ | select. CO _x | rend. C ₂ , % | ref. |
|--|--|--------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--|--|----------------------------|-----------------------------|------|
| MN | CH ₄ | 7300 | 11 | 86 | 30 | 56 | 14 | 9.5 | |
| MN | CH ₄ | 11400 | 9 | 97 | 42 | 55 | 3 | 8.7 | |
| MN | CH ₄ + CHCl ₃ | 11400 | 24 | 82 | 9 | 73 | 18 | 20.0 | |
| MN(Cl) | CH ₄ | 6200 | 27 | 80 | 9 | 71 | 20 | 22.0 | |
| 15%Mn5%Na ₄ P ₂ O ₇ / SiO ₂ | CH ₄ | 860 | 22 | 77 | 14 | 47 | 22 | 17 | [8] |
| 10%Mn1.7%Na/ SiO ₂ | CH ₄ | 860 | 12 | 88 | | | | | [8] |
| MnO ₂ | CH ₄ +O ₂ | | 46.8 | 10.9 | 7.3 | 3.6 | 89 | 5.1 | [24] |
| MnO ₂ /SiO ₂ | CH ₄ +O ₂ | | 8.4 | 13.6 | 11.5 | 2.1 | 86.4 | 1.1 | [24] |
| NaCl, MnO ₂ /SiO ₂ | CH ₄ +O ₂ | | 16.7 | 82.5 | 31.2 | 51.3 | 17.5 | 13.8 | [24] |

*GHSV- del inglés “gas hourly space velocity”. $\text{GHSV}=\text{F}/\text{Q}$, en donde F es la velocidad de flujo, $\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$, Q- cantidad de catalizador, cm^3

MECANISMO DEL ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DEL METANO SOBRE ÓXIDOS DE MANGANESO NATURAL.

Investigación del mecanismo por el análisis de los productos primarios del acoplamiento oxidativo de la mezcla $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$.

Aún está en discusión el mecanismo del acoplamiento oxidativo de metano, sobre todo en lo que concierne a la naturaleza de las especies primarias intermedias y a los productos primarios [4, 6, 25, 26]. Actualmente, se analizan unos cuantos caminos de reacción para el acoplamiento oxidativo de CH_4 a hidrocarburos C_2 . Comprenden radicales CH_3 y CH_2 como especies primarias [25].

Para obtener información sobre los hidrocarburos primarios estudiamos los productos del acoplamiento oxidativo de la mezcla equimolar $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$ con un catalizador de óxido de manganeso natural.

Si se producen en la superficie del catalizador radicales CH_3 y se liberan en la fase gaseosa, se dimerizan para producir etano como principal producto C_2 . Si se produce etileno por conversión en fase gaseosa del etano, entonces se puede describir la formación de productos C_2 con una secuencia de reacciones (esquema 1). Las concentraciones relativas de etilenos d_0 , $\alpha\text{-d}_2$ y d_4 no resultarían significativamente diferentes de las de los etanos.

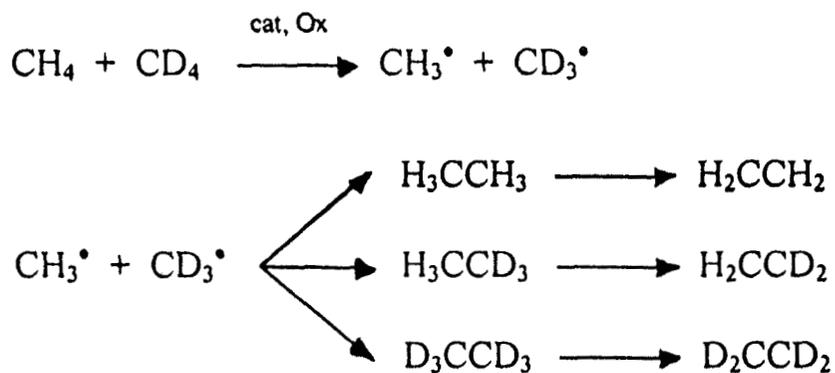
Si, junto con los radicales CH_3 , se producen especies carbenos CH_2 en la superficie del catalizador y se liberan en la fase gaseosa especies metileno, aparecerá todo el conjunto de etanos (HD), tal y como se muestra en el esquema 2.

Para estudiar la composición de los productos del acoplamiento oxidativo de metano a partir de una mezcla equimolar $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$, se sintetizaron dos

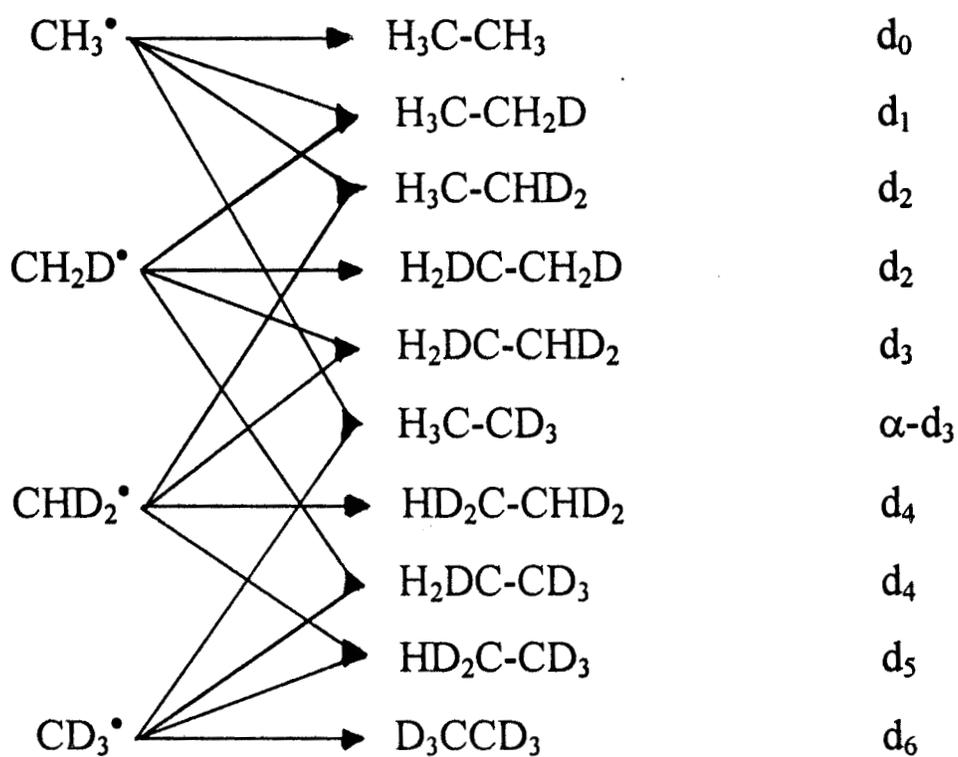
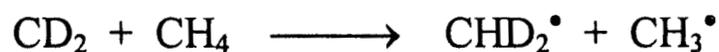
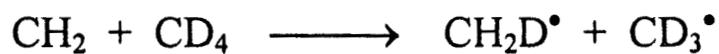
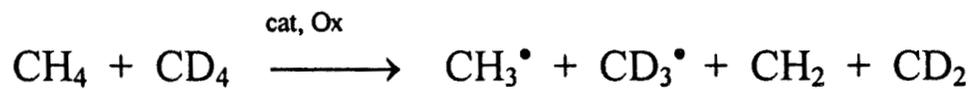
conjuntos de productos, por un lado, a baja conversión (3%) de metano y, por otro, a conversión de metano alta (25%) (Tabla 3). El grado de intercambio H-D entre CH₄ y CD₄ es insignificante en la conversión baja de metano.

Tabla 3 Corridas redox de la mezcla CH₄+CD₄ sobre un catalizador de óxido de manganeso natural.

| GHSV h ⁻¹ | conversión (%) de CH ₄ +CD ₄ | selectividad C ₂ H ₆ | selectividad C ₂ H ₄ | selectividad CO _x |
|----------------------|--|--|--|------------------------------|
| 620 | 25 | 8 | 67 | 25 |
| 16000 | 3 | 83 | 16 | 1 |



Esquema 1 Representación de la formación de los productos de OCM de la mezcla CH₄+CD₄ con la participación de los radicales de metilo.



Esquema 2 Representación de la formación de los productos de OCM de la mezcla CH_4+CD_4 con la participación de los radicales metilo y carbeno.

Desarrollo del método de análisis crioespectroscópico de los productos isotópicos del acoplamiento oxidativo de la mezcla CH₄+CD₄.

La estimación cuantitativa de las cantidades de etanos-(HD) gaseosos se llevó a cabo por espectroscopia IR, utilizando por primera vez la técnica crioespectroscópica para determinar la composición y la estructura de los etanos-(HD) y de los etilenos-(HD) por separado.

Para obtener datos experimentales confiables sobre la composición de la mezcla de productos C₂(HD), se midieron los espectros de las mezclas de etanos (HD) y de etilenos (HD) en estado sólido (congelados). De esta manera se logró eliminar la contribución de la estructura rotacional de las líneas vibracionales e inducir la aparición de ramificaciones estrechas Q ; el análisis espectroscópico es así más preciso.

El análisis espectroscópico infrarrojo de hidrocarburos C₂(HD) congelados resulta más adecuado que el análisis IR y las medidas por espectroscopía de masas en fase gaseosa. Todos los etilenos y los etanos (HD) presentan líneas de absorción bien resueltas en los espectros en estado sólido. En la Fig. 8 se presenta cómo la estructura original rotación-vibración de las vibraciones del etano y del etileno en fase gaseosa desaparece en estado sólido. Por ejemplo, la anchura (FWHM) de vibración de alargamiento del etano a 830 cm⁻¹ disminuye de 70 cm⁻¹ en fase gaseosa a 2 cm⁻¹ en estado sólido.

Además de la desaparición de la estructura de rotación en los espectros IR de los productos C₂ congelados a -196°C, es necesario tomar en cuenta la posibilidad de que ocurran otros fenómenos:

i) corrimiento de la banda gas-sólido

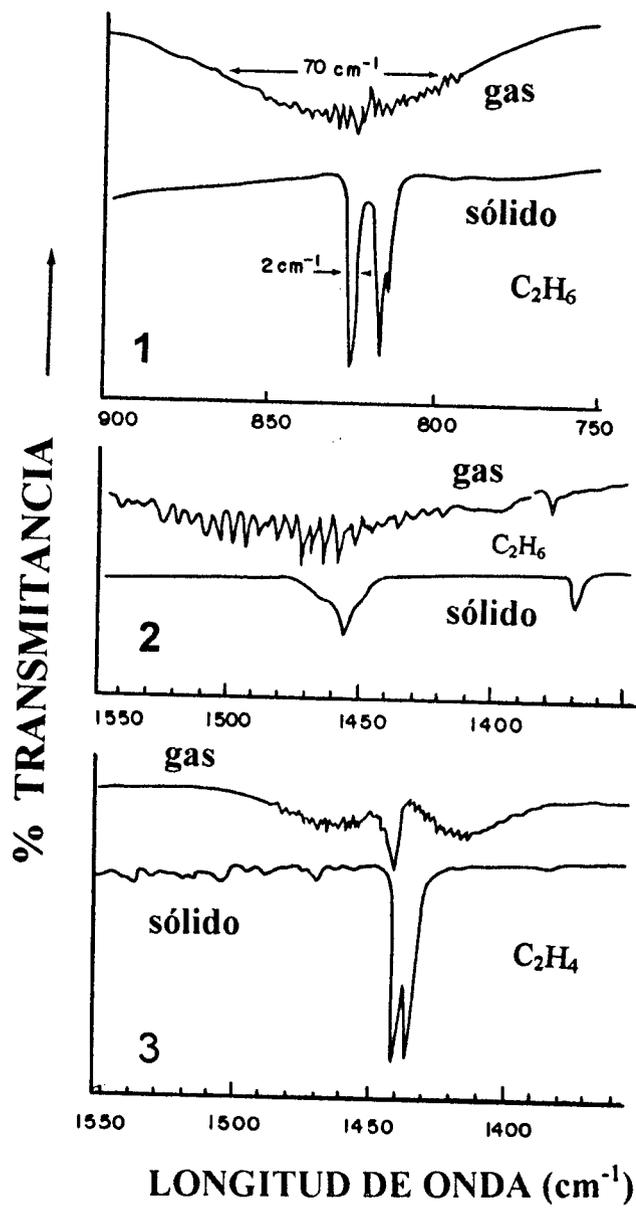


Figura 8 Espectros infrarrojos de etano y de etileno en fase gaseosa y en estado sólido.

ii) aparición de la estructura fina de la banda de vibración como resultado del efecto de campo cristalino.

La Fig. 8 ilustra claramente este efecto que no influye en la interpretación de los resultados.

Espectros de IR de los productos isotópicos C₂ en estado sólido.

El espectro de los etanos (HD) en estado sólido (Fig. 9) es más informativo que el espectro correspondiente en fase gaseosa.

Si la conversión de metano es alta, el espectro presenta todas las líneas de absorción de los deuterioetanos: d₀, d₁, d₂, d₃, d₄, d₅, y d₆. Además de las frecuencias de los etanos (HD) presentadas en la Tabla 4, aparecen líneas adicionales (733, 686cm⁻¹) en el espectro de productos a conversión de metano alta. Estas líneas pueden asignarse al H₃CCHD₂ (d₂) y al H₂DCCHD₂ (d₃). Las posiciones de las vibraciones de alargamiento νCCH(D) calculadas se encuentran al final de la Fig. 9 como “flechas”. Existe una buena correlación entre los datos experimentales y los calculados.

Si la conversión de metano es baja, solamente se observan tres isótopos en el espectro de productos congelados: H₃CCH₃, H₃CCD₃, D₃CCD₃ (d₀, α-d₃, d₆). Se obtuvo un resultado parecido para la composición de etilenos (HD) producidos en el acoplamiento oxidativo de una mezcla equimolar CH₄ + CD₄ (Fig. 10).

A una conversión de metano de 25% todos los deuterioetilenos fueron identificados en el espectro de productos; cuando la conversión de metano fue de 3% solamente tres isótopos de deuterioetilenos estuvieron presentes: H₂CCH₂, H₂CCD₂ y D₂CCD₂.

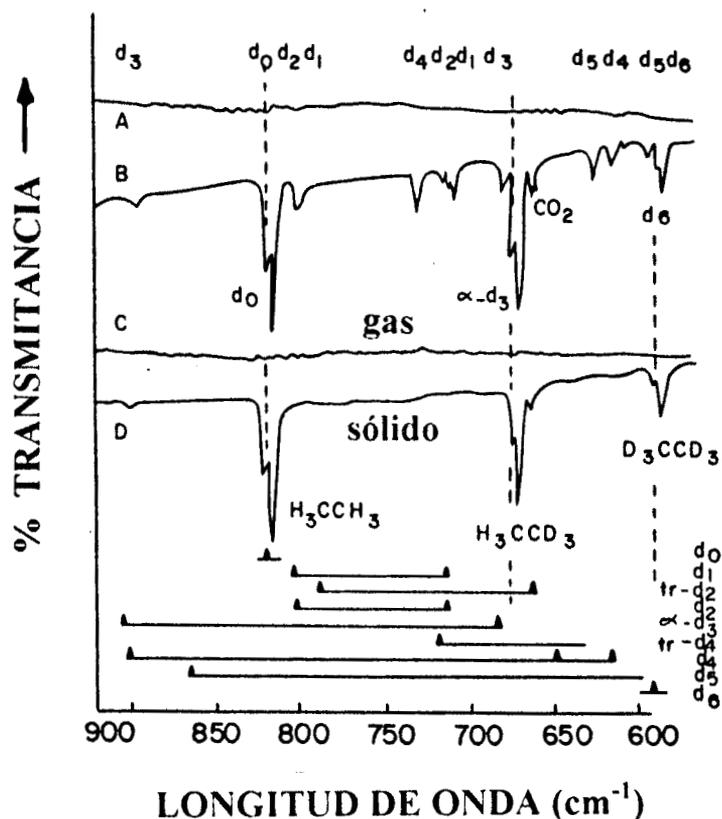


Figura 9 Espectros infrarrojos de los etanos producidos en el acoplamiento oxidativo de la mezcla $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$ sobre el catalizador de óxido de manganeso natural: A) etanos(HD) en fase gaseosa a conversión de 25%; B) etanos(HD) en estado sólido a conversión de 25%; C) etanos(HD) en fase gaseosa a conversión de 3%; D) etanos(HD) en estado sólido a conversión de 3%.

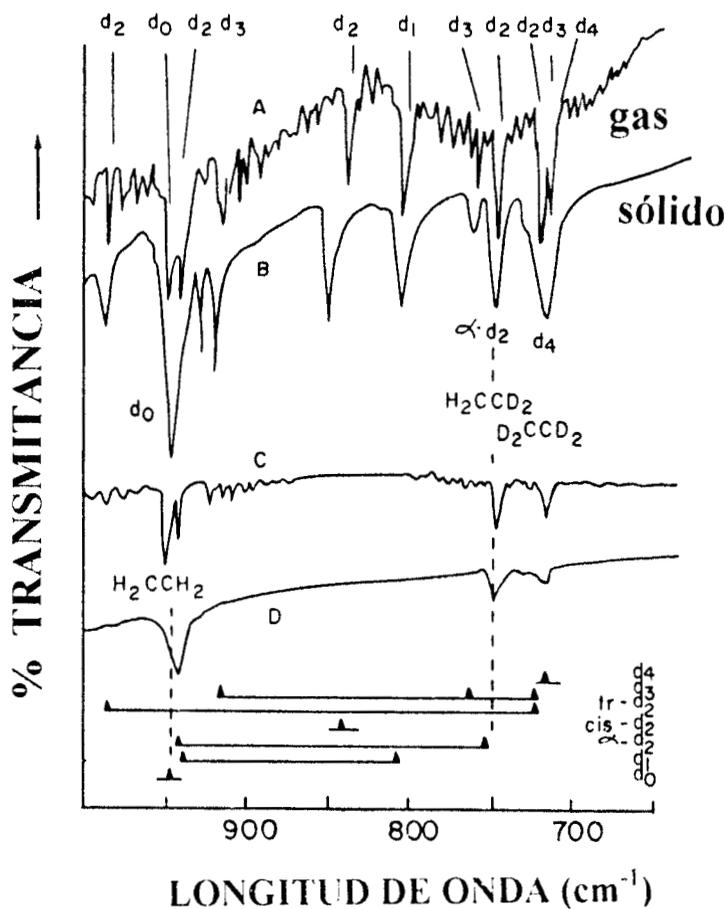


Figura 10 Espectros infrarrojos de los etilenos producidos en el acoplamiento oxidativo de la mezcla CH_4+CD_4 sobre el catalizador de óxido de manganeso natural: A) etilenos(HD) en fase gaseosa a conversión de 25%; B) etilenos(HD) en estado sólido a conversión de 25%; C) etilenos(HD) en fase gaseosa a conversión de 3%; D) etilenos(HD) en estado sólido a conversión de 3%.

En la Tabla 4, se presentan las posiciones experimentales de las líneas IR (ν_{\max}) de los etanos(HD) y los etilenos(HD) en estado sólido así como las posiciones calculadas [27-29] para las moléculas isotópicas C₂(HD) en fase gaseosa.

Tabla 4 Espectros IR de (HD)etanos y (HD)etilenos sólidos y gaseosos.

| etilenos | v, CH(D) flexión | | v, C-H(D) fuera del plano | | etanos | v CCH(D) flexión | |
|--|------------------|--------|---------------------------|--------|---|------------------|--------|
| | gas | sólido | gas | sólido | | gas | sólido |
| C ₂ H ₄ d ₀ | 1444 | 1438 | 949 | 947 | C ₂ H ₆ d ₀ | 821 | 819 |
| C ₂ H ₃ D d ₁ | 1403 | 1396 | 807 | 808 | C ₂ H ₅ D d ₁ | 715 | 714 |
| | | | | | | 806 | 805 |
| H ₂ CCD ₂ α d ₂ | 1384 | 1378 | 742 | 753 | trans-(CH ₂ D) ₂ d ₂ | 791 | |
| cis-(CHD) ₂ d ₂ | 1342 | 1336 | 842 | 852 | (CH ₂) ₂ d ₂ | 715 | 716 |
| | | | | | | 805 | 803 |
| trans-(CHD) ₂ d ₂ | 1300 | 1295 | 727 | 735 | H ₃ CCD ₃ α-d ₃ | 685 | 680 |
| | | | | | | | 676 |
| C ₂ HD ₃ d ₃ | 1290 | 1283 | 724 | 726 | trans-(CHD) ₂ d ₄ | 635 | 631 |
| | | | | | | 720 | 720 |
| C ₂ D ₄ | 1078 | 1073 | 720 | 721 | (CHD) ₂ d ₄ | 618 | 620 |
| | | | | | | 651 | |
| | | | | | C ₂ HD ₅ d ₅ | 599 | 599 |
| | | | | | | 631 | 631 |
| | | | | | C ₂ D ₆ d ₆ | 594 | 594 |
| | | | | | | | 592 |

ν del gas- calculado [27, 28]; ν del sólido- nuestros datos experimentales.

Efecto cinético isotópico en la formación de radicales metilo.

Si un átomo de una molécula de reactivo está reemplazado por su isótopo, la constante de la velocidad de reacción cambia. El efecto cinético isotópico

(KIE, del inglés “kinetic isotopic effect”), es el cociente de la constante de velocidad de reacción de la molécula con el isótopo ligero y de la molécula con el isótopo pesado. Si el enlace con el isótopo se forma o se rompe durante la reacción el efecto cinético isotópico es especialmente notable. Por lo tanto, la medida del KIE es muy útil para investigar el mecanismo de una reacción, y para determinar si se forma o si se rompe algún enlace determinante para la velocidad de reacción.

El factor dominante en el KIE es una energía de punto cero afectada por la masa atómica. Cuando un átomo está reemplazado por su isótopo, por ejemplo H por D en el enlace C-H(D), no hay cambios de energía potencial, pero las frecuencias de vibración cambian y, por lo tanto las energías de punto cero cambian también (Fig. 11). La diferencia de estas energías para los enlaces C-H y C-D es 4.5 kJ mol^{-1} .

La Figura 12 muestra el cambio de perfil de la energía potencial en función de la coordenada de la reacción



Las energías de punto cero del complejo activado son las mismas para el H y para el D, por eso, la energía de ruptura del enlace R-H es menor y la velocidad de la reacción es mayor que con el enlace R-D.

En nuestro caso hemos usado una mezcla equimolar $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$ donde las concentraciones de los radicales metilo dependen solamente de las constantes

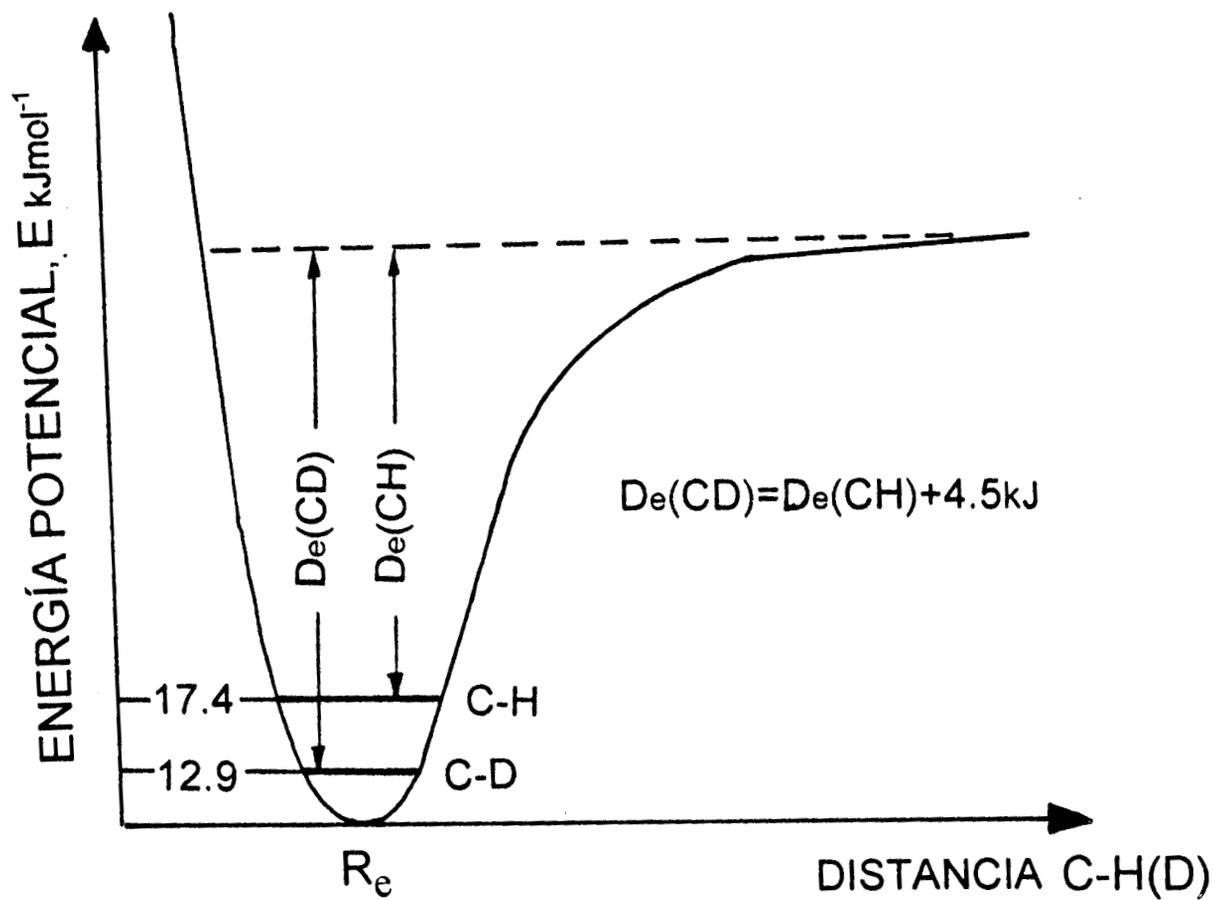


Figura 11 Curva de la energía potencial para fragmentos de C-H y de C-D, mostrando la diferencia en energías de punto cero ($h\nu(V + 1/2)$ a $V=0$) [30].

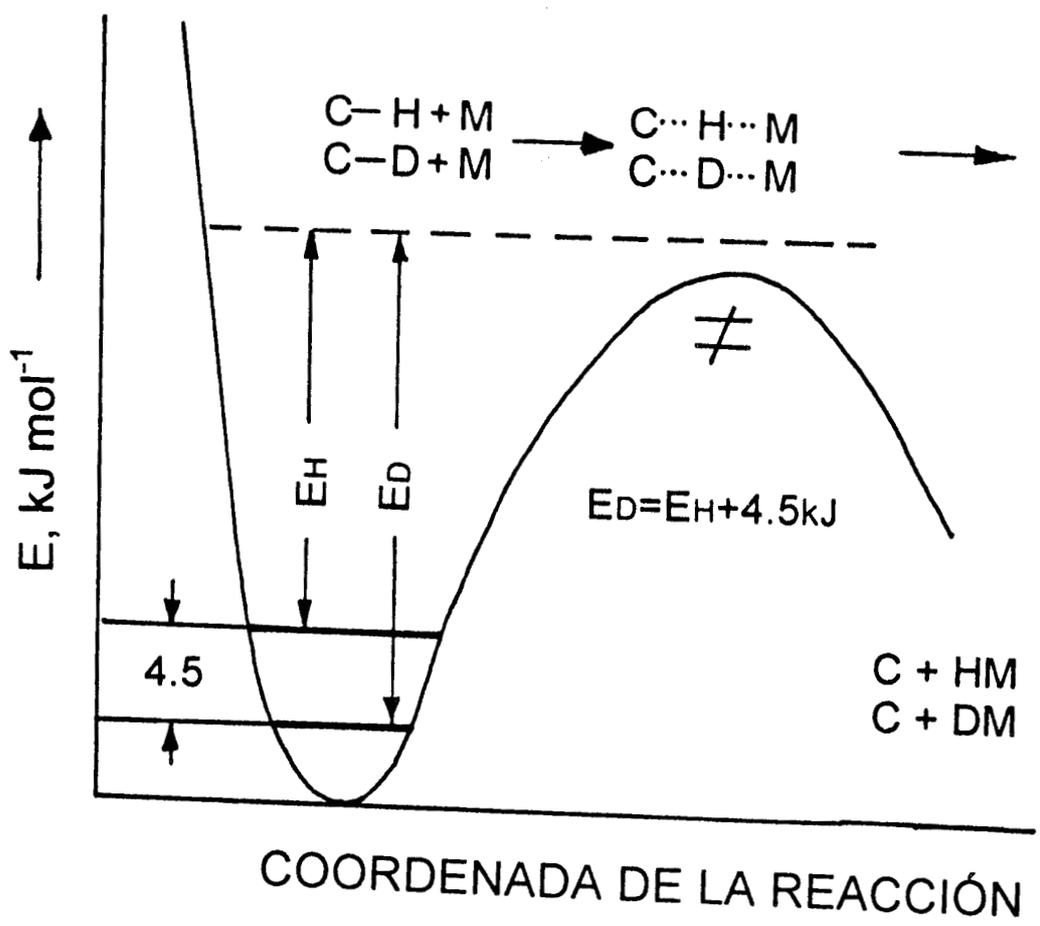
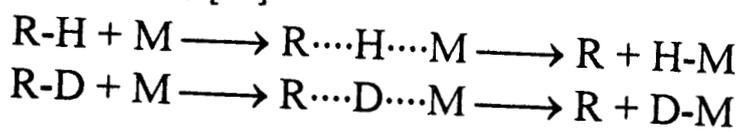
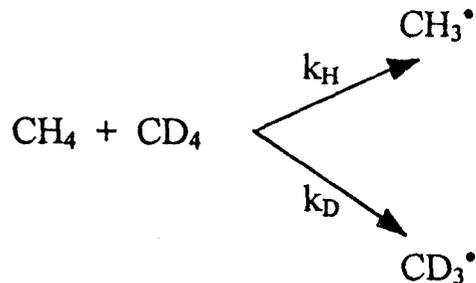


Figura 12 Perfil de la energía potencial para las reacciones [30]:



de velocidad k_H y k_D (otros parámetros, como las condiciones de la reacción, son los mismos):



Se supone que la energía de activación de la recombinación de dos radicales metilo es casi cero, por eso las concentraciones de los respectivos etanos están relacionadas directamente con las concentraciones de los radicales metilo.

El KIE de la formación de los radicales de metilo puede calcularse como:

$$k_H/k_D = \exp[-(E_H - E_D)/RT]$$

$$E_D = E_H + 4.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$k_H/k_D = \exp(4.5 \text{ kJ mol}^{-1}/RT)$$

en donde k_H y k_D son constantes de la velocidad de la formación de los radicales metilo para el CH_4 y el CD_4 ; $R = 8.314 \text{ JT}^{-1}\text{mol}^{-1}$; T- temperatura, K.

Si la formación de los radicales metilo es un paso que determina la velocidad de la reacción, los valores de KIE son:

$$25^\circ\text{C} \text{ (298K)} \quad k_H/k_D = 6$$

$$850^\circ\text{C} \text{ (1123K)} \quad k_H/k_D = 1.6$$

Conclusiones sobre el mecanismo de formación de los productos primarios en el acoplamiento oxidativo del metano sobre óxido de manganeso natural.

Hemos estimado las concentraciones relativas de etanos(HD) isotópicos usando los valores de la intensidad integrada de las moléculas gaseosas [27-29] y nuestros datos experimentales para el C₂H₆ y el C₂D₆ en estado sólido. Por espectroscopía IR se determinó la razón entre las concentraciones [H₃CCH₃]:[H₃CCD₃]:[D₃CCD₃] para una conversión de metano de 3% y resultó ser: 1.7 : 2.7 : 1.

Se calculó también la proporción de concentraciones de etanos d₀ : α-d₃ : d₆ con base en el efecto cinético isotópico k_H/k_D (1÷1.6) en la formación de radicales de metilo, y las distribuciones estadísticas de etanos isotópicos para un KIE dado según la teoría de colisiones. Hemos supuesto que cada colisión de radicales CH₃ y CD₃ resulta en la formación de etano con una energía de activación cercana a cero.

Se estimó el número de colisiones Z por unidad de volumen por unidad de tiempo con los ecuaciones [30]:

$$Z_{AA} = \pi d^2 (4kT/\pi m)^{1/2} (N/V)^2 \quad \begin{array}{l} \text{CH}_3^\bullet \cdots \cdots \text{CH}_3^\bullet \\ \text{CD}_3^\bullet \cdots \cdots \text{CD}_3^\bullet \end{array}$$

$$Z_{AB} = \pi d^2 (8kT/\pi \mu)^{1/2} (N_A N_B/V^2) \quad \text{CH}_3^\bullet \cdots \cdots \text{CD}_3^\bullet$$

en donde Z_{AA} es el número de colisiones entre moléculas semejantes (CH_3 con CH_3 o CD_3 con CD_3) y Z_{AB} el de colisiones entre moléculas diferentes (CH_3 con CD_3); d es el diametro de colisión ($r_A + r_B$ o $2r$, para las moléculas semejantes); N , N_A y N_B son números de moléculas; V - volumen; m - masa en el caso de las colisiones de las moléculas semejantes; μ -masa reducida ($\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$); k - constante de Boltzmann; T - temperatura, K.

Los datos calculados se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5

Concentraciones relativas de etanos isotópicos en función k_H/k_D en la formación del radical metilo.

| k_H/k_D | d_0 | $\alpha\text{-d}_3$ | d_6 |
|-----------|-------|---------------------|-------|
| 1 | 1 | 2 | 1 |
| 1.1 | 1.3 | 2.26 | 1 |
| 1.2 | 1.57 | 2.53 | 1 |
| 1.3 | 1.86 | 2.7 | 1 |
| 1.4 | 2.15 | 2.94 | 1 |
| 1.5 | 2.47 | 3.16 | 1 |
| 1.6 | 2.8 | 3.38 | 1 |

Al comparar los datos calculados con los experimentales se comprueba que la distribución de etanos (HD) para una conversión de metano baja corresponde al valor $k_H/k_D=1.3$.

Los datos obtenidos indican que a conversión baja de la mezcla equimolar CH_4+CD_4 con un catalizador de manganeso natural sólo se producen tres deuterioetanos: d_0 , α - d_3 , d_6 y tres deuterioetilenos: d_0 , α - d_2 , d_4 , con una distribución parecida de las deuteriomoléculas respectivas. La distribución de concentraciones de etanos d_0 , α - d_3 , d_6 concuerda con las concentraciones relativas de los radicales de metilo CH_3 y CD_3 , determinadas por efecto cinético isotópico.

Este resultado sugiere que:

- i) el etano es un producto primario y es el resultado de la recombinación de los radicales de metilo en fase gaseosa;
- ii) quizás, el etileno se produzca por conversión en fase gaseosa del etano y/o por oxidación remota de dos átomos de hidrógeno en la superficie (esquema 3) (lo que es menos probable, porque en este caso se espera un intercambio H-D y por lo tanto la aparición de diferentes (HD) etilenos);
- iii) las especies de carbeno CH_2 (CD_2) no se detectan en fase gaseosa.

Si la conversión del metano es alta (tiempo de residencia más prolongado), se forman tanto todos los posibles etanos(HD) como los etilenos(HD).

Las razones posibles son las siguientes:

- i) las especies CH_2 (CD_2) pueden formarse en superficie y después liberarse en fase gaseosa;
- ii) a conversión alta, tiene lugar el intercambio H-D secundario.

TRANSFORMACIONES DE LOS CATALIZADORES A BASE DE ÓXIDO DE MANGANESO NATURAL DURANTE LA REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DEL METANO.

Estructura. El manganeso natural se extrae de una veta de baja ley en manganeso. Es un sistema complejo multivalente y multifásico. Los componentes principales del mineral son óxidos e hidróxidos de manganeso. En la muestra inicial, el contenido de óxidos de manganeso fue de 29% de MnO_2 y 8% de Mn_2O_3 (en peso). Los análisis por difracción de rayos X muestran que, después de la calcinación de las muestras de manganeso natural en aire a $800^\circ C$ durante 16 horas, la proporción relativa de óxidos de manganeso se altera a 44% de Mn_2O_3 y a 56% de Mn_3O_4 (como se trata de una proporción relativa la suma de óxidos de manganeso detectados con la difracción de rayos X es de 100%)

Formación de coque en la superficie del catalizador de óxido de manganeso. El desarrollo reciente de la microscopía de fuerza atómica, (AFM, “atomic force microscopy”) brinda nuevas posibilidades para estudiar la morfología superficial de los depósitos de carbono a alta resolución. Sin embargo, la AFM tiene ciertas restricciones relacionadas con el estado de las muestras, los mejores resultados se logran con muestras planas. Se utilizó óxido de manganeso sobre silicio plano como un modelo del catalizador de acoplamiento oxidativo del metano.

Nuestro objetivo fue la caracterización de la morfología superficial así como de la formación de coque en muestras de óxido de manganeso evaporado sobre Si (111) puro y modificados con Na y P. Se utilizó la AFM para seguir

el proceso de formación de los aglomerados de carbón sobre la superficie del catalizador desde el principio hasta el recubrimiento total de la superficie.

Experimentos catalíticos con muestras de óxido de manganeso evaporado sobre la superficie de las partículas de Si (111) (diámetro 0.2mm) y modificados con NaP confirmaron que son activos en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano. Para las corridas de 1 minuto la selectividad hacia productos C_2 y la conversión de metano fueron (GHSV 830 h^{-1}) 80 y 10 % respectivamente.

Las imágenes de la Figura 13 y de la Figura 14-A ilustran los cambios morfológicos que se presentan en el catalizador MnO_x durante la reacción de acoplamiento oxidativo de metano. Antes de exponerse al metano (Fig. 20), la última capa de la superficie es plana. La AFM reveló la presencia de aglomerados grandes de MnO_x (diámetro entre 0.12 y 0.19 μm). Después de la reacción de acoplamiento oxidativo de metano, se encontró que la morfología de la superficie del catalizador MnO_x había cambiado significativamente. La Fig. 14-A muestra algunas filas de MnO_x cubiertas con material carbonífero, sólo una pequeña parte del medio de la fila está parcialmente cubierta por el depósito de coque. Se puede reconocer, en la superficie libre de coque, un sustrato de MnO_x organizado en forma de fila con una estructura típica de cúmulo. Queda claramente demostrado que las filas observadas aparecen por el cambio de la morfología del sustrato de MnO_x . Se encontró que la mayor parte de la superficie estaba cubierta por una película gruesa de coque (aproximadamente de 2 a 6 μm) en forma de cúmulos individuales que se funden como aglomerados en forma de flores. Se puede comprobar la existencia de fronteras de dominio claras alrededor de las

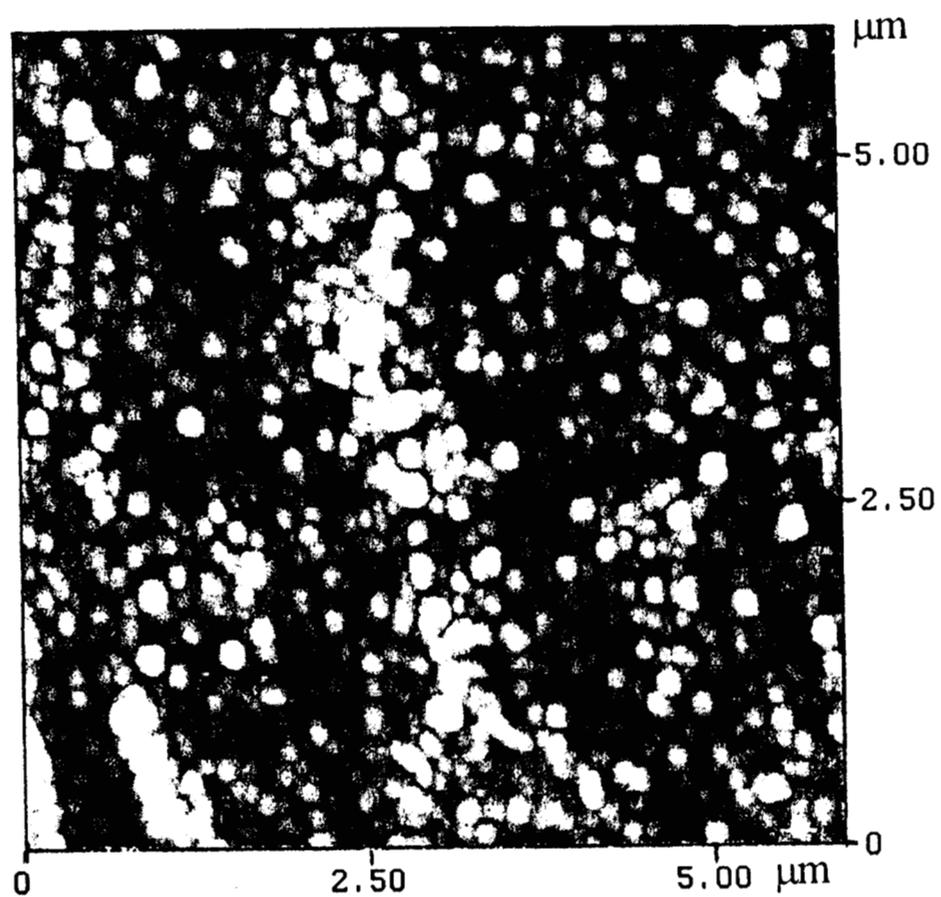


Figura 13 Imagen de AFM de la superficie del catalizador MnOx inicial.

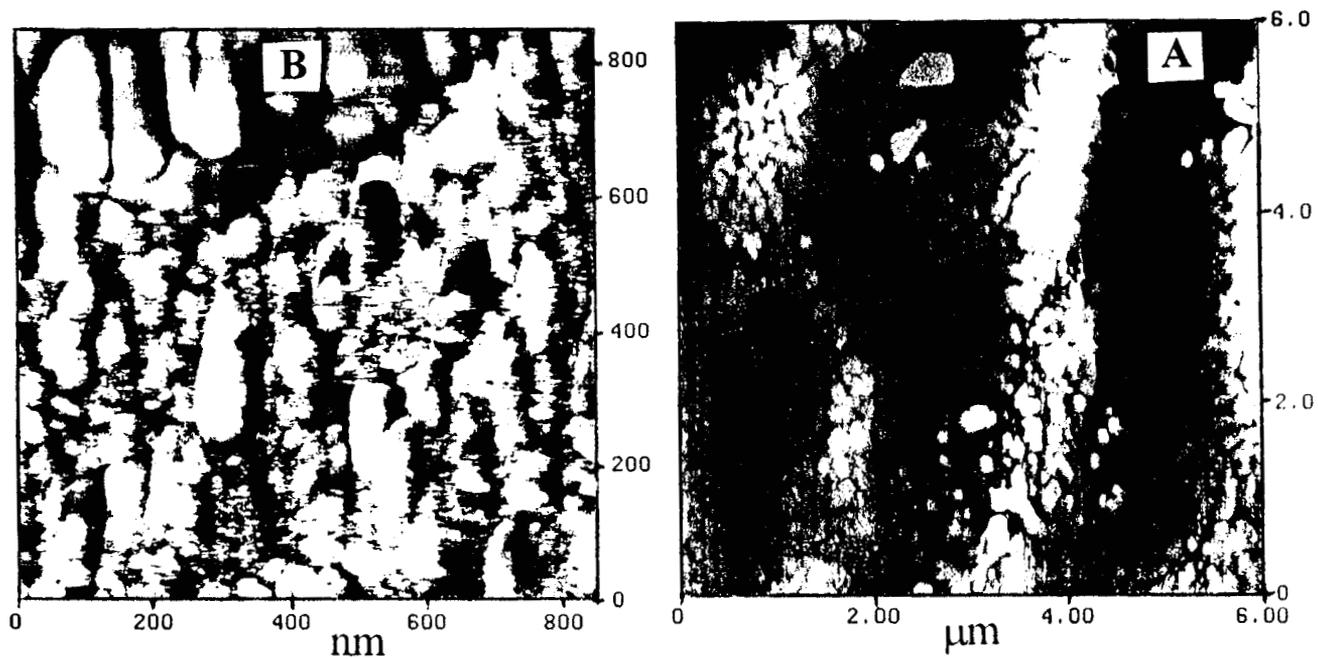


Figura 14 Imágenes de AFM de la superficie del catalizador MnOx desactivado por el metano (A) y reactivado en aire, 20 min, 500°C (B).

“flores” de carbón. En cuanto a la forma de las entidades de carbón, se puede concluir que durante la formación de los depósitos de coque el carbono es poco móvil y entonces el depósito de coque crece, muy probablemente, según un mecanismo ramificado.

La Fig. 14-B muestra una imagen de AFM obtenida con la muestra MnOx recubierta de carbono, después de un tratamiento adicional en aire, a 500°C, 20 min. El tratamiento se hizo para eliminar el coque de la superficie del catalizador y, de alguna manera, reactivarlo. Las imágenes de AFM revelaron que el tratamiento fue exitoso. La mayor parte de los cúmulos de sustrato quedaron libres de coque. Restos del material carbonífero permanecen sobre todo alrededor de los cúmulos más pequeños, en particular alrededor de los bordes. Por lo tanto, esto indica que la formación de coque se inicia preferentemente alrededor de los bordes de los cúmulos de sustrato. Las imágenes AFM (10µm y más) revelaron que, después de la limpieza en aire y de eliminar el coque, las muestras no habían vuelto a su estado inicial plano. Se confirma, entonces, nuestra suposición de que las estructuras con forma de fibra y la alteración de la morfología de la superficie del catalizador están relacionadas con las perturbaciones de la capa de MnOx. El mecanismo puede deberse a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de las capas de sustrato y de la capa adsorbida de coque.

Aunque interesante, no es sorprendente que el sistema MnOx modificado con NaP resulte ser, en muchos sentidos, distinto del MnOx. El coque contaminó menos las muestras modificadas con NaP, o, en otras palabras, este catalizador se desactivó menos que el MnOx puro después de tratamientos análogos en el reactor OCM. Este resultado está de acuerdo con los informes

previos en cuanto a una mayor eficiencia de los catalizadores de óxido de manganeso, modificados con NaP. La Fig. 15 muestra la imagen de la superficie del catalizador MnOx modificado con Na-P, antes de la reacción de OCM. La diferencia entre la morfología de la superficie del catalizador de MnOx puro y el catalizador modificado con NaP es que en este último caso el tamaño promedio del cúmulo es mayor. Existen dos tipos de cúmulos característicos, unos de diámetro promedio de $0.080\mu\text{m}$ y otros de $0.283\mu\text{m}$. Los cúmulos mayores, con forma rectangular, se segregan de alguna manera y se expulsan hacia la posición más alta de la superficie de la muestra. Suponemos que estos grandes cúmulos son cristales del modificador de NaP que se difunde gradualmente hasta la última capa del catalizador. La imagen de AFM de la Fig. 16 proviene de la superficie de la muestra modificada con Na-P después de la reacción OCM (15 minutos a 700°C y 300 torr de metano). Como en el caso de la superficie de MnOx recubierto con carbono, aquí también encontramos un patrón estructural en forma de fibras. Sin embargo, se pueden reconocer fácilmente los cúmulos individuales de carbono entre las filas existentes. El tamaño promedio del cúmulo es de alrededor de $0.018\mu\text{m}$. En cuanto a la imagen presentada en la Fig. 16, los cúmulos de carbono aparentemente tienen la tendencia de fusionarse en películas carboníferas más compactas.

Cuando las muestras se trataron 30s en el reactor de OCM a una temperatura de 700°C y con una presión de metano de 170 torr, comprobamos que los cúmulos de carbono se fusionaban para constituir aglomerados sin forma clara (Fig. 17). Durante esta transformación, acompañada por un significativo transporte de material sobre la superficie del catalizador, algunos de los

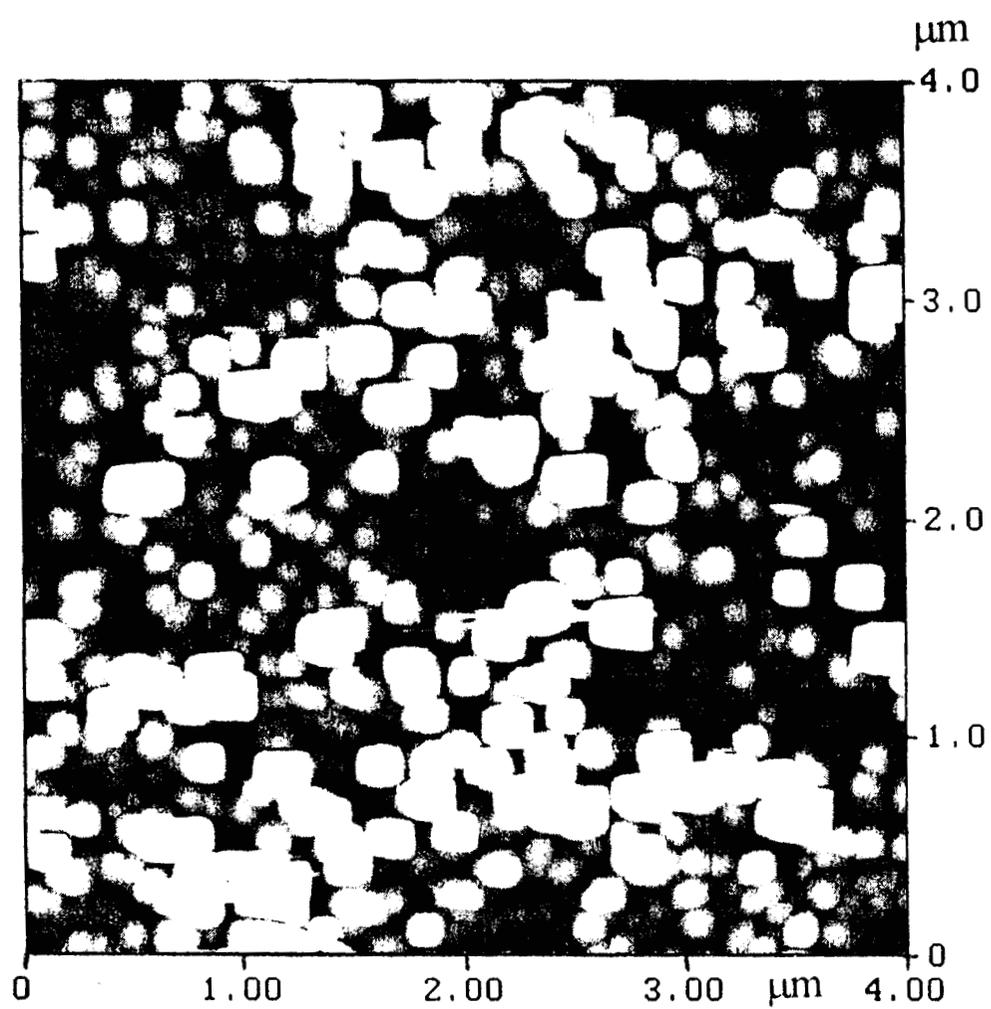


Figura 15 Imagen de AFM del catalizador MnOx modificado con el NaP inicial.

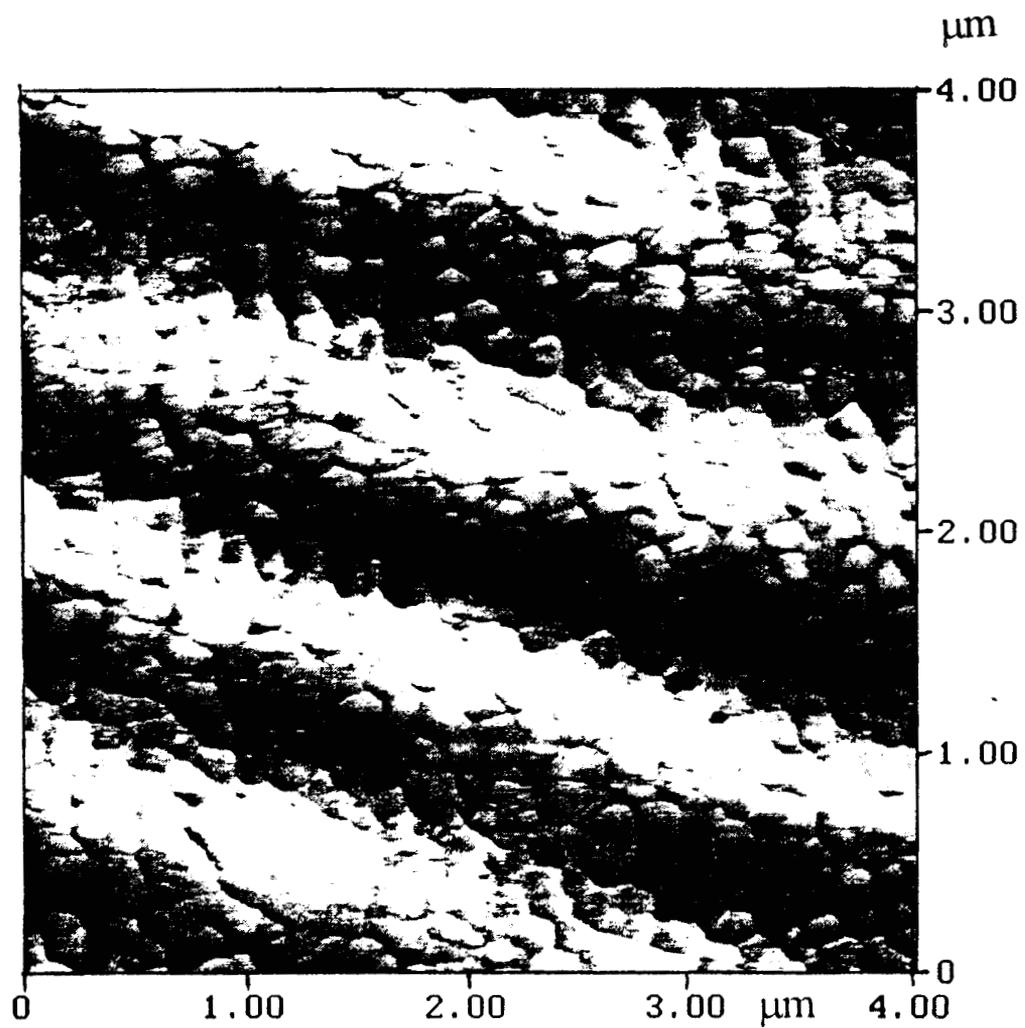


Figura 16 Imagen de AFM del catalizador MnOx modificado con el NaP, expuesto al metano (15 min, 700°C, 300 torr).

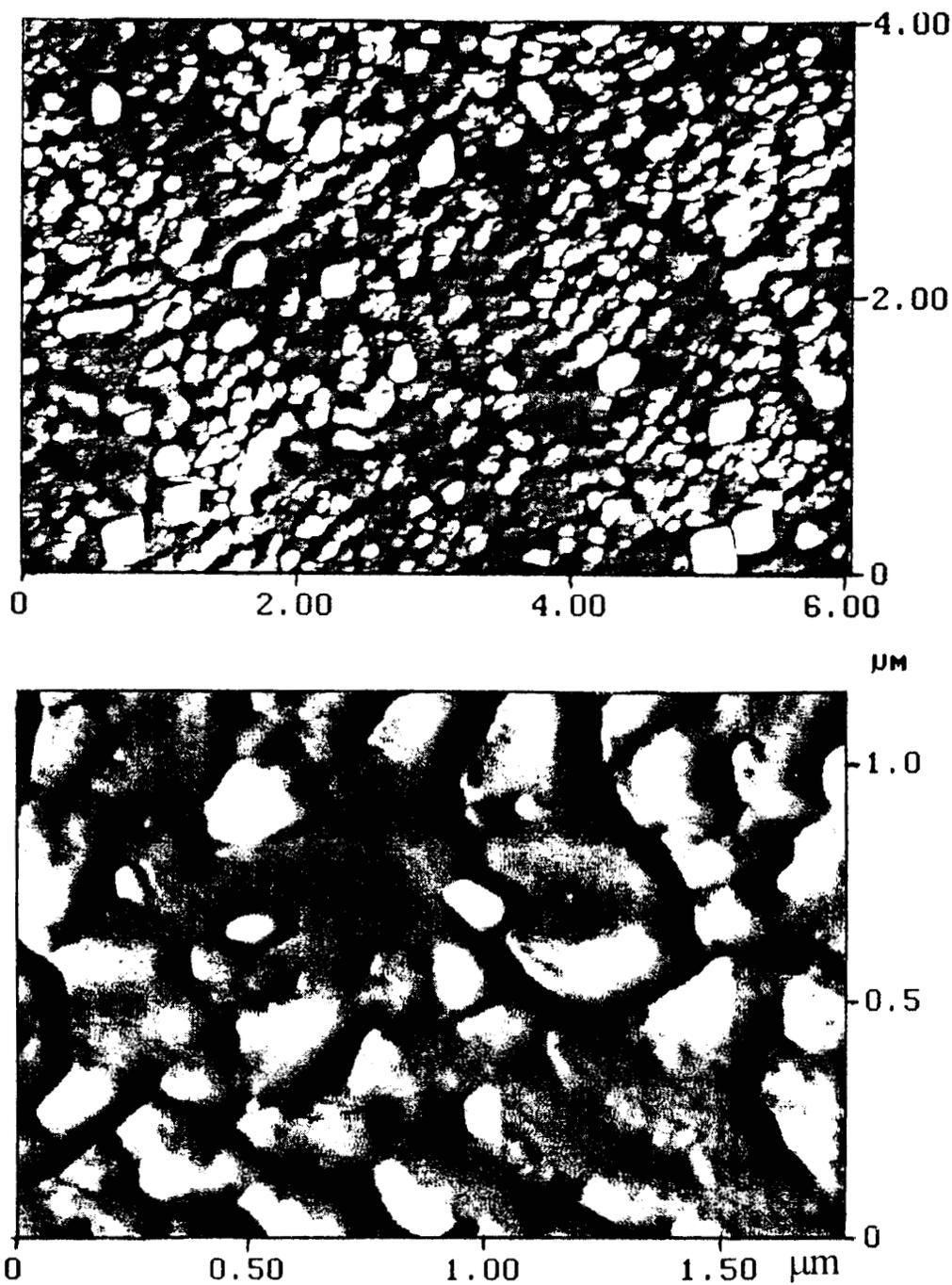


Figura 17 Imágenes de AFM a diferentes aumentos del catalizador MnOx modificado con el NaP expuesto al metano a 700°C , 30 s, 170 torr.

cúmulos de substrato se liberan de coque (véanse las zonas brillantes, dispuestas al azar, en la película oscura de carbón). Resulta importante hacer notar que se evitó el crecimiento de material carbonífero alrededor de los cúmulos rectangulares de substrato que asociamos tentativamente con los cristales de NaP.

Reducción de los catalizadores de óxido de manganeso. A temperaturas de reacción (800-850°C) el catalizador en estado oxidado es estable en atmósfera de Ar. Sólo se observaron cambios cuando el catalizador se trató en vacío o en atmósfera de hidrocarburos. Los óxidos de manganeso en los que el estado del manganeso es Mn(IV) y Mn(III) se redujeron a un estado oxidativo bajo. Con base en los resultados IR se puede concluir que el orden de reducción de los óxidos de manganeso en diferentes atmósferas es el siguiente: etano > metano > vacío (Fig. 18).

La reducción de los óxidos de manganeso por el metano se ha comprobado anteriormente para el catalizador MnO_x/SiO_2 [31].

En los espectros infrarrojos de los catalizadores de manganeso natural expuestos al metano a temperatura de 800°C, Fig. 19, hay varias bandas de absorción que se pueden asignar a las vibraciones características de $\nu(Mn-O)$, $\nu(Si-O)$, $\nu(C-H)$, $\nu(OH)$, en $480-780cm^{-1}$, $1050cm^{-1}$, $2850-2970cm^{-1}$ y $3650cm^{-1}$ respectivamente [32, 33]. La posición de las bandas C-H concuerda con la vibración de alargamiento de los grupos hidrocarburos: CH_3 , CH_2 y CH , Fig. 20.

De acuerdo con las frecuencias características de los fragmentos C_1 de los hidrocarburos [34], se puede interpretar la absorción en la región C-H como una superposición de dos dobletes: $2962, 2872 cm^{-1}$ y $2926, 2853 cm^{-1}$ que

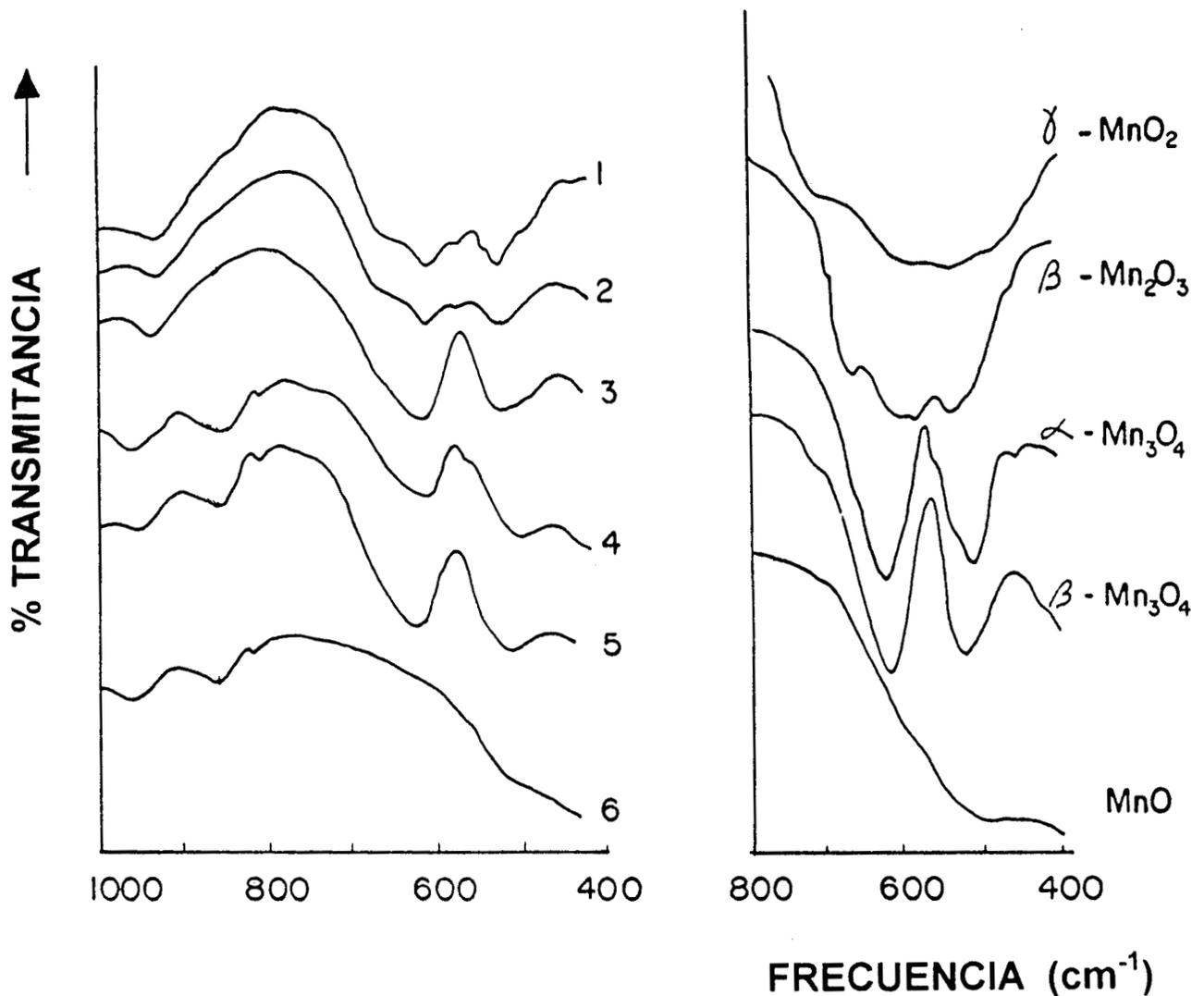


Figura 18 Espectros de infrarrojo del catalizador de óxido de manganeso natural (parte izquierda) después de una calcinación a 850°C, 60 min, en: 1) oxígeno; 2) argón; 3) vacío; 4) metano; 5) etano, 30 min; 6) etano, 60 min.

Parte derecha- espectros de referencia de los óxidos de manganeso.

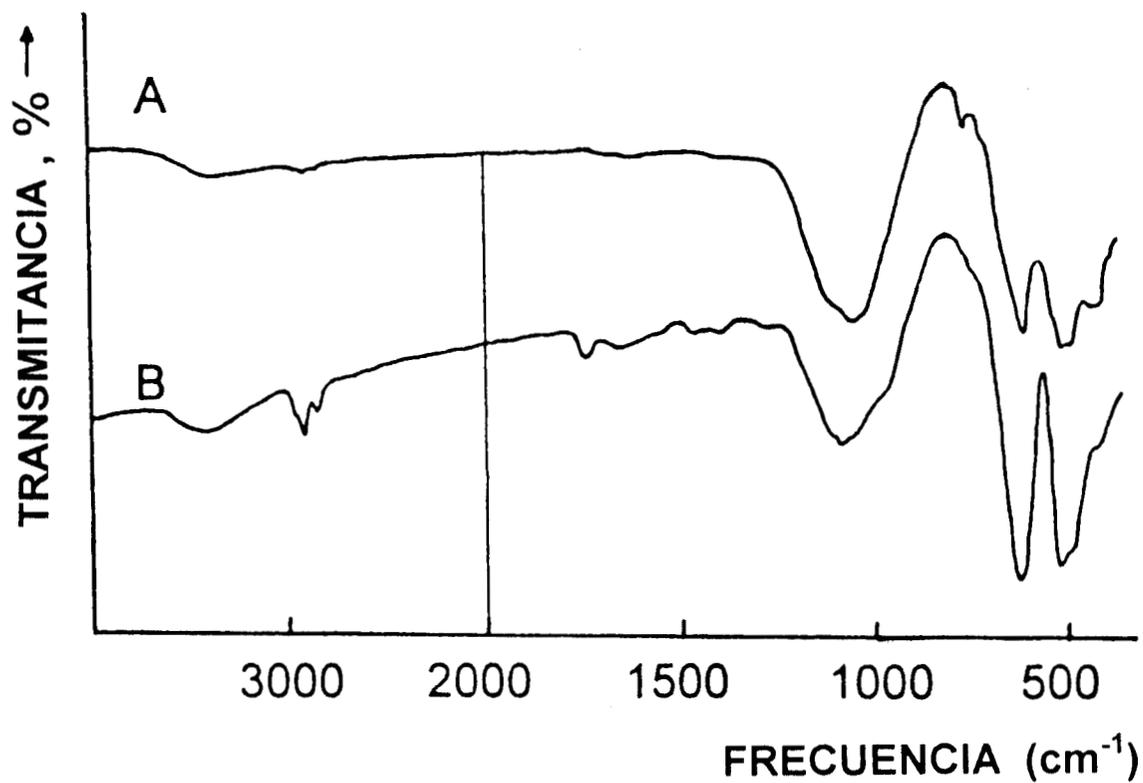


Figura 19 Espectro infrarrojo del catalizador de óxido de manganeso natural expuesto al metano (100 torr) a 800°C:
A) 5 min; B) 30 min.

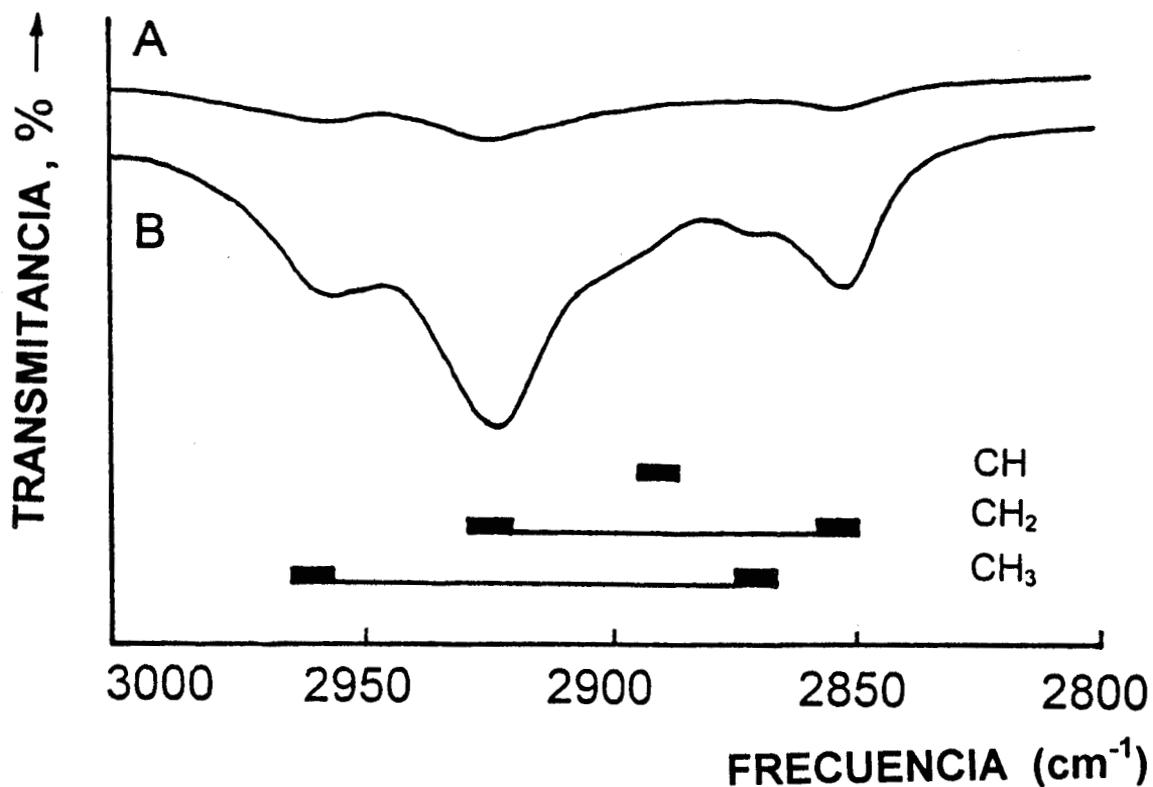


Figura 20 Espectros infrarrojos del catalizador de óxido de manganeso natural expuesto al CH₄ (100 torr) a 800°C en la región de vibraciones de C-H: A) 5 min; B) 30 min. Debajo, se muestran las posiciones típicas de las vibraciones de alargamiento del C-H para fragmentos CH_x.

coinciden con las vibraciones de las especies CH₃ y CH₂ respectivamente. Se puede asignar la banda de baja intensidad localizada alrededor de 2690 cm⁻¹ a una vibración de alargamiento de CH. De los cambios de los espectros de infrarrojo se puede concluir:

- i) En atmósfera de metano, el Mn₂O₃ se reduce a Mn₃O₄, ya que tres bandas características del Mn₂O₃ (en 480, 640 y 780 cm⁻¹) se transforman en dos bandas (en 505 y 616 cm⁻¹) después del tratamiento a alta temperatura. Estas dos bandas son típicas del Mn₃O₄ [32].
- ii) Aparecen nuevas bandas de absorción relacionadas con la formación de depósitos de hidrocarburo sobre la superficie del catalizador.
- iii) Aumentó la intensidad de la banda en 3650 cm⁻¹. Esto está relacionado con la hidroxilación de la superficie del catalizador debida a la adsorción disociativa del metano, esquema 4.

Cinética de reducción por el metano. Existen dos modelos cinéticos de reducción de los óxidos: modelo de nucleación (I) y modelo de contracción (II) [35]. En el modelo de nucleación, iones superficiales de oxígeno se eliminan desde la red cristalina. Al reducirse se forman pequeños granos de óxidos de bajo estado oxidativo (Fig. 21). Estos granos crecen y acaba por formarse una cáscara del óxido reducido que cubre la partícula de óxido.

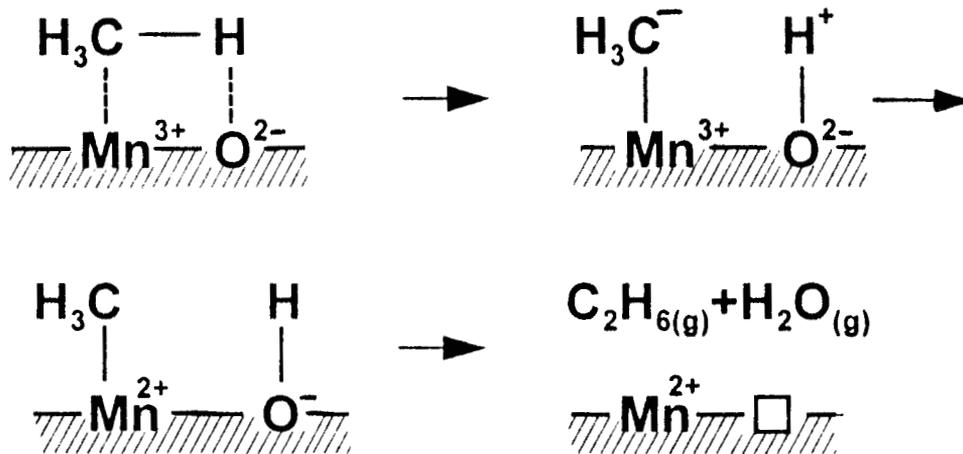
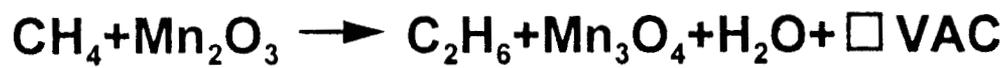
El grado de reducción α en el modelo de nucleación se puede describir con la ecuación:

$$\alpha = C_1 C_2 (t - t_1)^{p+q+1} / V_f (p+q+1)$$

en donde V_f - el volumen final de un grano del óxido reducido; C_1 y p son constantes que tienen que ver con el volumen de los granos y el tiempo; t_1 es

Esquema 4

Mecanismo de adsorción disociativa del metano. Reducción de los iones del manganeso superficiales y empobrecimiento de oxígeno.



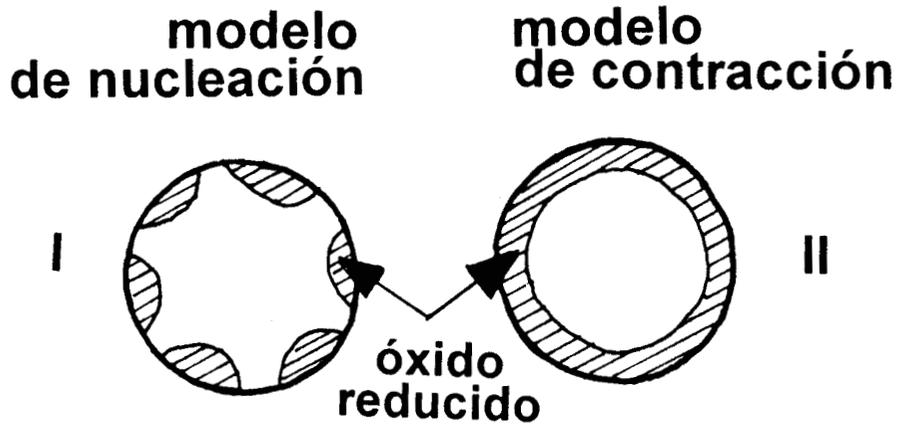


Figura 21 Pasos iniciales en la reducción del óxido metálico: (I) modelo de nucleación; (II) modelo de contracción.

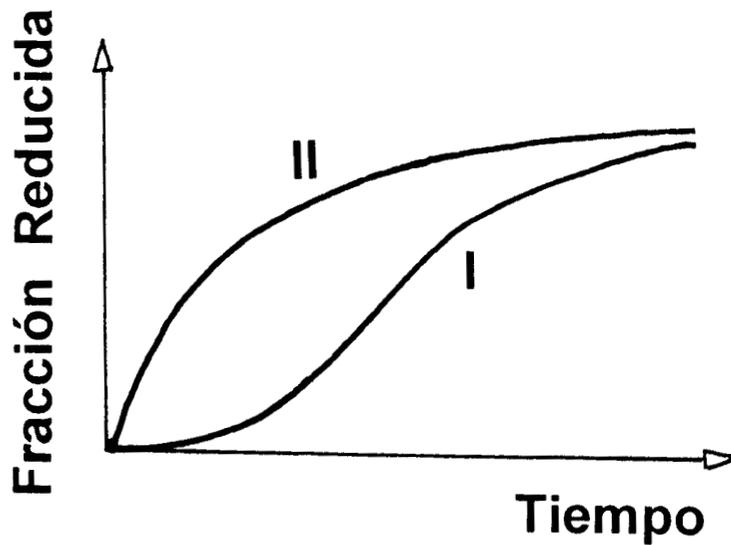


Figura 22 Fracción de óxido reducido como función del tiempo para el modelo de nucleación (I) y el modelo de contracción (II).

el tiempo de inducción; C_2 y q son constantes relacionadas con el número de granos y el tiempo.

Según el modelo de nucleación, la cinética de reducción está caracterizada por el tiempo de inducción (Fig. 22).

El modelo de contracción supone la formación rápida de una capa uniforme del óxido reducido (Fig. 21), que resulta en una cascara esférica. La dependencia del grado de reducción según el modelo de contracción se puede describir con la ecuación:

$$k_p(C_o - C_{eq}) t/r_{odo} = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] + r_o k_p [1/2 - \alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}] / k_d$$

en donde k_p es una constante de velocidad de la reducción en la interfase; k_d es la difusividad del reductor a través de la capa reducida; r_o es el radio de la esfera; C_o , C_{eq} son las concentraciones instantaneas y en equilibrio del reductor sobre la superficie.

De manera a resaltar los cambios estructurales del manganeso natural en una reacción en atmósfera de metano, estudiamos la cinética de la transformación de los óxidos de manganeso en presencia de metano a 800°C usando la técnica de difracción de rayos X (Fig. 23).

Se puede estimar el contenido relativo de Mn_3O_4 a partir de los patrones de difracción con la ecuación:

$$[Mn_3O_4] = I_{Mn_3O_4} / (I_{Mn_3O_4} + I_{Mn_2O_3})$$

en donde I es la intensidad de dos picos de difracción de rayos X que no se traslapen, uno del Mn_3O_4 y el otro del Mn_2O_3 , suponiendo que no hay gran diferencia en el factor de absorción de cada compuesto. La dependencia del

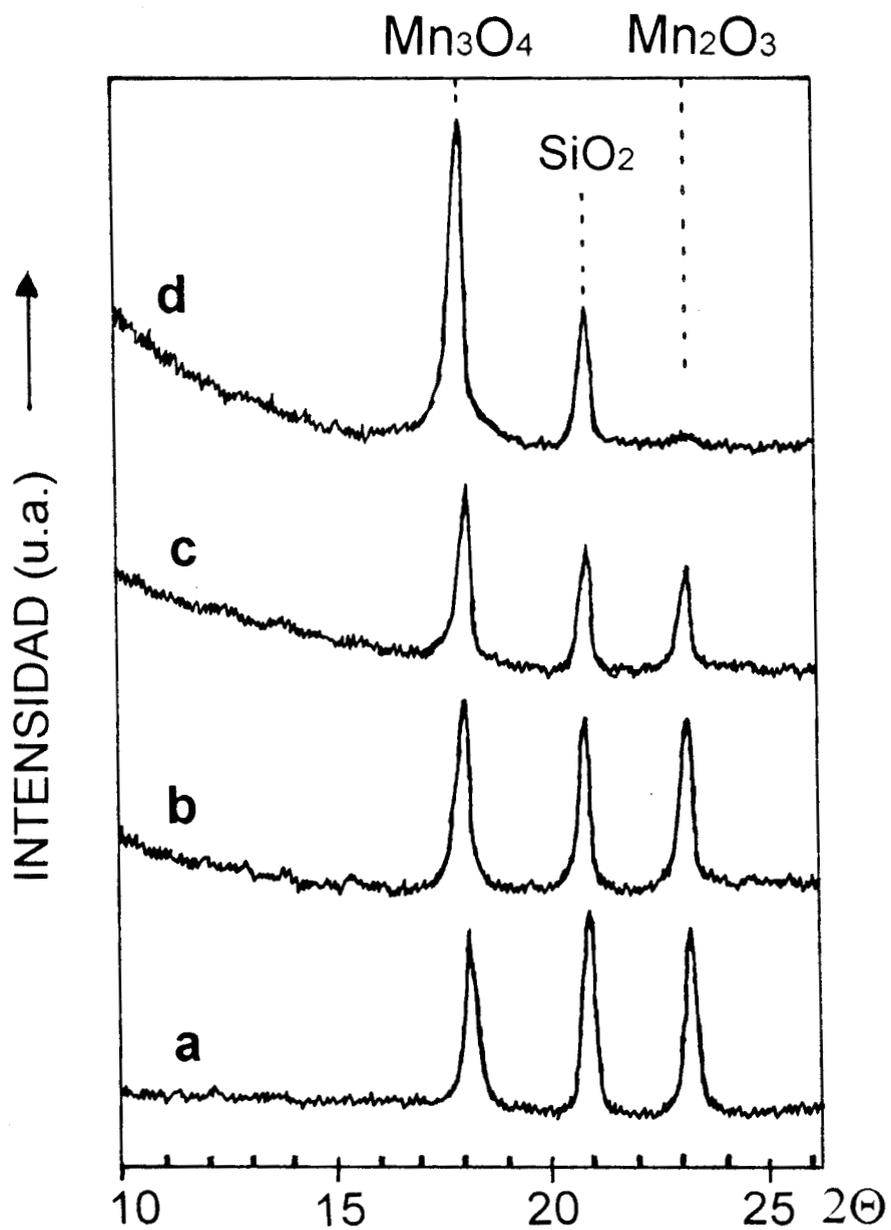


Figura 23 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de los catalizadores de óxido de manganeso natural (MN) calcinadas: A) en aire, 16 h; B) en metano, 300 torr, 10 min; C) en metano, 300 torr, 35 min; D) en metano, 300 torr, 60 min, 800°C

contenido relativo de los óxidos de manganeso como función del tiempo de tratamiento en el metano se presenta en la Fig. 24. La concentración de Mn_3O_4 aumenta en función del tiempo de exposición al CH_4 . El Mn_2O_3 queda totalmente reducido a Mn_3O_4 en 60 minutos.

Como se ve en la Fig. 24 la cinética de reducción de los catalizadores de óxido de manganeso natural tiene forma de S. Los datos experimentales, entonces, pueden explicarse con el modelo de nucleación, muy probablemente por la distribución no-homogénea del óxido de manganeso en los granos de catalizador y/o la presencia de los aditivos químicos, como Na, K, P etc.

Transformación de la superficie de los catalizadores. En la Figura 25 se presenta el espectro ESCA del catalizador de manganeso natural. Los picos XPS y Auger de todos los elementos concuerdan con los resultados obtenidos en el análisis del volumen del manganeso natural. Sin embargo, la calcinación a $800^\circ C$ y la impregnación del manganeso natural con pirofosfato altera el contenido relativo de los elementos en la superficie.

Las concentraciones de Mn, de Ca y de O no variaron substancialmente durante el tratamiento, pero, en cambio, el contenido superficial de K, de Si, de P y de C se alteró claramente (Tabla 6).

En XPS, la estructura fina de los picos $O1s$, $Mn2p_{3/2}$ y $C1s$ demuestra que el estado químico de los elementos en la superficie del catalizador cambió después de una corrida en el acoplamiento oxidativo de metano.

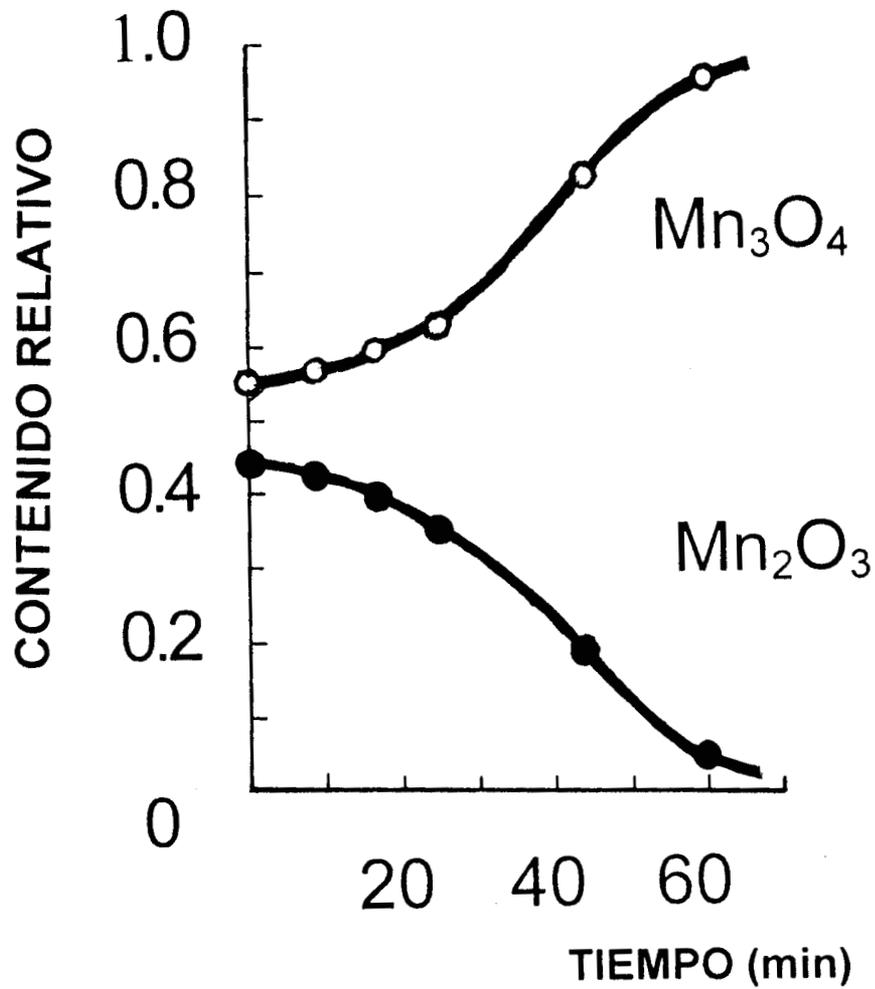


Figura 24 Concentraciones de Mn₂O₃ y Mn₃O₄ contra el tiempo de reducción del catalizador MN en CH₄ (100 torr) a 800°C, determinados con la técnica de XRD.

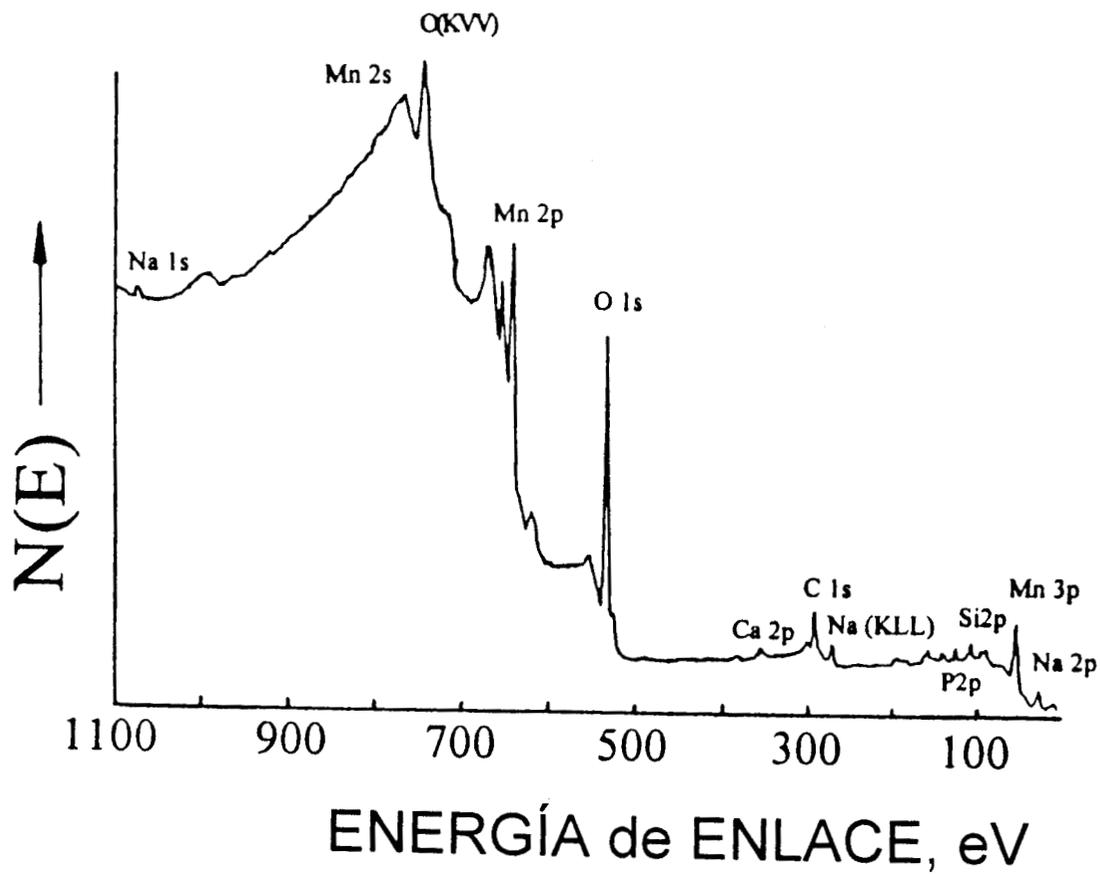


Figura 25 Espectro ESCA del catalizador de óxido de manganeso natural.

Tabla 6
Análisis de la superficie de los catalizadores de manganeso natural (MN)

| elemento | <u>contenido en</u> MN inicial | <u>la superficie</u> MN calcinado ^a | (% at) Na ₄ P ₂ O ₇ /MN calcinado ^a |
|----------|-----------------------------------|---|--|
| Mn | 10.2 | 14.8 | 11.5 |
| Ca | 1.4 | 2.3 | 2.0 |
| K | 0 | 0.4 | 2.7 |
| Na | 0.1 | 0.1 | 0.4 |
| Si | 4.0 | 8.4 | 14.3 |
| P | 0 | 1.1 | 4.0 |
| O | 40.0 | 53.0 | 52.0 |
| C | 44.6 | 20.0 | 13.7 |

a) Calcinado en aire 16 horas a 800°C

Cambió la forma del pico O1s (Figura 26). El espectro O1s del catalizador de manganeso natural calcinado en aire presentó tres picos: uno intenso alrededor de 529 eV debido a las especies O²⁻ de la red de MnO₂ y otros débiles en alrededor de 533 eV y 534.5eV. El último pico, del lado de la alta energía, desapareció después de la interacción del catalizador con el metano a medida que la intensidad relativa del pico en 533 eV aumentó (Figura 26 B, C). Se puede atribuir el pico en 534.5eV a contaminantes de hidrocarburos oxigenados que se eliminaron de la superficie del catalizador durante la reacción. Es difícil asignar el pico que aparece en 533eV, tanto más que esa posición en la energía le corresponde al K₂O, SiO₂ y P₂O₅. Nótese la aparición de un hombro hacia las energías bajas en el espectro de los

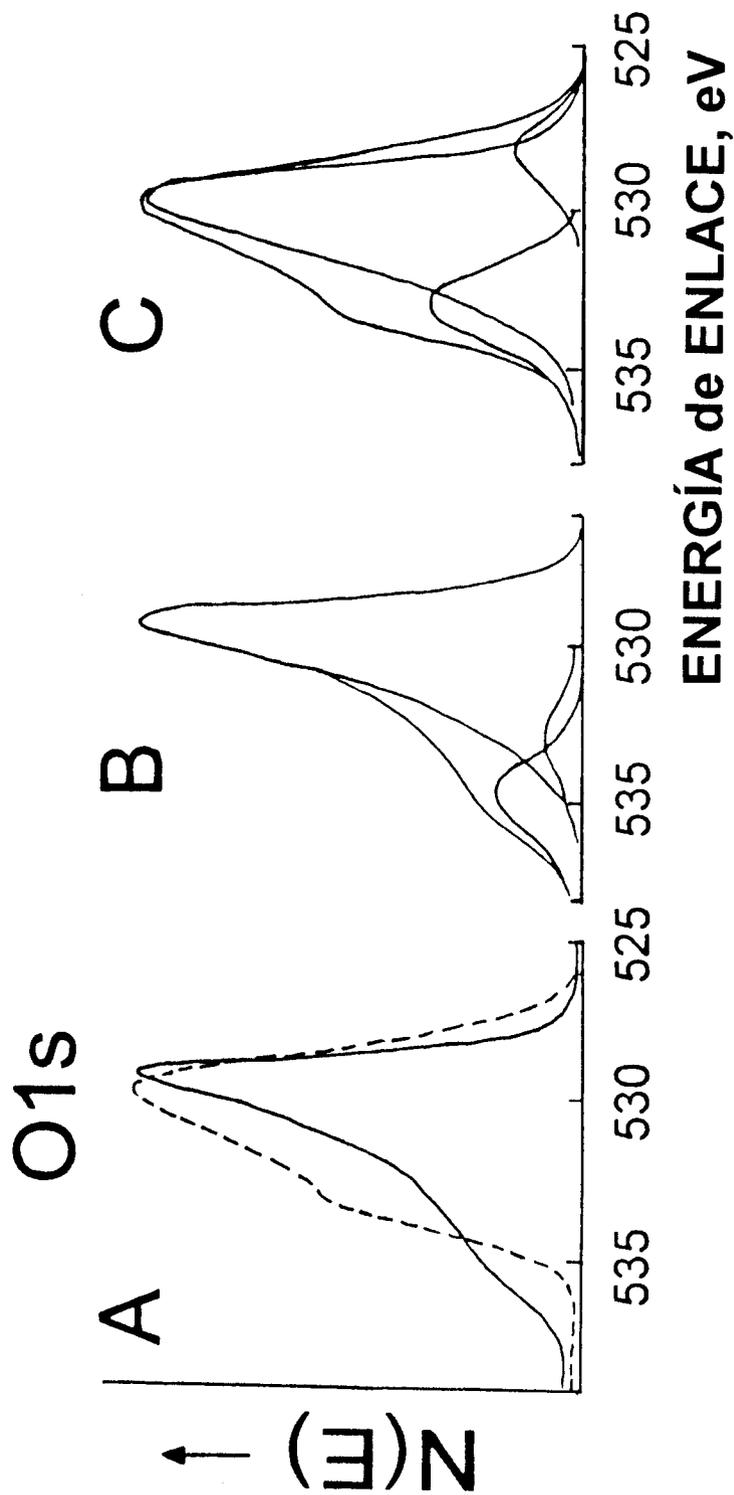


Figura 26 Espectro XPS de los electrones O1s del catalizador MN:

A) catalizador inicial oxidado (línea continua) y después de una corrida del acoplamiento oxidativo del metano (línea punteada);
 B) deconvolución del espectro del catalizador MN en estado oxidado; C) deconvolución del espectro del catalizador MN en estado reducido.

electrones O1s cuando el catalizador de manganeso natural se reduce en atmósfera de metano (Figura 26, C), se trata de la energía de enlace del O1s, 528.6eV.

Se puede especular sobre el origen del pico de baja energía O1s; en efecto, refleja la presencia de especies en la superficie en las que los cationes de manganeso reducido están íntimamente ligados con vacantes de oxígeno, o sea iones Mn^{2+} con una esfera de coordinación incompleta. La energía de enlace del electrón O1s para dichas especies oxidadas es menor que la de un catión Mn^{3+} de esfera de coordinación O^{2-} totalmente llena [36-38]. Otro motivo podría ser la formación de vacantes aniónicas superficiales ocupadas por O_2 [39] (esquema 5).

En la Figura 27 se presentan las energías de enlace de los electrones $Mn2p_{3/2}$ del catalizador inicialmente oxidado así como del catalizador usado, o sea después de una corrida de OCM.

En cuanto al estado inicial del catalizador de manganeso natural, el valor de alrededor de 641.7eV es consistente con la energía de enlace del electron $Mn2p_{3/2}$ de los compuestos de Mn^{3+} (Tabla7).

No varió la posición del pico $Mn2p_{3/2}$ en el catalizador usado, o sea expuesto al metano a alta temperatura si se compara con la posición encontrada en el catalizador inicial (Figura 27). Está claro que no se forman nuevos compuestos, sin embargo la forma del pico en el catalizador usado varió ligeramente. El hombro apareció del lado de las bajas energías, y el FWHM del pico del $Mn2p_{3/2}$ aumentó 4.0eV en el catalizador inicial y 4.7eV en el catalizador usado. Este cambio de forma del pico XPS muestra que una fracción de los cationes Mn^{3+} ($E_b = 641.7eV$) superficiales se redujeron a

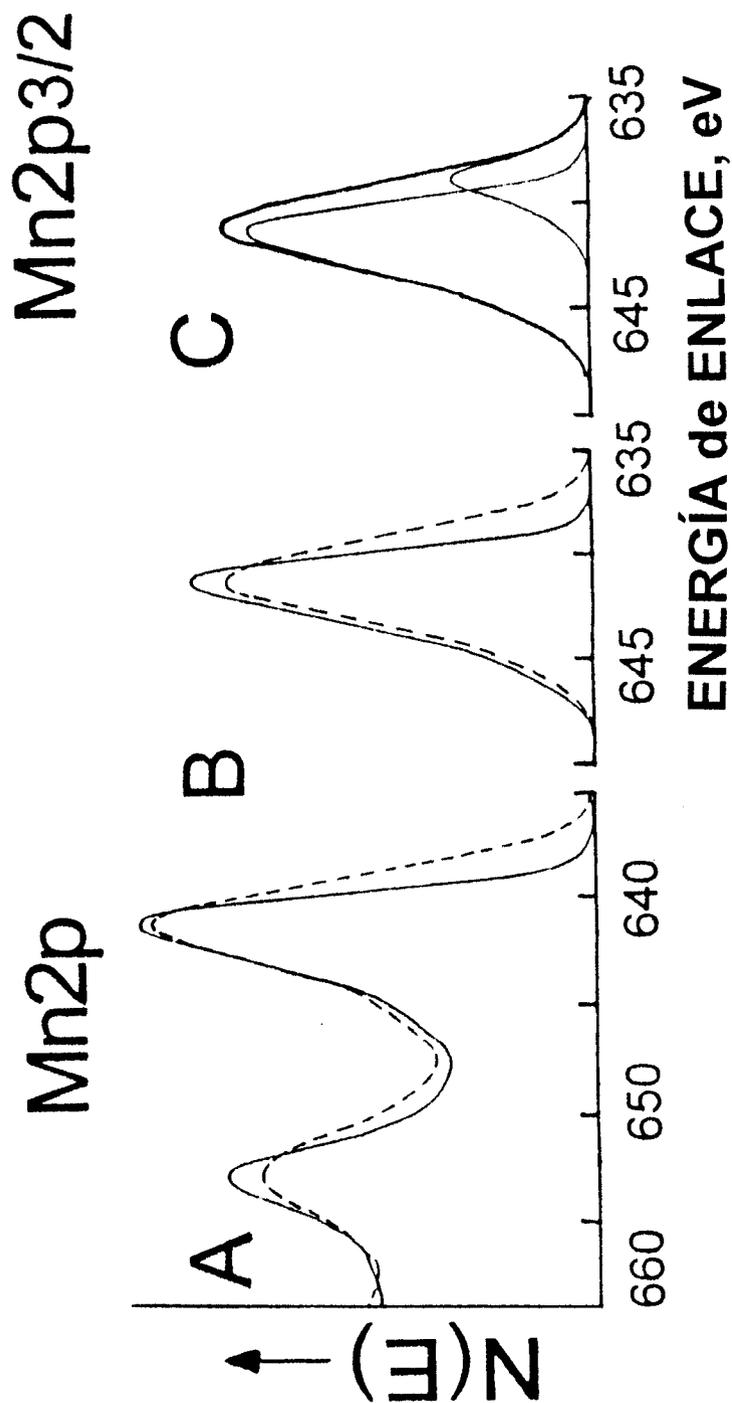
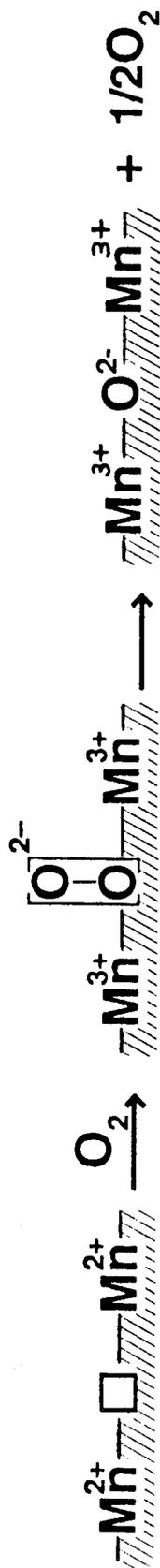


Figura27 Espectros XPS de los electrones Mn2p del catalizador MN. Mn2p doble debido a un acoplamiento de spin. A) estado inicial oxidado (línea continua) y estado reducido después de una corrida de OCM; B) espectro de los electrones Mn2p_{3/2} en el cual se ha eliminado el fondo; C) deconvolución del espectro de electrones Mn2p_{3/2} del catalizador expuesto al CH₄ (800°C).

Esquema 5
 Mecanismo de reoxidación de la superficie del catalizador con oxígeno.



Mn^{2+} , Eb es 641eV (Figura 27, C), debido la reducción del Mn_2O_3 a Mn_3O_4 durante la reacción oxidativa de deshidrogenación. Se han obtenido resultados muy parecidos a los nuestros con un catalizador de manganeso reducido en atmósfera de hidrógeno a 773K durante 1 hora [40].

Tabla 7
Energías de enlace de los electrones $Mn_{2p3/2}$ en los óxidos de manganeso y en el óxido de manganeso natural.

| compuesto | Eb,eV | Ref |
|----------------------|-------|-----|
| Mn^0 | 640.4 | 35 |
| MnO | 640.7 | 36 |
| Mn_3O_4 | 641.4 | 36 |
| γ - Mn_2O_3 | 641.7 | 36 |
| α - Mn_2O_3 | 641.9 | 36 |
| MnO_2 | 642.4 | 35 |
| MN fresco | 642 | |
| MN usado | 642 | |
| | 641 | |

Al comparar los espectros de C1s del catalizador de manganeso inicial y el espectro del catalizador usado se puede concluir que el depósito de carbono sobre la superficie del catalizador aumentó después de la corrida de OCM. Es posible evaluar el grueso de la capa de carbono después de la corrida de OCM.

Como se presenta en la Figura 28 el cociente entre las intensidades de XPS del pico de carbón C1s (Eb a 285eV) y de Auger del pico Na(KLL) (264eV) cambia de [C]:[Na]=1.7 a [C]:[Na]=3.

Se utilizaron estos resultados para evaluar el grueso del depósito de CHx [41]. En la siguiente ecuación, I_C se refiere a la capa superficial de CHx y I_{Na} a la subcapa del catalizador.

$$I_C/I_{Na} = N_C \lambda_C / N_{Na} \lambda_{Na} \times (e^{d/\lambda_C} - 1)$$

donde N es la densidad atómica, λ es el camino medio libre inelástico y d es el grueso de la capa superficial. Se supone que los valores de N y de λ son los mismos en ambos casos, pero el grueso de la película de carbono depositado durante la corrida OCM cambia de d en el catalizador inicial a un valor $d+\Delta$ en el catalizador usado. El valor Δ es característico de la capa de carbono adicional que se forma durante la corrida OCM y es responsable del cambio del cociente I_C/I_{Na} .

Según este razonamiento Δ es de 6-8Å si el valor de λ es 10Å [42]. El espectro del catalizador usado presenta tres líneas de Eb que se localizan en 288, 285 y 282.5eV. El pico de XPS en 288eV es típico de los carbonos; la línea en 285eV es consistente con depósitos de CHx.

La energía de enlace de 282.5eV es menor que la Eb del C1s para las especies de hidrocarburos CHx [43], y revela la formación de carburos superficiales MnCx, ya que el intervalo típico de Eb C1s para los carburos de metales de transición va de 281 a 283eV [44].

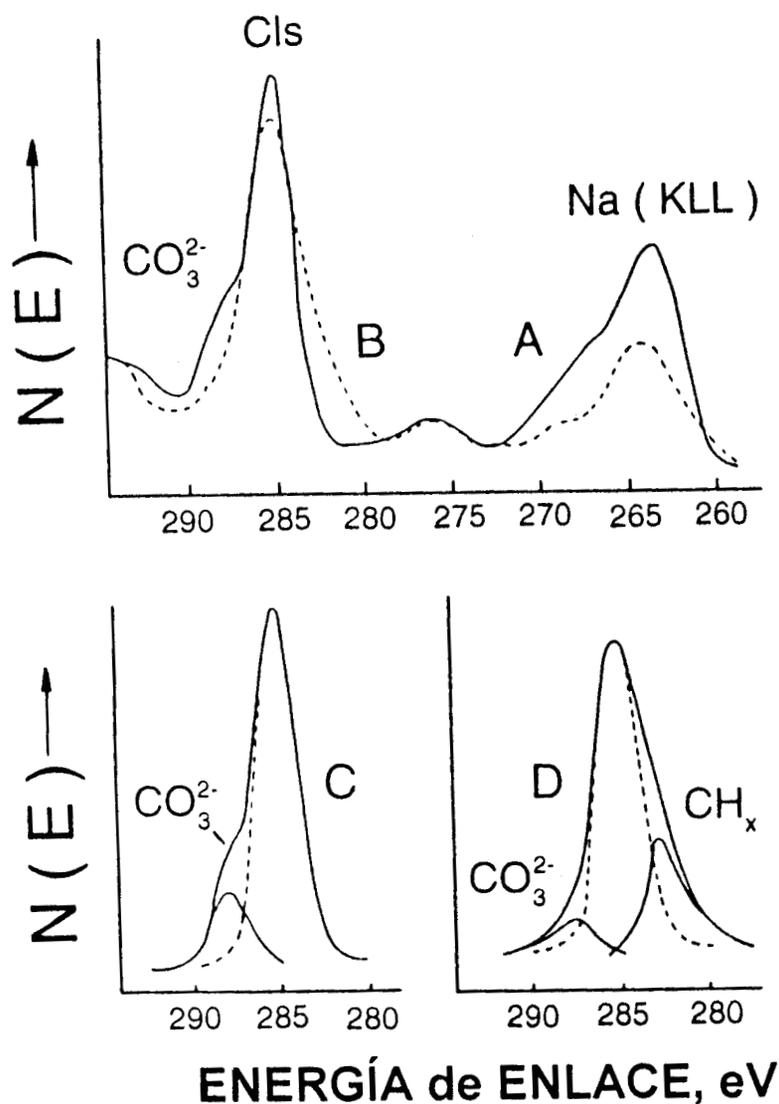


Figura 28 XPS del carbono C1s y espectro Auger del sodio Na (KLL) para: A) catalizador oxidado a 850°C en aire, 30 min; B) catalizador A) después de una corrida de OCM; C) espectro XPS del carbono C1s para la muestra A), después de corregir el fondo y deconvolucionar; D) espectro XPS de la muestra B), después de corregir el fondo y de deconvolucionar.

Correlación entre las propiedades catalíticas, estructurales y superficiales del óxido de manganeso natural.

El catalizador de manganeso natural se opera a temperaturas altas: 800 a 850°C, y a tan alta temperatura el volumen y las superficies del sólido se encuentran en un estado de semi-equilibrio [45]. El óxido de manganeso es un óxido reducible y multivalente. Por esta razón, en el catalizador de manganeso natural, el catión de Mn puede tener varios estados de oxidación. En las espinelas de valencia mixta, como el Mn_3O_4 una buena conductividad eléctrica se asocia con valencias mixtas en los cationes que se encuentran en sitios de la red vecinos y energéticamente equivalentes [46]. El oxígeno proveniente del volumen se difunde hacia la superficie para participar en la reacción OCM. La velocidad del proceso depende de la movilidad del oxígeno. Es probable que a temperaturas altas, en el catalizador de óxido de manganeso natural el oxígeno tenga una gran movilidad y por lo tanto que la conductividad de iones de oxígeno sea importante así se explica la alta selectividad hacia productos C_2 en la reacción de acoplamiento oxidativo del metano [47].

Los catalizadores de óxido de manganeso pierden su actividad en 1-2 minutos de flujo de metano, por eso la duración de una corrida de OCM no puede superar este tiempo.

De acuerdo con la Figura 17, menos del 1% del Mn_2O_3 se redujo a Mn_3O_4 durante este tiempo, aunque sólo la capa de debajo de la superficie se haya reducido. Este resultado favorece la idea de que la selectividad de los catalizadores depende sobre todo de las propiedades de las especies oxigenadas de la superficie [45].

Los resultados obtenidos muestran que se puede explicar la transformación del catalizador de manganeso natural durante la reacción OCM en el marco del esquema redox con eliminación del oxígeno de la superficie del óxido de manganeso. El metano se adsorbe disociativamente sobre la superficie del óxido metálico, probablemente como resultado de un rompimiento heterolítico del enlace C-H. Entonces, las especies metilo de la superficie se desorben en fase gaseosa y se vuelven a combinar para dar etano C_2 como producto primario. Los grupos hidroxilo pueden producir H_2O y vacantes de oxígeno. Las consecuencias de este esquema de reacción OCM son:

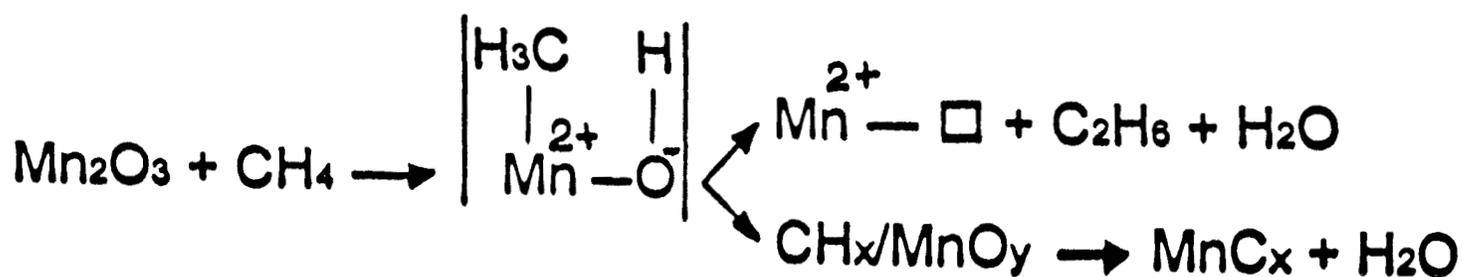
- i) reducción de los óxidos de manganeso;
- ii) creación de vacantes aniónicas en la superficie.

De acuerdo con este esquema, el estado electrónico de los cationes de manganeso como el de los aniones de oxígeno podría alterarse substancialmente durante la reacción OCM. Nuestros datos de XPS están de acuerdo con el mecanismo anteriormente mencionado para la reacción OCM. La presencia en el espectro XPS de electrones O1s con Eb en aproximadamente 528.6eV está relacionada con la formación de vacantes de oxígeno en la superficie del catalizador de manganeso natural después de su interacción con el metano. El pico en 528.6eV puede asignarse a los oxígenos de la red enlazados con cationes Mn^{2+} de baja coordinación o con las especies dioxígenos O_2 quimisorbidas (esquema 5).

Recientemente, se han presentado algunas evidencias por XPS sobre la influencia de las vacantes de oxígeno de la superficie sobre la energía de enlace O1s de los átomos de oxígeno [39, 48]. También se ha discutido el esquema para regenerar el oxígeno de la red mediante especies O_2 [39].

Los espectros XPS muestran que el pico de los electrones $Mn2p_{3/2}$ está corrido hacia el lado de baja energía si el catalizador ha sido utilizado. Este efecto es característico de iones Mn^{m+} en un estado más reducible. La deconvolución del pico $Mn2p_{3/2}$ del catalizador usado muestra la formación del nuevo estado del catión Mn consistente con una Eb de aproximadamente 641eV. Este valor de Eb para los electrones $Mn2p_{3/2}$, Tabla 6, es demasiado bajo para atribuírselo a los óxidos de manganeso. Probablemente refleja la formación de carbono o de oxi-carburos de manganeso sobre la superficie. Como regla, las energías de enlace en los carburos de los metales de transición difieren 0.5 a 0.7 eV de las de los metales. Es fácil especular sobre esto, ya que tanto la composición como la estructura del depósito de carbón sobre la superficie de los catalizadores de OCM es desconocida y aún más no resulta improbable la formación de carburos de manganeso estables durante las reacciones con metano a alta temperatura. La formación de depósitos carboníferos sobre la superficie del catalizador es evidente gracias a los estudios de XPS y de FTIR. En la reacción OCM, la formación de hidrocarburos C_2 se da simultáneamente con la formación de pequeñas cantidades de los hidrocarburos C_3-C_6 : parafinas, olefinas y aromáticos [8]. Probablemente estos compuestos se forman sobre la superficie del catalizador OCM y el material carbonífero es de dos tipos: el coque y las especies CH_x que son los intermediarios de la formación catalítica de hidrocarburos pesados (esquema 6). Los depósitos CH_x provienen tanto de la reacción de condensación como del mojado de la superficie con metilos y del acoplamiento del metano con otros hidrocarburos. A alta temperatura, la

reacción del CH_x con el óxido de manganeso conduce a la formación de especies de carburo de manganeso en la superficie.



Esquema 6 Mecanismo de la formación de las partículas carboníferas en la superficie del catalizador de óxido de manganeso.

CONCLUSIONES

1 Se sintetizaron nuevos catalizadores activos, selectivos y estables con base en el óxido de manganeso natural para el acoplamiento oxidativo del metano. Se determinó la selectividad de los catalizadores y el rendimiento a los productos C_2 en función de la conversión del metano.

Se obtuvo la dependencia entre la selectividad hacia los productos C_2 y los aditivos cloruros en fase gaseosa.

La selectividad de los catalizadores a base de óxido de manganeso natural es comparable con las de los mejores catalizadores de óxido de manganeso para el OCM.

Los minerales naturales de manganeso resultan entonces prometedores para el desarrollo de catalizadores para el acoplamiento oxidativo del metano. Son materiales que se pueden utilizar con un tratamiento menor que consiste en concentrarlos y purificarlos antes de preparar los catalizadores.

Hay que insistir en que, en Mexico, en el estado de Hidalgo, existe un yacimiento muy rico en óxido de manganeso. Aunque en este trabajo no se llevó a cabo el estudio económico se puede afirmar que la utilización del óxido de manganeso natural debe resultar en una notable reducción de costos.

2 Para estudiar el mecanismo de formación de los productos primarios del acoplamiento oxidativo del metano, se desarrolló un nuevo método de investigación de los productos isotópicos del OCM de una mezcla equimolar CH_4+CD_4 en estado sólido y en estado gaseoso por IR.

Los resultados obtenidos muestran que, a conversiones de metano bajas, los etanos (HD) son los productos primarios de la reacción y son el resultado de

la dimerización de los radicales CH_3^\bullet y CD_3^\bullet en fase gaseosa. El etileno es el producto de la conversión de etano, más probable, en la fase gaseosa.

A partir del efecto cinético isotópico en la formación de los radicales metilo, se calculó la distribución de los productos primarios isotópicos en la conversión de mezcla CH_4+CD_4 . Los resultados se compararon con los datos experimentales obtenidos por al analizar los productos primarios por IR.

Se determinó que la formación de los radicales metilo es el paso que determina la velocidad de reacción.

No se encontró ninguna evidencia de la participación de los carbenos CH_2 en la reacción (a conversión baja de metano).

3 Al estudiar los cambios morfológicos y estructurales de los catalizadores durante la reacción del acoplamiento oxidativo del metano por los metodos IR, XRD, XPS, AFM se determinó que los catalizadores se desactivan por: A) la reducción de los óxidos de manganeso; B) la pérdida de los iones O^{2-} de la estructura; C) la formación de carburos MnC_x , y la formación de coque en la superficie del catalizador.

BIBLIOGRAFIA

- 1 A. Coehn and H. Cordes, *Z. Physik. Chem.*, B9, 1 (1930)
- 2 G. Chiltz, P. Goldfinger, G. Huybrechts, G. Martens and G. Verbeke, *Chem. Rev.*, 63, 355 (1963)
- 3 S.W. Benson, *The Foundation of Chemical Kinetics*, Mc Graw-Hill, N.Y. 1960
- 4 J. H. Lunsford, *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis*, 1992, Budapest, Hungría.
- 5 Z. Kalenik and E. Wolf, *Catalysis*, 18, 154 (1993)
- 6 Y. Amenomiya, V. I. Birss, M. Golendzinowski, J. Galuszka and A. R. Sanger, *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 32(3), 163 (1990)
- 7 G. E. Keller and M. M. Bhasin, *J. Catal.*, 73, 9 (1982)
- 8 C. A. Jones, J. J. Leonard and J. A. Sofranco, *Energy and Fuels*, 1, 12 (1987); *Journal of Catalysis*, 103, 302 (1987); *Journal of Catalysis*, 103, 311 (1987)
- 9 C. A. Jones, J. J. Leonard and J. A. Sofranco, US Patents 4,443,644-645; 4,567,307 (1986)
- 10 K. Otsuka, K. Jinno, and A. Morikawa, *J. Catal.*, 100, 353 (1986)
- 11 D. J. Driscoll, K. D. Campbell and J. H. Lunsford, *Adv. Catal.*, 35, 139 (1987)
- 12 K. D. Campbell and J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 92, 6176 (1988)
- 13 P. F. Nelson, C. A. Lukey and N. W. Cant, *J. Phys. Chem.*, 90, 534 (1986)
- 14 M. A. Centeno, M. J. Capitán, P. Bosch, P. Malet, J. J. Benitez, I Carrizosa and J. A. Odriozola, *J. Mater. Chem*, 5(1), 175 (1995)

- 15 C. Lin, K. D. Campbell, J. Wang and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 90, 534 (1986)
- 16 G. Martin and C. Mirodatos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1393 (1987)
- 17 Y. Chen, H.T. Tohver, J. Narayan and M. M. Abraham, *Phys. Rev., B: Solid State*, 16, 5535 (1977)
- 18 J.-X. Wang and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem* 90, 5883 (1986)
- 19 C. H. Lin, J.-X. Wang, and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 111, 302 (1988)
- 20 J.-L. Dubois and C. J. Cameron, *Appl. Catal.*, 67, 49 (1990)
- 21 K. Fujimoto, S. Hashimoto, K. Asami and H. Tominaga, *Chem. Lett.*, 2257 (1987)
- 22 K. Otsuka, K. Jinno and A. Morikawa, *Chem. Lett.*, 5 467 (1985); K. Otsuka and T. Komatsu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 5, 388 (1987)
- 23 S. Ahmed and J. B. Moffat, *J. Catal.*, 125, 54 (1990); D. I. Bradshaw, P. T. Cooler, R. W. Jadd and C. Komodromov, *Catal. Today*, 6, 427 (1990)
- 24 R. Burch, G. D. Squire and S.C. Tsang, *Appl. Catal.*, 43, 105 (1988)
- 25 G. J. Hutchings, M. S. Scurrell and J. R. Woodhouse, *Chem. Soc. Rev.*, 18, 251 (1989)
- 26 A. M. Maitra, *Appl. Catal., A*, 104, 11 (1993)
- 27 L. M. Sverdlov, M. A. Kovner and E. P. Krainov, *Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules*, New York, Wiley, 1973
- 28 S. Pinchas and I. Laulicht, *Infrared Spectra of Labelled Compounds*, Academic Press, New York, 1071
- 29 A. J. Barnes and W. J. Orville-Thomas (Eds.), *Vibrational Spectroscopy Modern Trends*, Elsevier, Amsterdam, 1977.

- 30 P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Co., New York, 1982; L. Melander and W. H. Saunders, Jr., *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, J. Wiley and Sons, New York, 1980.
- 31 J. M. Fox, T. P. Chen and B. D. Degen, *Chem. Eng. Progr.*, 86, 42 (1990)
- 32 K. P. Zhdanov, A. N. Panikarovskaya, and N. V. Alekseev, *Proceed. 5 All-Union Conference "Application of Optic Spectroscopy in Adsorption and Catalysis"*, 45 (1980) Irkutsk, Russia
- 33 K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1963 USA.
- 34 N. Sheppard, G. de la Cruz in *Advances in Catalysis*, Eds. D. D. Eley et al, Vol. 41, Acad. Press, San Diego, 1996 USA.
- 35 N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones, and B. D. McNicol, *Catal. Rev.*, 24, 233 (1982)
- 36 V. V. Nemoshkalenko, T. B. Shashkina, and V. G. Aleshin, *J. Phys. Chem. Solids*, 36, 37 (1975)
- 37 M. Oku and K. A. Hirokawa, *J. Electron Spectroscopy*, 8, 389 (1976); M. Oku, K. A. Hirokawa and S. Ikeda, *J. Electron Spectroscopy*, 7, 465 (1975)
- 38 J. C. Carver, G. K. Schweitzer and T.A. Carlson, *J. Chem. Phys.*, 57, 973 (1972)
- 39 J. P. S. Badyal, X. Zhang and R. M. Lambert, *Surf. Sci.*, 225, L15 (1990); G. D. Moggridge, J. P. S. Badyal and R. M. Lambert, *J. Catalysis*, 132, 92 (1991).
- 40 R. Mariscal, J. Soria, M.A. Peña and J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, 147, 535 (1994)

- 41 J. Nowotny and L.-C. Dufour (Eds), Surface and Near Surface Chemistry of Oxide Materials. Mater. Sci. Monographs, Vol. 47, Elsevier, Amsterdam, 1988
- 42 M. P. Seach and W. A. Dench, Surf. Interface Analysis,, 1, 2 (1972); S. Tanuma, C.J. Powell and D. R. Penn, Surf. Interface Analysis, 20, 77 (1993).
- 43 U. Gelius, P. F. Heden, J. Hedman, B. J. Lindberg, R. Manne, R. Norberg, C. Nordling and K. Siegbahn, Physica Scripta, 2, 70 (1970).
- 44 L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johanson, U. Gelius and C. Nordling, J. Phys. Chem. Solids, 31, 2669 (1970); *ibid* 30, 1835 (1969)
- 45 Z. Zhang, X. E. Verykios and M. Baerns, Catal. Rev.-Sci. Eng., 36 (3), 507 (1994)
- 46 B. Gillot and A. Rousset, Heterogeneous Chem. Reviews, 1, 69 (1994).
- 47 Z. Zhang M. Baerns, J. Catalysis, 135, 317 (1992).
- 48 R. J. H. Voorhoeve, J. P. Remeika, L. E. Trimble, A. S. Cooper, F. J. Disalvo and P.K. Gallaher, J. Solid State Chemistry, 14, 395 (1975).
- 49 J. H. Scofield, J. Electron Spectroscopy, 8, 129 (1976)
- 50 I. Langmuir, J.Am. Chem. Soc., 35,931 (1913)
- 51 E. Ritter, J.Vac. Sci. Techn., 3, 225 (1996); E. Gankina, G. Salitra and Y. Borodko, Catalysis Today, 13, 595 (1992)