



Casa abierta al tiempo

**ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DE METANO  
SOBRE CATALIZADORES:  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -  
 $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  Y  $\text{MnO}_x$ - $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA

PRESENTA  
MAYELA GARCÍA SÁNCHEZ

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA**

**IZTAPALAPA**

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS E HIDRAULICA

**ASESOR**

**DR. TOMAS VIVEROS GARCIA**

MEXICO D. F. JULIO DE 1999

---

---

**Jurado:**

**Dr. J. Ascención Montoya de la Fuente (IMP)**

**Dr. Esteban López Salinas (IMP)**

**Dr. J. Antonio de los Reyes Heredia (UAM-I)**

**Dr. Tomás Viveros García (UAM-I)**

*Si me ofreciesen la Sabiduría con la condición de guardarla  
para mí sin comunicarla a nadie, no la querría*

Lucio Anneo Séneca

---

---

---

---

# Índice

## Resumen

<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2 Generalidades</b>	<b>3</b>
2.1 Acoplamiento oxidativo de metano	3
2.2 Otros procesos para la producción de hidrocarburos	5
2.3 Mecanismo de acción	7
2.4 Modo de operación del AOM	9
2.4.1 Método de oxidación-reducción (REDOX)	9
2.4.2 Método de co-alimentación	10
2.5 Catalizadores evaluados por el método redox	11
2.6 Catalizadores evaluados por el método de co-alimentación	11
2.7 Procesos de preparación de catalizadores	13
2.7.1 Proceso sol-gel	13
2.7.2 Método de precipitación	15
2.7.3 Método de impregnación	15
2.7.4 Secado y calcinación	16
2.8 Propiedades del $ZrO_2$	16
2.8.1 Fases cristalinas	17
2.8.2 Estabilización del $ZrO_2$ mediante $Y_2O_3$	18
2.9 Propiedades del $MnO_x$	19
2.10 Propiedades del $MgO$	20
<b>3 Justificación</b>	<b>21</b>
<b>4 Objetivos</b>	<b>22</b>

---

---

---

<b>5 Metodología experimental</b>	<b>23</b>
5.1 Preparación de catalizadores	23
5.1.1 Síntesis de catalizadores $MnO_x/ZrO_2$ por el proceso sol-gel	24
5.1.1.1 Síntesis de catalizadores $MnO_x/ZrO_2$ por co-gelificación	24
5.1.1.2 Síntesis de catalizador $MnO_x/ZrO_2$ por impregnación de Mn	26
5.1.2 Síntesis de catalizadores por precipitación	26
5.1.2.1 Síntesis de catalizador $MnO_x/ZrO_2$ por co-precipitación	26
5.1.2.2 Síntesis de catalizadores $Y_2O_3-MnO_x/ZrO_2$ por co-precipitación	27
5.1.2.3 Síntesis de catalizadores de $MgO/ZrO_2$ por co-precipitación	29
5.1.2.4 Síntesis de catalizadores de $MnO_x-MgO/ZrO_2$ por impregnación de Mn	29
5.1.2.5 Síntesis de materiales de referencia	29
5.2 Caracterización de catalizadores	33
5.3 Evaluación Catalítica	33
<b>6 Resultados</b>	<b>38</b>
6.1 Análisis Térmico	38
6.1.1 Catalizadores $MnO_x/ZrO_2$ sintetizados por el proceso sol-gel	38
6.1.2 Catalizadores sintetizados por co-precipitación	40
6.2 Difracción de rayos-X (DRX)	50
6.2.1 Catalizadores $MnO_x/ZrO_2$ sintetizados por el proceso sol-gel	50
6.2.2 Catalizadores $MnO_x/ZrO_2$ y $Y_2O_3-MnO_x/ZrO_2$ sintetizados por co-precipitación	50
6.2.3 Catalizadores $MnO_x/ZrO_2$ y $Y_2O_3-MnO_x/ZrO_2$ después de ser evaluados catalíticamente	53
6.2.4 Catalizadores $MgO/ZrO_2$ sintetizados por co-precipitación	53
6.3 Fisisorción de $N_2$	59
6.4 Evaluación Catalítica	62
6.4.1 Catalizadores $MnO_x/ZrO_2$ sintetizados por el proceso sol-gel	62
6.4.2 Catalizadores $MnO_x/ZrO_2$ y $Y_2O_3-MnO_x/ZrO_2$ sintetizados por co-precipitación	62

---

---

---

6.4.3 Catalizadores MgO/ZrO <sub>2</sub> sintetizados por co-precipitación	65
6.4.4 Catalizadores MnO <sub>x</sub> -MgO/ZrO <sub>2</sub> por impregnación del Mn	67
<b>7 Discusión</b>	<b>70</b>
7.1 Comportamiento térmico	70
7.2 Estructura Cristalina	74
7.3 Cambios estructurales de los materiales después de evaluados catalíticamente	77
7.4 Propiedades texturales	78
7.5 Evaluación catalítica	80
<b>8 Conclusiones</b>	<b>86</b>
<b>9 Sugerencias para investigación</b>	<b>88</b>
<b>10 Bibliografía</b>	<b>89</b>
<b>Apéndice I</b>	<b>92</b>
<b>Apéndice II</b>	<b>102</b>

---

---

---

## Resumen

En este trabajo de investigación se sintetizó, caracterizó y evaluó catalíticamente en el acoplamiento oxidativo de metano (AOM) a los materiales:  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{MnO}_x\text{-MgO}/\text{ZrO}_2$ . Con el propósito de estudiar como el procedimiento de síntesis de los catalizadores afectaba las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento catalítico, el óxido binario  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$  se sintetizó por tres procesos diferentes; co-precipitación, impregnación y sol-gel. En el proceso sol-gel también se varió el catalizador de hidrólisis utilizando, un material se sintetizó con  $\text{HNO}_3$  y otro con  $\text{HCl}$ . Los materiales  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{MnO}_x\text{-MgO}/\text{ZrO}_2$  se sintetizaron solamente por co-precipitación, variando el contenido de Y y Mg. El objetivo de sintetizar al  $\text{ZrO}_2$  promovido por óxidos metálicos de Y, Mn y Mg fue analizar las ventajas que se obtienen en el AOM sobre otros tipos de catalizadores estudiados. El AOM consiste en producir hidrocarburos de alto valor industrial como etileno y etano a partir de metano en presencia de oxígeno para disminuir la demanda energética necesaria para la transformación.

Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas de análisis termogravimétrico y termodiferencial, difracción de rayos-X y fisisorción de  $\text{N}_2$ , para conocer el comportamiento térmico, la estructura cristalina y las propiedades texturales, respectivamente.

Al caracterizar mediante el análisis termodiferencial los materiales sintetizados tanto por el método sol-gel como por co-precipitación, se observa que la presencia de cationes de Y, Mn y Mg en el  $\text{ZrO}_2$ , retardan el proceso de cristalización de la fase tetragonal a temperaturas mayores. Mediante difracción de rayos-X se encontró que la presencia de Mn en el material  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$  sintetizado por sol-gel y co-precipitación estabiliza a la circonia preferentemente en la fase cristalina tetragonal. Sin embargo, la presencia de Y en los materiales  $\text{MnO}_x\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  no solo favorece la formación de la fase tetragonal sino también aumenta la cristalinidad de la misma. Una concentración baja de Mg en los materiales  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  provoca la formación de una mezcla de circonia en fase tetragonal y monoclinica en cantidades aproximadamente iguales. Si el contenido de Mg aumenta, la circonia en fase tetragonal se favorece y no se aprecia una segregación de fases.

---

Al estudiar la actividad en el AOM en los catalizadores sintetizados, se observa que la conversión de metano varía apreciablemente al iniciar la reacción, sin embargo, después de un cierto tiempo de reacción la conversión de metano alcanza el estado estacionario y en todos los catalizadores no es mayor al 2.3%. La selectividad a etano siempre fue mayor que la selectividad a etileno en todos los materiales, siendo los catalizadores MgO/ZrO<sub>2</sub> y el catalizador MnO<sub>x</sub>O/ZrO<sub>2</sub>, sintetizado mediante el proceso sol-gel utilizando HCl como catalizador de hidrólisis, los que presentan las mayores selectividades hacia etileno y etano al compararlos con los demás catalizadores.

La mayoría de los catalizadores que contienen Mn presentan una alta oxidación de metano hacia CO<sub>2</sub> al inicial la reacción, mientras que los catalizadores libres de Mn presentan una oxidación inicial de metano más moderada.

Después de analizar paralelamente los resultados obtenidos por las diversas técnicas de caracterización y los resultados de la evaluación catalítica, se encontró que los materiales que contienen una mezcla de fase cristalina tetragonal y monoclinica con baja cristalinidad, así como valores bajos de área superficial, favorecen la transformación del metano a etileno y etano.

Algunos materiales también se caracterizaron después de la evaluación catalítica y se encontró que el Mn estabiliza temporalmente a la circonia en fase tetragonal, ya que durante la reacción de AOM los materiales MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> sufren una transformación gradual de fase tetragonal a monoclinica, sin embargo, esta transición cristalina no provoca la desactivación del catalizador durante el AOM. La presencia de Y y Mg en los materiales MnO<sub>x</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> y MgO/ZrO<sub>2</sub> evitan la transición de fase, ya que antes y después de la evaluación catalítica estos materiales conservan su estructura cristalina.

---

## 1 Introducción

El acoplamiento oxidativo de metano (AOM) consiste en transformar el metano en presencia de oxígeno a hidrocarburos de mayor valor industrial como etileno y etano. El AOM es un proceso muy atractivo debido a la abundancia del metano. Esta abundancia convierte al metano en una basta y económica fuente para la producción de hidrocarburos.

En el ámbito industrial se han desarrollado dos procesos para convertir metano en combustible líquido: (1) ruta MTG (*methanol-to-gasoline*) que se utiliza en Nueva Zelanda desde 1985, y (2) proceso FT (*Fischer-Tropsch*), que se utiliza en Sudáfrica. Ambos procesos empiezan con la producción de gas de síntesis a partir de metano, operación que requiere temperatura elevada y provoca que los costos de producción se incrementen. Por lo tanto, la conversión directa de metano a hidrocarburos líquidos, sin necesidad de la reformación de metano para producir gas de síntesis, resulta un proceso atractivo<sup>1</sup>.

Varios óxidos metálicos se han estudiado como catalizadores en el AOM. Los oxígenos localizados en la superficie del catalizador y en la fase gaseosa interactúan con el metano, provocando la formación de radicales metilo, que a su vez, mediante una dimerización producen moléculas de etano y éstas, al sufrir una deshidrogenación, forman etileno. Por lo tanto, la selectividad y actividad del AOM están estrechamente relacionadas con las especies de oxígeno localizadas en el catalizador. Algunos óxidos mixtos, especialmente en la forma de solución sólida diluida, como el  $Y_2O_3-ZrO_2$ , poseen una alta conductividad de iones oxígeno ocasionada por impurezas de baja valencia que facilitan la difusión de oxígeno en el óxido a temperaturas altas<sup>2</sup>. Esta característica es esencial para los catalizadores empleados en el AOM. Jones y col.<sup>3</sup> encontraron que el óxido de manganeso favorece la selectividad hacia hidrocarburos de tipo  $C_2$  (etileno y etano). Por otro lado, Choudhary y col.<sup>4</sup> encontraron que el MgO también aumenta considerablemente la conversión y selectividad en el AOM, ellos atribuyen este efecto al incremento de sitios básicos. Gómez y col. estudiaron que los catalizadores Li/MgO sintetizados mediante el proceso sol-gel aumentan la selectividad hacia etileno<sup>5</sup>.

---



Después de realizar una amplia revisión bibliográfica, que se resume en el siguiente capítulo, se decidió sintetizar, caracterizar y evaluar catalíticamente en el AOM a los materiales,  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{MnO}_x\text{-MgO}/\text{ZrO}_2$ .

La justificación y los objetivos planteados para el desarrollo de este trabajo de investigación se presentan en los capítulos 3 y 4 respectivamente.

El procedimiento que se utilizó para la síntesis de cada catalizador, la descripción de los equipos empleado para la caracterización y la metodología empleada en la evaluación catalítica, se describen detalladamente en el capítulo 5.

El capítulo 6 contiene todos los resultados obtenidos por las diversas técnicas de caracterización empleadas, difracción de rayos-X, análisis termogravimétrico, termodiferencial y adsorción de  $\text{N}_2$ , además, también se presentan los resultados de actividad catalítica en el AOM.

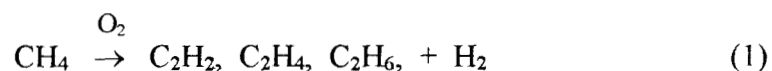
Al analizar paralelamente todos los resultados obtenidos fue posible relacionar el comportamiento térmico, estructura cristalina y propiedades texturales con el comportamiento catalítico como se expone en el capítulo 7. El capítulo 8 resume las principales conclusiones a las que se llegaron con los resultados obtenidos.

Finalmente, en el capítulo 9 se presentan algunas recomendaciones que ayudarían a complementar este trabajo en un futuro.

## 2 Generalidades

### 2.1 Acoplamiento oxidativo de metano (AOM)

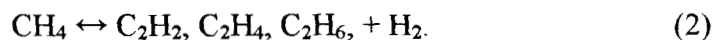
El acoplamiento oxidativo de metano consiste en transformar el metano en presencia de oxígeno a hidrocarburos de mayor tamaño como etileno y etano (reacción 1).



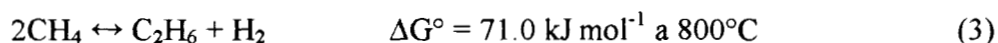
Recientemente, la utilización del gas natural, especialmente en la conversión de metano a etileno y metanol ha sido ampliamente estudiada ya que aproximadamente el 90% del gas natural es metano y contiene cantidades progresivamente menores de etano, propano y alcanos superiores. Por esta razón, el metano es considerado como el precursor más abundante de etileno.

El metano es una molécula altamente estable comparada con otros compuestos alifáticos, provocando que la producción de etileno a partir de metano sea todavía un proceso difícil y no comercializado.

Una manifestación de esta dificultad se muestra en la Figura 2.1, donde la conversión al equilibrio de productos  $\text{C}_2$  (etano, etileno y acetileno) vía deshidrogenación de metano (reacción 2) depende de la temperatura. En esta figura se observa que después de los  $800^\circ\text{C}$  la producción de etano disminuye<sup>6</sup>.



Otra dificultad de la conversión directa de metano es el alto calor endotérmico de reacción. Por ejemplo, en la deshidrogenación-oligomerización de metano se tiene un cambio de energía libre de:



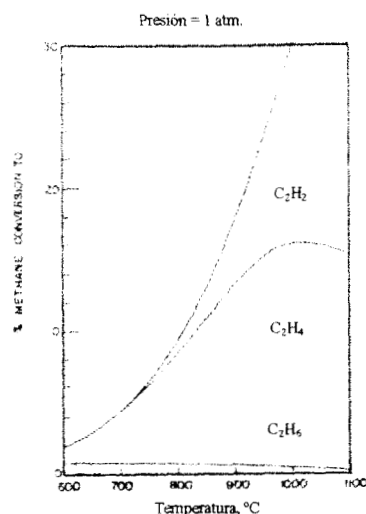


Figura 2.1. Conversión al equilibrio de productos C<sub>2</sub> vía deshidrogenación de metano.

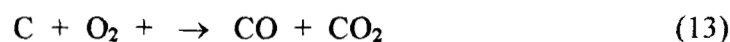
Sin embargo, esta desventaja termodinámica puede eliminarse introduciendo un oxidante, transformando la reacción en un proceso exotérmico (reacción 4).



La reacción 4 es normalmente llamada “*Acoplamiento oxidativo de metano*”, el cual es catalizado por materiales capaces de proporcionar el oxígeno requerido.

Los cambios de energía libre para muchas reacciones que implican conversión directa de metano se muestran en la Figura 2.2. Las reacciones de oxidación (curvas 4, 7 y 9) son termodinámicamente más favorables que las reacciones de deshidrogenación en un amplio rango de temperatura<sup>7</sup>.

La transformación de metano provoca la formación de coque que puede ser eliminado mediante su oxidación en monóxido y dióxido de carbono dando como resultado una reacción exotérmica (reacción 13)<sup>8</sup>, la energía que libera esta reacción probablemente represente un ahorro energético en los procesos de transformación de metano.



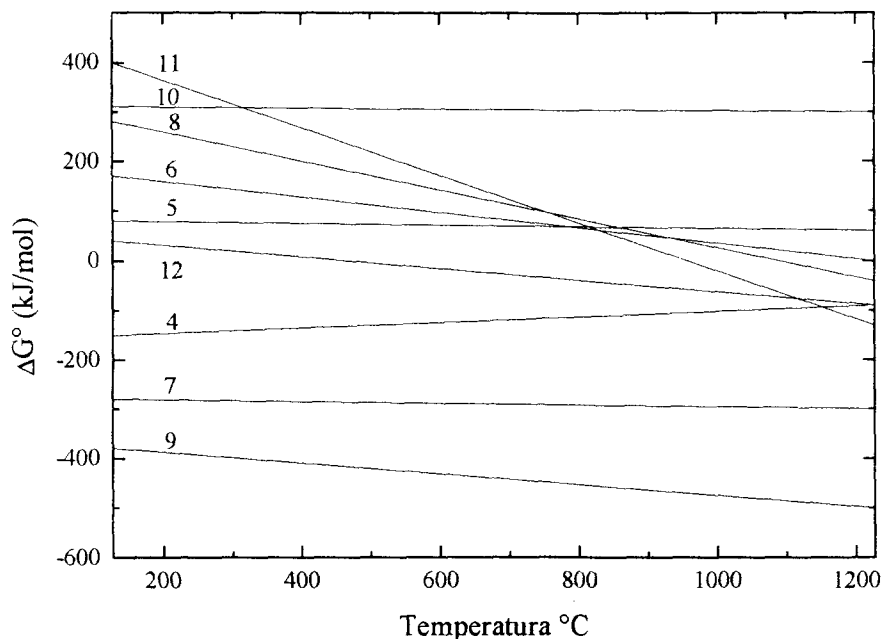


Figura 2.2. Dependencia térmica del cambio de energía libre de diferentes reacciones para la transformación de metano: (5)  $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ ; (4)  $2\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ ; (6)  $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$ ; (7)  $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; (8)  $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ ; (9)  $2\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; (10)  $6\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} + 5\text{H}_2$ ; (11)  $6\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{H}_2$ ; (12)  $\text{CH}_4 \rightarrow (\text{Grafito}) + 2\text{H}_2$ .

## 2.2 Otros procesos para la producción de hidrocarburos

Por razones económicas, la transportación del gas natural y metano resulta un proceso difícil en comparación con la transportación de otros hidrocarburos líquidos. Este inconveniente que presenta el gas natural y metano provocó el desarrollo de procesos que permitieran la producción de hidrocarburos líquidos.

El primer gran avance para la producción comercial de hidrocarburos y alcoholes a partir del CO y H<sub>2</sub> (gas de síntesis) fue el proceso Fisher-Tropsch (FT) (Figura 2.3) utilizando un catalizador de cobalto. Este proceso fue diseñado en Alemania en los años 1920s y la primera planta comercial fue construida en Sudáfrica<sup>9</sup>.

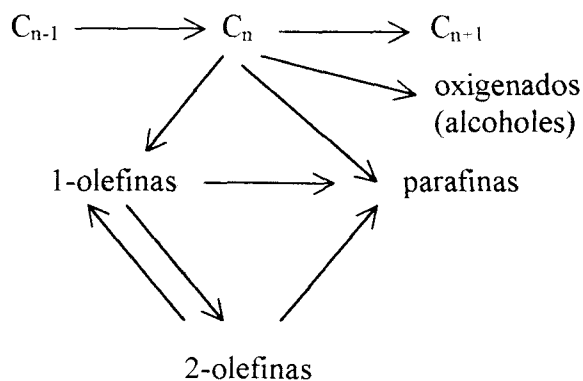


Figura 2.3. Proceso Fischer Tropsch.

Otro proceso desarrollado para la producción de hidrocarburos es el proceso llamado Metanol-a-Gasolina (MTG), que fue desarrollado por la compañía Mobil Corp. Este proceso consiste en deshidratar el metanol para producir una mezcla en equilibrio con dimetil eter. Esta mezcla se introduce a un reactor con un catalizador ZSM-5 para formar etileno y/o propileno (Figura 2.4)<sup>9</sup>.

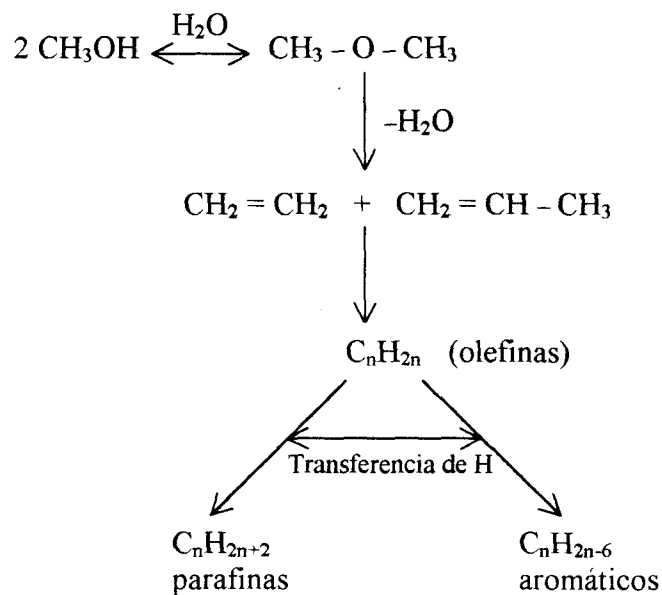
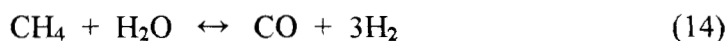


Figura 2.4. Proceso de Metanol-a-Gasolina

El inconveniente de los procesos FT y MTG es que ambos procesos requieren de la transformación del metano hacia gas de síntesis mediante la reformación de vapor como se observa en la reacción 14.



Por lo tanto, un proceso para la conversión directa de metano hacia hidrocarburos líquidos sin la reformación de vapor promete ser un proceso atractivo.

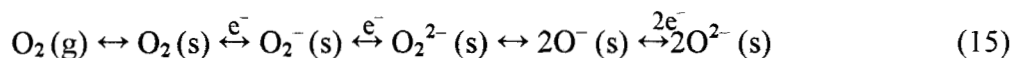
### 2.3 Mecanismo de Acción

Muchos autores han propuesto diversos y complejos mecanismos de reacción, pero en forma general, podemos resumir el acoplamiento oxidativo de metano como se expresó en la reacción 1. Un ejemplo de los mecanismos propuestos es el de Sofranko y col.<sup>10</sup>, quienes proponen que la formación de etileno y etano se realiza a partir de la remoción de un átomo de hidrógeno del metano mediante un óxido metálico como catalizador, formando un radical metilo y un grupo hidroxilo en la superficie del catalizador. Los radicales metilo dimerizan y producen etano, otro átomo de hidrógeno de un segundo metano activado se une al grupo hidroxilo de la superficie del sólido para formar agua, la cual es subsecuentemente desorbida. Si el radical metilo permanece en la superficie del catalizador aumenta la probabilidad de que forme un grupo metoxi en la superficie y subsecuentemente CO y CO<sub>2</sub>, dependiendo del tiempo de residencia. Si el etano formado en la superficie sufre una rápida deshidrogenación antes de ser desorbido, puede formar etileno. Los pasos más importantes en el AOM se explican a continuación con más detalle.

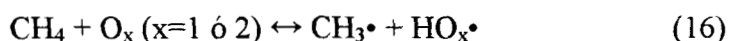
Los catalizadores usados en el AOM son óxidos metálicos. La función primaria de estos catalizadores es extraer un hidrógeno del metano, mediante las especies de oxígeno localizadas en la superficie, ya sea por oxígenos que forma al óxido o por los oxígenos que el catalizador adsorbió de la fase gaseosa. La selección del catalizador para el AOM debe ser hacia materiales que no provoquen la oxidación profunda del metano, es decir, que el metano no sea transformado hacia monóxido y dióxido de carbono en su totalidad. La

---

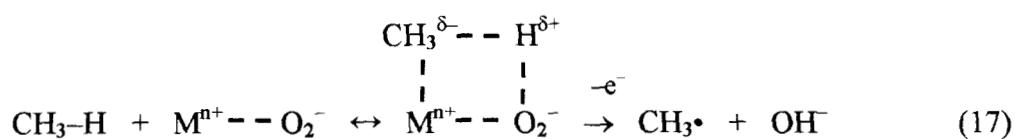
actividad y selectividad en el AOM están relacionadas con la naturaleza de las especies de oxígeno en la superficie del catalizador. La quimisorción del oxígeno en la superficie del óxido metálico consiste de todos o algunos de los siguientes pasos: coordinación, transferencia de electrón, disociación e incorporación a la red cristalina del óxido, según la reacción 15<sup>2</sup>.



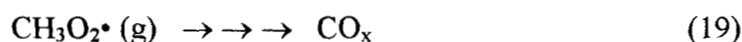
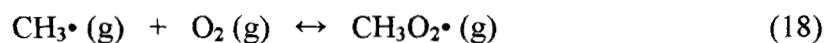
Las altas temperaturas utilizadas para el AOM, producen básicamente dos especies de oxígeno; los oxígenos adsorbidos ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}^-$ ) y los oxígenos de la red cristalina del sólido ( $\text{O}^{2-}$ ). Ambas especies son capaces de abstraer un hidrógeno del metano para generar radicales metilo. La interacción entre el oxígeno adsorbido con el metano débilmente adsorbido o de la fase gaseosa, puede formar directamente radicales metilo (reacción 16).



Mientras que la activación del metano mediante los oxígenos de la red cristalina provoca un rompimiento heterolítico, que sucede después de remover un electrón del  $\text{CH}_3^-$ , para generar radicales  $\text{CH}_3\cdot$  (reacción 17).



La temperatura elevada de 800°C que requiere el AOM favorece la desorción de radicales metilo de la superficie del catalizador a la fase gaseosa, evitando así, una mayor oxidación de los radicales metilo por los oxígenos localizados en la superficie del sólido. Por otro lado, una elevada temperatura de reacción también podría favorecer la descomposición de radicales peroximetilo ( $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ ), los cuales se forman por una fuerte interacción del radical con el oxígeno del sólido, inhibiendo así la formación de  $\text{CO}_x$  (reacciones 18 y 19).



La selectividad hacia etileno y etano se favorece al incrementar la conductividad de los aniones oxígeno en el catalizador. El efecto de la conductividad de los aniones oxígeno puede justificarse de la siguiente manera: una concentración alta de vacantes aniónicas favorece la adsorción de oxígeno gaseoso que subsecuentemente se transforma en oxígeno de la red cristalina del sólido. Sin embargo, este oxígeno adsorbido se transforma en especies menos electrofílicas ( $O^-$ ,  $O^{2-}$ ), que no son capaces de oxidar totalmente a los radicales metilo e incrementan la selectividad hacia etileno y etano. Por otro lado, una baja concentración de vacantes da como resultado una elevada concentración de moléculas de oxígeno débilmente adsorbidas ( $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ) oxidando totalmente los radicales metilo hacia  $CO_2$ . Por lo tanto, las propiedades catalíticas de los sólidos dependen de la concentración de vacancias y de la movilidad de los aniones oxígeno<sup>11</sup>.

## **2.4 Modo de operación del AOM**

Existen básicamente dos formas de realizar el AOM; oxidación–reducción y co–alimentación. La diferencia entre ambas radica en la forma de adicionar los reactivos al reactor cargado previamente con el catalizador.

### **2.4.1 Método de oxidación–reducción (REDOX)**

Un importante problema en el AOM es la presencia de varias reacciones no catalíticas que compiten entre si. Para eliminar o disminuir esta competencia, los reactivos son alimentados al reactor de manera cíclica.

El catalizador, previamente colocado en el reactor, se oxida durante un determinado tiempo con una corriente gaseosa que contenga  $O_2$ . Posteriormente, se hace fluir un gas inerte como  $N_2$  o  $Ar$  por un periodo corto, con la finalidad de purgar del reactor el oxígeno que no haya sido adsorbido por el catalizador. Después, el metano se hace fluir por el reactor para que reaccione con el oxígeno localizado en la superficie del catalizador y finalmente, los gases de salida son analizados (Figura 2.5). En el proceso cíclico, los



reactivos se alimentan alternadamente al reactor, evitando así que los gases de  $O_2$  y metano estén en contacto y formen una mezcla explosiva. Por otro lado, el catalizador debe ser capaz de retener oxígeno hasta que el metano sea introducido. Por esta razón, los catalizadores utilizados en el AOM, está generalmente limitados a óxidos reducibles, los cuales, durante la reacción sufren una reducción, dando como resultado una reacción de acoplamiento no constante, ya que la conversión y la selectividad varían con el tiempo. Como el óxido empleado en esta reacción se oxida y reduce cíclicamente, este modo de operación se denomina *método redox*<sup>7</sup>.

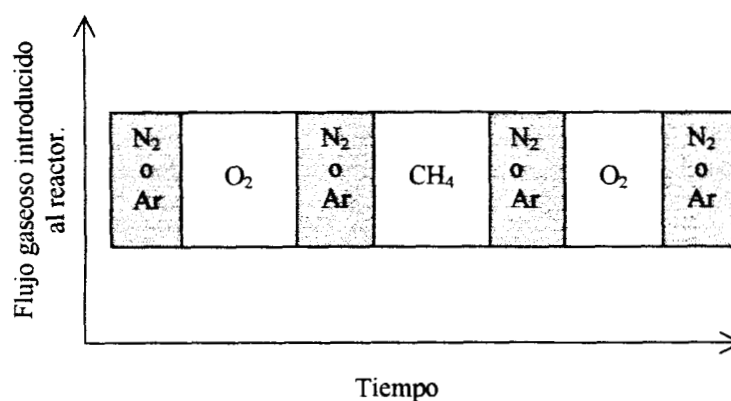


Figura 2.5. Secuencia de alimentación de reactivos al reactor en el método redox.

#### 2.4.2 Método de co-alimentación

En este método se alimentan simultáneamente metano y oxígeno, sobre el catalizador utilizado. Normalmente se emplean relaciones altas de metano y oxígeno para evitar el punto de explosión. Junto con los reactivos, se adiciona  $N_2$ , He o Ar como diluyentes. Para tener un mejor control del calor de reacción en el AOM, también se puede mezclar un sólido inerte con el catalizador<sup>7</sup>.

Los catalizadores utilizados en el AOM pueden dividirse en óxidos metálicos reducibles e irreducibles. Los catalizadores reducibles son más eficientes en el método redox, mientras que los óxidos metálicos irreducibles dan mejores resultados en el método de co-alimentación<sup>12</sup>.

## 2.5 Catalizadores evaluados por el método redox

Uno de los principales trabajos donde se estudió el AOM utilizando el método redox y catalizado por diversos metales soportados en SiO<sub>2</sub>, fueron publicados por Sofranko y col.<sup>10</sup>. La Tabla 2.1 muestra los resultados obtenidos a 1 minuto de reacción con un espacio velocidad (SV) de 860hr<sup>-1</sup> y 800°C. Se puede observar que la más alta conversión de metano se obtiene con el catalizador que contiene Mn. La conversión de metano en el tubo vacío se debe a una pirólisis del metano.

Tabla 2.1. Catalizadores evaluados en el AOM por el método redox a 1 min. de reacción, 800°C y SV de 860h<sup>-1</sup>.

Catalizador (5% peso)	% Conversión de CH <sub>4</sub>	% Selectividad								
		C <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	Benceno	Tolueno	CO	CO <sub>2</sub>
Bi/SiO <sub>2</sub>	5.1	23.1	30.7	1.9	1.2	0.2	0.8	0.3	24.5	17.3
Ge/SiO <sub>2</sub>	1.4	38.5	24.6	3.5	2.3	0.2	1.7	0.2	27.0	2.0
In/SiO <sub>2</sub>	7.3	26.7	19.8	2.9	1.1	0.1	1.4	0.2	17.3	30.5
Mn/SiO <sub>2</sub>	13.3	21.8	15.7	2.2	0.8	0.1	0.6	0.1	16.5	42.2
Pb/SiO <sub>2</sub>	2.5	32.6	5.4	3.5	2.0	0.2	1.9	0.2	26.9	27.3
Sb/SiO <sub>2</sub>	1.2	31.6	27.6	1.1	0.5	0.1	0.9	0.1	38.1	0.0
Sn/SiO <sub>2</sub>	3.2	26.8	21.3	1.7	1.2	0.1	0.4	0.1	18.2	30.3
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	50.7	42.2	4.7	1.7	0.1	1.0	0.1	0.0	0.0
Tubo vacío	0.05	50.7	46.1	1.8	0.5	0.1	0.7	0.1	0.0	0.0

## 2.6 Catalizadores evaluados por el método co-alimentación

La mayoría de los catalizadores evaluados en el AOM, se analizaron en el régimen de co-alimentación. La Tabla 2.2 presenta algunos materiales estudiados bajo este régimen<sup>7</sup>. Es importante notar que en varios catalizadores que presentan las conversiones más elevadas, presentan selectividades a hidrocarburos C<sub>2</sub> bajas, por lo tanto, la actividad de un catalizador afecta la selectividad de los productos de reacción.

Tabla 2.2 Catalizadores evaluados en el AOM por el método de co-alimentación<sup>7</sup>.

Catalizador	Temp. (°C)	P (CH <sub>4</sub> ) (kPa)	P (O <sub>2</sub> ) (kPa)	W/F (g·seg·ml <sup>-1</sup> )	Conversión de CH <sub>4</sub> (%)	Selectividad C <sub>2</sub> (%)
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750	87	14.5	0.0008	5.55	63
20%mol Ba/CeO <sub>2</sub>	750	73	28	.0022	--	-
3%mol Li/BeO	760	76	25	0.0120	24.24	63.1
1%peso Sr/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750	30	5	-	12.36	74.4
20%peso PbO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	58.3	9.1	0.0118	11.18	47.4
LaAlO <sub>3</sub>	710	71	7	0.0234	12.16	59.2
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	38	3	0.0060	4.48	62.5
9%peso K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /7%peso Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	640	50.7	5	0.0105	7.24	29
20%mol NaCl/Mn-óxido	750	67.5	34	0.1500	32.03	43.4
3.5%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CaO	750	70	7.5	0.1400	15	78
10%peso Mn/5%peso Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /SiO <sub>2</sub>	800	50	10	0.0740	10.42	48
20%peso BaO/CaO	800	40	8	0.2150	23.24	61.1
16%peso Li/TiO <sub>2</sub>	800	32.4	8.1	0.1500	15.07	75
36%peso PbO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	740	70	7	0.2200	8.89	56.2
3%peso Na/Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	900	50.7	10.1	0.9210	21.75	63.9
SrCe <sub>0.9</sub> Yb <sub>0.1</sub> O <sub>2.95</sub>	750	13.5	6.8	0.7200	52.58	60.1
20%peso PbO/MgO	750	14	1.6	0.1610	10.07	65.5
5%pesoMgCl <sub>2</sub> /CaO	750	13	1.4	0.1610	8.03	87.1
SrZrO <sub>3</sub>	750	16	8	0.4000	--	-
5%atm. K/Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	780	50.7	11.3	0.3330	4.81	52
20%mol LiCl/MnO <sub>2</sub>	750	5.1	2.6	0.6000	47.30	64.7
20%mol Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750	5	2	0.6000	41.22	54.1
7%peso Li/MgO	700	10	5	0.8700	22.57	56.7
12.5%mol Li/ZnO	740	10.9	5.7	2.4000	35.78	66.8
15%pesoNa/CaO	725	15.2	14.9	2.1700	38.64	38.3
3%peso Li/MgO	700	28.4	15.8	4.9200	39.36	37.6
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750	18.2	3.5	2.4000	15.18	60.6
0.18%peso Li/ZnO	750	10	5	4.8000	28.14	53.3
7%peso Li/MgO	720	7.7	4.8	4.8190	42.73	45.4
15%mol Na/MgO	800	2.8	1.4	2.1720	4.26	56.8
2%mol K/BaCO <sub>3</sub>	800	2.8	1.4	2.1720	48.09	42
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	725	7.6	2.3	2.3810	19.83	23.7

Todos estos catalizadores fueron evaluados bajo diferentes condiciones de operación. El coeficiente W/F corresponde a la relación del peso del catalizador analizado y el flujo de reactivos. En todas las pruebas catalíticas se empleó una relación CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> alta, provocando una conversión elevada de O<sub>2</sub>, algunas ocasiones mayor al 90%, lo que dificulta la comparación de actividad entre los catalizadores.

Los materiales que son evaluados en el régimen de co-alimentación, normalmente presentan conversión de metano y selectividad a etileno y etano más elevadas que los catalizadores que son evaluados en el método redox. Por lo tanto, no es válido comparar los resultados obtenidos por los dos diferentes métodos de evaluación.

## **2.7 Procesos de preparación de catalizadores**

El objetivo de preparar materiales catalíticos que puedan emplearse a escala industrial es obtener un catalizador que favorezca una alta conversión de metano, selectividad hacia hidrocarburos y estabilidad térmica. Con este propósito, la fase activa (normalmente un metal) debe estar lo suficientemente dispersa para conseguir la mayor actividad específica.

### **2.7.1 Proceso sol-gel**

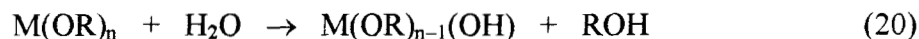
En años recientes, el proceso sol-gel se ha convertido en una herramienta muy útil en la síntesis de catalizadores, ya que presenta ventajas importantes sobre otros tipos de procesos, por ejemplo la precipitación. Los materiales sintetizados mediante el proceso sol-gel, ofrece las siguientes ventajas:

1. Mejora la homogeneidad de los materiales.
2. Alta pureza a partir de las materias primas.
3. Bajas temperatura de preparación, lo cual implica:
  - a) ahorro de energía
  - b) minimización de pérdidas por evaporación
  - c) disminución de la contaminación del aire
  - d) no hay reacción con los contenedores.
4. Formación de fases cristalinas a partir de sólidos amorfos.

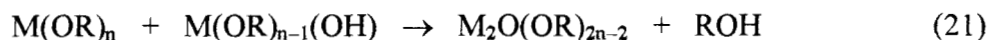
El método sol-gel consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, obtenidos mediante la reacción química de una solución homogénea compuesta por un precursor (alcóxido), solvente (alcohol), agua y un catalizador de hidrólisis (ácido o base). El proceso sol-gel ocurre en dos principales etapas, hidrólisis y condensación, las cuales permiten el crecimiento de conglomerados que se unen entre sí para dar lugar a un único conglomerado de gran tamaño al que se denomina gel.

La gelación es la transición de una solución a un sólido, involucrando la hidrólisis y condensación de los alcóxidos (ver reacciones 20, 21 y 22).

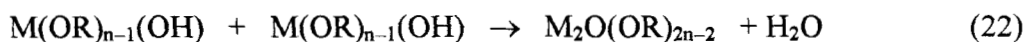
*Hidrólisis:*



*Condensación:*



*Condensación:*



En algunas ocasiones es posible controlar el grado de gelación usando la cantidad apropiada de agua. Empíricamente se ha encontrado que otros parámetros pueden afectar el proceso de gelación: tipo de solvente, temperatura, tipo de ligando, el valor de pH y la velocidad de adición del agua.

En la selección de un alcóxido y un solvente, usualmente un alcohol, se debe tomar en cuenta la reacción entre ellos. Los alcóxidos tienden a reaccionar con todos los hidróxidos, sustituyendo su grupo alcoxi. Los alcóxidos con diferente grupo alquil presentan reactividad distinta con agua. También es posible ajustar la velocidad de gelación usando diferentes solventes<sup>13</sup>.

López y col.<sup>14</sup> proponen un mecanismo para la deshidratación del gel formado por alcóxidos de Zr utilizando HCl como catalizador para la hidrólisis (Figura 2.6).

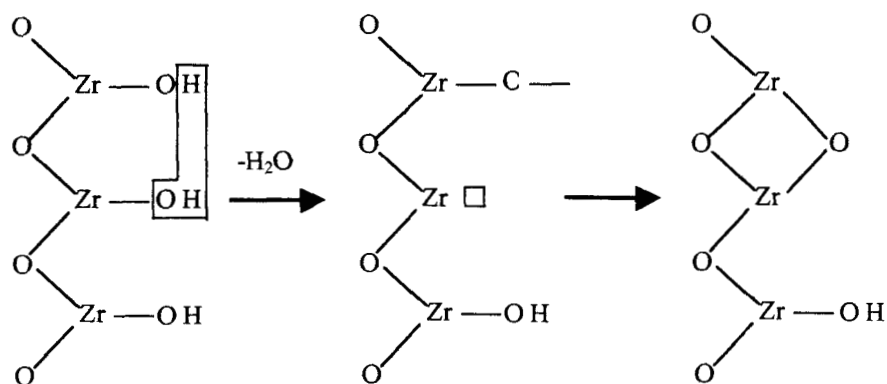


Figura 2.6. Formación del ZrO<sub>2</sub> mediante el proceso sol-gel.

Algunos estudios sobre la reacción de AOM catalizada por materiales sintetizados mediante el proceso sol-gel, reportan una selectividad hacia etileno cinco veces más alta que los catalizadores sintetizados por impregnación<sup>5</sup>.

### **2.7.2 Método de precipitación**

En el método de co-precipitación, las soluciones que contienen las sales metálicas de los compuestos que se convertirán en el soporte se mezclan por agitación, mientras que una base (hidróxido o carbonato) se adiciona lentamente a la solución salina. Después de lavarse, el precipitado se puede transformar en un óxido mediante calentamiento. La selección de la sal depende fundamentalmente de dos factores: (i) solubilidad en el solvente, generalmente agua; y (ii) evitar la introducción de compuestos que puedan causar efectos negativos en el catalizador final. Por ejemplo, el ion cloruro es conocido como un contaminante y se debe evitar su presencia. Los nitratos son baratos y particularmente solubles en agua, pero la calcinación debe ser controlada debido a la evolución exotérmica de los óxidos de nitrógeno. Los hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  o  $\text{NH}_4^+$ , son considerados buenos agentes precipitantes, sin embargo, el hidróxido de amonio se usa más ya que no contiene catión residual. Para obtener un material con la fase activa uniformemente distribuida es necesario controlar ciertas variables: la agitación, el orden y velocidad de adición de las soluciones, la temperatura de precipitación, el procedimiento de filtrado y lavado (durante el lavado el precipitado podría peptizar y formar un coloide difícil de filtrar). Cuando se sintetiza un sistema multicomponente, el pH debe ser controlado cuidadosamente para evitar la precipitación de los compuestos a diferentes tiempos, lo que afectaría la estructura final del sólido<sup>15</sup>.

### **2.7.3 Método de impregnación**

Esta técnica consiste en adicionar la fase activa al soporte previamente sintetizado por precipitación o sol-gel. El proceso requiere que el soporte esté en contacto con el

precursor metálico en solución que usualmente es una sal, después, el soporte impregnado permanece en añejamiento y finalmente es secado y calcinado.

Uno de los procesos de impregnación más usados es el método llamado “*humedad incipiente*”, el cual consiste en impregnar el soporte con un volumen de solución que no exceda el volumen de poro. El proceso de impregnación por humedad incipiente, es un método muy sencillo y capaz de reproducir la dispersión de la fase activa<sup>15</sup>.

#### **2.7.4 Secado y calcinación**

Después de la impregnación o precipitación, el material es secado, generalmente entre 80 y 200°C, con el propósito de eliminar los solventes utilizados. Variables como la velocidad de calentamiento, tipo de atmósfera, temperatura final y tiempo de tratamiento, pueden alterar el proceso de secado, provocando que el material adquiera diferentes características.

El tratamiento de calcinación consiste en calentar el catalizador en atmósfera oxidante a una temperatura usualmente tan alta o ligeramente mayor que la utilizada en la reacción. La calcinación tiene el propósito de descomponer al precursor del metal y formar uno o varios óxidos metálicos. También se eliminan productos gaseosos, (p. ej. agua y CO<sub>2</sub>) y los cationes o aniones introducidos previamente. Cuando se sintetizan catalizadores bimetalicos, se debe controlar la temperatura de calcinación para evitar la formación de óxidos segregados<sup>15</sup>.

### **2.8 Propiedades del ZrO<sub>2</sub>**

El ZrO<sub>2</sub>, comúnmente llamada circonia, es el óxido de circonio más estable, cuya estructura y propiedades electrónicas lo convierten en un material potencial a utilizar como soporte catalítico. Debido a su alta temperatura de fusión y a su baja conductividad térmica a temperaturas elevadas, el ZrO<sub>2</sub> ha sido utilizado como barrera térmica o material cerámico<sup>2</sup>.

La circonia puede tener un área superficial alta, aunque decae rápidamente con el incremento de la temperatura de calcinación. Si se calcina a 850°C, el área superficial se reduce aproximadamente al 97% del valor original. Se han identificado dos factores que provocan la disminución del área superficial: (i) crecimiento del tamaño de los cristales acompañado por una transformación de fase cristalina; y (ii) una sinterización cristalina, aunque ésta normalmente se presenta a temperaturas de calcinación mayores a 850°C. Si una muestra de circonia se calcina hasta 650°C es posible encontrar microporos, pero a 750°C o más los microporos desaparecen<sup>16</sup>.

### 2.8.1 Fases cristalinas

El  $\text{ZrO}_2$  existe en tres formas cristalinas: monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ), tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ) y cúbica ( $c\text{-ZrO}_2$ ). La fase cristalina monoclinica es la más estable termodinámicamente.

La formación del  $\text{ZrO}_2$  involucra que el precursor amorfo  $\text{Zr(OH)}_x\text{O}_y$ , se transforme en un material cristalino mediante tratamiento térmico (Fig. 8).

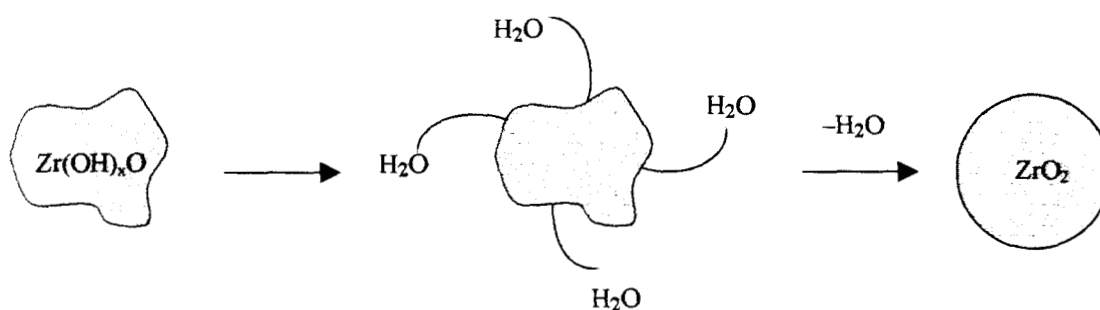


Figura 2.7. Formación de  $\text{ZrO}_2$  a partir de un precursor amorfo.

Las transiciones monoclinica ↔ tetragonal y tetragonal ↔ cúbica de la circonia han sido estudiadas ampliamente. La transición monoclinica ↔ tetragonal presenta una gran histéresis y básicamente atérmica, pero la transición tetragonal ↔ cúbica es un proceso reversible. Por otro lado, las dimensiones de celda en las fases monoclinica y tetragonal



decrecen con el incremento de deficiencias de oxígeno, pero las fases no presentan alteraciones significativas<sup>17</sup>.

Se ha observado que usando temperaturas altas de calcinación o tiempos prolongados de reacción, la circonia polimorfa favorece la transformación hacia la fase cristalina  $m\text{-ZrO}_2$ <sup>18</sup>.

El óxido de circonio presenta varias transformaciones con las siguientes características<sup>19</sup>:

- (1) El  $\text{ZrO}_2$  sufre una contracción sustancial al calentarse y una expansión al enfriarse debido a la transformación monoclinica  $\leftrightarrow$  tetragonal.
- (2) La transformación es atérmica, de manera que no tiene lugar a una temperatura fija sino en un intervalo.
- (3) La transformación de fase exhibe una gran histéresis térmica, provocada por las deformaciones asociadas al calentamiento.

La circonia presenta un especial interés como material de soporte, en una amplia variedad de sistemas catalíticos. En muchos casos, este interés puede atribuirse a por lo menos una de las siguientes propiedades del material<sup>18</sup>:

- (1) Como agente catalítico, incrementa la interacción única entre la fase activa y el soporte, lo cual se manifiesta tanto en la actividad como en la selectividad del sistema.
- (2) Es más inerte químicamente que los soportes clásicos.
- (3) Es el único óxido de metal sencillo que tiene la posibilidad de poseer cuatro propiedades químicas: acidez, o basicidad, así como capacidad reductora u oxidante.

### 2.8.2 Estabilización del $\text{ZrO}_2$ mediante $\text{Y}_2\text{O}_3$

Es posible inducir la formación de cierta fase cristalina del  $\text{ZrO}_2$  agregando cantidades adecuadas de algunos metales distintos al Zr como Mg, Ce, Ca, Y y La. No obstante, las propiedades fisicoquímicas del material difieren con respecto al óxido de circonio puro.

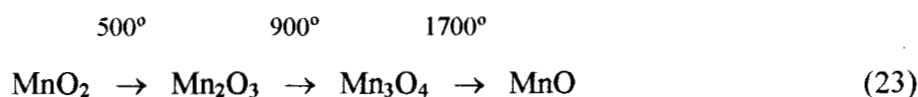
Cuando se agregan cationes divalentes o trivalentes (por ejemplo, Y) a la circonia su estructura es deficiente en oxígeno, lo cual favorece el transporte de oxígeno. La difusión

de oxígeno en  $m\text{-ZrO}_2$  dopado con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  es de tres a cuatro órdenes de magnitud mayor que el  $m\text{-ZrO}_2$  no dopado<sup>20</sup>.

Algunos óxidos mixtos, especialmente en la forma de solución sólida, como  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{CaO-ZrO}_2$ ,  $\text{CaO-CeO}_2$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$ , también poseen una concentración elevada de vacantes de oxígeno y, por lo tanto, una alta conducción de iones oxígeno, lo cual favorece la actividad y selectividad en la reacción de AOM.

## 2.9 Propiedades del $\text{MnO}_x$

Se han desarrollado un gran número de trabajos utilizando  $\text{MnO}_x$  como fase activa del catalizador para el AOM, obteniendo excelentes resultados<sup>3, 6, 10</sup>. Stobbe y col.<sup>21</sup> publicaron un estudio sobre la oxidación-reducción cíclica del Mn utilizado como catalizador en la oxidación de metano. Los óxidos de Mn son capaces de oxidar al metano en ausencia de oxígeno en fase gaseosa, ya que actúa como un compuesto que almacena oxígeno. La capacidad que tiene el Mn de ser oxidado y reducido cíclicamente representa una ventaja para el AOM, sobre todo en el método redox. Además los óxidos de Mn exhiben una volatilidad baja. Dependiendo de la temperatura, el Mn adquiere diferentes estados de oxidación (23).



El  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  corresponde al estado de oxidación más alto del Mn, ya que la oxidación hacia  $\text{MnO}_2$  sólo es posible con presiones de oxígeno extremadamente altas. A temperaturas elevadas ( $900^\circ\text{C}$ ), el Mn puede sufrir una reducción ocasionada por el aumento de cristalinidad y sinterizado. Posiblemente, los procesos de cristalización y sinterización pueden evitarse usando algún soporte térmicamente estable<sup>21</sup>.

## 2.10 Propiedades del MgO

El MgO<sub>2</sub> utilizado como catalizador en el AOM muestra una alta actividad y selectividad. Sin embargo, el MgO posee una temperatura de fusión bajo, lo que provoca su desactivación durante el proceso. Para evitar este problema, se utiliza el MgO junto con otros metales, que evitan su evaporación. Algunos estudios recientes muestran que el MgO promovido con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que tiene un punto de fusión elevado, presenta una alta actividad y selectividad hacia hidrocarburos ligeros. Este comportamiento ha sido adjudicado a la fuerza básica del catalizador. La adición de tierras raras al MgO incrementa la fuerza básica y disminuye la fuerza ácida. Una basicidad fuerte indica la presencia de O<sub>2</sub><sup>-</sup> que favorece al AOM. Los sitios ácidos y básicos fuertes provocan la ruptura heterolítica del enlace C-H. Sin embargo, si los sitios ácidos son más fuertes o la cantidad es mayor que la requerida, la interacción con el carboanión (CH<sup>3-</sup>) será mayor y se provocará una oxidación parcial o total del metano<sup>4</sup>.

Por naturaleza, el MgO es un óxido básico, por esta razón resulta interesante estudiar el comportamiento catalítico del sistema MgO-ZrO<sub>2</sub> en el AOM.

Debido a que el AOM necesita ser catalizado por materiales que presenten buena conducción de iones oxígeno, es importante que la estructura cristalina sea termodinámicamente estable, por esta razón, se propuso estudiar a los catalizadores MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, MgO/ZrO<sub>2</sub> y MnO<sub>x</sub>-MgO/ZrO<sub>2</sub>, ya que se ha comprobado, por investigaciones anteriores, que el MnO<sub>x</sub> y el MgO favorecen la selectividad hacia etileno y etano. Además, los óxidos mixtos como Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, presentan buena conductividad de iones oxígeno.

Con base en todo lo explicado anteriormente, a continuación se resumen las principales razones que motivaron la realización de este trabajo de investigación.

### 3 Justificación

En el capítulo anterior se presentaron las principales propiedades fisicoquímicas de los materiales estudiados en este trabajo de investigación, las cuales justificarían su aplicación como catalizadores en el AOM. Además, también se mencionaron algunos de las ventajas que presenta el AOM sobre otros procesos similares que han sido desarrollados para la producción de hidrocarburos. A continuación se mencionan las principales razones que motivaron la realización de este trabajo:

- La producción directa de etileno y etano a partir de la deshidrogenación de metano es un proceso altamente endotérmico. La ruta a través de AOM disminuye la barrera energética.
- El  $ZrO_2$  presenta buena conductividad de iones oxígeno. Esta característica favorece la actividad y selectividad en el AOM.
- El  $Y_2O_3-ZrO_2$  es un óxido mixto térmicamente estable a  $800^\circ C$ , con posibilidades de mejorar las propiedades catalíticas en el AOM del  $ZrO_2$ .
- El  $MnO_x$  tiene la capacidad de regenerar su estado de oxidación y así aumentar la selectividad hacia etileno y etano en el AOM.
- El  $MgO$  presenta propiedades básicas que también aumentan la selectividad en el AOM.

Más adelante se describe la síntesis y caracterización de los material  $MnO_x/ZrO_2$ ,  $Y_2O_3-MnO_x/ZrO_2$ ,  $MgO/ZrO_2$  y  $MnO_x-MgO/ZrO_2$ , así como la forma en que se realizó la evaluación catalítica de estos materiales en el AOM.

## 4 Objetivos

### Objetivo General

Sintetizar, caracterizar y evaluar catalíticamente en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano a los siguientes óxidos mixtos:  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{MnO}_x\text{-MgO}/\text{ZrO}_2$ .

### Objetivo particular

Comparar las propiedades estructurales, texturales, comportamiento térmico y actividad catalítica de los materiales  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ , utilizando diferentes mecanismos de síntesis: proceso sol-gel, co-precipitación e impregnación del precursor del  $\text{ZrO}_2$  con Mn.

Estudiar la estructura cristalina, el comportamiento térmico y las propiedades texturales de la circonia en presencia de óxidos metálicos de Y, Mn y Mg .

Evaluar el comportamiento catalítico en el AOM del  $\text{ZrO}_2$  en presencia de óxidos metálicos de Y, Mn y Mg.

Relacionar las propiedades fisicoquímicas con el comportamiento catalítico de los materiales sintetizados:  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MnO}_x\text{-Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{MnO}_x\text{-MgO}/\text{ZrO}_2$ .

## 5 Metodología experimental

La metodología experimental realizada en este trabajo de investigación consta de tres partes principales:

- (1) síntesis de catalizadores;
- (2) caracterización; y
- (3) evaluación catalítica.

El procedimiento seguido para la síntesis de catalizadores fue muy variado. La circonia se sintetizó mediante el proceso sol-gel. También, se agregaron compuestos de Mn, Y o Mg durante la síntesis del precursor de la circonia por co-precipitación. La caracterización de los catalizadores fue prácticamente la misma para todos los materiales. Se realizaron análisis texturales (adsorción de N<sub>2</sub>), cristalográficos (difracción de rayos-X) y térmicos (análisis termogravimétricos y termodiferencial). Todos los materiales fueron evaluados catalíticamente en el proceso de AOM aplicando el método redox (ver sección 2.4.1), es decir, con alimentación cíclica de los reactivos.

### 5.1 Preparación de catalizadores

Los catalizadores se sintetizaron por los métodos de sol-gel y precipitación, agregando compuestos de Y, Mn y Mg, con la finalidad de analizar las diferencias estructurales, texturales, térmicas así como el comportamiento catalítico que adquiere la circonia dependiendo del método de síntesis y de la composición química.

Para determinar la composición química de los catalizadores sintetizados se utilizará el concepto *% átomo metálico* (% at. met.), que indica el porcentaje de cada uno de los metales presentes en los catalizadores. Las formas de calcular estos porcentajes son:

$$\% \text{ at. met. Mn} = \frac{\text{átomos de Mn}}{\text{átomos de (Mn + Y + Mg + Zr)}}$$

$$\% \text{ at. met. Y} = \frac{\text{átomos de Y}}{\text{átomos de (Mn + Y + Mg + Zr)}}$$

$$\% \text{ at. met. Mg} = \frac{\text{átomos de Mg}}{\text{átomos de (Mn + Y + Mg + Zr)}}$$

$$\% \text{ at. met. Zr} = \frac{\text{átomos de Zr}}{\text{átomos de (Mn + Y + Mg + Zr)}}$$

### 5.1.1 Síntesis de catalizadores $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ por el proceso sol-gel

La síntesis de catalizadores mediante el proceso sol-gel se realizó adicionando el precursor de Mn de dos formas distintas, co-gelificación e impregnación de Mn sobre circonia, con el objetivo de estudiar cómo la dispersión del Mn en el catalizador afectaba la actividad catalítica en el AOM.

#### 5.1.1.1 Síntesis de catalizadores $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ por co-gelificación

ZrM-8 y ZrM-9

La Figura 5.1 muestra el diagrama de flujo correspondiente a la síntesis de los catalizadores por co-gelificación de Zr y Mn de forma general. Para el método sol-gel fue importante controlar las relaciones molares de los reactivos como alcohol, agua y catalizador ácido con respecto al alcóxido de circonio utilizado. Es importante recordar que para el proceso sol-gel es necesario utilizar un catalizador, en nuestro caso un ácido, para controlar la velocidad de hidrólisis del propóxido de circonio (ver sección 2.7.1). En todos los casos, el alcohol utilizado fue butanol, el alcóxido fue isopropóxido de circonio y el catalizador ácido fue  $\text{HNO}_3$  ó  $\text{HCl}$ . La temperatura de síntesis se controló a  $0^\circ\text{C}$ .

Se sintetizaron dos materiales mediante co-gelificación de isopropóxido de circonio ( $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) y nitrato de manganeso ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). En el primer caso, ZrM-8, se sintetizó un gel con la cantidad necesaria de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para obtener 19.94% at. met. de Mn que corresponde al 10% peso como se reporta en el trabajo de Jones A. y col.<sup>3</sup>. Las relaciones molares utilizadas fueron las siguientes: butanol/alcóxido=80,  $\text{H}_2\text{O}$ /alcóxido=20 y  $\text{HNO}_3$ /alcóxido=1. El segundo material, ZrM-9, se sintetizó de la misma forma con la diferencia de que el  $\text{HNO}_3$  se sustituyó por  $\text{HCl}$ , utilizando la misma relación molar de

HCl/alcóxido=1.0. Los geles obtenidos se añejaron durante 24 h a 0°C; posteriormente fueron secados a vacío y después en una estufa a 80°C durante 24 h; la calcinación se realizó con una velocidad de 3°/min hasta 800°C en atmósfera dinámica de aire con un flujo de 10 cm<sup>3</sup>/min, permaneciendo a esa temperatura durante 4 h.

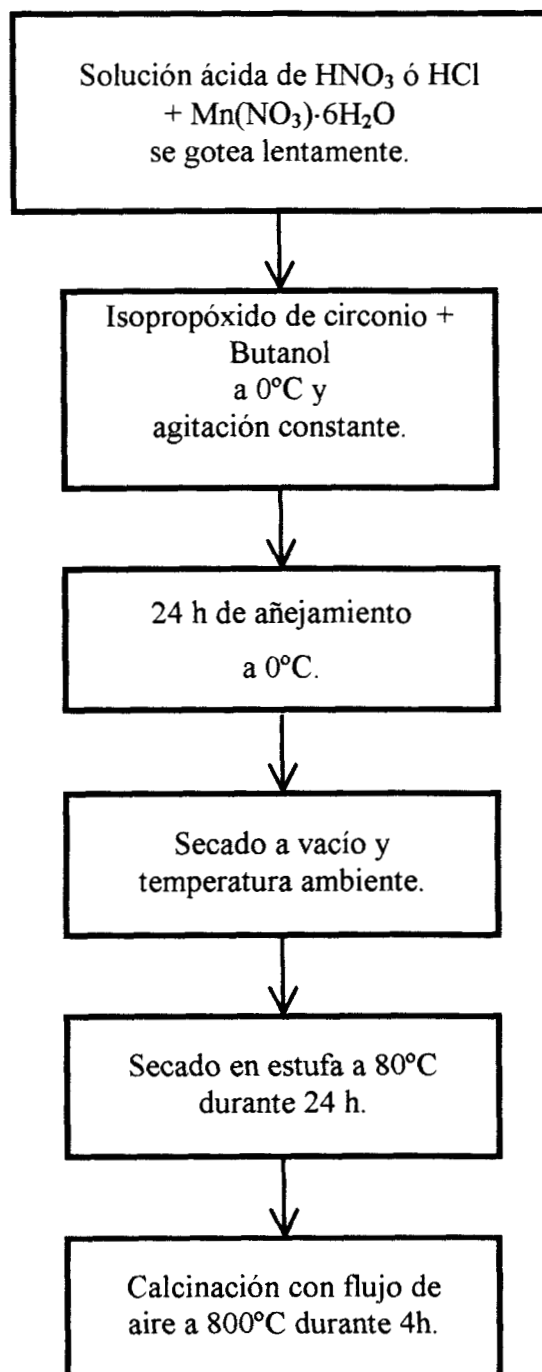


Figura 5.1. Procedimiento del método sol-gel, co-gelificación de Mn y Zr.



### 5.1.1.2 Síntesis de catalizador $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ por impregnación del Mn

Zr-4 y ZrM-3

Un precursor de óxido de circonio, Zr-4, sintetizado por el método sol-gel con relaciones molares de butanol/alcóxido=65.1,  $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxido}=20$  y  $\text{HNO}_3/\text{alcóxido}=0.2$ , sin calcinar, fue impregnado mediante humedad incipiente (ver sección 2.7.3), con la cantidad necesaria de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para obtener 19.94%at. met de Mn. El precursor impregnado con Mn permaneció 24 h en añejamiento antes de ser secado a  $80^\circ\text{C}$  durante 24 h y calcinado a  $800^\circ\text{C}$  por 4 h en atmósfera de aire con un flujo de  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$  y con una velocidad de calentamiento de  $3^\circ/\text{min}$ .

### 5.1.2 Síntesis de catalizadores por precipitación

La síntesis de catalizadores por el método de precipitación, se basó en el trabajo de Mercera P. y col.<sup>16</sup>, donde se describe la síntesis de la circonia por precipitación. Para sintetizar los catalizadores, simplemente se agregaron otros metales como Y, Mn y Mg y se siguió con el mismo procedimiento para preparar circonia pura. Estos metales fueron adicionados mediante dos mecanismos: (1) co-precipitación, e (2) impregnación. En los siguientes párrafos se describe la manera en que fueron sintetizados cuatro grupos principales de catalizadores:  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{MnO}_x\text{-MgO}/\text{ZrO}_2$ .

#### 5.1.2.1 Síntesis de catalizador $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ por co-precipitación

ZrPM-1

Este catalizador se preparó por co-precipitación de  $\text{ZrOCl}_2$  y  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La Figura 5.2 muestra el procedimiento seguido para su síntesis de manera general. Se preparó una solución 6.7 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y otra solución acuosa 0.4 M de  $\text{ZrOCl}_2$ ; a esta última solución se le agregó la cantidad correspondiente para obtener un material  $\text{ZrO}_2$  con 19.94%at. met. de Mn. Para llevar a cabo la co-precipitación, ambas soluciones se gotearon en un matraz conteniendo  $100 \text{ cm}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}$ . El pH se ajustó a 10 regulando la velocidad de goteo. La co-precipitación se realizó, a temperatura ambiente y con una agitación vigorosa.

El precipitado obtenido permaneció en añejamiento durante 24 h y se lavó repetidas veces con agua a 70°C hasta eliminar todo el cloro residual del  $ZrOCl_2$ ; posteriormente se secó a 80°C por 24 h y finalmente se calcinó con un flujo de aire de 10 cm<sup>3</sup>/min a 800°C y una velocidad de calentamiento de 3°/min. durante 4 h.

### 5.1.2.2 Síntesis de catalizadores $Y_2O_3$ - $MnO_x$ / $ZrO_2$ por co-precipitación

#### ZYPM-1 y 2

La preparación de los catalizadores tipo  $Y_2O_3$ - $MnO_x$ / $ZrO_2$  también se esquematiza en la Figura 5.2, donde la síntesis de estos materiales fue muy parecida a la descrita en la sección anterior. A la solución salina de  $ZrOCl_2$  y  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  se le agregó  $YCl_3$  en distintas cantidades, para analizar si la cantidad de Y modificaba las propiedades cristalinas de la circonia.

El primer catalizador se sintetizó agregando las cantidades necesarias de  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  y  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  para obtener un material con 3.94%at. met. de Y y 19.15%at. met. de Mn. Este catalizador tiene una cantidad total de átomos de Y y Mn que sustituirán a los átomos de Zr en la estructura cristalina, a los cuales se les denominará *átomos sustituyentes*.

En el segundo catalizador se co-precipitaron cantidades adecuadas de  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  y  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  para obtener un material con 9.97%at. met. de Y y 9.97%at. met. de Mn, ya que con esta composición metálica, el número total de átomos sustituyentes es igual que en el catalizador anteriormente descrito, con la diferencia de que el número total de átomos que sustituyen al Zr están reemplazados en partes iguales por átomos de Y y Mn.

Después de la co-precipitación ambos materiales permanecieron en añejamiento por 24 h, fueron lavados con agua a 70°C hasta eliminar cualquier cantidad de Cl, secados a 80°C en estufa y calcinados a 800°C durante 4 h en presencia de aire con un flujo de 10 cm<sup>3</sup>/min.

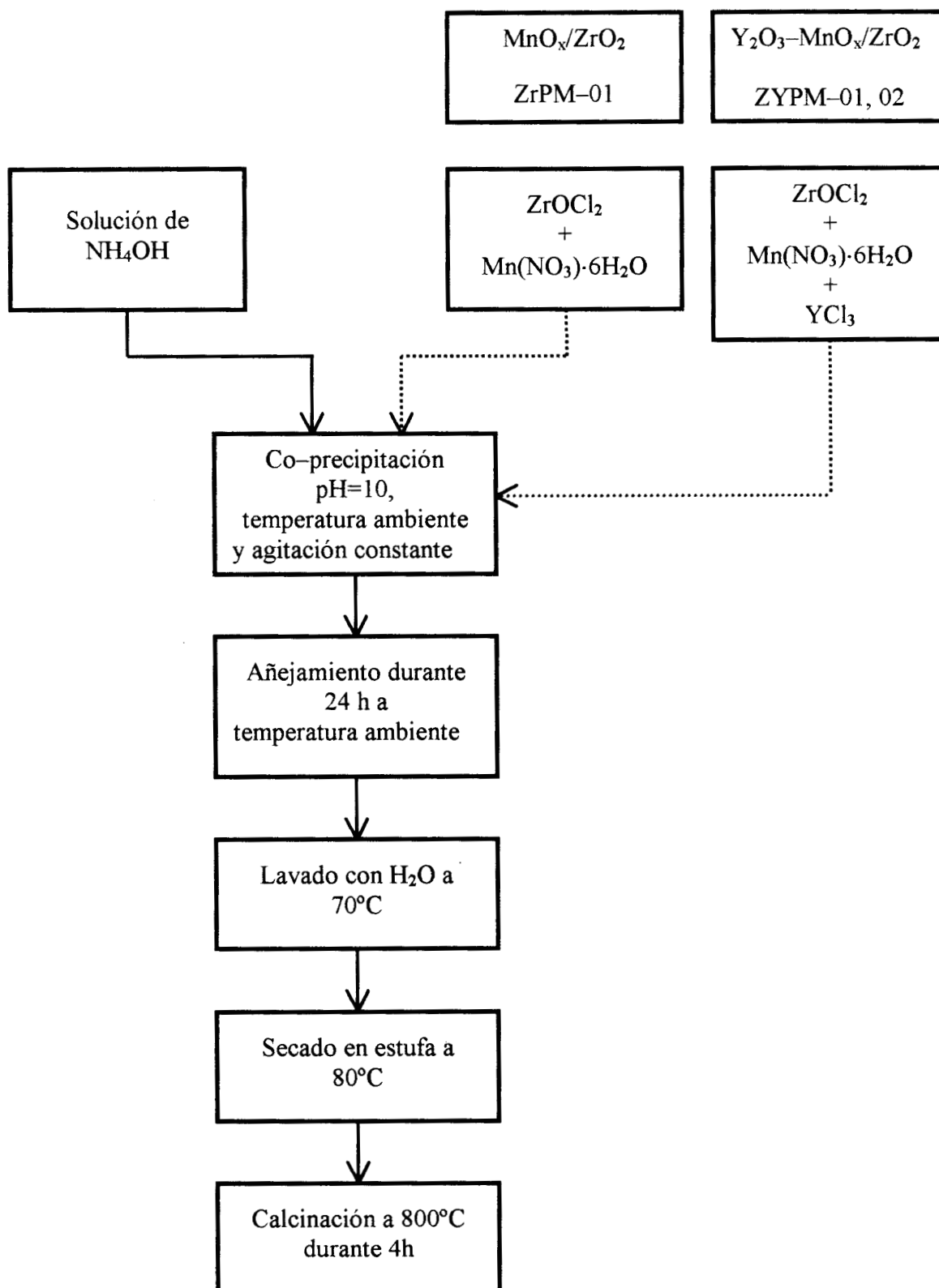


Figura 5.2. Síntesis de catalizadores tipo  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$  por co-precipitación.

### 5.1.2.3 Síntesis de catalizadores MgO/ZrO<sub>2</sub> por co-precipitación

ZMg-1, 2, 3, 4 y 5

Anteriormente se señaló que el MgO favorece la selectividad de etileno y etano en el AOM (ver sección 2.5). Por esta razón se decidió estudiar el comportamiento del MgO sobre ZrO<sub>2</sub> como soporte.

La Figura 5.3 esquematiza el procedimiento seguido para la preparación de catalizadores tipo MgO/ZrO<sub>2</sub>. La co-precipitación se llevó a cabo con ZrOCl<sub>2</sub> y cantidades adecuadas de MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O para obtener catalizadores con 5, 10, 15, 20 y 30 %at. met de Mg. Todas las co-precipitaciones se realizaron a pH constante de 10, temperatura ambiente y agitación vigorosa. Las pastas obtenidas fueron lavadas varias veces con H<sub>2</sub>O a 70°C hasta eliminar al ion Cl<sup>-</sup>, fueron añejadas durante 24 h, secadas a 80°C por 24 h y calcinadas a 800°C por 4 h en presencia de aire con un flujo de 10 cm<sup>3</sup>/min.

### 5.1.2.4 Síntesis de catalizadores MnO<sub>x</sub>-MgO/ZrO<sub>2</sub> por impregnación del Mn

ZMgMn-1, -2, -3, -4 y -5

Los precursores ZMg-1, -2, -3, -4 y -5 secados a 80°C fueron impregnados con cantidad muy similares de Mn(NO<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O para obtener 6.04, 5.83, 5.63, 5.20 y 6.24% at. met. de Mn, respectivamente. La impregnación se realizó mediante humedad incipiente permaneciendo 24 h en añejamiento; posteriormente los materiales fueron secados en estufa a 80°C y finalmente calcinados a 800°C en atmósfera dinámica de aire con un flujo de 10 cm<sup>3</sup>/min. El proceso de síntesis de catalizadores tipo MnO<sub>x</sub>-MgO/ZrO<sub>2</sub> se resume en la Figura 5.3.

### 5.1.2.5 Síntesis de materiales de referencia

Con la finalidad de conocer cómo la composición química influye en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, se sintetizaron dos óxidos de referencia, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> y MnO<sub>x</sub>.

### ZYP-2

El óxido  $Y_2O_3-ZrO_2$  se sintetizó mediante la precipitación de una solución salina de  $ZrOCl_2$  y  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  con las cantidades adecuadas para obtener un catalizador con 4.88% at. met de Y y 95.12% at met. de Zr. La co-precipitación se realizó con el goteo de la solución salina y una solución 6.7M de  $NH_4OH$ .

### $MnO_x$

Para la síntesis del óxido de Mn se preparó una solución 0.4M de  $Mn(NO_3) \cdot 6H_2O$  que se precipitó a temperatura ambiente con una solución 6.7M de  $NH_4OH$ .

Ambos materiales de referencia se precipitaron a un pH constante de 10, temperatura ambiente y agitación vigorosa. Después de concluir con la precipitación, los materiales permanecieron 24 h en añejamiento. Posteriormente, se lavaron repetidas veces hasta eliminar el contenido de Cl y se secaron en una estufa durante 24 h a 80°C.

En la síntesis de todos los catalizadores preparados por precipitación, el  $ZrOCl_2$  se disolvió en agua para formar una solución 0.4M. Los precipitados se lavaron con agua desionizada a 70°C varias veces hasta que no se detectara la presencia de Cl. Para determinar la presencia de iones  $Cl^-$  se agregaba una gota de solución 0.1M de  $AgNO_3$  al agua de lavado, si se formaba un precipitado blanco era indicación de presencia de  $Cl^-$ .

La Tabla 5.1 resume las principales características de síntesis y la composición química de todos los catalizadores y materiales de referencia descritos en este capítulo.

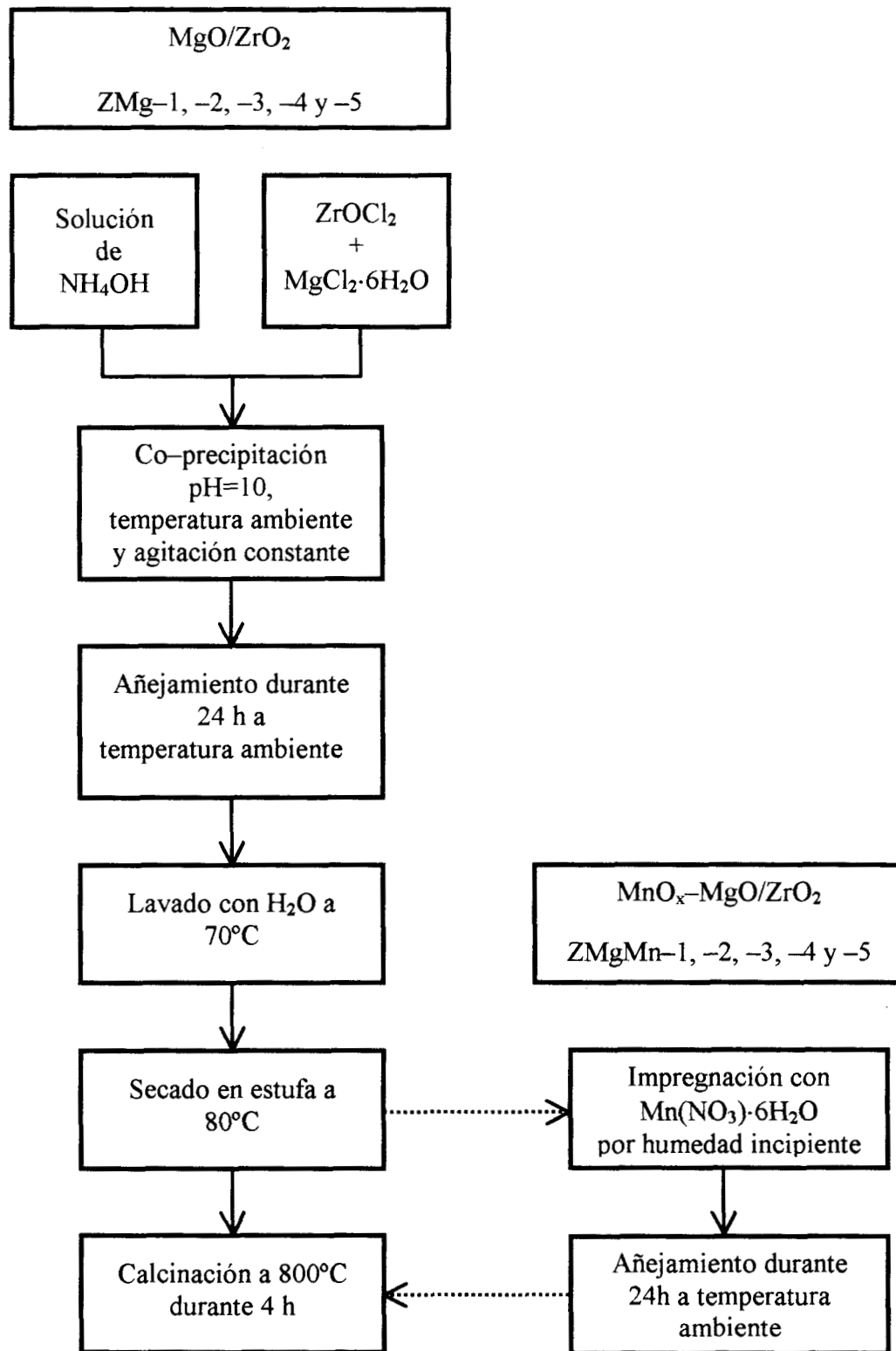


Figura 5.3. Síntesis de catalizadores tipo MgO/ZrO<sub>2</sub> por co-precipitación e impregnación.

Tabla 5.1. Principales características de síntesis y composición química de los catalizadores.

Tipo de Material	Material	Características de síntesis	% at. met.			
			Mn	Y	Mg	Zr
ZrO <sub>2</sub>	Zr-4	Sol-gel	-	-	-	100
MnO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	ZrM-8	Co-gelificación con HNO <sub>3</sub>	19.94	-	-	80.06
	ZrM-9	Co-gelificación con HCl	19.94	-	-	80.06
MnO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	ZrM-3	ZrO <sub>2</sub> por sol-gel e impregnación de Mn	19.94	-	-	80.06
MnO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	ZrPM-1	Co-precipitación	19.94	-	-	80.06
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	ZYMP-1	Co-precipitación	19.15	3.94	-	76.91
	ZYMP-2	Co-precipitación	9.97	9.97	-	80.06
MgO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	ZMg-1	Co-precipitación	-	-	10	90
	ZMg-2		-	-	15	85
	ZMg-3		-	-	20	80
	ZMg-4		-	-	30	70
	ZMg-5		-	-	5	95
MnO <sub>x</sub> -MgO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	ZMgMn-1	MgO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> por Co-precipitación e impregnación con Mn	6.04	-	9.36	84.60
	ZMgMn-2		5.83	-	14.12	80.05
	ZMgMn-3		5.63	-	18.88	75.49
	ZMgMn-4		5.20	-	28.39	66.41
	ZMgMn-5		6.24	-	4.69	89.07
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	ZYP-2	Co-precipitación	4.88	-	-	95.12
MnO <sub>x</sub>	MnO <sub>x</sub>	Precipitación	100	-	-	-

%at. met. de Mn, Y, Mg ó Zr = Mn, Y, Mg ó Zr / (Mn+Y+Mg+Zr).

## 5.2 Caracterización de catalizadores

Un aspecto importante en catálisis es la caracterización de los materiales sintetizados. Las técnicas de caracterización son herramientas útiles para conocer las características más importantes de los materiales. En este trabajo se utilizaron varias técnicas de caracterización con la finalidad de conocer la estructura cristalina, propiedades texturales y comportamiento térmico de los catalizadores.

Las propiedades texturales como área superficial e isoterma de adsorción, fueron analizadas mediante fisisorción de nitrógeno en un equipo Autosorb-1 QUANTA CHROME utilizando el método BET. Las muestras fueron degasificadas durante 24 h a 300°C previamente al análisis de fisisorción de N<sub>2</sub>.

Las propiedades cristalinas de la circonia y su combinación con óxidos de Y, Mg y Mn fueron analizadas por difracción de rayos-X en un equipo Siemens Kristalloflex D-500. Los difractogramas obtenidos fueron comparados con las tarjetas clasificadas por el “Joint Committee of Power Diffraction Standards” (JCPDS).

El estudio térmico de los catalizadores se realizó empleando el análisis termogravimético, para conocer las diversas etapas de pérdidas de peso; el análisis termodiferencial, para conocer los cambios energéticos sufridos por los catalizadores en función de la temperatura. Estos análisis se realizaron en un equipo Netzsh Simultan, Thermal Analyzt ETA 404 EP operando en atmósfera estática de aire y con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

## 5.3 Evaluación catalítica

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se evaluó con la reacción de acoplamiento oxidativo de metano mediante el procedimiento redox, (ver sección 2.4.1).

La Figura 5.4 muestra el diagrama de la microplanta utilizada en la reacción de AOM. Se utilizó un reactor de cuarzo de 5 mm de diámetro interno el cual fue cargado con 0.5g de catalizador. Para mantener la temperatura del reactor a 800°C se utilizó un horno de calcinación. Al reactor se suministraron gases de Ar, 10%O<sub>2</sub>/He y CH<sub>4</sub> controlando los flujos mediante un controlador de gases marca Omega con cuatro canales. Los flujos

---



utilizados fueron 14.2 ml/min de CH<sub>4</sub>, 95.8 ml/min de Ar y 12.9 ml/min de 10% O<sub>2</sub>/He (CNPT). Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases marca Gow-Mac serie 580, equipado con una columna empacada Carbosphere, detector tipo TCD y He como gas de arrastre. El cromatógrafo de gases se conectó a una computadora para procesar los datos.

La secuencia de la reacción por el método redox se mostró en la Figura 2.6. Sin embargo, la Figura 5.5 presenta de forma más detallada el procedimiento y el tiempo que requiere cada uno de los siguientes pasos:

- 1.- El catalizador previamente calcinado a 800°C es oxidado con un flujo de 10% O<sub>2</sub>/He durante 30 minutos.
- 2.- Después de la oxidación, el oxígeno no adsorbido por el catalizador es eliminado con un flujo de Ar durante 2 minutos con el propósito de evitar que el O<sub>2</sub> gaseoso residual y el CH<sub>4</sub> formaran una mezcla explosiva.
- 3.- La reacción del AOM se realiza introduciendo una corriente de CH<sub>4</sub> al reactor.
- 4.- Al minuto de reacción se toma una muestra de los productos a la salida del reactor. La muestra gaseosa se inyecta al cromatógrafo de gases para su análisis.
- 5.- Después de inyectar la muestra, el flujo de CH<sub>4</sub> se suspende.
- 6.- El reactor es purgado con Ar para eliminar residuos de CH<sub>4</sub> y productos de reacción.
- 7.- Una vez concluido este procedimiento, el catalizador es oxidado nuevamente durante 30 min. con una corriente de O<sub>2</sub>/He.
- 8.- Después de purgar el reactor con Ar, la reacción del AOM se realiza nuevamente, con un incremento de tiempo de 0.5min. o 1 min. si las selectividades de los productos no difiere notablemente.

Es importante aclarar que después de cada reacción de AOM el catalizador es oxidado durante 30min.

En los primeros minutos de reacción (1-5min aproximadamente) las reacciones a un mismo tiempo se repiten de 2 a 3 veces, ya que en un principio la actividad y selectividad tienen variaciones importantes.

De esta forma es posible estudiar la variación de la actividad y selectividad de los catalizadores con respecto al tiempo.

La conversión de  $\text{CH}_4$  expresa el porcentaje de metano que se consume para formar todos los productos de reacción; etano, etileno, monóxido y dióxido de carbono, principalmente. La forma de calcular el porcentaje de metano convertido es la siguiente:

$$\%C_{\text{CH}_4} = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

donde:  $N_0$  = número de moles de metano a la entrada del reactor

$N$  = número de moles de metano a la salida del reactor

La selectividad de los productos de reacción expresa la cantidad de moles convertidos a un cierto producto a partir de los moles convertidos en la reacción. Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de las selectividades son:

$$\%S_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{2N_{\text{C}_2\text{H}_4}}{N_0 - N}$$

$$\%S_{\text{CO}_2} = \frac{N_{\text{CO}_2}}{N_0 - N}$$

$$\%S_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{2N_{\text{C}_2\text{H}_6}}{N_0 - N}$$

$$\%S_{\text{CO}} = \frac{N_{\text{CO}}}{N_0 - N}$$

donde :

$N_{\text{C}_2\text{H}_4}$  = Número de moles de  $\text{C}_2\text{H}_4$

$N_{\text{C}_2\text{H}_6}$  = Número de moles de  $\text{C}_2\text{H}_6$

$N_{\text{CO}_2}$  = Número de moles de  $\text{CO}_2$

$N_{\text{CO}}$  = Número de moles de  $\text{CO}$

Como veremos más adelante, todos los materiales evaluados catalíticamente tienen áreas superficiales muy bajas y similares entre si. Por lo tanto, podemos considerar que los 0.5g de cada catalizador que son cargados al reactor ocupan aproximadamente el mismo volumen. Considerando el volumen del catalizador y el flujo de  $\text{CH}_4$  introducidos al reactor, tenemos un espacio velocidad (SV) de  $3392 \text{ h}^{-1}$ .

Todos los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización así como las evaluaciones catalíticas de todos los materiales se describen en el siguiente capítulo.

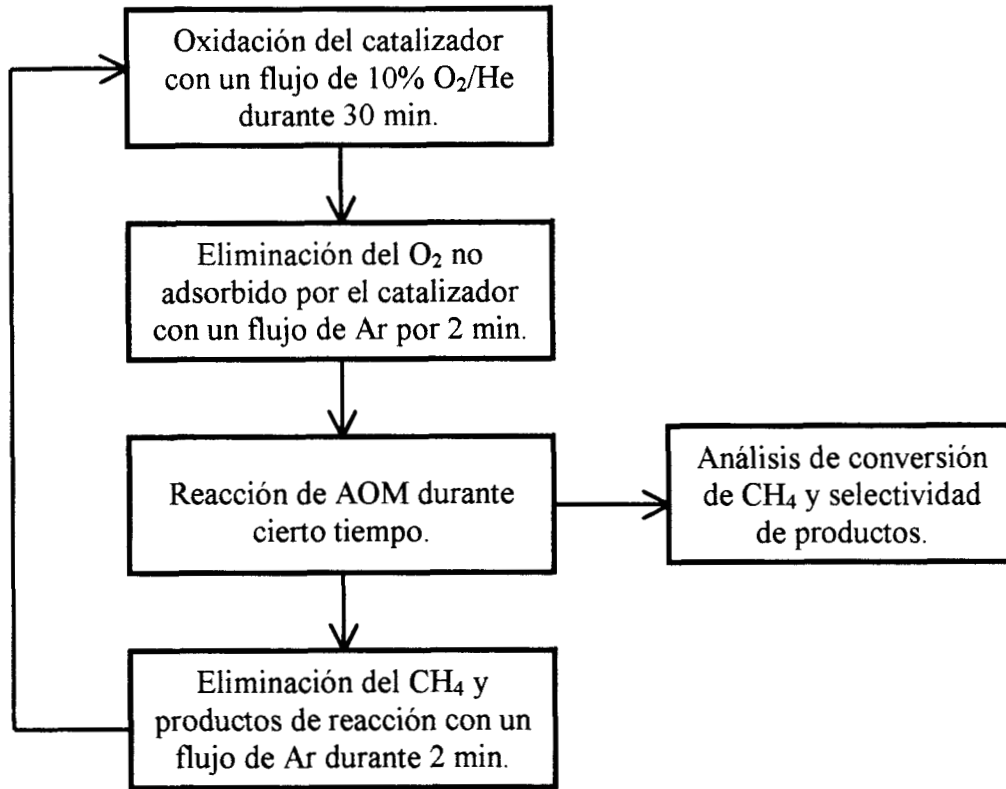


Figura 5.5. Secuencia seguida en la reacción del AOM aplicando el método redox.

---

## 6 Resultados

En este capítulo se describen los resultados de las diferentes técnicas de caracterización de los materiales sintetizados. Las técnicas utilizadas fueron difracción de rayos-X, fisisorción de  $N_2$ , análisis termogravimétrico y termodiferencial. También se describe la actividad catalítica que presentan estos materiales en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano.

### 6.1 Análisis Térmico

Primero se estudiará el comportamiento de los catalizadores desde temperatura ambiente hasta los  $1000^\circ\text{C}$ . El estudio del comportamiento térmico de los materiales se realizó mediante las técnicas de Análisis termogravimétrico (ATG) y termodiferencial (ATD). Estas dos técnicas de caracterización ayudan a determinar las etapas de pérdida de peso y señalan los procesos exotérmicos y endotérmicos que sufren los catalizadores al incrementar su temperatura.

El porcentaje total de pérdida de peso y los cambios energéticos que sufren todos los materiales sintetizados se presentan en la tabla 6.1 al final de la sección.

#### 6.1.1 Catalizadores $MnO_x/ZrO_2$ sintetizados por el proceso sol-gel

La Figura 6.1 presenta los termogramas de ATG y su primera derivada de los materiales, Zr-4, ZrM-3, ZrM-8 y ZrM-9, sintetizados por el proceso sol-gel. El termograma (a) corresponde al precursor de  $ZrO_2$ , y el termograma (b) al mismo precursor después de haber sido impregnado con Mn para obtener un material con 19.94%at. met. de Mn. Los termogramas (c) y (d) se refieren a materiales  $MnO_x/ZrO_2$  con la misma composición química, 19.94%at. met. de Mn, y el mismo procedimiento de síntesis con la diferencia de que el material del termograma (c) fue sintetizado con  $HNO_3$  como catalizador de hidrólisis, mientras que el material del termograma (d) fue sintetizado con HCl. Los cuatro materiales sintetizados por el proceso sol-gel presentan una pérdida de peso rápida hasta aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ .

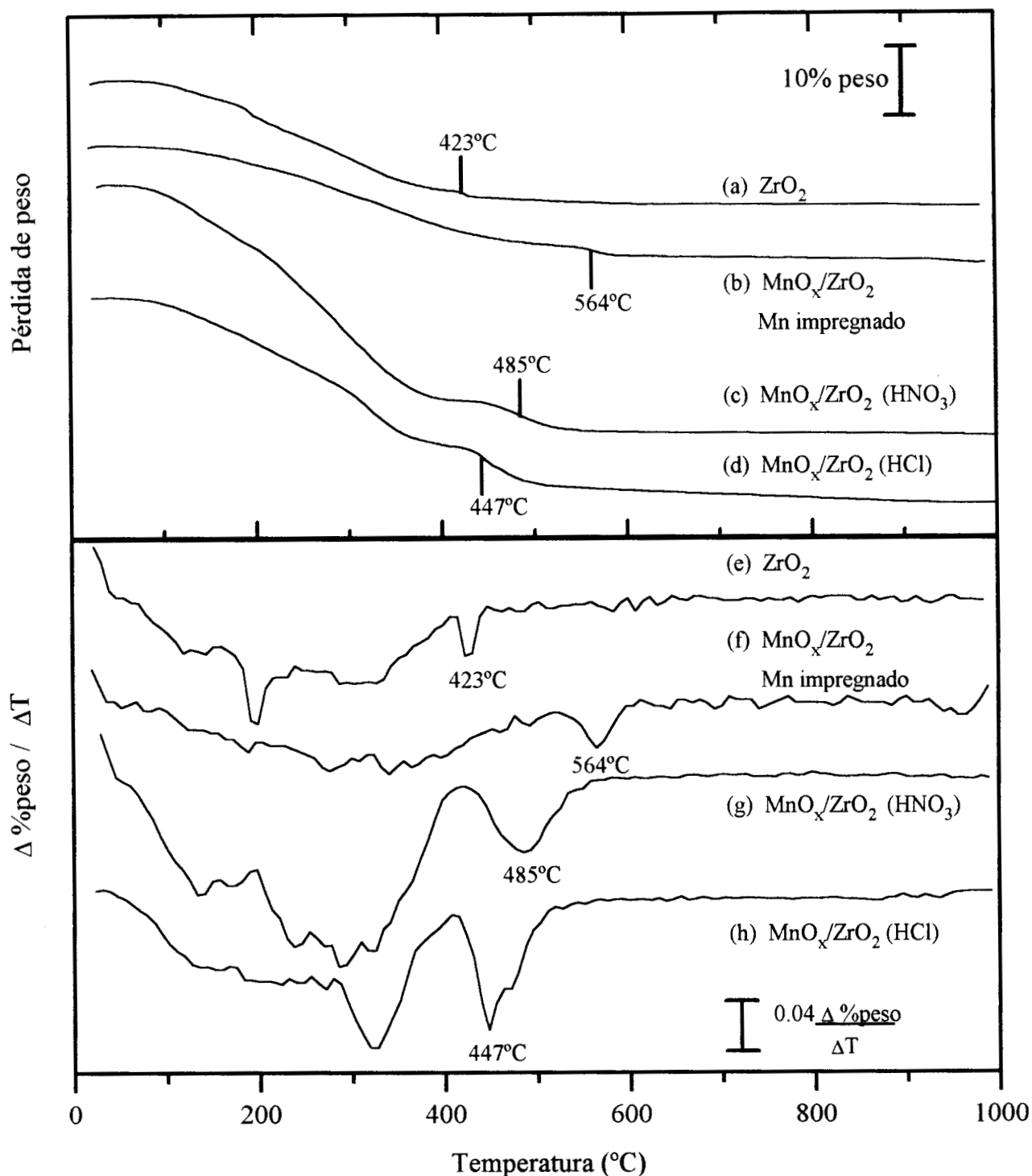


Figura 6.1 Análisis termogravimético de materiales sintetizados por sol-gel:  
 (a) Zr-4, (b) ZrM-3, (c) ZrM-8 sintetizado con  $HNO_3$  y (d) ZrM-9 sintetizado con  $HCl$ .  
 Primera derivada de los termogramas de ATG; (e) Zr-4, (f) ZrM-3, (g) ZrM-8 y (h) ZrM-9.

Al analizar la primera derivada de cada termograma, es fácil detectar los cambios de pendiente que provocan las diferentes etapas de pérdida de peso. En las figuras 6.1e a la f, se observan varios procesos pero poco definidos desde temperatura ambiente hasta 400°C. En el rango de 423°C a 564°C se aprecia en todos los materiales un cambio de pendiente bien señalado por la primera derivada. Es importante señalar que este último proceso se presenta solamente en los materiales sintetizados por el proceso sol-gel.

La Figura 6.2 muestra los termogramas de ATD para los mismos materiales anteriormente descritos. En esta figura se pueden identificar tres procesos principales que provocan cambios energéticos, el primer proceso es endotérmico y ocurre entre los 135 y 175°C, el segundo ocurre entre los 200 y 292°C y el último proceso se lleva a cabo entre los 431 y 540°C, los dos últimos procesos son exotérmicos. El tercer proceso que muestran los termogramas como un cambio energético exotérmico se presenta en todos los catalizadores sintetizados, cuando se analiza  $ZrO_2$  puro este proceso es considerablemente más exotérmico en comparación con todos los demás materiales sintetizados por sol-gel, presentando un pico bien definido a los 431°C y un cambio de energía de  $-11.90$  J/g (Figura 6.2a). Al impregnar el precursor de circonia con Mn (Figura 6.2b), el mismo proceso exotérmico se realiza a temperaturas mayores, presentando dos picos muy cercanos entre sí a 516 y 540°C los cuales provocan un cambio energético de  $-20.53$  J/g. En los termogramas (c) y (d) este proceso no provoca un cambio energético tan pronunciado como en los termogramas anteriores, incluso, en el termograma (c) el proceso es poco apreciable a 501°C. Es importante mencionar que los cambios energéticos exotérmicos en el ATD pueden ser provocados por procesos de combustión o cristalización.

### 6.1.2 Catalizadores sintetizados por co-precipitación

Los termogramas de ATG y sus derivadas de los catalizadores sintetizados por co-precipitación, ZrPM-1, ZYPM-1 y ZYPM-2, se muestran en la Figura 6.3. Al analizar los termogramas, estos materiales presentan una pérdida de peso pronunciada hasta aproximadamente 300°C. El termograma (a) corresponde al material  $MnO_x/ZrO_2$ , mientras que los termogramas (b) y (c) corresponden a los materiales de tipo  $Y_2O_3-MnO_x/ZrO_2$  con un contenido de 3.94 y 9.97% at. met de Y respectivamente. La pérdida de peso de estos tres materiales hasta los 1000°C es muy similar y varía de 18 a 23 % del peso inicial.

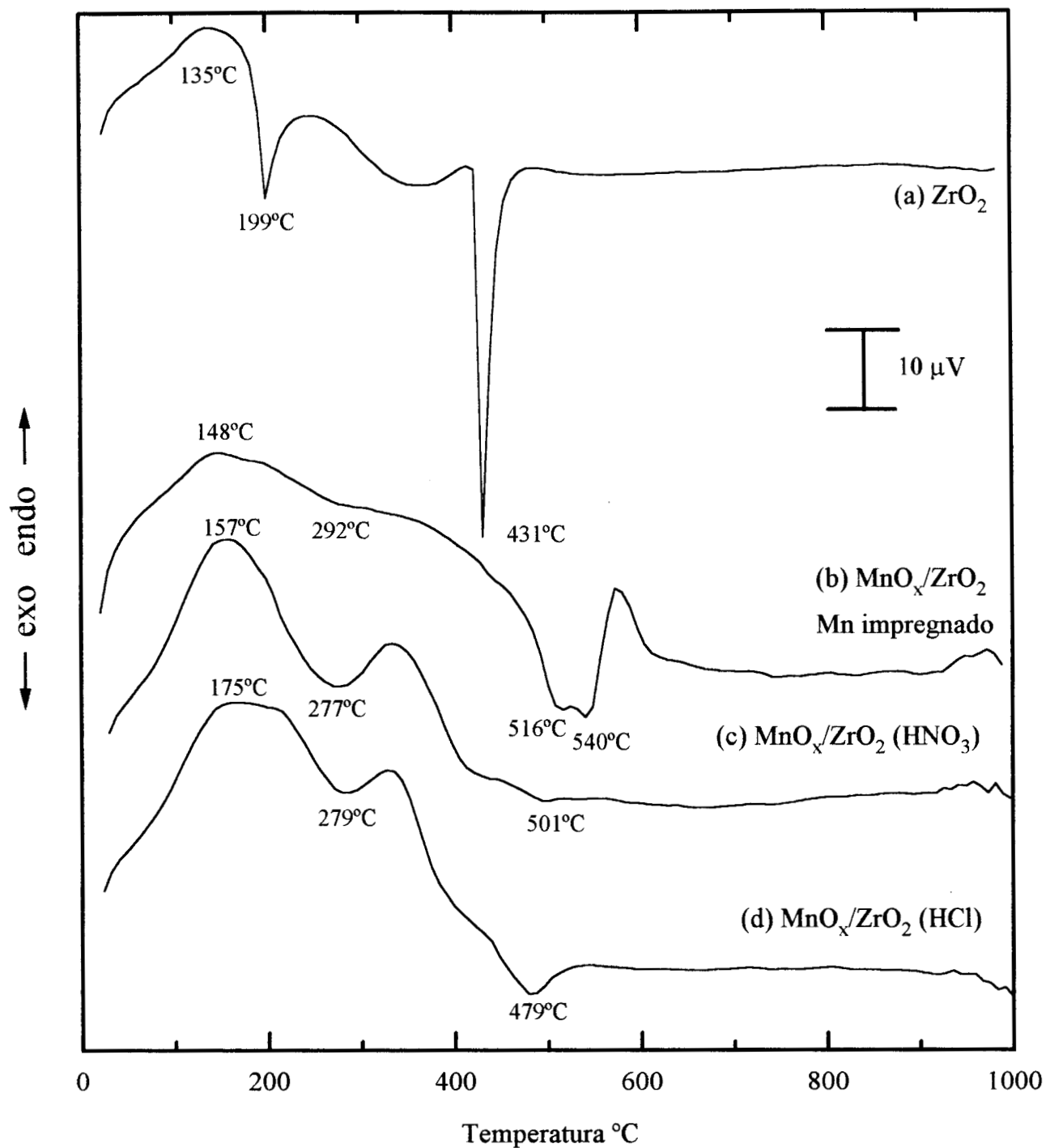


Figura 6.2. Análisis Termodiferencial de materiales sintetizados por sol-gel: (a) Zr-4, (b) ZrM-3, (c) ZrM-8 sintetizado con HNO<sub>3</sub> y (d) ZrM-9 sintetizado con HCl.

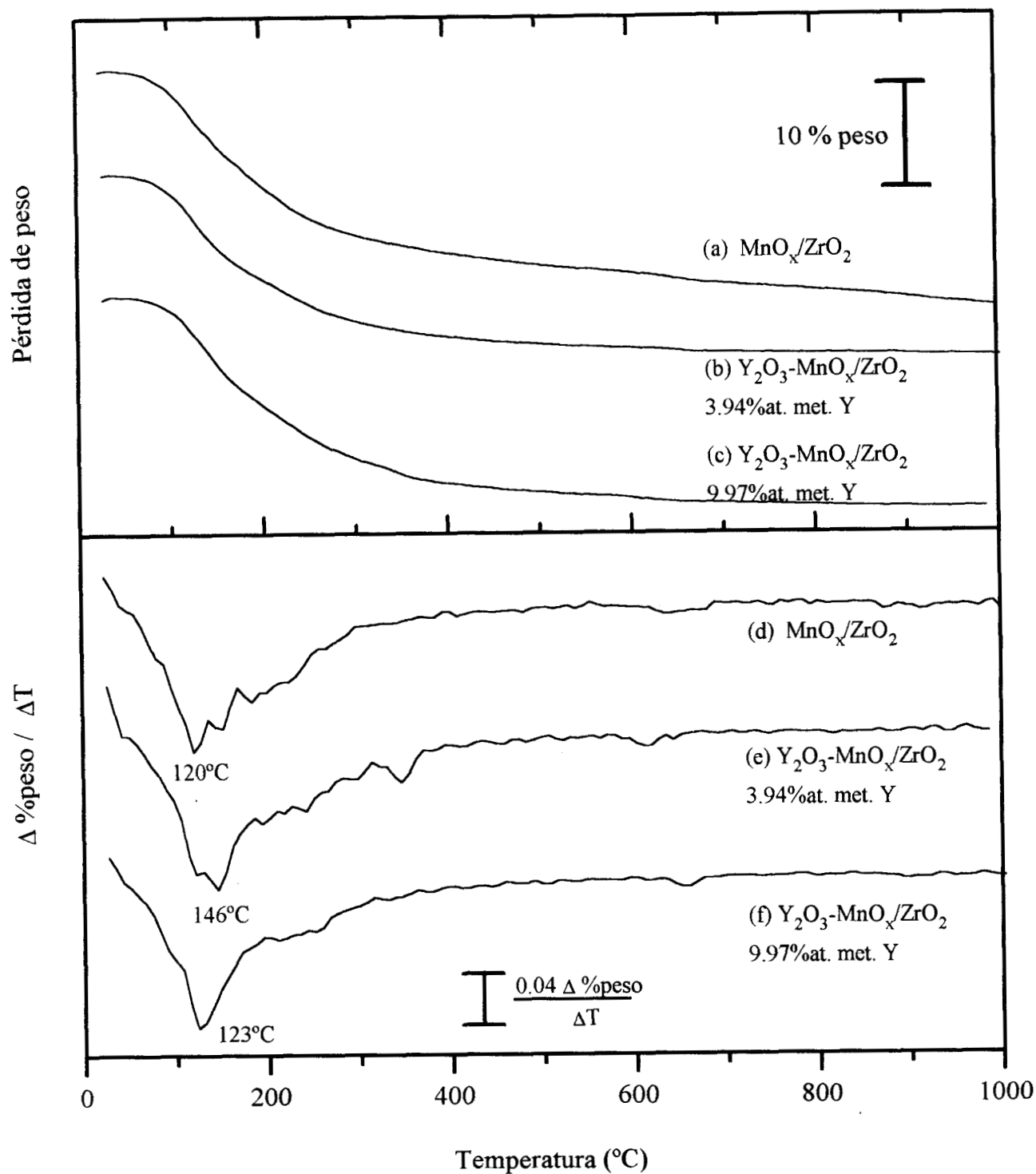


Figura 6.3. Análisis termogravimétrico de materiales sintetizados por co-precipitación: (a) ZrPM-1, (b) ZYPM-1 y (c) ZYPM-2. Primera derivada de los termogramas de ATG; (d) ZrPM-1, (e) ZYPM-1 y (f) ZYPM-2.



Al observar la primera derivada de los termogramas (figuras 6.3d-f) solamente se observa un cambio de pendiente importante entre 120 y 146°C

Las variaciones energéticas de los compuestos sintetizados por co-precipitación se aprecian en los termogramas del ATD de la Figura 6.4. Estos materiales al igual que los sintetizados por sol-gel presentan tres cambios energéticos principales. El primer proceso que es endotérmico se realiza entre 139 y 150°C, el segundo entre 344 y 354°C, y el tercer proceso 622 y 659°C, estos dos últimos procesos son exotérmicos. El material  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$  (Figura 6.4a) presenta un pico a los 656°C exotérmicamente menor en comparación con los materiales que contiene Y (figuras 6.4b y c). Incluso, al aumentar el contenido de Y, la exotermicidad del proceso también aumenta. Es importante mencionar que el material con 9.9%at. met de Y (figura 6.4c) sufre su primer proceso exotérmico a 354°C bastante más prominente que ningún otro material, incluso, los dos procesos exotérmicos provocan un cambio de energía muy similar entre si, -19.28 J/g para el primer pico exotérmico y -18.77 J/g para el segundo.

Otro tipo de materiales sintetizados por precipitación son los materiales  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$ , los cuales fueron sintetizados con diferentes cantidades de Mg que varían desde 5 hasta 30 %at. met de Mg. En estos materiales no se observa una tendencia clara de pérdida de peso total hasta los 1000°C con respecto al contenido de Mg, sin embargo, la pérdida de peso oscila entre 16 y 27% aproximadamente (Figura 6.5). La primera derivada de los termogramas de ATG es muy similar a los materiales que contienen Y, por esta razón no se muestran en la Figura 6.5.

Los cambios energéticos que sufren los materiales  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$ , se pueden observar en la Figura 6.6. Nuevamente, esos materiales sufren tres principales cambios energéticos. Lo que resulta interesante observar en esta figura es que el segundo proceso exotérmico se realiza a temperaturas cada vez mayores conforme se incrementa el contenido de Mg, mientras que el cambio energético asociado a este mismo proceso disminuye. Por ejemplo, si analizamos los materiales con el menor y mayor contenido de Mg, observamos que el catalizador con 5%at. met. sufre un cambio energético de -35.21 J/g a los 462°C, mientras que el material con 30%at. met. presenta un cambio de -27.63 J/g a los 561°C.

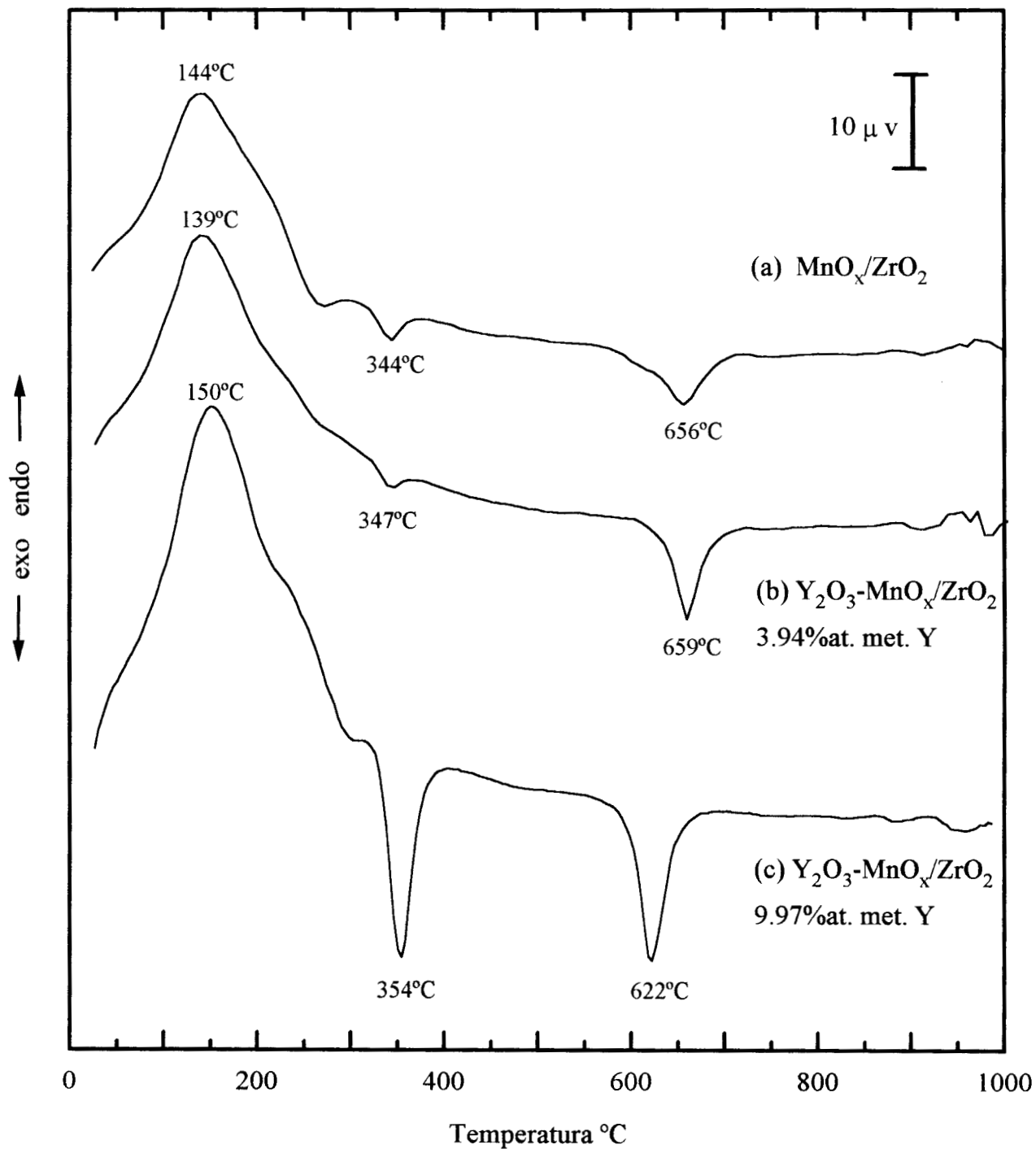


Figura 6.4. Análisis termodiferencial de materiales sintetizados por co-precipitación: (a) ZrPM-1, (b) ZYPM-1 y (c) ZYPM-2.

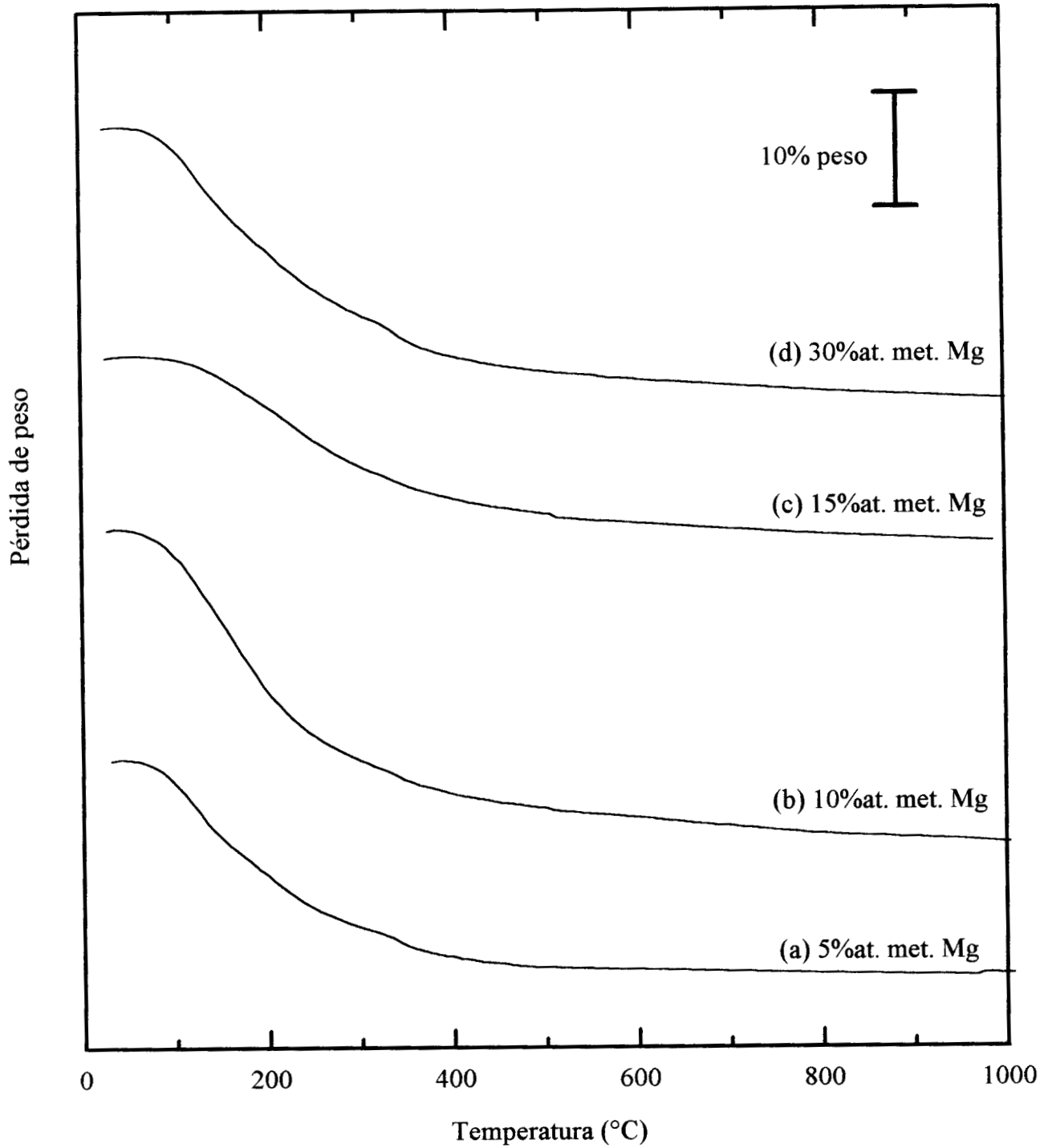


Figura 6.5. Análisis Termogravimétrico de materiales MgO/ZrO<sub>2</sub> sintetizados por co-precipitación:(a) ZMg-5, (b) ZMg-1, (c) ZMg-2 y (d) ZMg-4.

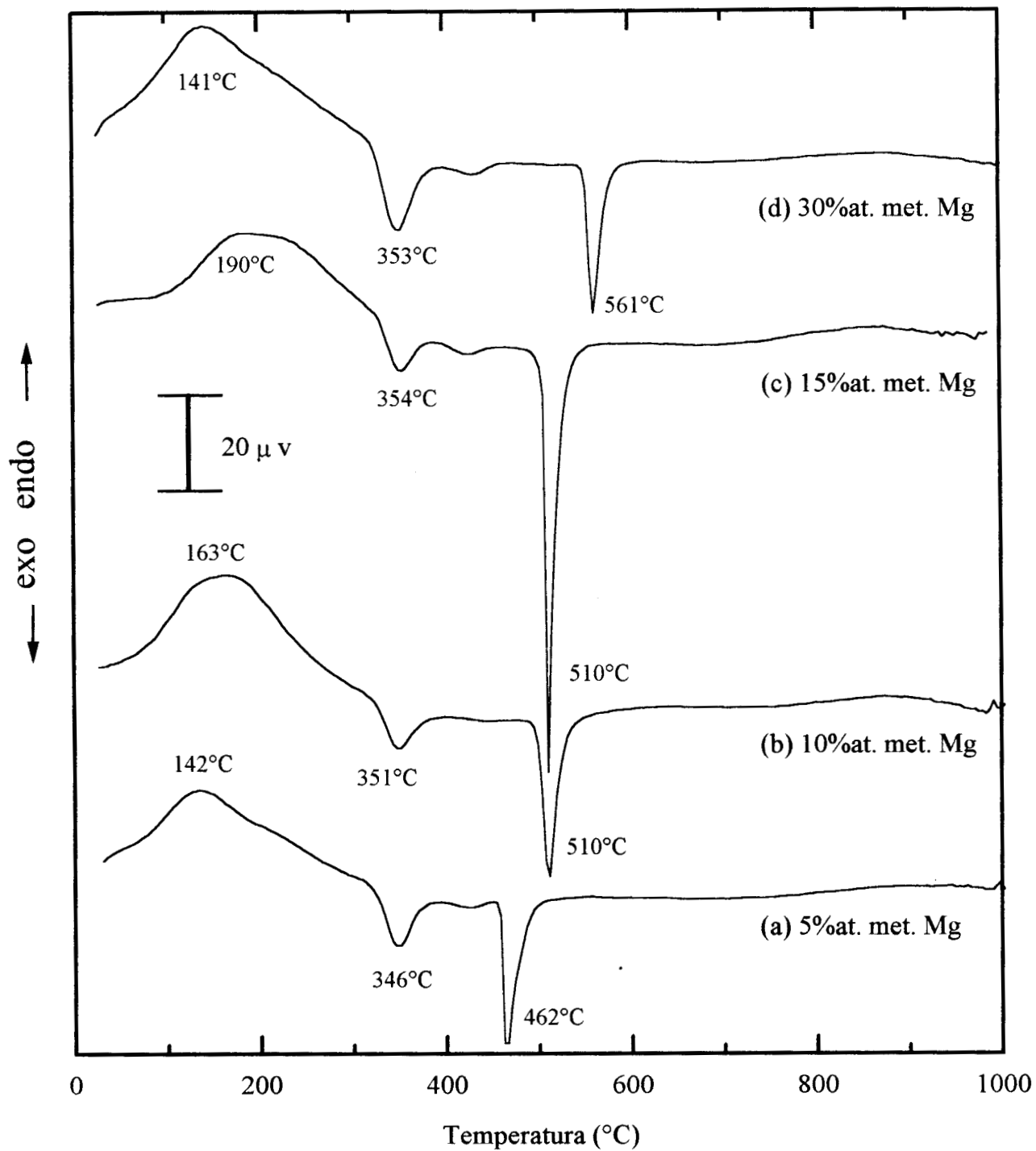


Figura 6.6. Análisis termodiferencial de materiales MgO/ZrO<sub>2</sub> sintetizados por co-precipitación: (a) ZMg-5, (b) ZMg-1, (c) ZMg-2 y (d) ZMg-4.

Con la finalidad de asociar el primer proceso exotérmico, presente en todos los materiales sintetizados, con algún cambio estructural se analizó también el comportamiento térmico de los materiales  $Y_2O_3/ZrO_2$  y  $MnO_x$ . En la Figura 6.7a se muestra el termograma de ATD para el material  $Y_2O_3/ZrO_2$ , el cual presenta un pico exotérmicamente mayor si se compara con todos los materiales sintetizados, provocando un cambio energético de  $-39.12$  J/g a  $428^\circ C$ . El  $MnO_x$  presenta dos procesos exotérmicos (Figura 6.7b); el primer proceso ocurre a  $431^\circ C$  con un cambio de energía muy pequeño, y el segundo proceso ocurre a  $599^\circ C$  con un cambio energético de  $-10.12$  J/g. A diferencia de todos los materiales sintetizados el  $MnO_x$  sufre un proceso endotérmico de  $24.01$  J/g a  $967^\circ C$ . Este proceso está acompañado por una pérdida notable de peso como se aprecia en la Figura 6.6c. En este mismo termograma se observa que el  $MnO_x$  presenta dos ganancias de peso antes de los  $620^\circ C$  y una pérdida de peso total de 5% de su peso inicial a los  $1000^\circ C$ . Por otro lado, el material  $Y_2O_3/ZrO_2$  pierde 18.91% de su peso inicial y presenta un cambio de pendiente a  $424^\circ C$  (Figura 6.1d).

Existen claras diferencias en el comportamiento térmico de los materiales sintetizados por sol-gel y co-precipitación. Los termogramas del ATG muestran que los catalizadores sintetizados mediante el proceso sol-gel, sufren un cambio de pendiente entre los  $423$  y  $564^\circ C$ , mientras que los catalizadores sintetizados por co-precipitación no presentan esta variación de pérdida de peso tan evidente. Otra diferencia provocada por el procedimiento de síntesis es que los materiales sintetizados por co-precipitación presentan cambios energéticos más definidos que los materiales sintetizados por sol-gel.

En la Tabla 6.1 se resumen los resultados obtenidos por los métodos de ATG y ATD. En las dos primeras columnas se especifica el tipo y nombre de los catalizadores. En la tercera y cuarta columna se muestran los resultados obtenidos por el ATG. Primeramente se reportan los porcentajes de pérdida de peso total hasta  $1000^\circ C$  con respecto al peso inicial de cada material, posteriormente, se indica la temperatura a la cual aparece un cambio de pendiente en la pérdida de peso para los materiales sintetizados por el proceso sol-gel. A partir de la quinta columna se resumen los resultados obtenidos por ATD. Primeramente, se indica la temperatura a la que se realiza un cambio energético endotérmico y finalmente, en las últimas cuatro columnas se muestran la temperatura y el cambio de energía de los dos procesos exotérmicos que sufren todos los materiales.

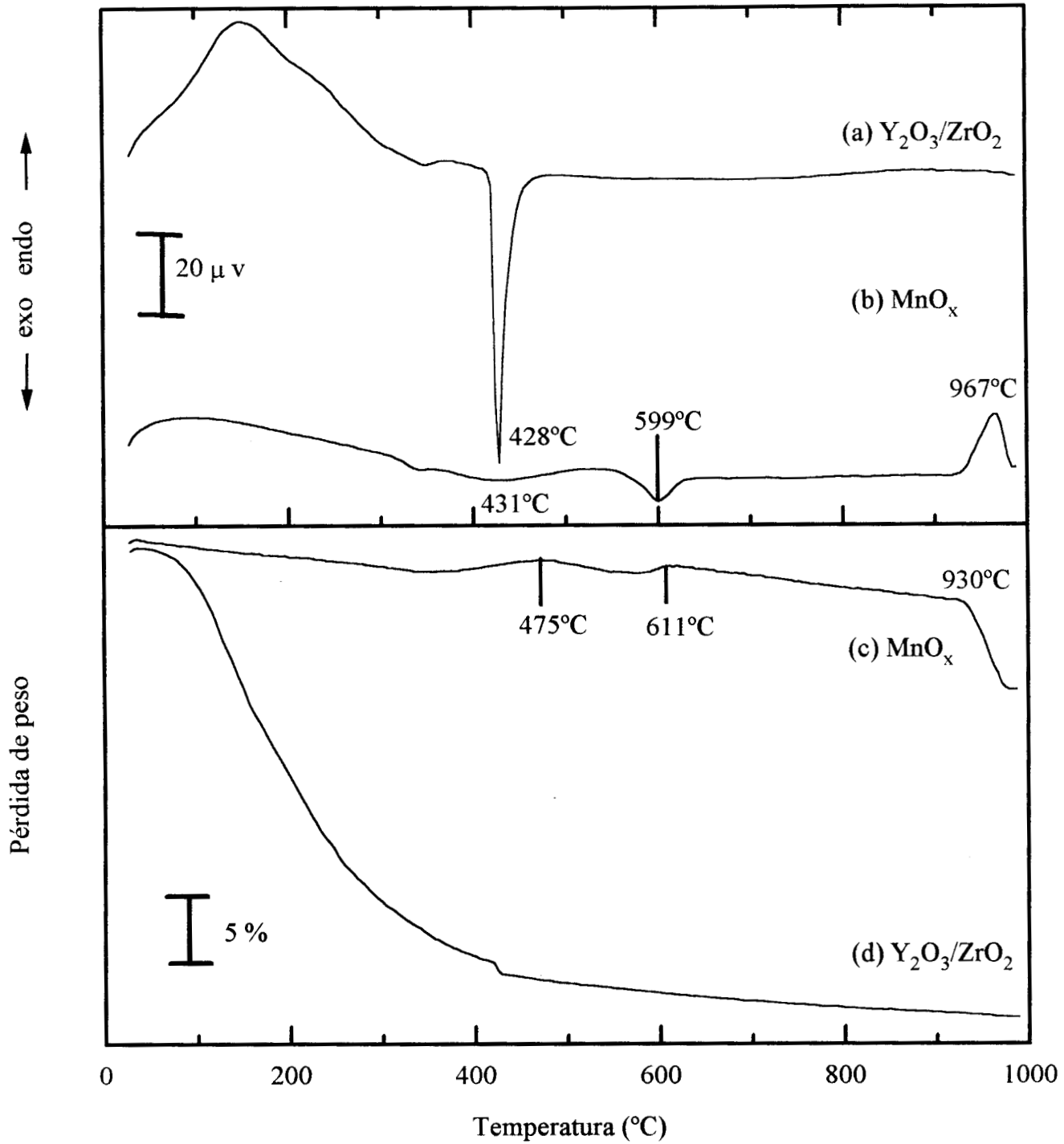


Figura 6.7. Análisis termogravimétrico de materiales (a)  $Y_2O_3/ZrO_2$ , (b)  $MnO_x$  y análisis termogravimétrico de (c)  $MnO_x$  y (d)  $Y_2O_3/ZrO_2$ .

Tabla 6.1. Análisis termogravimétrico y termodiferencial

Tipo de Catalizador	Catalizador	ATG		ATD				
		%peso perdido a 1000°C	T (°C) Cambio de pendiente	T(°C) 1er. Pico endo	2do. Pico exo		3er. pico exo	
					T(°C)	J/g	T(°C)	J/g
ZrO <sub>2</sub>	Zr-4	19.23	423	135	199	-11.70	431	-33.91
MnO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	ZrM-3	18.05	564	148	292		516-540	-20.53
	ZrM-8	38.52	485	157	277		501	-0.90
	ZrM-9	31.84	447	175	279		479	-7.22
	ZrPM-1	23.73		144	344	-2.38	656	-11.64
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	ZYMP-1	18.07		139	347	-0.89	659	-16.62
	ZYMP-2	20.59		150	354	-19.28	622	-18.77
MgO/ZrO <sub>2</sub>	ZMg-5	18.82		142	346	-20.20	462	-35.21
	ZMg-1	27.75		163	351	13.81	510	-34.63
	ZMg-2	16.18		190	354	-6.61	510	-32.32
	ZMg-4	24.12		141	353	-28.21	561	-27.63
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	ZYP-2	18.91	424	148	348		428	-39.12
MnO <sub>x</sub>	MnOx-1	5.63					599	-10.12

T=Temperatura; ATG=Análisis termogravimétrico; ATD=Análisis termodiferencial; exo=exotérmico y endo = endotérmico.

## 6.2 Difracción de rayos-X (DRX)

El propósito de analizar los materiales por difracción de rayos-X fue conocer la estructura cristalina que presenta el  $\text{ZrO}_2$  a  $800^\circ\text{C}$  cuando se adicionan diferentes cantidades de óxidos de Y, Mn y Mg, también, analizar los cambios cristalinos que sufren los catalizadores después de ser evaluados catalíticamente en el AOM.

### 6.2.1 Catalizadores $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ sintetizados por el proceso sol-gel

El Capítulo 5 describe las síntesis de catalizadores  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$  mediante el proceso sol-gel y la Figura 6.8 muestra los difractogramas de DRX de estos materiales. El difractograma (a) corresponde a la muestra ZrM-8 calcinada a  $800^\circ\text{C}$  que se sintetizó por co-gelificación de  $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  y  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Las bandas de dicho difractograma coinciden cualitativamente con las bandas que presenta la circonia en fase cristalina tetragonal, analizando con más detalle este espectro se puede apreciar también una pequeña señal de circonia en fase monoclinica. El difractograma (b) corresponde al  $\text{ZrO}_2$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$  que también adquiere una estructura cristalina básicamente tetragonal. Sin embargo, esta misma muestra calcinada a  $850^\circ\text{C}$  presenta solamente estructura cristalina en fase monoclinica (Figura 6.8c). Finalmente, el precursor del  $\text{ZrO}_2$  sin calcinar fue impregnado con  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  para obtener el catalizador con la misma composición química de la muestra ZrM-8 al que se le denominó ZrM-3, el cual a  $800^\circ\text{C}$  presenta una mezcla de fases tetragonal y monoclinica en menor proporción como se observa en el difractograma (d).

### 6.2.2 Catalizadores $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ y $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$ sintetizados por co-precipitación

La Figura 6.9 muestra los difractogramas de los catalizadores sintetizados por co-precipitación y calcinados a  $800^\circ\text{C}$ . El difractograma (a) corresponde al material ZrPM-1 formado por  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ , en esta figura se puede apreciar un patrón de difracción que coincide cualitativamente con la circonia en fase tetragonal, sin embargo, también aparece una pequeña señal de circonia en fase monoclinica. La cristalinidad de este material es menor al compararla con los difractogramas (b) y (c), que corresponden a materiales que



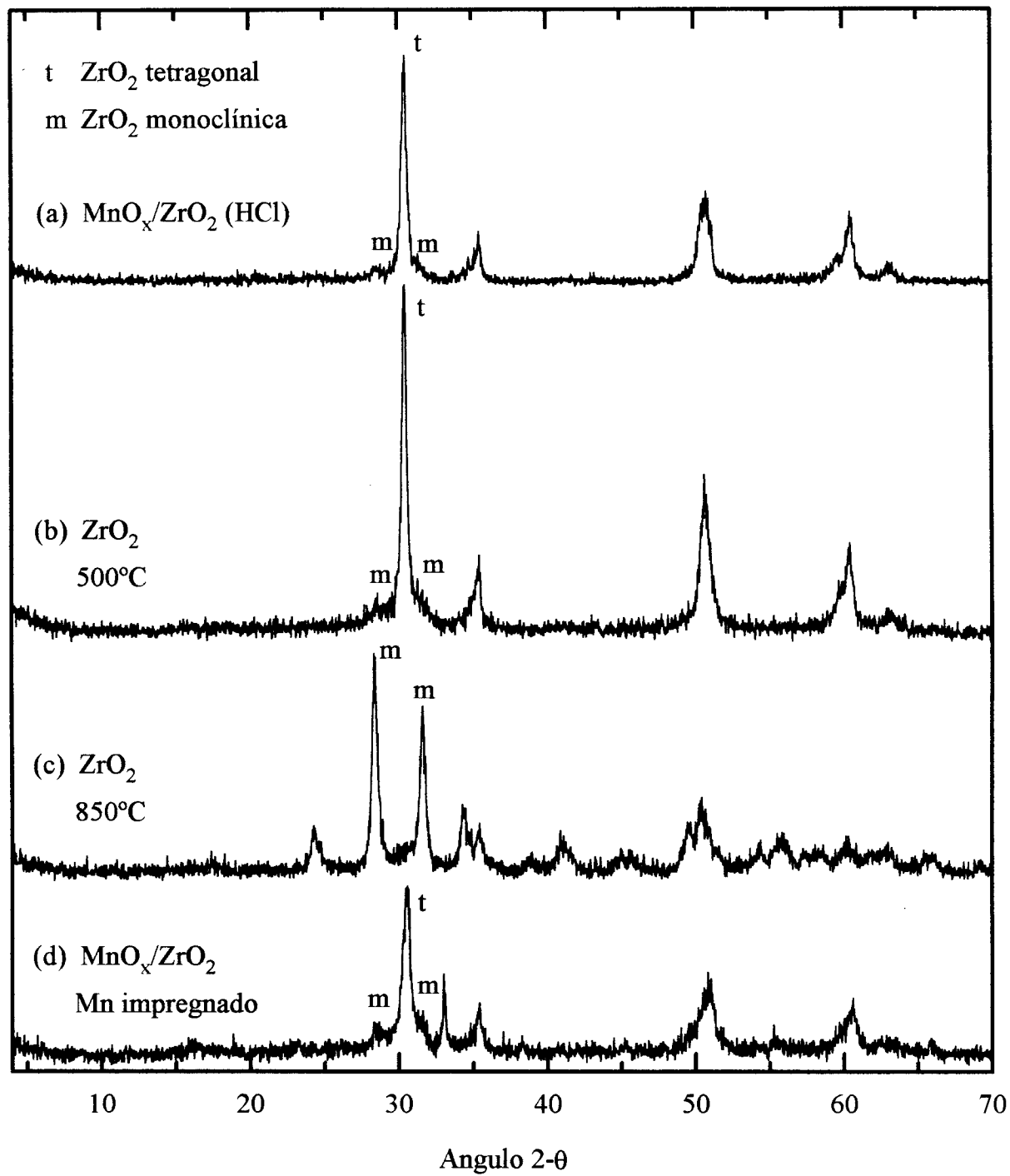


Figura 6.8. DRX de materiales sintetizados por sol-gel: (a) ZrM-8 a 800°C, (b) Zr-4 a 500°C, (c) Zr-4 a 850°C y (d) ZrM-3 impregnación con Mn y calcinado a 800°C.

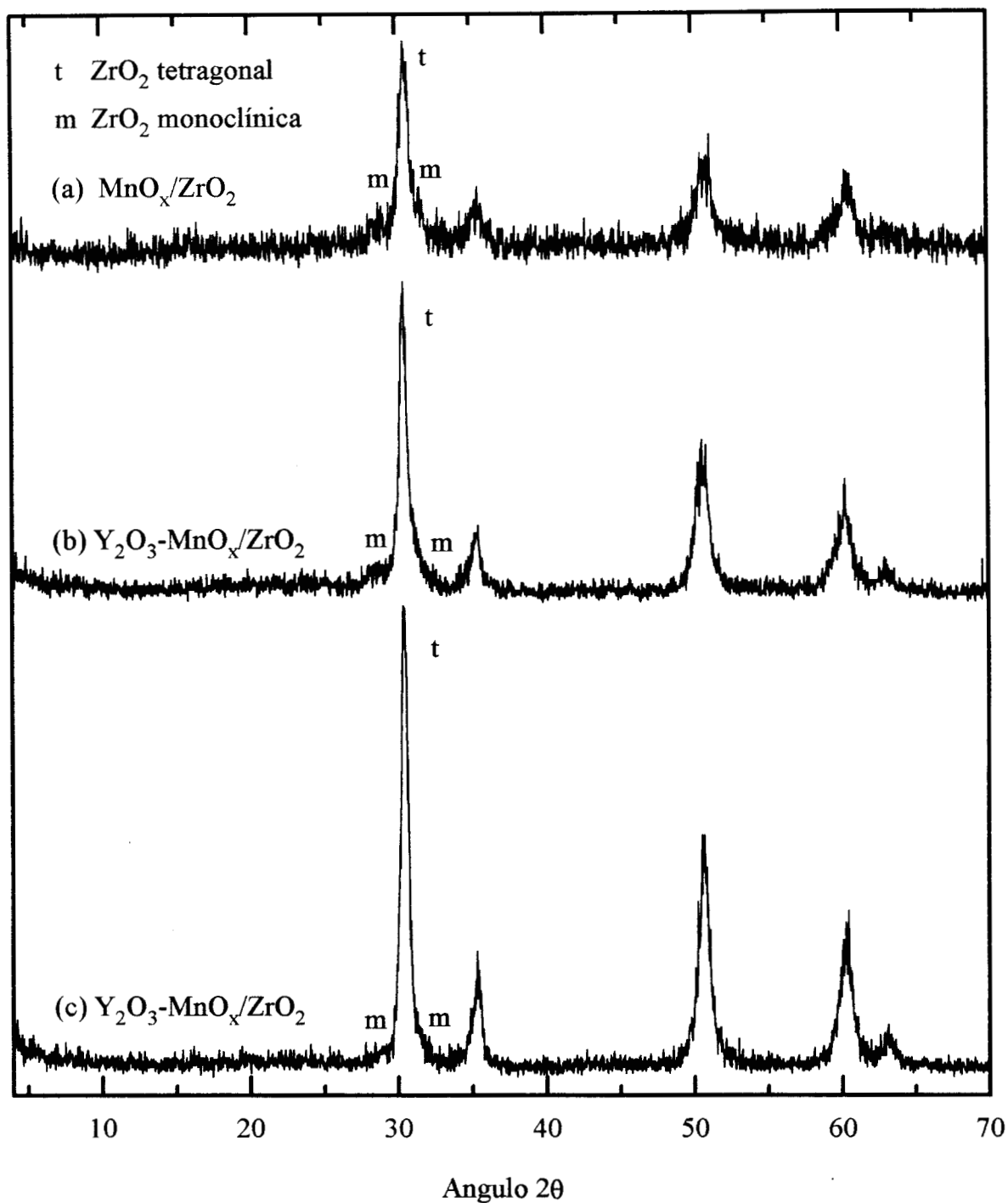


Figura 6.9. DRX de materiales sintetizados por co-precipitación: (a) ZrPM-1 19.94%at. met. de Mn, (b) ZYMP-1 19.15%at. met. de Mn y 3.94%at. met. de Y, y (c) ZYMP-2 9.974%at. met. de Mn y 9.974%at. met. de Y.

contienen Y en su estructura formando catalizadores  $Y_2O_3-MnO_x/ZrO_2$ . El difractograma (b) se refiere a la muestra ZYMP-1 que contiene menor cantidad de Y (3.94%at. met.) que la muestra ZYMP-2 (9.97%at. met.) y presenta el difractograma (c). Con estos dos últimos difractogramas se puede observar solamente la presencia de circonia en fase tetragonal y una señal poco apreciable de fase monoclinica. Es importante recordar que los catalizadores ZYMP-1 y ZYMP-2 tienen la misma cantidad de átomos sustituyentes de Zr, es decir, la suma de los átomos metálicos de Mn e Y es la misma en ambos casos, sin embargo, una mayor cantidad de Y aumenta la cristalinidad de los materiales.

### 6.2.3 Catalizadores $MnO_x/ZrO_2$ y $Y_2O_3-MnO_x/ZrO_2$ después de ser evaluados catalíticamente

La Figura 6.10 presenta los difractogramas de rayos-X de dos materiales después de ser calcinados y evaluados catalíticamente en la reacción de AOM a 800°C. El difractograma (a) corresponde a la muestra ZrPM-1 que fue sintetizada por co-precipitación para formar  $MnO_x/ZrO_2$ , este material presenta una estructura de circonia en fase monoclinica, mientras que antes de ser evaluada presentaba una estructura básicamente tetragonal como se observa en la Figura 6.9a. El difractograma (b) nuevamente de la Figura 6.10 corresponde al catalizador  $Y_2O_3-MnO_x/ZrO_2$  nombrado ZYMP-1 después de ser evaluado catalíticamente, este material presenta una mezcla de fase tetragonal y monoclinica en menor proporción. Es importante notar que antes de ser evaluado catalíticamente presentaba una cantidad menor de fase monoclinica (Figura 6.9b).

### 6.2.4 Catalizadores $MgO/ZrO_2$ sintetizados por co-precipitación

Todos los catalizadores  $MgO/ZrO_2$  sintetizados por co-precipitación y calcinados a 800°C presentan una mezcla de circonia en fase tetragonal y monoclinica en diferente proporción. La Figura 6.11a corresponde al difractograma del catalizador con 5%at. met. de Mg, mostrando cantidades aproximadamente iguales de circonia en fase tetragonal y monoclinica; el difractograma (b) corresponde al catalizador con 10%at. met. de Mg, en el que se aprecia un ligero incremento de fase tetragonal con respecto al material anterior.

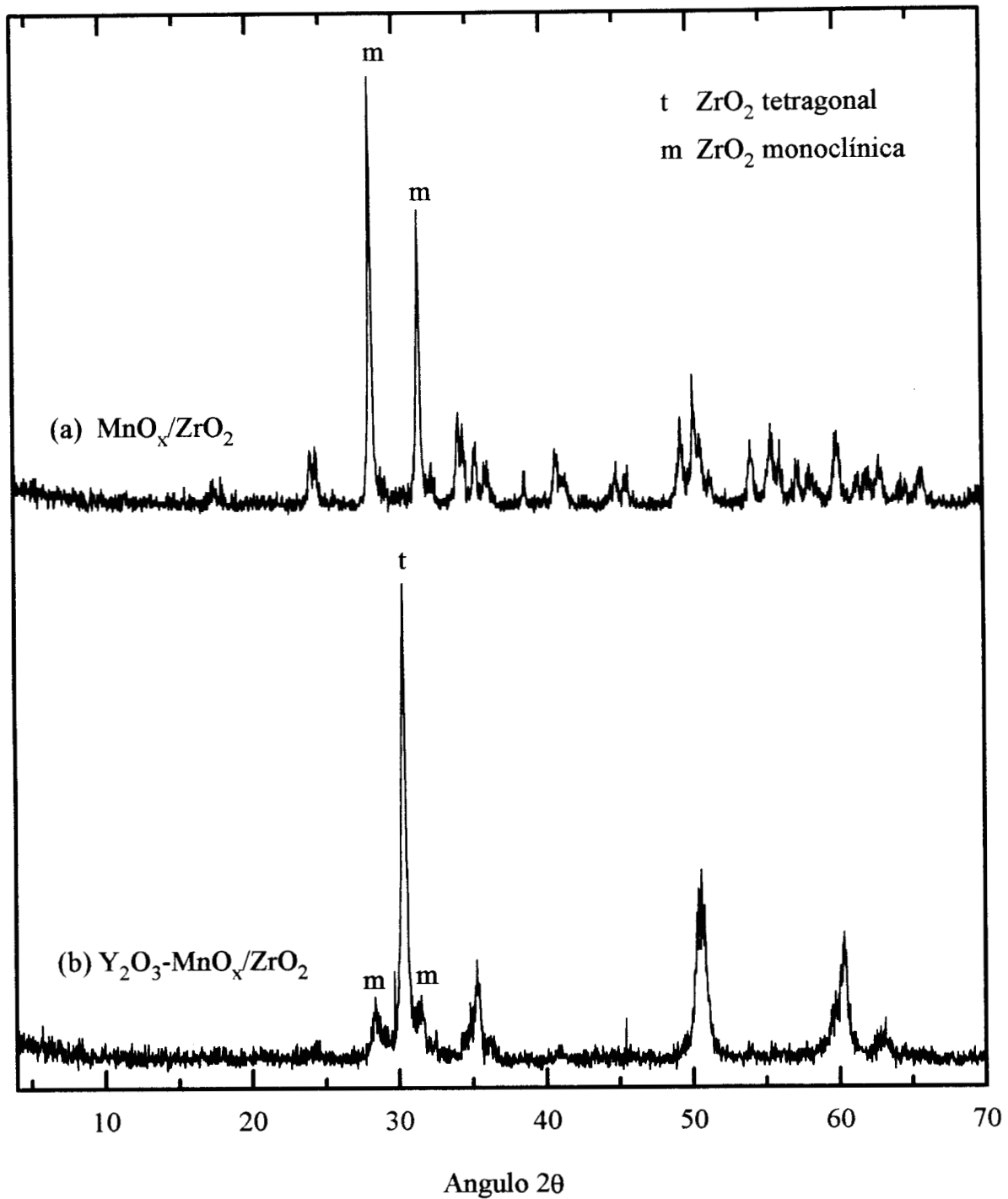


Figura 6.10. DRX de materiales: (a) ZrPM-1 y (b) ZYMP-1 después de ser evaluados catalíticamente.

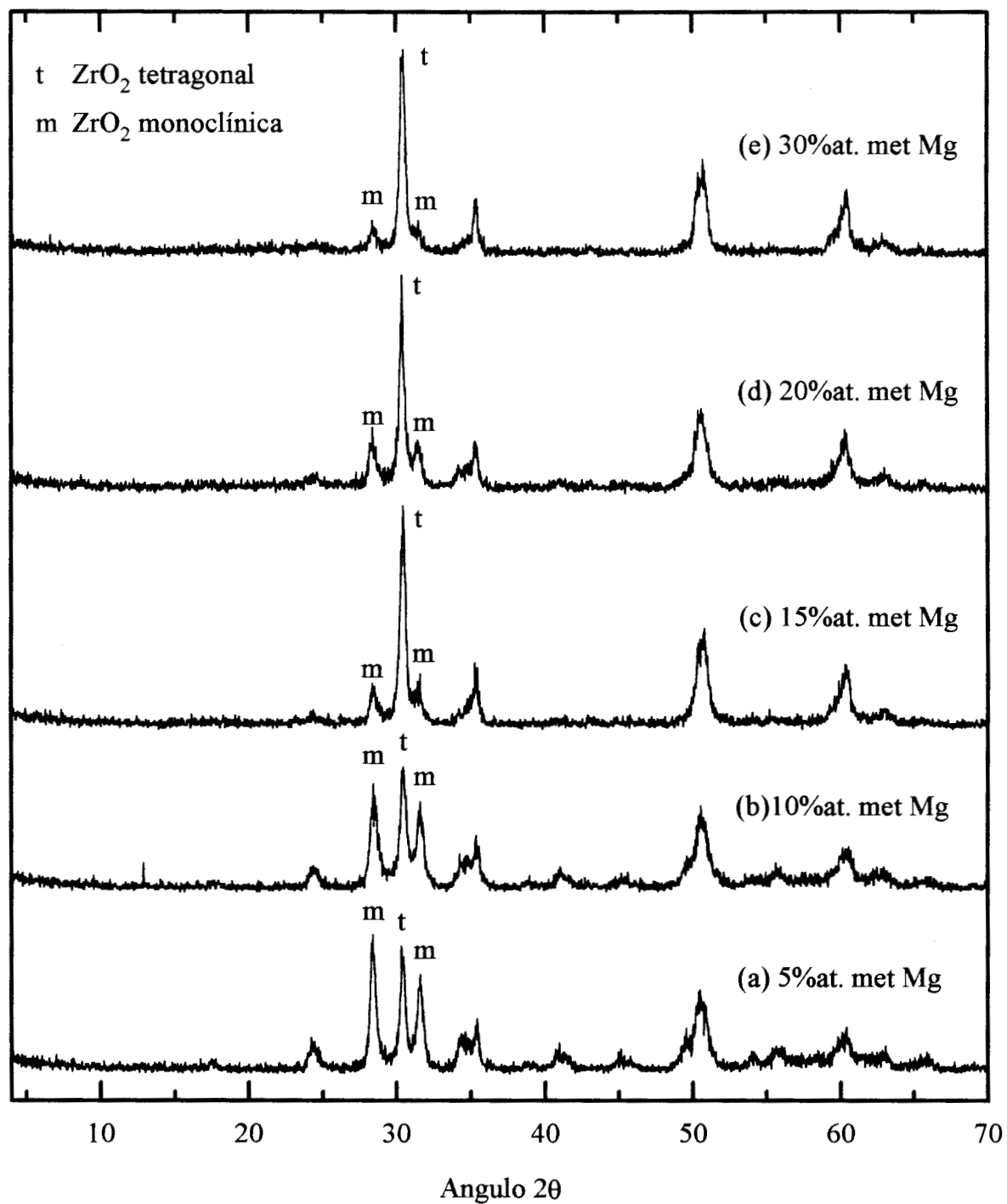


Figura 6.11. DRX de catalizadores tipo  $MgO/ZrO_2$ : (a) ZMg-5, (b) ZMg-1, (c) ZMg-2, (d) ZMg-3 y (e) ZMg-4.

Los difractogramas (c), (d) y (e) contienen cada vez mayor cantidad de circonia tetragonal conforme se incrementa el contenido de Mg. Incluso, un contenido de 30%at. met. de Mg favorece principalmente a la estructura tetragonal. Por otro lado, el aumento de Mg en los materiales MgO/ZrO<sub>2</sub> no afecta el grado de cristalinidad, básicamente, lo que afecta es la cantidad de fase tetragonal y monoclinica.

Los materiales MgO/ZrO<sub>2</sub> también fueron evaluados catalíticamente en la reacción de AOM a 800°C. Observando la Figura 6.12 se aprecia que este tipo de catalizadores sufren una ligera transición de circonia tetragonal a monoclinica, después de ser evaluados catalíticamente.

La mayoría de los catalizadores sintetizados presentan una mezcla de circonia en fase tetragonal y monoclinica en diferente proporción. La tabla 6.2 resume las fracciones de fases cristalinas presentes en cada material antes y después de ser evaluadas catalíticamente el AOM. Esta tabla se divide en dos partes principales, la primera parte indica las fracciones volumétricas de circonia en fase tetragonal y monoclinica calculadas por el método empleado por Mercera y col.<sup>16</sup>, el cual se explica más ampliamente en la sección 2.7. Sin embargo, al calcular las fracciones volumétricas se puede apreciar que este método sobrestima la presencia de circonia en fase monoclinica. La segunda parte de la tabla 6.2 muestra las fracciones de intensidades de cada una de las fases cristalinas presentes en los materiales. Para el cálculo de estas fracciones se tomaron las intensidades más altas para cada una de las fases detectadas por los difractogramas de DRX. El pico más intenso para la fase tetragonal aparece aproximadamente en el ángulo 2θ igual a 30.3 que corresponde al plano [1,1,1]. Para la fase monoclinica el pico más intenso aparece aproximadamente a 28.2 del ángulo 2θ y corresponde al plano [-1,1,1]. Las expresiones para calcular las fracciones de intensidades mediante DRX son las siguientes.

$$X_m = \frac{I_m[-1,1,1]}{I_m[-1,1,1] + I_t[1,1,1]} \quad X_t = \frac{I_t[1,1,1]}{I_m[-1,1,1] + I_t[1,1,1]}$$

donde:  $I_m[-1,1,1]$  = intensidad del plano [-1,1,1] de la fase monoclinica  
 $I_t[1,1,1]$  = intensidad del plano [1,1,1] de la fase tetragonal

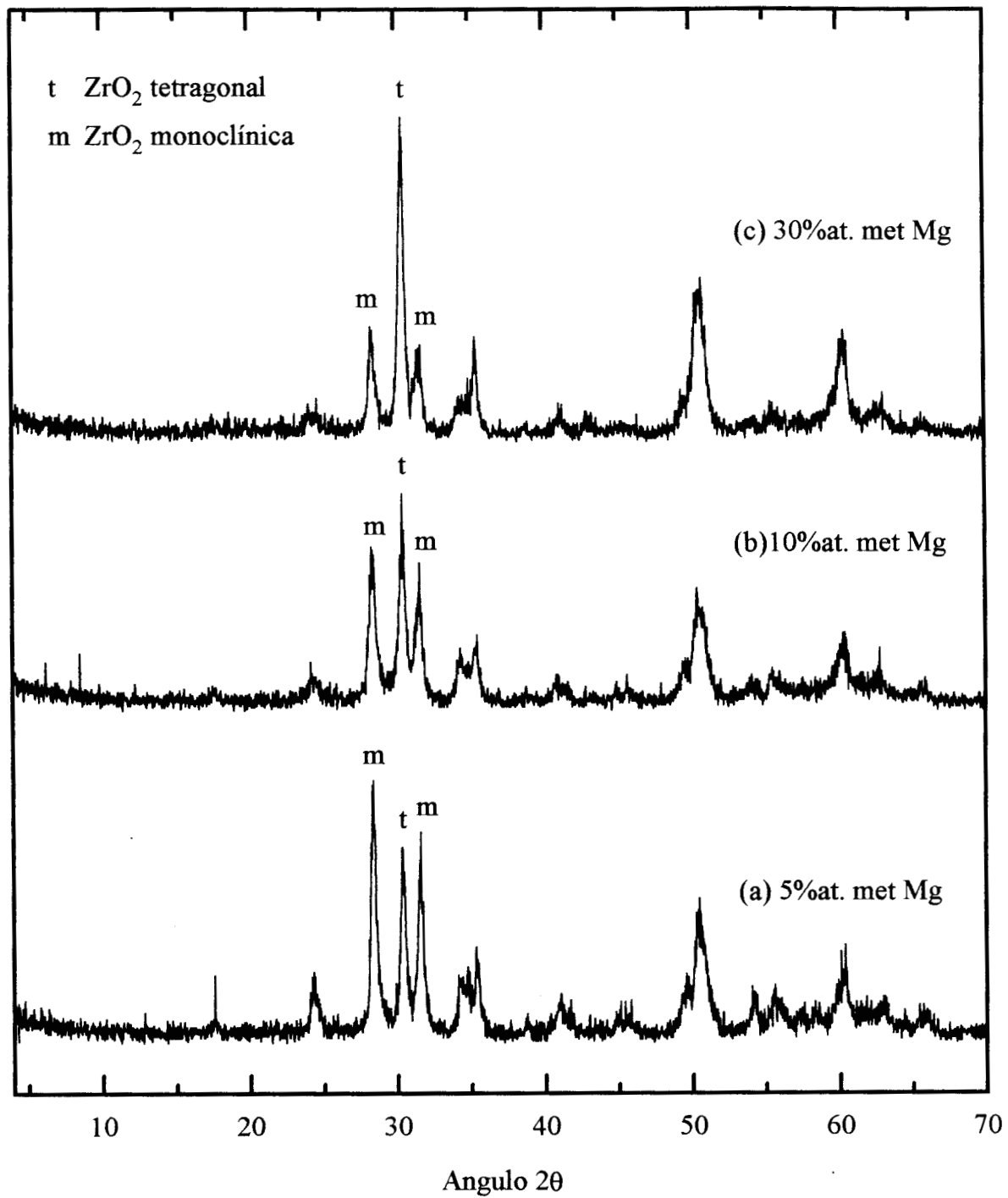


Figura 6.12. DRX de catalizadores tipo  $MgO/ZrO_2$  después de ser evaluados catalíticamente: (a) ZMg-5, (b) ZMg-1 y (c) ZMg-4.

Al calcular la fracción de intensidad para la fase monoclinica se observa que los valores no son tan altos en comparación con la fracción volumétrica.

Por otro lado, se aprecia que todos los materiales después de ser evaluados catalíticamente en el AOM, sufren una transición de fase tetragonal a monoclinica en diferente proporción dependiendo de la composición química. Por ejemplo, el  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$  (ZrPM-1) sintetizado por co-precipitación, originalmente tiene una mezcla de fases, que después de ser evaluado catalíticamente, toda la fase tetragonal se transforma en monoclinica. Para el material ZYPM-1 formado por  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$ , inicialmente presenta solo fase tetragonal, de la cual una porción pequeña se transforma en fase monoclinica después del AOM. El mismo efecto provoca el AOM en los materiales  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$ , excepto para el material ZMg-1, donde la fase monoclinica disminuyó ligeramente después del AOM, este comportamiento puede ser un error experimental.

Tabla 6.2 Fracción volumétrica y de intensidad de la fase monoclinica y tetragonal del  $\text{ZrO}_2$  presentes en los catalizadores calcinados a  $800^\circ\text{C}$ .

Catalizador		Fracción volumétrica (Mercera <sup>16</sup> )				Fracción intensidades			
		Antes del AOM		Después del AOM		Antes del AOM		Después del AOM	
		ZrO <sub>2</sub> -m	ZrO <sub>2</sub> -t	ZrO <sub>2</sub> -m	ZrO <sub>2</sub> -t	ZrO <sub>2</sub> -m	ZrO <sub>2</sub> -t	ZrO <sub>2</sub> -m	ZrO <sub>2</sub> -t
ZrO <sub>2</sub>	Zr-4*	1	0			1	0		
	Zr-4**	0.306	0.694			0.129	0.871		
MnO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	ZrM-3	0.439	0.561			.212	0.788		
	ZrM-8	0.204	0.796			0.049	0.951		
	ZrPM-1	0.483	0.517	1	0	0.246	0.754	1	0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MnO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	ZYMP-1	0.246	0.754	0.283	0.717	0.115	0.885	0.129	0.871
	ZYMP-2	0.171	0.829			0.068	0.932		
MgO/ZrO <sub>2</sub>	ZMg-5	0.710	0.290	0.760	0.240	0.522	0.478	0.572	0.428
	ZMg-1	0.675	0.325	.652	.348	0.463	0.537	0.430	0.570
	ZMg-2	0.369	0.631			0.169	0.831		
	ZMg-3	0.415	0.585			0.233	0.767		
	ZMg-4	0.319	0.681	0.463	0.537	0.152	0.848	0.263	0.737

\*ZrO<sub>2</sub> calcinado a  $850^\circ\text{C}$ ; \*\* ZrO<sub>2</sub> calcinado a  $500^\circ\text{C}$



Todos las figuras mostradas en la sección 6.2 presentan difractogramas característicos del  $ZrO_2$  y no se aprecian señales de otros compuestos como óxidos de Y, Mn y Mg. Posiblemente este efecto se deba a que los átomos de Y, Mn, y Mg están lo suficientemente dispersos en todo el volumen del catalizador, impidiendo que la técnica de DRX detecte la presencia de compuestos diferentes a la circonia.

### 6.3 Fisisorción de $N_2$

Los catalizadores fueron estudiados por fisisorción de  $N_2$  para conocer las propiedades texturales como área superficial y porosidad a  $800^\circ C$ . En la Tabla 6.3 se muestran los valores de área superficial antes y después del AOM, así como el porcentaje átomo metálico de Y, Mn, Mg y Zr. En esta tabla se observar que todos los catalizadores sintetizados presentan área superficial baja a  $800^\circ C$  en comparación con otros materiales. Los catalizadores  $MnO_x/ZrO_2$  sintetizados por sol-gel o precipitación presentan área superficial similar. Por otro lado, al adicionar Y en el proceso de síntesis para obtener materiales  $Y_2O_3-MnO_x/ZrO_2$  se observa que al aumentar el contenido de Y el área superficial disminuye.

Los catalizadores  $MgO/ZrO_2$  presentan área superficial menor en comparación con los catalizadores que no contienen Mg; también se observa un pequeño incremento del área superficial al aumentar el contenido de Mg. Estos mismos materiales al ser impregnados con  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  forman materiales de tipo  $MnO_x-MgO/ZrO_2$  que no presentan un cambio apreciable en el área superficial.

Los catalizadores ZrPM-1, ZYMP-1 y ZMg-1, después de ser evaluados en el AOM sufren una disminución de área superficial.

Las isoterma de adsorción y desorción de  $N_2$  se muestran en la Figura 6.13. La isoterma (a) se refiere al catalizador  $MnO_x/ZrO_2$  y la isoterma (b) al catalizador  $Y_2O_3-MnO_x/ZrO_2$ . Ambos materiales presentan el mismo comportamiento donde las desorción no sigue la misma trayectoria de adsorción de  $N_2$ . Los catalizadores  $MgO/ZrO_2$  tienen un comportamiento distinto con respecto a los catalizadores que no contienen Mg en su estructura, la isoterma (c) corresponde al material  $MgO/ZrO_2$  con 10%at. met. de Mg. Al aumentar el contenido de Mg hasta 30%at. met. de Mg los catalizadores presentan una

isoterma muy similar a la mostrada en la Figura 6.13c. En estos catalizadores la adsorción y la desorción de  $N_2$  siguen prácticamente la misma trayectoria y no presentan histéresis.

Tabla 6.3. Composición química y área superficial de los catalizadores calcinados a  $800^\circ\text{C}$  durante 4 h.

Tipo de Catalizador	Catalizador	Area Superficial $\text{m}^2/\text{g}$ a $800^\circ\text{C}$		% at. met.			
		Antes del AOM	Después del AOM	Mn	Y	Mg	Zr
$\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$	ZrM-8	21.33 6.459*		19.94	0	0	80.06
	ZrM-9	n.a.		19.94	0	0	80.06
$\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$	ZrM-3	3.98		19.94	0	0	80.06
$\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$	ZrPM-1	30.59	6.64	19.94	0	0	80.06
$\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$	ZYMP-1	32.70	7.98	19.15	3.94	0	76.91
	ZYMP-2	19.53		9.97	9.97	0	80.06
$\text{MgO}/\text{ZrO}_2$	ZMg-5	n.a.		0	0	5	95
	ZMg-1	5.22	3.52	0	0	10	90
	ZMg-2	6.42		0	0	15	85
	ZMg-3	6.85		0	0	20	80
	ZMg-4	7.91		0	0	30	70
$\text{MnO}_x$ - $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$	ZMgMn-1	5.37		6.04	0	9.36	84.60
	ZMgMn-2	n.a.		5.83	0	14.12	80.05
	ZMgMn-3	n.a.		5.63	0	18.88	75.49
	ZMgMn-4	n.a.		5.20	0	28.39	66.41
	ZMgMn-5	n.a.		6.24	0	4.69	89.07

\* el tiempo de calcinación fue de 8 h; n.a. = no analizado.

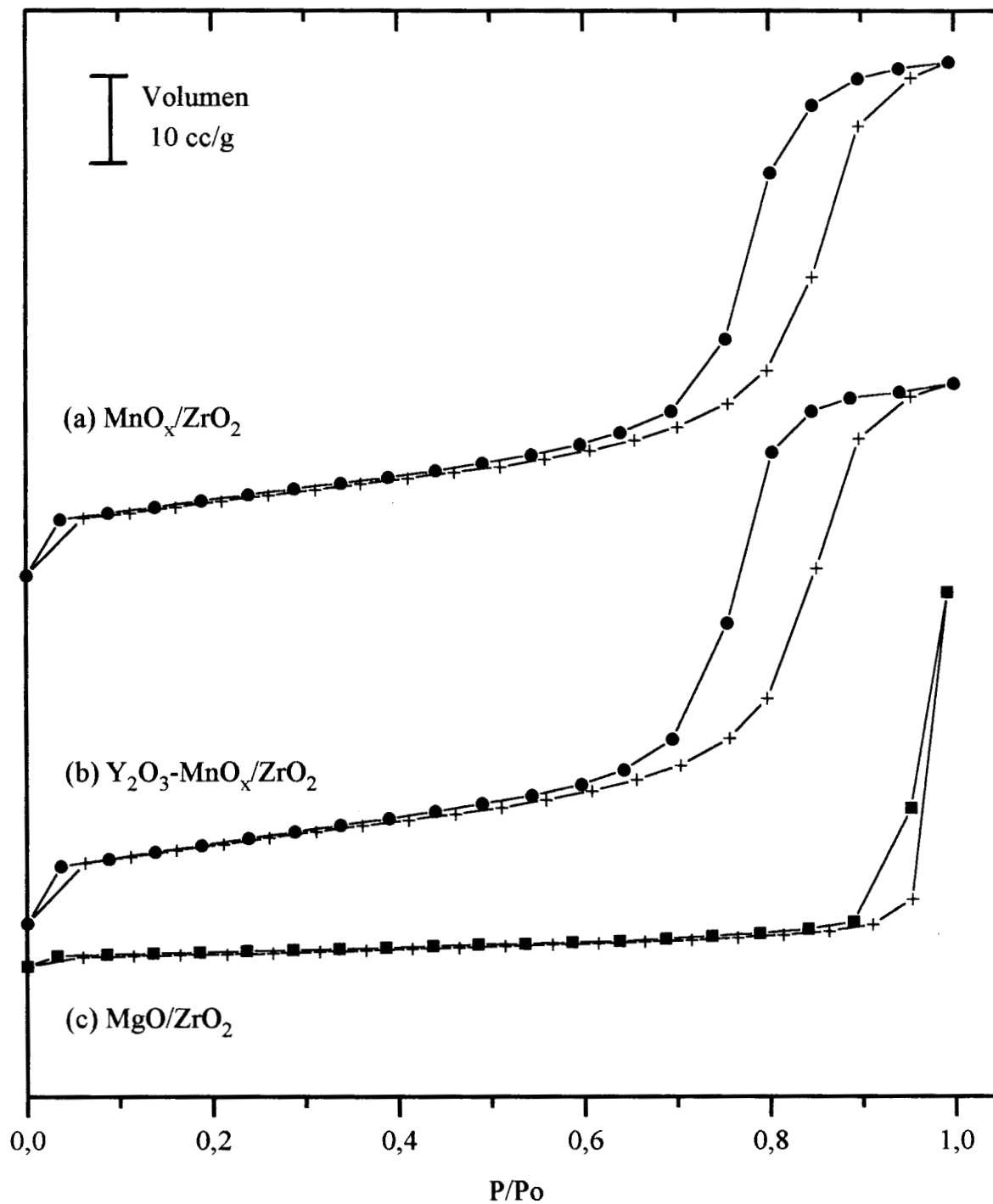


Figura 6.13. Isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  de catalizadores sintetizados por co-coprecipitación y calcinados a 800°C: (a) ZrPM-1, (b) ZYPM-1 y (c) ZMg-1.

## 6.4 Evaluación Catalítica

Todos los materiales sintetizados por sol-gel y precipitación fueron evaluados catalíticamente en el acoplamiento oxidativo de metano, donde la conversión de metano hacia etileno y etano fue de especial interés debido a su valor industrial. También se estudio del efecto sobre la actividad catalítica al agregar diversas cantidades de Y, Mn y Mg al  $ZrO_2$ .

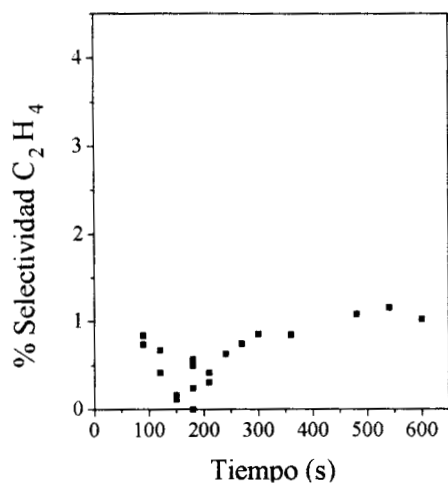
Es importante recalcar que todos los catalizadores evaluados presentan una conversión de metano inicial muy distinta de un catalizador a otro, sin embargo, después de cierto tiempo la conversión permanece constante y no excede el 2.3%. Todas las evaluaciones catalíticas se realizaron con 0.5g de catalizador, a una temperatura de 800°C y un espacio velocidad de 3392 h<sup>-1</sup>.

### 6.4.1 Catalizadores $MnO_x/ZrO_2$ sintetizados por el proceso sol-gel

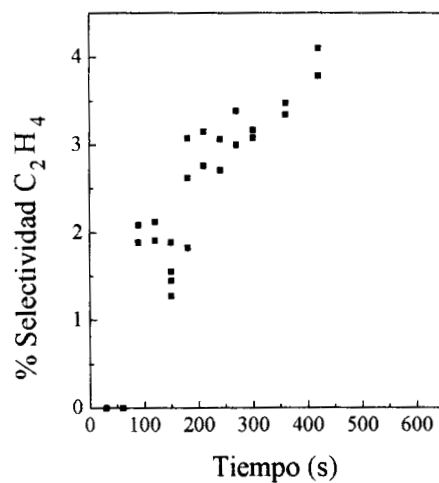
La Figura 6.14 presenta las selectividades de etileno y etano de dos catalizadores sintetizados bajo las mismas condiciones de preparación, con la diferencia de que en un caso se utilizó  $HNO_3$  como catalizador de hidrólisis en el proceso sol-gel y en el otro caso se utilizó HCl. En ambos catalizadores se observa selectividad mayor hacia etano que hacia etileno. Sin embargo, el catalizador sintetizado con HCl presenta mayor selectividad tanto a etileno como a etano (figuras 6.14b y d) si se compara con el catalizador sintetizado con  $HNO_3$  (figuras 6.14a y c). Otra observación importante es que el catalizador sintetizado con  $HNO_3$  alcanza una selectividad constante hacia etileno después de los 300 segundos de reacción, mientras que el catalizador sintetizado con HCl presenta un incremento de ambas selectividades a lo largo de la reacción.

### 6.4.2 Catalizadores $MnO_x/ZrO_2$ y $Y_2O_3-MnO_x/ZrO_2$ sintetizados por co-precipitación

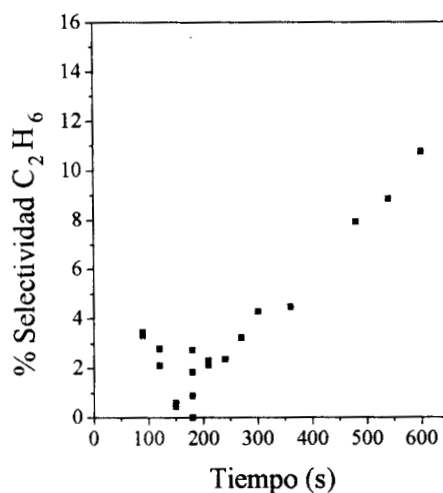
La Figura 6.15 muestra la selectividad hacia etileno y etano del material  $MnO_x/ZrO_2$  y  $Y_2O_3-MnO_x/ZrO_2$  con dos diferentes concentraciones de Y. En el primer caso, donde tenemos un catalizador libre de Y se observa un incremento constante en las selectividades de etileno y etano (figuras 6.15a y d).



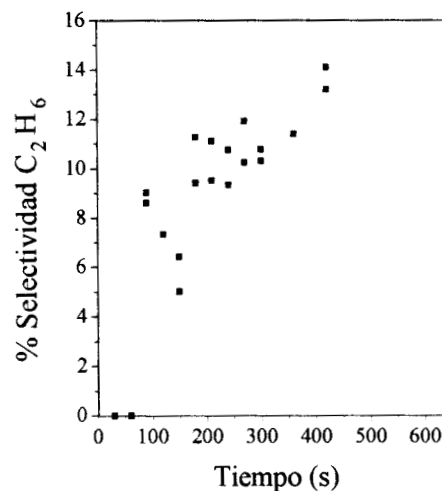
(a)

 $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$  ( $\text{HNO}_3$ )

(b)

 $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$  ( $\text{HCl}$ )

(c)



(d)

Figura 6.14. Actividad catalítica de materiales  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$  sintetizados por proceso sol-gel. Selectividad a etileno: (a) ZrM-8 y (b) ZrM-9. Selectividad a etano: (c) ZrM-8 y (d) ZrM-9.

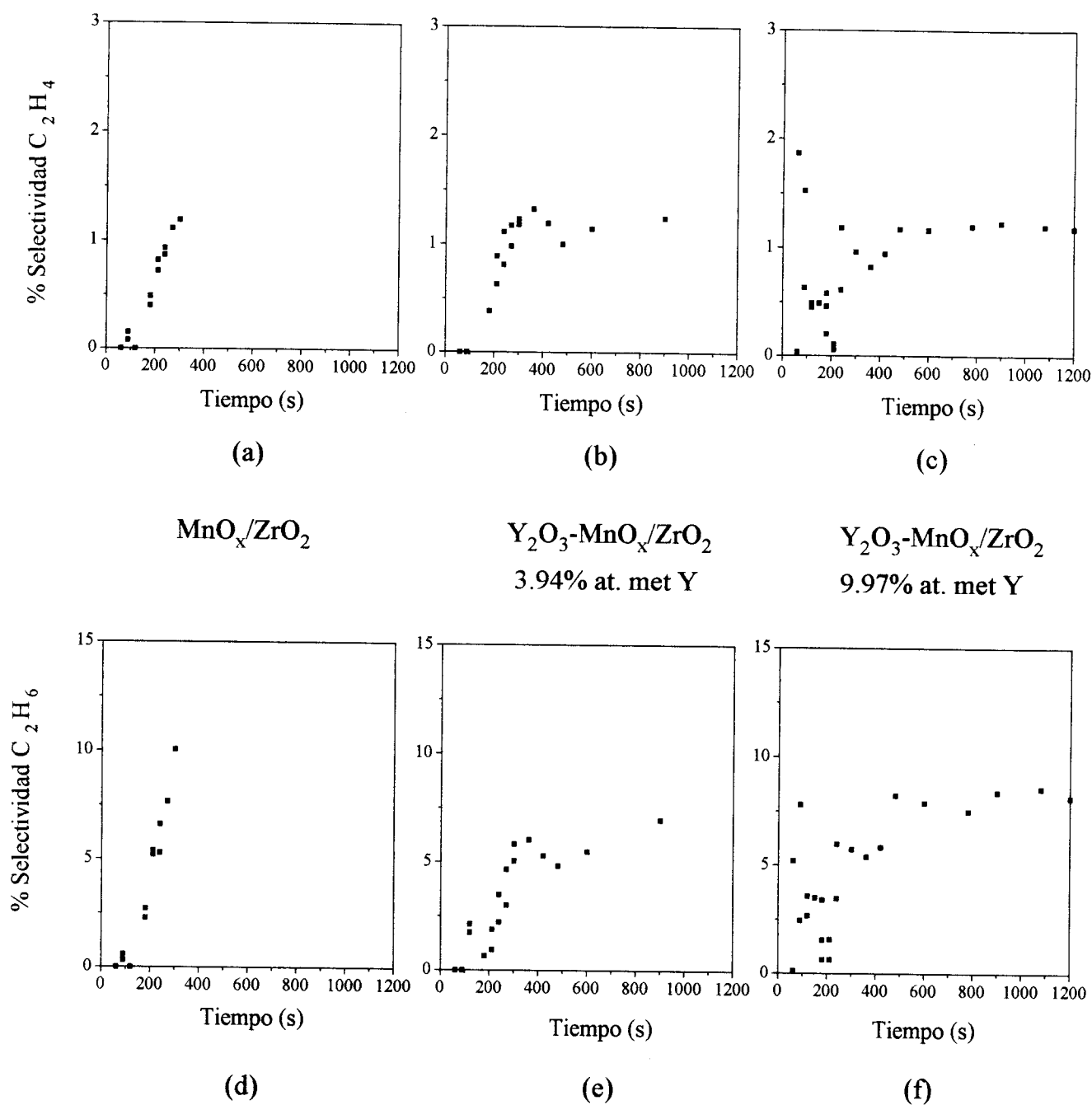


Figura 6.15. Actividad catalítica de materiales sintetizados por co-precipitación. Selectividad de etileno: (a) ZrPM-1, (b) ZYMP-1 y (c) ZYMP-2. Selectividad de etano: (d) ZrPM-1, (e) ZYMP-1 y (f) ZYMP-2.

Para el catalizador con 3.94%at. met. de Y (figuras 6.15b y e) se observa un incremento constante en las selectividades hacia etileno y etano hasta los 360 segundos aproximadamente, después de este tiempo ambas selectividades permanecen constantes hasta por lo menos 900 segundos de reacción. El material con 9.97% at. met. de Y (figuras 6.15c y f) presenta selectividad inicial de etileno cercana al 2% y hacia etano cerca al 5%, posteriormente, ambas selectividades decrecen aproximadamente hasta 0%. Sin embargo, después se incrementan hasta los 400 segundos y permanecen constantes hasta por lo menos 1200 segundos de reacción. Si analizamos más detenidamente los catalizadores que contienen Y, se observa que el catalizador con 9.97% at. met de Y presenta selectividad hacia etano ligeramente mayor en comparación con el material que contiene 3.94%at. met. de Y. La selectividad hacia etano en los tres catalizadores descritos anteriormente es mayor que la selectividad hacia etileno.

#### **6.4.3 Catalizadores MgO/ZrO<sub>2</sub> sintetizados por co-precipitación**

Los resultados de actividad catalítica para materiales que contienen desde 5 hasta 30% at. met. de Mg, se resumen en la Figura 6.16. En las primeras cinco gráficas se presentan las selectividades hacia etileno, donde se puede apreciar que para todos los catalizadores es cercana al 1% al inicio de la reacción. Posteriormente, esta selectividad decae aproximadamente hasta 0% a los 210 segundos de reacción, sin embargo, después de este tiempo de reacción la selectividad se incrementa hasta un cierto valor que permanece constante por lo menos 1200 segundos.

La selectividad hacia etano (figuras 6.16f - j) es en todos los catalizadores mayor que la selectividad hacia etileno, presentando la misma disminución de la selectividad al iniciar la reacción, Este comportamiento es más pronunciado, sobre todo en los catalizadores con 15 y 20 %at. met. de Mg (figuras 6.16h e i) donde la selectividad al inicio de la reacción es cercana al 25%.

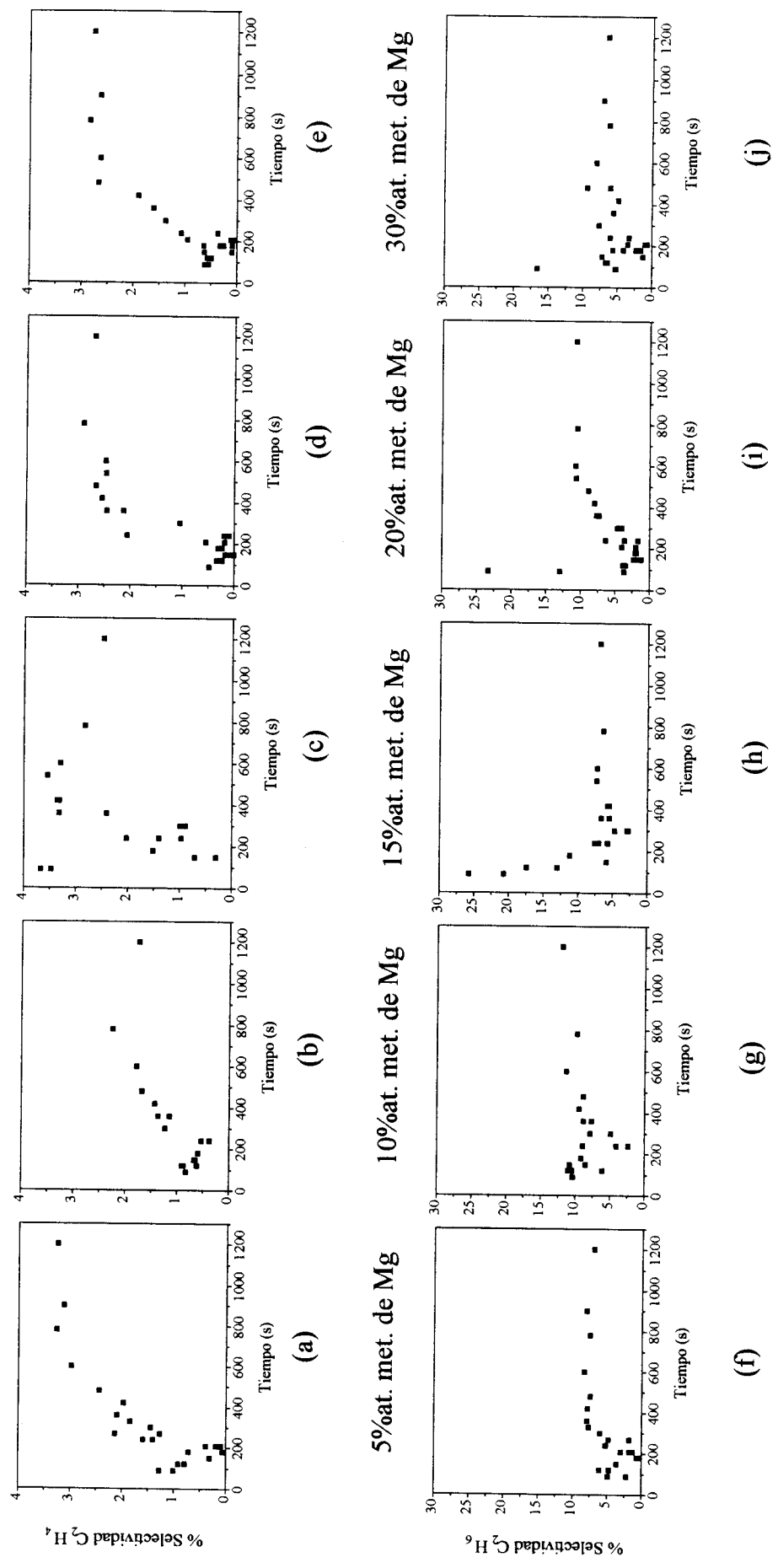


Figura 6.16. Actividad catalítica de materiales MgO/ZrO<sub>2</sub> sintetizados por co-precipitación y diferente concentración de Mg. Selectividad de etileno: (a) ZMg-5, (b) ZMg-1, (c) ZMg-2, (d) ZMg-3 y (e) ZMg-4. Selectividad de etano: (f) ZMg-5, (g) ZMg-1, (h) ZMg-2, (i) ZMg-3 y (j) ZMg-4.



#### 6.4.4 Catalizadores $\text{MnO}_x\text{-MgO/ZrO}_2$ por impregnación del Mn

Los catalizadores descritos en la sección anterior, antes de ser calcinados a  $800^\circ\text{C}$  se impregnaron con la misma cantidad de Mn para obtener catalizadores  $\text{MnO}_x\text{-MgO/ZrO}_2$ . Estos materiales al ser evaluados catalíticamente, presentan una selectividad hacia etileno ligeramente menor con respecto a los catalizadores  $\text{MgO/ZrO}_2$  (figuras 6.17a-e). Resulta interesante observar que conforme se incrementa la cantidad de Mg la selectividad hacia etileno disminuye. Analizando con más detalle, se puede apreciar que la selectividad hacia etileno a los 90 segundos de reacción es ligeramente mayor que a los 210 segundos de reacción. Este comportamiento no es tan evidente cuando analizamos la selectividad hacia etano, ya que las figuras 6.17i y 6.17j no presentan este comportamiento. Es importante aclarar que el catalizador ZMgMn-5, que contiene 4.69%at. met. de Mg presenta selectividad a etileno y etano muy elevadas si se compara con todos los demás catalizadores, lo que sugiere que este experimente debería repetirse para comprobar este comportamiento.

La Tabla 6.4 resume la actividad inicial y final de los materiales evaluados catalíticamente en el AOM. Para algunos materiales la conversión inicial se reporta a los 60 segundos de reacción mientras que para otros se reporta a los 90 segundos. Sin embargo, en ambos casos se reporta la primera señal detectada por el cromatógrafo. Al analizar los catalizadores que contienen Mn se observa que la conversión de metano inicial es mayor al 70%, mientras que para los materiales libres de Mn (ZMg-5, 1, 2, 3 y 4) la conversión es menor al 4%. La actividad final de la reacción para cada material también se reporta en la Tabla 6.4, esta actividad final se refiere al último valor registrado tanto de conversión de metano como selectividad a etileno y etano de todos los materiales evaluados. La conversión final en todos los materiales fue menor al 2.3%. La última columna de la Tabla 6.4 presenta la suma de las selectividades a etileno y etano, observándose que el catalizador ZrM-9, sintetizado por sol-gel utilizando HCl como catalizador de hidrólisis, presenta la mayor suma de selectividades, si se descarta al material ZMgMn-5. Los catalizadores de tipo  $\text{MgO/ZrO}_2$  (ZMg-1 a 5) en términos generales también presentan selectividades hacia etileno y etano mayores que el resto de los catalizadores.

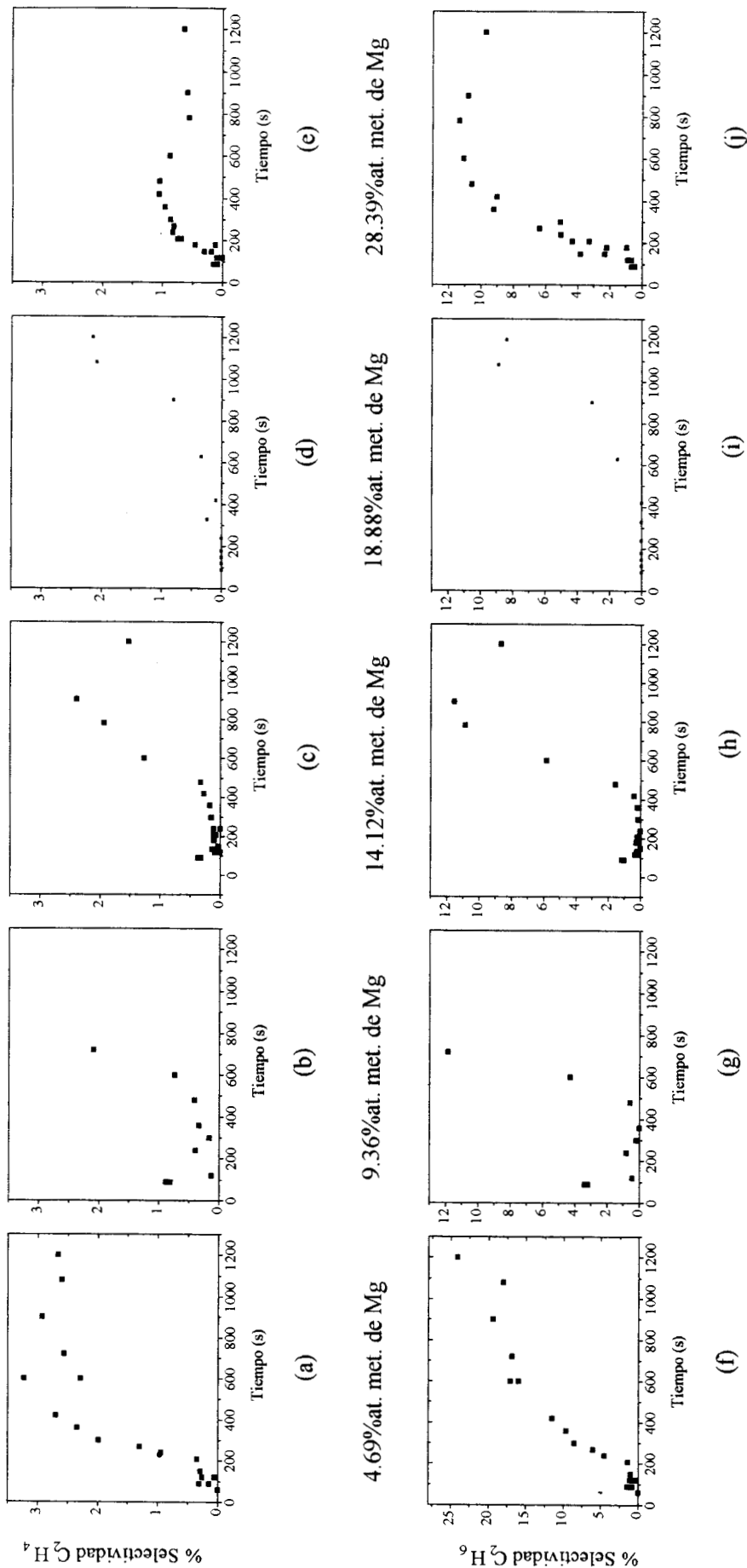


Figura 6.17. Actividad catalítica de materiales  $MnO_x$ -MgO/ZrO<sub>2</sub> sintetizados por impregnación de los materiales MgO/ZrO<sub>2</sub> con Mn. Selectividad de etileno: (a) ZMgMn-5, (b) ZMgMn-1, (c) ZMgMn-2, (d) ZMgMn-3 y (e) ZMgMn-4. Selectividad de etano: (f) ZMgMn-5, (g) ZMgMn-1, (h) ZMgMn-2, (i) ZMgMn-3 y (j) ZMgMn-4.

Tabla 6.4 Actividad catalítica inicial y final en el AOM.

Catalizador	Actividad inicial		Actividad final			
	Tiempo (s)	% C CH <sub>4</sub>	%C CH <sub>4</sub>	%S C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	%S C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	%S C <sub>2</sub>
ZrM-8	90	3.73	1.91	0.82	9.41	10.23
ZrM-9	60	100	1.26	4.1	14.1	18.2
ZrPM-1	60	80.98	1.92	1.19	10.04	11.23
ZYMP-1	60	100	2.23	1.24	6.94	8.18
ZYMP-2	60	74.52	2.12	1.18	8.11	9.29
ZMg-5	90	2.23	1.72	3.25	6.99	10.24
ZMg-1	90	2.52	1.74	1.74	11.95	13.69
ZMg-2	60	1.78	1.73	2.47	6.89	9.36
ZMg-3	60	2.84	1.63	2.69	10.59	13.28
ZMg-4	90	3.84	1.94	2.75	6.44	9.19
ZMgMn-5	60	6.10	2.66	24.17	34.70	58.87
ZMgMn-1	60	95.15	1.64	0.74	4.29	5.03
ZMgMn-2	60	100	2.09	1.53	8.68	10.21
ZMgMn-3	90	92.14	2.14	2.14	8.35	10.49
ZMgMn-4	90	6.74	2.12	0.64	9.71	10.35

El Apéndice I presenta todas las evaluaciones catalíticas de los materiales, se reportan las selectividades a etileno y etano, así como la conversión de metano con respecto al tiempo.

Una vez que se cuentan con resultados de caracterización, podemos analizar el comportamiento de los catalizadores durante la evaluación catalítica en el AOM, para esto se requiere estudiar paralelamente todos los resultados obtenidos. Es necesario analizar las diferencias estructurales provocadas por los diversos métodos de síntesis y composición química de cada material. Estas diferencias afectan el comportamiento térmico y actividad catalítica de los catalizadores. En el capítulo 7 se discuten todos los resultados descritos en este capítulo, con la finalidad de entender el comportamiento de los diversos materiales evaluados en el AOM.

---

## 7 Discusión

El comportamiento catalítico de cualquier material está íntimamente relacionado con sus propiedades físicas y químicas. Por lo tanto, la información recopilada en los capítulos anteriores, ayudará a entender y relacionar la estructura y la actividad catalítica de los materiales que fueron sintetizados mediante el proceso sol-gel y co-precipitación. Al analizar paralelamente los resultados obtenidos con las diversas técnicas de caracterización y compararlos con los resultados publicados por diversos autores, se puede determinar principalmente la estructura de los materiales y sus transformaciones como resultado del incremento de la temperatura, además, también se estudiarán los beneficios obtenidos en el acoplamiento oxidativo de metano al utilizarlos como catalizadores.

### 7.1 Comportamiento térmico

Con los resultados obtenidos por los análisis termogravimétricos y termodiferenciales, se determinó el comportamiento térmico desde temperatura ambiente hasta 1000°C de los catalizadores sintetizados. Este tipo de análisis permite conocer las diferentes etapas de pérdida de peso y los cambios energéticos que se producen por eliminación de compuestos o modificaciones estructurales.

Primeramente, se analizarán en conjunto los resultados obtenidos por ATG y ATD de los materiales sintetizados mediante el proceso sol-gel y posteriormente, los resultados de los materiales sintetizados por co-precipitación.

La Figura 6.1 muestra los termogramas de ATG de los materiales sintetizados por el proceso sol-gel. En todos ellos se observa una pérdida de peso rápida hasta aproximadamente 400°C. Esta etapa involucra varios procesos de pérdida de peso que se detectan al calcular la primera derivada de los termogramas del ATG (figuras 6.1f-h). Pero los procesos detectados son varios y poco definidos al menos hasta los 400°C.

Mediante los termogramas de los ATD resultó más fácil detectar los procesos de pérdida de peso o los cambios estructurales que sufren las muestras sintetizadas por sol-gel (Figura 6.2). Primeramente, se eliminan las moléculas de agua fisisorbida y solventes residuales, provocando un cambio de energía endotérmico en un rango de temperatura de

135°C hasta 175°C. Una segunda pérdida de peso, no tan definida en los termogramas de ATG, pero que provoca el primer cambio de energía exotérmico es ocasionada por la eliminación de agua cristalina y solventes residuales de baja volatilidad. La temperatura a la que se realiza esta segunda pérdida, como se muestra en la Tabla 6.1 en la columna del primer pico exotérmico, ocurre entre 199 y 292°C.

Una tercera pérdida de peso es evidente en la primera derivada de los termogramas ATG y la temperatura a la que ocurre, 423–564°C, también es señalada en la cuarta columna de la Tabla 6.1. Esta pérdida es más evidente para los materiales sintetizados por el proceso sol–gel que para los materiales sintetizados por co–precipitación ya que probablemente se deba a la combustión de materia orgánica que forma parte del precursor de Zr y del solvente usado en el proceso sol–gel. Esta pérdida precede a un proceso exotérmico importante y característico de la circonia que se presenta en un rango de 431 a 540°C, el cual se adjudica a la cristalización de los materiales, que consiste en la transición de un material amorfo a uno cristalino, la temperatura a la que se realiza este cambio para cada material, se señala en la última columna de la Tabla 6.1. La razón de que el proceso de cristalización esté precedido por una pérdida de peso, posiblemente se debe a que el reacomodo de los átomos provoca la difusión y eliminación de materia orgánica, agua ocluida en el sólido y eliminación del ion  $\text{OH}^-$  al formarse los óxidos de Zr y Mn.

Por otro lado, si comparamos el termograma del ATD de la circonia pura (Figura 6.2a) con el termograma de cualquier otro material sintetizado por sol–gel, se observa que el pico asignado a la cristalización de la circonia se recorre a temperaturas mayores y resulta ser menos exotérmico en presencia de óxido de Mn, incluso para el material ZRM–8 el proceso de cristalización es prácticamente atérmico (Figura 6.2c). Por lo tanto, se puede decir que la presencia de átomos metálicos de Mn retarda el proceso de cristalización y disminuye la exotermicidad, posiblemente este comportamiento se deba a que antes de llegar a la temperatura a la cual ocurre el proceso total de cristalización, el material sufre una cristalización gradual antes de llegar a la temperatura indicada en la Tabla 6.1 como el segundo pico exotérmico.

Si analizamos los materiales sintetizados por co-precipitación, también se identifican los mismos procesos que los materiales sintetizados por sol-gel con algunas variantes. El cambio de pendiente de los termogramas del ATG que presentan los materiales sintetizados por sol-gel y que se muestra en la cuarta columna de la Tabla 6.1, no es apreciable en la primera derivada de los termogramas de ATG de los materiales sintetizados por co-precipitación (Figura 6.3). Sin embargo, un cambio de pendiente bien definido al analizar la primera derivada aparece en un rango de 120 a 146°C, posiblemente esta pérdida de peso sea ocasionada por la eliminación de agua fisisorbida por los materiales. Otra diferencia es que los materiales sintetizados por co-precipitación presentan el primer proceso exotérmico con un cambio de energía mayor que los materiales sintetizados por sol-gel (Figura 6.4 y Tabla 6.1). El proceso de cristalización, segundo pico exotérmico, se realiza a temperaturas mayores en los catalizadores  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$  sintetizados por co-precipitación. Duchet y col.<sup>22</sup> han reportado que el metal que más retarda el proceso de cristalización es el Y, ya que la formación de enlaces Zr-O-Y retarda la cristalización, lo cual se comprueba al analizar los termogramas de ATD de los materiales  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$ .

El catalizador con 9.97%at. met. de Y (Figura 6.4c) sufre los dos procesos exotérmicos con un cambio de energía muy similar entre si. Para determinar por qué este material presenta el primer proceso exotérmico con un cambio de energía mayor que el material con 3.94%at. met. de Y, se analizaron los termogramas de ATG y ATD del óxido binario  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  y del óxido sencillo  $\text{MnO}_x$ . En la Figura 6.7a se aprecia que el material formado por óxidos de Y y Zr solamente presenta un pico exotérmico a una temperatura de 428°C y con un cambio de energía de -39.12 J/g. Al comparar este material con el  $\text{ZrO}_2$  puro (Figura 6.2a) se observa que ambos materiales presentan un proceso exotérmico muy similar tanto en temperatura como en el cambio energético. Por lo tanto, el material  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  solo presenta la cristalización del  $\text{ZrO}_2$ . El óxido de Mn puro sufre un proceso exotérmico a 599°C (Figura 6.7b) que justifica el incremento del cambio energético del segundo pico exotérmico del material ZYMP-2, pero no justifica el aumento en el pico exotérmico que aparece a los 354°C. Por lo tanto, se descarta que el incremento energético del primer pico exotérmico del material ZYMP-2 sea ocasionado por la cristalización de algún compuesto de Y o Mn. Lo que si se puede afirmar es que la composición química

afecta el comportamiento térmico de los catalizadores al ser calcinados desde temperatura ambiente hasta 1000°C.

Al analizar más detalladamente el termograma del ATG para el óxido de Mn (Figura 6.7c) se aprecian dos pequeñas ganancias de peso a 475 y 611°C, que muy probablemente son provocadas por la oxidación del Mn, ya que como se reporta en la literatura<sup>23</sup> a 470°C se obtiene el óxido MnO y a 600°C se transforma en Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este último se descompone a 1000°C para formar el Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o más específicamente Mn<sup>II</sup>Mn<sup>III</sup>O<sub>4</sub>. En el termograma de la Figura 6.7b este proceso provoca un cambio de energía endotérmico a los 967°C y simultáneamente se registra una pérdida de peso provocada por la eliminación de oxígeno que comienza a los 930°C (Figura 6.7c). De acuerdo con la información anterior y el trabajo que reportaron Stobbe y col<sup>21</sup>, el óxido formado por el Mn a 800°C posiblemente sea Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La importancia de mencionar esta suposición se debe a que la evaluación catalítica de todos los materiales también se realizó a 800°C.

Los materiales MgO/ZrO<sub>2</sub> presentan la pérdida de peso de manera muy similar a los materiales MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> sintetizados por co-precipitación (Figura 6.5). Sin embargo, las diferencias de los catalizadores MgO/ZrO<sub>2</sub> con el resto de los materiales se aprecian en los termogramas de ATD de la Figura 6.6.

Estos materiales presentan el pico correspondiente a la cristalización, segundo pico exotérmico, con un cambio de energía similar al que presenta el ZrO<sub>2</sub> puro. Lo que indica que la presencia del MgO no modifica notoriamente la exotermicidad del proceso de cristalización de la circonia, sin embargo, si altera la temperatura de cristalización. Al incrementarse el contenido de Mg el proceso de cristalización se recorre ligeramente a temperaturas mayores, mientras que el cambio energético disminuye. Posiblemente este comportamiento se debe a que entre mayor sea la temperatura a la que aparece el pico exotérmico correspondiente a la cristalización, los átomos sufren un ordenamiento gradual antes de llegar a la temperatura a la cual ocurre la cristalización total.

En términos generales, el comportamiento térmico de los catalizadores depende en gran medida del proceso de síntesis. En el proceso sol-gel, la cristalización de los materiales está precedida por una pérdida de peso ocasionada por la combustión de sustancias orgánicas que no se presenta en los materiales sintetizados por co-precipitación. Todos los procesos exotérmicos y endotérmicos son más claros y definidos en los

---

materiales sintetizado por co-precipitación que por sol-gel. Estos últimos materiales contienen una gran cantidad de compuestos orgánicos que se eliminan en un amplio rango de temperatura y ocasionan que cambios energéticos que corresponden a modificaciones estructurales no sean tan evidentes en los termogramas de ATD. La composición química también modifica el proceso de cristalización de la circonia. La presencia de Y, Mn y Mg provoca que la cristalización se realice a temperatura mayor, siendo el Y el metal que más retarda este proceso.

Para conocer la estructura cristalina que adquieren los materiales al ser calcinados a 800°C se realizaron estudios de difracción de rayos-X, los cuales se discuten en la siguiente sección.

## 7.2 Estructura Cristalina

Para conocer la estructura cristalina que adquieren los catalizadores formados por óxidos de Zr, Y, Mn y Mg y relacionarla con su actividad catalítica, es necesario estudiar de manera aislada al  $ZrO_2$  que es el principal componente de estos materiales. Se han realizado estudios muy completos acerca de las fases cristalinas que adquiere la circonia, encontrando que la presencia de una o varias formas cristalinas así como el grado de cristalinidad depende de diversos factores como: método de síntesis, composición química (si existen átomos metálicos diferentes al Zr) y temperatura.

El difractograma de la Figura 6.8b, corresponde al  $ZrO_2$  calcinado a 500°C, el cual presenta estructura tetragonal, mientras que este mismo material calcinado a 850°C presenta estructura monoclinica (Figura 6.8c). Por lo tanto, podemos concluir que a 500°C se favorece la presencia de circonia en fase tetragonal, mientras que a 850°C predomina la fase monoclinica. La transformación de fase cristalina tetragonal a monoclinica es ocasionada por el incremento de la temperatura, donde los átomos se reacomodan para obtener una forma cristalina estable termodinámicamente. Si analizamos paralelamente los difractogramas de la circonia a 500 y 850°C con el termograma de la figura 6.2a, se observa que la transición estructural de fase tetragonal a monoclinica es un proceso atómico, ya que el  $ZrO_2$  no presenta ningún cambio energético en este rango de temperatura.



La Figura 6.8d corresponde al difractograma del material ZrM-3 que se sintetizó mediante la impregnación del Mn y posteriormente calcinado a 800°C, este material presenta estructura tetragonal predominantemente. La Figura 6.8a muestra un material sintetizado por co-gelificación de isopropóxido de Zr y nitrato de Mn calcinado a 800°C, que también adquiere principalmente estructura tetragonal. Por lo tanto, la presencia de Mn favorece la formación de la fase tetragonal de la circonia e impide su transición a monoclinica, independientemente si el Mn se localiza solamente en la superficie o esté distribuido en todo el volumen del material. Se han realizado amplios estudios donde se estabiliza la circonia a una cierta fase cristalina, agregando átomos metálicos con radio iónicos diferente del Zr, que rigidizan la estructura del ZrO<sub>2</sub>, evitando así la transición de fase. Este efecto puede explicar el comportamiento de la circonia en presencia de Mn, ya que el Zr<sup>4+</sup> tiene un radio iónico de 0.80Å y el Mn<sup>3+</sup> de 0.66Å, lo cual, da una diferencia de radios ionicos de 0.14Å<sup>24</sup>. Se considera el radio iónico del Mn<sup>3+</sup> ya que a 800°C Stobbe y col. reportan la formación del óxido Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>21</sup>.

Por otro lado, si comparamos el material MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> sintetizado mediante el proceso sol-gel (Figura 6.8a) con un material de la misma composición química pero que se sintetizó por co-precipitación (Figura 6.9a) y ambos calcinados a 800°C, se observa que el material sintetizado mediante el proceso sol-gel adquiere una estructura más cristalina que el material sintetizado por co-precipitación. Una característica del proceso sol-gel es que se obtienen materiales con cristales de menor tamaño y más homogéneos que los sintetizados por co-precipitación, los cristales pequeños son más reactivos y favorecen la transición de un material amorfo a cristalino. Otra diferencia entre estos dos materiales es que el sintetizado por sol-gel, ZrM-8, presenta una menor cantidad de circonia en fase monoclinica que el material sintetizado por co-precipitación, ZrPM-1, lo que sugiere que el material ZrM-8 presenta una mayor dispersión del Mn y por lo tanto estabiliza mejor a la fase tetragonal de la circonia, ya que otra característica del proceso sol-gel es que se obtienen materiales con una composición química más homogénea que la que se obtiene por co-precipitación.

Al adicionar Y a los materiales MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> para formar Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> se favorece totalmente a la fase tetragonal de la circonia. Es importante recordar que los catalizadores ZYMP-1 (Figura 6.9b) y ZYMP-2 (Figura 6.9c) tienen la misma cantidad de

átomos que sustituyen al Zr, es decir, la suma de átomos de Mn e Y es la misma en ambos casos. Sin embargo, el material ZYMP-2 que contiene mayor cantidad de Y es más cristalino que el material ZYMP-1. Lo que indica que al aumentar la cantidad específicamente de Y aumenta la cristalinidad en la circonia. Este comportamiento posiblemente se justifica al analizar las diferencias de los radios iónicos entre el Y, Mn y Zr. El radio iónico del  $Y^{3+}$  es de 0.93 Å, dando una diferencia de 0.13 Å entre Y y Zr, mientras que la diferencia entre Mn y Zr es de 0.14 Å. Por lo tanto, como la diferencia de radios Y-Zr es menor que la diferencia Mn-Zr, se puede decir que el Y logra estabilizar a la circonia en fase tetragonal sin deformar notablemente la estructura cristalina, mientras que una mayor concentración de Mn provoca mayor deformación estructural.

En la Figura 6.11 se observa el efecto que provocan las diferentes cantidades de MgO en catalizadores de tipo MgO/ZrO<sub>2</sub>. El difractograma de la Figura 6.11a corresponde a un material con 5%at. met. de Mg, en este material se aprecian una cantidad ligeramente mayor de circonia en fase monoclinica que tetragonal. Al aumentar el contenido de Mg a 15%at. met. (Figura 6.11b) la fase monoclinica es ligeramente menor que la tetragonal. En el material con 20%at. met. de Mg la presencia de circonia tetragonal se favorece, apareciendo una pequeña cantidad de monoclinica. Si el contenido de Mg aumenta hasta 30%at. met. (Figura 6.11d), la estructura cristalina predominante es la tetragonal con una pequeña cantidad de fase monoclinica. Por lo tanto, al incrementarse el contenido de Mg en los catalizadores de tipo MgO/ZrO<sub>2</sub> se favorece la presencia de circonia en fase tetragonal. Las fracciones volumétricas y de intensidades para cada fase en todos los catalizadores se reportan en la Tabla 6.2. Los materiales que contienen Mg presentan cristalinidad similar a 800°C. Por consiguiente, se puede decir que la variación del contenido de Mg afecta principalmente la cantidad de fase tetragonal y monoclinica sin alterar la cristalinidad del material.

De los resultados anteriores, se puede afirmar que la circonia se estabiliza preferentemente a fase tetragonal en presencia de átomos metálicos distintos al Zr, como Y, Mn y Mg. Sin embargo, la estabilización con Y es más eficiente que con Mn o Mg.

Al sustituir cationes  $Zr^{4+}$  por cationes de menor valencia como  $Y^{3+}$  o  $Mg^{2+}$ , se producen vacancias de oxígeno que no permiten la transición de fase tetragonal a monoclinica con el incremento de temperatura a 800°C. Otro aspecto importante que evita

---

la transición de fase, es la diferencia que existe entre los radios atómicos de las especies metálicas, esta diferencia rigidiza la estructura cristalina, dificultando el reacomodo de los átomos en el  $ZrO_2$ .

### 7.3 Cambios estructurales de los materiales después de evaluados catalíticamente

Los materiales durante la evaluación catalítica permanecen a  $800^\circ C$  aproximadamente durante 20h, además, el procedimiento del AOM provoca que los materiales sufran constantes oxidaciones y reducciones de manera cíclica. Estas condiciones de operación ocasionan cambios estructurales de los catalizadores. El material  $MnO_x/ZrO_2$  sintetizado por co-precipitación sufre la transformación total de la fase tetragonal a monoclinica (figuras 6.9a y 6.10a) durante la evaluación catalítica (Tabla 6.2). Por lo tanto, el Mn estabiliza a la circonia en fase tetragonal de manera temporal, ya que la estructura cristalina del  $ZrO_2$  se altera durante el AOM. Esta transformación puede ser consecuencia de los cambios constantes de oxidación y reducción del óxido de Mn, como lo indican los estudios realizados por Stobbe y col.<sup>21</sup> Los óxidos de Mn son considerados como almacenes de oxígeno, estos oxígenos probablemente son adsorbidos por la circonia, disminuyendo la cantidad de vacancias de oxígeno presentes en el  $ZrO_2$ , por consiguiente, la disminución de estas vacancias permite la transición de fase cristalina tetragonal a monoclinica conforme el material es evaluado catalíticamente en el AOM.

En los catalizadores  $Y_2O_3-MnO_x/ZrO_2$  la presencia de Y evita la transición de fase tetragonal a monoclinica durante la evaluación catalítica. La Figura 6.9b muestra el difractograma del material  $Y_2O_3-MnO_x/ZrO_2$  en fase tetragonal antes de ser evaluado catalíticamente, el difractograma de la Figura 6.10b corresponde al mismo material después de ser evaluado catalíticamente en el AOM, en este difractograma se observa que la estructura cristalina del material no se modifica considerablemente. En la tabla 6.2 se reporta una pequeña transformación de fase tetragonal a monoclinica. Tal vez, esta pequeña transformación, sea el resultado de una mala dispersión del Y. Por lo tanto, el Y estabiliza más eficientemente la estructura tetragonal de la circonia que el Mn, ya que el material  $MnO_x/ZrO_2$  no conserva su estructura cristalina durante la reacción del AOM.

La estructura cristalina de los materiales MgO/ZrO<sub>2</sub> también fue estudiada por DRX después de la evaluación catalítica (Figura 6.12). En estos materiales la transición de fase tetragonal a monoclinica durante el AOM es un proceso poco significativo, ya que la cantidad transformada es muy pequeña. Por lo tanto, la presencia de Mg en la circonia estabiliza la circonia en fase tetragonal, e incluso, evita su transición durante el AOM.

Resumiendo todos los resultados obtenidos sobre la estructura cristalina de los materiales sintetizados se puede concluir lo siguiente: Una vez que el ZrO<sub>2</sub> cristaliza se obtiene circonia en fase tetragonal, al incrementarse la temperatura de calcinación de 500 a 800°C, la circonia sufre una transición de fase tetragonal a monoclinica. La presencia de átomos metálicos de Y, Mn y Mg estabilizan la circonia en fase tetragonal. Sin embargo, la presencia de Mn solo la estabiliza temporalmente, ya que durante el AOM la circonia sufre una transición total a fase monoclinica. El Y y Mg provocan que la circonia conserve su estructura tetragonal aun después de la evaluación catalítica.

#### 7.4 Propiedades texturales

Las propiedades texturales, como área superficial y porosidad, son diferentes para cada tipo de catalizador que se sintetizó. La Tabla 6.3 resume los valores de área superficial que presentan algunos materiales. En términos generales, estos materiales presentan áreas superficiales bajas en comparación con otros materiales ampliamente utilizados en catálisis, por ejemplo, el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta normalmente áreas cercanas a los 200m<sup>2</sup>/g.

Al comparar dos materiales de tipo MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, donde la única diferencia entre ellos es el método de síntesis, se observa que el material ZrPM-1, sintetizado por precipitación, presenta mayor área y menor cristalinidad (Figura 6.9a) que el material ZrM-8 (Figura 6.8a) sintetizado por sol-gel.

Este mismo efecto se presenta en materiales de tipo Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, donde al aumentar la cantidad de Y aumenta también la cristalinidad, pero disminuye el valor del área superficial, (Figuras 6.9 b y c).

Por el comportamiento que presentan los dos tipos de catalizadores anteriormente descritos, se puede asumir, que la variación del área superficial está ligada con el grado de cristalinidad de los materiales, ya que un material menos ordenado presenta mayor área superficial.

Por otro lado, se analizó el área superficial de material ZrM-8 calcinado a 800°C durante 4h, presentando área superficial mayor que cuando es calcinado durante 8h (Tabla 6.3). La disminución del área superficial conforme se incrementa el tiempo de calcinación, sugiere una transformación de fase cristalina y efectos de sinterización.

Los materiales  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$ , presentan áreas superficiales menores con respecto a los materiales  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$ , sin embargo, un aumento en el contenido de Mg no modifica el valor del área superficial significativamente, a pesar de que para el material con 5%at. met. de Mg (ZMg-5) existe una mezcla de fase tetragonal y monoclinica. Estudios realizados por Mercera y col.<sup>16</sup> reportan que la presencia del MgO en la circonia sintetizada por co-precipitación disminuye el valor del área superficial, ya que produce un aumento en el tamaño de cristal.

Los catalizadores  $\text{MnO}_x\text{-MgO}/\text{ZrO}_2$ , formados por la impregnación de precursores del  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  con Mn, no varían apreciablemente el valor del área superficial con respecto a los materiales  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  que contienen cantidades similares de Mg.

En la tabla 6.3 también se reporta el valor del área superficial después de que los catalizadores ZrPM-1, ZYMP-1 y ZMg-1 fueron evaluados en el AOM, los tres materiales presentan una disminución de área superficial, lo cual indica, que los catalizadores sufren una sinterización gradual durante el AOM.

Las isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$ , se muestran en la Figura 6.13. Los materiales  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$ , presentan el mismo tipo de isoterma que según la clasificación BDDT es del tipo IV, este tipo de isotermas la presentan los materiales mesoporosos. Cuando el volumen se incrementa rápidamente a valores altos de  $P/P_0$ , significa que está ocurriendo la condensación del  $\text{N}_2$  en los poros. El tipo de histéresis sugiere la presencia de poros tubulares.

Los catalizadores tipo  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  presentan una isoterma de tipo II, típica en los materiales no porosos, además, la ausencia de histéresis significa que el  $\text{N}_2$  adsorbido no tiene ninguna resistencia al desorberse.

De acuerdo con los resultados obtenidos por fisisorción de  $N_2$ , podemos identificar dos principales factores, que alteran las propiedades texturales de los catalizadores: (i) crecimiento del cristal, (ii) transformación de fase tetragonal a monoclinica que se acelera por fenómenos difusivos y (iii) sinterización intercrystalina.

### 7.5 Evaluación catalítica

Los productos de reacción en el acoplamiento oxidativo de metano con mayor valor industrial son  $C_2H_4$  y  $C_2H_6$ , pero también se obtienen productos formados por una oxidación total o parcial del metano como  $CO_2$  y  $CO$ . Los productos de mayor interés en este trabajo de investigación son el etileno y etano, por lo tanto se hará una constante referencia a sus selectividades. Todos los catalizadores presentan una conversión inicial de metano muy irregular, sin embargo, se observa que después de transcurrir un cierto tiempo de reacción, la conversión permanece constante y muy similar para todos los catalizadores, variando de 1.21 a 2.23 %.

La Tabla 6.4 muestra la conversión de metano inicial para cada catalizador evaluado, en algunos materiales la conversión inicial se detectó a los 60 segundos de reacción, mientras que para otros materiales se detectó a los 90 segundos, pero en ambos casos la conversión inicial corresponde a la primera señal detectada por el cromatógrafo. Lo que resulta interesante observar es que los catalizadores que contienen Mn presentan una conversión de metano del 100% o ligeramente menor. Sin embargo, esta alta conversión disminuye rápidamente al igual que la producción de  $CO_2$  como lo indican los resultados reportados en el Apéndice de este trabajo. Por lo tanto, se concluye que la presencia de Mn en los catalizadores provoca una oxidación del metano cercana al 100% solamente al iniciar la reacción. Probablemente la especie de oxígeno presente al iniciar la reacción favorece la oxidación del metano, sin embargo, esta especie de oxígeno se agota rápidamente y provoca una disminución acelerada en la conversión. También en la Tabla 6.4 se muestran los resultados de actividad catalítica al final de cada reacción, para la mayoría de los catalizadores se registró a los 20 minutos de reacción. La última columna de ésta tabla presenta la suma de selectividades a etileno y etano (%S  $C_2$ ), mostrando que el material ZMgMn-5 presenta selectividades a hidrocarburos mucho mayores que al resto de los

catalizadores evaluados, por lo que se pretende comprobar este resultado. Si se descarta el resultado de éste último catalizador, se observa que el material ZrM-9, sintetizado por sol-gel utilizando HCl como catalizador de hidrólisis, y los catalizadores ZMg-5, 1, 2, 3 y 4 de tipo MgO/ZrO<sub>2</sub> son los más selectivos hacia etileno y etano si se comparan con el resto de los catalizadores. Más adelante se discute como es que las propiedades fisicoquímicas de estos materiales favorecen el AOM.

Todos los catalizadores presentan una selectividad mayor a etano que a etileno, lo que sugiere que solamente una pequeña cantidad del etano formado por la unión de dos radicales metilo sufre una deshidrogenación, provocando una baja producción de etileno.

En la Figura 6.14 se muestran las selectividades de etileno y etano de dos materiales MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> sintetizados por el proceso sol-gel. La diferencia entre ellos es el ácido que se utilizó como catalizador de hidrólisis en la síntesis. Se puede apreciar que el material sintetizado con HCl es más selectivo hacia etileno y etano en comparación con el material sintetizado con HNO<sub>3</sub>. Este comportamiento posiblemente es ocasionado por la presencia de iones Cl<sup>-</sup> en el catalizador. A pesar de que el catalizador es lavado hasta no detectar iones Cl<sup>-</sup> mediante la precipitación con AgNO<sub>3</sub>, no se descarta la presencia de cloro. Amenomiya y col.<sup>7</sup> mencionan que el catalizador Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> promovido con LiCl presenta alto rendimiento hacia hidrocarburos C<sub>2</sub> en el AOM ya que el LiCl favorece la selectividad hacia etileno principalmente, también mencionan que catalizadores promovidos con NaCl son más activos en el AOM que los que no contienen compuestos clorados. Por lo tanto, el catalizador MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> sintetizado con HCl, posiblemente contiene iones Cl<sup>-</sup> que alteran la actividad catalítica.

Las selectividades a etileno y etano de los catalizadores MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> sintetizados por co-precipitación se muestra en la Figura 6.15. El material MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> (Figura 6.15a) y los materiales Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> con 3.94 y 9.97%at. met. de Y (Figura 6.15b y c) presentan selectividad hacia etileno similar. Sin embargo, la selectividad hacia etano es mayor en el material MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> (Figura 6.15d), además de presentar menor cristalinidad que los catalizadores Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Probablemente, la baja cristalinidad del material que implica mayor número de defectos estructurales, incrementa la conducción de iones oxígeno que favorece la producción de etano. Otro factor no tan importante pero que también favorece la selectividad hacia etano, es que el

material  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$  presenta área superficial menor si se compara con el catalizador  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$  (Tabla 6.3). Por lo tanto, en los catalizadores que se sintetizaron, una área superficial baja facilita la desorción de etano y etileno del catalizador, evitando así la oxidación hacia CO y  $\text{CO}_2$ . El comportamiento catalítico del material  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$  con 9.97%at. met. de Y es muy similar al material con 3.94%at. met. de Y después de los 400 segundos de reacción. Sin embargo, el material con mayor contenido de Y en los primeros segundos presenta una selectividad hacia etileno de 1.9% (Figura 6.15c) y una selectividad hacia etano de 8% (Figura 6.15f), ambas selectividades decrecen hasta aproximadamente 0% a los 200 segundos de reacción y finalmente aumentan hasta alcanzar el estado estacionario. Este comportamiento también se observa en otros catalizadores como se verá más adelante.

Los resultados de la evaluación catalítica en el AOM de los catalizadores  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  se muestran en la Figura 6.16. En estos catalizadores la selectividad hacia etileno es muy similar para las diferentes concentraciones de Mg. En los primeros segundos de reacción la selectividad a etileno es cercana a cero, incrementándose hasta aproximadamente 3% a los 500 segundos de reacción, después de este tiempo la selectividad permanece constante hasta por lo menos 1200 segundos (figuras 6.16a–e). Por otro lado, la selectividad hacia etano es mayor que a etileno en todos los catalizadores  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  (figuras 6.16f–j), pero en los primeros segundos de reacción la selectividad a etano varía mucho de un catalizador a otro. Para los catalizadores con 5 y 10%at. met de Mg (figuras 6.16f y g) la selectividad de etano es aproximadamente del 10% o ligeramente menor. A los 240 segundos la selectividad decae hasta aproximadamente 0% y finalmente la selectividad se incrementa hasta alcanzar el estado estacionario. Los catalizadores con 15 y 20%at. met de Mg (figuras 6.16h e i) presenta un comportamiento similar, sin embargo, la selectividad hacia etano que se alcanzó al inicio de la reacción es mucho mayor que en los catalizadores con 5 y 10%at. met de Mg. En el catalizador con 30%at. met de Mg (Figura 6.16j), la selectividad inicial hacia etano no es tan alta como en los catalizadores anteriores, pero también se puede apreciar el mismo comportamiento.

En resumen, todos los catalizadores de tipo  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  presentan un mínimo en la selectividad de etano entre los 180 y 300 segundos, posteriormente esta selectividad aumenta aproximadamente hasta los 400 segundos y finalmente alcanzan el estado



estacionario hasta por lo menos 1200 segundos de reacción. Este comportamiento en la selectividad a etano que se presenta al inicio de las reacciones, tal vez también este presente en la selectividad a etileno, pero no es tan evidente. Una posible explicación para el comportamiento que se describió anteriormente puede justificarse al analizar que los catalizadores contienen diferentes especies de oxígeno. En la sección 2.3 se explica como el oxígeno molecular de la fase gaseosa se adsorbe al catalizador y se incorpora a la red cristalina. Este proceso de absorción provoca la formación de diferentes especies iónicas del oxígeno. Posiblemente al iniciar la reacción existe un mayor contenido de cierta especie de oxígeno superficial que favorece la formación de etileno y etano, pero que disminuye rápidamente y provoca también la disminución de las selectividades a etileno y etano. Posteriormente, se observa que las selectividades a etileno y etano se incrementan hasta cierto valor y después permanecen constantes, este comportamiento tal vez sea el resultado de una posible difusión de oxígeno iónico que forma parte de la red cristalina hacia la superficie del sólido, lo que evita que el catalizador se desactive.

La Figura 6.17 muestra las selectividades a etileno y etano de los catalizadores  $\text{MnO}_x\text{-MgO/ZrO}_2$ . Estos materiales presentan selectividades hacia etano mayores que hacia etileno al igual que los materiales  $\text{MgO/ZrO}_2$ . Las selectividades tanto a etileno como a etano son mayores para el material con menor contenido de Mg (figuras 6.17a y f). Lo que sugiere que la presencia de Mg y Mn pueden inhibir la función de la circonia en el AOM. Este efecto de inhibición resulta más evidente en el material con mayor contenido de Mg (Figura 6.17e) ya que presenta una selectividad final hacia etano menor al 1%. Al recordar que los dos materiales  $\text{MgO/ZrO}_2$  con menor contenido de Mg antes de ser impregnados con Mn, presentan una mezcla de circonia en fase tetragonal y monoclinica, se puede inferir que la mezcla de fases cristalinas favorece la transformación de metano a etileno y sobre todo a etano. Por lo tanto, el aumento de la selectividad hacia etileno y etano se ve favorecida sobre todo por la presencia de una mezcla de fases cristalinas que por un aumento en el contenido de Mg.

En todos los catalizadores de tipo  $\text{MnO}_x\text{-MgO/ZrO}_2$ , después de alcanzar la selectividad máxima hacia etileno y etano, estas disminuyen ligeramente antes de llegar a los 1200 segundos de reacción. Probablemente la disminución de las selectividades se deba a la presencia de fenómenos de sinterización gradual de los materiales.

Si se analizan paralelamente los catalizadores  $\text{MnO}_x\text{-MgO/ZrO}_2$  y  $\text{MgO/ZrO}_2$  se observa que la presencia de Mn disminuye ligeramente la producción de etileno. Sin embargo, la selectividad hacia etano se incrementa, sobre todo para el material con 4.69%at.met. de Mg (Figura 6.17f).

Al comparar todos los catalizadores anteriormente descritos, se observa que los catalizadores que contienen Mg son más selectivos hacia etileno y etano que los catalizadores que no lo contienen. Además, los catalizadores que contienen Mg son no porosos y presentan áreas superficiales bajas. Tal vez estas características texturales evitan la oxidación de los productos de reacción a CO y  $\text{CO}_2$ , ya que los hidrocarburos formados se desorben rápidamente en un material no poroso disminuyendo el tiempo de contacto entre los productos y el catalizador. Otra razón por la que el Mg favorece la producción de etileno y etano, está relacionada con los sitios básicos del catalizador. Choundhary y col.<sup>4</sup> encontraron que los materiales formados por tierras raras promovidas con MgO son buenos catalizadores para el AOM. El MgO aumenta la basicidad del catalizador y disminuye la fuerza y el número de sitios ácidos. Los sitios ácidos y básicos presentes en los catalizadores son esenciales para la ruptura heterolítica del enlace C-H. Sin embargo, si los sitios básicos son muy fuertes el carboanión  $\text{CH}_3^-$  adsorbido en el sólido se oxida hacia  $\text{CO}_x$ . Por esta razón, en los catalizadores  $\text{MnO}_x\text{-MgO/ZrO}_2$  un alto contenido de Mg incrementa la basicidad del catalizador y disminuye la formación de etileno.

El comportamiento que presentan algunos catalizadores, donde las selectividades al inicio de la reacción son altas y después disminuyen hasta aproximadamente 0% para finalmente incrementarse y alcanzar el estado estacionario, probablemente se deba a la presencia de diferentes especies de oxígeno. Al inicio de la reacción existe mayor contenido de cierta especie de oxígeno que favorece la formación de etileno y etano, sin embargo este oxígeno se agota rápidamente.

Resumiendo todos los resultados de la evaluación catalítica en el AOM, se puede decir que se obtiene un aumento en las selectividades de etileno y etano cuando se utilizan catalizadores que contienen MgO. El material  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$  sintetizado por sol-gel utilizando HCl, es más selectivo hacia etileno y etano que el material sintetizado también por sol-gel pero utilizando  $\text{HNO}_3$ . Si se relaciona el grado de cristalinidad con el comportamiento catalítico, se observa que los catalizadores con alta cristalinidad como

---

$Y_2O_3$ - $MnO_x/ZrO_2$ , no favorecen tanto la selectividad hacia etileno y a etano como lo hace un material menos cristalino, además, los materiales que contienen Y solamente presentan circonia en fase tetragonal al iniciar la reacción. El catalizador  $MnO_x/ZrO_2$  sintetizado por co-precipitación, presenta menor cristalinidad y esta formado en su mayoría por circonia en fase tetragonal y por una pequeña cantidad de fase monoclinica. Por lo tanto, un material con menor cristalinidad y que presente una mezcla de fases cristalinas, favorece la conversión de metano hacia etileno y etano. Probablemente una mezcla de fases aumente la cantidad de defectos estructurales que favorecen la transferencia de diversas especies de oxígeno y la formación de óxidos no estequiométricos.

La selectividad en el AOM también es modificada por las propiedades texturales de los catalizadores, ya que los catalizadores con menor área superficial presentan, en términos generales, mayores selectividades hacia etano y etileno que los catalizadores con áreas superficiales altas.

Después de estudiar las características físicas y químicas de los catalizadores sintetizados, así como su comportamiento en la evaluación catalítica, se puede decir que la cristalinidad baja, mezcla de fases y área superficial baja, favorecen la formación de etileno y etano.

Como se mencionó en la sección 2.5, Sofranko y col.<sup>10</sup> reportan selectividades de etileno y etano en el AOM mayores que las obtenidas con los catalizadores sintetizados en este trabajo de investigación. Sin embargo, es importante resaltar que el espacio velocidad (SV) que se utilizó en este trabajo fue aproximadamente 4 veces mayor que el utilizado por la referencia. Un espacio velocidad mayor implica que las condiciones de reacción fueron más severas, es decir, se trabajo con un flujo mayor o la cantidad de catalizador analizado fue menor. Por lo tanto, para poder comparar estrictamente los resultados que se obtuvieron en este trabajo con la referencia, se tendrían que presentar ambos resultados evaluados bajo las mismas condiciones experimentales.

Después de estudiar y analizar todos los resultados de caracterización y evaluación catalítica de los materiales  $MnO_x/ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ - $MnO_x/ZrO_2$ ,  $MgO/ZrO_2$  y  $MnO_x$ - $MgO/ZrO_2$ , se llega a una serie de conclusiones generales que se resumen en el siguiente capítulo.

---

## 8 Conclusiones

El principal objetivo de utilizar un catalizador en cualquier reacción química, es facilitar la transformación de reactivos a productos. Pero el comportamiento catalítico de los materiales depende de sus características estructurales, texturales, comportamiento térmico y composición química. Los materiales  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{MnO}_x\text{-MgO}/\text{ZrO}_2$  fueron caracterizados con la finalidad de entender y relacionar su comportamiento catalítico con las propiedades fisicoquímicas, de la siguientes manera:

La estructura cristalina que presenta el  $\text{ZrO}_2$  depende de diversos factores, como método de síntesis, composición química y tratamiento térmico.

El proceso de cristalización de la circonia que consiste en la transformación de un material amorfo a cristalino se realiza a  $431^\circ\text{C}$ . La presencia de átomos metálicos de Y, Mn, y Mg, provoca que el proceso de cristalización se realice a temperatura mayor, siendo el Y el metal que más retarda este proceso.

En los catalizadores sintetizados mediante sol-gel, el proceso de cristalización lo precede una pérdida de peso ocasionada por la combustión de sustancias orgánicas.

La calcinación de la circonia a  $500^\circ\text{C}$  favorece la estructura cristalina tetragonal, si la temperatura de calcinación se incrementa hasta  $850^\circ\text{C}$ , la fase tetragonal sufre una transición a monoclinica. Esta transición de fases es un proceso totalmente atérmico.

La presencia de Mn estabiliza a la circonia preferentemente en fase tetragonal al ser calcinada a  $800^\circ\text{C}$ , pero el método de síntesis afecta el grado de cristalinidad en los materiales  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ . Los materiales sintetizados por el proceso sol-gel, son más cristalinos que los sintetizados por co-precipitación cuando son calcinados a  $800^\circ\text{C}$ . La presencia de Y también favorece la estabilización de la circonia en fase tetragonal, incluso, al aumentar el contenido de Y se incrementa la cristalinidad de la circonia. En los catalizadores de tipo  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$ , el aumento del contenido de Mg favorece la presencia de circonia en fase tetragonal, sin afectar la cristalinidad de los materiales.

Por lo tanto, la presencia de cationes de Y, Mn y Mg promueven la estabilización de la circonia en fase tetragonal.

El Y y el Mg, evitan que la circonia sufra la transición de fase tetragonal a monoclinica durante la evaluación catalítica en el AOM. Sin embargo, los catalizadores formados por óxidos de Zr y Mn, no son capaces de conservar la estructura tetragonal durante la evaluación catalítica.

El valor del área superficial de los materiales  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$  está relacionado con el grado de cristalinidad. Los materiales menos cristalinos presentan áreas superficiales mayores. Mientras, que para los catalizadores  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$ , la sola presencia del óxido de Mg provoca la formación de sólidos no porosos y por lo tanto, el valor de área superficial es considerablemente menor a los catalizadores que no contienen Mg.

Los resultados obtenidos por el AOM indican que el catalizador  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ , sintetizado por sol-gel utilizando HCl como catalizador de hidrólisis, y los catalizadores  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  son los más selectivos a etileno y etano al compararlos con todos los catalizadores sintetizados. Por lo tanto, la presencia de Cl y Mg aumentan la selectividad de etileno y etano en el AOM. La presencia de Mn en los catalizadores provoca una alta oxidación del metano solamente al inicio de la reacción.

El contenido de Y en los catalizadores  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x/\text{ZrO}_2$  aumenta la cristalinidad del sólido, sin embargo, disminuye las selectividades de etileno y etano con respecto al catalizador  $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ .

Los materiales  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  presentan una alta producción de etileno y etano al compararlos con el resto de los materiales sintetizados. Este comportamiento se debe a la presencia de una mezcla de fases, a la ausencia de poros y al incremento de fuerza y sitios básicos.

Estos mismos materiales al ser impregnados con Mn para obtener catalizadores  $\text{MnO}_x\text{-MgO}/\text{ZrO}_2$ , alcanzan selectividades a etileno y etano máximas que después disminuyen ligeramente antes de los 1200 segundos de reacción. Este comportamiento sugiere la presencia de sinterización gradual de los materiales.

Al comparar los catalizadores  $\text{MnO}_x\text{-MgO}/\text{ZrO}_2$  y  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2$  se observa que la presencia de Mn disminuye la producción de etileno.

En términos generales, la baja cristalinidad, mezcla de fases, área superficial baja, presencia de Mn y sobre todo de Mg, son factores que favorecen la formación de etileno y etano mediante el AOM.

## 9 Sugerencias para investigación

Con la finalidad de continuar con el estudio del AOM mediante catalizadores de  $ZrO_2$ , se sugieren realizar algunas actividades experimentales que ayudarían a complementar esta línea de investigación.

El catalizador  $MnO_x/ZrO_2$  sintetizado mediante el proceso sol-gel utilizando HCl como catalizador de hidrólisis, presentó mayor selectividad hacia etileno y etano que el material sintetizados por co-precipitación. La presencia de Mg en los catalizadores también aumentó la selectividad hacia los mismos hidrocarburos si se comparan con los materiales libres de Mg. Por lo tanto, se propone sintetizar materiales  $MgO/ZrO_2$  utilizando el proceso sol-gel y adicionar una cierta cantidad de Cl con la finalidad de aumentar ambas selectividades.

En los resultados de evaluación catalítica se observa que la mayoría de los materiales presentan actividad hasta por lo menos 20 minutos de reacción, este comportamiento sugiere que los catalizadores no se desactivan tan rápidamente y podrían ser evaluados en el AOM bajo el régimen de co-alimentación, normalmente este método se realiza con óxidos no reducibles y una alimentación paralela de  $CH_4$  y  $O_2$ , mientras que en el método redox la alimentación de los reactivos es de forma cíclica.

Con la finalidad de entender el comportamiento que presentan los catalizadores durante la reacción, se propone determinar la cantidad de carbón depositado en la superficie de los materiales. Espectroscopía de IR es una buena herramienta para determinar la presencia de carbón. Por lo tanto, al analizar mediante espectroscopía de IR a los materiales después de catalizar el AOM a diferentes tiempo de reacción, se tendría un seguimiento de como se va depositando el carbón en la superficie del catalizador con respecto al tiempo. De igual manera, es posible determinar los cambios estructurales que sufren los catalizadores durante la evaluación catalítica, realizando análisis de difracción de rayos-X.

El Y y el La son metales que estabilizan la estructura cristalina tetragonal de la circonia. Sin embargo, el La tiene la ventaja de aumentar la transferencia de oxígeno del material. Por lo tanto, resultaría interesante estudiar la circonia estabilizada con La en el AOM. De esta manera se encontrarían catalizadores térmica y estructuralmente estables durante el AOM.

---

## 10 Bibliografía

- 1.- Fox J., Chen T. y Degen B., An evaluation of direct methane conversion processes, *Chem. Eng. Progress*, Abril (1990).
- 2.- Zhang Z., Verykios X. y Baerns M., Effect of electronic properties of catalysts for the oxidative coupling of methane on their selectivity and activity, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **36**, 507-55 (1994).
- 3.- Jones A., Leonard J., y Sofranko A., The oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons over alkali-*prooted* Mn/SiO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, **103**, 311-319 (1987).
- 4.- Choudhary V., Rane V., y Chaudhari S., Surface properties of rare earth promoted MgO catalysts and their catalytic activity/selectivity in oxidative coupling of methane, *Appl. Catal.*, **158**, 121-136 (1997).
- 5.- Gomez R., y col., Oxidative coupling of methane over sol-gel magnesium oxide catalysts: effect on selectivity to olefin formation, *Proc. 10th Int. Cong. Catal.*, Budapest, 2213-2216, Julio (1992).
- 6.- Keller G. y Bhasin M., Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane, *J. Catal.*, **73**, 9-19 (1982).
- 7.- Amenomiya Y., Birss V., Goledzinowski M., Galuszka J. y Sanger A., Conversion of methane by oxidative coupling, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **32(2)**, 163-227 (1990).
- 8.- Thomas J. y Thomas W., *Heterogeneous catalysis*, VCH, Weinheim, 525, (1997).
- 9.- Satterfield C., *Heterogeneous catalysis in industrial practice*, Krieger, Florida, 255 y 440 (1996).

- 
- 10.- Sofranko A., Leonard J. y Jones C., The oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons, *J. Catal.*, **103**, 302–310 (1987).
- 11.- Borchert H. y Baerns M., The effect of oxygen–anion conductivity of metal–oxide doped lanthanum oxide catalysts on hydrocarbon selectivity in the oxidative coupling of methane., *J. Catal.*, **168**, 315–320 (1997).
- 12.- Voskresenskaya E., Roguleva V. y Anshits A., Oxidant activation over structural defects of oxide catalysts in oxidative coupling of methane, *Catal. Rev–Sci. Eng.*, **37**(1), 101–143 (1995).
- 13.- Yi G. y Sayer M., Sol–gel processing of complex oxide films, *Ceram. Bulletin*, **70**(7), 1173–1179 (1991).
- 14.- Lopez T., Tzompantzi F., Navarrete J., Gomez R. Boldú J., Muños E. y Novaro O., Free radical formation in  $ZrO_2$ - $SiO_2$  sol-gel derived catalysts, *J. Catal.*, **181**, 285-293 (1999).
- 15.- Pinna F., Supported metal catalysts preparation, *Catal. Today*, **41**, 129–137 (1998).
- 16.- Mercera P., Van Ommen J., Doesburg E., Burggraaf A. y Ross J., Circonia as a support for catalysts, *Appl. Catal.*, **57**, 127–148 (1990).
- 17.- Rao C. y Subba R., *Transition metal oxides*, NSRDS, Washington., 85-89, (1974).
- 18.- Denkwicz R., TenHuisen K. y Adair J., Hydrothermal crystallization kinetics of m- $ZrO_2$  y t- $ZrO_2$ , *J. Mater. Res.*, **5** (11), 2698–2705 (1990).
- 19.- Alvarez F., Tesis de Licenciatura, *Preparación de circonia por medio del proceso sol–gel particulado y su caracterización*, UNAM, 29–33 (1993).
-



- 20.- Ikuma Y., Komatsu K. y Komatsu W., Oxygen Diffusion in monoclinic  $ZrO_2$ , undoped and doped with  $Y_2O_3$ , *Adv. Ceram.*, **24**, 749–758 (1988).
- 21.- Stobbe E., Boer A. y Geus J., The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides, *Catal. Today*, **47**, 161–167 (1999).
- 22.- Duchet, J., Tilliette M. y Cornet D., Preparation and stabilization of high specific area ceria carriers, *Catal. Today*, **10**, 507–520 (1991).
- 23.- Cotton, A. y Wilkinson G., *Química inorgánica avanzada*, Limusa, México, 894, (1986).
- 24.- Greenwood, N., *Ionic crystals, lattice defects and nonstoichiometry*, Chemical publishing company, 40 y 41, New York, (1970).

## Apéndice I

En esta sección se presentan todos los resultados obtenidos por la evaluación catalítica en el AOM de la mayoría de los materiales sintetizados. El AOM se realizó a 800°C y con un SV de 3394h<sup>-1</sup>.

**ZrM-8:** MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> sintetizado por sol-gel utilizando de HNO<sub>3</sub>.

Tiempo de reacción (s)	% Conversión de CH <sub>4</sub>	% Selectividad			
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
90	3.73	0.74	3.46	59.98	35.81
90	3.75	0.84	3.34	51.98	43.85
120	3.42	0.67	2.79	69.43	27.11
120	6.42	0.42	2.11	65.05	32.43
150	15.70	0.159	0.60	94.84	4.40
150	20.34	0.12	0.45	94.71	4.72
180	6.588	0.24	0.89	96.81	2.07
180	4.16	0.49	2.73	95.73	1.04
180	3.52	0.57	1.86	97.57	0
210	5.02	0.31	2.13	96.59	0.97
210	4.49	0.42	2.31	97.27	0
240	3.52	0.63	2.37	97.00	0
270	2.79	0.75	3.24	96.01	0
300	2.34	0.86	4.30	94.85	0
360	2.31	0.85	4.46	94.69	0
540	2.04	1.16	8.83	90.01	0
480	2.18	1.08	7.92	99.99	0
600	1.95	1.02	10.75	88.22	0
780	1.91	0.88	11.34	87.77	0
900	1.97	0.83	10.75	88.42	0
1200	1.91	0.82	9.41	89.77	0

ZrM-9: MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> sintetizado por sol-gel utilizando de HCl.

Tiempo de reacción (s)	Conversión de CH <sub>4</sub>	Selectividad			
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
60	100	0	0	0.01	99.99
60	100	0	0	0.52	99.48
60	100	0	0	0.14	99.86
90	2.58	1.89	8.61	24.87	64.61
90	4.10	2.09	9.04	7.81	81.06
120	1.76	2.12	9.10	44.75	44.02
120	1.63	1.91	7.33	62.31	28.44
150	1.61	1.55	5.02	86.39	7.02
150	1.54	1.89	6.43	75.36	16.31
180	1.59	2.62	9.43	52.58	35.37
180	1.51	3.07	11.27	51.03	34.63
210	1.65	2.76	9.51	62.32	25.41
210	1.75	3.15	11.11	46.42	39.33
240	1.89	2.71	9.35	50.91	37.03
240	1.73	3.06	10.74	47.56	38.64
270	1.71	2.99	10.24	37.86	48.91
270	1.47	3.38	11.91	53.73	30.98
300	1.67	3.07	10.3	58.78	27.85
300	1.53	3.16	10.76	67.67	18.41
360	1.43	3.34	--	78.48	13.06
360	1.35	3.47	11.4	76.39	8.74
420	1.38	3.78	13.19	74.15	8.86
420	1.26	4.10	14.1	81.79	0

ZrPM-1: MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> sintetizado por co-precipitación.

Tiempo de reacción (s)	Conversión de CH <sub>4</sub>	Selectividad			
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
60	80.98	0	0	0.054	99.95
60	69.31	0	0	0.06	99.94
90	2.46	0.15	0.59	91.07	8.19
90	3.17	0.08	0.31	93.55	6.06
210	2.66	0.72	5.38	90.39	3.51
180	3.87	0.4	2.28	93.34	3.97
180	3.22	0.49	2.70	93.99	2.81
210	2.13	0.82	5.20	90.99	2.96
240	2.16	0.93	6.62	90.29	2.16
240	2.08	0.87	5.30	90.87	2.96
270	1.99	1.11	7.65	91.24	0
300	1.92	1.19	10.04	88.77	0

**ZYMP-1:**  $Y_2O_3$ - $MnO_x$ / $ZrO_2$  3.94%at. met. de Y sintetizado por co-precipitación.

Tiempo de reacción (s)	Conversión de $CH_4$	Selectividad			
		$C_2H_4$	$C_2H_6$	CO	$CO_2$
60	100	0	0	0	100
90	99.82	0	0	0.17	99.83
90	93.49	0	0.01	0.15	99.84
120	3.62	0.68	1.72	69.48	28.12
120	3.71	0.84	2.12	73.41	23.61
180	6.49	0.38	0.66	98.96	0
210	5.07	0.63	0.96	98.41	0
210	3.79	0.89	1.89	97.21	0
240	2.56	1.11	3.48	95.41	0
240	3.68	0.81	2.22	96.97	0
270	2.72	0.98	2.99	96.02	0
270	2.55	1.17	4.66	94.17	0
300	2.46	1.18	5.04	93.78	0
300	2.17	1.23	5.84	92.93	0
360	2.10	1.32	6.03	92.65	0
420	2.15	1.19	5.30	93.51	0
480	2.38	1	4.84	94.16	0
600	2.22	1.14	5.48	93.39	0
900	2.23	1.24	6.94	91.82	0

**ZYMP-2:**  $Y_2O_3$ - $MnO_x$ / $ZrO_2$  9.97%at. met. de Y sintetizado por co-precipitación.

Tiempo de reacción (s)	Conversión de $CH_4$	Selectividad			
		$C_2H_4$	$C_2H_6$	CO	$CO_2$
60	74.518	0.04	0.13	3.54	96.13
60	13.13	1.87	5.18	6.98	85.96
90	6.54	0.63	2.45	75.35	21.57
90	3.43	1.52	7.78	61.77	28.92
120	7.42	0.45	2.67	68.49	28.29
120	5.94	0.49	3.56	65.02	30.92
150	5.74	0.49	3.5	69.45	26.49
180	11.83	0.20	1.54	79.08	19.17
180	5.96	0.46	3.39	74.19	21.94
180	17.99	0.58	0.64	99.30	0
210	5.94	0.108	1.55	98.11	0.23
210	15.82	0.059	0.63	98.70	0.61
240	3.57	0.609	3.47	95.95	0
240	2.52	1.18	5.98	92.83	0
300	2.85	0.96	5.72	93.31	0
360	2.83	0.82	5.39	93.80	0
420	2.43	0.94	5.82	93.25	0
480	2.06	1.17	8.21	90.62	0
600	2.15	1.16	7.88	90.95	0
780	2.14	1.20	7.49	91.31	0
900	2.07	1.23	8.36	90.41	0
1080	2.01	1.20	8.53	90.27	0
1200	2.12	1.18	8.11	90.7	0

ZMg-5: MgO/ZrO<sub>2</sub> 5%at. met. de Mg sintetizado por co-precipitación.

Tiempo de reacción (s)	Conversión de CH <sub>4</sub>	Selectividad			
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
90	2.23	2.78	8.64	69.19	19.39
90	8.13	1.28	2.20	53.10	43.42
90	7.26	1.01	4.88	41.81	52.31
120	4.70	0.92	4.68	67.35	27.04
120	3.99	0.79	6.12	63.62	29.46
150	18.46	2.44	8.74	44.46	44.36
150	5.99	0.31	3.63	75.35	20.71
180	2.32	0.72	9.52	73.18	16.58
180	31.74	0.03	0.41	95.25	4.30
180	23.05	0.06	0.69	95.03	4.22
210	9.86	0.09	1.28	96.18	2.46
210	7.03	0.19	2.99	77.64	19.18
210	5.49	0.39	1.74	95.06	2.78
240	2.67	1.59	5.18	91.33	1.89
240	2.56	1.41	5.24	93.34	0
270	1.77	2.14	9.40	88.45	0
270	6.96	0.32	1.80	97.88	0
270	2.75	1.27	4.79	93.94	0
300	2.56	1.45	5.98	92.56	0
330	2.09	1.84	7.63	90.53	0
360	1.98	2.09	7.89	90.01	0
420	2.02	1.97	7.78	90.24	0
480	1.99	2.44	7.46	90.09	0
600	1.73	2.98	8.27	88.74	0
780	1.73	3.26	7.47	89.27	0
900	1.67	3.13	7.99	88.88	0
1200	1.72	3.25	6.99	89.76	0

**ZMg-1:** MgO/ZrO<sub>2</sub> 10%at. met. de Mg sintetizado por co-precipitación.

Tiempo de reacción (s)	Conversión de CH <sub>4</sub>	Selectividad			
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
90	2.52	0.99	10.36	65.49	23.16
90	2.40	0.82	10.30	65.10	23.77
120	2.25	0.91	10.99	64.42	23.67
120	2.39	0.87	10.44	63.22	25.49
120	3.74	0.61	6.09	65.30	27.99
120	3.74	0.61	6.09	65.30	27.99
150	2.86	0.65	8.49	73.44	17.43
150	2.28	0.67	10.81	66.61	21.90
180	2.66	0.59	9.12	71.43	18.86
240	9.38	0.12	2.36	93.5	4.01
240	2.69	0.53	8.92	72.74	17.8
240	5.41	0.38	4.08	89.55	5.99
300	3.53	0.31	4.82	93.21	1.64
300	2.30	1.23	7.80	90.96	0
360	2.09	1.36	8.86	89.78	0
360	2.38	1.15	7.67	91.19	0
420	1.95	1.43	9.48	89.09	0
480	1.99	1.68	8.79	89.53	0
600	1.75	1.78	11.36	86.87	0
780	1.85	2.24	9.78	87.98	0
1200	1.74	1.74	11.95	86.31	0

**ZMg-2:** MgO/ZrO<sub>2</sub> 15%at. met. de Mg sintetizado por co-precipitación.

Tiempo de reacción (s)	Conversión de CH <sub>4</sub>	Selectividad			
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
60	1.78	0	0	60.15	39.85
60	9.58	0	0	51.39	48.61
90	1.23	3.67	25.69	31.69	38.94
90	1.56	3.47	20.67	35.95	39.91
120	1.71	2.65	17.44	45.85	34.06
120	2.20	2.22	12.99	55.19	29.59
150	7.59	0.30	2.94	93.94	2.82
150	3.84	0.71	5.84	76.17	17.27
180	2.08	1.51	11.21	61.44	25.84
240	3.01	1.40	7.60	70.41	20.59
240	3.18	0.97	6.92	77.37	14.74
240	2.41	2.02	5.72	92.25	0
300	3.36	0.99	4.70	94.36	0
300	4.89	0.89	2.7	96.41	0
300	4.91	0.62	2.90	96.48	0
360	2.34	2.41	5.47	92.12	0
360	1.91	3.31	6.67	90.016	0
420	2.03	3.31	5.44	91.25	0
420	1.94	3.35	5.68	90.97	0
540	1.73	3.54	7.33	89.13	0
600	1.76	3.29	7.23	89.48	0
780	1.67	2.82	6.44	90.75	0
1200	1.73	2.47	6.89	90.63	0

**ZMg-3:** MgO/ZrO<sub>2</sub> 20%at. met. de Mg sintetizado por co-precipitación.

Tiempo de reacción (s)	Conversión de CH <sub>4</sub>	Selectividad			
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
60	2.84	0	0	100	0
90	2.45	4.39	23.27	29.21	43.13
90	1.79	1.25	13	64.04	21.71
90	8.81	0.48	3.66	86.93	8.94
120	5.65	0.33	3.84	86.89	8.94
120	6.38	0.23	3.44	90.89	5.44
150	8.39	0.081	2.29	95.21	2.42
150	10.55	0	1.52	98.48	0
150	10.55	0.166	1.20	98.63	0
180	6.84	0.297	2.07	97.63	0
180	7.43	0.233	1.88	97.89	0
210	2.88	0.54	4.00	95.45	0
210	6.47	0.18	1.93	97.89	0
240	2.04	0.18	6.35	92.47	0
240	7.72	0.09	1.67	98.24	0
240	3.6	0.19	3.56	96.25	0
240	1.43	2.05	10.84	87.11	0
300	2.86	0.19	4.01	95.8	0
300	2.58	1.04	4.59	94.37	0
360	2.02	2.45	7.68	89.87	0
360	2.1	2.13	7.26	90.61	0
420	1.95	2.54	7.94	89.53	0
480	1.82	2.66	8.84	88.50	0
540	1.69	2.46	10.62	86.92	0
600	1.66	2.47	10.69	86.84	0
780	1.6	2.9	10.47	86.62	0
1200	1.63	2.69	10.59	86.71	0

ZMg-4: MgO/ZrO<sub>2</sub> 30%at. met. de Mg sintetizado por co-precipitación.

Tiempo de reacción (s)	Conversión de CH <sub>4</sub>	Selectividad			
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
90	3.84	2.53	16.6	28.89	51.97
90	10.12	0.61	5.17	48.15	46.07
90	8.37	0.54	5.22	38.11	56.13
120	4.08	0.56	6.42	62.56	30.46
120	3.74	0.49	6.66	66.76	26.09
150	14.54	0.09	1.24	74.51	24.14
150	3.45	0.63	7.21	63.05	29.11
180	3.91	0.64	2.28	97.08	0
180	12.68	0.08	1.58	95.73	2.6
180	4.13	0.32	5.65	71.98	22.98
180	5.65	0.25	4.07	74.25	21.43
210	12.92	0.11	0.95	97.97	0.96
210	17.55	0.047	0.59	97.82	1.53
210	13.71	0.09	0.76	98.24	0.91
240	4.25	0.36	3.26	96.38	0
240	2.73	1.07	6.00	92.93	0
300	2.33	1.38	7.63	90.99	0
360	2.61	1.6	5.51	92.89	0
420	2.77	1.9	4.87	93.22	0
480	1.54	3.46	9.39	87.15	0
480	2.03	2.67	6	91.33	0
600	1.89	2.62	8.05	89.32	0
780	1.97	2.83	6.18	90.99	0
900	1.92	2.63	7.01	90.35	0
1200	1.94	2.75	6.44	90.81	0



**ZMgMn-5:** MnO<sub>x</sub>-MgO/ZrO<sub>2</sub> 5%at. met. de Mg sintetizado por co-precipitación e impregnación de Mn.

Tiempo de reacción (s)	Conversión de CH <sub>4</sub>	Selectividad			
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
60	6.10	0	0	21.48	78.52
90	4.64	0.15	0.84	91.92	7.10
90	4.22	0.31	1.49	82.66	15.54
120	4.69	0.06	0.43	99.08	0.43
120	3.25	0.27	1.11	93.96	4.67
150	3	0.29	1.00	98.71	0
180	3.44	0.26	0.81	92.94	0
210	3.04	0.34	1.37	98.28	0
240	2.20	0.94	4.50	94.56	0
270	2.52	1.30	6.00	92.66	0
300	2.20	1.99	8.55	89.45	0
360	2.09	2.35	9.62	88.03	0
420	2	2.70	11.52	85.78	0
600	1.52	3.23	17.09	79.69	0
600	1.67	2.29	15.94	65.02	15.94
720	1.64	2.56	16.86	56.69	23.89
900	1.48	2.93	19.41	60.92	16.74
1080	1.63	2.60	18.04	52.92	26.44
1200	1.21	2.66	24.17	34.70	38.47

**ZMgMn-1:** MnO<sub>x</sub>-MgO/ZrO<sub>2</sub> 10%at. met. de Mg sintetizado por co-precipitación e impregnación de Mn.

Tiempo de reacción (s)	Conversión de CH <sub>4</sub>	Selectividad			
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
60	95.15	0	0	0	100
60	100	0	0	0	100
90	2.47	0.81	3.19	73.83	22.16
90	2.25	0.88	3.40	68.77	26.95
120	3.12	0.13	0.43	93.44	5.99
120	2.75	0.13	0.44	94.61	4.80
180	2.57	0.24	0.63	94.14	4.99
240	2.83	0.39	0.80	93.87	4.94
300	1.95	0.16	0.21	99.63	0
360	2.20	0.34	0	99.66	0
480	2.01	0.41	0.57	99.02	0
720	1.36	2.09	11.84	86.06	0
600	1.64	0.74	4.29	94.97	0

**ZMgMn-2:** MnO<sub>x</sub>-MgO/ZrO<sub>2</sub> 15%at. met. de Mg sintetizado por co-precipitación e impregnación de Mn.

Tiempo de reacción (s)	Conversión de CH <sub>4</sub>	Selectividad			
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
60	100	0	0	39.77	60.23
60	100	0	0	12.04	87.96
90	3.05	0.38	1.16	95.69	2.77
90	2.97	0.32	1.01	96.78	1.89
120	3.99	0.10	0.35	97.14	2.42
120	4.83	0	0.18	99.82	0
120	3.27	0.18	0.37	99.45	0
135	3.75	0.14	0.24	99.62	0
150	4.30	0.03	0	99.96	0
180	4.06	0.10	0.07	99.82	0
180	4.44	0.11	0.29	94.72	4.89
210	5.41	0.11	0.27	99.68	0
210	6.32	0.08	0.13	99.79	0
210	7.27	0.09	0.06	99.84	0
240	4.68	0	0	100	0
240	6.18	0.11	0.04	99.86	0
300	3.77	0.16	0.17	99.67	0
300	3.96	0.15	0.12	99.73	0
360	3.97	0.17	0.22	99.61	0
420	2.82	0.28	0.40	99.33	0
480	2.39	0.33	1.56	98.11	0
600	2.27	1.27	5.82	92.91	0
780	2.14	1.93	10.86	87.21	0
900	1.88	2.39	11.56	86.06	0
1200	2.09	1.53	8.68	89.78	0

**ZMgMn-3:** MnO<sub>x</sub>-MgO/ZrO<sub>2</sub> 20%at. met. de Mg sintetizado por co-precipitación e impregnación de Mn.

Tiempo de reacción (s)	Conversión de CH <sub>4</sub>	Selectividad			
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
90	92.14	0	0	100	0
90	0.84	0	0	100	0
90	1.34	0	0	88.78	11.22
120	1.58	0	0	100	0
120	1.84	0	0	100	0
150	1.46	0	0	99.10	0.90
180	0.93	0	0	100	0
240	1.26	0	0	100	0
240	1.50	0	0	100	0
330	2.27	0.24	0	99.76	0
420	2.24	0.09	0	99.91	0
630	2.23	0.34	1.48	98.18	0
900	2.32	0.80	3.08	96.12	0
1080	2.19	2.07	8.86	82.43	6.63
1200	2.14	2.14	8.35	89.46	0

**ZMgMn-4:** MnO<sub>x</sub>-MgO/ZrO<sub>2</sub> 30%at. met. de Mg sintetizado por co-precipitación e impregnación de Mn.

Tiempo de reacción (s)	Conversión de CH <sub>4</sub>	Selectividad			
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
90	6.74	0.09	0.44	48.66	50.82
90	5.36	0.15	0.65	45.33	53.88
120	18.87	0	0.65	94.29	5.06
120	15.32	0.09	0.74	87.45	11.73
120	20.23	0.09	0.87	86.60	12.43
150	21.43	0.08	0.83	92.28	6.82
150	9.48	0.19	2.31	73.82	23.67
150	6.01	0.30	3.83	67.52	28.35
180	12.34	0.12	0.94	91.66	7.29
180	5.12	0.46	2.21	85.90	11.43
210	3.78	0.69	3.30	87.31	8.71
210	2.80	0.75	4.33	87.51	7.41
240	2.50	0.83	5.05	87.03	7.09
270	2.42	0.81	6.38	87.57	5.24
300	2.63	0.87	5.08	89.95	4.11
360	2.14	0.96	9.20	87.26	2.60
420	2.17	1.06	9.01	86.84	3.10
480	1.92	1.05	10.57	88.38	0
600	1.97	0.88	11.08	88.04	0
780	2.04	0.56	11.33	88.11	0
900	2.11	0.59	10.79	88.63	0
1200	2.12	0.64	9.71	89.66	0

## Apéndice II

### Tipo reactor

Las evaluaciones catalíticas de los catalizadores en el AOM, se realizaron en un reactor de flujo tubular empacado con catalizador. La evaluación de la velocidad de reacción se rige por la ecuación A1.

$$\frac{dx_a}{dW} = -\frac{r_a}{QC_a} = -\frac{r_a}{F_a} \quad (\text{A1})$$

donde:

$F_a$  = Flujo de alimentación de reactiva  $a$  (mol)/(tiempo)

$r_a$  = velocidad de reacción del reactivo  $a$  (mol)/(masa de catalizador)(tiempo)

$x_a$  = conversión del reactivo  $a$

$W$  = masa del catalizador

En la reacción de AOM reportada en éste trabajo el compuesto  $a$  es el  $\text{CH}_4$ .

Si el reactor es suficientemente pequeño, el cambio de composición del fluido a medida que recorre el volumen del reactor será poco considerable. Además, si las condiciones de transferencia de calor son tales que la temperatura tampoco sufre cambios de consideración. Entonces podemos asumir que la velocidad de reacción es constante.

$$r_a = \frac{F_a x_a}{W}$$

En catálisis es común reportar los resultados de evaluación catalítica en términos de velocidad de reacción. Sin embargo, todas las conversiones de los catalizadores evaluados son muy similares como se aprecia en el Apéndice I, por lo tanto, no se consideró relevante calcular la velocidad de reacción.

La velocidad de reacción global está determinada por difusión externa, interna y la velocidad de conversión de los reactivos a productos. En los catalizadores que se evaluaron en el AOM en este trabajo, se puede descartar que la difusión interna sea el paso controlante, ya que todos los catalizadores presentan áreas superficiales bastante bajas.

Lo que no se puede descartar es que la difusión externa no altere la velocidad de reacción global. Si el paso controlante de la velocidad de reacción es la difusión externa, la evaluación catalítica está siendo evaluada en régimen difusivo, pero si la transformación del metano es el paso controlante los resultados de la velocidad de reacción están evaluados en régimen cinético.

Para determinar si la evaluación catalítica reportada en este trabajo se evaluó en régimen cinético, es necesario realizar la reacción de AOM variando el flujo de metano (F) o la masa del catalizador evaluado (W). Si la velocidad de reacción varía con la relación W/F significa que la difusión externa está controlando el proceso, pero si la velocidad permanece constante al variar la relación F/W se garantiza que la evaluación catalítica se está midiendo en régimen cinético.

Un estudio para determinar el paso controlante en el AOM pero en el método de co-alimentación se reporta en el trabajo de Amenomiya y col.<sup>7</sup> donde se evaluó la velocidad de reacción con distintos valores de W/F. Por tanto se propone realizar el mismo estudio con las modificaciones pertinentes para trabajar en el método redox.

---

---

*Agradezco especialmente al Dr. Tomas Viveros por su ayuda y orientación proporcionada durante éste tiempo, además por su siempre característico buen humor.*

*A todo mis maestros por mostrarme el camino a la “superación”*

*A todos mis amigos con quien he pasado momentos muy gratos que me motivan a seguir adelante.*

*Un agradecimiento muy especial a todos mis tíos y primos que siempre han estado a mi lado en todas las etapas de mi vida.*

*Finalmente agradezco a CONACYT y al IMP por la ayuda económica otorgada durante la maestría.*

*A todos ustedes*

***Gracias Mil***

---

---

---

*Dedico ésta tesis a mis padres en agradecimiento por su orientación y apoyo incondicional en todo momento. También dedico éste trabajo a José Luis, quien aparte de ser un buen hermano ha sido mi mejor amigo.*

---