

Catalizadores Fe/SiO₂ para la oxidación selectiva de metano hasta formaldehído

Fe/SiO₂ catalysts for the selective oxidation of methane to formaldehyde

Carlos Alberto Guerrero Fajardo,¹ Yvonne N'Guyen,² Claire Courson,³ Anne-Cécile Roger⁴

RESUMEN

La oxidación selectiva de metano a formaldehído fue analizada con catalizadores de hierro soportados sobre sílice preparados por el método sol-gel, el cual permite obtener gran área superficial del soporte facilitando una alta dispersión del hierro sobre la matriz amorfa de la sílice. Se prepararon siete (7) catalizadores, uno de ellos correspondiente al soporte de sílice, otros cinco (5) con cargas de hierro entre 0,1-0,5 % en peso. El catalizador No. 7 (0,5% Fe en peso) se prepara con control de pH neutro y resultó de características más homogéneas ya que no se presentaron especies aisladas de hierro, corroborado por análisis SEM y TEM. Las áreas BET mayores son del orden de 1 757 y 993 m².g⁻¹ para los catalizadores de 0,5% Fe, con porcentajes promedio del 36% de microporosidad y 43% de mesoporosidad. La difracción de rayos X confirma la estructura amorfa del catalizador. La actividad catalítica es realizada con el catalizador No. 7 a presión atmosférica en reactor de cuarzo, mezcla de reacción CH₄/O₂/N₂ = 7.5/1/4, intervalo de temperatura 400-750°C. Los productos de reacción son analizados por cromatografía de gases con TCD. Los catalizadores heterogéneos presentan mayor conversión de metano pero con selectividad al metanol, mientras que el catalizador homogéneo No. 7 da mejores resultados en formaldehído. Para el catalizador 7, el porcentaje más alto de conversión (8,60 mol%) se presenta a 650°C. La selectividad al formaldehído está en 50 mol% entre 600-650°C y en este intervalo se encuentra el máximo rendimiento (0,31 g HCHO/kg catalizador), considerando así que la temperatura de operación es de 650°C.

Palabras clave: catalizadores Fe/SiO₂, formaldehído, oxidación selectiva, sol-gel.

ABSTRACT

Selective oxidation of methane to formaldehyde was analysed with iron catalysts supported on silica prepared by the sol-gel method, leading to obtaining a large support surface area facilitating high dispersion of iron on silica's amorphous surface. Seven catalysts were prepared; one of them corresponded to the silica support and another five having an iron load 0.1-0.5% in weight. Catalyst 7 (0.5% Fe in weight) was prepared with neutral pH control and had the most homogeneous characteristics since it did not present isolated iron species, corroborated by SEM and TEM analysis. The highest BET areas were 1,757 and 993 m².g⁻¹ for 0.5% Fe catalysts, having an average 36% microporosity and 43% mesoporosity. X-ray diffraction confirmed the catalyst's amorphous structure. Catalytic activity was carried out with catalyser 7 at atmospheric pressure in a quartz reactor using a CH₄/O₂/N₂ = 7.5/1/4 reaction mixture at 400-750°C temperature range. Reaction products were analysed by gas chromatography with TCD. The heterogeneous catalysts displayed greater methane conversion (but with methanol selectivity) whereas homogenous catalyst 7 gave better results regarding formaldehyde. The highest conversion percentage (8.60% mol) for catalyser 7 was presented at 650°C. Formaldehyde selectivity was 50% mol in the 600-650°C range and maximum yield (0.31g HCHO/Kg catalyst) was found in this range; it was thus considered that 650°C for the reaction was thereby the best operating temperature.

Keywords: Fe/SiO₂ catalyst, formaldehyde, selective oxidation, sol-gel.

Recibido: enero 19 de 2006

Aceptado: junio 5 de 2006

Introducción

La oxidación selectiva de metano hasta formaldehído está basada en las altas posibilidades que ofrece esta reacción para obtener compuestos de alto valor agregado ta-

les como el formaldehído, que presenta una amplia variedad de aplicaciones: resinas, fertilizantes, abrasivos, aislantes, adhesivos, entre otros.

¹ Químico. Ph.D. en Ingeniería Química. Profesor, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. caguerrero@unal.edu.co.

² Docteur en énergétique et environnement. Investigadora, Universidad Louis Pasteur, Francia. rogerac@ecpm.u-strasbg.fr.

³ Docteur en Génie des procédés Industriels. Maître de Conférences. Investigadora y profesora, Universidad Louis Pasteur, Francia. coursonc@ecpm.u-strasbg.fr.

⁴ Ingénieur Docteur Chimiste y Maître de Conférences. Investigadora y profesora, Universidad Louis Pasteur, Francia. rogerac@ecpm.u-strasbg.fr.

Por el lado del gas metano, este es una materia prima de gran potencial en muchos países, ya sea como combustible fósil proveniente de pozos de gas y asociado a la producción petrolera, o también como biogás resultante de los sistemas de tratamiento anaeróbico de aguas residuales y residuos sólidos provenientes de residuos domésticos e industriales.

La mayoría de investigaciones relacionadas con la oxidación directa y selectiva del metano hasta formaldehído provee una oportunidad sobre el desarrollo de catalizadores en forma de óxidos para esta reacción. La meta está fijada sobre los rendimientos en espacio y tiempo de formaldehído realizados en reactores de flujo continuo sobre catalizadores heterogéneos (Herman, 1997).

La reacción de oxidación parcial de metano (MPO) con oxígeno molecular fue analizada sobre varios catalizadores de sílice comercial sola y dopada con hierro a 650°C (Parmaliana, 2002). Este trabajo mostró que las especies de hierro, independientemente del estado de agregación, permite la reactividad de la superficie de la sílice, mientras que la productividad más alta de formaldehído está asociada con una carga óptima de hierro sobre la superficie (Parmaliana, 2002; Arena, 2000).

El estudio cinético de la reacción de MPO sobre catalizadores de sílice a 650°C definió el orden de la reacción con respecto al CH₄ y O₂, siendo 0,9 y 0,2, respectivamente (Arena, 2000). La reacción de MPO procede vía un mecanismo concertado de la activación del oxígeno en fase gaseosa sobre los sitios reducidos de la sílice pura y de los óxidos de MoO₃ y V₂O₅ soportados sobre la sílice (Parmaliana, 1996).

Varios autores han establecido que el desempeño de la superficie de la sílice en la reacción de MPO está afectada por el método de preparación (Parmaliana, 2002; Arena, 2000). El método de preparación de precursores de Fe (II) que mejora la dispersión de la fase activa de hierro incrementa la formación de formaldehído (Arena, 2004); esto se puede relacionar con las especies Fe³⁺ (Kobayashi, 1996).

Para la reacción de MPO deben ser considerados los siguientes aspectos: la fuerza de unión entre el oxígeno y el catalizador aumenta la actividad catalítica pero decrece la selectividad; el incremento de temperatura favorece la activación del metano mas conduce a productos de máxima oxidación del formaldehído, los cuales son termodinámicamente más estables; la formación de CO₂ está favorecida por altas concentraciones de oxígeno sobre la superficie del catalizador; los semiconductores tipo n conducen a la oxidación selectiva, mientras los de tipo p favorecen la oxidación total; las especies de oxígeno adsorbidas sobre un catalizador parcialmente reducido son: O_{2(gas)} → O_{2(ads)} → O₂⁻ → 2O⁻ → 2O²⁻, cuando se incrementa la temperatura está más favorecido el O²⁻ que el O₂⁻, siendo formado preferencialmente CO y CO₂; el tiempo de residencia debe ser corto para evitar oxidaciones poste-

riores, por lo tanto, un área superficial grande es requerida para una alta conversión de metano (Sánchez, 1989).

Para la activación del oxígeno, pueden ser usados los semiconductores tipo p, los cuales son compuestos metálicos, generalmente óxidos que tienen la tendencia a capturar oxígeno, su estructura en superficie es rica en oxígeno y llega a ser pobre en metal libre. Ellos actúan como oxidantes, ej.: AgO, Cu₂O, CuO, CoO, MoO₃, V₂O₅. Para la activación del metano, los semiconductores tipo n pueden ser usados, los cuales son óxidos metálicos que tienen la tendencia a liberar oxígeno. Su estructura superficial es pobre en oxígeno y rica en metal libre. Ellos actúan como deshidrogenantes y deshidratantes, ej.: SnO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, ZnO, CaO, TiO₂ y Sb₂O₄ (Sánchez, 1989).

En orden a mejorar el conocimiento de la reacción de oxidación selectiva de metano, sobre la base de alcanzar un mejor desempeño catalítico de los catalizadores de hierro soportados sobre sílice, de evaluar el efecto de la adición de Fe, el método de preparación como las condiciones de operación, como temperatura, tiempo de residencia, contenido de metal, estructura final, entre otros, en este documento se presentan los resultados de la actividad catalítica de catalizadores de Fe soportados sobre sílice, preparados por el método sol-gel y basados en porcentajes diferentes de Fe.

Experimental

Preparación de los catalizadores

El método sol-gel permite tener las condiciones necesarias para conseguir una buena dispersión sobre un soporte que facilite tener una gran superficie. Este método requiere de la utilización de compuestos solubles dentro de un solvente que por hidrólisis y policondensación inorgánica forman en una primera instancia el sol y posteriormente el gel.

En la preparación de nanocompuestos de hierro-sílice por síntesis sol-gel, se encuentra que la red de sílice se forma más rápidamente que la de óxido de hierro (Tongpool, 2004). La composición de la fase de hierro de los compuestos finales es muy sensible al tipo de precursor utilizado en la preparación de la matriz de sílice; por ejemplo, se observa una mayor cantidad de fayalita en el compuesto preparado con feniltrietoxisilano y nanopartículas de hematita con diferentes tamaños se obtienen dependiendo del tipo de precursor y de las condiciones de temperatura (Predoi, 2004).

Muestras de sílice dopadas con metal de hierro y preparadas por la técnica sol-gel para analizar sus propiedades ópticas, dan como variante de preparación la utilización de HF para conseguir una solución homogénea y facilitar la incorporación del metal de hierro, cuyo precursor es FeO al 5% mol (Mendoza, 2002).

La estructura de poro de la sílice preparada usando alquilsilicatos como precursores, es determinada principalmente por el tamaño y la geometría del empaquetamiento de las partículas de sílice. Al mismo pH, los alquilsilicatos que tienen grupos alquilo más pequeños reaccionan más rápido con agua, produciendo partículas primarias más pequeñas. Durante el proceso de transformación de sol a xerogel, el pH del sol junto con el tiempo de maduración son variables determinantes en la estructura del poro del producto final (Chu, 1997).

La preparación del gel de hierro se consigue utilizando solución etanólica de las sales precursoras de los componentes del catalizador soportado, principalmente el alcóxido de silicio y la sal de hierro (II), que debe ser soluble en el solvente del etanol absoluto. Las sales precursoras utilizadas fueron: tetraetil ortosilicato del 98% (*Acros organics product*) y acetato de hierro (II) anhidro del 95% (Aldrich).

Se disuelve ácido oxálico en la mínima cantidad de etanol absoluto y posteriormente se adiciona la cantidad pesada del precursor de sílice; la cantidad de agua definida en la proporción molar: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ / Oxálico / Agua: 4/2/1.5 y ácido nítrico en solución diluida para controlar el pH que sea neutro. Se recubre el recipiente con parafilm para evitar la evaporación del solvente y se coloca el recipiente al baño maría a una temperatura de 40°C hasta la gelificación del producto. El gel formado es secado en estufa durante toda la noche a una temperatura de 90°C. El gel seco del metal de hierro obtenido pasa a calcinación en un horno a temperatura controlada de 400°C (rampa de calentamiento de 2°C/minuto), el sólido permanece a 400°C hasta completar 8 horas de calcinación.

Se prepararon siete catalizadores, uno del soporte de sílice (catalizador 1) y los otros seis con diferentes porcentajes de hierro: 0,1% (catalizador 2); 0,2% (catalizador 3); 0,3% (catalizador 4); 0,4% (catalizador 5); 0,5% (catalizador 6) de carga en peso del metal. El catalizador 7 contiene 0,5% de metal (como el catalizador 6) pero se preparó con una variación en el control de pH mediante adición de ácido inorgánico dentro de los límites del *buffer* formado en solución, de tal forma que el pH final siguiera siendo neutro para mantener las condiciones iniciales propuestas en un proceso lento de formación del gel. En este documento se definen los catalizadores 2, 3, 4, 5 y 6 como heterogéneos debido a la presencia de especies aisladas de hierro que se presentan en la preparación, mientras que el catalizador 7 se define como homogéneo debido a la no presencia de especies de hierro precipitadas en la preparación del sólido.

Caracterización de los catalizadores

Superficie y porosidad

El equipo utilizado para hacer las mediciones es un porosímetro Coulter SA 3100, con el cual se tomaron automáticamente las isoterms de adsorción a 77 K (Bedel, 2002).

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

El equipo utilizado es un microscopio de alta resolución de tipo EM-002B de TOPCON, con una tensión de aceleración de 200 KV, el cual está conectado a un sistema de análisis de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (XEDS KEVEX Deltapro Quantum).

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El equipo utilizado es un microscopio JEOL 6700 SEM que opera entre 0,5–3,0 KV con resolución última de 1.0 nm y un rango de ampliación de 10X hasta 700.000X.

Difracción de rayos X (XRD)

El análisis XRD se realizó en un equipo para material en polvo, marca Siemens de tipo D5000, equipado de un anticátodo de cobre (línea $K_{\alpha, \lambda} = 1,5406 \text{ \AA}$) o de cobalto (línea $K_{\alpha, \lambda} = 1,7890 \text{ \AA}$). El programa de análisis incluye un ángulo de barrido: $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, paso en 2θ : 0.015 grados y tiempo de conteo: 1 s.

Difractogramas XRD de muestras de sílice y de hierro soportados sobre sílice, preparadas por el método sol-gel, dan cuenta de la no presencia de picos en el espectro XDR aun después de la calcinación a 800°C. Esas muestras se interpretan como amorfas, siendo posible que las regiones cristalinas de óxidos de hierro-sílice son demasiado pequeñas para ser detectadas por XDR, es decir, que el SiO_2 interrumpe la estructura cristalina de la forma de los óxidos de hierro (Tongpool, 2004).

Actividad catalítica

Se realizaron análisis de prueba con el soporte (catalizador 1), dos catalizadores heterogéneos (catalizador 4 de 0,3% Fe y catalizador 6 de 0,5% Fe) y el catalizador 7 de 0,5% Fe, que presentó características homogéneas en su preparación.

La reacción de la oxidación selectiva de metano fue realizada a presión atmosférica en un reactor con diámetro interior de 6.6 mm. El reactor de tubo en "U" es colocado dentro de un horno vertical. El esquema del reactor utilizado se observa en la Figura 1. La mezcla de reacción se prepara con la relación $(\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 7,5/1/4)$ (Nguyen, 2004). Se usa el gas helio como diluyente de la mezcla de reacción. Los gases de entrada se introducen independientemente y sus flujos son controlados con flujómetros máscicos tipo Brooks 5850 controlados con sistemas electrónicos.

Los productos de reacción son analizados por cromatografía de gases en dos vías, la primera con el cromatógrafo tipo DELSI con columna Hayesep (polímero poroso) y un detector de conductividad térmica para permitir la identificación de varios productos, entre ellos: metano, CO_2 , etano, eteno, formaldehído, agua y metanol, y el segundo cromatógrafo tipo Varian, provisto de malla molecular de 5 Å con detector TCD que facilita la resolución rela-

cionada con la identificación de O₂ y N₂ y además el análisis de CH₄ y CO.

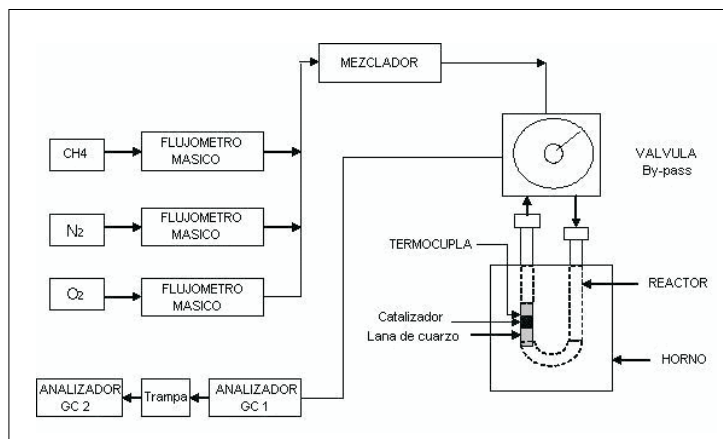


Figura 1. Esquema del reactor para la reacción MPO

Resultados y discusión

Caracterización de catalizadores

Las áreas obtenidas por el método BET para los diferentes catalizadores se presentan en la Tabla 1. Las áreas varían desde 659 m².g⁻¹ para el soporte, hasta 993 m².g⁻¹ para el catalizador 6. Para el catalizador 7 se observa la mayor área superficial de 1757 m².g⁻¹, lo cual hace indispensable controlar la homogeneización del sólido a preparar, a través de conseguir que la sal precursora del metal se mantenga en solución durante el proceso de formación del gel.

Tabla 1. Valores de las áreas para catalizadores de hierro soportados sobre sílice

No. Catalizador	Tipo de Catalizador	AREA BET (m ² /g)	AREA t-plot (m ² /g)	AREA Microporos (m ² /g)
1	Sílice SiO ₂	659	220	439
2	0.1 % Fe/SiO ₂	879	279	600
3	0.2 % Fe/SiO ₂	913	283	630
4	0.3 % Fe/SiO ₂	935	341	594
5	0.4 % Fe/SiO ₂	905	287	618
6	0.5 % Fe/SiO ₂	993	417	576
7	0.5 % Fe/SiO ₂	1757	931	826

La distribución del tamaño de los poros se establece a través del método BJH, diseñado como método estándar de la ASTM para realizar cálculos sobre mesoporos. Este método proporciona la distribución del volumen del poro en función de su tamaño y se puede tener un elemento de comparación en los catalizadores, como en el caso del presente trabajo. La distribución del tamaño de poros por el método de adsorción BJH muestra los siguientes resultados en la Tabla 2.

Los catalizadores presentan un porcentaje promedio alrededor del 36% de volumen de poro para diámetro de poro inferior a 6 nm, e igualmente poseen un promedio del 43% para el intervalo de

mesoporos entre 6 y 20 nm, indicando una estructura polimérica muy homogénea del catalizador, lo cual favorece la dispersión del metal dentro del polímero inorgánico. La mayor área superficial de los catalizadores soportados, preparados por la técnica sol-gel, corresponde al catalizador homogéneo 7. La diferencia en área superficial de este catalizador respecto a los demás, es por ejemplo 267% mayor que el área del soporte de sílice (1 757 m².g⁻¹ comparado con 659 m².g⁻¹), es 190% mayor que el área promedio de los catalizadores de hierro heterogéneos soportados sobre sílice (1757 m².g⁻¹ comparado con 925m².g⁻¹).

Tabla 2. Distribución de tamaño de poros catalizadores de hierro soportados sobre sílice

Diámetro de poro (nm)	CATALIZADOR (% volumen de poro)						
	1	2	3	4	5	6	7
Menor de 6	31	35	36	42	33	31	41
6 – 8	15	14	14	13	15	12	13
8 – 10	7	7	7	7	8	7	7
10 – 12	8	8	7	7	7	8	7
12 – 16	9	8	8	6	8	9	7
16 – 20	8	7	7	6	8	8	6
20 – 80	17	17	17	14	18	20	15
Mayor de 80	5	4	4	5	3	5	4

Las microfotografías SEM tomadas al soporte de la sílice (Foto 1) con un aumento X10000; catalizador 2 de 0,1% Fe/SiO₂ (Foto 2) con un aumento X20000; catalizadores 3, 4 y 5 de 0.2% Fe/SiO₂ (Foto 3), de 0,3% Fe/SiO₂ (Foto 4) y de 0,4% Fe/SiO₂ (Foto 5) respectivamente, con un aumento X10000; catalizador 6 de 0,5% Fe/SiO₂ (Foto 6) con un aumento X20000 y catalizador homogéneo 7 de 0,5% Fe/SiO₂ (Foto 7) con un aumento X20000, muestra en todos los casos una estructura amorfa con aglomerados, forma general de presentación de la sílice preparada por el método sol-gel y calcinada a 400°C. No se encuentra una distinción de la superficie con la carga del metal en la preparación del sólido soportado sobre sílice, la cual sigue siendo amorfa aun cuando se observen estructuras con formas angulares. El material amorfo se presenta de una manera continua como en la Foto 4, o discreta en gránulos pequeños, como en la Foto 2.

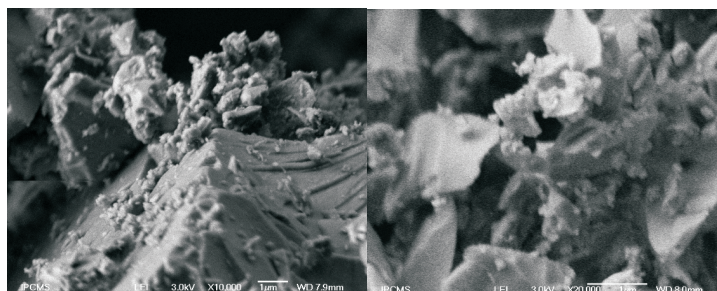


Foto 1. Catalizador 1 (SiO₂)

Foto 2. Catalizador 2 (0.1%Fe/SiO₂)

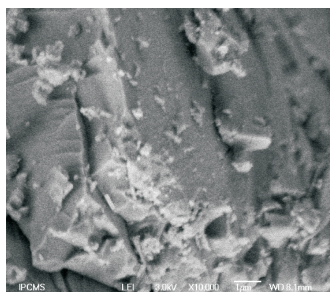


Foto 3. Catalizador 3 (0.2%Fe/SiO₂)

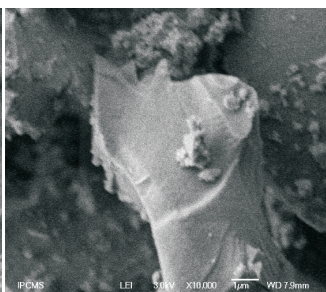


Foto 4. Catalizador 4 (0.3%Fe/SiO₂)

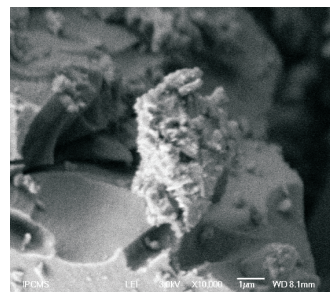


Foto 5. Catalizador 5 (0.4%Fe/SiO₂)

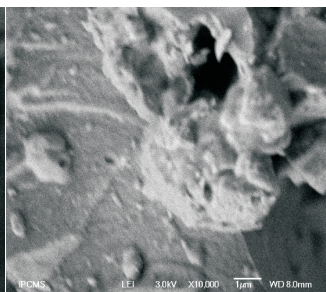


Foto 6. Catalizador 6 (0.5%Fe/SiO₂)

La presencia de algunos silicatos que han alcanzado a formarse, los cuales se identifican por la forma alargada y de estructura definida que se observa en la Foto 8 con aumento de X20.000, permiten confirmar la heterogeneidad del material.

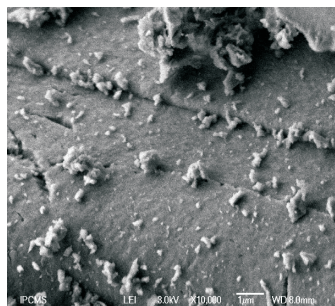


Foto 7. Catalizador 7 (0.5%Fe/SiO₂)

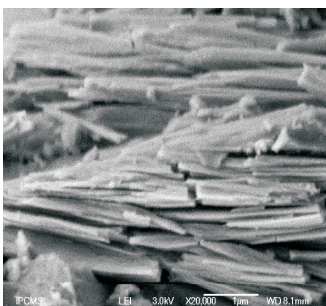


Foto 8. Catalizador 5 (0.4%Fe/SiO₂)

Se realizaron los análisis TEM de los catalizadores 6 y 7 que presentan igual carga del 0,5% en peso de hierro pero difieren en el grado de homogeneidad. La Foto 9, tomada con aumento de 20KX, presenta la microfotografía del sólido heterogéneo, característica que se confirma por la presencia de partículas que corresponden a aglomerados del metal de hierro que no se incorporan dentro de la estructura de la matriz de la sílice y al quedar las especies libres de hierro pueden precipitar si las condiciones de pH del medio lo facilitan. Se observan los aglomerados de partículas del metal, indicando su heterogeneidad, y su confirmación se da con los resultados del análisis de composición efectuado en cinco puntos de los diferentes aglomerados de partículas, como se observa en la Tabla 3.

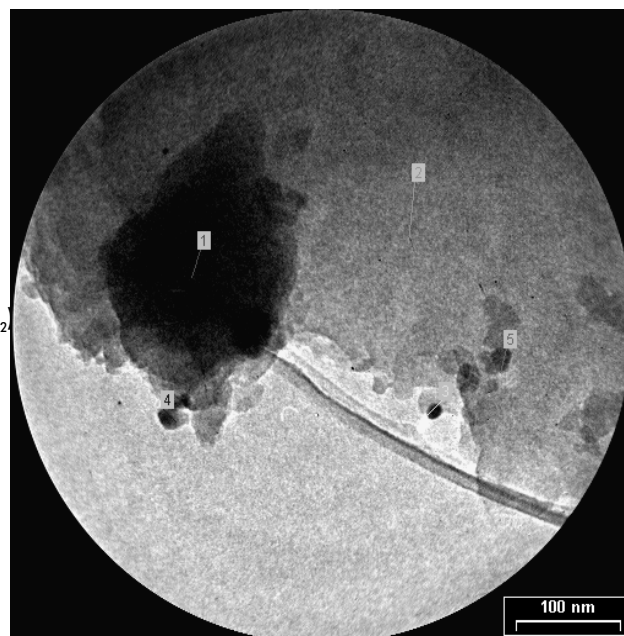


Foto 9. TEM catalizador 6 (Fe 0,5%)

Tabla 3. Análisis de composición elemental de sitios localizados en la foto 9

Punto de análisis	% Hierro	% Silicio
1	0	100
2	0	100
3	100	0
4	100	0
5	90.98	9.02

La Foto 10, tomada con un aumento de 20 KX, corresponde al sólido de Fe 0.5% Homogéneo, donde la homogeneidad se puede deducir de la información del análisis elemental realizado a tres puntos de la muestra, como se observa de los datos presentados en la Tabla 4.

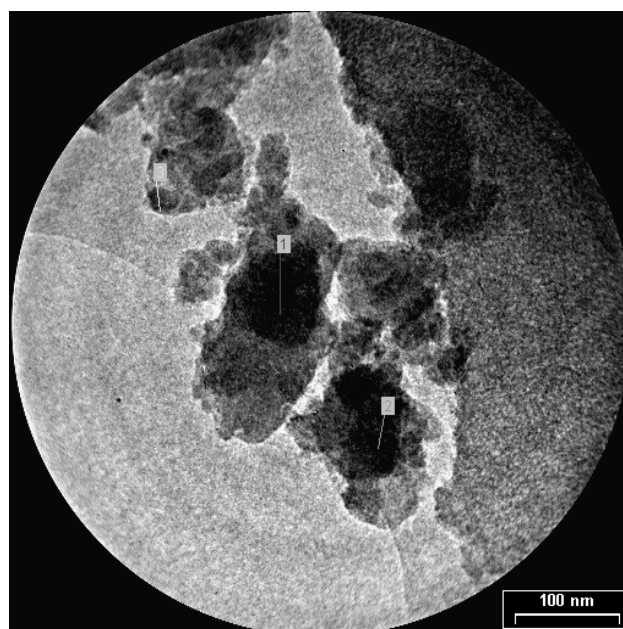


Foto 10. TEM catalizador 7 (Fe 0,5%)

Tabla 4. Análisis de composición elemental de sitios localizados en la Foto 10

Punto de análisis	% Hierro	% Silicio
1	0	100
2	0	100
3	0	100

El análisis de XDR de los catalizadores preparados indica la presencia de una banda ancha centrada en un valor aproximado de $d = 3,8$ y a un máximo de $2\theta = 23$. En estos intervalos se pueden encontrar las estructuras de silicio como la cristobalita y el cuarzo, pero desde luego no corresponden a la estructura amorfa que presentan los catalizadores preparados por el método sol-gel, se puede decir que la estructura base es el óxido de silicio que se observa en la Figura 2.

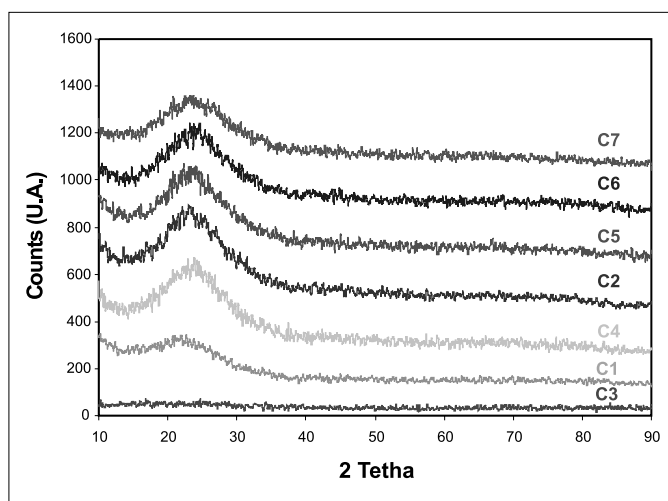


Figura 2. Diffractograma de los catalizadores de Fe/SiO₂

Actividad catalítica

Cuatro de los siete catalizadores fueron seleccionados para comprobar su capacidad en la producción de formaldehído para la reacción de oxidación selectiva de metano: el soporte (catalizador 1), dos catalizadores heterogéneos (catalizador 4: 0,3% Fe/SiO₂ y Catalizador 6: 0.5% Fe/SiO₂) y el catalizador homogéneo 7. El estudio se realizó a varias temperaturas en el intervalo entre 400 y 750°C.

Blanco del reactor

Con el fin de evaluar la posibilidad de presentarse reacción dentro del reactor sin catalizador se realizó el ensayo del blanco, encontrándose que sólo a partir de 700°C se produce formaldehído. Los datos de selectividades y conversiones de metano se presentan en la Tabla 5, se observa una muy baja conversión de metano que aumenta con la temperatura de reacción, desde 0,3%mol a 700°C hasta 1,1%mol a 850°C. La selectividad máxima de 65,7%mol al formaldehído se tiene a 750°C y luego decrece significativamente hasta 35,9%mol a 850°C, por la aparición de otros compuestos de carbono como C₂H₄,

C₂H₆, y también el CO₂, que es el producto de la oxidación completa del metano.

Tabla 5. Reactividad del reactor sin catalizador. Blanco de reactor

Temperatura (°C)	Selectividades de Productos				Conv. CH ₄ (mol%)
	HCHO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	
400	-	-	-	-	0
450	-	-	-	-	0
500	-	-	-	-	0
550	-	-	-	-	0
600	0	0	0	0	0
650	0	0	0	0	0
700	64.9	0	9.8	25.3	0.3
750	65.7	0	15.4	18.9	0.5
800	56.7	2.7	26.2	14.4	0.7
850	35.9	12.1	41.0	11.0	1.1

Es importante mencionar que las temperaturas de 800 y 850°C sólo se aplican al blanco de reactor para analizar hasta que temperatura puede el material del reactor generar el formaldehído.

Sílice como soporte del catalizador de hierro

En la Tabla 6 se presentan las selectividades y las conversiones de metano obtenidas para el catalizador 1, que corresponde al soporte de la sílice. A diferencia del blanco de reactor, el soporte de sílice produce el formaldehído a una temperatura de 650°C, inferior en 50°C a la del blanco de reactor. Se puede observar que aún siendo muy baja, la conversión de metano aumenta con la temperatura de reacción, desde 0,1%mol a 550°C, hasta 0,6%mol a 750°C. En el mismo intervalo de temperatura, la selectividad de CO₂ disminuye desde 100% hasta 44%. Paralelamente, la selectividad de formaldehído aumenta hasta el valor de 45%. Los valores de selectividad al formaldehído como la conversión de metano son pequeños para estimar el soporte de la sílice como un buen catalizador para la reacción.

Tabla 6. Reactividad del soporte (catalizador 1)

T (°C)	Selectividades (%)						Conv. CH ₄ (%)
	HCHO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	CO	CH ₃ OH	
400	0	0	0	0	0	0	0
450	0	0	0	0	0	0	0
500	0	0	0	0	0	0	0
550	0	0	0	100	0	0	0.1
600	0	0	0	100	0	0	0.1
650	28	0	0	72	0	0	0.3
700	39.5	0	4.5	56	0	0	0.4
750	45	0	11	44	0	0	0.6

Catalizadores de hierro soportado sobre sílice

En la Tabla 7 se presentan las selectividades y las conversiones de metano obtenidas para los catalizadores heterogéneos 4 y 6. Se observa una buena conversión de metano que aumenta con la temperatura de reacción y con el contenido de hierro, los valores mayores se

presentan para el catalizador de 0,5% Fe desde 0,2%mol a 400 °C hasta 13,6%mol a 750°C. Estos catalizadores muestran una buena actividad para obtener metanol en lugar de formaldehído, ya que la selectividad de este presenta como máximo valor 6,7%mol para el catalizador 4, mientras que la selectividad de metanol alcanza valores de 91,1%mol para el mismo catalizador 4 a una temperatura de 600°C. La máxima selectividad de metanol para el catalizador 6 con una buena conversión de metano, es de 82,9%mol y se encuentra a la temperatura de 550°C.

Tabla 7. Reactividad de los catalizadores 4 (0,3%Fe) y 6 (0,5%Fe)

T (°C)	Cat	Selectividades (%)						Conv. CH ₄ (%)
		HCHO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	CO	CH ₃ OH	
400	4	0	0	0	0	0	0	0
	6	0	0	0	7,2	0	92,8	0,2
450	4	0	0	0	0	0	0	0
	6	0	0	0	41,6	0	58,4	0,1
500	4	6,7	0	0	27,8	0	65,5	0,3
	6	0	0	0	18,8	0	81,2	1,0
550	4	2,1	0	0	10,6	0	87,3	1,7
	6	0	0	0	17,1	0	82,9	5,2
600	4	0	0	0	8,9	0	91,1	5,3
	6	0	0	0	21,0	0	79,0	10,6
650	4	0	0	0	11,1	1,0	87,9	6,9
	6	0	0	0	20,0	2,2	77,8	12,9
700	4	0	0,6	0	13,9	0,1	85,4	7,7
	6	0	0	0,2	17,5	3,5	78,8	13,2
750	4	0	0,2	1,2	12,4	2,3	83,9	11,1
	6	0	0,1	0,5	11,5	15,2	72,7	13,6

En la Tabla 8 se presentan las selectividades y las conversiones de metano obtenidas para el catalizador homogéneo 7. Se observa una menor conversión de metano comparada con los catalizadores heterogéneos, aumenta con la temperatura de reacción desde 0,2%mol a 400°C hasta 8,5%mol a 750°C. En el mismo intervalo de temperatura, su selectividad al formaldehído es mucho mayor que los catalizadores heterogéneos, disminuye desde 87,3%mol hasta 29,6%mol. Paralelamente, la selectividad a compuestos de óxidos de carbono aumenta hasta el valor de 32,9%mol de CO₂ a 550°C, disminuyendo hasta 22,8%mol, y para el CO aumenta hasta 33,1%mol a 750°C. La máxima selectividad de metanol para el catalizador 7 es de 11,7%mol a la temperatura de 750°C.

Tabla 8. Reactividad del catalizador 7 (0,5%Fe, homogéneo)

T (°C)	Selectividades (%)						Conv. CH ₄ (%)
	HCHO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	CO	CH ₃ OH	
400	87,3	0	0	12,7	0	0	0,2
450	82,2	0	0	17,8	0	0	0,6
500	69,3	0	0	30,7	0	0	1,3
550	51,4	0	0	32,9	13,8	1,9	3,1
600	47,5	0	0	27,0	23,8	1,7	7,3
650	50,6	0	0	26,3	23,1	0	8,6
700	52,7	0	0,6	22,1	24,6	0	8,5
750	29,6	0,5	2,3	22,8	33,1	11,7	8,5

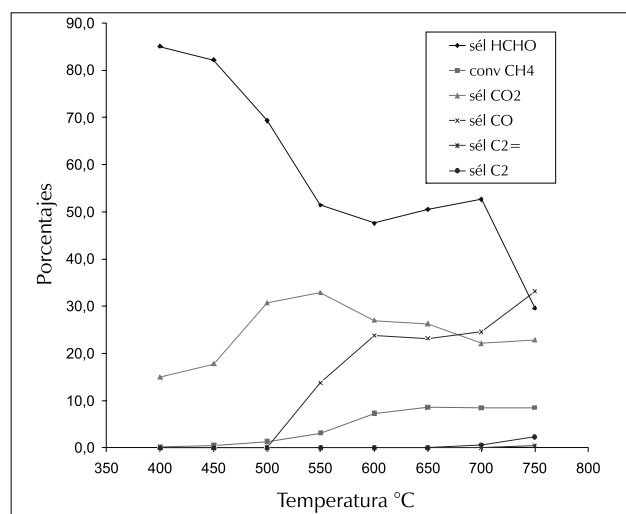


Figura 3. Selectividades de productos y conversión de CH₄ para el catalizador de Fe 0.5%/SiO₂

Las selectividades de productos y los porcentajes de conversión de metano en función de la temperatura, para el catalizador 7, se pueden observar en la Figura 3.

La variación de los rendimientos del producto formaldehído en términos de los gramos de HCHO por unidad másica del catalizador, se presenta en función de la temperatura en la Figura 4, sólo para el catalizador 7 que tiene valores representativos en producción de formaldehído. Se puede observar un máximo del rendimiento de producto en el intervalo de temperatura de 650-700°C, siendo 650°C la que mejor resultado da respecto a conversión de metano.

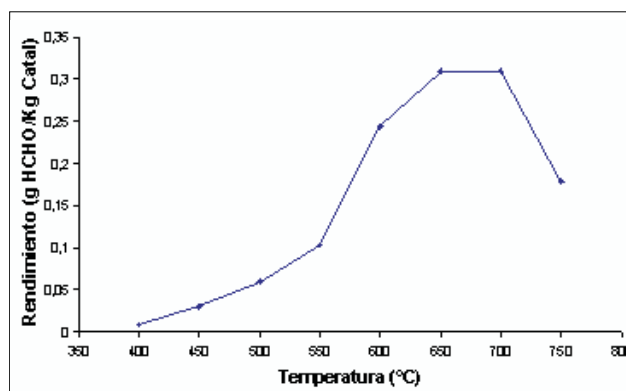


Figura 4. Rendimientos de HCHO catal. Fe 0,5%/SiO₂

Los resultados obtenidos con el catalizador 7 preparado por el método sol-gel, de Fe 0,5% en peso y soportado sobre la sílice; porcentaje de conversión de metano (8,60%mol) a la temperatura de 650°C, selectividad al formaldehído del 50%mol en el intervalo de temperatura de 600-650°C, el cual es de interés por su mayor productividad en el producto formaldehído con rendimientos que alcanzan 0,31 g HCHO/Kg de catalizador; son promisorios si los comparamos con algunos de los trabajos realizados por R.G. Herman (Herman, 1997), en donde se observan conversiones de metano de 4,3 hasta

6,2%mol y selectividades de HCHO entre 10,8 hasta 16,3%mol para catalizadores de V₂O₅ entre 0.5-2.0% soportados sobre sílice y T=600°C, M.A. Bañares (Bañares, 1997) que encontraron la más alta conversión de metano (13,9%mol) para el óxido de vanadio soportado sobre sílice, pero sus selectividades al formaldehído presentaron valores por debajo del 20% operando a una temperatura de 600°C. A. de Lucas (De Lucas, 1999) encontraron en catalizadores de óxido de tungsteno soportado sobre sílice, con cargas de W entre 0,8 y 15,8% en peso, conversiones de metano por debajo del 7,0%mol y selectividades al formaldehído máxima de 18,7%mol, T=650°C.

Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten establecer que el catalizador de hierro soportado sobre sílice y preparado por el método sol-gel en las condiciones propuestas en el presente estudio es una buena alternativa para mejorar la productividad del formaldehído en la oxidación selectiva del metano y que el punto importante del manejo de la reacción no solo está en la definición del catalizador de hierro sino también en el método de preparación, debido a que el proceso de formación del sólido es básico en la dispersión metálica.

Es importante destacar que los catalizadores 4 y 6, de características heterogéneas en su preparación, son importantes para ser considerados en la reacción de oxidación del metano hasta metanol debido a los altos valores de conversión de metano que reportan y desde luego por su alta selectividad al metanol.

Agradecimientos

Esta investigación fue desarrollada en los laboratorios de Materiales, Polímeros y Superficies Catalíticas de la Universidad Louis Pasteur en la ciudad de Estrasburgo en Francia, con la colaboración especial del profesor Alain Kiennemann y del personal profesional y técnico adscrito.

Bibliografía

Arena, F., Frusteri, F., y Parmaliana, A., Modelling the partial oxidation of methane to formaldehyde on silica catalyst., *Applied Catalysis A: General*, 197, 2000, pp.239-246.

Arena, F., Frusteri, F., y Parmaliana, A., Partial oxidation of methane to formaldehyde: A theoretic-Experimental Approach to Process Design and Catalyst Development., *Journal of Catalysis*, 207, 2002, pp. 232-236.

Arena, F., Gatti, G., Coluccia S., Martra, G., y Parmaliana, A., *Catalysis Today*, 91-92, 2004, pp. 305-309.

Bañares, M.A., Alemany, L. J., Lopez Granados, M., Faraldos M. y Fierro, J. L. G., Partial oxidation of methane to formaldehyde on silica-supported transition metal oxide catalysts., *Catalysis Today*, 33, 1997, pp. 73-83.

Bedel, L., Structure et réductibilité de pérovskites La-Co-Fe. Application à la synthèse Fischer-Tropsch., Thèse de l'U.L.P de Strasbourg, France, 2002.

Chu, L., Tejedor-Tejedor, M.I., y Anderson, M.A., Particulate sol-gel route for microporous silica gels., *Microporous Materials*, 8, 1997, pp. 207-213.

De Lucas, A., Valverde, J.L., Cañizares, P., y Rodríguez, L., Partial oxidation of methane to formaldehyde over W/SiO₂ catalysts., *Applied Catalysis, A: General*, 184, 1999, pp. 143-152.

Herman, R.G., Sun Q., Shi, C., Klier, K., Wang, Ch., Hu, H., Wachs, I.E., y Bashin, M.M., Development of active oxide catalysts for the direct Oxidation of methane to formaldehyde, *Catalysis Today*, 37, 1997, pp.1-14.

Kobayashi, T., Guilhaume, N., Miki, J., Kitamura N. y Haruta M., In situ Raman spectroscopy. A powerful tool for studies in selective catalytic oxidation., *Catalysis Today*, 32, 1996, pp. 171-175.

Mendoza, D., y Barboza-Flores, M., *Inorganic Materials*. Vol. 38, No.1, 2002, pp. 45, 47.

Nguyen, Y., y Roger, A., Etude préliminaire de l'oxydation partielle catalytique du méthane en formaldéhyde., Rapport de stage, ULP, 2004.

Parmaliana, A., Arena, F., Frusteri, F., Martinez-Arias, A., Lopez Granados, M., y Fierro, J. L. G., Effect of Fe-addition on the catalytic activity of silicas in the partial oxidation of methane to formaldehyde., *Applied Catalysis A: General*, 226, 2002, pp.163-174.

Parmaliana, A., Arena, F., Sokolovskii, V., Frusteri F. y Giordano N., A comparative study of the partial oxidation of methane to formaldehyde on bulk and silica supported MoO₃ and V₂O₅ catalysts., *Catalysis Today*, 28, 1996, pp. 363-371.

Predoi, D., Kuncser, V., Zaharescu, M., Keune, W., Sahoo, B., Valeanu, M., Crisan, M., Raileanu, M., Jitianu, A. y Fil G., Structural and magnetic properties of iron species/SiO₂ nanocomposites obtained by sol-gel methods., *Phys.Stat.Sol.(c)* 1, No. 12, 2004, pp. 3507-3510.

Sánchez, F.J., Estudio de catalizadores y cinética para la oxidación selectiva de etanol a acetaldehído., Tesis Maestría en ingeniería química, Universidad de Nacional de Colombia, Bogotá, 1989.

Tongpool, R., y Jindasuwan, S., Sol-gel synthesis and characterization of iron oxide-silica nanocomposites., *Surface and Interface Analysis*, 36, 2004, pp. 1130-1132.