

Óxidos Mistos à base de Lantânia e Céria Como Catalisadores Para o Acoplamento Oxidativo de Metano (OCM).

Tomás G. Quintanilha¹, Jonas S. Albuquerque¹, Leonardo C. Martins¹, Fábio B. Passos¹, Ludmila da P.C. Silva¹, Carlos A. Ortiz-Bravo^{1*}.

¹Programa de Pós-graduação em Química – PPGQ, Universidade Federal Fluminense – UFF, Niterói, RJ, Brasil.

*E-mail: carlosortiz@id.uff.br.

Resumo/Abstract

RESUMO – A aplicação industrial do Acoplamento Oxidativo de Metano (OCM) requiere o desenvolvimento de catalisadores que maximizem o rendimento a hidrocarbonetos C_2 (Y_{C_2}). Óxidos mistos à base de Ce e La tem sido propostos como catalisadores promissores por combinar a alta reatividade da CeO_2 com a alta seletividade da La_2O_3 . Neste trabalho, os catalisadores Na- CeO_2 , Na- $La_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-\delta}$ e Na- La_2O_3 foram sintetizados por meio do método Pechini e caracterizados por DRX, fisissorção de N_2 , TGA e espectroscopias Raman, UV-Vis e CH_4 -TPD-DRIFTS. A incorporação de La^{3+} na amostra Na- $La_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-\delta}$ é confirmada pelo deslocamento das reflexões da CeO_2 no DRX e pelo aumento da energia de *band gap*. A dopagem com La^{3+} induz a formação de vacâncias de oxigênio, como evidenciado pelas análises de espectroscopia Raman. O óxido misto Na- $La_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-\delta}$ apresenta formação de radicais metil em temperaturas relativamente baixas (cerca de 400 °C) e alcança maior Y_{C_2} em comparação com catalisadores não dopados.

Palavras-chave: OCM, Óxidos Mistos, Vacâncias de Oxigênio.

ABSTRACT - The industrial application of Oxidative Coupling of Methane (OCM) requires developing catalysts to maximize C_2 hydrocarbon yield (Y_{C_2}). Ce- and La-based mixed oxides based have been proposed as promising catalysts due to the combination of the high reactivity of CeO_2 with the high selectivity of La_2O_3 . In this work, Na- CeO_2 , Na- $La_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-\delta}$ e Na- La_2O_3 catalysts were synthesized using the Pechini method and characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 physisorption, thermogravimetric analysis (TGA), and Raman, UV-Vis, and CH_4 -TPD-DRIFTS spectroscopies. The incorporation of La^{3+} into the CeO_2 matrix in the Na- $La_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-\delta}$ catalyst was confirmed by the shift in XRD reflections and the increase in band gap energy. Doping with La^{3+} induces the formation of oxygen vacancies, as evidenced by Raman spectroscopy. The mixed oxide Na- $La_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-\delta}$ exhibits methyl radical formation at relatively low temperatures (around 400 °C) and achieves a higher C_2 hydrocarbon yield Y_{C_2} compared to undoped catalysts.

Keywords: OCM, Mixed Oxides, Oxygen Vacancies.

Introdução

O Acoplamento Oxidativo do Metano (OCM, *do Inglês, Oxidative Coupling of Methane*) é uma rota estratégica para a produção de etileno, a principal matéria-prima da indústria petroquímica. Nesse processo, O_2 é alimentado simultaneamente com CH_4 em presença de catalisadores óxidos (1). Os esforços atuais concentrassem no desenvolvimento de catalisadores capazes de ativar o CH_4 e limitar as reações de combustão (CO_x), maximizando assim o rendimento para hidrocarbonetos C_2 .

Catalisadores à base de óxidos de terras raras têm se destacado por sua reatividade e seletividade superiores. Nesse contexto, a formulação de catalisadores misturando óxidos redutíveis e não redutíveis, surge como uma abordagem promissora para otimizar a conversão do CH_4 e seletividade para hidrocarbonetos C_2 (2-4).

O presente trabalho investiga sistematicamente a síntese de óxidos mistos de La e Ce como alternativa de ativação modulada do CH_4 , visando maiores rendimento de etileno em OCM.

Experimental

Síntese e caracterização dos catalisadores

Óxidos mistos Na- CeO_2 , Na- $La_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-\delta}$ e Na- La_2O_3 foram sintetizados pelo método Pechini (5), secos em 120 °C por 12 h e calcinados em mufla 800 °C (5 °C/min) por 2 h. As amostras foram caracterizadas por DRX, fisissorção de N_2 , TGA e espectroscopias Raman, UV-Vis e CH_4 -TPD-DRIFTS. O desempenho OCM em estado estacionário a 700 °C foi medido usando 100 mL min⁻¹ de uma mistura $CH_4:O_2:N_2 = 2:1:2$. A conversão de CH_4 (X_{CH_4}), seletividade (S_{C_2}) e rendimento (Y_{C_2}) para hidrocarbonetos C_2 foi medida por GC usando as Eqs. 1-3, respectivamente.

$$X_{CH_4} = (F_{CH_4,in} - F_{CH_4,out}) \cdot 100 / F_{CH_4,in} \quad \text{Eq. 1}$$

$$S_{C_2} = 100 \cdot 2(F_{C_2H_4} + F_{C_2H_6}) / (2(F_{C_2H_4} + F_{C_2H_6}) + F_{CO_x}) \quad \text{Eq. 2}$$

$$Y_{C_2} = X_{CH_4} \cdot S_{C_2} / 100 \quad \text{Eq. 3}$$

Resultados e Discussão

A Fig.1a mostra os difratogramas dos catalisadores sintetizados. Na- CeO_2 , Na- $La_{0,5}Ce_{0,5}O_{2-\delta}$ exibem unicamente reflexões associados à fase CeO_2 (ICSD

028709). As reflexões de $\text{Na-La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ se deslocam para ângulos 2θ menores, sugerindo a expansão da célula unitária devido à substituição do Ce^{4+} (raio iônico $\sim 0,97 \text{ \AA}$) pelo La^{3+} (raio iônico $\sim 1,16 \text{ \AA}$). $\text{Na-La}_2\text{O}_3$ exibe reflexões associadas à fase $\text{La}(\text{OH})_3$ (ICSD 200090), resultante da interação do La_2O_3 com a umidade do ambiente. O tamanho médio do cristalito foi calculado usando a Equação de Scherrer nas reflexões (111), (220) e (311) da CeO_2 , resultando em 38 e 25 nm para Na-CeO_2 , $\text{Na-La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$, respectivamente. No catalisador $\text{Na-La}_2\text{O}_3$ foram usadas as reflexões (100), (110) e (101) da $\text{La}(\text{OH})_3$, resultando em 26 nm. Na-CeO_2 , $\text{Na-La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ exibem bandas Raman (Fig. 1b) em 580 e 465 cm^{-1} associadas às vibrações F_{2g} e O_v da CeO_2 . A razão de intensidades O_v/F_{2g} é maior em $\text{Na-La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$, sugerindo a introdução de vacâncias de oxigênio pela dopagem com La^{3+} . $\text{Na-La}_2\text{O}_3$ exibe unicamente bandas Raman associadas à fase $\text{La}(\text{OH})_3$ de acordo com os resultados de DRX. As análises de fisissorção de N_2 (Fig. 1c) mostram que os catalisadores são macroporos e de baixa área específica ($< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, calculado pelo método BET). $\text{Na-La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ exibe uma energia de *band gap* (Fig. 1d) intermedia ($3,4 \text{ eV}$) quando comparado com Na-CeO_2 ($3,3 \text{ eV}$) e do $\text{Na-La}_2\text{O}_3$ ($5,5 \text{ eV}$), sugerindo que a dopagem com La^{3+} favorece a transferência de elétrons do orbital de valência $2p$ do O^{2-} para os orbitais de condução $5d$ ou $4f$ do La, aumentando a reatividade da CeO_2 (4).

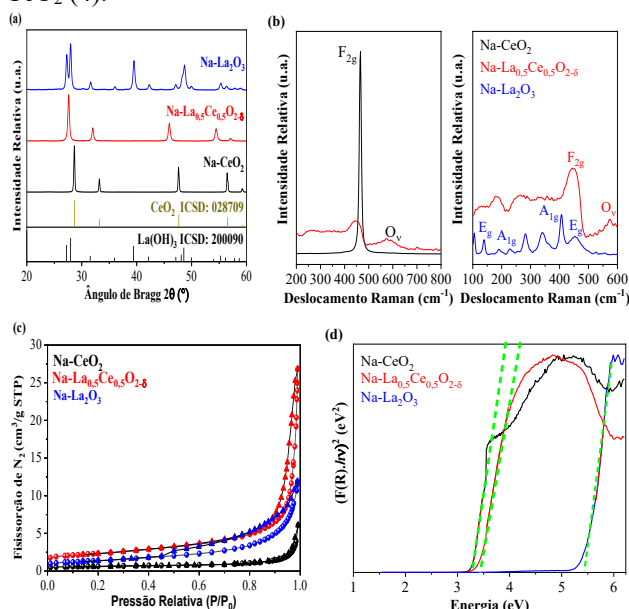


Figura 1. (a) Difratoformas de Raios-X, (b) Espectros Raman, (c) Isotermas de Fisissorção de N_2 e (d) Gráfico de Tauc dos catalisadores sintetizados.

Análises de TGA (Fig. 2a) mostram eventos de decomposição térmica, em especial para o catalisador $\text{Na-La}_2\text{O}_3$, relacionados à transição de fase do hidróxido para óxido de La. Os espectros CH_4 -TPD-DRIFTS (Fig. 2b)

confirmam a adsorção de CH_4 em todos os catalisadores. Contudo, unicamente o catalisador $\text{Na-La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ exibe a formação de radicais metil durante a dessorção em $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Os radicais metil são os intermediários reportados para formação de etano em OCM.

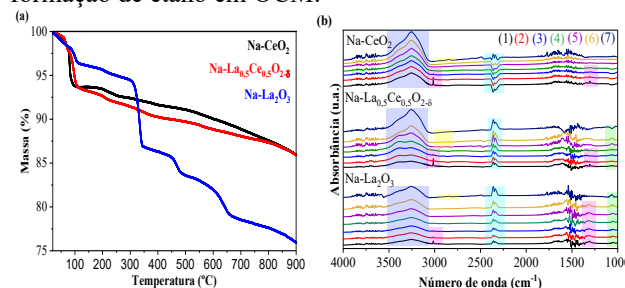


Figura 2. (a) TGA e (b) Espectros CH_4 -TPD-DRIFTS dos catalisadores. (1)-(4) representam a adsorção do metano à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ após 5, 15, 30 e 45 minutos, respectivamente. (5)-(7) denotam a dessorção do metano à 200 , 300 e $400 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

A Tabela 1 mostra que $\text{Na-La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ exibe maior Y_{C_2} . A presença de vacâncias de oxigênio na estrutura da céria pode favorecer a ativação seletiva do CH_4 .

Tabela 1. Desempenho OCM dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	X_{CH_4}	S_{C_2}	Y_{C_2}
Na-CeO_2	12,1	23,5	2,8
$\text{Na-La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$	51,3	48,2	24,7
$\text{Na-La}_2\text{O}_3$	19,2	44,5	8,5

Conclusões

O método Pechini é eficiente na síntese de óxidos mistos, evitando a formação de fases segregadas. A incorporação de La^{3+} na matriz de CeO_2 foi confirmada pelo deslocamento das reflexões no padrão de DRX e pelo aumento da energia de *band gap*. A dopagem com La^{3+} induz a formação de vacâncias de oxigênio, como evidenciado pelas análises de espectroscopia Raman. O óxido misto $\text{Na-La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{2-\delta}$ apresenta formação de radicais metil em temperaturas relativamente baixas (cerca de $400 \text{ }^\circ\text{C}$) e alcança maiores Y_{C_2} em comparação com catalisadores não dopados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ (E-26/210.797/2024) e Laboratório de Espectroscopia LAME – UFF.

Referências

- J. Deboy, *J. Catal.*, 1988, 113, 517–524.
- K.D. Campbell; H. Zhang; J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 750–753.
- J.-L. Dubois; C.J. Cameron, *Appl. Catal.*, **1990**, 67, 49–71.
- C.A. Ortiz-Bravo; C.A. Chagas; F.S. Toniolo, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 96, **2021**.
- M.P. Pechini, U.S. Patent 3231328 A, 1966.
- K.C. Petalidou; A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2013**, 140, 333–347.