

Catalisadores de óxidos mistos de La e Ce promovidos com átomos de Sr aplicados no acoplamento oxidativo do metano.

Yuri Luiz de Lima

Gabriel Liscia Catuzo

Elisabete Moreira Assaf

Universidade de São Paulo

yurilima_10@usp.br

Objetivos

Estudar catalisadores de óxidos mistos contendo átomos de La, Ce e Sr, utilizando o método da síntese hidrotérmica assistida por surfactante, e averiguar suas características físico-químicas, correlacionando-as com as propriedades catalíticas na reação de acoplamento oxidativo do metano (AOM).

Métodos e Procedimentos

Em uma síntese típica, os sais $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos com o surfactante polivinilpirrolidona (PVP, MM = 10.000 g/mol), sob agitação, seguido de adição de uma solução de NH_4OH 27 % m/m até pH igual a 10,5. Após o tratamento hidrotérmico a 180 °C, por 24 h, lavagem com água e etanol, e calcinação a 850 °C, a amostra $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{O}$ foi obtida e usada como suporte para as outras amostras. A impregnação foi feita dissolvendo massa suficiente de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ em água sob agitação e aquecimento a 60 °C, na presença da amostra $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{O}$. Finalmente, as amostras foram calcinadas a 850 °C por 4 h. Os catalisadores foram nomeados com base nos resultados das composições molares obtidos na fluorescência de raios X, resultando nos catalisadores $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{O}$, $\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.59}\text{Ce}_{0.34}\text{O}$ e $\text{Sr}_{0.11}\text{La}_{0.55}\text{Ce}_{0.34}\text{O}$. As amostras foram caracterizadas por TG, DRX, MEV, fisssorção de nitrogênio, fluorescência de raios X, TPD-

CO_2 , TPR e RAMAN e as reações foram realizadas a 550, 650, 750 e 850 °C, em um reator de fluxo contínuo na proporção $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=5:1:4$ (30:6:24 mL/min). Os produtos foram analisados em um cromatógrafo a gás (Varian CP-3800; colunas porapak N e pereira molecular e detector de condutividade térmica),.

Resultados

Pelo DRX (Figura 1), identificou-se a fase CeO_2 (fluorita), a fase La_2O_3 e a fase SrCO_3 , que surge a partir da impregnação do Sr no suporte.

Pelo TPD- CO_2 (Figura 2) nota-se a presença de sítios básicos fracos, moderados (entre 250 e 500 °C) e fortes para a amostra de referência, $\text{La}_{0.68}\text{Ce}_{0.32}\text{O}$. Com a impregnação do Sr, os sítios básicos fracos e moderados desaparecem, dando lugar a sítios fortes de maior intensidade.

A espectroscopia Raman (Figura 3) revelou a influência do Sr nas vacâncias de oxigênio dos catalisadores. Todas as amostras apresentaram quatro bandas principais com destaque para a banda F_{2g} ($\sim 455 \text{ cm}^{-1}$, amarelo) que representa a estrutura de CeO_2 , e a banda D ($\sim 596 \text{ cm}^{-1}$, ciano) que está relacionada aos defeitos, incluindo vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias de oxigênio possuem a habilidade de adsorver O_2 dissociativamente e produzir espécies móveis de oxigênio na superfície do catalisador, que podem ser evidenciadas também pela presença de bandas em $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$.

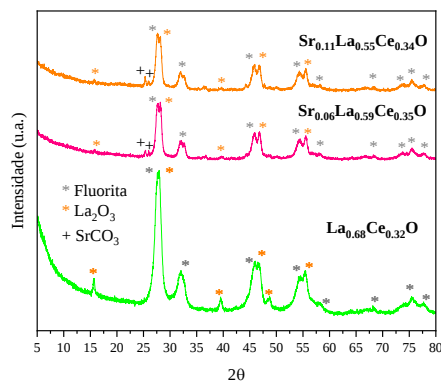


Figura 1: DRX das amostras calcinadas

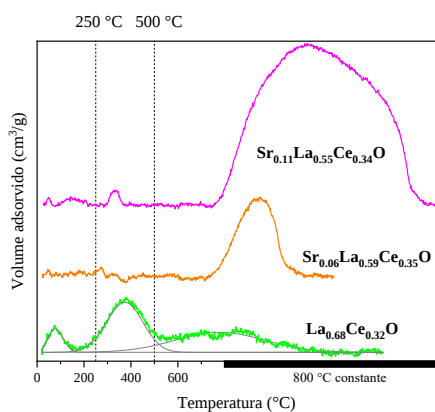


Figura 2: Curvas TPD-CO₂ das amostras

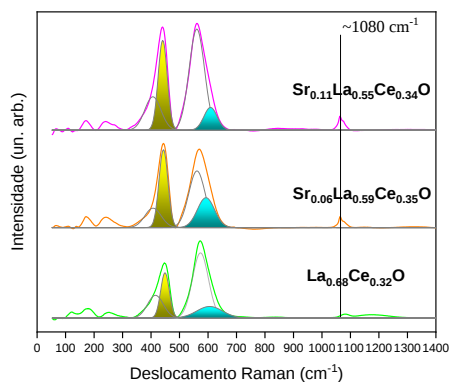


Figura 3: Espetros Raman das amostras

A Figura 4 mostra a seletividade aos compostos C₂ (etano e etileno) e a conversão do CH₄ em função da temperatura de reação.

A amostra Sr_{0.06}La_{0.59}Ce_{0.34}O apresentou a melhor seletividade para C₂, sendo possível

relacionar esse desempenho à maior intensidade do pico atribuído às vacâncias de oxigênio e à quantidade intermediária de sítios básicos fortes. Os melhores resultados foram obtidos na temperatura de 750 °C.

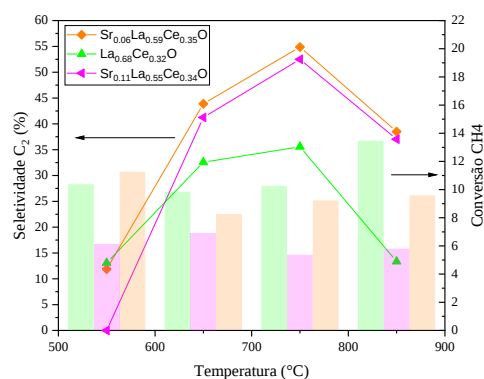


Figura 4: Seletividade dos catalisadores a compostos C₂ e conversão de CH₄

Conclusões

Neste trabalho foi possível observar a influência da adição de Sr, em catalisadores LaCeO, sobre a reação de acoplamento oxidativo do metano. As propriedades físico-químicas dos catalisadores, basicidade, estudada pelo TPD-CO₂, e espécies ativas de oxigênio, detectadas por Raman, foram relacionadas à atividade catalítica. As amostras contendo Sr mostraram sinais no Raman que foram relacionados às vacâncias de oxigênio, oxigênio de rede e oxigênio móvel. A introdução do Sr melhorou significativamente a seletividade para C₂.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq (127633/2022-7)

Referências

- [1] Petrolini, Davi D., et al. "Statistical modeling applied to the oxidative coupling of methane reaction over porous (Sr_xLa_{1-x}) CeO mixed oxides for optimization of C₂ yield, C₂ selectivity, and C₂H₄ selectivity." Chemical Engineering Journal Advances 7 (2021): 100119.
- [2] Farrell, Brittany Lancaster, Valentina Omoze Igenegbai, and Suljo Linic. "A viewpoint on direct methane conversion to ethane and ethylene using oxidative coupling on solid catalysts." Acs Catalysis 6.7 (2016): 4340-4346.