

# Engenharia de Defeitos em Catalisadores $\text{La}_x\text{Ce}_{x-1}\text{O}_{2-x/2}$ : Efeitos no Acoplamento Oxidativo do Metano para Hidrocarbonetos $\text{C}_2$

Fabiane J. Trindade,<sup>1\*</sup> Sergio Damasceno,<sup>1</sup> Fabio C. Fonseca,<sup>2</sup> André S. Ferlauto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Materiais para Energia, LaMEn, Universidade Federal do ABC, Santo André - SP

<sup>2</sup> Centro de Células a Combustível e Hidrogênio, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo-SP.

\*trindade.fabiane@ufabc.edu.br

## Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO – Rotas estratégicas para melhorar o desempenho catalítico da conversão direta de metano em produtos  $\text{C}_2$  (etileno e etano) são altamente desejadas. Neste contexto, o ajuste fino de defeitos de catalisadores à base de céria foi realizado via adição de  $\text{La}^{3+}$  0-100 mol% para melhorar a performance da conversão de metano via acoplamento oxidativo de metano (OCM). A análise DRX e Raman revelaram que a estrutura da fluorita do  $\text{CeO}_2$  é essencialmente mantida em  $\text{La}_x\text{Ce}_{x-1}\text{O}_{2-x/2}$ , mesmo para  $x = 0,70$ . Os testes catalíticos evidenciaram uma melhora significativa na seletividade de  $x = 0,50$  a  $0,70$ , a seletividade dobrou. Aqui propomos que a estrutura híbrida formada pelo tipo C e fase fluorita (C+F) encontrada na composição  $x = 0,50$  a  $0,70$  são responsáveis pelas melhorias de desempenho do OCM.

*Palavras-chave: CeO<sub>2</sub>, controle de defeitos, dopagem, conversão de metano, seletividade, OCM*

ABSTRACT - Strategies to improve the catalytic performance of direct methane conversion to  $\text{C}_2$  products (ethylene and ethane) are highly desired. For this purpose, the fine-tuning of defects of ceria-based catalysts was performed via  $\text{La}_{3+}$  addition 0-100 mol% for improving the performance of methane conversion via oxidative coupling of methane (OCM). XRD and Raman analysis revealed that the  $\text{CeO}_2$  fluorite structure is essentially maintained in  $\text{La}_x\text{Ce}_{x-1}\text{O}_{2-x/2}$ , even for  $x = 0.7$ . The catalytic tests evidenced a significant improvement in selectivity from  $x = 0.50$  to  $0.70$ , the selectivity double. Here we propose the hybrid structure formed by the C-type and fluorite phase (C+F) found in the composition  $x = 0.50$  to  $0.70$  are responsible for the OCM performance improvements.

*Keywords: CeO<sub>2</sub>, defect control, doping, methane conversion, selectivity, OCM*

## Introdução

Devido aos avanços nas tecnologias de exploração e extração do gás natural, tem aumentado o interesse na conversão de metano. A reação de acoplamento oxidativo do metano (OCM) é utilizada para converter diretamente o metano em hidrocarbonetos  $\text{C}_2$  (etano,  $\text{C}_2\text{H}_6$  e etileno,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Atualmente, a produção de hidrocarbonetos  $\text{C}_2$  é feita através da pirólise do petróleo. No entanto, com a gradual diminuição das fontes de petróleo, tem se investido em rotas alternativas para a produção de etileno no mundo todo.(1) Neste sentido, a conversão direta de metano via OCM tem sido objeto de extensa pesquisa nos últimos 40 anos. Porém, a obtenção de rotas catalíticas viáveis para tais reações têm sido um desafio, do ponto de vista termodinâmico, a oxidação completa para CO e  $\text{CO}_2$  é mais favorável do que o acoplamento de metano para produtos  $\text{C}_2$ .(1,2) Neste contexto, um dos maiores desafios da reação OCM é controlar seletivamente a clivagem da ligação C-H durante a etapa de ativação do metano. De maneira simplificada, essa reação é promovida por catalisadores baseados em óxidos de metálicos, seu mecanismo inicia-se pela formação de radicais metil ( $\text{CH}_3\cdot$ ) através da remoção de um átomo de hidrogênio do  $\text{CH}_4$  sobre o sítio catalítico, que em então se acopla na fase gasosa para formar o  $\text{C}_2\text{H}_4$ , sendo posteriormente desidrogenado para finalmente resultar o  $\text{C}_2\text{H}_4$ .(2)

Os trabalhos reportados até o momento apontam que as características principais para um catalisador promissor na reação de OCM incluem: alta capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), alta mobilidade/difusão de oxigênio do *bulk* para a superfície, basicidade, estabilidade microestrutural e térmica (1-3). Portanto, para superar os desafios citados acima, o foco deste trabalho foi realizar o design de catalisadores à base de  $\text{CeO}_2$  dopados com diferentes concentrações de  $\text{La}^{3+}$  e estudar a correlação de suas propriedades com o mecanismo e a cinética da reação de OCM. O  $\text{La}^{3+}$  foi selecionado como dopante devido ao fato do  $\text{Ce}^{4+}$  e o  $\text{La}^{3+}$  terem diferentes valências, resultando na geração de defeitos locais de oxigênio em soluções sólidas Ce-La, maior estabilidade térmica e de basicidade.

## Experimental

Os nanorods de óxido de cério-lantânio ( $\text{La}_x\text{Ce}_{x-1}\text{O}_{2-x/2}$ ) foram preparados com uma concentração de  $\text{La}^{3+}$ ,  $x$ , variando entre 0 e 100 mol% a partir dos precursores nitrato de lantânio, nitrato de cério e hidróxido de sódio NaOH, via síntese hidrotérmica por protocolo prévio relatado por nosso grupo.(3) A caracterização dos catalisadores foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman (temperatura  $25^\circ\text{C}$  e in situ,  $750^\circ\text{C}$ ), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), BET, TPR e XANES. A performance dos catalisares para a reação de OCM foi

estudada a 750 °C em um reator tubular de quartzo de leito empacotado com 100 mg de catalisador. A mistura de metano e oxigênio foi diluída em hélio, CH<sub>4</sub>: O<sub>2</sub>: He = 4: 1: 5 com fluxo total de 100 mL.min<sup>-1</sup>. Os reagentes CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> e os sub produtos H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, foram medidos em um espectrômetro de massas em linha.

## Resultados e Discussão

As imagens de TEM e HRTEM revelam que as morfologias de nanobastões foram obtidas com alto controle da distribuição de tamanho.

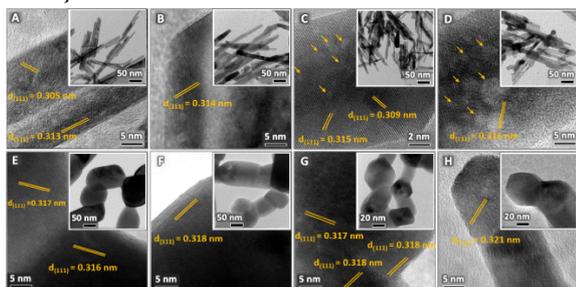


Figura 1. Imagens de HRTEM e TEM (inset) dos catalisadores La<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-x/2</sub>: (a) x=0; (b) x=0,10; (c) x = 0,20; (d) x=0,30 ; (e) x = 0,40; (f) x = 0,50; (g) x = 0,60; (h) x = 0,70.

O ajuste fino das propriedades dos catalisadores La<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-x/2</sub> foi verificada através da análise dos espectros Raman e dos difratogramas, Figura 2. Essas técnicas confirmaram que a estrutura cristalina cúbica da CeO<sub>2</sub> é essencialmente mantida mesmo para La<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-x/2</sub> x=0,7 nanobastões. A mudança de reflexões de raios X para ângulos menores (Fig.2a), ou seja, a expansão da rede de céria, aumenta proporcionalmente com concentração da dopagem de lantânio. O mesmo efeito foi confirmado com a espectroscopia Raman, a banda principal característica da CeO<sub>2</sub> fluorita é deslocada de 465 para 437 cm<sup>-1</sup> e a banda em 574 cm<sup>-1</sup>, atribuída a vacâncias de oxigênio e defeitos estruturais, se intensifica com o aumento da concentração de La<sup>3+</sup>. Esses fatores confirmam a incorporação do lantânio na estrutura cristalina de céria, resultando em uma fase de fluorita cúbica defeituosa desordenada. (3)

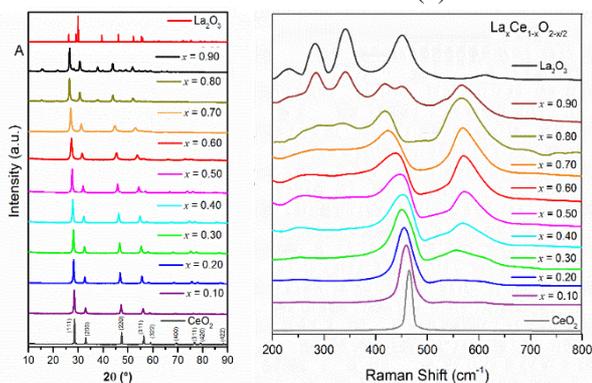


Figura 2 . Difratogramas dos catalisadores La<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (b) espectros Raman.

Uma pequena contribuição em 355 cm<sup>-1</sup> aparece para x ≥ 0,5 (Fig. 3<sup>a</sup>,b). Esse pico é atribuído ao ordenamento C-type dos cátions, sendo o arranjo atômico cúbico típico dos sesquióxidos das terras raras mais pesadas. Essa coexistência de fase para x ≥ 0,5 é sutil e se manifesta pela formação de nanodomínios com ordenação do tipo C. No Raman in situ a 750 °C este efeito é mais evidente e revela em x ≥ 0,5 uma região bifásica do tipo F+C (Fig.3b). As espécies de oxigênio criadas a partir de diferentes propriedades químicas e estruturais são cruciais para a conversão de metano em produtos C<sub>2</sub> (através da ativação da ligação C-H). Os defeitos estruturais e os nanodomínios do tipo C em La<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-x/2</sub> x ≥ 0,5 melhoraram significativamente a seletividade de C<sub>2</sub> de 19% (x=0,40) para 44% (x=0,50), Figura 3c. É importante ressaltar que após 10h de reação e 10h de reuso do catalisador, a estrutura fluorita e as vacâncias se mantiveram estáveis para todos os catalisadores, sem deposição de carbono (coque).

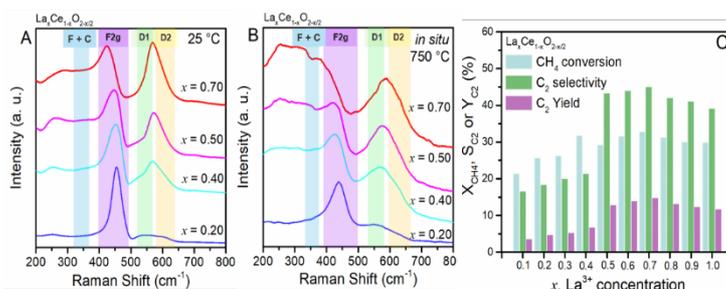


Figura 3. Espectro Raman dos catalisadores La<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-x/2</sub> em (a) 25 °C, e (b) 750 °C. (c) Efeito da concentração de La<sup>3+</sup> na performance da reação OCM.

## Conclusões

O ajuste fino das vacâncias de oxigênio induziu a formação de defeitos estruturais e nanodomínios do tipo C em La<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-x/2</sub> x=0,5 a 0,70 que foram responsáveis por melhorar significativamente a seletividade dos produtos C<sub>2</sub>. A céria dopada com La<sup>3+</sup> não apenas resulta em melhorias drásticas na seletividade, mas também se mostra um catalisador promissor com alta estabilidade durante o ciclo redox.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, PRH49-ANP/UFABC e CINE/Shell (ANP)/FAPESP(2017/11937-4), Central Experimental Multiusuários da UFABC, CNPEM, LNNano e Brookhaven National Laboratory.

## Referências

1. H. Cruchade; I. C. Medeiros-Costa.; N. Nesterenko; Gilson, J-P.; Pinard, L.; Beuque, A.; Mintova, S. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 14533-14558.
2. S. Damasceno.; F. J. Trindade; F. C. Fonseca, *et al. Fuel Process. Technol.* **2022**. 231, 107255.
- 3.F. J. Trindade.; S. Damasceno; L. Otubo, *et al. ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5*, 8859-8867.