Oxidação Parcial do Metano Utilizando CO2 como Agente Oxidante

Tássia C. P. Pereira1; Jussara V. Reis1; Carlos H. F. da Cunha1; Stefanie C. M. Mizuno1; Yasmin Oliveira; Monize Picinini1; Asdrubal L Blanco2, Ernesto A. Urquieta-Gonzalez1; Alejandro L. Castillo2; Clelia Mara de P. Marques2; João B. O. Santos1; José M. C. Bueno1\*

1Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, C.P. 676, 13565-905 São Carlos, SP, Brasil.

*2Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, C.P. 676, 13565-905 São Carlos, SP, Brasil.*

\*jmcb@ufscar.br

Resumo/Abstract

RESUMO – O CO2 foi capaz de substituir o O2 como oxidante na etapa de ativação dos catalisadores na conversão de metano a metanol. A zeólita ômega trocada com íons de cobre e ativada com CO2 foi estudada através da técnica de UV-vis *in situ* e Cálculo da Teoria do Funcional da Densidade a fim de identificar as espécies ativas. A metodologia utilizada permitiu extrair os espectros das espécies que reagiram com CH4. Foi identificado que as espécies ativas para conversão de metano a metanol são do tipo 2[CuOH]+ e [Cu3O3]2+, sendo a primeira a principal espécie ativa.

*Palavras-chave: Metano, Metanol, CO2, UV-vis in situ, Zeólita Ômega*

ABSTRACT - CO2 was able to replace O2 as an oxidant in the activation step of the catalysts in the conversion of methane to methanol. The omega zeolite exchanged with copper ions and activated with CO2 was studied using the in situ UV-vis technique and Density Functional Theory Calculation in order to identify the active species. The methodology used allowed extracting the spectra of the species that reacted with CH4. It was identified that the active species for converting methane to methanol are of the type 2[CuOH]+ and [Cu3O3]2+, the former being the main active species.

*Keywords: Methane, Methanol, CO2, In situ UV-vis, Omega Zeolite*

## Introdução

Devido às grandes quantidades de reservas de gás natural em todo o mundo e ao fato de que o metano é seu principal componente, a conversão do metano em metanol tem sido estudada cada vez mais (1). A oxidação direta de metano a metanol acontece em três etapas: oxidação do metano com metanol permanecendo adsorvido no material, extração do metanol e reativação do material por tratamento térmico em atmosfera oxidante (2,3). A etapa de ativação do catalisador é normalmente realizada utilizando gases como O2 ou N2O, contudo ao se utilizar oxigênio molecular é necessária uma etapa de purga do sistema para evitar que misturas explosivas sejam formadas. Ou seja, a necessidade da purga do sistema aumenta o tempo do ciclo reacional e consequentemente o custo do processo (4–6).

A fim de contornar esse gargalo, esse trabalho estudou o uso do CO2 na etapa de ativação do catalisador. O uso do CO2 é benéfico visto que é um gás de efeito estufa, que não forma misturas explosivas, e que está sendo utilizado para produção de um combustível.

## Experimental

*Síntese dos catalisadores*

Primeiramente foi sintetizada a zeólita ômega com a seguinte razão molar: (10SiO2: 1Al2O3: 2.4Na2O: 0,24TMA2O: 110H2O) (7). Em seguida foi realizada a troca iônica da zeólita ômega com íons de cobre. O procedimento de troca iônica foi realizado utilizando 4 g de zeólita em agitação com 400 mL de solução aquosa de Acetato de Cobre II Monohidratado (Cu(CO2CH3)2·H2O) 0,01 mol/L à temperatura ambiente (8). Foram preparadas catalisadores com uma, duas e três trocas iônicas de 24 horas, que resultaram nas amostras nomeadas como xCu2,7MAZ, sendo x o número de trocas iônicas realizadas, 2,7 a razão Si/Al e MAZ a sigla da estrutura da zeólita ômega. Os catalisadores foram caracterizados por UV-vis *in situ* e ICP-OES.

## Resultados e Discussão

**Tabela 1.** Composição química dos catalisadores e resultados catalíticos.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Amostra** | **Cu** **(%m/m)**  | **Cu/Al** | **Micromols CH3OH/g zeólita** | **Mol CH3OH/ Mol Cu** |
| 1Cu2,7MAZ | 3,2 | 0,15 | 94 | 0,19 |
| 2Cu2,7MAZ | 5,5 | 0,23 | 111 | 0,13 |
| 3Cu2,7MAZ | 6,2 | 0,27 | 163 | 0,17 |

A análise de ICP-OES mostrou que o teor de cobre aumentou com o aumento do número de trocas iônicas e consequentemente aumentou também a razão Cu/Al. A produção de metanol nos catalisadores Cu-MAZ aumentou com o aumento do teor de cobre quando avaliada por grama de catalisador. Este comportamento era esperado devido há resultados já apresentados na literatura anteriormente (9). Já a produtividade por mol de cobre permaneceu praticamente constante. O catalisador Cu-MAZ com 6,2% de Cu m/m apresentou uma alta produtividade de metanol por grama de zeólita. Esta amostra ativada com CO2 e reagida com CH4 a 1 bar atingiu 163 μmol de metanol por grama de catalisador, o que corresponde a 81,5% da maior produtividade obtida até o momento (200 μmol de metanol por grama de zeólita) a 30 bar e 108,7% da produtividade obtida a 1 bar (9).

Com o objetivo de identificar as espécies ativas nos catalisadores Cu-MAZ foi realizado um estudo utilizando a Teoria do Funcional da Densidade onde foram simuladas espécies de Cu no anel de 8 membros da zeólita ômega, e então foram simulados espectros de UV-vis. A seguir apresenta-se o espectro teórico para duas espécies CuOH próximas e para os clusters tricucleares ([Cu3O3]2+).



Figura 1. Bandas referentes a duas espécies [CuOH]+ próximas (a), aos clusters trinucleares de cobre (b) presentes nos anéis de 8 membros da zeólita ômega (8-MRs) calculadas pela Teoria do Funcional da Densidade

As principais bandas referentes ao mono-hidróxido de cobre emparelhado foram identificadas em 36000 e 41600 cm-1 e referente aos clusters trinucleares estão em 30000 e 38000 cm-1. Esses resultados de DFT convergem para dados da literatura, que mostram que as bandas em aproximadamente 36000 e 41600 cm-1 referem-se a espécies de monohidróxido de cobre e as bandas em 30000 e 38000 cm-1 referem-se aos clusters trinucleares (10–13).



Figura 2. Subtração do espectro coletado sob fluxo de CO2 pelo de CH4 do catalisador com 5,5 %Cu m/m (2Cu2.7MAZ) em 250 ºC

A Figura 2 apresenta os espectros resultantes da subtração dos espectros do catalisador 2Cu2,7MAZ ativado em CO2 pelos espectros após reação com CH4. Os espectros foram subtraídos na mesma temperatura de análise para evitar interferência da temperatura. Foram identificadas duas espécies que reagiram com CH4, sendo que a presença da espécie 2[CuOH]+ é observada pelas bandas em 36000 e 42100 cm-1 e a presença dos clusters trinucleares é representada pela presença da banda em 39500 cm-1. Sendo o monohidróxido a principal espécie ativa (14). Li et al. mostraram que as bandas referentes a uma determinada espécie pode se deslocar de acordo com a distância de ligação Cu-O. Quanto maior for a distância Cu-O menor será o número de onda de absorção (12).

## Conclusões

Este trabalho mostra um novo processo para conversão de CH4 em CH3OH, empregando CO2 em vez de O2 Os cálculos de DFT e a análise de UV-vis *in situ* permitiram identificar que a principal espécie ativa para catalisadores Cu-MAZ é o monohidróxido de cobre em pares.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001; FAPESP: processos 2018/26459-3 e 2018/01258-5; e do CNPQ: projeto 132827/2018-2.

## Referências

1. Olivos-Suarez, A.I. et al. (2016). ACS Catal., 6, 2965–2981

2. Ravi, M. et al. (2017). Angew. Chemie - Int. Ed., 56, 16464–16483

3. Sushkevich, V.L. et al. (2020). Catal. Sci. Technol., 10, 382–390

4. Lange, J.P. et al. (2019). Ind. Eng. Chem. Res.,

5. Michalkiewicz, B. (2004). Appl. Catal. A Gen., 277, 147–153

6. Sobolev, V.I. et al. (1995). Catal. Today, 24, 251–252

7. Goossens, A.M. et al. (2000). Microporous Mesoporous Mater., 35–36, 555–572

8. Mizuno, S.C.M. et al. (2021). Catal. Today,

9. Knorpp, A.J. et al. (2018). ChemCatChem, 10, 5593–5596

10. Grundner, S. et al. (2015). Nat. Commun., 6, 7546

11. Ikuno, T. et al. (2019). J. Phys. Chem. C, 123, 8759–8769

12. Li, H. et al. (2019). Chem. Sci., 10, 2373–2384

13. Oord, R. et al. (2018). Catal. Sci. Technol., 8, 1028–1038

14. Knorpp, A.J. et al. (2021). Angew. Chemie - Int. Ed., 60, 5854–5858