

Estudo computacional para a desidrogenação do etano a eteno sobre *clusters* de PtSn.

Gabriel Gadelha de Oliveira (PIBIC/CNPq/UEM), Rodrigo Meneghetti Pontes (Orientador). E-mail: rmpontes@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

Química, Química Teórica.

Palavras-chave: Desidrogenação do etano, *cluster* de Pt₆Sn₆, Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

RESUMO

A produção de etileno é de grande importância para a indústria química, uma vez que ele é essencial para a produção de diversos compostos químicos. Uma das principais formas de se obter eteno é a partir da desidrogenação do etano sobre catalisadores baseados em metais de transição. No presente trabalho, investigou-se a desidrogenação do etano a etileno, por meio de cálculos com a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), sobre um *cluster* de Pt₆Sn₆. Determinou-se os estados de transição e intermediários para as primeiras etapas dos caminhos reacionais competitivos. Nossos cálculos permitiram explicar de que forma a combinação de Pt e Sn afeta o processo de desidrogenação em relação aos metais puros.

INTRODUÇÃO

A desidrogenação do etano sobre Pt suportada tem sido investigada intensivamente nos últimos anos como um meio de produção de eteno e hidrogênio (Galvita *et al.*, 2010). O interesse nesse processo surge, principalmente, na importância do eteno como matéria prima para a produção de um grande número de compostos de valor comercial e acadêmico. Porém, o processo de desidrogenação não é quimicamente simples, requerendo altas temperaturas e podendo originar produtos indesejados, além do envenenamento do catalisador. Por isso, a etapa de escolha do catalisador é crucial para esse processo. É importante que o catalisador escolhido tenha a capacidade de suportar altas temperaturas e que não leve à formação de coque, bem como apresente uma alta seletividade para minimizar produtos indesejados.

Catalisadores bimetálicos têm sido amplamente estudados nos últimos anos (Greiner *et al.*, 2018). Combinando-se dois metais, pretende-se conferir ao material as propriedades vantajosas típicas de cada um. No caso da desidrogenação de

alcanos, sabe-se que a a liga de Sn e Pt melhora a seletividade e a estabilidade catalítica em relação à Pt pura (Barias *et al.*, 1996). Entretanto, as razões, do ponto de vista mecanístico, para este tipo de comportamento ainda precisam ser determinadas. Neste sentido, a química computacional pode prover uma contribuição importante, tendo em vista a possibilidade do estudo detalhado, em nível atômico, do mecanismo reacional e das correspondentes variações em termos de estrutura eletrônica. No presente trabalho, utilizamos um cluster de Pt_6Sn_6 para modelar a desidrogenação do etano a etileno por meio de cálculos com a Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizando o programa ABCluster foram obtidas as estruturas iniciais para o *cluster* metálico de Pt_6Sn_6 utilizando o método GFN-xTB1. Nessa etapa foram obtidas 2000 estruturas, e as 10 estruturas de menor energia foram selecionadas. Em sequência essas estruturas foram submetidas a cálculos de otimização com o método B97-3c utilizando o programa Orca. O *cluster* de menor energia foi utilizado como ponto de partida para a localização dos intermediários reacionais e estados de transição.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta as 10 estruturas de menor energia do *cluster* metálico de Pt_6Sn_6 e suas energias relativas após otimização com B97-3c. A estrutura **C7** é significativamente mais estável do que as demais, sendo tomada como ponto de partida para as análises seguintes.

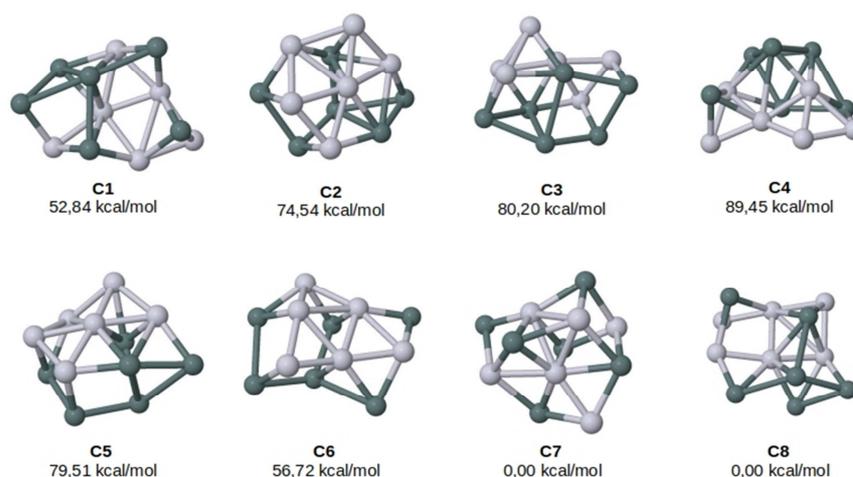


Figura 1 – Geometrias otimizadas para *clusters* de Pt_6Sn_6 com o método B97-3c.

Determinou-se os pontos de máximo e de mínimo absoluto potencial eletrostático para **C7**. Sobre esses dois pontos foram acrescentadas moléculas de etano, otimizando-se

a estrutura do complexo. O complexo com a molécula de etanol inicialmente na posição de máximo potencial eletrostático apresentou menor energia, ou seja, foi mais estável. Esta estrutura serviu como ponto de partida para as otimizações de geometria seguintes. As etapas reacionais consideradas neste trabalho estão apresentadas na Fig. 2.

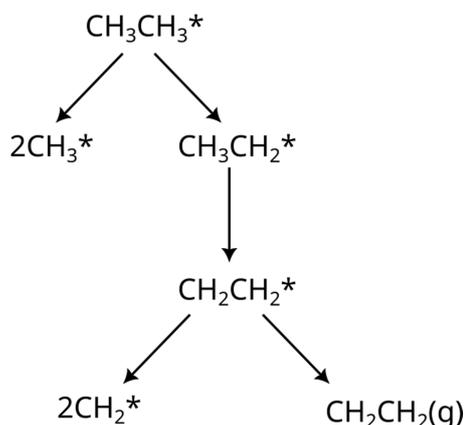


Figura 2 – Etapas reacionais estudadas. (*) indica espécie adsorvida.

Há basicamente dois caminhos competitivos. Um deles envolve a quebra da ligação C-C e leva, posteriormente, à formação de $\text{CH}_4(\text{g})$. O segundo caminho, que é o desejável, envolve a desidrogenação do etano e leva à formação de $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g})$. Do ponto de vista experimental, sabe-se que a o aquecimento de etano sobre catalisadores metálicos produz uma mistura de $\text{CH}_4(\text{g})$ e $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g})$. O objetivo de qualquer estudo neste sentido é o de maximizar a proporção de $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g})$. A Fig. apresenta as energias de ativação para a primeira etapa de cada caminho reacional.

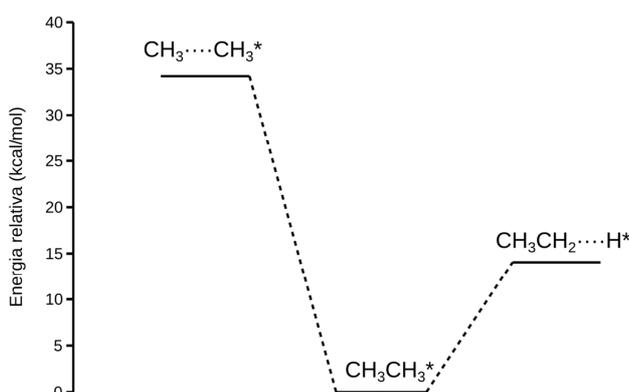


Figura 3 – Diagrama de energia para a primeira etapa de cada caminho reacional. (*) indica espécie adsorvida.

O rompimento direto da ligação C-C, sobre o catalisador de Pt_6Sn_6 , exige 34,17 kcal/mol, o que pode ser considerada uma barreira de energia elevada. Por outro lado, o rompimento da primeira ligação C-H possui uma barreira de energia de apenas 14,05 kcal/mol, menos da metade daquela para a ligação C-C. Sendo assim, do ponto de vista cinético, o caminho que leva à formação de $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g})$ é bastante favorecido com o uso de Pt_6Sn_6 .

CONCLUSÕES

No presente trabalho, localizou-se o mínimo global putativo para o *cluster* de Pt₆Sn₆, o qual serviu de base para o estudo do mecanismo reacional para a desidrogenação do etano. As energias de ativação calculadas mostram que, com Pt₆Sn₆, o caminho que leva à formação de CH₂CH₂(g) é favorecido.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa de Iniciação Científica, ao PPG-UEM, pelo programa PIBIC, e ao Prof. Dr. Rodrigo Meneghetti Pontes, pela sua orientação, que possibilitaram a realização desse projeto.

REFERÊNCIAS

GALVITA, V.; SIDDIQI, G.; SUN, P.; BELL, A. T. Ethane dehydrogenation over Pt/Mg(Al)O and PtSn/Mg(Al)O catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 271, p. 209–219, 2010.

GREINER, M. T.; JONES, T. E.; BEERG, S.; ZWIENGER, L.; SCHERZER, M.; GIRGSDIES, F.; PICCININ, S.; ARMBRÜSTER, M.; KNOP-GERICKE, A.; SCHLÖGL, R. Free-atom-like *d* states in single-atom alloy catalysts. **Nat. Chem.**, v. 10, p. 1008 – 1015, 2018.

BARIAS, O. A.; HOLMEN, A.; BLEKKAN, E. A. Propane dehydrogenation over supported Pt and Pt-Sn catalysts: Catalyst preparation, characterization, and activity measurements. **J. Catal.**, v. 158, p. 1–12, 1996.