

OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO EM CATALISADORES DE NiAl_2O_4 e $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$.

D. F. P. SUFFREDINI^{1,2}, R. S. GOMES³, L. M. S. RODRIGUES³ e S. T. BRANDÃO²

¹Instituto Federal da Bahia, Departamento de Processos Industriais e Engenharia Química

² Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

³ Universidade Federal da Bahia, Departamento de Química

E-mail para contato: daiane.engenharia@hotmail.com

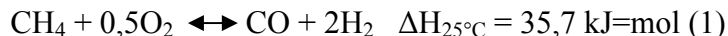
RESUMO – Catalisadores de NiAl_2O_4 , $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MNiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram avaliados a partir da oxidação parcial do metano. O catalisador NiAl_2O_4 foi preparado pelo método citrato, enquanto o $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi preparado pelo método de impregnação por via úmida, utilizando os precursores de nitrato de níquel e nitrato de alumínio e o $\text{MNiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi sintetizado impregnando o NiAl_2O_4 , obtido pela rota citrato, no suporte. Todas as amostras foram calcinadas a temperatura de 900 °C por 4 horas. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, medida da área específica BET, TPR com H_2 e avaliados na oxidação parcial do metano por meio de reação superficial termoprogramada (TPSR). Os resultados mostraram que o catalisador NiAl_2O_4 inicia sua atividade em 450°C, fenômeno da combustão, com um consumo de O_2 e geração de CO e CO_2 . O segundo evento ocorre a 480°C, acompanhado por um consumo alto de CH_4 e CO_2 com a formação de H_2 e CO . Nos catalisadores $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MNiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ também foi observado a combustão total do metano que é seguida, a temperaturas superiores, pela reforma do metano com dióxido de carbono. Os resultados mostraram que o catalisador $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou um consumo de metano e oxigênio em 350°C indicando uma maior atividade catalítica.

1. INTRODUÇÃO

Hidrogênio, que pode ser usado em muitos campos sem poluir o meio ambiente, é pensado para ser a fonte de combustível mais limpo do século 21. O uso de hidrogênio como fonte de combustível será o melhor caminho para melhorar a eficiência da produção de energia e reduzir as emissões de NO_x e CO_x . Portanto, o uso mundial de hidrogênio requer baixo custo dos processos de produção com eficiência elevada (Ozdemir *et al.*, 2014).

Em comparação a outras fontes, o gás natural pode ser uma das opções mais baratas para a geração de hidrogênio. Hoje o hidrogênio é produzido principalmente através da reforma a vapor do metano, um processo altamente endotérmico e muito caro, devido à alta demanda de calor. Uma via de reação promissora é a oxidação catalítica do metano (POM). Esta estratégia oferece muitas vantagens em relação ao processo convencional. É uma reação levemente exotérmica exige menores custos de produção e de energia, é mais simples mecanicamente e que pode operar a baixos tempos de

contato, permitindo a utilização de pequenos reatores. Além disso, é fornecido um gás de síntese com razão H_2/CO (igual a 2) proporção mais adequada para a obtenção de hidrocarbonetos maiores através da reação de Fischer Tropsch (Mattos *et al.*, 2002; Pantu e Gavalas, 2002; Albertazzi *et al.*, 2003; Ayabe *et al.*, 2003). Resumidamente, a oxidação parcial do metano pode ser expressa pela Equação (1); na verdade há várias reações paralelas que podem ocorrer durante o processo (Enger *et al.*, 2008).



Esta reação requer catalisador que é altamente ativo, seletivo e estável a temperaturas elevadas ($> 700^\circ C$). Muitos catalisadores têm sido testados até agora principalmente os catalisadores baseados em Ni devido a seu baixo custo e alta atividade. Entretanto, este catalisador apresenta problemas de desativação causada pela deposição de carbono e a sinterização das partículas sob as condições de operação.

Quando operando em curto tempo de residência, um comportamento altamente ativo pode exigir temperaturas de reação superiores a $750^\circ C$. Isto por sua vez requer uma estabilização térmica do Ni/Al_2O_3 , por exemplo, a temperaturas muito elevadas (Fonseca *et al.*, 2012).

Segundo Jeevanandam (2002), o aluminato de níquel ($NiAl_2O_4$) é um óxido de cátions mistos, com estrutura espinélio normal onde o alumínio ocupa os sítios octaédricos e o níquel os sítios tetraédricos. O espinélio é um óxido ternário cuja fórmula química é AB_2O_4 , onde A representa um cátion metálico divalente, que normalmente ocupa um sítio tetraédrico e B representa um cátion metálico trivalente, que normalmente ocupa um sítio octaédrico de um cristal de estrutura cúbica (Heck *et al.*, 2005). Para Yong *et al.* (2004), o $NiAl_2O_4$ é estável em altas temperaturas e possui boas propriedades catalíticas.

Assim, este estudo visa caracterizar e estudar o comportamento dos catalisadores $NiAl_2O_4$; $NiAl_2O_4/Al_2O_3$ e $NiAl_2O_4/Al_2O_3$ misturado na oxidação parcial do metano por meio de reação superficial a temperatura programada (TPSR CH_4/O_2) em termos de atividade.

2. METODOLOGIA

Preparação da amostra: O aluminato de níquel foi preparado pelo método citrato. Os sais precursores de níquel e alumínio foram dissolvidos em água destilada e em seguida foi adicionado uma solução de ácido cítrico, de modo a obter uma razão ácido cítrico/íons metálicos igual a 1,5. A solução foi mantida sob agitação constante e evaporada, mantendo-se a temperatura entre $80 - 90^\circ C$, até a formação de um gel. O sólido resultante foi então decomposto a $350^\circ C$ por 1 hora e finalmente calcinado a $900^\circ C$ por 4 horas sob fluxo de ar de 50 mL/min com rampa de aquecimento de $10^\circ C/min$.

A síntese do catalisador $MNiAl_2O_4/Al_2O_3$, consistiu da impregnação do $NiAl_2O_4$ (obtido pela

rota citrato) com o suporte γ - Al_2O_3 . A γ - Al_2O_3 foi dispersa em água e deixada sob agitação constante por 24 horas, em seguida o NiAl_2O_4 foi acrescentado a suspensão numa proporção de 15% em massa. A nova suspensão foi evaporada e seca em estufa a 110 °C durante 12 horas.

Foi preparado também outro catalisador de $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir da impregnação da γ - Al_2O_3 com a solução de nitrato de níquel e nitrato de alumínio. Inicialmente o suporte foi solubilizado em água por 24 horas acrescentando os sais precursores de níquel e alumínio que permaneceram sob agitação por mais 24 horas. Em seguida essa solução foi seca em estufa a 110 °C por 12 horas e o pó calcinado a 900 °C por 4 horas sob fluxo de ar de 50 mL/min com rampa de aquecimento de 10°C/min.

Difração de Raio-X (DRX): As medidas de DRX foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram coletados num intervalo de 10 a 90°, com uma velocidade de varredura de 0,25 °/min. Foram utilizados como referência os padrões obtidos no banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) do Instituto FIZ Karlsruhe – Leibniz.

Redução a Temperatura Programada (TPR): As espécies de níquel presentes e o grau de redução dos precursores sintetizados foram estudados por meio de redução com hidrogênio a temperatura programada. Para realização dessas medidas, 50 mg da fase ativa foram submetidas a aquecimento sob fluxo de uma mistura 5% de H_2 em He (30 mL/min), numa taxa de 10 °C/min até 900 °C. As medidas foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200, no qual a concentração de hidrogênio na saída do reator foi monitorada através do sinal do fragmento de massa $m/z = 2$.

Análise Textural: As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de N_2 . As análises foram realizadas num equipamento Tristar 3020. A área específica foi obtida utilizando o método de BET (Brunauer, Emmet e Teller) e o volume específico de poros pelo método BJH a partir das isotermas de adsorção.

Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR CH_4/O_2): As reações de oxidação parcial do metano foram conduzidas em um reator de quartzo contendo 50 mg da fase ativa. Inicialmente, as amostras foram pré-tratadas sendo aquecidas até 900 °C a 10 °C/min em atmosfera redutora (5% de H_2/He). Posteriormente nas análises de TPSR, as amostras foram aquecidas até 900 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob um fluxo de 50 mL/min de uma mistura contendo 15 mL de CH_4 e 35 mL de ar, numa razão $[\text{CH}_4]/[\text{O}_2] = 2$. Os gases efluentes foram detectados utilizando-se um espectrômetro de massas quadrupolar, Balzers QMS-200, conectado na saída de reator. Os fragmentos de massa utilizados para monitorar as concentrações de reagentes e produtos foram: $m/z = 2$ (H_2), $m/z = 15$ e 16 (CH_4), $m/z = 18$ (H_2O), $m/z = 28$ (CO) e $m/z = 44$ (CO_2).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados do estudo dos catalisadores NiAl_2O_4 , $\text{MNiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ serão apresentados a seguir.

Difração de Raio-X (DRX): As medidas de DRX foram realizadas para determinar a estrutura cristalina dos compostos químicos estudados e estão apresentadas na Figura 1.

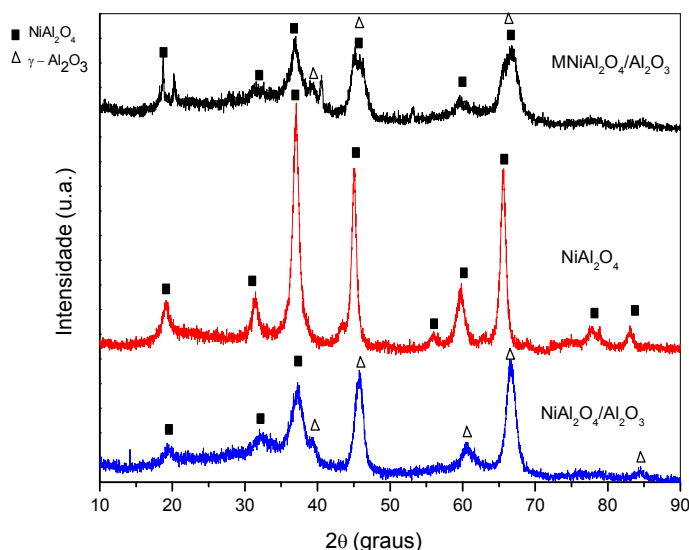


Figura 1 – Perfil de DRX das amostras NiAl_2O_4 , $\text{MNiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$.

De acordo com a Figura 1, pode-se observar a formação da fase NiAl_2O_4 de estrutura cúbica, a partir dos difratogramas apresentados, com os principais picos de difração em $2\theta = 19^\circ; 31^\circ; 37^\circ; 45^\circ; 56^\circ; 60^\circ; 65^\circ; 77^\circ$ e 83° . Já as amostras $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MNiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentam além dos picos característicos ao aluminato de níquel, picos característicos da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em valores de $2\theta = 39^\circ; 45^\circ; 61^\circ$ e 67° e $2\theta = 39^\circ; 45^\circ$ e 67° , respectivamente. De acordo com Nogueira (2005) temperaturas elevadas, principalmente entre 900°C e 1000°C , favorecem a formação do aluminato e reduzem a concentração de óxido.

Redução a Temperatura Programada (TPR):

As análises de TPR foram realizadas para investigar a redutibilidade das espécies de níquel e as interações metal-suporte. Diversos autores relataram que a espécie ativa na oxidação parcial do metano é o metal reduzido presente na área da superfície do catalisador.

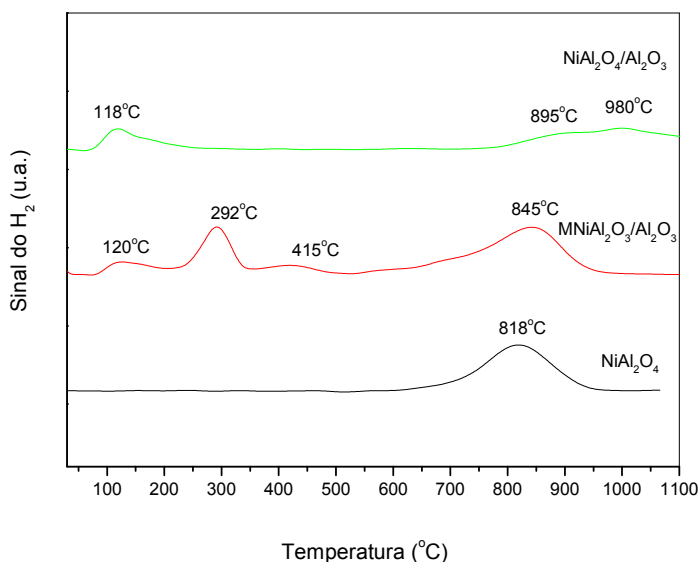


Figura 2 – Perfil de TPR das amostras NiAl_2O_4 , $\text{MNiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A Figura 2 mostra que os perfis TPR referentes ao espinélio NiAl_2O_4 , $\text{MNiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ em alta temperatura (máximo de consumo de hidrogênio a 818°C, 845° e 895°, respectivamente) podem ser atribuídos à redução de íons Ni^{2+} na estrutura do espinélio. Já o baixo consumo de hidrogênio observado nos catalisadores $\text{MNiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (120° e 292 °C) e $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (118 °C) pode indicar a espécie NiO tipo α , livre de espécies de óxido de níquel com uma fraca interação com o suporte. O pico à 415 °C observado na amostra $\text{MNiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ pode estar relacionado com o NiO tipo β , com uma interação mais forte com a alumina do que o NiO tipo α . Fonseca *et al.* (2012) observaram que espécies NiO redutíveis são geralmente divididas em três tipos: α , β e γ onde apresentam fraca, média e alta interação com o suporte, respectivamente.

Análise Textural: As características texturais das amostras calcinadas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características texturais das amostras calcinadas

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	Vporo (cm^3/g)
NiAl_2O_4	36,80	0,047
$\text{MNiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	176,73	0,442
$\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	112,40	0,256

Observa-se na Tabela 1, a baixa área superficial do NiAl_2O_4 possivelmente devido sua elevada temperatura de calcinação, o que pode ser ratificado pelo maior tamanho das partículas encontradas nas temperaturas mais elevadas (Nogueira, 2005). Como era de se esperar, as amostras

MNiAl₂O₄/Al₂O₃ e NiAl₂O₄/Al₂O₃ apresentaram um valor maior da área superficial, quando comparado ao espinélio, devido a impregnação com o suporte. Em relação ao volume do poro, observa-se um volume menor na amostra impregnada, indicando uma maior dispersão da fase ativa.

A Figura 3 mostra as isotermas de adsorção dos catalisadores estudados

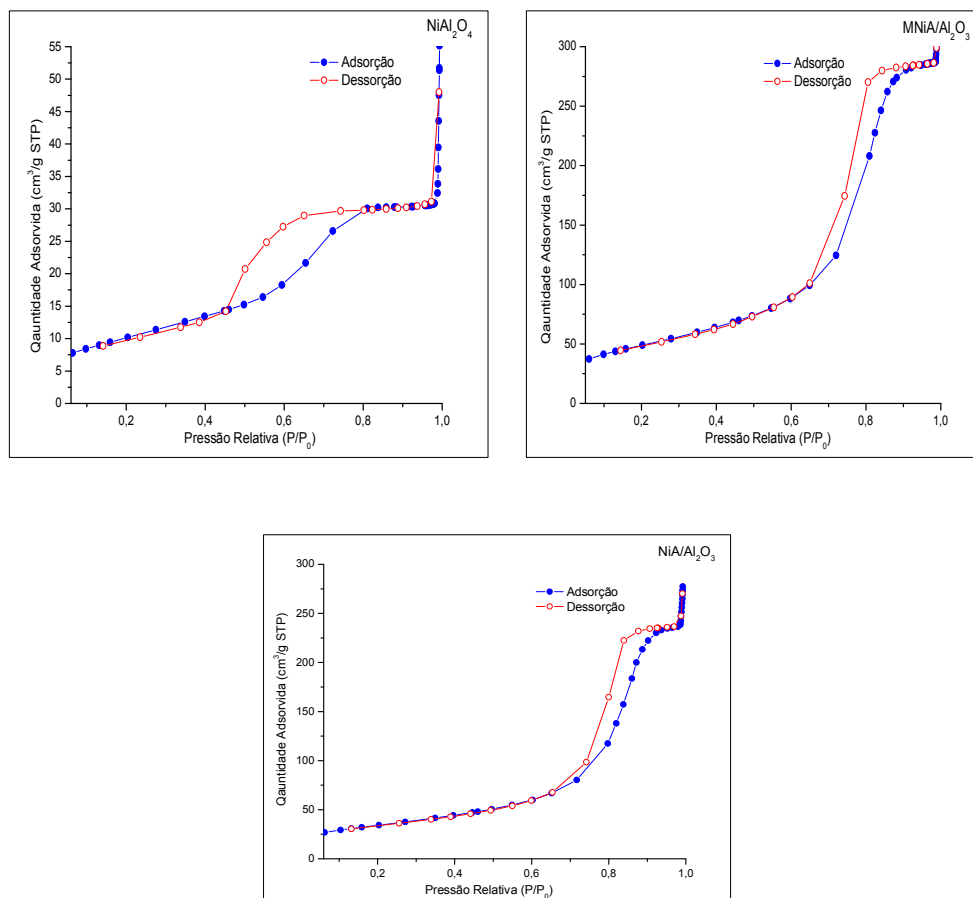


Figura 3 – Isotermas de adsorção-dessorção das amostras NiAl₂O₄, MNiAl₂O₄/Al₂O₃ e NiAl₂O₄/Al₂O₃.

As isotermas de adsorção-dessorção, apresentadas na Figura 3 exibiram um padrão tipo IV com histerese do tipo h3 que é característico de materiais mesoporosos.

Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR CH₄/O₂):

A Figura 4 apresenta o TPSR das amostras estudadas.

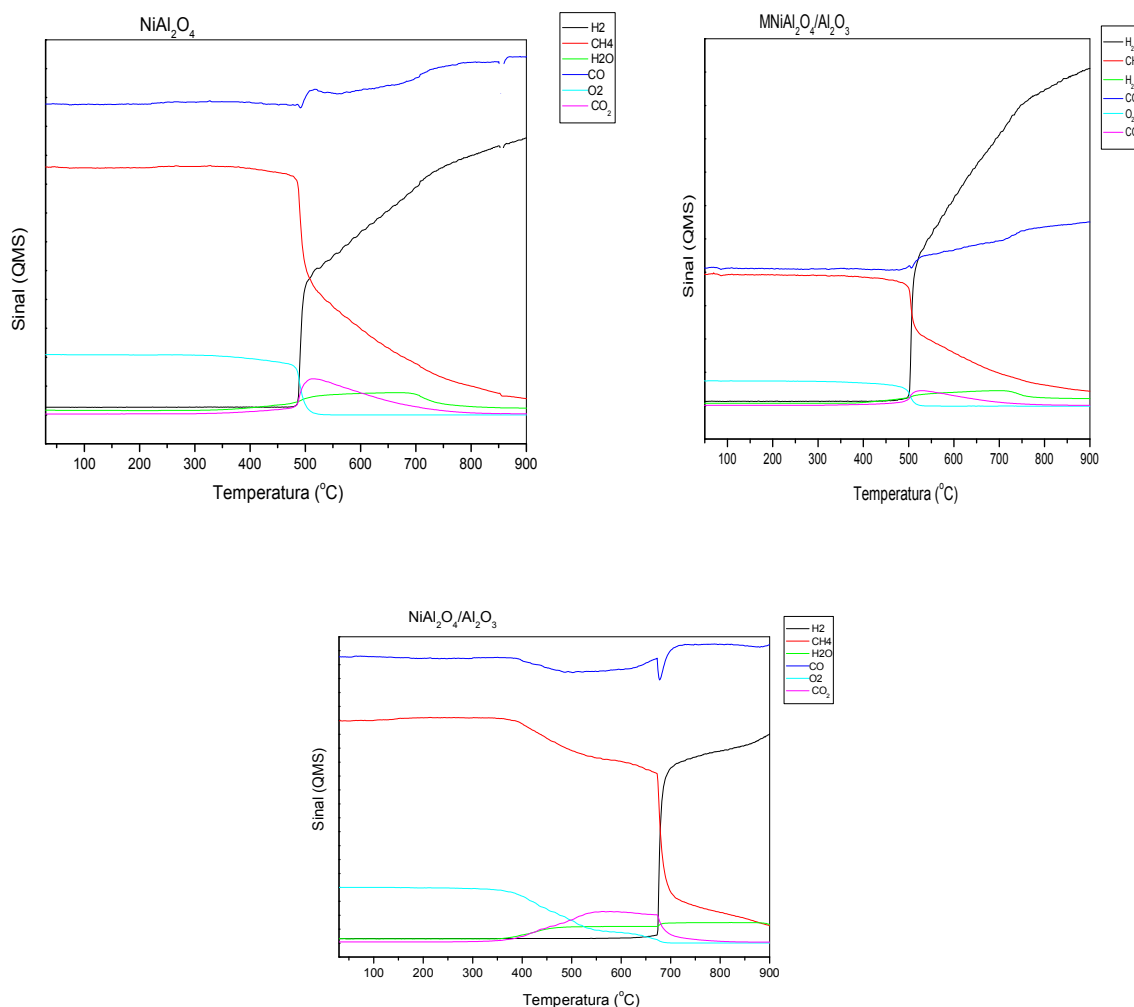


Figura 4 – Perfil de TPSR das amostras NiAl₂O₄, MNiAl₂O₄/Al₂O₃ e NiAl₂O₄/Al₂O₃.

O perfil TPSR das amostras em estudo, mostram que para o NiAl₂O₄ o consumo de oxigênio e metano tem início em 450 °C e, simultaneamente, CO₂ e pequenas quantidades de CO, H₂O e H₂ são formados no meio. Em torno de 480 °C o consumo do metano, assim como o aumento na concentração de H₂, CO e H₂O, tornam-se mais pronunciados. Em 535 °C a concentração de CO₂ no meio começa a diminuir.

O perfil de TPSR para o catalisador MNiAl₂O₄/Al₂O₃ é semelhante ao do catalisador NiAl₂O₄, apresentando numa primeira etapa produtos da oxidação total do metano e, em seguida, formação do gás de síntese. Já para o catalisador NiAl₂O₄/Al₂O₃ o consumo do metano tem início em temperaturas mais baixas (350 °C) o que pode ser justificado pela presença do suporte, promovendo uma maior dispersão da fase ativa e maior atividade catalítica.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho mostraram que o catalisador $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou, de acordo com o TPSR, uma maior atividade catalítica, possivelmente devido a maior dispersão da fase ativa. Os perfis TPSR dos catalisadores NiAl_2O_4 e $\text{MNiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram similares indicando que o método de preparo da amostra $\text{MNiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ teve influência sobre a atividade catalítica.

5. REFERÊNCIAS

- ALBERTAZZI, S.; ARPENTINIER, P.; BASILE, F.; DEL GALLO, P.; FORNASARI, G.; GARY, D.; VACCARI, A. Deactivation of a Pt/ γ - Al_2O_3 catalyst in the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Applied Catalysis A: General*, v. 247, p. 1-7, 2003.
- AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKE, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 241, p. 261-269, 2003.
- ENGER B. C.; LODENG R.; HOLMEN A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Appl Catal A* v. 346, p. 1-27, 2008.
- FONSECA, R. L.; GONZALEZ, C. J.; RIVAS, B.; ORTIZ, J. I. G. Partial oxidation of methane to syngas on bulk NiAl_2O_4 catalyst. Comparison with alumina supported nickel, platinum and rhodium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 437, p. 53-62, 2012.
- MATTOS, L. V.; DE OLIVEIRA, E. R.; RESENDE, P. D.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B. Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysts. *Catalysis Today*, v. 77, p. 245-256, 2002.
- NOGUEIRA, N. A. S. Sinterização de Nanopartículas de NiAl_2O_4 por Gelatina Comestível. *Universidade Federal do Ceará, Dissertação de Mestrado*, 2005.
- PANTU, P.; GAVALAS, G. R. Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 223, p. 253-260, 2002.
- OZDEMIR, H.; OKSUZOMER, M. A. F.; GURKAYNAK, M. A. Effect of the calcination temperature on Ni/MgAl₂O₄. *Fuell*, v. 116, p. 63-70, 2014.