

CATALISADORES DE FE PARA A CONVERSÃO DE METANO A FORMALDEÍDO

M. E. A. FERNANDES¹, L. TRAVALLONI¹, M. A. P. DA SILVA¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Química
E-mail para contato: monica@eq.ufrj.br

RESUMO – O metano é o principal componente do gás natural, uma matéria-prima abundante. Sua conversão em metanol é realizada via produção de gás de síntese, um processo energeticamente intensivo. Assim, a síntese de compostos oxigenados (metanol e formaldeído) pela oxidação parcial de metano (OPM) é uma alternativa promissora. Dentre os catalisadores de OPM mais estudados, estão os de ferro suportado em zeólitas. Neste trabalho, avaliou-se o desempenho na OPM de catalisadores Fe/ZSM-5, modificados ou não pela adição de fósforo. Diversos teores de Fe e P foram impregnados na ZSM-5 a partir de soluções de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, H_3PO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por TPR e DRS. Testes catalíticos foram realizados a 500 °C usando-se N_2O como oxidante (razão $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O} = 2$). A adição de 1% de P aumentou a produtividade inicial de formaldeído, mas diminuiu a estabilidade dos catalisadores. Dentre os precursores de P, o $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ proporcionou uma maior produtividade de formaldeído.

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios da catálise é a oxidação parcial de metano (OPM) visando à síntese de compostos oxigenados, como metanol e formaldeído. O metano é o principal componente do gás natural, uma matéria-prima abundante. Atualmente, a conversão de metano a metanol é realizada em duas etapas, por intermédio da produção de gás de síntese, um processo intensamente endotérmico. Assim, muitos pesquisadores estão buscando meios de converter o metano a oxigenados em uma única etapa exotérmica. Os resultados de diversas pesquisas até o presente momento foram insatisfatórios, pois elevadas seletividades só foram obtidas para baixas conversões de metano, o que inviabiliza aplicações industriais. Isso se deve à oxidação consecutiva dos oxigenados a CO e CO_2 , termodinamicamente mais estáveis. O desafio na OPM consiste em impedir o progresso das reações em série desencadeadas nesse processo (Fajardo *et al.*, 2008).

A OPM é geralmente feita com O_2 ou N_2O , a 400-750 °C, faixa em que são apresentadas atividades catalíticas mais expressivas. À pressão atmosférica, catalisadores desempenham um papel importante na OPM. Os catalisadores mais estudados são óxidos de ferro suportados em sílica e zeólitas (Barbero *et al.*, 2001; Fajardo *et al.*, 2008). A acidez do suporte pode aumentar a conversão consecutiva do formaldeído formado e, portanto, reduzir a seletividade a este oxigenado (Wang *et al.*, 2004). Assim, catalisadores modificados por aditivos que reduzem a acidez (como fósforo) podem

apresentar maior seletividade a oxigenados.

O objetivo deste trabalho foi estudar a OPM empregando catalisadores de Fe suportado em ZSM-5. Foi avaliado o efeito da adição de diferentes teores de P aos catalisadores sobre seus desempenhos na reação. Os efeitos do tipo de precursor de P e do método de incorporação do Fe (impregnação ou troca iônica) também foram avaliados.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Síntese de catalisadores

Impregnação úmida: Dois lotes de ZSM-5 foram utilizados, denominados HZA e HZB. Foram sintetizados cinco catalisadores de Fe/ZSM-5, com ou sem P: 0,5%(m/m) de Fe (0.5FeHZA), 2%(m/m) de Fe (2FeHZA), 0,5%(m/m) de Fe e 4%(m/m) de P (4P0.5FeHZA), 0,5%(m/m) de Fe e 1%(m/m) de P (1P0.5FeHZA) e 2%(m/m) de Fe e 1%(m/m) de P (1P2FeHZB). A impregnação de P na ZSM-5 foi feita antes da impregnação de Fe, a partir de uma solução aquosa de H_3PO_4 . Após a adição dessa solução à zeólita, a suspensão resultante foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 12 h e, em seguida, foi seca a 70 °C sob vácuo parcial. O sólido obtido foi mantido por 24 h em estufa a 100 °C e calcinado em mufla a 550 °C por 1 h. A impregnação de Fe no material calcinado seguiu a mesma metodologia, usando-se uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Além disso, foram sintetizados dois catalisadores suportados em ZSM-5 proveniente de outro lote, denominado HZC, ambos contendo 2%(m/m) de Fe e 1%(m/m) de P. Num desses catalisadores, o precursor de P foi o H_3PO_4 (1P2FeHZCA); no outro catalisador, foi o sal $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1P2FeHZCS). O procedimento das impregnações sucessivas foi idêntico ao descrito anteriormente.

Troca iônica via radiação de micro-ondas: Foi preparado um catalisador com 0,5%(m/m) de Fe suportado em ZSM-5 (HZB), denominado 0.5FeHZB, usando-se um equipamento CEM, modelo Discover System, e uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. A troca iônica foi realizada em uma única etapa a 150 °C, por 1 h. A suspensão resultante foi filtrada a vácuo. O sólido foi seco em estufa a 100 °C por 24 h e calcinado em mufla a 550 °C por 1 h.

2.2. Caracterização de catalisadores

Análises de fluorescência de raios-X (FRX) foram feitas em espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, com tubo de ródio (4 kW). Análises de difração de raios-X (DRX) foram feitas em difratômetro Rigaku Miniflex (30 kV e 15 mA) com tubo de Cu (1,5417 Å), em intervalos de $2\theta = 0,05^\circ$ e com 2 s por passo. Análises texturais foram feitas a partir de medidas da adsorção física de N_2 a -196 °C em equipamento TriStar 3000 da Micromeritics; as amostras foram pré-tratadas a 300 °C sob vácuo, por 18 h. Ensaio de redução a temperatura programada (TPR) foram feitos num equipamento com detector de condutividade térmica; as amostras foram pré-tratadas a 500 °C (10 °C/min) por 30 min, sob 30 mL/min de argônio, e a redução foi feita com uma mistura de 10% H_2 /Ar (30 mL/min) e aquecimento até 800 °C (10 °C/min). Análises de espectroscopia de refletância difusa (DRS) na região do UV-Vis foram realizadas em espectrofotômetro Cary 5000, utilizando-se como referência a ZSM-5 sem Fe, contendo o mesmo teor de P do catalisador analisado.

2.3. Testes catalíticos

A OPM foi realizada em reator tubular de quartzo com leito fixo de catalisador, à pressão atmosférica e a 500 °C. A alimentação do reator continha uma razão molar $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O} = 2$ e a velocidade espacial foi de $5,9 \text{ mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. O catalisador foi pré-tratado a 500 °C (10 °C/min) sob 30 mL/min de He. O efluente reacional foi analisado em cromatógrafo Agilent 6890N equipado com duas colunas em série (Plot Q e peneira molecular) e detector de condutividade térmica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização de catalisadores

A Tabela 1 apresenta os teores de P e Fe, a cristalinidade relativa (CR), a área específica (A) e o volume de microporos específico (VP) de cada catalisador. A razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) é similar para todos os suportes (23-27). Além disso, as composições da HZA e da HZB são muito similares, mas a zeólita HZC apresentou um teor maior de Na (0,4% m/m, uma ordem de grandeza maior em relação aos outros lotes de ZSM-5), o que deve estar relacionado a uma menor acidez.

Tabela 1 – Composição química, cristalinidade relativa e propriedades texturais dos catalisadores.

Catalisador	P (%m/m)	Fe (%m/m)	CR (%)	A ¹ (m ² /g)	VP ² (cm ³ /g)
HZA	-	-	100	370	0,13
0.5FeHZA	-	0,7	86	382	0,20
2FeHZA	-	2,5	79	326	0,18
1P0.5FeHZA	1,4	0,6	106	349	0,11
4P0.5FeHZA	5,1	0,6	70	196	0,08
HZB	-	-	100	-	-
0.5FeHZB	-	0,6	91	347	0,11
1P2FeHZB	1,3	2,0	82	223	0,08
HZC	-	-	100	-	-
1P2FeHZCA	1,3	2,3	83	322	0,11
1P2FeHZCS	1,3	2,3	84	318	0,11

¹ Método BET; ² método t-plot.

A cristalinidade relativa foi calculada a partir dos difratogramas das amostras, sendo a razão entre a área do triplete em $2\theta = 23\text{-}25^\circ$ para o catalisador impregnado e a área para o suporte correspondente (este triplete apresenta a maior intensidade dos picos e a menor influência da água intracristalina). O aumento dos teores de Fe e P, em geral, resultou na diminuição da cristalinidade, bem como da área específica e do volume de poros. Os resultados sugerem que, para elevados teores de Fe e P, sua dispersão diminui e formam-se depósitos maiores que bloqueiam parcialmente os poros da ZSM-5. Os catalisadores 1P2FeHZCS e 1P2FeHZCA, com os mesmos teores de P e Fe, porém baseados em precursores de P diferentes, apresentaram propriedades muito similares.

A Figura 1 apresenta perfis de TPR de catalisadores e na Tabela 2 são apresentados os graus de redução até 500 °C (temperatura empregada na OPM) e até 800 °C.

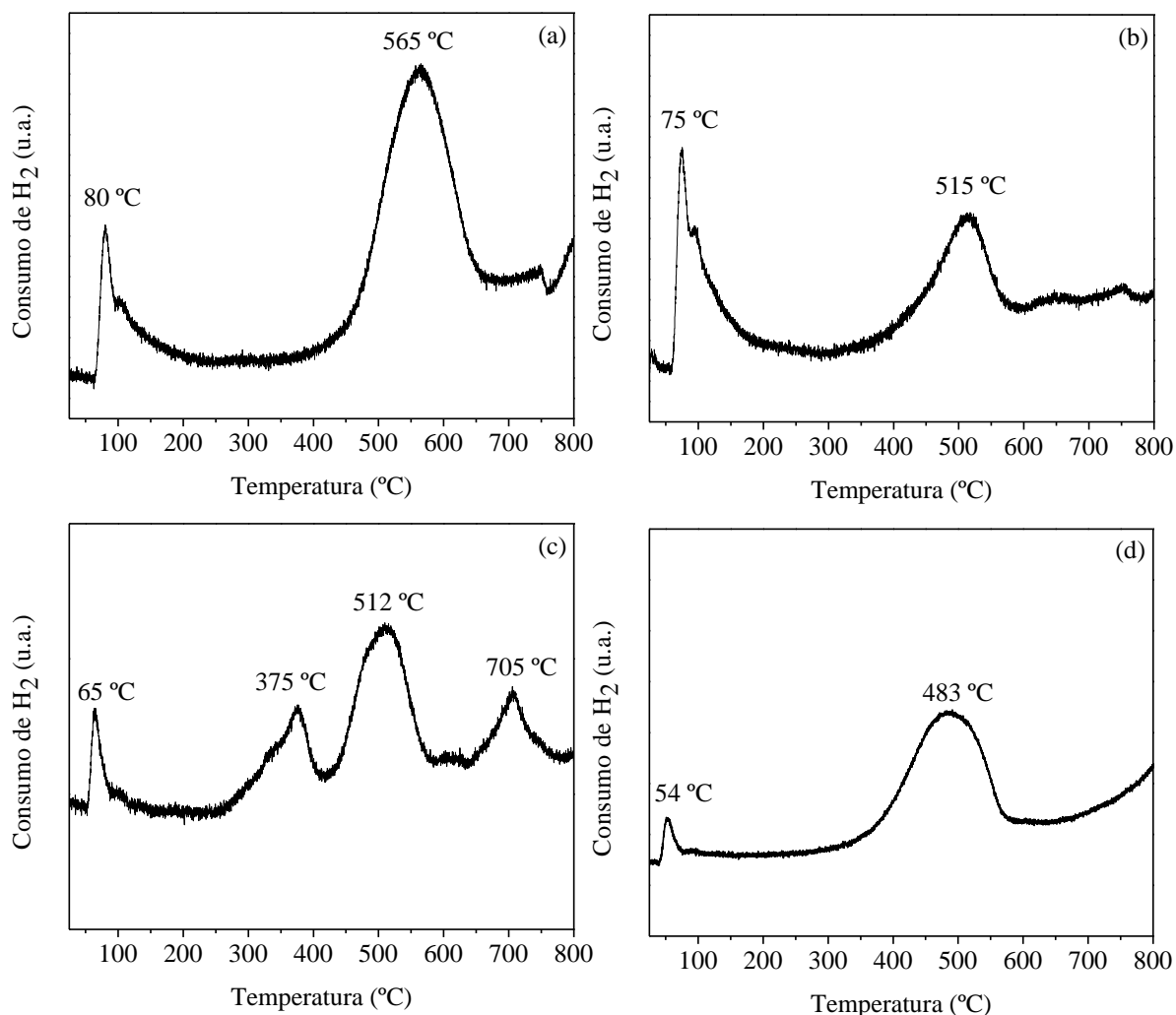


Figura 1 – Perfis de TPR de catalisadores: (a) 4P0.5FeHZA, (b) 1P0.5FeHZA, (c) 2FeHZA e (d) 1P2FeHZA.

Há quatro picos de consumo de H₂ para o catalisador sem P (2FeHZA), atribuídos à redução sequencial de Fe³⁺ a Fe²⁺ e deste a Fe⁰ (Li *et al.*, 2010). Para os catalisadores contendo P, há apenas dois picos, indicando que o P modifica os sítios de Fe. Para o catalisador 4P0.5FeHZA, ambos os picos ocorreram a temperaturas maiores em relação ao 1P0.5FeHZA, sendo o segundo pico mais significativo. Já para o catalisador 1P0.5FeHZA, o primeiro pico foi relativamente maior. Isso indica que o aumento no teor de P aumentou a concentração de espécies de Fe com menor redutibilidade, o que pode contribuir para a redução da atividade do catalisador no mecanismo redox da OPM. Por outro lado, o grau de redução até 500 °C foi muito similar para ambos os catalisadores, bem como para o 2FeHZA, enquanto o catalisador 1P2FeHZA apresentou uma redutibilidade maior.

Tabela 2 – Graus de redução de catalisadores.

Catalisador	Grau até 500 °C (%)	Grau até 800 °C (%)
1P0.5FeHZA	5	10
4P0.5FeHZA	3	22
2FeHZA	6	11
1P2FeHZB	14	20

A Figura 2 apresenta os espectros de DRS dos catalisadores. Os catalisadores 0.5FeHZA, 2FeHZA e 4P0.5FeHZA exibiram uma banda em 270 nm (o último exibiu também um ombro em 225 nm). O catalisador 0.5FeHZB exibiu uma banda em 225 nm. Os catalisadores 1P0.5FeHZA e 1P2FeHZB exibiram um ombro em 250 e 240 nm, respectivamente. Bandas na faixa 200-250 nm e em 270 nm são relativas a espécies de Fe^{3+} em coordenação tetraédrica (Berrier *et al.*, 2007).

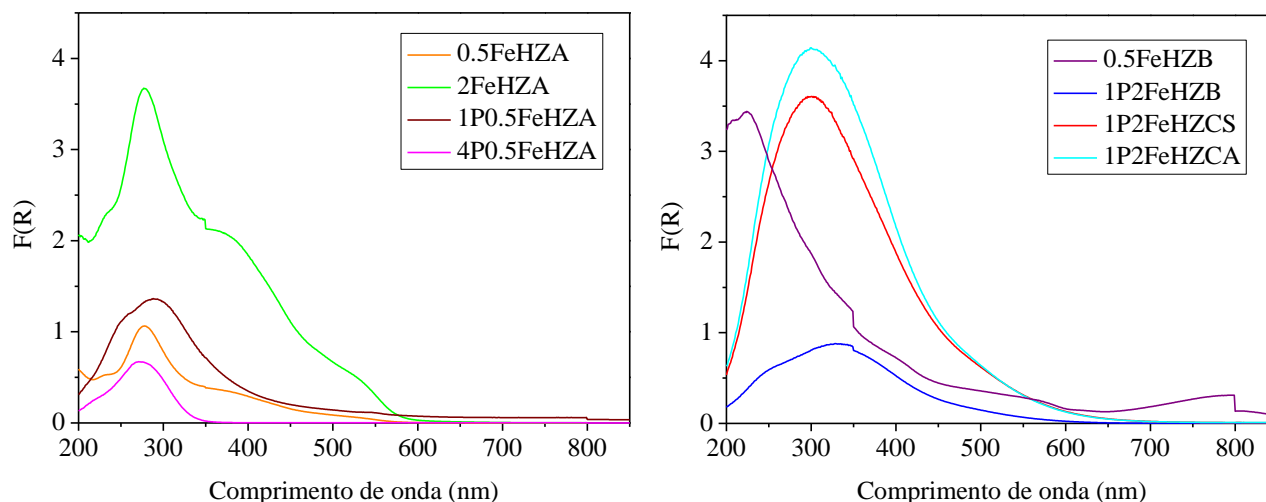


Figura 2 – Espectros de DRS dos catalisadores.

Para o catalisador 1P0.5FeHZA, observa-se um pico em 290 nm, que está relacionado a espécies de Fe^{3+} em coordenação maior que a tetraédrica (Berrier *et al.*, 2007). O pico em 300 nm observado para os catalisadores 1P2FeHZCS e 1P2FeHZCA, o pico em 345 nm para o catalisador 1P2FeHZB e o ombro em 390 nm para o catalisador 2FeHZA, podem estar relacionados a partículas de Fe_2O_3 (Fierro *et al.*, 2011). Bandas em 300-400 nm estão relacionadas a pequenos agregados de Fe_xO_y onde íons Fe^{3+} são coordenados octaédricamente (Kumar *et al.*, 2004); esses agregados se formam para teores relativamente elevados de Fe na zeólita.

3.2. Testes Catalíticos

A OPM resultou na formação de CO_x , principalmente, e de pequenas quantidades de formaldeído, em algumas das condições avaliadas. A Figura 3 apresenta a conversão de metano e a produtividade de formaldeído para os catalisadores sintetizados por impregnação. Para o catalisador 4P0.5FeHZA, a conversão foi baixíssima e a formação de formaldeído foi desprezível, o que deve

estar relacionado ao bloqueio de sítios ativos indicado pela análise textural. Já o catalisador 1P0.5FeHZA apresentou conversão inicial semelhante à do catalisador sem P (0.5FeHZA), porém sofreu desativação nos primeiros 40 min, o que mostra sua instabilidade. Para o catalisador 1P2FeHZB, observou-se uma conversão muito similar à do 1P0.5FeHZA ao longo de toda a reação. Os dois catalisadores com 2%(m/m) de Fe e 1%(m/m) de P baseados no mesmo suporte (HZC) apresentaram conversões muito semelhantes até cerca de 1 h de reação; em seguida, o catalisador 1P2FeHZCA passou a apresentar uma conversão maior que o 1P2FeHZCS, porém ambos exibiram perfis similares. Essa pequena diferença pode estar relacionada a uma menor acidez do catalisador 1P2FeHZCA, à base de H_3PO_4 (Blasco *et al.*, 2006). Entretanto, as maiores conversões de metano foram obtidas com os catalisadores não modificados por fósforo.

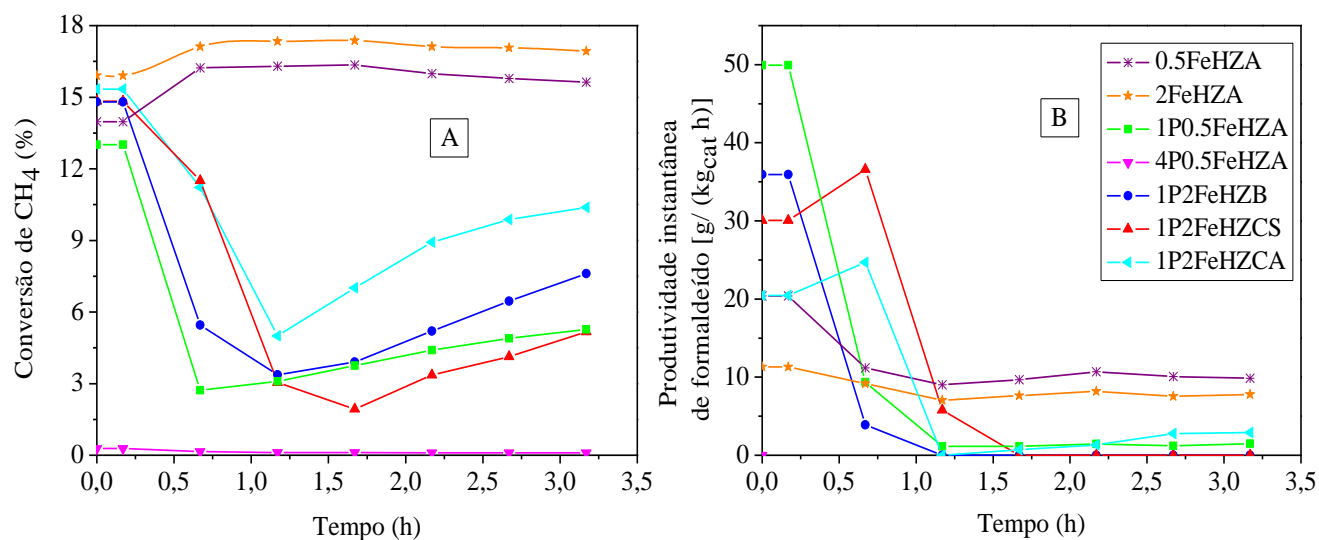


Figura 3 – Conversão de metano (A) e produtividade instantânea de formaldeído (B).

A Tabela 3 apresenta a produtividade acumulada de formaldeído, obtida a partir da integração dos perfis da Figura 3B. O catalisador 0.5FeHZA apresentou a maior produtividade acumulada e mostrou-se estável a partir de 40 min de reação. No início da reação, o catalisador 1P0.5FeHZA apresentou a maior produtividade, mas ela diminuiu rapidamente, indicando que a adição de 1%(m/m) de P diminuiu a estabilidade do catalisador. Comparando os dois catalisadores com 2%(m/m) de Fe e 1%(m/m) de P baseados no mesmo suporte (HZC), aquele baseado no sal $(NH_4)_2HPO_4$ apresentou melhores resultados que o preparado com H_3PO_4 , mostrando que a natureza do precursor altera a natureza dos sítios ativos. O catalisador com o maior teor de P (4P0.5FeHZA) não apresentou formação detectável de formaldeído.

A Figura 4 ilustra a comparação de catalisadores com o mesmo teor de Fe, porém sintetizados por métodos diferentes, em relação à conversão de metano e à produtividade de formaldeído. O catalisador preparado por impregnação úmida (0.5FeHZA) apresentou maior conversão, que se manteve em torno de 16% ao longo da reação. Já o catalisador preparado por troca iônica (0.5FeHZB) apresentou uma conversão inicial inferior e sofreu intensa desativação logo no início da reação. No entanto, a partir de 40 min de reação, a conversão passou a aumentar, indicando uma modificação na

natureza dos sítios ativos do catalisador 0.5FeHZB.

Tabela 3 – Produtividade acumulada de formaldeído.

Catalisador	Produtividade (g/kg _{cat})
0.5FeHZA	36
2FeHZA	26
1P0.5FeHZA	28
4P0.5FeHZA	0
1P2FeHZB	17
1P2FeHZCS	34
1P2FeHZCA	24

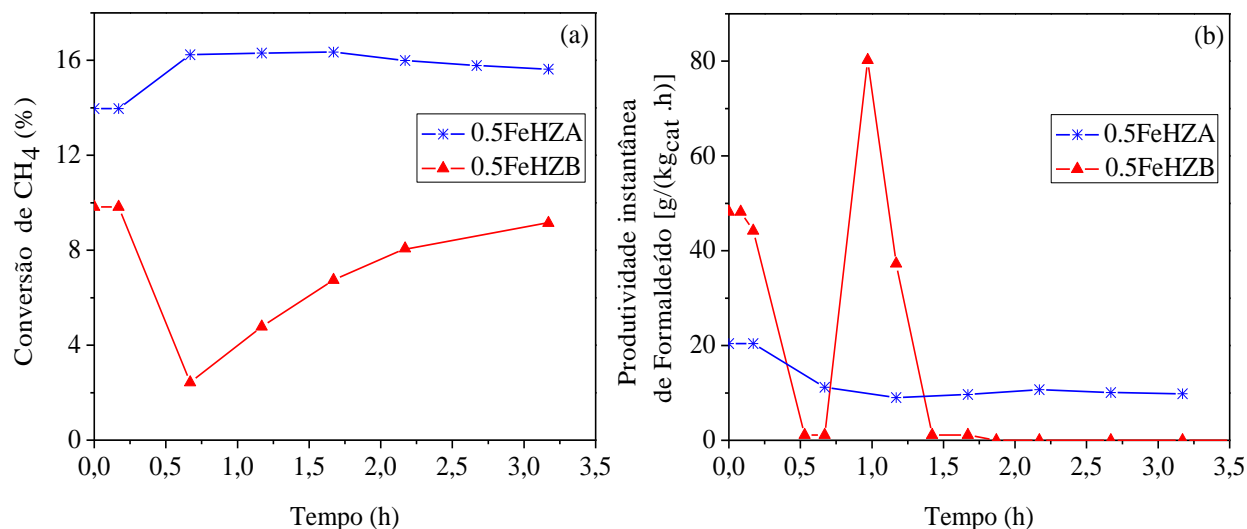


Figura 4 – Conversão de metano (a) e produtividade instantânea de formaldeído (b) para catalisadores preparados por métodos distintos.

O catalisador 0.5FeHZA apresentou uma produtividade instantânea de formaldeído estável a partir de 40 min de reação. O catalisador 0.5FeHZB apresentou uma produtividade inicial de formaldeído superior à do 0.5FeHZA, porém sofreu uma desativação acentuada nos primeiros 40 min, acompanhando a diminuição na conversão de metano. Nos minutos seguintes, a quantidade formada de formaldeído deixou de ser detectável. Porém, em torno de 1 h de reação, foi detectada uma formação significativa de formaldeído, que se manteve por poucos minutos. Isso mostra a instabilidade do catalisador preparado por troca iônica via radiação de micro-ondas.

4. CONCLUSÕES

Os ensaios de OPM resultaram em baixas conversões de metano e produtividades de

formaldeído nas condições empregadas. O catalisador com 4%(m/m) de P não apresentou atividade. A adição de 1%(m/m) de P diminuiu a estabilidade dos catalisadores, o que deve estar relacionado à redução da acidez do suporte (HZSM-5), indicando que essa propriedade tem um papel importante no mecanismo da OPM. Dentre os catalisadores impregnados com P a partir de diferentes precursores, aquele baseado em $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ apresentou melhor desempenho que o baseado em H_3PO_4 . Isso sugere que a natureza do precursor de P pode alterar a natureza do sítio ativo do catalisador, de forma a modificar sua atividade na OPM. Em relação ao método de incorporação do Fe, verificou-se que o catalisador sintetizado por troca iônica via radiação de micro-ondas (0.5FeHZB) foi menos ativo e estável que o sintetizado por impregnação úmida (0.5FeHZA). Entretanto, o catalisador 0.5FeHZB propiciou maiores produtividades instantâneas de formaldeído em alguns instantes da reação.

5. AGRADECIMENTOS

À Petrobras pelo fornecimento dos lotes de HZSM-5, ao NUCAT (PEQ/COPPE/UFRJ) pelas análises dos catalisadores e ao CNPq pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- BARBERO, J.A.; BAÑARES, M.A.; PEÑA, M.A.; FIERRO, J.L.G. Partial oxidation of methane into C1-oxygenates: role of homogeneous reactions and catalyst surface area. *Catal. Today*, v. 71, p. 11-19, 2001.
- BERRIER, E.; OVSITSER, O.; KONDRATENKO, E.V.; SCHWIDDER, M.; GRÜNERT, W.; BRÜCKER, A. Temperature-dependent N_2O decomposition over Fe-ZSM-5: identification of sites with different activity. *J. Catal.*, v. 249, p. 67-78, 2007.
- BLASCO, T.; CORMA, A.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J. Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition. *J. Catal.*, v. 237, p. 267-277, 2006.
- FAJARDO, C.A.; NIZNANSKY, D.; N'GUYEN, Y.; COURSON C.; ROGER, A-C. Methane selective oxidation to formaldehyde with Fe-catalysts supported on silica or incorporated into the support. *Catal. Commun.*, v. 9, p. 864-869, 2008.
- FIERRO, G.; MORETTI, G.; FERRARIS, G.; ANDREZZI, G.B. A Mössbauer and structural investigation of Fe-ZSM-5 catalysts: influence of Fe oxide nanoparticles size on the catalytic behaviour for the NO-SCR by C_3H_8 . *Appl. Catal. B*, v. 112, p. 215-223, 2011.
- KUMAR, M.S.; SCHWIDDER, M.; GRÜNERT, W.; BRÜCKENER, A. On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNO_x catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach. *J. Catal.*, v. 227, p. 384-397, 2004.
- LI, X.; SHEN, B.; XU, C. Interaction of titanium and iron oxide with ZSM-5 to tune the catalytic cracking of hydrocarbons. *Appl. Catal. A*, v. 375, p. 222-229, 2010.
- WANG, Y.; WANG, X.; SU, Z.; GUO, Q.; TANG, Q.; ZHANG, Q.; WAN, H. SBA-15-supported iron phosphate catalyst for partial oxidation of methane to formaldehyde. *Catal. Today*, v. 93-95, p. 155-161, 2004.