

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS TIPO ESPINÉLIO PARA CLORAÇÃO DO GÁS NATURAL

Patrícia Mendonça Pimentel, Antonio Eduardo Martinelli
e Dulce Maria de Araújo Melo

Departamento de Química, CCET, UFRN, CP 1662, CEP 59072-970, Natal, RN, Brasil.
patricia@materiais.ufrn.br

Resumo – Óxidos ternários com estrutura espinélio exibem interessantes propriedades do estado sólido e catalítica. Espinélios contendo metais de transição podem atuar como eficientes catalisadores em vários processos heterogêneos, como na oxidação do CO, combustão catalítica de hidrocarbonetos, e na cloração do metano. As propriedades de um material são altamente dependentes do método de síntese usado. O presente trabalho objetiva o estudo do efeito do método de síntese nas propriedades de espinélios para otimizar a performance de tais catalisadores nas reações para obtenção de derivados clorados do gás natural. Os óxidos foram sintetizados pelos métodos Pechini e combustão e caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X, área superficial BET, MEV e EDS. Os resultados obtidos mostram que o método da combustão é mais adequado para a síntese de materiais catalíticos.

Palavras-Chave: Gás-natural, cloração, espinélios

Abstract – Ternary oxides crystallizing with spinel structure exhibit interesting solid state and catalytic properties. Spinels containing transition metal ions can act as efficient catalysts in a number of heterogeneous processes, such as CO oxidation, catalytic combustion of hydrocarbons and in the chlorination of methane. The properties of catalytic materials are highly dependent on the synthesis method. The present work aims at studying the effect of the synthesis method on the properties of spinel in order to optimize the performance of such catalysts in the reactions to obtain chloride compounds from natural gas. The oxides were obtained by Pechini and combustion methods and characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis, X-ray diffraction, BET surface area, SEM and EDS. The obtained results show that the combustion method is more appropriate for the synthesis of catalytic materials.

Keywords: natural gas, chlorination, spinel

1. Introdução

A cloração seletiva do metano e etano e sua posterior transformação em produtos de maior valor é aspecto estratégico para o aproveitamento econômico do gás natural como matéria-prima para a indústria química. Isto evita a necessidade de formação inicial do gás de síntese, etapa mais onerosa deste ciclo. Além disso, é importante lembrar que o cloro é o principal subproduto do processo eletrolítico de produção de soda e magnésio metálico, rota esta que pode ser empregada para o aproveitamento do sal da região de Macau/RN. Assim sendo, a ativação de gás natural por cloração representa uma excelente oportunidade tecnológica para a utilização do cloro gerado no Pólo Gás-Sal.

Uma ampla variedade de catalisadores óxidos metálicos vem sendo investigada com o objetivo de melhorar os processos que mais seletivamente convertam gás natural em produtos de maior valor agregado (Ross et. al., 1996; Kienli et. al., 1987). A maioria dos catalisadores utilizados em processos de cloração do metano são preparados aplicando CuCl_2 com aditivos ativantes (metais alcalinos, alcalino terrosos e terras raras). Estes materiais exibem boas características operacionais, mas perdem sua atividade catalítica comparativamente rápida, visto que a camada ativa funde a aproximadamente $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Vlasenko e Chernobrivets, 1997). Dentro deste contexto, a estrutura do tipo espinélio parece ser uma boa opção por causa de suas propriedades tais como alta estabilidade térmica, alta resistência mecânica, resistência a sinterização e hidrofobicidade que fazem deles interessantes materiais como catalisadores ou suportes para metais ativos substituindo os sistemas mais tradicionais (Roy and Ghose, 1967).

A proposta deste trabalho tem como principal objetivo sintetizar óxidos tipo espinélio que possam atuar como catalisadores na cloração seletiva do metano e etano do gás natural. Os óxidos serão sintetizados através dos métodos Pechini (1967) e combustão (Aruna et. al., 2000) com o objetivo de se investigar qual o método que melhor se adequa a finalidade proposta, visto que muitas das propriedades físicas e químicas dos materiais são afetadas pelo método empregado na obtenção dos mesmos.

2. Metodologia

2.1 Síntese

Foram sintetizadas composições contendo cromo, cobre e níquel através dos métodos Pechini e de combustão, conforme descrito abaixo:

Síntese Pechini. Os reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de modo a se obter uma mistura reacional de acordo com a seguinte composição $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Cr}_2\text{O}_4$. Inicialmente, foram preparadas soluções contendo os sais metálicos e quantificadas por espectroscopia de absorção atômica. A solução de nitrato de cromo foi aquecida a $60\text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação. Foi adicionado ácido cítrico usando a razão molar de 1 mol de cátion para 3 moles do ácido cítrico. Após 45 minutos, sob constante agitação, foram adicionadas soluções com os demais cátions e mantida a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por um tempo de 45 minutos. A temperatura foi elevada a $90\text{ }^\circ\text{C}$, ponto no qual foi adicionado etilenoglicol, numa proporção de 40% do etilenoglicol a 60% do ácido cítrico. A temperatura foi mantida constante até formação de uma resina, a qual foi polimerizada em $300\text{ }^\circ\text{C}$. O pó precursor foi então calcinado as temperaturas de 500 , 700 e $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.

Síntese por combustão - Quantidades estequiométricas dos nitratos metálicos (Cr, Cu e Ni) e uréia (combustível) foram dissolvidas em água deionizada para obter a solução precursora, a qual foi concentrada até evaporar o excesso de água, e ignição espontânea ocorrer a $300\text{ }^\circ\text{C}$, com o surgimento de uma chama. Dentre poucos segundos, a reação de combustão foi completada, resultando em um pó escuro que foi calcinado nas temperaturas de 500 , 700 e $900\text{ }^\circ\text{C}$. A proporção metal-uréia utilizada foi 1:6.

2.2 Caracterização

Análise termogravimétrica (TG) dos pós obtidos foram registradas em uma termobalança TGA-7 Perkin Elmer a razão de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em Atmosfera de ar (50 ml min^{-1}). Tamanho médio de partícula dos pós foram medidos por um analisador de tamanho de partícula modelo SILAS 1064. Difrátogramas de raios-X foram obtidos usando um difratômetro de raios-X da Shimadzu XRD-6000 empregando radiação CuK_α ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$). Área superficial específica dos pós foram medidas usando BET convencional em equipamento Nova 200 da empresa Quantachrome. Microestrutura dos pós foram observadas usando um microscópio eletrônico (ESEM-XL30). As amostras foram colocadas sobre uma fibra de carbono e em seguida, submetidas a um banho de ouro para se tornarem condutivas e melhorar a definição das imagens.

2. Resultados

Curvas termogravimétricas dos pós calcinados a 350 °C por 2 h, Figura 1, foram registradas com o objetivo de verificar a temperatura de calcinação para obtenção da fase espinélio e a estabilidade do material. Conforme observado, o material ESP1 estabilizou a temperatura menor que ESP2, 500 °C e 700 °C, respectivamente. A perda de massa inicial corresponde à eliminação de água residual e desidratação.

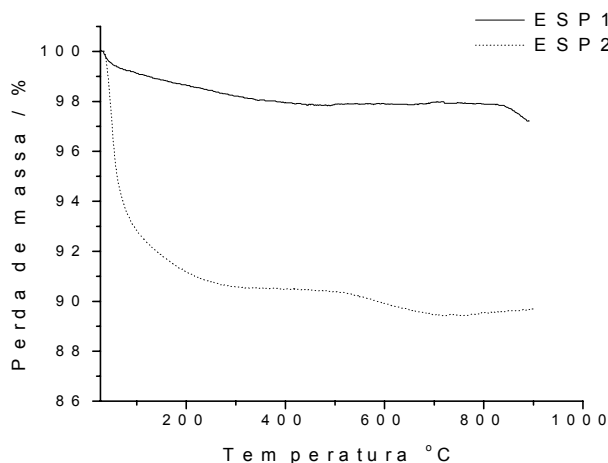


Figura 1. Curvas termogravimétricas dos compostos ESP1 e ESP2 registradas a 5 °C.min⁻¹ em AR .

Os difratogramas de raio-X dos pós obtidos, Figura 2, apresentaram comportamento semelhantes. A fase espinélio foi detectada em todos os materiais à temperatura acima de 500 °C, e as intensidades dos picos aumentam com o aumento da temperatura de calcinação. É observado a existência de outras fases como CuO e Cr₂O₃. Os picos dos materiais calcinados acima de 500 °C foram agudos e intensos, confirmando a cristalinidade dos materiais.

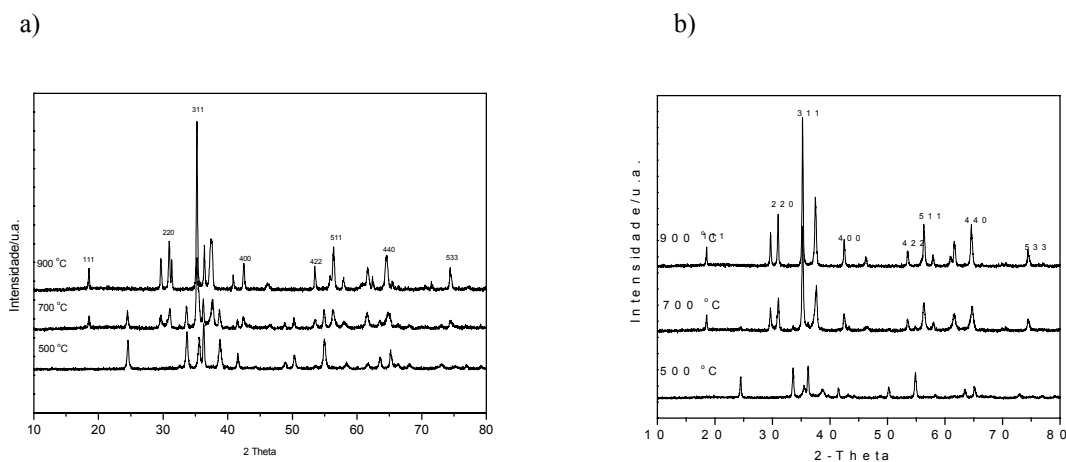


Figura 2. Difratogramas de raios-X para os materiais a) ESP1 e b) ESP2 calcinados a 500, 700 e 900 °C

As Figuras 3a e 3b mostram a morfologia das partículas do material ESP1 calcinado nas temperaturas 500 e 900 °C, respectivamente. É observado para o material calcinado a 500 °C, que não existem características morfológicas e apenas aglomerados são vistos, mas nos pós calcinados a 900 °C, as partículas apresentam formas cristalinas definidas, onde é possível observar a presença de duas fases, no material sintetizado. A composição média dos elementos constituintes obtidos por análise semiquantitativa através do EDS registrada em diferentes áreas, Figura 4, concordam com a composição do material de partida.

As Figuras 3c e 3d mostram a morfologia do material ESP2, onde é observado o significativo papel do combustível na estrutura do material. A estrutura porosa é resultante do escape de gases no processo de combustão, o que é um indicativo de área superficial considerável. Devido ao não controle dinâmico do processo, os poros formados são irregulares, apresentando meso e macroporos na mesma matriz. A partir de 700 °C o pó torna-se mais cristalino, o que é confirmado nos difratogramas de raios-X.

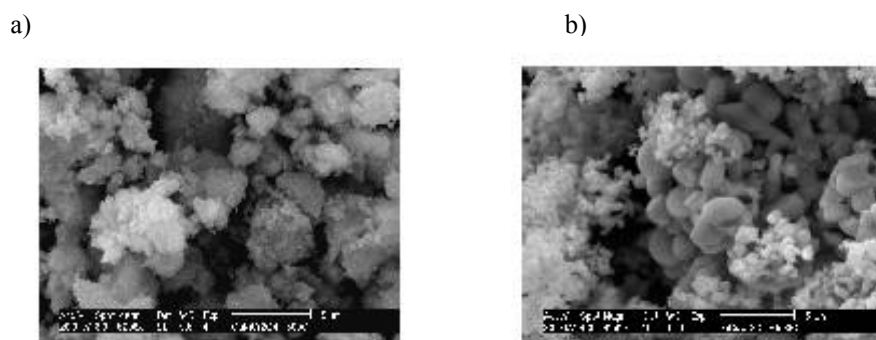


Figura 3. Micrografias do material ESP1 calcinado às temperaturas de a) 500 (5296 x) e b) 900 °C (4883 x)

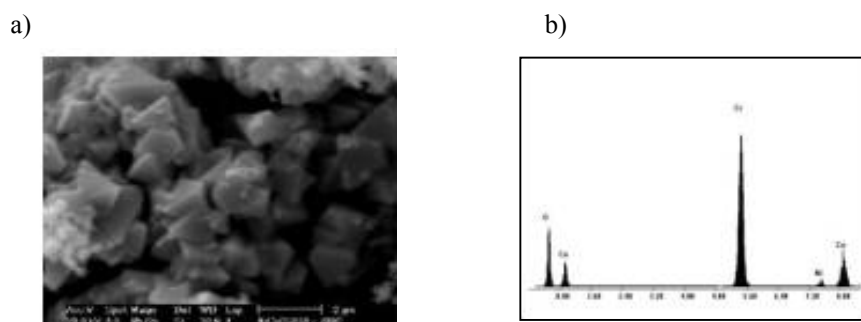


Figura 4. a) Micrografia do material ESP1 calcinado a temperatura de 700 °C (9572 x) e b) EDS

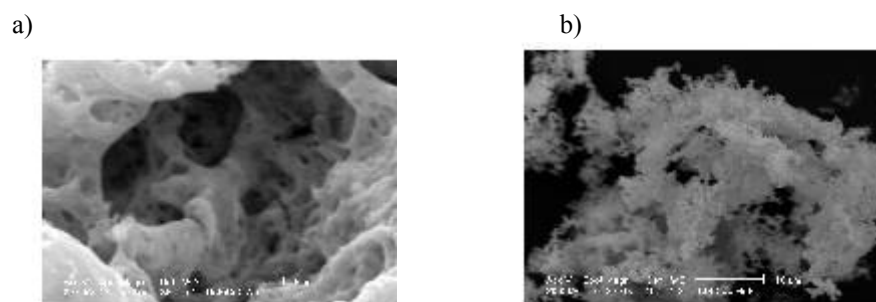


Figura 5. Micrografias do material ESP2 a) resultante do processo de combustão (5227 x) e b) calcinado a 900 °C (2251 x)

Os resultados da área superficial específica são mostrados na Tabela 1, onde é observado valor maior de área superficial específica para o material ESP2. Observa-se, também uma diminuição da área com o aumento da temperatura de calcinação.

Tabela 1. Valores de área superficial específica (m^2/g) em função da temperatura de calcinação

Temperatura (°C)	500	700	900
ESP1	24,71	7,24	1,97
ESP2	87,40	78,58	71,47

3. Conclusão

Os métodos de síntese propostos, em contrastes com outros métodos não requerem alta temperatura de calcinação (acima de 1000 °C) para obtenção da fase espinélio. Os resultados obtidos mostram que o método da combustão é mais adequado para a síntese de materiais catalíticos em relação ao método Pechini, uma vez que os pós apresentaram uma maior área superficial, porosidade, menos formação de aglomerados, além de ser um método mais simples e barato. Trabalhos realizados por Vlasenko e Chernobrivets em 1997, mostram que cromitas de cobre são materiais promissores para a cloração oxidativa do metano.

4. Agradecimentos

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) e ao Laboratório de análise térmica e materiais (LATMAT)

5. Referências

- 1- Ross, J. R. H., Vankeulen, A. N. J., Hegorty, M. E. S., Seshan, K., The catalytic conversion of natural gas to useful products, *Catal. Today*, v.30, p.193 -196, 1996.
- 2- Kienle, C. S., Lentmaier, O. S., Kemmler-Sack, S., Composites between spinels and binary oxides and their selective catalytical reduction activity, *Mat. Chem. Phys.*, v.49, p.211-216, 1996.
- 3- Vlasenko, V. M., Chernobrivets, V. L., Catalytic activity of spinel- type catalyts in oxidative chlorination of methane, *Russian J. Appl. Chem.*, v.70, n. 3, p.431- 434, 1997
- 4 – Roy, S., Ghose, Syntheses and studies on some copper chromite spinel oxide composites, *J. Mat. Res. Bull.*, v. 34, n. 7, p. 1179 –1186, 1999.
- 5 - Pechini, N. U. S. Patent, n 3.330.697, 1967.
- 6 – Aruna, S. T., Muthuraman, M., Patil, K. C., Studies on combustion synthesized $\text{LaMnO}_3\text{-LaCoO}_3$ solid solution, *Mat. Res. Bull.* v. 35, p. 289-296, 2000.