

## ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITA $\text{Nd}_{0,95}\text{FeO}_3$ E $\text{Nd}_{0,95}\text{CrO}_3$ PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Data de aceite: 04/05/2020

<http://lattes.cnpq.br/4707025505903896>

Data de submissão: 28/01/2020

### Karina Tamião de Campos Roseno

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo,

Departamento de Engenharia Química

São Paulo – São Paulo

<http://lattes.cnpq.br/7887306801931681>

### Rodrigo Brackmann

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,

Departamento de Química

Pato Branco – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/4017429345069523>

### Rita Maria de Brito Alves

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo,

Departamento de Engenharia Química

São Paulo – São Paulo

<http://lattes.cnpq.br/2784703187800324>

### Reinaldo Giudici

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo,

Departamento de Engenharia Química

São Paulo – São Paulo

<http://lattes.cnpq.br/4750838304742762>

### Martin Schmal

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo,

Departamento de Engenharia Química

São Paulo – São Paulo

Universidade Federal do Rio de Janeiro,

Programa de Engenharia Química – COPPE

Rio de Janeiro – Rio de Janeiro

**RESUMO:** Óxidos mistos com estrutura perovskita  $\text{Nd}_{0,95}\text{FeO}_3$  (NF) e  $\text{Nd}_{0,95}\text{CrO}_3$  (NC) foram sintetizados por meio da calcinação de polímeros obtidos pelo método de Pechini. Os catalisadores foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG/DTA), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios X (DRX) com o intuito de se verificar a estabilidade térmica, a morfologia e a estrutura cristalina dos materiais sintetizados, respectivamente. Os óxidos obtidos foram empregados na reação de oxidação parcial do metano. As perovskitas apresentaram-se altamente cristalinas e aglomeradas. Ambos os óxidos se mostraram promissores candidatos a catalisadores da reação de oxidação parcial do  $\text{CH}_4$  com destaque para a perovskita NC, que se evidenciou ativa e seletiva à formação de gás de síntese a 700 °C. A reação de oxidação total do  $\text{CH}_4$  foi favorecida, em maior extensão, quando se empregou a perovskita NF. Os produtos da combustão total do  $\text{CH}_4$ , por sua vez, conduziram à ocorrência de reações paralelas como a reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  e a reação de Shift, o que explica a elevada razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  determinada para este catalisador (6,5)

em comparação ao catalisador NF (3,7).

**PALAVRAS-CHAVE:** perovskita, oxidação parcial do metano, gás de síntese, neodímio, reforma do metano.

## ND<sub>0,95</sub>FeO<sub>3</sub> AND ND<sub>0,95</sub>CrO<sub>3</sub> PEROVSKITE-TYPE OXIDES FOR PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS THROUGH PARTIAL OXIDATION OF METHANE

**ABSTRACT:** Nd<sub>0,95</sub>FeO<sub>3</sub> (NF) and Nd<sub>0,95</sub>CrO<sub>3</sub> (NC) perovskite-type structures were synthesized by the calcination of polymers obtained by the Pechini method. The catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TG/DTA), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) in order to verify the thermal stability, morphology and crystalline structure of the synthesized materials, respectively. The obtained oxides were used in the partial oxidation of methane (POM reaction). The perovskites were highly crystalline and agglomerated. Both oxides are promising candidates as catalysts for the POM reaction with prominence for NC perovskite, which was active and selective for the formation of synthesis gas at 700 °C. Total oxidation of CH<sub>4</sub> was favored to a greater extent when the perovskite NF was used. Products of the total combustion of CH<sub>4</sub>, in turn, led to the occurrence of parallel reactions such as CH<sub>4</sub> steam reforming and the Shift reaction, which explains the high H<sub>2</sub>/CO ratio determined for this catalyst (6.5) compared to the NF catalyst (3.7).

**KEYWORDS:** perovskite, partial oxidation of methane, syngas, neodymium, methane reforming.

### 1 | INTRODUÇÃO

As preocupações ambientais levaram a um aumento do interesse em fontes alternativas de energia para substituir recursos energéticos à base de combustíveis fósseis (IZQUIERDO *et al.*, 2012). O gás de síntese ou *syngas* (CO + H<sub>2</sub>) utilizado como matéria-prima no processo de produção de metanol e combustíveis sintéticos pode ser produzido por diferentes reações dentre as quais a oxidação parcial do metano tem despertado interesse, devido a sua exotermicidade e, portanto, trata-se de uma reação que requer menos energia em relação à convencional e endotérmica reação de reforma a vapor do metano (ZHAO *et al.*, 2014). Os catalisadores à base de metais nobres apresentam elevado desempenho na conversão do metano e seletividade a gás de síntese, além de serem menos sensíveis à formação de carbono. No entanto, os metais de transição têm sido estudados devido ao seu baixo custo e maior disponibilidade em comparação aos metais nobres. Porém, os catalisadores à base de metais de transição apresentam como desvantagem a desativação pela formação de coque e sinterização de partículas metálicas como

consequência das elevadas temperaturas no reator de reforma.

Na busca por catalisadores ativos nas reações de reforma de hidrocarbonetos, os precursores óxidos do tipo perovskita, com fórmula geral  $\text{ABO}_3$ , apresentam significativa atividade catalítica, estabilidade térmica e capacidade de impedir a deposição de carbono. Estes óxidos são muito interessantes em função de suas propriedades redox (mobilidade de oxigênio), além de tolerarem a substituição parcial e não estequiométrica de uma variedade de cátions nos sítios A e/ou B, e ainda manter a estrutura perovskita (PENA; FIERRO, 2001).

A perovskita  $\text{LaCrO}_3$  tem destaque devido à sua estabilidade e alta atividade sob condições de reforma (MELCHIORI *et al.*, 2014), enquanto que a estrutura  $\text{LaFeO}_3$  é muito atrativa pela sua elevada mobilidade de oxigênio TANG; XU; FAN, 2015). Watanabe *et al.* (2016) estudaram o desempenho de uma série de perovskitas não estequiométricas do tipo  $\text{A}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  ( $\text{A}: \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, 0,90 \leq x \leq 1,05$ ) na desidrogenação do propano com vapor. Os autores verificaram que o catalisador  $\text{Nd}_{0,95}\text{CrO}_{3-\delta}$  foi o que apresentou o melhor desempenho na reação dentre as perovskitas estudadas.

Inserido nesse contexto, o presente trabalho visa a análise do desempenho das perovskitas  $\text{Nd}_{0,95}\text{FeO}_3$  e  $\text{Nd}_{0,95}\text{CrO}_3$  na reação de oxidação parcial do metano para a produção de gás de síntese.

## 2 | EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntese das perovskitas

As perovskitas  $\text{Nd}_{0,95}\text{FeO}_3$  (NF) e  $\text{Nd}_{0,95}\text{CrO}_3$  (NC) foram preparadas na forma mássica através da Rota do Complexo Polimerizável (RCP), também conhecida como método de Pechini. Soluções 0,4M de  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e/ou  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e solução 1,1M de ácido cítrico (AC) foram preparadas. As soluções dos nitratos metálicos foram misturadas, à temperatura ambiente, de modo a se obter uma mistura estequiométrica dos cátions. Em seguida, adicionou-se o AC ao sistema, e a temperatura foi elevada a 60°C, permanecendo, sob agitação, nesta condição por 30 minutos. Adicionou-se então o etilenoglicol (EG) na razão AC:EG de 3:2 e elevou-se a temperatura para 90°C, mantendo-a constante por aproximadamente 3 horas. Nesta condição, ocorre a reação de poliesterificação entre o complexo metálico e o EG, produzindo a resina polimérica e água. As resinas foram secas a 110°C por 19 horas com o objetivo de se eliminar a água produzida na reação e que tenha permanecido retida em sua estrutura. O polímero seco foi macerado com grau e pistilo e submetido a duas etapas de calcinação em forno mufla, sob atmosfera estática: a primeira à temperatura de 500°C por 30 minutos com taxa de aquecimento de 1°C/min, e a segunda a 700°C por 3 horas com taxa

de 5°C/min.

## 2.2 Caracterização das perovskitas

Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG/DTA) foram conduzidas usando-se os precursores dos catalisadores (não-calcinados), com o objetivo de se estudar a estabilidade térmica dos materiais bem como monitorar a decomposição dos compostos de partida como nitratos, carbonatos, água e outros materiais. Os experimentos foram conduzidos em um aparelho Shimadzu DTG-60H. Aproximadamente 10 mg de amostra foram inseridas em cadrinho de alumina e aquecidas da temperatura ambiente (25°C) até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob vazão de ar sintético (100 cm<sup>3</sup>/min). As perdas de massa foram monitoradas utilizando-se uma termobalança sensível a pequenas variações de massa. As análises de DTA foram realizadas utilizando-se um cadrinho vazio como material de referência.

Os experimentos difração de raios X foram realizados em aparelho Rigaku modelo Miniflex, com radiação de cobre (CuK $\alpha$   $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Foram registradas varreduras angulares de 10 a 90° com passo de 2 $\theta$  de 0,05° e 6 segundos por passo. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado empregando-se a equação de Scherrer com base no pico mais intenso dos difratogramas referente aos planos cristalográficos (121).

Para avaliação morfológica das perovskitas, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET). O equipamento utilizado foi um modelo JEOL JEM 2100, com tensão de aceleração máxima de 200 kV; resolução de 0,23 nm (ponto) e 0,14 nm (rede); magnificação máxima de 1.500.000 vezes e detector HAADF (*High Angle Annular Dark Field*). As amostras foram suspensas em álcool isopropílico e dispersas em ultrassom por 15 min. Uma gota da suspensão foi depositada sobre uma grade circular de cobre coberta por filme de carbono.

## 2.3 Testes catalíticos

Os catalisadores foram avaliados na reação de oxidação parcial do metano à pressão atmosférica e 700°C. 100 mg de amostra foi posicionada entre duas camadas de lã de quartzo em um reator de quartzo na forma de “U” com fluxo descendente, aquecido por um forno com programador de temperatura. A temperatura reacional foi determinada por um termopar instalado na altura do leito e controlada por um regulador. Antes da realização dos testes catalíticos, as perovskitas foram reduzidas em 50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> a 650°C, com taxa de 10°C/min, permanecendo, nesta temperatura, por 1 h. Em seguida, os testes catalíticos foram conduzidos com razão de alimentação CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> = 2:1 e vazão total de 200 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. Os gases efluentes do reator foram analisados por cromatógrafo a gás Perkin Elmer N2000,

equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna capilar (Carboxen 1010), utilizando He como gás de arraste. Os produtos reacionais identificados foram H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, eteno e etano. Os gases de alimentação CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> e o gás de redução H<sub>2</sub> são de alta pureza (99,995%).

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de TG e DTA são apresentadas na Figura 1(a) e 1(b), respectivamente. Através da análise da curva de TG (a), constata-se uma perda de massa total de, aproximadamente, 65% para ambas perovskitas sintetizadas. Em temperaturas inferiores a 240°C, ocorre principalmente a desidratação da resina e a eliminação de compostos orgânicos voláteis. Na faixa de 240°C a 370°C, a perda de massa se deve à decomposição e queima da maior parte do material orgânico. A perda de massa identificada em temperaturas superiores a 400°C está relacionada à decomposição de carbonatos ou compostos orgânicos residuais. Um patamar na curva de TG é estabelecido em temperaturas superiores a 780°C, o que pode indicar a formação da estrutura perovskita (POPA; KAKIHANA, 2002). No entanto, como a perda de massa acima de 400°C não se mostrou muito expressiva, a temperatura de 700°C foi definida para calcinação dos polímeros para formação dos óxidos mistos Nd<sub>0,95</sub>FeO<sub>3</sub> e Nd<sub>0,95</sub>CrO<sub>3</sub>.

O estudo da curva de DTA, uma importante ferramenta de análise do comportamento térmico dos materiais, permitiu verificar que a temperatura de máxima perda de massa ocorre em torno de 350°C com pico exotérmico devido à combustão dos compostos orgânicos.

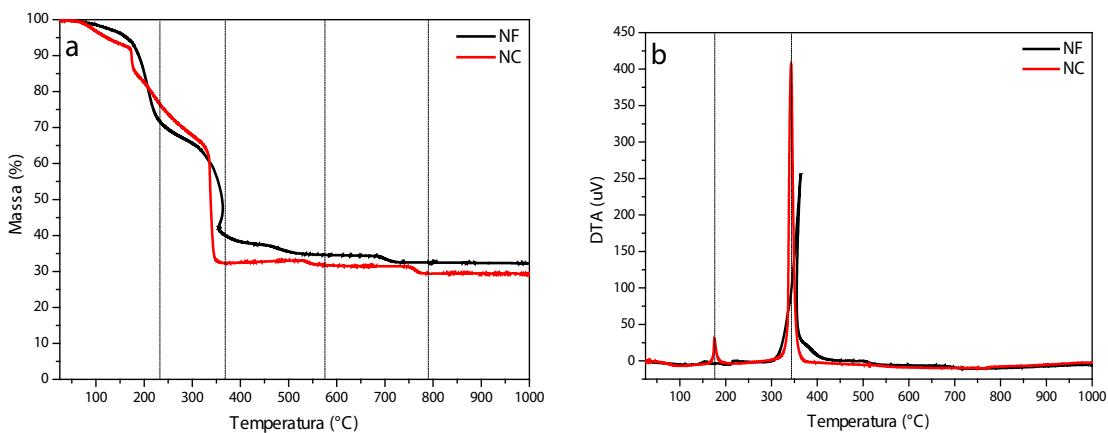


Figura 1. Análise de TG (a) e DTA (b) das resinas precursoras das perovskitas NF e NC.

A Figura 2 mostra a microestrutura obtida pelo método Pechini, com a presença de partículas irregulares de tamanhos inferiores a 100 nm. Existe uma tendência

de aglomeração devido à elevada temperatura de calcinação empregada. Os grãos de maior diâmetro são policristais resultantes da sinterização de vários cristalitos durante a etapa de calcinação.

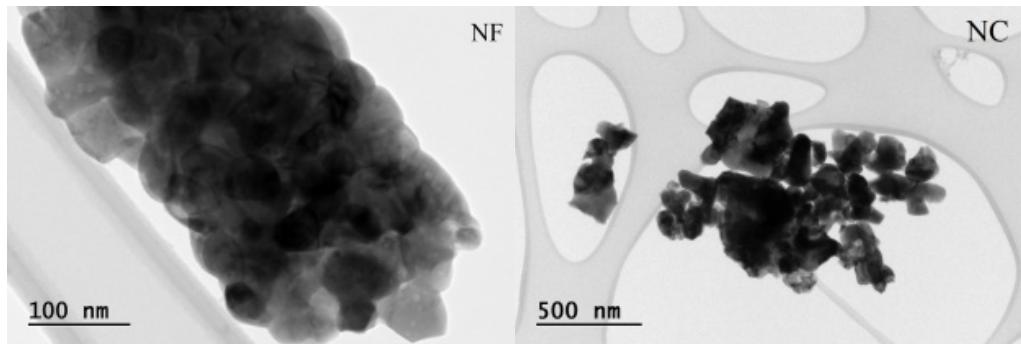


Figura 2. Imagens de TEM das perovskitas NF e NC após a etapa de calcinação a 700°C.

A Figura 3(a) apresenta o difratograma obtido para a perovskita NC. Foi identificada como fase única a perovskita  $\text{NdCrO}_3$  (JCPDS39-1429). Trata-se de uma estrutura muito cristalina devido à elevada temperatura de calcinação empregada durante a síntese. Não foram identificadas fases segregadas contendo os metais Nd e Cr. O tamanho de cristalito calculado foi de 29,5 nm.

A Figura 3(b) mostra o difratograma obtido para o óxido NF. Assim como para a amostra NC, também foi identificada uma única fase cristalina referente à estrutura perovskita  $\text{NdFeO}_3$  (JCPDS25-1149). O tamanho de cristalito foi de 25,7 nm. Verifica-se que ambas as amostras apresentaram elevada cristalinidade, sendo que os tamanhos de cristalito das perovskitas não diferiram significativamente. Pode-se afirmar, dessa forma, que o método de Pechini se mostrou adequado para a síntese de perovskitas, que são estruturas precursoras dos catalisadores empregados na reação de oxidação parcial do metano.

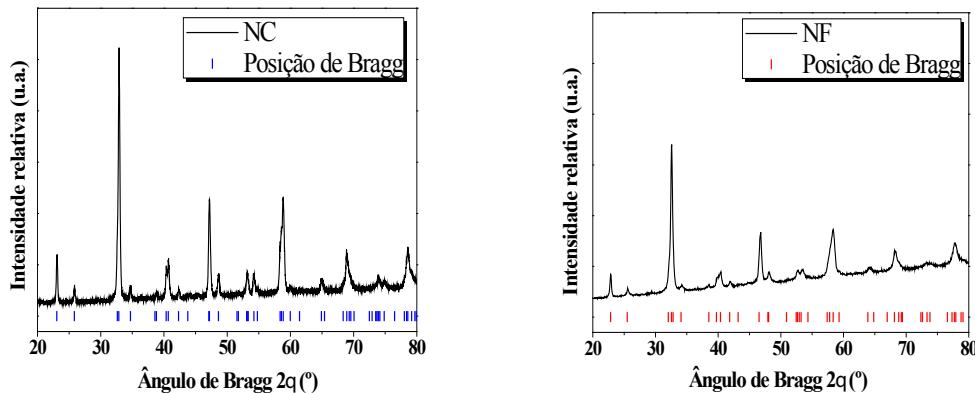


Figura 3. Difratogramas dos óxidos mistos NC (a) e NF (b) obtidos pela decomposição térmica de polímeros sintetizados pelo método de Pechini.

A Figura 4 apresenta os resultados de conversão e seletividade obtidas na reação de oxidação parcial do metano empregando as perovskitas NF e NC. Verifica-se que a conversão de metano foi de, aproximadamente, 28% e 35% para os catalisadores NF e NC, respectivamente, enquanto o oxigênio foi consumido quase que na sua totalidade. As conversões de O<sub>2</sub> foram de 90% para a perovskita NF e de 99% para a NC.

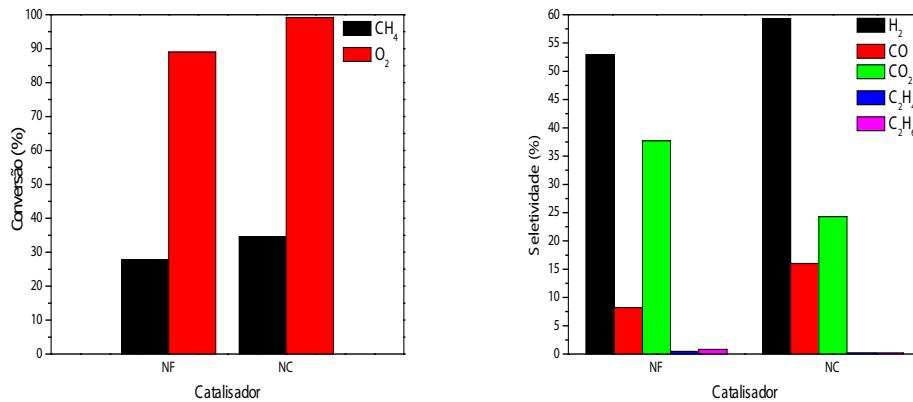


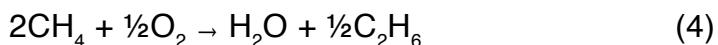
Figura 4. Conversão e seletividade das perovskitas na oxidação parcial do metano a 700°C.

Quanto à seletividade, foram observados os produtos H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, eteno e etano, além de H<sub>2</sub>O (não quantificada). A água, quando formada, era purgada por meio da utilização de um condensador instalado na saída do reator a jusante da entrada dos produtos ao cromatógrafo. Verifica-se maior seletividade a gás de síntese quando utilizado o catalisador NC (59,3% H<sub>2</sub> e 16,1% CO) em relação à perovskita NF (52,9% H<sub>2</sub> e 8,2% CO). No entanto, a razão H<sub>2</sub>/CO foi maior para o catalisador NF (H<sub>2</sub>/CO = 6,5) comparada ao NC (H<sub>2</sub>/CO = 3,7). Contudo, a razão H<sub>2</sub>/CO para ambos os catalisadores foi maior do que 2 (equação 1, oxidação parcial do metano). Este resultado indica a ocorrência de outras reações, como a reforma a vapor (equação 2) e *Shift* (equação 3), além da oxidação parcial do metano (equação 1).



Etano e eteno foram produtos da reação, principalmente quando empregada a perovskita NF. A formação destes hidrocarbonetos é atribuída a reações secundárias. Em particular, pode ocorrer a associação oxidativa do metano formando etano (equação 4) e, em paralelo, a desidrogenação do etano levando à formação de

eteno (equação 5) (Roseno *et al.*, 2016).



De posse desses resultados, pode-se sugerir que a presença de ferro favoreceu a reação de combustão do metano com formação de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, além da reação de associação oxidativa do metano produzindo etano. Enquanto, a presença do cromo na composição do catalisador possibilitou as reações de reforma a vapor e reforma a seco do metano com os produtos da combustão formando H<sub>2</sub> e CO.

## 4 | CONCLUSÕES

Óxidos mistos Nd<sub>0,95</sub>FeO<sub>3</sub> (NF) e Nd<sub>0,95</sub>CrO<sub>3</sub> (NC) foram sintetizados pelo método de Pechini, metodologia simples e barata para obtenção de óxidos nanoparticulados. Os óxidos apresentaram, como fases únicas, as perovskitas correspondentes. Nenhuma fase segregada foi identificada em ambas as amostras, que se mostraram policristalinas e aglomeradas devido à elevada temperatura de calcinação empregada. A perovskita NC se mostrou mais ativa tanto em termos de conversão de CH<sub>4</sub> quanto de O<sub>2</sub>, e também se apresentou mais seletiva à formação de gás de síntese. Já a perovskita NF apresentou atividade significativa para a reação de oxidação total do metano, levando à formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A maior formação destes compostos com o catalisador NF favoreceu a ocorrência de reações paralelas, como a reforma a vapor do metano e a reação de *Shift*, e em consequência, teve uma elevada razão H<sub>2</sub>/CO (6,5), à medida que o catalisador NC apresentou razão 3,7. Ambas as perovskitas levaram à formação de um gás de síntese com razão H<sub>2</sub>/CO superior à estequiométrica (2,0), mostrando-se excelentes candidatas a catalisadores para obtenção de H<sub>2</sub> a partir da reação de oxidação parcial do metano.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio do RCGI – *Research Centre for Gas Innovation*, localizado na Universidade de São Paulo (USP) e financiado pela FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2014/50279-4) e Shell Brasil. O presente trabalho também foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## REFERÊNCIAS

- IZQUIERDO, U; BARRIO, V.L.; CAMBRA, J.F.; REQUIES, J.; GÜEMEZ, M.B.; ARIAS, P.L.; KOLB, G.; ZAPF, R.; GUTIÉRREZ, A.M.; ARRAIBI, J.R.. Hydrogen production from methane and natural gas steam reforming in conventional and microreactor reaction systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.7026-7033, 2012.
- MELCHIORI, T; DI FELICE, L; MOTA, N; NAVARRO, RM; FIERRO, JLG; VAN SINT ANNALAND, M; GALLUCCI, F. Methane partial oxidation over a  $\text{LaCr}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{O}_3$  catalyst: Characterization, activity tests and kinetic modeling. **Applied Catalysis A General**, v.486, p.239-249, 2014.
- PENA, MA; FIERRO, JLG. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v.101, p.1981-2018, 2001.
- POPA, M; KAKIHANA, M. Synthesis of lanthanum cobaltite ( $\text{LaCoO}_3$ ) by the polymerizable complex route. **Solid State Ionics**, v.151, p.251-257, 2002.
- ROSENO, KTC; BRACKMANN, R; SILVA, MA DA; SCHMAL, M. Investigation of  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  perovskites as catalyst precursors for syngas production by partial oxidation of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.41, p.18178-18192, 2016.
- TANG, M; XU, L; FAN, M. Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review. **Applied Energy**, v.151, p.143-156, 2015.
- WATANABE, R; TSUJIOKA, M; FUKUHARA, C. Performance of Non-stoichiometric perovskite catalyst ( $\text{A}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ , A: La, Pr, Nd) for dehydrogenation of propane under steam condition. **Catalysis Letter**, v.146, p.2458-2467, 2016.
- ZHAO, K; HE, F; HUANG, Z; ZHENG, A; LI, H; ZHAO, Z.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  perovskites as oxygen carriers for the partial oxidation of methane to syngas. **Chinese Journal of Catalysis**, v.35, p.1196-1205, 2014.