

## **Síntese do catalisador de $\text{NiAl}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$ por reação de combustão visando sua utilização na reação de shift (WGSR)**

P. T. A. Santos<sup>1</sup>, A. C. F. M. Costa<sup>1</sup>, L. S. Neiva<sup>1</sup>, F. Argolo<sup>2</sup>, H. M. C. Andrade<sup>2</sup>,  
L. Gama<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Rua Aprígio Veloso, 882, Campina Grande - 58429-140.

<sup>2</sup> Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, Salvador – BA - 40190-270,

### RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a síntese do catalisador  $\text{NiAl}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$  por reação de combustão utilizando uréia como combustível, visando avaliar seu desempenho na produção de hidrogênio por meio da reação de deslocamento de vapor d'água (WGSR). A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores baseado nos conceitos da química dos propelentes, utilizando como recipiente um cadinho de sílica vítrea. Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de varredura e testes catalíticos. Os resultados de DRX revelaram a presença da fase majoritária do espinélio  $\text{NiAl}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$  com tamanho de cristalito de 19 nm e traços de Ni como fase secundária. O catalisador apresentou área superficial de 28 m<sup>2</sup>/g e isotermas tipo III com loop de histerese H3. A maior conversão CO/CO<sub>2</sub> foi 75% observada na temperatura de 500 °C.

Palavras-Chave: reação de combustão, uréia, conversão CO/CO<sub>2</sub>, catalisador  $\text{NiAl}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$ .

## 1. INTRODUÇÃO

O aluminato de níquel, assim como as ferritas de níquel são óxidos com estrutura típica do espinélio inverso  $AB_2O_4$  que consiste de um arranjo de empacotamento fechado cfc de átomos de oxigênio, com dois sítios cristalograficamente não equivalentes tetraédricos (A) e octaédricos (B), onde A e B são íons bivalentes e trivalentes, respectivamente [1, 2]. São materiais muito utilizados em alta temperatura, catalisadores, suportes catalíticos, camadas ópticas, e como uma rede hospedeira na fabricação de pigmentos [3-4].

Estes óxidos vem apresentando resultados promissores em aplicação em catálise. Santos et al. [5] preparou por síntese de reação de combustão os catalisadores utilizando como combustíveis uréia e glicina. Em seguida, caracterizaram e avaliaram os catalisadores  $NiAl_2O_4$  com uréia e glicina, para a reação de deslocamento de vapor d'água. Os autores observaram que para ambos os combustíveis, os catalisadores apresentaram presença da fase (311) e fase secundária NiO. O catalisador utilizando uréia apresentou maior área superficial ( $88 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e maior conversão de CO/ $CO_2$  (92%). Santos et al. [6], sintetizou o catalisador  $NiFe_2O_4$  por reação de combustão utilizando uréia como combustível e, avaliou a conversão deste na reação de oxidação preferencial do monóxido de carbono. O catalisador apresentou elevada conversão de reagentes  $O_2$  (89,5%) a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Em escala de laboratório os óxidos tipo espinélio vem sendo sintetizados por vários métodos químicos úmidos com intuito principalmente de se obter materiais em escala nanométrica, monofásicos, com boa homogeneidade química e com tamanho de poros controlados. Dentre os vários tipos de métodos de síntese existentes, a síntese por reação de combustão é uma maneira fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos, e suas principais vantagens são que ela requer menos energia que os processos de síntese de materiais cerâmicos, convencionais e que o tempo de processamento é reduzido para poucos minutos e tem se apresentado eficaz na produção de partículas nanométricas, com boa reprodutibilidade e possibilidade de

reprodução em escala industrial, mas é um método ainda pouco estudado para aplicação em catálise [2].

A escolha adequada do catalisador terá conseqüências diretas nos custos do processo de produção do gás de síntese. Os catalisadores a base de níquel (Ni) têm se destacado como materiais promissores devido a sua alta atividade intrínseca [7]. Para este tipo de catalisador, o níquel age como metal ativo ou promotor na superfície das partículas e/ou grãos de um óxido, os quais são chamados de suportes ou substratos. Assim, espinélios em geral vem sendo usados como suportes catalíticos desde que sejam estáveis, com elevada resistência a ácidos e álcalis, apresente alto ponto de fusão e elevada área superficial. Os óxidos de ferro constituem um importante de catalisadores industriais devido às suas propriedades químicas e ao seu baixo custo. Eles vêm sendo utilizados comercialmente numa grande variedade de reações químicas tais como: síntese de amônia, conversão de monóxido de carbono a altas temperaturas (HTS), reação Fischer- Tropsch, desidrogenação oxidativa do buteno a butadieno e desidrogenação do etilbenzeno.

A reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (water gas shift reaction, WGSR) é freqüentemente usada, em processos industriais, para aumentar a produção de hidrogênio, assim como para remover os óxidos de carbono das correntes produzidas pela reforma a vapor de hidrocarbonetos. Essa reação é favorecida por baixas temperaturas devido à sua exotermicidade, mas são necessárias altas temperaturas para se alcançar velocidades para fins industriais. Portanto, ela é freqüentemente conduzida em duas etapas, a primeira ocorrendo na faixa de 320-450°C (chamada high temperature shift, HTS) enquanto, na outra, monóxido de carbono é removido em condições termodinamicamente favoráveis, a 200-250°C (low temperature shift, LTS). A etapa de LTS é conduzida sobre catalisadores à base de cobre e zinco suportados em alumina, que são facilmente desativados por envenenamento e/ou sinterização do cobre e, portanto, é importante investigar novos sistemas que contenha níquel, visando sanar esse problema [8].

O hidrogênio representa um papel importante para as refinarias de petróleo, como resultado do crescente hidrocraqueamento de frações de diesel,

da exigência de teores mais baixos de aromáticos nas gasolinas reformuladas e da necessidade crescente de adubos hidrogenados, tais como a uréia, em países com vocação agrícola. Além do fator econômico, o hidrogênio representa um papel relevante do ponto de vista social, relacionado à qualidade de vida da população por ser uma fonte de energia que não causa danos ao meio ambiente [9].

Neste contexto, essa pesquisa propõe desenvolver, preparar e caracterizar o catalisador do tipo espinélio  $\text{NiAl}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$  por reação de combustão utilizando uréia como combustível, visando sua utilização para reação de deslocamento de vapor d'água em alta temperatura (WGS - HTS).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese de combustão foi realizada empregando como reagentes oxidantes os nitratos de alumínio,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (VETEC), nitrato de níquel,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Synth), nitrato de ferro,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (MERCK) e a uréia  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (ALDRICH) como combustível. A proporção de cada reagente na mistura obedeceu a teoria dos propelentes e explosivos e foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1 [10].

As soluções preparadas de acordo com as composições estequiométricas foram submetidas ao aquecimento diretamente em placa quente à temperatura de aproximadamente 480 °C até a auto-ignição ocorrer (combustão). Os pós resultantes na estrutura de flocos porosos foram então, transferido para uma mufla pré-aquecida a 500 °C. Os produtos finais foram então desaglomerados em almofariz, passados em peneira com malha #325 (abertura de 45 µm) e submetidos à caracterização.

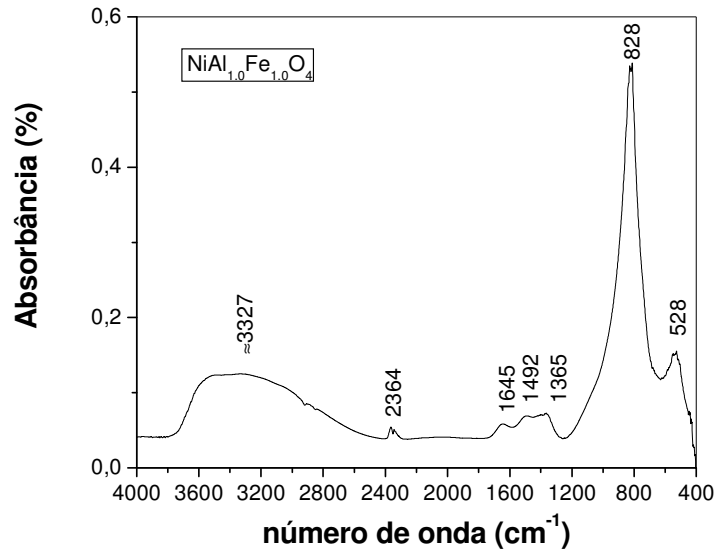
Os pós resultantes foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, onde as amostras foram coletados em pastilhas de KBr a 1%, usando um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX – Perkin Elmer, entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 20 varreduras. Para determinação estrutural do suporte catalítico por difração de raios X, utilizou-se um

difratômetro da Shimadzu (modelo 6000, radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) para identificação das fases formadas, e também para o cálculo do tamanho de cristalito e parâmetro de rede da cela unitária. O tamanho de cristalito médio foi calculado a partir do alargamento do pico da reflexão basal de raios-X ( $d_{111}$ ,  $d_{220}$ ,  $d_{311}$ ,  $d_{012}$ ,  $d_{222}$ ,  $d_{331}$ ,  $d_{551}$ ,  $d_{104}$ ,  $d_{440}$ ,  $d_{006}$ ) por meio da deconvolução do pico de difração secundário do silício policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Scherrer [11]. Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff [12]. Para a determinação da área superficial específica dos catalisadores utilizou-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) através da adsorção de gases em um porosímetro modelo ASAP 2000, marca Micromeritics. O teste catalítico foi realizado empregando um reator em forma de U em quartzo, no qual foram colocados 50 mg do pó. O suporte catalítico foi pré-tratado utilizando-se um fluxo de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de uma mistura  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (40%mol/mol), permanecendo a  $450^\circ \text{C}$  por 2 h. Em seguida, admitiu-se ao sistema um fluxo de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de uma mistura  $\text{CO}/\text{N}_2$  (5%mol/mol) e a temperatura foi variada na região de 300 a  $500^\circ \text{C}$ . Os efluentes gasosos foram analisados em um cromatógrafo a gás CG35 Instrumentos Científicos, utilizando uma coluna Porapak N de 1,0 m e operando com detector de condutividade térmica, as medidas foram realizadas após o sistema atingir regime permanente.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A temperatura e o tempo máximo de chama de combustão alcançados durante a síntese foi de  $525^\circ \text{C}$  e 22 segundos. Estes parâmetros são importantes, pois determinam a característica final dos pós e podem ser controlados por meio de variações nas condições da síntese, tais como tipo de recipiente, tipo de precursor e forma de aquecimento utilizado para as reações de combustão [2].

A Figura 1 mostra os espectros de infravermelho do pó preparado por reação de combustão.



**Figura 1** - Espectro vibracional na região do infravermelho para o suporte catalítico NiAl<sub>1,0</sub>Fe<sub>1,0</sub>O<sub>4</sub> obtido por reação de combustão.

Pode-se observar duas bandas de absorção abaixo de 1000 cm<sup>-1</sup> que são características do espinélio. A banda de absorção  $\nu_1$  localizada na faixa de 828 cm<sup>-1</sup> é atribuída às vibrações dos sítios tetraédricos e a banda  $\nu_2$  localizada na faixa de 528 cm<sup>-1</sup> corresponde às vibrações dos sítios octaédricos. Observou-se também uma banda na faixa de 3600-2500 cm<sup>-1</sup> característico de deformação axial de N-H e C-H, essa banda compreende uma faixa de comprimento de onda larga, indicando a presença do amino - ácido (uréia) utilizado como combustível na síntese para a obtenção do suporte catalítico. As bandas de absorção de 1645 – 1365 cm<sup>-1</sup> são referente ao íon carboxilato.

A seguir, a Figura 2 mostra o difratogramas de raios-x para o suporte catalítico NiAl<sub>1,0</sub>Fe<sub>1,0</sub>O<sub>4</sub> obtido por reação de combustão.

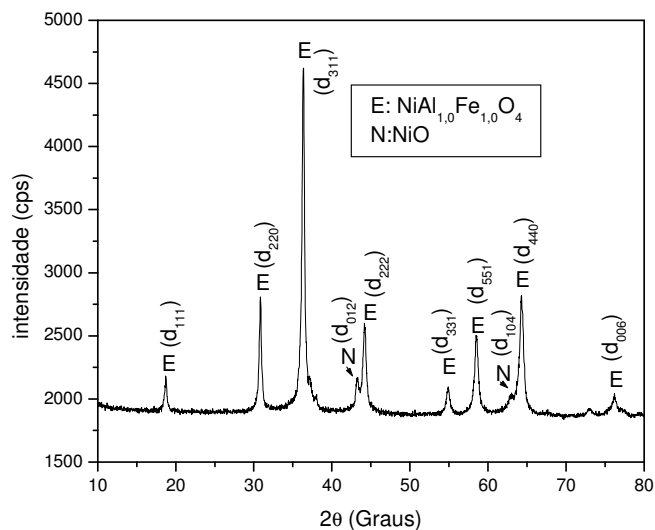


Figura 2 - Difratoograma de raios-X do suporte catalítico  $\text{NiAl}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$  obtido por reação de combustão.

Observou-se a formação da fase cristalina majoritária cúbica espinélio inverso (JCPDF 52-1079) e traços da segunda fase (NiO) (JCPDF 47-1049). A presença da segunda fase mostra que a quantidade de combustível utilizada levou a alta liberação de gases, dissipando grande energia e favorecendo a uma baixa temperatura e o tempo de chama de combustão alcançado durante a síntese, o que não foi suficiente para completa cristalização da fase. Isto pode ser superado por mudanças na forma de aquecimento ou aumento do teor de combustível [2].

A Tabela I mostra as características estruturais do catalisador  $\text{NiAl}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$  obtido por reação de combustão. Pode-se observar uma elevada cristalinidade em torno de 84%. O tamanho de cristalito médio foi de 29 nm comprovando a formação de cristais nanométricos. Para o parâmetro de rede, observamos que a utilização dos íons de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em proporções iguais na estrutura do espinélio resultou em um valor de parâmetro de rede experimental equivalente ao teórico da fase  $\text{Ni}_{0,60}\text{Al}_{1,10}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_4$ .

A Tabela II mostra as características morfológicas do suporte catalítico  $\text{NiAl}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$  obtido por reação de combustão. Pode-se observar que o catalisador apresentou uma baixa área superficial, consequentemente maior diâmetro de partícula. Observa-se um baixo volume de poro calculado pelo método BJH. A relação  $D_{\text{BET}} / D_{\text{DRX}}$  resultou em valores superiores a 1,0, isto é

um indicativo de que os suportes sintetizados por reação de combustão apresentam partículas policristalinas e aglomeradas.

**Tabela I** – Parâmetro da cela unitária, tamanho médio de cristalito, microdeformação média e cristalinidade determinados a partir dos dados de difração de raios-X.

Amostra	NiAl <sub>1,0</sub> Fe <sub>1,0</sub> O <sub>4</sub>
Cristalinidade (%)	84
*Tamanho médio de cristalito (nm)	29
Parâmetros de Rede (Å)	8,164

Ni<sub>0,60</sub> Al<sub>1,10</sub>Fe<sub>0,99</sub>O<sub>4</sub> ⇨ PCPDF Card Files 52-1079 (a = b = c = 8,16 Å e ρ = 4,503 g/cm<sup>3</sup>)

**Tabela II.** Análise textural do catalisador NiAl<sub>1,0</sub>Fe<sub>1,0</sub>O<sub>4</sub> obtido por reação de combustão.

Amostra	NiAl <sub>1,0</sub> Fe <sub>1,0</sub> O <sub>4</sub>
Área Superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	28
<sup>1a</sup> Volume de poro (BJH) (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,02
<sup>1a</sup> Diâmetro de poro (BJH) (nm)	4,1
*Tamanho médio de cristalito (nm)	29
**Diâmetro de partícula	47
D <sub>BET</sub> /D <sub>DRX</sub>	1,62

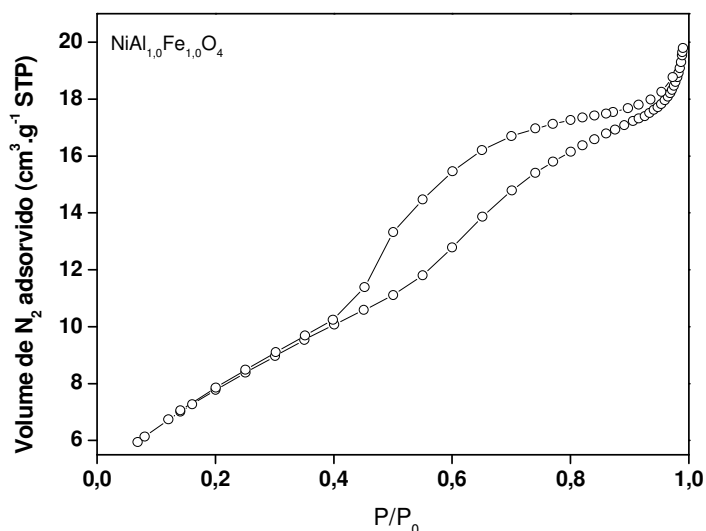
<sup>1a</sup> Calculado pelo método BJH.

\*Calculado pela equação de Scherrer

\*\*Calculado a partir dos dados de BET

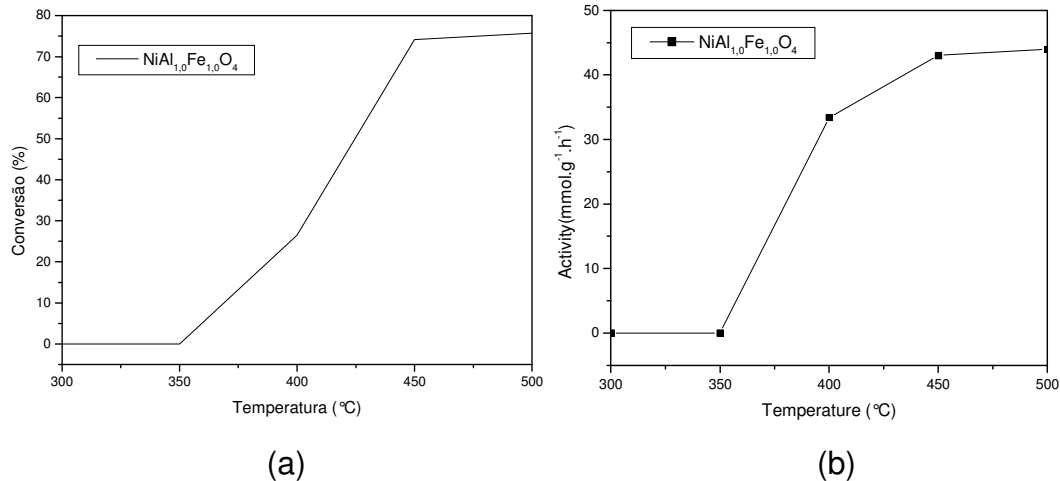
A seguir, a Figura 3 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para o catalisador NiAl<sub>1,0</sub>Fe<sub>1,0</sub>O<sub>4</sub> obtido por reação de combustão.





**Figura 3** - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para o suporte catalítico NiAl<sub>1,0</sub>Fe<sub>1,0</sub>O<sub>4</sub> obtido por reação de combustão.

A Figura 3 mostra o resultado da isoterma de adsorção/dessorção para o suporte catalítico, onde observa-se uma isoterma do tipo III. Segundo Kaneko et al. [13], a isoterma do tipo III origina-se de superfícies não porosas ou macroporosas que interagem muito fracamente com as moléculas de adsorvente, caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. O tipo de loop de histerese observado para o catalisador foi do tipo H3, na classificação IUPAC, geralmente associados a poros em fenda originários de agregados de partículas em formas de placas [14]. A capacidade de adsorção (volume máximo de gás adsorvido pelo material quando  $P/P_0 \approx 1$ ) foi em torno de 20 cm<sup>3</sup>. g<sup>-1</sup>.



**Figura 4:** (a) conversão CO/CO<sub>2</sub> e (b) Atividade catalítica em função da temperatura para a reação de HTS para o catalisador NiAl<sub>1,0</sub>Fe<sub>1,0</sub>O<sub>4</sub> obtido por reação de combustão.

A Figura 4 (a) mostra a conversão de CO/CO<sub>2</sub> e a Figura 4(b) mostra a atividade catalítica do catalisador em função da temperatura para a reação WGSR-HTS. Na Figura 4(a) observa-se que o catalisador apresentou uma conversão de CO/CO<sub>2</sub> a partir de 350°C, e com o aumento da temperatura observamos um crescente aumento na conversão atingindo 75% a 450°C. Observa-se ainda que no intervalo de 450°C a 500°C a conversão permanece constante. Através da Figura 4(b) pode-se observar que o catalisador é ativo acima da temperatura de 350°C, e quando aumenta-se a temperatura pode-se observar que aumenta a atividade catalítica do catalisador. Porém, quando atinge a temperatura de 450°C o catalisador apresentou atividade 43 mmol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> e, ao aumentarmos a temperatura, a atividade permaneceu quase que constante.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostra que a síntese por reação de combustão, foi eficiente na preparação do catalisador NiAl<sub>1,0</sub>Fe<sub>1,0</sub>O<sub>4</sub>, confirmado pela presença da fase majoritária (311). O catalisador apresentou área superficial significativa, isoterma tipo III e loop de histerese H3, característico de

superfície não porosa ou macroporosa. O catalisador  $\text{NiAl}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{O}_4$  apresentou atividade e conversão  $\text{CO}/\text{CO}_2$  significativa para a WGS-RT, na faixa de temperatura utilizada industrialmente (340 a 530°C). O aumento de temperatura favoreceu a eficiência do catalisador.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as instituições brasileiras CAPES, RENAMI, CNPq and RECAT pelo apoio financeiro dado à pesquisa.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1]. S. K. Sampath, J. F. Cordaro, J. Am. Ceram. Soc. 3 (1998) 649.
- [2]. A. C. F. M. Costa, R. T. Lula, R. H. G. A. Kiminami, L.F.V. Gama, A. A. Jesus, H. M. C. Andrade J. Mat. Science, 41(2006)4871- 4875.
- [3]. Phani, R.; M. Passacantando; S. Santucci, Mater. Chem. Phys. 68 (2001) 66-71.
- [4]. Hettig, G. F.; H. worl; H. H. Weiter; Z., Anorg, Allg. Chem. 283 (1956) 207.
- [5]. P. T. A. Santos , N. L. Freitas , L. Gama , A. A. de Jesus , H. M. C. Andrade, A. C. F. M. Costa. Síntese via reação de combustão de catalisadores de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  para a reação de deslocamento de vapor d'água. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.1, 2 (2006) 46-54.
- [6] P. T. A. Santos , A.C.F.M. Costa , R.H.G.A. Kiminami , H.M.C. Andrade , H.L. Lira , L. Gama. Synthesis of a  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  catalyst for the preferential oxidation of Carbon monoxide (PROX). Journal Alloys and Compounds, Article in Press.
- [7]. FIERRO, V.; AKDIM, O.; PROVENDIER, H.; MIRODATOS, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. Journal of Power Sources, v. 145, p. 659-666, 2005.

- [8]. MORENO, E. L. Propriedades de Catalisadores de Cobre Suportados em Aluminato de Zinco sob a Reação de Shift. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 1996.
- [9]. ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Aspects of CO<sub>2</sub> Reforming of Methane, in Natural Gas Conversion II, Curry-Hyde, H.E; Howe, R. F., Elsevier, p.25, 1994.
- [10]. Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V.; A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. Combustion and Flame, 40, 71-79, 1981.
- [11]. Kungle, H.; L. Alexander; in "X-ray diffraction procedures", Wiley, New York, EUA, p. 495, 1962.
- [12]. D. Louer, T. Roisnel, DICVOL91 For Windows, Laboratoire de Cristalochimie, Universite de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.
- [13]. K. Kaneko. J. Membrane Science, 96 (1994)59-89.
- [14]. S. J. Gregg, K. S. W. Sing; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, second ed., Academic Press: London, 1982.

### **Synthesis NiAl<sub>1,0</sub>Fe<sub>1,0</sub>O<sub>4</sub> catalyst by the combustion reaction to their use in the shift reaction (WGSR)**

This work aims at the synthesis of catalyst NiAl<sub>1,0</sub>Fe<sub>1,0</sub>O<sub>4</sub> by combustion reaction using urea as fuel, to evaluate its performance in the production of hydrogen by the reaction of displacement of water vapor (WGSR). The initial composition of the solution was based on valencia total oxidizing and reducing reagents based on the concepts of the chemistry of propellants, using container as a crucible of glassy silica. The resulting powder was characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, nitrogen adsorption isotherms (BET), scanning electronic microscope and catalytic tests. The DRX results reveal the presents majoritary phase NiAl<sub>1,0</sub>Fe<sub>1,0</sub>O<sub>4</sub> spinel, the catalyst presents surface area 28 m<sup>2</sup>/g and isotherms type III. Higher conversion CO/CO<sub>2</sub> of 75% CO conversion observed at 500 °C and catalytic activity of 43 mmolg<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> at 450 °C.

**Keywords:** combustion reaction, ureia, CO/CO<sub>2</sub> conversion, NiAl<sub>1,0</sub>Fe<sub>1,0</sub>O<sub>4</sub> catalyst.