

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE ÓXIDO DE NÍQUEL E CÉRIO UTILIZADOS NA REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA OXIDATIVA DO ETANO

Larissa Soares Lima¹

Maria Luiza Andrade da Silva²

RESUMO

A aplicação industrial da reação de desidrogenação catalítica do etano é de notável interesse devido às questões econômicas. Entretanto, o segredo para sua execução de forma rentável está vinculado com o desenvolvimento de um sistema catalítico eficaz, com altos valores de seletividade. Desta forma, o presente trabalho apresenta como proposta a síntese de catalisadores baseados em óxidos de Ni e Ce, com diferentes razões molares, através do método sol-gel destinados a reação de ODHE (Catalytic Oxidative Dehydrogenation of Ethane). Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, medida de área superficial específica. Os catalisadores foram avaliados na reação de desidrogenação oxidativa catalítica do etano com dióxido de carbono. As amostras sintetizadas apresentaram elevadas áreas superficiais específicas, sem formação de uma solução sólida entre o óxido de cério e de níquel. A amostra NC4 apresentou elevada seletividade à eteno (58,9%) e baixa formação de coque, sendo promissora para a obtenção do eteno a partir do etano.

Palavras-chaves: Etileno; Desidrogenação Oxidativa; Etano, Níquel e Cério.

ABSTRACT

The industrial application of the catalytic dehydrogenation reaction of ethane is of notable interest due to economic issues. However, the key to its cost-effective execution is linked to the development of an efficient catalytic system with high selectivity values. Thus, the present work presents as proposal the synthesis of catalysts based on oxides of Ni and Ce, with different molar ratios, by the sol-gel method destined to the reaction of ODHE (Catalytic Oxidative Dehydrogenation of Ethane). The obtained materials were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, specific surface area measurement. The catalysts were evaluated in the catalytic oxidative dehydrogenation reaction of ethane with carbon dioxide. The synthesized samples showed high specific surface areas without formation of a solid solution between the cerium oxide and nickel oxide. The sample NC4 showed high selectivity to ethylene (58.9%) and low coke formation, being promising to obtain ethene from ethane.

Keywords: Ethylene; Oxidative Dehydrogenation; Ethane; Nickel and Cerium.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, uma grande variedade de produtos é fabricada nas indústrias, sejam elas químicas ou petroquímicas, os quais suprem diversas necessidades do ser humano, como os plásticos, cosméticos, produtos de limpeza e higiene, remédios, entre outros (FORMON;

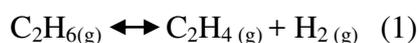
¹ Larissa Soares Lima: Escola de Arquitetura, Engenharia e Tecnologia de Informação, Universidade Salvador – UNIFACS, Brasil – lari-soares95@hotmail.com

² Maria Luiza Andrade da Silva: Escola de Arquitetura, Engenharia e Tecnologia de Informação, Universidade Salvador – UNIFACS, Brasil – maria.andrade@pro.unifacs.br

NOVAZZI, 2014). Dentre eles, o eteno, também conhecido como etileno, consiste na sustentação da indústria petroquímica, visto que é uma matéria-prima de baixo custo, amplamente disponível e possui alta reatividade. Através de suas reações, o etileno produz cerca de 30% de todos os produtos petroquímicos, sendo utilizado na indústria para produção de termoplásticos, solventes, óxido de eteno, etilbenzeno e acetato de vinila (BARCZA, 2010).

O eteno é obtido através de diversos processos químicos, tais como o craqueamento do petróleo, desidrogenação do etano, desidratação do álcool etílico e destilação seca da hulha. O craqueamento do petróleo e a desidrogenação do etano compreendem as rotas mais utilizadas (AMARAL, 2009). Atualmente, a rota mais utilizada na produção do eteno é o craqueamento a vapor do etano ou nafta, que consiste em um processo endotérmico conduzido à elevadas temperaturas, na faixa de 750°C a 900°C. Dessa forma, essa rota demanda um custo superior, em função do alto gasto energético na indústria química, visto que apenas o custo com a energia nesse processo compreende 70% dos custos totais de produção (ZHU et al., 2014).

No craqueamento a vapor, o uso do etano, para formar eteno, é mais vantajosa que o uso da nafta devido ao elevado rendimento de eteno, com uma pequena formação de subprodutos. Nesse caso, os principais produtos são eteno e hidrogênio, de acordo com a Equação 1 (SANTOS, 2015).



A segunda rota mais utilizada para a produção do eteno é a ODHE, a qual consiste na retirada de hidrogênio do alceno, sob calor e ação de um catalisador, formando um alceno (eteno), sendo descrita também pela Equação 1, diferenciando-se devido à sua alta eficiência energética, por compreender um processo exotérmico, e baixa temperatura de reação (inferior a 500°C) (AMARAL, 2009). Além das vantagens econômicas, a aplicação dessa rota alternativa denota uma relevância ambiental, uma vez que a emissão dos gases do efeito estufa, como NO_x e CO₂, é reduzida graças à baixa temperatura de operação (ZHU et al., 2014).

Nesse contexto, o presente trabalho consiste em produzir um catalisador que permita a viabilidade industrial desta reação, de forma que seja ativo na conversão do alceno para formar eteno, com elevada seletividade. Ademais, o catalisador deve viabilizar a ocorrência da reação em uma temperatura mais baixa que a utilizada no craqueamento, evitando a ocorrência de reações paralelas (LIMA, 2010).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARACTERÍSTICAS DO ETENO

O eteno, também conhecido como etileno, com forma molecular C_2H_4 , é um gás incolor, inflamável, com odor adocicado e consiste na matéria-prima monomérica mais importante da indústria química. Apresenta-se sob a forma de gás à temperatura ambiente, uma vez que possui ponto de ebulição de $-103,7\text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de fusão igual a $-169\text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com a sua FISPQ (Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos) (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2017). Derivado do petróleo, o etileno consiste na matéria-prima utilizada para produção de diversos produtos industriais, como por exemplo, o polietileno de baixa e alta densidade, cloreto de polivinila, etileno glicol, estireno, óxido de etileno, acetato de vinila e etilbenzeno (RAMESH et al., 2014).

O craqueamento a vapor, craqueamento de fluido catalítico, desidrogenação catalítica e a desidrogenação oxidativa catalítica compõem as principais vias de obtenção do eteno a partir da nafta ou etano (CAVANI; BALLARINI; CERICOLA, 2007). O craqueamento a vapor consiste no método predominante para obtenção de etileno, o qual necessita de altas temperaturas (superiores a 800°C) para sua ocorrência. Entretanto, esta técnica apresenta algumas desvantagens, como por exemplo, o alto custo energético (processo endotérmico), reações colaterais inevitáveis e desativação de catalisadores por deposição de carbono (coque) (AL-HAZMI et al., 2015). Nessa conjuntura, a desidrogenação oxidativa do etano com o dióxido de carbono, em baixas temperaturas, manifesta-se como uma resposta tecnológica para produção de etileno, apresentando vantagens econômicas e ambientais, visto que o seu uso diminui a oxidação das olefinas e a formação de coque.

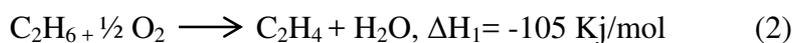
2.2 DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA CATALÍTICA DO ETANO (via de obtenção do eteno)

Os estudos acerca da conversão do etano para formar o eteno tem-se intensificado na busca por métodos que sejam eficientes energeticamente, e que não manifestem as deficiências técnicas apresentadas pelo craqueamento a vapor, tais como as condições operacionais extremas (MOMCHILOVA et al., 2005).

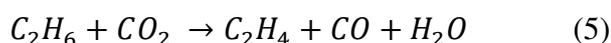
A ODHE surge nesse contexto como uma alternativa promissora, isto porque além de ser termodinamicamente favorecida em baixas temperaturas, os catalisadores empregados apresentam uma maior seletividade ao eteno, o que reflete na contenção dos custos necessários para produção das olefinas (FUNG; TAO; JIANG, 2016). Nesta reação, o oxigênio é comumente utilizado como oxidante, o qual delimita as restrições termodinâmicas para a desidrogenação (MARTINEZHUERTA et al., 2006).

A reação de desidrogenação catalítica oxidativa compreende a reação de um agente oxidante com um hidrocarboneto, sob condições controladas, as quais interrompem a oxidação antes da formação do monóxido de carbono e dióxido de carbono. Quanto ao etano, dois átomos de hidrogênio são removidos para produzir etileno, formando uma ligação dupla entre os carbonos. Nestes casos, um catalisador é utilizado para permitir que a reação possa ocorrer em temperaturas mais baixas (TAO; ZHANG; LIU, 2017).

O sistema de reações e suas respectivas entalpias que descrevem o processo de desidrogenação do etano utilizando o oxigênio são detalhados pelas Equações 2, 3 e 4 (RODRIGUEZ et al., 2010).



Entretanto, a partir destas reações é possível perceber a formação de dióxido de carbono (CO_2), um dos principais gases causadores do efeito estufa. Desta forma, existe uma grande necessidade de reduzir a emissão deste gás na atmosfera ou até mesmo de capturá-lo para utilização como matéria-prima em diversos processos químicos, uma vez que compreende um gás de baixo custo, proporciona novas rotas de obtenção de produtos mais eficientes e econômicas que as atuais, é um oxidante leve e agente de transferência de oxigênio, razões pelas quais o CO_2 será utilizado como agente oxidante nesta reação (ARAKAWA et al., 2001). A reação que utiliza o CO_2 como agente oxidante é descrita pela Equação 5:



Além do etano ser uma matéria-prima mais barata que a nafta, o principal estímulo para adesão da ODHE provém da sua facilidade de operação (conduzido à baixas

temperaturas). Por via de regra, existem duas abordagens diferentes para a utilização da reação de desidrogenação catalítica oxidativa, são elas: a combinação da combustão de alcanos exotérmicos com a desidrogenação endotérmica, neste caso o uso do dióxido de carbono como oxidante, proporciona ultrapassar os efeitos termodinâmicos e evita a regeneração do catalisador, e por fim, o segundo caso, que compreende a ODH (*Catalytic Oxidative Dehydrogenation*) propriamente dita, operando a temperaturas inferiores a 500°C, com o uso de catalisador (CAVANI; BALLARINI; CERICOLA, 2007).

O reator mais utilizado para esse tipo de reação é o multitubular, uma vez que são apropriados para realizar o transporte de processos exotérmicos, e o controle da temperatura de reação é extremamente importante para a manutenção dos níveis de seletividade adequados (RODRIGUEZ et al., 2010).

Embora apresente inúmeros benefícios para sua aplicação, o baixo rendimento e seletividade das olefinas dificulta o emprego da ODHE industrialmente, visto que na literatura, o rendimento de etileno registrado foi de até 25% (AL-HAZMI et al., 2015; NAKAGAWA et al., 2000; ZHANG et al., 2003). A baixa conversão do etano em eteno, na maioria dos catalisadores, se deve à baixa reatividade do etano, o que se explica através da ausência de pares de elétrons solitários, orbitais vazios e polaridade. Desta forma, o segredo para o sucesso de aplicação da ODH está ligada à otimização de um sistema catalítico, que aumente a conversão de forma seletiva para o etileno, impeça a oxidação total do etano, e, por conseguinte, a oxidação do etileno (QIAO, 2014).

2.3 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS CATALISADORES UTILIZADOS NA REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA OXIDATIVA DO ETANO COM DIÓXIDO DE CARBONO

Uma grande variedade de sistemas catalíticos tem sido estudada para a reação de desidrogenação catalítica oxidativa do etano. De acordo com a sua atividade, eles podem ser classificados em dois grupos: os que operam em temperaturas superiores ou inferiores a 873K. Os catalisadores que operam a temperaturas superiores a 873K são identificados por abranger óxidos básicos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais terrosos raros. Quanto ao segundo grupo, que opera a temperaturas inferiores, inclui os metais do 5º ou 6º grupo do sistema periódico (MOMCHILOVA et al., 2005).

Dentre os materiais estudados para a reação ODHE, os óxidos de metais abundantes aparecem como mais rentáveis e viáveis do que os catalisadores de metais nobres. Os óxidos de metais e os óxidos mistos são apontados como os catalisadores mais promissores para a reação de desidrogenação oxidativa do etano, em baixas temperaturas.

O óxido de níquel, por exemplo, quando combinado com outros metais, apresenta elevada atividade catalítica, o que comprova o interesse pelo estudo de óxidos de níquel como uma possibilidade propícia nos últimos anos (QIN, et al., 2013). Para que a ruptura da ligação C-H seja realizada em alcanos leves, é essencial a presença de espécies O^- , as quais se encontram em abundância na superfície do óxido de níquel. Dessa forma, o óxido de níquel configura-se como um catalisador muito ativo, uma vez que é capaz de quebrar a primeira ligação C-H de um alcano, produzindo um radical, a partir do qual um segundo hidrogênio pode ser retirado. Ainda que seja ativo, o óxido de níquel é pouco seletivo, sendo assim é fundamental que a quantidade dessas espécies na sua superfície seja reduzida a fim de que possa limitar a oxidação total do etano (MILLET, 2006).

Embora apresentem boa atividade catalítica, os catalisadores de níquel sofrem desativação pela formação de coque, o que justifica a necessidade da dopagem do óxido de níquel, de forma que esta deficiência seja minimizada (RESENDE; DANTAS; HORI, 2009). Para avaliar a competência da dopagem do níquel com outros metais é realizada a técnica de troca isotópica de oxigênio à temperatura programada, a partir da qual conclui-se que a dopagem do óxido de níquel com íons de valência superior restringe a quantidade e também a mobilidade das espécies de oxigênio presentes nos catalisadores, enquanto podem aumentar a seletividade ao eteno quando combinados com promotores com valências mais baixas (HERACLEOUS; LEMONIDOU, 2010).

Por outro lado, o óxido de cério apresenta espécies reativas de oxigênio e participa do mecanismo redox de inúmeras reações, devido a sua propriedade redox e presença de vacâncias aniônicas, além de facilitar a dessorção do etileno (HOSOKAWA et al., 2011). O óxido de cério estabiliza o sistema catalítico quando sujeito a altas temperaturas, apresentando além da capacidade de trocar oxigênio, a alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre (RESENDE; DANTAS; HORI, 2009). Sendo assim, a combinação do óxido de níquel com o óxido de cério pode trazer efeitos positivos, como o aumento da seletividade dos catalisadores.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver catalisadores baseados em óxidos de níquel e cério destinados à obtenção do eteno, a partir da reação de desidrogenação do etano.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o efeito do níquel nas propriedades do óxido de cério (dopagem).
- Avaliar o desempenho dos catalisadores baseados em óxido de níquel e cério na reação de desidrogenação oxidativa do etano.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os reagentes utilizados na síntese dos catalisadores baseados no método sol-gel estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores baseados no método sol-gel

Reagente	Composição	Marca	Pureza
Nitrato de níquel II hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	97%
Nitrato de cério III hexahidratado	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	99%
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Sigma-Aldrich	28%
Água deionizada	H_2O	-	-

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

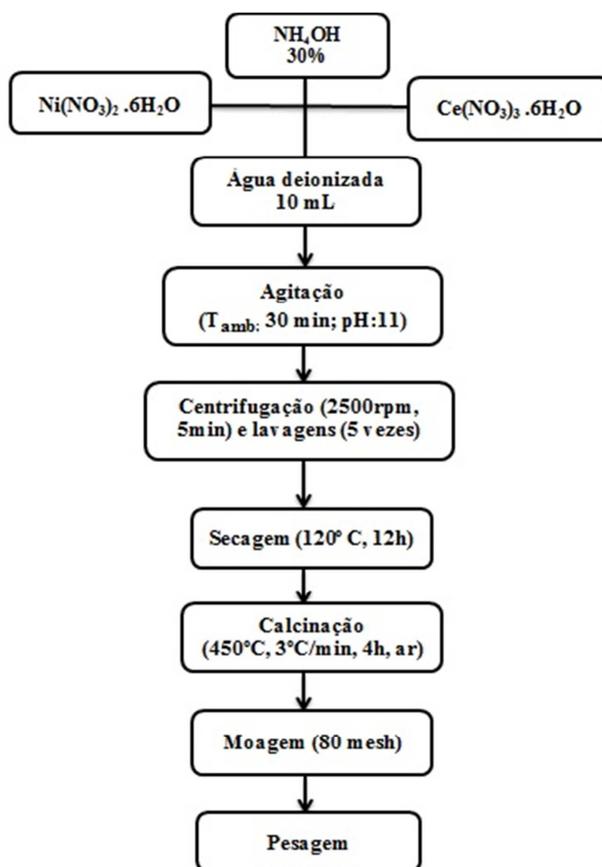
5. 2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os catalisadores baseados em óxidos de níquel e cério foram preparados seguindo as seguintes razões molares N/C: 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, originando as amostras NC0,5; NC1; NC2; NC3; NC4; NC5. O método de síntese foi aplicado igualmente para cada amostra, no qual apenas as massas dos nitratos utilizados se diferenciam.

Através do método sol-gel, foram realizadas as hidrólises simultâneas de uma solução de 50 mL nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e solução de 50mL de nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com 200 mL de uma solução de 30% de hidróxido de amônio, através de uma bomba peristáltica, sob agitação magnética, à temperatura ambiente. O sol formado foi mantido sob agitação durante 30 minutos. Durante a reação, o pH foi mantido em 11. O material obtido foi lavado com água deionizada e centrifugado por 5 vezes (2500 rpm, 5 min). Em seguida, o sólido foi seco na estufa à 120°C por 12h. Subsequentemente, ele foi aquecido ($3^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), sob o fluxo de ar sintético ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) até 450°C e mantido nesta temperatura por 4h. Posteriormente, o sólido foi moído e peneirado em 80 mesh.

A Figura 1 reproduz, através de um fluxograma, a preparação dos catalisadores.

Figura 1. Fluxograma de síntese dos catalisadores baseados em óxido de níquel e cério preparados pelo método sol-gel



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Para avaliar se o método de síntese empregado foi eficiente, de forma que o material obtido seja ativo e seletivo ao produto principal, é necessário conhecer a estrutura deste catalisador. Através das técnicas de caracterização, propriedades importantes são investigadas, como por exemplo, a composição química elementar e sua estrutura cristalina, textura, superfície ativa e presença de grupos funcionais (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008).

As amostras sintetizadas foram caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X e medida de área específica..

5.3.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que pode ser aplicada em materiais líquidos, sólidos e gasosos, e compreende uma técnica automatizada. O termo Fourier deve-se ao cálculo matemático recorrido para conversão dos dados (ALVES, 2013).

O FTIR é um método baseado na análise das variações do estado vibracional das moléculas quando absorvem radiação eletromagnética, aumentando, assim, a amplitude de suas vibrações. Este aumento é registrado num gráfico chamado interferograma, o qual permite identificar os grupos funcionais presentes na superfície do catalisador através dos valores de absorção de cada elemento, uma vez que estes valores são específicos (NIEMANTSVERDRIET, 2007). O interferograma relaciona a curva de transmitância e o comprimento de onda, sendo obtida a partir do interferômetro de Michelson, uma das grandes inovações desta técnica, devido à precisão das medições dos comprimentos de onda (COSTA, 2013).

As amostras foram submetidas a esta análise na forma de pastilhas, preparadas com uma mistura de brometo de potássio. O emprego desta técnica justifica-se pela necessidade de verificar os grupos funcionais presentes, assim como verificar se os íons nitrato (NO_3^-) foram removidos com a lavagem.

5.3.2 Difração de raios X

Abrangendo uma das mais importantes técnicas de caracterização de materiais cristalinos por ser a mais acessível, a difração de raios X apresenta uma grande área de aplicação, sendo empregado em sua maior dimensão na engenharia (CULLITY, 2005).

Os raios X possuem uma capacidade de se espalharem de forma elástica, sem perda energética, ao colidir com o material cristalino. O espalhamento da radiação eletromagnética é ocasionado pela interação entre o feixe de raios X incidente, o qual possui um comprimento (λ) bem definido e os elétrons da amostra analisada (BISH; REYNOLDS, 2003).

As ondas difratadas num ângulo de refração igual ao de incidência devem obedecer à Lei de Bragg, a qual é descrita de acordo com a Equação 5, onde d é a distância interplanar (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008).

$$\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (6)$$

As amostras calcinadas foram analisadas num intervalo de 2θ de 10-80°, com velocidade de varredura de 2°/min, com etapa de graus de 0,05 graus e rotação de 60 rpm.

5.3.3. Medida de área superficial específica (BET)

A área superficial específica é a propriedade fundamental a ser analisada, pois é nela que se sucede a reação, quando todo o catalisador é ativo. Quanto maior a área de superfície de um catalisador, maior será a sua conversão em produtos (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008).

Uma das principais formas de determinação da área superficial específica compreende a determinação da quantidade necessária de um adsorvato, geralmente um gás, para formar uma monocamada sobre a superfície. Apoiando-se nessa ideia, Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um método matemático (BET) para adsorção dos gases em multicamadas nas superfícies dos sólidos, fundamentando-se na ideia de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para formação de multicamadas (COSTA, 2013).

Em suma, o BET descreve a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida a fim de medir a área superficial específica de um material. Dessa forma, a área de um catalisador utilizando um gás inerte (nitrogênio) é quantificada. Sua unidade é dada em m² por unidade de massa de catalisador (m²/g) (FOGLER, 2013). Fundamentado neste método de cálculo, foram calculadas as áreas superficiais específicas (S_g) dos catalisadores mássicos sintetizados a partir do equipamento da Micromeritics modelo ASAP 2020, utilizando o nitrogênio como adsorvato.

5.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

O teste catalítico foi realizado numa planta de desidrogenação oxidativa do etano utilizando o CO₂ como agente oxidante. Para isso, uma quantidade de 0,5g do catalisador foi carregada no reator de leito fixo contendo um pequeno pedaço de lã de quartzo. Um termopar foi acoplado na saída do reator a fim de medir o perfil da temperatura. A composição nominal da mistura gasosa é de 10% etano, 50% dióxido de carbono e 40% nitrogênio com um fluxo volumétrico de 75 mL.min⁻¹. Durante o aquecimento do reator, a alimentação é feita apenas com o nitrogênio. Atingida a temperatura na qual a reação deve ser mantida (650°C), inicia-se

a alimentação da mistura reacional. Após 30s de início da alimentação no reator, o cromatógrafo inicia a sua injeção e aquisição de dados, com duração reacional de 6 horas. A Figura 2 e 3 ilustram a planta piloto PID, de desidrogenação oxidativa do etano.

Os cálculos de seletividade e o rendimento foram feitos utilizando as Equações 7 e 8.

$$S_{C_2H_4} = \frac{F_{C_2H_4}}{(F_{C_2H_6 \text{ ent.}} - F_{C_2H_6 \text{ saída}})} \cdot 100 \quad (7)$$

$$Y_{C_2H_4} = \frac{F_{C_2H_4}}{(F_{C_2H_6 \text{ ent.}})} \cdot 100 \quad (8)$$

Figura 2. Planta PID de desidrogenação oxidativa do etano.

Figura 3. Planta PID internamente.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As amostras obtidas foram avaliadas pela Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com o objetivo de verificar os grupos funcionais presentes

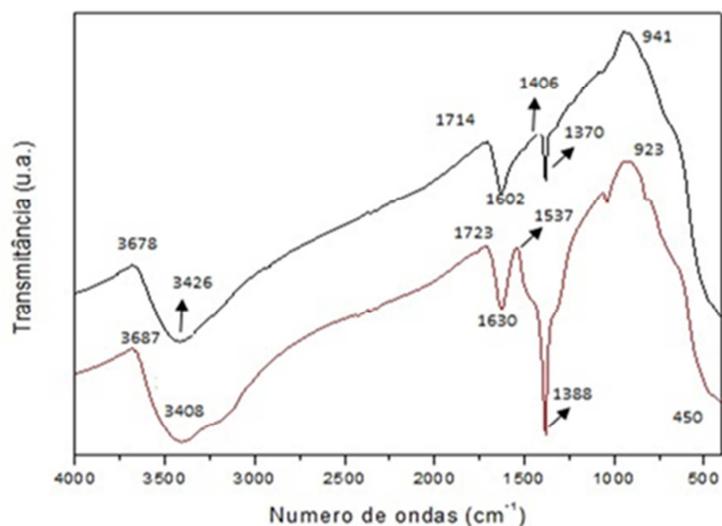
nos sólidos e se há a presença de íons provenientes dos sais precursores após a calcinação e lavagem.

As Figuras 4 e 5 mostram os espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras NC0,5 e NC5, respectivamente (antes e após a calcinação). Antes da calcinação, percebe-se que os espectros de ambas as amostras apresentaram bandas referentes ao grupo OH a 3000 cm^{-1} , provenientes das moléculas de água adsorvidas nos sólidos ou de grupos hidroxilas superficiais associados ao agente precipitante. São identificadas também as bandas vibracionais das moléculas de água adsorvidas nos sólidos (deformação OH) no comprimento de onda em 1602 e 1630 cm^{-1} (MORAIS et al., 2012). As bandas correspondentes à 1388 cm^{-1} nas amostras não calcinadas são atribuídas ao estiramento assimétrico de grupos NO_3^- . Já nas amostras calcinadas, houve uma diminuição da intensidade nas bandas identificadas referentes aos íons nitrato (1379 e 1370 cm^{-1}) demonstrando que houve uma redução destes íons em tais amostras. Dessa forma, pode-se constatar que a calcinação e a lavagem não foram suficientes na remoção dos grupos funcionais de nitrato (MIGUEL-GARCÍA et al., 2010).

As bandas 1714 e 1723 cm^{-1} correspondem à deformação de moléculas de dióxido de carbono, o que evidencia uma concentração de CO_2 presente no meio (MAGALHÃES, 2008).

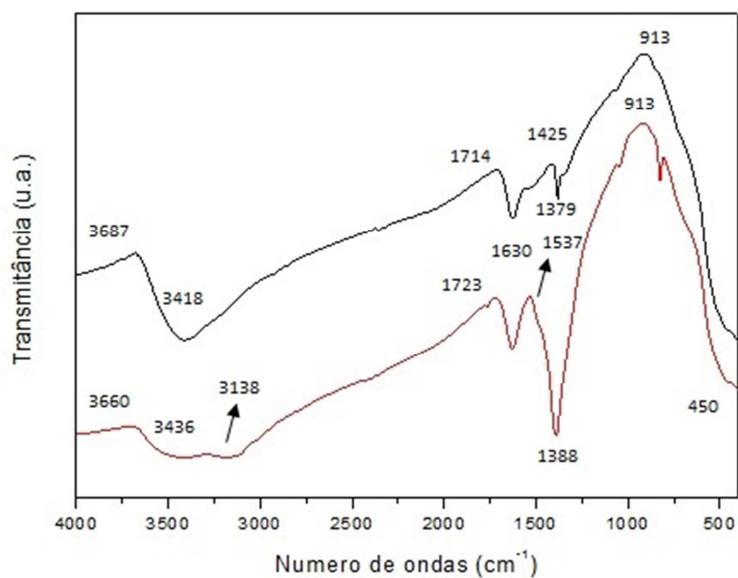
Na região abaixo de 1000 cm^{-1} , nos espectros de FTIR, encontram-se as bandas que caracterizam os sólidos devido às vibrações de íons na rede do cristal, ou seja, onde se encontram as bandas de estiramento dos metais (MORAIS et al., 2012). A faixa de 450 cm^{-1} corresponde ao estiramento de ligação Ce-O em óxido de cério (CeO_2) (MUJTABA; JANJUA, 2016). Quanto à banda referente ao estiramento da ligação do Ni-O (425 cm^{-1}), não foi identificada nos gráficos gerados devido ao intervalo de comprimento de onda utilizado no gráfico.

Figura 4 - Espectros de FTIR da amostra NC0,5 antes (—) e após (—) calcinação.



Fonte: Desenvolvido pelo autor

Figura 5 - Espectros de FTIR da amostra NC5 antes (—) e após (—) calcinação.



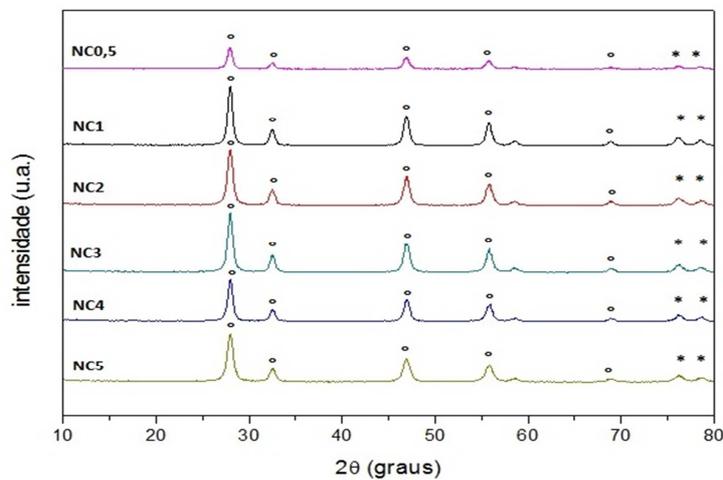
Fonte: Desenvolvido pelo autor

6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Através dos difratogramas de raios X dos catalisadores mássicos baseados em óxidos de níquel e cério, apresentados na Figura 5, é possível notar que a fase cúbica do óxido de

cério foi verificada em todos os casos, de acordo com a ficha JCPDS (81-0792) (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Os picos referentes ao óxido de níquel na fase cúbica também foram encontrados, de acordo com a ficha JCPDS N° (47-1049). Dessa forma, pode-se sugerir que não houve formação de uma solução sólida entre os óxidos de cério e níquel, e o óxido de níquel está presente como uma fase segregada. Na Tabela 2 pode-se observar que não houveram grandes diferenças entre as distâncias interplanares das amostras quando comparadas com as presentes nas fichas cristalográficas.

Figura 6 - Difratomogramas de raios X das amostras de óxido de níquel e cério (NC0,5; NC1; NC2; NC3; NC4; NC5): (o) fase cúbica do óxido de cério (*) fase cúbica do óxido de níquel.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Tabela 2 - Distâncias interplanares das amostras de óxido de níquel e cério (NC0,5; NC1; NC2;NC3; NC4; NC5).

Distância Interplanar (+/- 0,05 Å)							
JCPDS (81-0792) CeO2	JCPDS (47-1049) NiO	NC 0,5 d(A) +/-0,05	NC1 d(A) +/-0,05	NC2 d(A) +/-0,05	NC3 d(A) +/-0,05	NC4 d(A) +/-0,05	NC5 d(A) +/-0,05
3,12	-	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18
2,71	-	2,76	2,75	2,75	2,75	2,76	2,75
-	2,41	1,94	1,94	1,93	1,93	1,93	1,93
-	2,09	1,65	1,65	1,64	1,64	1,65	1,64
1,91	1,48	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36
1,63	1,26	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
-	1,21	1,21	1,21	1,22	1,22	1,21	1,22

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

6.3 MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)

A área superficial específica dos catalisadores pode ser influenciada pelo método de síntese empregado ou até mesmo pela temperatura de calcinação que os mesmos são submetidos (SILVA, 2017). A presença de uma elevada área superficial específica é de extrema importância, uma vez que a catálise compreende um fenômeno de superfície, e a área superficial específica (Sg) é diretamente proporcional à conversão em produtos (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008).

De acordo com Abreu (2012), um catalisador de NiCe, utilizando o cério como suporte, preparado através do método de co-precipitação apresentou área superficial específica com valor igual a 26,9 m²/g. Semelhantemente, Silva (2017) preparou catalisadores contendo 30% (m/m) de níquel suportados em óxido de cério a partir do método sol-gel obtendo áreas superficiais específicas com valores entre 29 e 42m²/g.

Com base na Tabela 3, que mostra os valores encontrados no seguinte trabalho, nota-se que os parâmetros utilizados foram eficientes para obtenção de altos valores de área superficial específica, quando comparados com a literatura, apresentando Sg variando entre 52 e 88 m²/g.

Tabela 3 - Valores de área superficial específica dos óxidos de níquel e cério

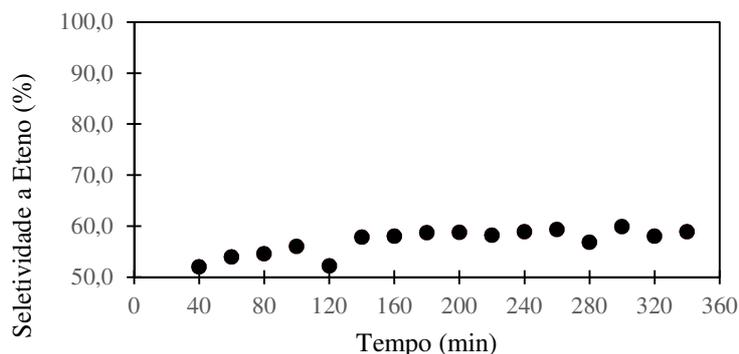
Amostras Ni/Ce	Sg (m ² .g ⁻¹)
NC0,5	60
NC1	52
NC2	80
NC3	75
NC4	62
NC5	88

Fonte: Desenvolvido pelo autor.

6.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

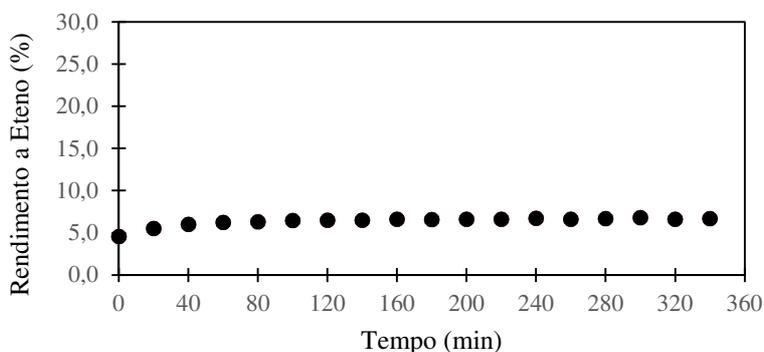
O desempenho do catalisador NC4 foi avaliado na reação de desidrogenação oxidativa do etano. Os principais produtos da reação são o eteno, monóxido de carbono e água. O resultado de seletividade do catalisador a eteno está apresentado na Figura 6. É notável que o catalisador apresenta uma elevada seletividade a eteno, com valor final de 58,9%, o que remete à uma maior produção de eteno (produto desejado), ou seja, mais da metade do etano é convertida em etileno. Além disso, observou-se quantitativamente baixa formação de coque, quando comparado com outros catalisadores que foram avaliados no teste, sem reduzir a atividade catalítica da amostra. A composição nominal da mistura gasosa que é introduzida no processo é composta por 10% de etano, 50% de dióxido de carbono e 40% de nitrogênio, em razão da baixa composição de etano no processo, o rendimento a eteno apresentado foi de 6,7. Entretanto, embora tenha apresentado uma elevada seletividade ao produto de interesse, o catalisador deixa a desejar uma vez que para competir com o processo convencional de produção do etileno (craqueamento a vapor) é necessária a demanda de um rendimento alto – 65 a 70% em eteno (CAVANI; BALLARINI; CERICOLA, 2007).

Figura 7 - Seletividade a Eteno da amostra NC4.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Figura 8 - Rendimento a Eteno da amostra NC4.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

7 CONCLUSÕES

A reação de desidrogenação oxidativa do etano utilizando o CO_2 é um processo inovador tanto na questão ambiental, uma vez que exibe uma alternativa para utilização deste gás causador do efeito estufa, quanto na questão econômica, por apresentar um menor custo apresentando rendimentos similares. Os catalisadores mássicos de óxidos de níquel e cério foram caracterizados a fim de que fossem avaliados para uma posterior aplicação industrial. A partir da análise de FTIR foi possível notar que grupos funcionais, como os nitratos, não foram totalmente removidos pela calcinação e lavagem, contribuindo para formação dos óxidos. A partir da análise de difração de raios X, foi possível identificar que os picos referentes à fase cúbica do óxido de cério (CeO_2) foram mais frequentes que os picos da fase cúbica de níquel (NiO), percebendo-se que não houve a formação de uma solução sólida entre

os óxidos, e sim a presença do óxido níquel como fase segregada. Os catalisadores sintetizados apresentaram elevadas áreas superficiais, variando entre 52 a 88 m²/g. A amostra avaliada no teste, NC4, apresentou-se promissora quanto à sua alta seletividade e redução na formação de coque. Quanto ao baixo rendimento em eteno, tal fato deve-se à baixa composição de etano na mistura gasosa introduzida no sistema.

REFERÊNCIAS

ABREU, Amanda Jordão de. **Desenvolvimento e caracterização de catalisadores de níquel suportados em matrizes CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ e ZrO₂-La₂O₃-Al₂O₃ avaliados para as reações de reforma a vapor do metano.** 2012. 151 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

AL-HAZMI, Mohammed H. et al. Revisiting Oxidative Dehydrogenation of Ethane by W Doping into MoVMn Mixed Oxides at Low Temperature. **Advances In Physical Chemistry**, v. 2015, p. 1-9, 2015. (Hindawi Publishing Corporation).

ALVES, Oswaldo Luiz. Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier: Feliz combinação de velhos conhecimentos de Óptica, Matemática e Informática. **Vivencia Lqes: Métodos, processos e técnicas**, São Paulo, v. 4, n. 2, p. 1-21, out. 2013.

AMARAL, João Francisco Leite. **O papel da braskem na reestruturação da indústria petroquímica brasileira no século XXI.** 2009. 60 f. TCC (Graduação) - Curso de Ciências Econômicas, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

ARAKAWA, H. et al. Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges, and opportunities. **Chemical Review**, v. 4, n. 101, p. 953-996, abr. 2001.

BARCZA, Marcos Villela. **Processos Químicos Industriais III: Petroquímica**, 2010.

BERGAMASCHI, Vanderlei Sérgio. **Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia. Uso na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio.** 2005. 184 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

BISH, D. L.; REYNOLDS, R. C. **Sample preparation for X-ray diffraction.** In: *Modern Powder Diffraction.*, Washington: Mineralogical Society of America, 2003, Cap. 4, p. 73-97. (Reviews in Mineralogy, v. 20).

CAVANI, F.; BALLARINI, N.; CERICOLA, A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation?. **Catalysis Today**, Bolonha, v. 127, n. 1-4, p. 113-131, 30 set. 2007. Elsevier BV.

CHU, Bozhao et al. A self-redox pure-phase M1 MoVNbTeO_x/CeO₂ nanocomposite as a highly active catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane. **Journal Of Catalysis**, v. 329, p. 471-478, set. 2015. Elsevier BV.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. 1962: **Ficha de Informação de Produto Químico - ETILENO**. São Paulo. 2017.

COSTA, Lilian Sacramento. **Preparação e Caracterização de Materiais Mesoporosos contendo Ferro e/ou Gálio**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC., 2005.

FOGLER, Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2013.

FUNG, Victor; TAO, Franklin; JIANG, De-en. Understanding oxidative dehydrogenation of ethane on Co₃O₄ nanorods from density functional theory. **The Royal Society Of Chemistry** 2016. Riverside, p. 6861-6869. Maio. 2016.

HERACLEOUS, E.; LEMONIDOU, A.A. Ni–Me–O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene – Effect of promoting metal Me. **Journal of Catalysis**. Thessaloniki, p. 67-75. Jan. 2010.

HOSOKAWA, Saburo et al. Synthesis of CeO₂–ZrO₂ solid solution by glycothermal method and its oxygen release capacity. **Journal Of The European Ceramic Society**, v. 14, n. 31, p. 2463-2470, nov. 2011.

K. Nakagawa, M. Okamura, N. Ikenaga, T. Suzuki and T. Kobayashi, T. Chem. Commun. 9 (1998) 1025.

LIMA, Alice Medeiros de. **Estudo termodinâmico, cinético e otimização da produção de etileno a partir de etanol em alumina e óxido misto de cério-zircônio**. 2010. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

LOPES, Júnia Aparecida et al. Estudo da Utilização do Extrator KCl para Liberação de Íons Nitrato Intercalados em Hidróxidos Duplos Lamelares. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 34., 2011, Florianópolis **Anais...** Sbjq, 2011. p. 1 - 1.

MAGALHAES, Fabiano. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**. 2008. 215 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

- MARTINEZHUERTA, M et al. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity. **Catalysis Today**, v. 118, n. 3-4, p. 279-287, 15 dez. 2006. Elsevier BV.
- MARTINS, André Rosa. **Avaliação de catalisadores de níquel modificados na reforma a vapor de etanol**. 2014. 152 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.
- MARTINS, Tereza S.; HEWER, Thiago L. R.; FREIRE, Renato S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001-2006, 2007. FapUNIFESP (SciELO).
- MIGUEL-GARCÍA, I. et al. H₂ assisted decomposition of cerium nitrate to ceria with enhanced catalytic properties. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 9, p. 848–852, 2010.
- MILLET, Jean-marc M. Mechanism of first hydrogen abstraction from light alkanes on oxide catalysts. **Topics In Catalysis**, v. 38, n. 1-3, p. 83-92, jul. 2006. Springer Nature.
- MOMCHILOVA, Dafina et al. **Oxidative dehydrogenation of ethane in the presence of nanocatalyst based on NiO/ γ -Al₂O₃**. Bourgas, p. 1-9. mar. 2005.
- MORAIS, Robson Oliveira de et al. Síntese pelo método do citrato precursor para a ferrita de NiZn. In: CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 7., 2012, Palmas. **Estudo magnético da nanoferrita de NiZn dopada com cobre**. Palmas: Sbeb, 2012.
- MUJTABA, A.; JANJUA, N. K. Electrochemical sensing platform based on CuO@CeO₂ hybrid oxides. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 763, n. 3, p. 125–133, 2016.
- NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Spectroscopy in Catalysis**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- NOVAZZI, L. F; G.J.M. FORMON. **Acoplamento das reações de desidratação de etanol e de combustão catalítica de metano em reator multifuncional**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 2014. p. 1-8.
- QIAO, Ailing. **Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Supported Vanadia and Ni-Nb-M-O Mixed Metal Oxide Catalysts**. 2014. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Matematica e Ciencias Naturais, Universität Rostock, Rostock, 2014.
- QIN, Zhou et al. Oxidative dehydrogenation of ethane over RE-NiO (RE=La, Nd, Sm, Gd) catalysts. **Journal Of Rare Earths**. Jinhua, p. 669-673. 21 maio 2013.
- RAMESH, Y. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on Cr₂O₃/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts: the influence of oxidizing agent on ethylene selectivity. **Applied Petrochemical Research**, Hyderabad, v. 4, n. 3, p. 247-252, 9 fev. 2014. Springer Nature.

RESENDE, Karen Abreu; DANTAS, Sandra C.; HORI, Carla E. Caracterização de catalisadores de níquel para a reforma de etanol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 15., 2009, São Carlos. **Anais...** São Carlos: Abeq, 2009. p. 1-8.

RODRIGUEZ, María L. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in a membrane reactor: A theoretical study. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 157, n. 1-4, p. 303-309, 17 nov. 2010. Elsevier BV.

SANTOS, Lea Soledar dos. **Desenvolvimento de modelo para a previsão do tempo de campanha de um forno de craqueamento do etano.** 2015. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea.** Synergia Editora. p. 181-316, 2011.

SILVA, Janiciara Botelho; RODRIGUES, José Augusto Jorge; NONO, Maria do Carmo de Andrade. **Caracterização de materiais catalíticos.** 2008. 71 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Tecnologia Espaciais, Inpe, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

SILVA, Maria Luiza Andrade da. **Desenvolvimento de catalisadores de níquel e ródio suportados em céria para a reforma do biogás em células a combustível de óxido sólido.** 2017. 127 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

TAO, Franklin; ZHANG, Shiran; LIU, Juanjuan. **KUIC Technology Profile: Catalyst with High Selectivity for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene.** Elaborada pela Universidade do Kansas, 2017.

ZHANG, Xinjie et al. Support effects on the catalytic behavior of NiO/Al₂O₃ for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. **Applied Catalysis**, Beijing, v. 1, n. 240, p.143-150, jul. 2003.

ZHU, Haibo et al. Metal oxides modified NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. **Catalysis Today**. Thuwal, p. 58-64. 23 nov. 2013.