

# 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

Catalisadores de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : comparação do efeito dos promotores La, Ce e Zr nas reações de reforma a vapor e oxidativa do metano

## AUTORES:

Tatiana de Freitas Silva; José Mansur Assaf

## INSTITUIÇÃO:

Laboratório de Catálise – Departamento de Engenharia Química – UFSCar

*Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.*

## Catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: comparação do efeito dos promotores La, Ce e Zr nas reações de reforma a vapor e oxidativa do metano

### Abstract

In this work it was studied the effects of promoters (ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in the performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported 15% nickel catalysts. The supports were prepared by wet impregnation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar) with 10% of cerium, zirconium, lanthanum, ceria-zirconia, ceria-lanthanum and lanthanum-zirconium oxides. The samples were characterized by X-ray dispersive spectroscopy, BET analysis, X-ray diffraction, temperature programmed reduction, temperature programmed desorption, and temperature programmed oxidation. The catalysts were applied on steam and oxidative reforming of methane. In the steam reforming, the catalysts with two promoters presented the highest activities. It was observed that above 500°C, the catalytic activity and the metallic areas are close related. In higher temperatures the lanthanum oxide promoted the carbon gasification and the zirconium oxide incremented the redox properties of cerium oxide.

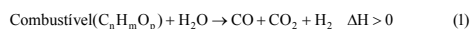
### Introdução

Entre todas as fontes de hidrogênio disponíveis, o gás natural, composto principalmente de metano, é usado mais extensamente por ser muito abundante, limpo e poder ser facilmente convertido a hidrogênio (DICKS, 1996).

No futuro, uma grande quantidade de hidrogênio será usada em células a combustível. A utilização deste dispositivo para a produção de energia elétrica tem imenso potencial, uma vez que oferece eficiência, benefícios ambientais e operacionais maiores do que aqueles obtidos a partir de tecnologias convencionais (CHEEKATAMARLA & FINNERTY, 2006).

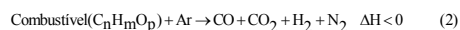
Os processos de conversão de produtos petrolíferos em gás hidrogênio têm sido desenvolvidos geralmente por uma dessas classes: reforma a vapor (SR), oxidação parcial (POX), reforma autotérmica (ATR), reforma a seco (DR) ou uma combinação de duas ou mais. Apesar das suas vantagens, cada um destes processos apresenta obstáculos, tais como o projeto, o combustível e temperatura de funcionamento (CHEEKATAMARLA & FINNERTY, 2006).

Atualmente, o processo comercial para obter gás de síntese é a reforma a vapor (TRIMM, 1999):



A reforma a vapor é uma reação endotérmica, sendo necessária a utilização de uma grande quantidade de energia para que possa ocorrer (AYABE et al., 2002).

A oxidação parcial pode ser verificada pela seguinte equação (2):



Essa reação tem a vantagem de ser exotérmica. Uma desvantagem é que gera uma razão H<sub>2</sub>/CO mais baixa que a reforma a vapor (DIAS & ASSAF, 2004). A reforma autotérmica é a combinação de reforma a vapor e oxidação parcial, sendo um processo econômico na produção de hidrogênio (FRENI et al., 2000).

Um catalisador desejável é aquele que possua boa atividade catalítica a baixas temperaturas, seja resistente à formação de coque e seja tolerante a diferentes concentrações de venenos (por exemplo,

enxofre, halogênios, metais pesados, etc.) por longos períodos de tempo. (CHEEKATAMARLA & FINNERTY, 2006).

Vários metais têm se mostrado ativos para catalisar as reações de reforma do metano, entre eles o níquel e metais nobres suportados. O níquel é um metal promissor, pois além de apresentar baixo custo em comparação aos metais nobres como platina e paládio, apresenta uma boa atividade e estabilidade na reação de reforma a vapor do metano (ROH et al., 2002).

Nesse trabalho, propõe-se o desenvolvimento de catalisadores de níquel suportados em alumina, contendo céria, zircônia e/ou óxido de lantânio como promotores para os processos de reforma a vapor e reforma oxidativa do metano, a fim de obter um melhor aproveitamento do metano na produção de hidrogênio

## Metodologia

### 1- Preparação dos catalisadores

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alfa Aesar) foi condicionada na granulometria de 100-200 mesh e calcinada a  $550^\circ\text{C}$  por 5h, em fluxo de 80 ml/min de ar sintético, rampa de aquecimento igual a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Os sais precursores utilizados para a obtenção dos óxidos foram:  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka),  $\text{Cl}_2\text{OZr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Fluka) e  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) e  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka). Os precursores foram adicionados às aluminas via impregnação úmida em um rota-evaporador. O teor em peso de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$  foi de 10%, sendo 5% de cada óxido ao utilizar dois promotores. É importante salientar que ao utilizar dois precursores na alumina, como exemplo  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi preparada uma única solução, permitindo uma distribuição homogênea e não-preferencial dos óxidos sobre a alumina. A técnica utilizada para a adição da fase ativa aos suportes também foi a de impregnação úmida e teor nominal em peso de níquel foi de 15%. No texto, os catalisadores serão citados pelas iniciais dos elementos, por exemplo:  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  refere-se ao  $\text{NiAl}$ .

### 2. Caracterização dos Catalisadores

Os compostos foram caracterizados por espectroscopia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), determinação de área específica BET, redução a temperatura programada (RTP- $\text{H}_2$ ) e, dessorção a temperatura programada (TPD- $\text{H}_2$ ), que permitiram qualificar e quantificar os catalisadores quanto às suas propriedades físico-químicas.

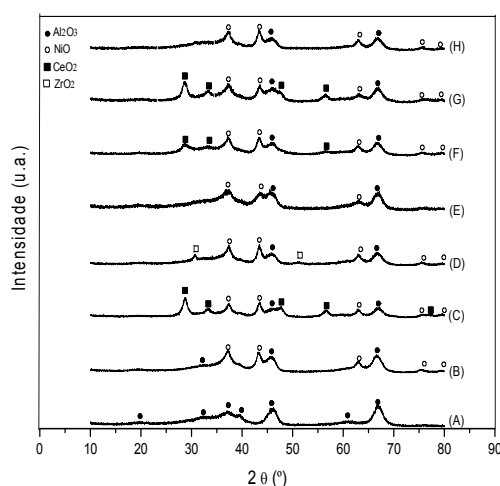
### 3. Ensaios Catalíticos

Os ensaios de reforma a vapor foram realizados utilizando 0,150 g de catalisador, 40 ml/min de metano e 7,10 g/h de água, que resulta em razão molar  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$  igual a 1:4. Para a reforma oxidativa, foram utilizados 20ml/min de metano, 47 ml / min de ar e 3,9 g /h de água, correspondente à razão molar  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$  igual a 1:4:0.5. Todos os catalisadores foram reduzidos com  $\text{H}_2$  puro (30 ml/min). Variou-se a temperatura da reação de  $350^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$ , em intervalos de  $50^\circ\text{C}$ , sendo que, em cada temperatura, foram realizadas 3 análises de composição dos efluentes do reator, após aguardar o tempo necessário para estabilização das condições de reação. Estas análises foram realizadas em cromatógrafo VARIAN 3800, equipado com dois detectores de condutividade térmica, com hélio e nitrogênio como gases de arraste.

## Resultado e Discussão

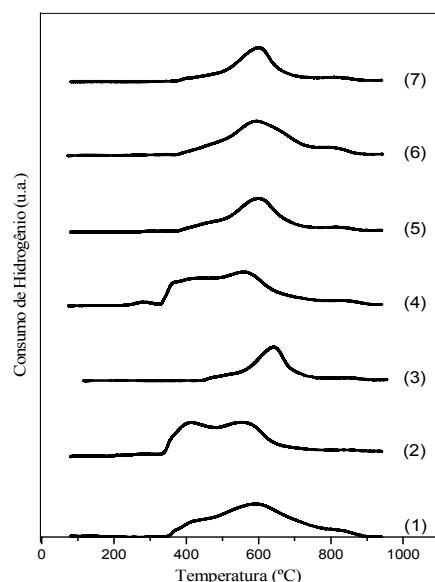
O suporte alumina apresentou valor de área específica da ordem de  $195,9 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ . Os catalisadores NiAl, NiCeAl, NiZrAl, NiLaAl, NiCeZrAl, NiCeLaAl, NiLaZrAl apresentaram, respectivamente, os seguintes valores de áreas: 136,0; 129,8, 127,4; 136,8; 103,7; 125,8 e  $116,6 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ . O decréscimo observado com a introdução de promotor e fase ativa sobre o suporte pode ser atribuído ao recobrimento dos poros da alumina e à baixa área específica desses óxidos, resultando assim em diminuição da área superficial total (SÁNCHEZ et. al, 2007).

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras. Observa-se a presença das estruturas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e NiO em todos os catalisadores. Novos picos de difração, relativos à estrutura cúbica de face centrada, do tipo fluorita, foram identificados em todas as amostras que apresentam céria em sua estrutura (JCPDS, 2001; LEITENBURG et al., 1996; NAVARRO et al., 2006). Neste trabalho, não se observou mudança significativa dos picos relativos à fase cúbica da céria ( $2\theta = 28,6^\circ$  e  $33,2^\circ$ ) para posições  $2\theta$  mais altas. Portanto, não há evidência de que o zircônio entrou na rede cristalina do óxido de cério. Na amostra NiO/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram observados picos referentes à fase tetragonal da ZrO<sub>2</sub>. Também foram observados picos referentes ao óxido de zircônio tetragonal na amostra de NiO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, porém com menor intensidade devido ao baixo teor de ZrO<sub>2</sub> nessa amostra. PARIZOTTO (2007), realizou estudos com catalisadores contendo lantânio como promotor de alumina e também não observou picos de difração referentes à La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a espécie não estequiométrica (LaO<sub>x</sub>) ou a aluminato de lantânio.



**Figura 1.** Difratogramas de raios-X dos catalisadores estudados: (A) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (B) NiAl; (C) NiCeAl; (D) NiZrAl; (E) NiLaAl; (F) NiCeZrAl; (G) NiCeLaAl e (H) NiLaZrAl.

Na Figura 2, são apresentados os perfis de redução de todos os catalisadores. Ao comparar os resultados com dados da literatura, observa-se que picos em baixas temperaturas de redução (entre aproximadamente 227 e 420°C) correspondem à redução de óxidos de níquel livres, com fraca interação com o suporte. Todos os catalisadores, exceto NiLaAl e NiCeAl, apresentam maiores concentrações de espécie de NiO com picos de redução em torno de 600°C, indicando que essa apresenta uma interação intermediária com o suporte. Os picos de redução acima de 800°C correspondem à formação de aluminato de níquel superficial, portanto com forte interação entre a fase ativa e o suporte. É interessante notar que os catalisadores NiCeAl e NiLaAl, apresentam maior concentração de óxidos de níquel na região de temperaturas entre 327 e 527°C em comparação com os outros catalisadores de NiAl. Isso mostra que a presença desses promotores diminui a interação do NiO com o suporte (ZNAK, 2005).



**Figura 2.** Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores: (1) NiAl, (2) NiCeAl, (3) NiZrAl, (4) NiLaAl, (5) NiCeZrAl, (6) NiCeLaAl e (7) NiLaZrAl.

Na tabela 1 são apresentados os resultados de área metálica e de dispersão dos catalisadores estudados. Foram realizados os cálculos também para os catalisadores que contêm zircônio, porém segundo STOVILJICK (2005), estes são menos precisos, pois o hidrogênio pode dissolver-se na zircônia durante o aquecimento para dessorção. Os catalisadores NiZrAl, NiCeZrAl, NiCeLaAl e NiLaZrAl apresentaram áreas metálicas menores quando comparados ao catalisador NiAl. Essa diminuição pode ser atribuída à ocorrência de aglomeração do níquel em partículas maiores após a redução (DIAS, 2002). Nota-se que os catalisadores que contêm zircônio apresentam os menores valores de dispersão metálica, não contribuindo para uma maior dispersão do metal em relação ao não promovido.

**Tabela 1:** Área Metálica e Dispersão dos catalisadores estudados

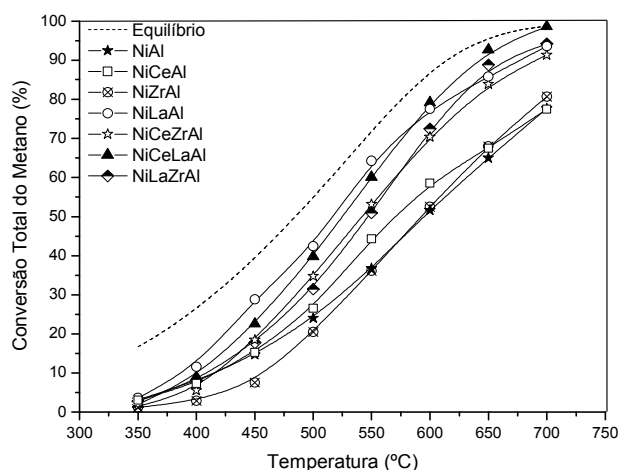
| Catalisadores | Área Metálica ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ ) | Dispersão (%) |
|---------------|------------------------------------------------------|---------------|
| NiAl          | 13,8                                                 | 2,8           |
| NiCeAl        | 15,1                                                 | 2,6           |
| NiZrAl        | 8,9                                                  | 1,6           |
| NiLaAl        | 17,6                                                 | 3,0           |
| NiCeZrAl      | 6,7                                                  | 1,2           |
| NiCeLaAl      | 10,2                                                 | 2,1           |
| NiLaZrAl      | 10,3                                                 | 1,8           |

gcat = grama de catalisador

## Ensaio Catalítico

## Reforma a Vapor do Metano

A Figura 3 mostra os resultados de conversão total do metano durante os ensaios de reforma a vapor. Pode-se verificar que em temperaturas acima de 500°C os catalisadores com promotores mistos (NiCeZrAl, NiCeLaAl e NiLaZrAl) e também o catalisador NiLaAl apresentaram conversões de metano mais altas. No intervalo de 400 a 550°C, o catalisador NiLaAl apresentou o maior valor de conversão, enquanto que de 550 a 700°C o catalisador NiCeLaAl passou a ser o mais ativo. A zircônia adicionada ao catalisador que apresenta céria em sua estrutura aumenta a capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio, promovendo a formação de CO e CO<sub>2</sub> e reduzindo o acúmulo de carbono na superfície do catalisador (LAOSIRIPOJANA et al., 2003). Isso pode ser um dos fatores que está contribuindo para o melhor desempenho do composto NiCeZrAl. Os catalisadores que possuem lantânio apresentaram ótimos desempenhos catalíticos que podem ser atribuídos à alta estabilidade do suporte e à gaseificação do carbono promovido pelo lantânio. A presença de Ce e/ou La modifica as interações entre a fase ativa e o suporte, levando à diferenças na concentração superficial de espécies de níquel reduzido (NAVARRO et al., 2006). Os catalisadores NiAl e NiZrAl apresentaram atividades próximas na reforma a vapor. Pode-se constatar que apenas a adição de Zr não tem efeito promotor pronunciado, com o catalisador apresentando desempenho pior ou igual ao NiAl não promovido (CAI et al., 2006; NAVARRO et al., 2006; FATSIKOSTAS et al., 2002).

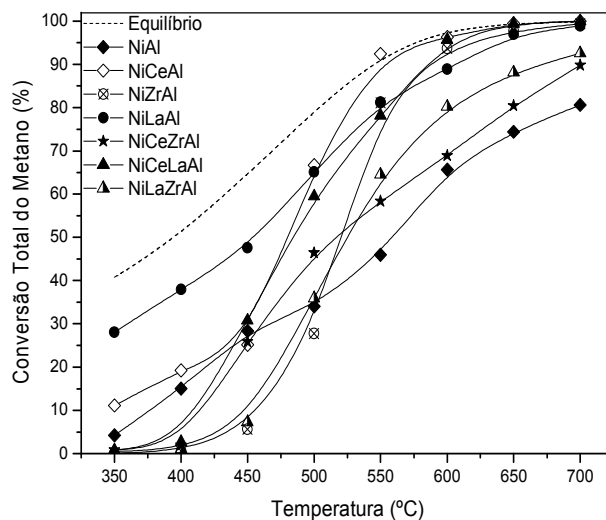


**Figura 3.** Conversões totais do metano durante a reforma oxidativa.

## Reforma Oxidativa do Metano

A Figura 4 mostra os resultados de conversão de metano durante os ensaios de reforma oxidativa. Verifica-se que acima de 500°C o catalisador não promovido apresenta o menor valor de conversão de metano em produtos. Isso é uma indicação que uma maior conversão pode estar relacionada com o efeito dos promotores. É importante observar que os catalisadores contendo somente um promotor apresentam, nessa faixa de temperaturas, maiores valores de conversão em comparação com os de dois promotores, com exceção de NiCeLaAl. Características importantes que estão contribuindo para o melhor desempenho desses catalisadores são: gaseificação do carbono, devido às propriedades redox da céria e céria-zircônia e estabilidade do suporte, promovida pelo óxido de lantânio (DONG et al. 2002; FATSIKOSTAS et al. 2002). Pode-se perceber que os catalisadores NiLaAl e NiCeAl, abaixo

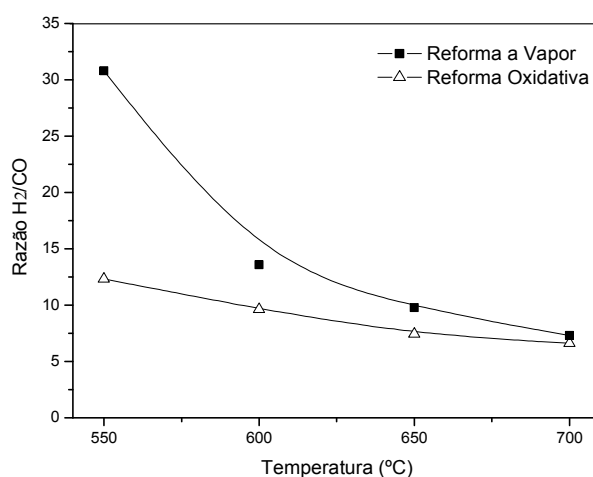
de 500°C, apresentam atividades catalíticas maiores, o que pode ser atribuído à maior área metálica desses com relação ao não promovido. Em temperaturas mais altas, a este efeito é acrescido o efeito redox que o óxido de cério passa a apresentar, modificando a ordem dos mais ativos.



**Figura 4.** Conversões totais do metano durante a reforma oxidativa

### Comparação entre os processos

A figura 5 mostra a razão  $H_2/CO$  para cada processo estudado. Nota-se que a razão  $H_2/CO$  é menor para a reforma oxidativa do que a da reforma a vapor. Isso pode ser atribuído à maior formação de  $CO_2$  pela reforma a vapor, através da reação de deslocamento gás-água, favorecendo o aumento da razão  $H_2/CO$ . Essa razão diminui com o aumento da temperatura, pois a reação de shift é desfavorável em altas temperaturas.



**Figura 5.** Razão hidrogênio/monóxido de carbono para cada processo

## Conclusões

Nos ensaios de reforma a vapor, os catalisadores contendo dois promotores e o catalisador NiLaAl (de 350 a 550°C) apresentaram conversões totais do metano mais altas. O aumento de atividade pode ser atribuído à influência dos promotores: o óxido de lantânio contribui para estabilizar o suporte e para a gaseificação do carbono e a zircônia incrementa a propriedade redox da céria, ajudando a aumentar a atividade catalítica para a reforma a vapor. Estes efeitos são mais evidentes em altas temperaturas, nas quais o óxido de cério passa a sofrer mudança de estado de oxidação. Nos ensaios de reforma oxidativa acima de 500°C, nota-se que o catalisador NiAl apresenta a menor atividade entre todos os catalisadores. Abaixo de 500°C, a atividade dos compostos pode ser relacionada à área metálica. Pode-se perceber que o catalisador NiLaAl apresentou maior valor em relação aos outros catalisadores, abaixo de 500°C, por possuir a maior área metálica e também devido à capacidade do lantânio de aumentar a estabilidade do suporte.

A utilização de excesso de água levou à diminuição do teor de monóxido de carbono, portanto a uma relação  $H_2/CO$  mais alta, contribuindo para geração de  $H_2$  com menor concentração de CO, portanto mais adequado para aplicação em células a combustível.

## Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKE, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* 241, 2003.

CAI, XIULAN.; DONG, XINFANG.; LIN, WEIMING. Autothermal reforming of methane over Ni Catalysts supported on  $CuO-ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3$ . *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15, 2006.

CHEEKATAMARLA, P. K.; FINNERTY, C.M. Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 160, 2006.

DIAS, J. A. C.; ASSAF, J.M. Autothermal reforming of methane over  $Ni/\gamma-Al_2O_3$  catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals. *Journal of Power Sources*, 130, 2004.

DICKS, A.L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. *Journal of Power Sources*, 61, 1996.

FATSIKOSTAS, A. N.; KONDARIDES, D. L.; VERYKIOS, X. E., Production of hydrogen for fuel cell by reformation of biomass-derived ethanol, *Catalysis Today*, 75, 2002.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S., Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions, *Journal of Power Sources*, 87, 2000.

HOU, Z.; CHEN, P.; FANG, H.; ZHENG, X.; YASHIMA, T. Production of synthesis gas via methane reforming with  $CO_2$  on noble metals and small amount of noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 2006.

JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center of Diffraction Data, Pennsylvania USA, 2001.

LAOSIRIPOJANA, N.; CHADWICK, D.; ASSABUMRUNGRAT, S. Effect of high surface area CeO<sub>2</sub> and CeZrO<sub>2</sub> supports over Ni Catalyst on CH<sub>4</sub> reforming with H<sub>2</sub>O in the presence of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub>. Chemical Eng. Journal 138, 2003.

LEITENBURG, C.; TROVARELLI, AL.; LLORCA, J.; CAVANI, F.; BENI, G., The effect of doping CeO<sub>2</sub> with zirconium in the oxidation of isobutane, Applied Catalysis A: General, 139, 1996.

MOKHNACHUK, O.V.; SOLOVIEV, S. O.; KAPRAN, A. YU. Effect of rare-earth element oxides (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>) on the structural and physico-chemical characteristics of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolithic catalysts of itrogen oxide reduction by methane. Catalysts Today, 119, 2007.

NAVARRO, R.M.; ÁLVAREZ-GALVAN, M.C.; ROSA, F.; FIERRO. Hydrogen production by oxidative reforming of hexadecane over Ni and Pt catalysts supported on Ce/La-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Applied Catalysis A: General, 297, 2006.

PARIZOTTO, N. V. Catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizados nas reações de reforma de CH<sub>4</sub>: influência de promotores nas propriedades superficiais e catalíticas. UFSCar – São Carlos – SP, 2007. (Tese)

ROH, H. S.; JUN, K W.; DONG, W. S.; CHANG, J. S.; PARK, S. E.; JOE, Y. Highly active and stable Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst for H<sub>2</sub> production from methane, Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical, 181, 2002.

SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over Ni/MxOy-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. Journal of Hydrogen Energy, 32, 2007.

STOJILOVIC, N.; BENDER E. T.; RAMSIER, R. D. Surface chemistry of zirconium. Progress in Surface Science 78, 2005.

TRIMM, D.L. Catalysis for the control of coking during steam reforming. Catalysis Today 49, 1999.

ZNAK, L.; STOLECKI, K.; ZIELINSKI, J. The effect of cerium, lanthanum and zirconium on nickel/alumina catalysts for the hydrogenation of carbon oxides. Catalysis Today, 101, 2005.