

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Catalisadores de Ni promovidos com Ce e La aplicados na Reforma do metano com CO₂.

AUTORES:

Alessandra F. Lucrédio¹; José M. Assaf²; Elisabete M. Assaf¹

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Av. Trabalhador São-Carlense 400 - São Carlos, SP 13560-970 Brasil

²Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luis, km 235-São Carlos, SP-13565-905 Brasil

CATALISADORES DE NÍQUEL PROMOVIDOS COM CÉRIO E LANTÂNIO APLICADOS NA REFORMA DO METANO COM CO₂.

Abstract

Catalysts of Ni supported on MgAl promoted with La and Ce, obtained via hydrotalcite precursors-type were prepared by wet impregnation and characterized by EDX, DRX and TPR. The characterization demonstrated that the Ni catalysts supported on MgAl consist of a solid solution of NiO-MgO doped with Al³⁺ cations. The effect of temperature on CH₄ reforming with CO₂ was evaluated and it was observed that the conversions of CH₄ and CO₂ increased with the raise in the temperature. The H₂ and CO production increased up to 750°C. The CeNiMgAl catalyst presented the best production of CO and H₂ up to 750°C. At 800°C, all the catalysts converged to the same production of H₂ and CO, probably due to a thermal effect at this temperature.

Introdução

A reforma de metano com CO₂, também conhecida como reforma seca, é uma rota eficiente para a produção de gás de síntese (reação 1). Esta reação proporciona uma alta seletividade para o CO e uma desejável razão H₂/CO, próxima de 1 (VERYKIOS, 2003).



Vários catalisadores foram estudados para o processo de reforma do metano com CO₂, sendo os metais de transição do grupo VIII-B os mais ativos. Dentre estes, se encontram Rh, Pt, Ru, Ir e Ni (DIAS; ASSAF, 2003). Em geral, os catalisadores baseados em metais nobres podem ser utilizados com sucesso, originando baixa desativação por carbono, provavelmente devido à menor solubilidade do carbono nos metais nobres quando comparados ao níquel (CHEN et al, 1996 ; WANG; RUCKENSTEIN, 2001).

Wang et al., (2009) estudando interações metal-suporte em catalisadores do tipo NiO-MgO observaram que catalisadores estáveis de Ni foram produzidos pela incompleta redução do Ni na solução sólida NiO-MgO, a qual funciona como suporte para espécies reduzidas de Ni. Os autores mostraram que catalisadores com maior redutibilidade, ou seja, com maior quantidade de espécies NiO livres, apresentaram maior desativação e que catalisadores com com mais espécies de Ni fortemente interagido com o suporte apresentaram maior estabilidade na reforma seca do metano, concluindo que espécies NiO facilmente redutíveis podem levar a sítios de Ni com baixa interação metal-suporte, a qual é responsável pela desativação do catalisador.

Alguns trabalhos reportam a aplicação de lantanídeos como promotores do catalisador Ni/Al₂O₃ na reforma do metano com CO₂, aumentando a estabilidade térmica, a resistência à deposição de carbono por meio de um favorecimento à gaseificação do coque e a atividade catalítica (TRIMM, 1999, BRAVO; ASSAF, 1999 e 2000; ZNAK et al., 2005).

Com base nestas considerações o presente trabalho tem o objetivo de preparar catalisadores de Ni suportados em óxido de Mg-Al, preparado via precursor do tipo hidrotalcita, e compará-los ao catalisador de Ni suportado em γ-Al₂O₃ na conversão de CH₄ e CO₂ em diferentes temperaturas. Além disso, o trabalho também tem o objetivo de verificar o efeito da adição de La e Ce no catalisador Ni/Mg-Al.

Metodologia

Primeiramente foi preparado o suporte Mg-Al. A formação de hidróxidos de dupla camada foi feita a partir da precipitação simultânea de uma solução de sais de nitratos Mg(II) e Al(III) (30 e 10

mmol, respectivamente) com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (30mmol) sob agitação constante, pH10 controlado por NH_4OH e temperatura de 65°C . A suspensão obtida foi mantida em agitação por 1h e depois sem agitação por 18h, na mesma temperatura. O precipitado obtido foi separado por filtração e lavado com água destilada. Depois foi seco em estufa por 24h à 80°C e denominado MgAl-precursor, após esta etapa foi calcinado à 800°C por 3h e denominado MgAl. A adição de 10% em massa de Ni e dos promotores Ce ou La (10% em massa) foi feita simultaneamente sobre o suporte, considerando a capacidade de regeneração da estrutura da hidrotalcita (VACCARI, 1998), por meio de impregnação em evaporador rotativo. Após esta etapa, os compostos foram submetidos à secagem à 100°C e calcinados sob fluxo de ar à 550°C por 3h. Os catalisadores foram denominados NiMgAl, NiLaMgAl e NiCeMgAl.

Como referência, foi preparado um catalisador com 10% de níquel sobre alumina, pelo método de impregnação, em evaporador rotativo, a partir do sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Após a etapa de impregnação a amostra foi calcinada sob fluxo de ar à 550°C por 3h e foi denominada NiAl.

A quantificação da composição foi determinada usando um microscópio eletrônico de varredura LEO 440 com filamento de tungstênio acoplado a um detector de energia dispersiva de Raios-X (EDX). As amostras foram preparadas na forma de pastilhas e recobertas com camada de ouro para evitar o carregamento que ocorre para amostras não condutoras.

Para a difração de raios-X (DRX), os dados foram coletados à temperatura ambiente em um Difrátômetro Rigaku Multiflex com fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram varridos na faixa de $2\theta = 5^\circ$ a 80° na velocidade de $2^\circ.\text{min}^{-1}$. A identificação dos compostos foi feita por meio da lei de Bragg e por comparação com dados da literatura (JCPDS, 1994).

Para as análises de redução a temperatura programada utilizou-se um equipamento Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3), com um detector de condutividade térmica. A amostra de catalisador (100 mg) foi depositada sobre um leito, de forma que o gás redutor não pudesse arrastá-la. O conjunto foi aquecido a uma taxa de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ sob fluxo gasoso de $30 \text{ mL}.\text{min}^{-1} \text{ H}_2/\text{Ar}$ (1,96% v/v). O aquecimento foi até a temperatura de 1000°C .

Os espectros de Raman foram feitos à temperatura ambiente usando um equipamento Lambda Solutions, modelo Dimension-P2. O comprimento de onda do laser utilizado foi 780, 01 nm com potência de 180mW. O tempo de integração foi de 5000s e média de 10 quadros por medida.

A atividade catalítica foi testada em micro-reator tubular de leito fixo de quartzo, a fim de analisar a conversão do CH_4 e CO_2 e a atividade dos catalisadores para a produção de H_2 e CO. A ativação do catalisador foi realizada sob fluxo de H_2 ($50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$) à 600°C por 1h. O catalisador foi aquecido à temperatura de reação, 750°C , com passagem de N_2 . A análise dos produtos de reação foi feita por cromatografia a gás em um cromatógrafo CG- 3800 Varian com dois detectores usando coluna Porapak N e Peneira molecular 13X. Os catalisadores foram testados na razão molar de $1\text{CH}_4:1\text{CO}_2$ e o fluxo utilizado foi $40\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de CH_4 , $40\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de CO_2 e $27\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de N_2 originando um fluxo total de $107\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ dentro do reator. A temperatura foi varrida de 600° à 800°C , mantendo a amostra em cada temperatura por 2h.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a composição química teórica e a real, obtida por EDX, dos catalisadores. Pode-se observar que os valores encontram-se próximos aos valores teóricos e que a quantidade de Ni e de promotores é similar entre os catalisadores. A análise de DRX do precursor do suporte Mg-Al, Figura 1A, mostra a presença de picos referentes à fase hidrotalcita (LUCRÉDIO et al., 2007), indicando que o método utilizado foi adequado para a formação desta fase. O tratamento térmico desta amostra não foi suficiente para a completa destruição da fase hidrotalcita, porém, pode-se observar uma diminuição na intensidade dos picos da hidrotalcita e o aparecimento de novos picos referentes à fase MgO. Na Figura 1B são apresentados os difratogramas das amostras após a etapa de

impregnação do Ni e dos promotores e é possível observar a fase do tipo hidrotalcita em conjunto com picos referentes ao $\text{La}(\text{OH})_3$ e $\text{Ce}(\text{OH})_3$, o que indica a segregação completa ou parcial do La e Ce da estrutura, provavelmente devido ao alto valor de raio iônico destes cátions quando comparados aos raios iônicos do Mg^{2+} e Al^{3+} . Não foram observados picos referentes ao $\text{Ni}(\text{OH})_2$ indicando a introdução do Ni entre as camadas da hidrotalcita na etapa de regeneração desta fase. A Figura 1C mostra os difratogramas das amostras após o tratamento térmico e pode-se observar a completa destruição da fase hidrotalcita e o aparecimento de novos picos referentes às fases NiO e MgO, além de picos referentes aos promotores La_2O_3 e CeO_2 (JCPDS, 1994). Não foi possível indentificar picos referentes ao NiAl_2O_4 . A análise de DRX da amostra NiAl após tratamento térmico (figura não apresentada) mostrou picos referentes às fases $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou NiAl_2O_4 , NiO, La_2O_3 e CeO_2 .

Tabela 1. Denominação dos catalisadores; Composição química teórica e real dos catalisadores;

Catalisador	Composição Teórica	Composição Real (EDX)	% Amostra reduzida (RTP)
Ni	10%Ni	11,5%Ni	11,5
MgAl-suporte	3Mg:1Al	3Mg:1Al	-
NiMgAl	10%Ni	12%Ni	3,6
NiLaMgAl	10%Ni/10%La	10%Ni/9%La	4,4
NiCeMgAl	10%Ni/10%Ce	9%Ni/8%Ce	3,1

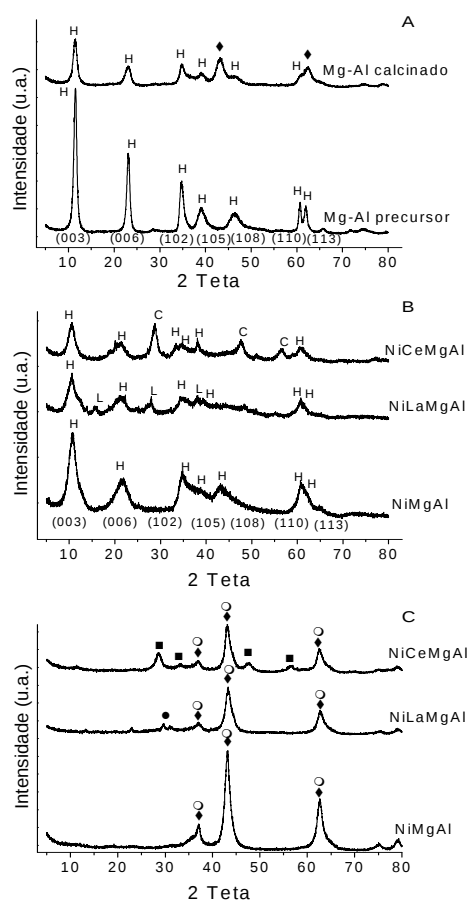


Figura 1. Difratogramas de raios-X: A. Suporte de Mg-Al antes e após calcinação (800°C/3h); B. Amostras após impregnação no suporte Mg-Al; C. Catalisadores impregnados no suporte Mg-Al após tratamento térmico (H:hidrotalcita; C: $\text{Ce}(\text{OH})_4$; L: $\text{La}(\text{OH})_3$; O: NiO; ♦: MgO; ■: CeO_2 ; ● = La_2O_3).

Nos ensaios de RTP (perfis não apresentados), pode-se observar diferenças entre as amostras suportadas em Al_2O_3 e MgAl . A amostra NiAl apresentou três picos de redução, um a 600°C referente à redução de NiO interagido de forma não-estequiométrica, $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, com o suporte e os picos em 770 e 890°C , referentes à redução de NiO fortemente interagido com o suporte Al_2O_3 na forma de óxidos estequiométricos, NiAl_2O_4 . Não foi observada a redução de NiO livre, a qual é esperada por volta de 400°C (JUAN-JUAN et al. 2009).

As amostras preparadas via precursores do tipo hidrotalcita apresentaram duas zonas de redução, uma em temperatura da ordem de 400°C e outra acima de 800°C . Na primeira zona de redução são observados três picos, os dois primeiros, em 443° e 483°C , foram atribuídos à redução da fase NiO livre e o pico em 600°C , referente à interação não estequiométrica de óxido de níquel com o Mg e Al do suporte (CHMIELARZ et al., 2003). O intenso pico acima de 890°C é atribuído a uma forte interação do óxido de Ni com o suporte, possivelmente devido à formação de fases termicamente estáveis, como a estrutura do tipo espinélio $(\text{Ni},\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ e a estrutura do tipo periclásio $(\text{Ni},\text{Al})\text{MgO}$. A presença destas fases é resultante de reações no estado sólido que ocorrem durante o processo de calcinação. Isto ocorre devido à maior proximidade dos óxidos ocasionada pelo método de preparação do precursor. Na amostra NiLaMgAl , a adição de La pouco influenciou as temperaturas de redução das fases. A amostra NiCeMgAl apresentou o mesmo perfil das amostras NiMgAl e NiLaMgAl , indicando a presença de fortes interações Ni -suporte.

Comparando a porcentagem de amostra reduzida, Tabela 1, tem-se que a adição de La e Ce diminuiu a porcentagem de redução das amostras, indicando que a adição de promotores, apesar de ter diminuído a temperatura de redução das espécies de Ni , também levou ao aumento de espécies de Ni fortemente interagida com o suporte. As amostras preparadas via precursor de hidrotalcita apresentaram baixa porcentagem de redução em relação à amostra NiAl , o que ocorre devido à alta interação do Ni com o suporte, indicando alta dispersão do Ni na mistura de óxidos. Todavia as amostras suportadas em MgAl apresentaram um pico referente a NiO livre na superfície, o qual não foi observado para a amostra NiAl .

As amostras suportadas em MgAl foram analisadas por espectroscopia Raman e os resultados estão apresentados na Figura 2. De acordo com a literatura o suporte Al_2O_3 e MgO não apresentam bandas no espectro de Raman (SCHEITHAUER et al, 1998; CAZZANELLI et al., 2003) e o espectro do NiO consiste de diversas bandas, em 34 cm^{-1} , 440cm^{-1} , 560cm^{-1} , 740cm^{-1} , 925cm^{-1} , 1100cm^{-1} e 1400cm^{-1} , sendo as bandas em 560cm^{-1} , 1100cm^{-1} e 1400cm^{-1} as mais intensas. Ainda, de acordo com dados da literatura, estudos de Raman em solução sólida de NiO - MgO mostraram um deslocamento da banda em 1400cm^{-1} do NiO para menores frequências com o aumento da concentração de MgO , além do aumento na intensidade da banda em 440cm^{-1} . De acordo com Perez-Ramirez et al. (2001) o NiAl_2O_4 apresenta bandas em 200cm^{-1} , 375cm^{-1} e 600 cm^{-1} . As amostras aqui estudadas apresentaram bandas em 374cm^{-1} , 459cm^{-1} , 541cm^{-1} , 789cm^{-1} , 1053cm^{-1} e 1250cm^{-1} . O perfil do espectro e os valores de frequência são similares ao apresentado na literatura para o NiO , todavia o pico a 1250cm^{-1} , em menor frequência quando comparado ao 1400cm^{-1} , é um indicativo da forte interação NiO - MgO , observada nos ensaios de RTP e DRX. A amostra CeNiMgAl , apresenta um intenso pico em 469cm^{-1} e isto se deve à sobreposição do sinal referente ao NiO com o sinal referente ao CeO_2 , 466cm^{-1} , (KOSACKI et al., 2002). Para o La_2O_3 é esperado uma banda em 408cm^{-1} (SCHEITHAUER et al, 1998). O espectro da amostra LaNiMgAl , apresenta uma larga banda na região de 300 a 550cm^{-1} a qual pode ser decomposta em diversas bandas referentes ao NiO e também ao La_2O_3 .

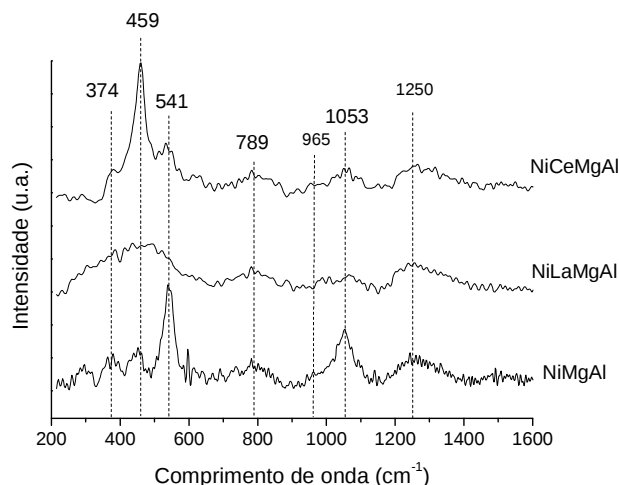


Figura 2. Espectros de Ramam para as amostras suportadas em MgAl

A Figura 3 apresenta as conversões de CH_4 e CO_2 em função da temperatura obtida na reação de reforma seca do metano, com razão molar de alimentação $1\text{CH}_4: 1\text{CO}_2$.

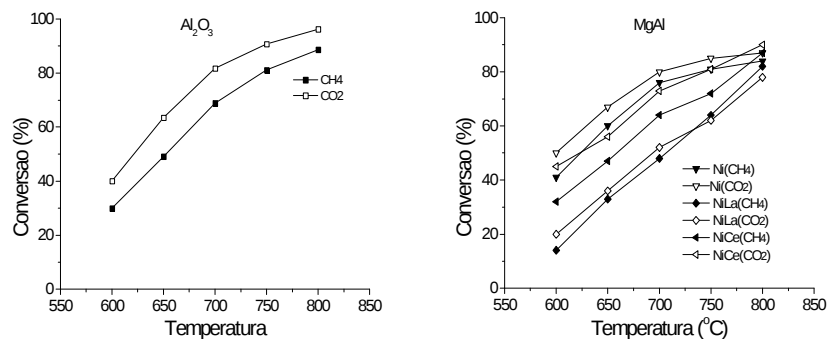


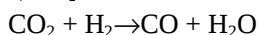
Figura 3. Conversão de CH_4 e CO_2 para a amostra de Ni suportada em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e em MgAl.

De acordo com a Figura 3, os catalisadores apresentaram a conversão do CO_2 maior do que a conversão do CH_4 e todos os catalisadores apresentaram um aumento na conversão com o aumento da temperatura. O catalisador de Ni suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou um melhor desempenho com valores maiores de conversão do CH_4 e CO_2 , quando comparado ao catalisador suportado em MgAl. Nos catalisadores suportados em hidrotalcitas, a adição de promotores levou à queda na conversão do CH_4 e CO_2 ($\text{NiMgAl} > \text{CeNiMgAl} > \text{LaNiMgAl}$).

Comparando o rendimento em produtos, tem-se que para a amostra NiAl, acima de 700°C , a formação de H_2 mantém-se constante e a de CO apresenta uma pequena queda, porém mantém-se constante acima de 750°C . Comparando este resultado com a conversão de CO_2 , tem-se que a conversão do CO_2 apresenta um aumento nesta temperatura, o que pode indicar que a queda no rendimento de CO pode ter ocorrido devido à formação de carbono nestas temperaturas.

Nas amostras de Ni suportadas em MgAl a formação de H_2 e CO aumenta de 650 até 750°C , sendo que o catalisador promovido com Ce apresentou maior formação de H_2 e CO. Todos os catalisadores apresentam uma queda no rendimento em H_2 a 800°C , convergindo a um mesmo valor de rendimento de H_2 , próximo a 2, valor este próximo ao obtido para a amostra NiAl, o que pode indicar que acima de 750°C possivelmente o efeito é mais térmico do que catalítico.

O rendimento em CO foi maior do que o em H₂, para todas as temperaturas, levando a uma razão H₂/CO menor que 1. Isto ocorre devido ao CO₂ converter em maior proporção que o CH₄, aumentando desta forma o valor de CO esperado por mol de CH₄ convertido. Para cada mol de CH₄ convertido espera-se a formação de dois mols de H₂ (reação 1). O valor obtido menor que 2 para o H₂ (abaixo de 750°C) pode ser explicado pela ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água (reação 2), a qual é favorecida em altas temperaturas (JÓŹWIAK et al., 2005).



(reação 2)

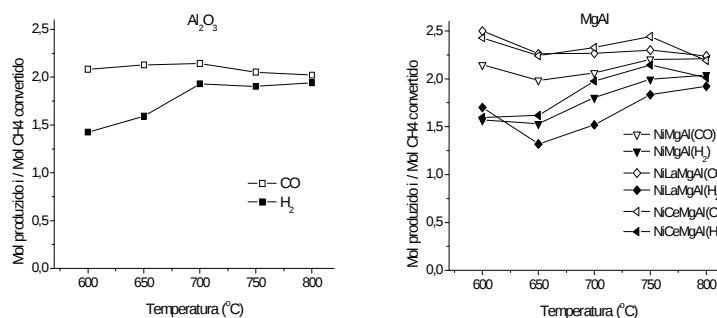


Figura 4. Rendimento em H₂ e CO para a amostra de Ni suportada em γ -Al₂O₃ e em MgAl.

Conclusões

O método de impregnação utilizado para adicionar o Ni e os promotores ao suporte Mg-Al, obtido a partir de precursor do tipo hidrotalcita, levou à regeneração desta fase com a introdução de Ni na estrutura de camadas, indicando ser um método eficiente para a formação de hidrotalcitas do tipo NiMg-Al. Comparando-se os dados de DRX, RTP e Raman, têm-se que as amostras são compostas por uma mistura de óxidos, sendo que o Ni se encontra bem disperso na estrutura e fortemente interagido com o suporte de MgAl, formando provavelmente uma solução sólida de NiO-MgO dopada com cátions Al³⁺. Ainda, de acordo com o DRX houve a segregação das fases dos promotores, isto se deve ao alto valor de raio iônico destes cátions comparado ao Mg²⁺ e Al³⁺. Na reação de reforma do CH₄ com CO₂, a adição dos promotores Ce e La diminuiu a conversão do CH₄ e CO₂ em relação à amostra NiAl, porém a amostra CeNiMgAl foi a que apresentou maior rendimento em H₂ e CO₂.

Agradecimentos

Os autores são gratos às agências FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- BRAVO, C. A. F.; ASSAF, J. M. Catalisadores La/Ni/Al₂O₃ para a Reforma de CH₄ com CO₂. Anais do 10 Congresso Brasileiro de Catálise – Salvador/BA.. v. 02., p.222-229, 1999
- BRAVO, C. A. F., ASSAF, J. M. Supressão da deposição de carbono em catalisadores Ni/Al₂O₃ aplicados à Reforma do Metano com CO₂: efeito da adição de cério. Actas do: XVII Simpósio Iberoamericano de Catálise, Porto/Portugal. FEUP Edições, v. CD_ROM. p. 99, 2000.
- CAZZANELLI E., KUZMIN A., MARIOTTO G., MIRONOVA-ULMANE N. Study of vibrational and magnetic excitations in Ni_cMg_{1-c}O solid solutions by Raman spectroscopy . **Journal of Physics Condensed Matter**. v.15, p.2045–2052, 2003.

CHEN, Y.G.; YAMAZAKI, O.; TOMISHIGE, K.; FUJIIOMOTO, K. Noble metal promoted $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ solid solution catalysts for the reforming of CH_4 with CO_2 . **Catalysis Letters**, v.39, p.91-95, 1996.

CHMIELARZ, L; KUSTROWSKI, P; RAFALKA-ŁASOCHA, A; DZIEMBAJ, R. Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems. **Thermchimica Acta**, v. 395, p. 225-236, 2003.

JÓŹWIAK, W.K.; NOWOSIELSKA, M.; RYNKOWSKI J. Reforming of methane with carbon dioxide over supported bimetallic catalysts containing Ni and noble metal: I. Characterization and activity of SiO_2 supported Ni–Rh catalysts . **Applied Catalysis A: General**, v.280, p.233-244, 2005.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDT (JCPDS). Pensilvânia: International Center of Diffraction Data, 1994. 1 CD-ROM.

JUAN-JUAN, J.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M.C.; ILLÁN-GÓMEZ, M.J. Nickel catalyst activation in the carbon dioxide reforming of methane: Effect of pretreatments. **Applied Catalysis A: General**, v.355, p.27-32, 2009.

KOSACKI, I.; SUZUKI, T.; ANDERSON, H. U.; COLOMBAN P. Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO_2 thin films. **Solid State Ionics**, v.149, p. 99-105, 2002.

LUCRÉDIO, A. F.; JERKIEWICZ, G.; ASSAF, E. M. Nickel catalysts promoted with cerium and lanthanum to reduce carbon formation in partial oxidation of methane reactions. **Applied Catalysis A: General**, v.333, p.90-95, 2007.

PÉREZ-RAMIREZ, J.; MUL, G.; MOULIJIN, A. In situ Fourier transform infrared and laser Raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co–Al and Ni–Al hydrotalcites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 27, p. 75-88, 2001.

SCHEITHAUER, M., KNÖZINGER H., VANNICEY M. A., Raman Spectra of La_2O_3 Dispersed on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Journal of catalysis**, v.178, p.701–705, 1998.

TRIMM, D.L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. **Catalysis Today**, v.49, p.3-10, 1999.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, p. 53-71, 1998.

VERYKIOS, X. E. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.28, p.1045-1063, 2003.

WANG, H.Y.; RUCKENSTEIN, E. CO_2 reforming of CH_4 over Co/MgO solid solution catalysts – effect of calcination temperature and Co loading. **Applied Catalysis A: General**, v.209, p. 207-215, 2001.

WANG,Y.H.; LIU, H.M.; XU B.Q. Durable Ni/MgO catalysts for CO_2 reforming of methane: Activity and metal–support interaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.299, p.44-52, 2009.

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**, v.101, p.65-71, 2005.