

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Reforma seca de metano sobre catalisadores de níquel suportados em CeO_2 modificado com MgO

AUTORES:

Jorge D.A. Bellido, Elisabete M. Assaf

INSTITUIÇÃO:

Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Av. Trabalhador São-Carlense 400 - São Carlos, SP 13560-970 Brasil - *eassaf@iqsc.usp.br

Reforma seca de metano sobre catalisadores de níquel suportados em CeO₂ modificado com MgO

Abstract

5%wt Ni catalysts supported on CeO₂ modified with 4%, 8% and 12% mol of MgO, were prepared by polymerization method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR) and tested in dry reforming of methane reaction. The XRD analysis of the catalysts identified the oxide precursor NiO and the cubic phase of CeO₂ used like support. Modifications in the CeO₂ patterns were observed with MgO addition. By the TPR analysis, it was observed the reduction of Ni species with different interactions with the support. In the dry reforming of methane, at 750°C, the gaseous products composition and the CO₂ and CH₄ conversions were dependent of MgO content added, with a decrease in the coke formation according the MgO increase.

Introdução

Nos últimos anos a demanda energética mundial tem aumentado e o H₂ e/ou misturas de H₂/CO, obtidos a partir da reforma seca de metano, principal constituinte do gás natural, surgem como uma fonte de energia alternativa ao petróleo, com aplicações em diferentes processos industriais, como a síntese de metanol, células a combustível, etc. [1,2]. Na reação de reforma seca o hidrogênio é obtido através da reação (1) e este processo apresenta a reação secundária (2) de deslocamento gás-água:



Os catalisadores de metais nobres apresentam alta atividade [2], mas os altos preços e sua pouca disponibilidade têm levado à procura de outros metais mais atrativos, como o níquel [3,4], porém, estes metais são mais suscetíveis a coqueificação. A adição de óxidos básicos como MgO [5,6] e CaO [7,8] tem aumentado a resistência à coqueificação, porém, a presença de MgO pode diminuir a atividade dos catalisadores de Ni [8]. Gadalla et al. [9] encontraram que catalisadores de níquel suportados em MgAl₂O₄ têm uma alta conversão para gás de síntese. Tokayasu et. al. [10] mostraram para catalisadores de Ni/MgO uma alta atividade e resistência à desativação, enquanto que Ruckenstein and Hu [11] e Tomishige et. al. [12] mostraram uma alta estabilidade catalítica para catalisadores NiO-MgO em solução sólida aplicados na reforma seca de metano. Muitos autores têm observado que as interações entre o suporte e o metal desempenham um papel importante na formação de centros ativos para o fenômeno catalítico [13,14]. Entre estes suportes, encontram-se óxidos como o CeO₂, ZrO₂, TiO₂ e algumas combinações destes com óxidos de terras raras, que modificam suas propriedades físicas e químicas. O CeO₂ apresenta dentre suas propriedades alta capacidade para estocar oxigênio, comportamento redox, devido à presença do par Ce⁴⁺/Ce³⁺, e facilidade para a formação de vacâncias de oxigênio.

O objetivo deste trabalho é estudar o desempenho dos catalisadores de níquel e o efeito das interações entre os suportes de CeO₂ modificados com diferentes teores de MgO e as espécies de níquel suportadas aplicadas na reforma seca de metano.

Metodologia

Preparação dos catalisadores

Os suportes foram preparados através do método de polimerização a partir de soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ e $\text{MgO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em misturas com teores molares de MgO de 4%, 8% e 12%. As soluções aquosas de CeO_2 e MgO foram adicionadas a uma solução aquosa de ácido cítrico com etilenoglicol, com uma relação de massa 60:40, e uma proporção de 1 mol de cátion de Ce^{4+} por 3 mols de ácido cítrico. A mistura foi aquecida a 120 °C por 24 h. Os polímeros obtidos foram secos em estufa a 100 °C por 12 h e calcinados a 500 °C por 3 h e a 750 °C por 2 h, a 2 °C min⁻¹.

Os catalisadores de níquel com 5% em massa foram preparados usando o sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, mediante o método de impregnação em rotaevaporador a 60 °C por 3 h, seguido de secagem em estufa a 60 °C por 12 h e calcinação a 750 °C por 2 h.

Os suportes de CeO_2 com cargas de MgO de 4%, 8% e 12% foram nomeados de 4MC, 8MC e 12MC, respectivamente, e os catalisadores com 5% de níquel de 5Ni4MC, 5Ni8MC e 5Ni12MC.

Caracterização dos catalisadores

A análise das fases cristalinas presentes na estrutura dos catalisadores foi realizada por difração de Raios-X usando um Difrátômetro de Raios-X, modelo URD-6-Carl Zeiss-JENA, utilizando radiação Cu-K α , com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, filtro de Ni, velocidade de varredura de 2 ° min⁻¹ e potência de 40 kV. Os ensaios de redução à temperatura programada foram realizados em um equipamento Micromeritics Chemisorb 2705, com fluxo de 30 mL min⁻¹ de uma mistura 5% H_2/N_2 , numa taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, de 25 °C até 1000 °C. Nas análises foram usadas 50 mg de catalisador.

Ensaio Catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de quartzo de leito fixo, utilizando-se razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ de 1:1, com fluxo de CH_4 de 40 mL min⁻¹. A reação foi realizada a 800 °C com 100 mg de catalisador. O catalisador foi ativado com 40 mL min⁻¹ de H_2 a 700 °C por 1 h. Os efluentes gasosos foram analisados em linha através de cromatógrafo a gás VARIAN CG-3800.

Resultados e Discussão

Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 1 apresenta as análises de DRX dos catalisadores suportados em MgO- CeO_2 . De um modo geral, todos os suportes MgO- CeO_2 apresentaram o mesmo perfil de DRX, com picos que pertencem à fase cúbica da CeO_2 , 2 θ : 28,5°; 33,1°; 47,5°; 56,3°; 59,1°; 69,4°; 76,7° (JCDPS 81-0792). Não foram observados picos relativos ao MgO, o que indica que ele não se encontra formando outra fase cristalina ou encontra-se em grande dispersão não sendo possível sua detecção por DRX. Ainda nesta figura, observa-se o deslocamento para maiores ângulos de Bragg do pico principal da CeO_2 relativo ao plano (111) quando é adicionado o MgO, indicando modificações na estrutura cristalina do CeO_2 . Observa-se, neste caso, que o deslocamento do pico acontece já com a primeira adição de MgO, mantendo-se constante nas próximas adições. Marcos e Gouvêa [15] mostraram para sistemas MgO- ZrO_2 que a adição contínua de MgO no ZrO_2 , origina deslocamento do pico principal do ZrO_2 (plano (111)) devido a uma contínua diluição do MgO na ZrO_2 , produzindo tensões internas dentro da rede da ZrO_2 , sendo que para valores de MgO maiores do que 10% este deslocamento é menos acentuado. Observa-se também a presença do pico principal do NiO localizado em ângulo de Bragg: 43,3° (JCPDS 44-1159).

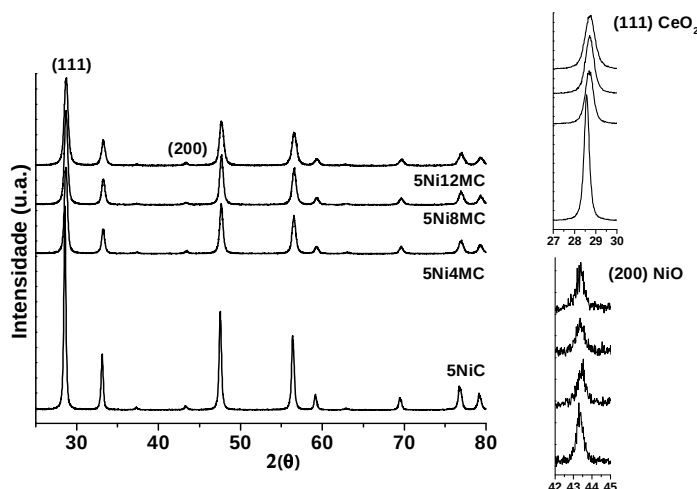


Figura 1. DRX dos catalisadores com ampliação dos principais picos do suporte e do NiO suportado.

Na Tabela 1 são apresentados os valores médios dos cristallitos dos catalisadores, onde se pode observar um forte decréscimo da cristalinidade do CeO_2 proporcional ao aumento do teor de MgO , este fato é acompanhado também por um decréscimo na cristalinidade dos picos de NiO , porém em menor intensidade, sugerindo que a adição de MgO na CeO_2 pode melhorar a dispersão do NiO . A diminuição da cristalinidade dos suportes, sugere uma maior área superficial e, conseqüentemente, uma melhor dispersão do NiO na superfície.

Tabela 1. Tamanho médio dos cristallitos dos catalisadores.

Catalisador	Tamanho médio dos cristallitos (nm)	
	$\text{CeO}_{2(111)}$	$\text{NiO}_{(200)}$
5NiC	28,7	22,1
5Ni4MC	18,8	18,9
5Ni8MC	17,8	17,2
5Ni12MC	14,6	20,4

Redução à temperatura programada (RTP)

A Figura 2 apresenta as curvas de RTP dos catalisadores de níquel, onde se pode verificar a presença de vários picos de redução e os valores de consumo de hidrogênio referidos a estes picos são apresentados na Tabela 2.

Na Figura 2 observa-se a presença de picos na faixa de 230 °C-350 °C, e estes picos foram atribuídos a redução do CeO_2 devido ao efeito spillover do hidrogênio sobre o níquel. Este comportamento tem sido demonstrado por Takeguchi et al. [16] sugerindo que a presença de níquel metálico no início da redução do catalisador seja a espécie que promova este comportamento. A integração deste pico leva a valores de consumo de H_2 ao redor de 3×10^{-5} mol de hidrogênio que coincide com o valor relativo ao CeO_2 superficial (RTP do suporte puro, não mostrado neste trabalho). Também é verificado para todos os catalisadores a presença de picos de redução acima de 800 °C, relativos à redução do CeO_2 na forma de bulky. Os picos de redução do NiO encontram-se na região de 350 °C - 750 °C, sendo que os valores de consumo de hidrogênio decrescem proporcionalmente ao teor de MgO adicionado ao suporte, como é possível observar na Tabela 2. Por outro lado, os picos

relativos à redução do NiO deslocam-se para maiores temperaturas com o aumento do teor do MgO, este fenômeno é atribuído à forte interação entre o NiO e o MgO no suporte, sendo que este MgO encontra-se mais exposto na superfície do suporte. A interação NiO-MgO tem sido mostrada amplamente na literatura e esta afinidade retarda a redução do NiO [11,17].

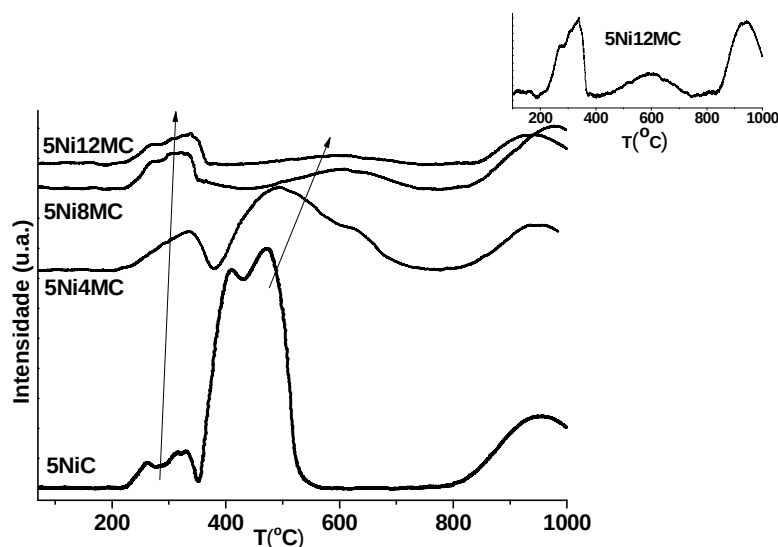


Figura 2. Perfis de RTP dos catalisadores com 5% em massa de níquel.

Tabela 2. Consumo de hidrogênio obtido a partir dos perfis de RTP dos catalisadores.

Amostra	<u>H₂ consumido (mol H₂) x 10⁺⁵</u>	
	CeO ₂	NiO
C	3,2	---
5NiC	3,3	9,0
5Ni4MC	3,2	6,0
5Ni8MC	3,5	3,4
5Ni12MC	3,4	3,0

Reforma seca de metano

Na Figura 3 estão apresentadas as conversões percentuais do CO₂ e do CH₄ em função do tempo de reação para a reforma seca de metano a 750 °C. Os valores de deposição de coque após a reação de reforma foram de: 0,048; 0,038; 0,031 e 0,007 g de carbono para os catalisadores 5NiC, 5Ni4MC, 5Ni8MC e 5Ni12MC, respectivamente. Como se pode observar na Figura 3, a conversão de metano é superior no catalisador sem adição de MgO. Como foi demonstrado por outros autores [8], a adição de MgO reduz a conversão de metano devido ao aumento da densidade eletrônica do níquel com o aumento do teor de metal alcalino. A conversão do metano ocorre via adsorção nos sítios

ativos, originada pela deficiência eletrônica do níquel [7]. A conversão do CO_2 apresenta esta mesma tendência, porém menos marcante. O decréscimo na formação de coque é proporcional ao aumento do teor de MgO , como mostrado por outros autores [8]. Por outro lado, os catalisadores com adição de MgO , apesar de mostraram uma menor conversão de CH_4 , esta se manteve estável, exceto para o catalisador 5Ni4MZ, que mostrou uma tendência a desativação.

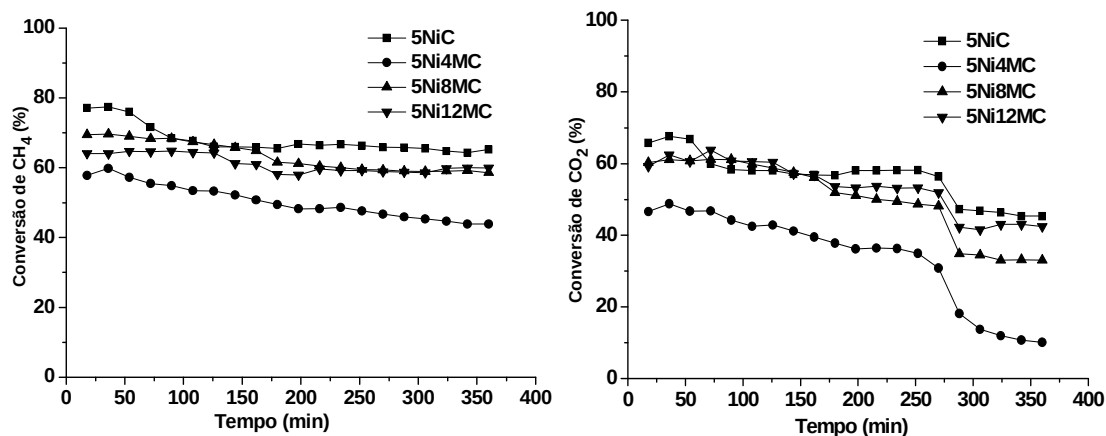


Figura 3. Conversão de CH_4 e CO_2 em função do tempo de reação.

A Figura 4 apresenta os valores de razão H_2/CO e de seletividade para o H_2 , onde observa-se que a razão H_2/CO se mantém estável em aproximadamente 0,7. Este comportamento é coerente com os valores de seletividade para H_2 , onde o catalisador 5Ni8MC apresentou a melhor seletividade para H_2 . O decréscimo do valor ideal de $\text{H}_2/\text{CO}=1$ pode estar relacionado à ocorrência da reação inversa de deslocamento gás-água (reação 2) consumindo H_2 e CO_2 e produzindo CO e H_2O , este fato é corroborado pela presença de água após o término da reação, onde foram encontrados valores de produção de água de: 0,9; 0,8; 0,7 e 1,0 mg de água para os catalisadores 5NiC, 5Ni4MC, 5Ni8MC e 5Ni12MC, respectivamente. Considerando a seletividade de H_2 para o catalisador 5Ni12MC, esta mostra uma tendência a decrescer mostrando também um valor elevado de consumo de CO_2 , relativo aos outros catalisadores com MgO , por outro lado, a maior produção de água sugere que a reação 2 esteja sendo mais favorecida, embora tenha apresentado a menor formação de carbono. A melhor seletividade mostrada pelo catalisador 5Ni8MC pode ser atribuída a uma menor influência da reação reversa de deslocamento gás-água, observada pela menor produção de água e baixo consumo de CO_2 , sendo que o CO_2 reage também com o coque formado. Segundo os resultados de RTP, esperava-se que a baixa redução do catalisador 5Ni12MC afetasse a conversão de metano devido a uma menor quantidade de Ni^0 , ativo para a reação de reforma, como confirmado na seletividade de H_2 . Por outro lado a presença de uma grande quantidade de Ni^0 durante a reação (como no caso dos catalisadores, 5NiC e 5Ni4MC) não garante uma melhor resposta catalítica como visto durante a discussão. Outros fatores químicos e estruturais podem estar influenciando estes tipos de catalisadores, entre eles condutividade elétrica, formação de vacâncias de oxigênio, dispersão do Ni no suporte, sendo o conhecimento destes fatores, para estes catalisadores, necessário para um melhor entendimento das razões que determinam esta reação.

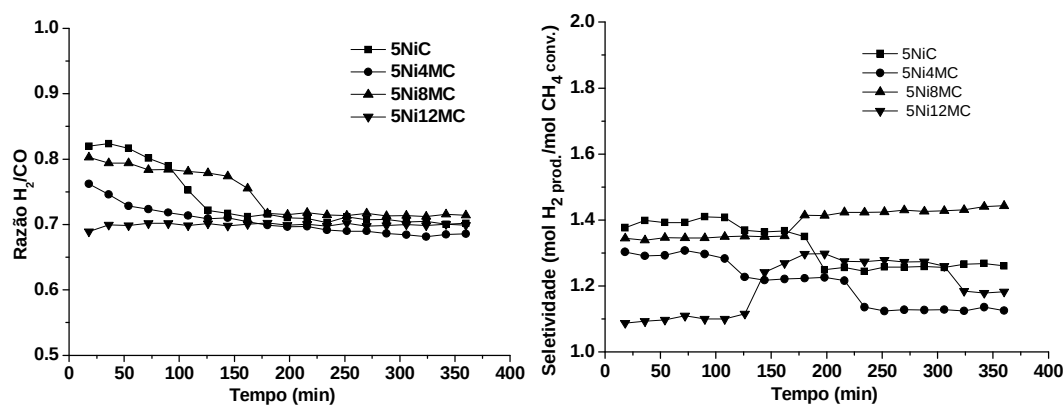


Figura 4. Razão H₂/CO produzida durante a reação e Seletividade para o H₂.

Conclusões

O comportamento dos catalisadores Ni/MgO-CeO₂ na reação de reforma seca do metano mostrou dependência tanto do teor de MgO adicionado, quanto da estrutura dos catalisadores. Uma melhor remoção de carbono foi obtida para o catalisador 5Ni12MC, porém uma melhor seletividade de H₂ foi obtida com o catalisador 5Ni8MC, indicando a existência de uma composição ótima dos catalisadores que pode determinar o melhor desempenho na reforma seca de metano.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro e ao DEQ-UFSCar pelas medidas de DRX.

Referências Bibliográficas

- [1] VERYKIOS, X.E. Mechanistic aspects of the reaction of CO₂ reforming of methane over Rh/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 255, p. 101-111, 2003.
- [2] YAMAZAKI, O.; TOMISHIGE, K.; FUJIMOTO, K. Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio *Applied Catalysis A: General*, v. 136, p. 49-56, 1996.
- [3] ROH, H.S.; JUN, K.W.; PARK, S.E. Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General*, v. 251, p. 275-283, 2003.
- [4] MIAO, Q.; XIONG, G.; SHENG, S.; CUI, W.; XU, L.; GUO, X. Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide. *Applied Catalysis A: General*, v. 154, p. 17-27, 1997.
- [5] WANG, S.; LU, G.Q.M. CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 16 p. 269-277, 1998.
- [6] CHEN, Y.-G.; TOMISHIGE, K.; FUJIMOTO, K. Formation and characteristic properties of carbonaceous species on nickel-magnesia solid solution catalysts during CH₄ - CO₂ reforming reaction, *Applied Catalysis A: General*, v. 161, p. 11-17, 1997).

- [7] DIAS, J.A.C.; ASSAF, J.M. Influence of calcium content in Ni/CaO/ γ -Al₂O₃ catalysts for CO₂-reforming of methane. *Catalysis Today*, v. 85, p. 59–68, 2003.
- [8] HORIUCHI, T.; SAKUMA, K.; FUKUI, T.; KUBO, Y.; OSAKI, T.; MORI, T. Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis A: General*, v. 144, p. 111–120, 1996.
- [9] GADALLA, A.M.; BOWER, B. The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂. *Chemical Engineering Science*, v. 43, p. 3049-3062, 1988.
- [10] TAKAYASU, O.; SOMAN, C.; TAKEGAHARA, Y.; MATSURA, I. Deactivation of Ni-Catalysts and Its Prevention by Mechanically Mixing an Oxide for the Formation Reaction of CO+H₂ from CO₂+CH₄. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 88, p. 281- 288, 1994.
- [11] RUCKENSTEIN, E.; HU, Y.H. Carbon dioxide reforming of methane over nickel/alkaline earth metal oxide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v. 133, p. 149-161, 1995.
- [12] TOMISHIGE, K.; YAMAZAKI, O.; CHEN, Y.; YOKOYAMA, K.; LI, X.; FUJIMOTO, K. Development of ultra-stable Ni catalysts for CO₂ reforming of methane. *Catalysis Today*, v. 45, p. 35-39, 1998.
- [13] WANG, J.; TAI, Y.; DOW, W.; HUANG, T. Study of ceria-supported nickel catalyst and effect of yttria doping on carbon dioxide reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, v. 218, p. 69–79, 2001).
- [14] DOW, W.; WANG, Y. TPR and XRD studies of yttria-doped ceria/ γ -alumina-supported copper oxide catalyst, *Applied Catalysis A: General*, v. 190, p. 25-34, 2000.
- [15] MARCOS P.; GOUVÊA, D. Efeito da segregação e solubilização do MgO na morfologia de pós de ZrO₂ durante a síntese pelo método Pechini. *Cerâmica*, v. 50, p. 38-42, 2004.
- [16] TAKEGUCHI, T.; FURUKAWA, S.-N.; INOUE, M. Hydrogen Spillover from NiO to the Large Surface Area CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions and Activity of the NiO/CeO₂-ZrO₂. Catalysts for Partial Oxidation of Methane. *Journal of Catalysis*, v. 202, p. 14–24, 2001) .
- [17] PARMALIANA, A.; ARENA, F.; FRUSTERI, F.; GIORDANO, N. Temperature-programmed reduction study of NiO–MgO interactions in magnesia-supported Ni catalysts and NiO–MgO physical mixture. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 86, p. 2663-2669, 1990.