

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Efeito do teor do $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ nas propriedades do catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ aplicados na reforma a vapor de metano.

AUTORES:

Amanda J. Abreu e Elisabete M. Assaf

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos- SP, Brasil. e-mail: eassaf@iqsc.usp.br

Efeito do teor do $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ nas propriedades do catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ aplicados na reforma a vapor de metano.

Abstract: The influence of $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ on the activity of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -supported Ni catalysts in the methane steam reforming was investigated. The supports, with various Ce/La molar ratios, were prepared by the co-precipitation of the oxides precursors on the alumina, followed by calcinations. After, NiO was impregnated and the catalysts were evaluated in the methane steam reforming with a molar feed ratio $\text{H}_2\text{O/CH}_4 = 2:1$, at 700°C for 6 h. The samples were characterized by temperature-programmed reduction with H_2 (TPR- H_2) and X-ray diffraction (XRD). TPR analysis showed that the presence of cerium oxide enhanced the reduction of nickel. The catalysts performed well in the reactions and the best results were obtained for those with more than 30% ceria.

1. Introdução

A população mundial já enfrenta consequências desagradáveis ligadas à degradação ambiental, em decorrência do uso desenfreado do petróleo como principal fonte energética. Dentre as alternativas possíveis à sua necessária substituição, destaca-se o hidrogênio. O seu uso em células a combustível representa uma das formas de produção de energia elétrica menos agressivas ao meio ambiente, pois tem apenas vapor de água e energia como produtos reacionais [1]. O hidrogênio é também um dos compostos mais importantes da indústria química, sendo aplicado na síntese do metanol, da amônia, e também nos processos de refino do petróleo. O hidrogênio é o mais simples e mais comum dos elementos químicos, possuindo a maior quantidade de energia por unidade de massa ($120,7 \text{ kJ.g}^{-1}$), quando comparado a qualquer outro combustível [1], gerando cerca de três vezes mais calor que o petróleo [2]. O hidrogênio não é uma fonte primária de energia; portanto, deve ser obtido a partir de outras fontes, sendo que as mais comuns são: o gás natural, a gasolina, o diesel, o metanol e o etanol. Menos poluente, apesar de sua origem fóssil, o gás natural é uma das principais fontes de hidrogênio. Um segundo produto oriundo do gás natural é o gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. Uma vez formado o gás de síntese, ele pode ser convertido a hidrocarbonetos de maior cadeia carbônica (na faixa da gasolina ou diesel) pelo processo de Fischer-Tropsch, ou então transformado em metanol, com o uso de catalisadores a base de cobre-zinco. O metanol tem uma ampla variedade de aplicações, mas uma das mais promissoras é sua transformação em dimetileter. Este composto é considerado o combustível do futuro, principalmente em substituição ao óleo diesel e ao gás liquefeito do petróleo [3]. A reação de reforma a vapor de metano é uma das rotas mais utilizadas para a produção de hidrogênio e gás de síntese [4]. É uma reação endotérmica realizada a partir de hidrocarbonetos leves com vapor de água levando à formação de hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). O catalisador comumente utilizado nos processos de reforma do metano é o níquel suportado em alumina, $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ [4]. O principal inconveniente nos processos industriais de reforma está relacionado com a desativação do catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ por depósitos de carbono na superfície do catalisador e por sinterização. [5]. A fim de solucionar o problema, esforços têm sido realizados buscando melhorias no desempenho dos catalisadores. Em geral, catalisadores baseados em metais nobres podem ser utilizados com sucesso, originando baixa deposição de carbono devido à baixa difusão do carbono nos metais nobres [4]. Entretanto, em função de seu alto custo, é desejável empregá-los em baixas proporções ou substituí-los por metais não preciosos. Catalisadores contendo céria (CeO_2) como suporte ou promotor, têm se mostrado promissores devido às propriedades ácido-base e redox da céria, promovendo uma forte interação metal-suporte que influencia no desempenho

catalítico [6,7]. O óxido de lantânio tem propriedades básicas interessantes e por isso tem sido utilizado em várias reações, tais como a reforma seca do metano, reduzindo a formação de carbono. Com base nestas considerações, o objetivo deste trabalho foi caracterizar e avaliar o comportamento de catalisadores Ni/CeO₂/La₂O₃/Al₂O₃ na reação de reforma a vapor do metano.

2. Metodologia

2.1 Preparação dos suportes

Os suportes $(x)\text{CeO}_2\text{--}(50\text{--}x)\text{La}_2\text{O}_3\text{--}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = 10\%$, 20% , 30% e 40% em massa) foram preparados pelo método da co-precipitação a partir de soluções aquosas de Ce(NO₃)₃·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O e La(NO₃)₃·6H₂O. Como agente precipitante foi utilizado uma solução de carbonato de amônio. O pH da precipitação foi mantido em 10, através do uso de uma solução 4M de hidróxido de amônio. O precipitado obtido foi lavado com água por 3h e seco em estufa a 70° C por 24h. Após, foi realizada a calcinação a 650°C, sob fluxo de ar sintético, por 4h.

2.2 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores de Ni/CeO₂-La₂O₃- γ Al₂O₃ foram preparados pelo método da impregnação por excesso de solvente. O níquel foi impregnado utilizando um rota-evaporador, a partir de uma solução de Ni(NO₃)₂·6H₂O. O sólido obtido foi seco em estufa a 70°C por 24h e calcinado a 500°C por 2h. O teor mássico de níquel impregnado em todos os catalisadores foi de 5%.

2.3 Reação de Reforma a vapor de Metano

As reações catalíticas foram realizadas em um reator tubular de quartzo com 150mg de catalisador a 700°C e razão H₂O/CH₄ = 2:1. Antes do início das reações, os catalisadores foram reduzidos in situ a 650°C por 1h, sob fluxo de hidrogênio. Os produtos e os reagentes não convertidos foram analisados em um cromatógrafo a gás (Varian, Modelo 3800), acoplado em linha com a unidade de teste catalítico, mediante uma válvula de injeção automática. O cromatógrafo contém dois detectores de condutividade térmica e colunas empacotadas do tipo peneira molecular 13X, utilizando N₂ como gás de arraste para análise do H₂; e coluna do tipo peneira molecular 13X seguida de coluna Porapak, utilizando He como gás de arraste para a análise dos demais produtos. Os cromatogramas foram integrados com a ajuda de um software próprio do cromatógrafo. Após as reações foi analisado o teor de carbono formado através de um balanço de massa.

2.4 Caracterização

Medidas de Difração e Raios X foram realizadas para determinar as diferentes fases cristalinas presentes nos catalisadores. Foi utilizado um difratômetro Rigaku Multiflex (30kV-10mA) com varredura de 10 a 80° utilizando Cu K α com filtro de níquel. Os ensaios de Redução a Temperatura Programada foram efetuados em um equipamento SAMP3 (Termolab Instruments). Para a obtenção de perfis de redução foram utilizadas 200mg de amostra, um fluxo de 30 mL min⁻¹ de uma mistura gasosa 1,96% H₂/Ar, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ até a temperatura de 1000°C.

3.Resultados e Discussão

As Figuras 1.I e 1.II apresentam os resultados de DRX obtidos para os suportes e para os catalisadores, respectivamente. Foram identificados picos correspondentes a estrutura fluorita do óxido de cério em $2\theta = 28,5^\circ$, $33,0^\circ$ e $55,20^\circ$ tanto nos difratogramas dos suportes quanto dos catalisadores. Pode-se identificar também os picos relativos a γ - Al_2O_3 em $2\theta = 37,1^\circ$, $45,7^\circ$ e $67,90^\circ$. A fase NiAl_2O_4 pode também ter sido formada nestes catalisadores, segundo a reação ($\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NiAl}_2\text{O}_4$). Devido ao alargamento e a superposição das fases de γ - Al_2O_3 e NiAl_2O_4 , se torna muito difícil a distinção clara entre γ - Al_2O_3 e NiAl_2O_4 . [8]. Pode-se observar que a adição de lantânio causa uma diminuição na intensidade dos picos da γ - Al_2O_3 e este efeito é provavelmente relacionado a alta capacidade de absorção radioativa do lantânio. Barrera et al [9] obtiveram resultados similares enquanto estudavam amostras contendo 15%La. Estes autores sugeriram que os átomos de lantânio são altamente dispersados na estrutura da alumina e a diminuição da intensidade é possivelmente relacionada à desordem estrutural causada pelo La após o tratamento térmico. Portanto, isso pode sugerir que no nosso estudo, o lantânio encontra-se incorporado nas vacâncias da estrutura da γ - Al_2O_3 ou são formadas pequenas partículas de óxido de lantânio altamente dispersas, visto que não foram observados picos de La_2O_3 em nenhuma das amostras. Não foram identificados os picos referentes a espécies de NiO, sugerindo, também, que essas espécies estão altamente dispersas na superfície dos catalisadores.

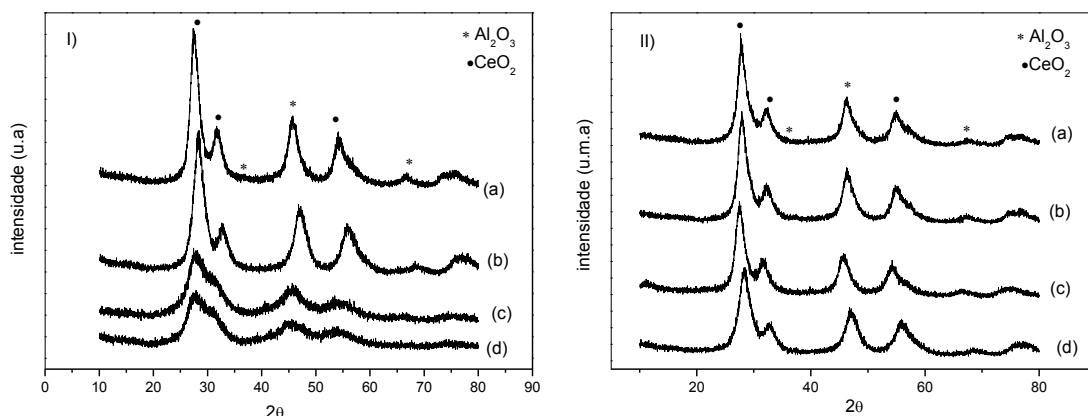


Figura 1. Difratogramas dos suportes I) e catalisadores II). a) $\text{Ni}_{10\%}\text{La}_2\text{O}_3\text{-}40\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ b) $\text{Ni}_{20\%}\text{La}_2\text{O}_3\text{-}30\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ c) $\text{Ni}_{30\%}\text{La}_2\text{O}_3\text{-}20\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ d) $\text{Ni}_{40\%}\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

As Figuras 2.I e 2.II apresentam os perfis de redução dos suportes e dos catalisadores, respectivamente. Pode-se observar, em relação aos suportes, três regiões principais de redução. As regiões entre $200^\circ\text{-}400^\circ\text{C}$ e $400^\circ\text{-}650^\circ\text{C}$ geralmente são atribuídos a redução do oxigênio superficial da CeO_2 e das misturas oxidadas. Além disso, o consumo de hidrogênio aumenta com o aumento do teor de La, indicando que a adição do La poderia favorecer a redução do CeO_2 [8]. A terceira região, compreendida entre $800^\circ\text{-}900^\circ\text{C}$, corresponde, segundo a literatura, a espécies mais fortemente interagidas, encontradas no *bulk* do CeO_2 .

Em relação aos catalisadores, verifica-se um pico na região de 290°C , que é atribuído a espécies facilmente redutíveis do NiO. A região entre $400^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$ pode ser atribuída a redução de espécies de NiO em diferentes interações com o suporte γ - Al_2O_3 . Além disso, a adição de La_2O_3 ao suporte pode diminuir a redução do NiO, devido a um aumento na proporção de espécies de níquel

altamente disperso comparados aos catalisadores com menores teores de La [10]. O aumento na temperatura de redução está relacionado ao aumento da interação das espécies de NiO com o suporte, devido a um aumento do efeito da polarização dos íons na superfície [8]. O pico em temperaturas próximas a 800°C pode ser atribuído a redução de espécies estáveis de NiO, interagidas com o CeO₂.

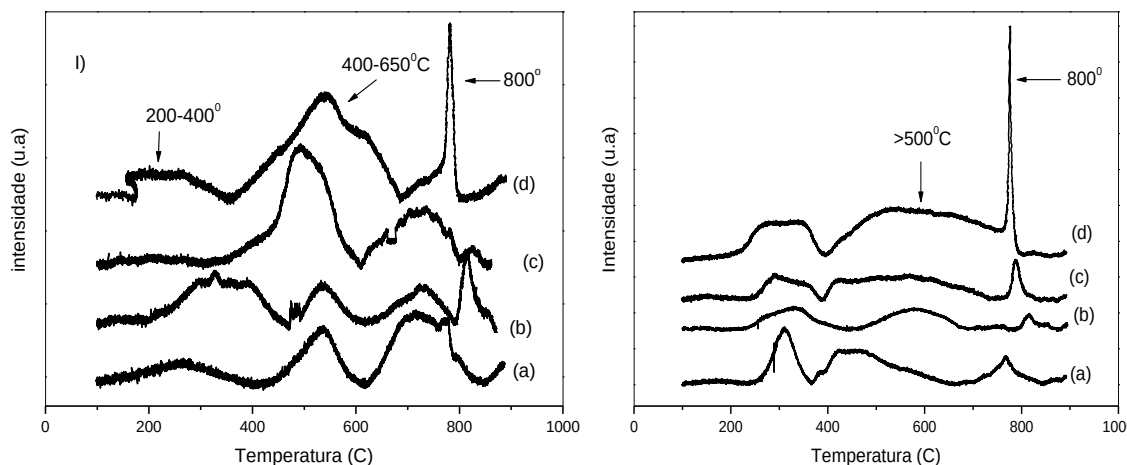


Figura 2. Perfil de redução. I) suportes: a) 40%La₂O₃-10%CeO₂/Al₂O₃ b) 30%La₂O₃-20%CeO₂/Al₂O₃ c) 20%La₂O₃-30%CeO₂/Al₂O₃ d) 10%La₂O₃-40%CeO₂/Al₂O₃. II) catalisadores: a) Ni_{40%}La₂O₃-10%CeO₂/Al₂O₃ b) Ni_{30%}La₂O₃-20%CeO₂/Al₂O₃ c) Ni_{20%}La₂O₃-30%CeO₂/Al₂O₃ d) Ni_{10%}La₂O₃-40%CeO₂/Al₂O₃

A Figura 3 apresenta a conversão do metano obtida durante a reação de reforma a vapor do metano. Nesses catalisadores, uma maior estabilidade foi observada quando os teores de lantânio usados foram menores, em relação a quantidade de cério, no suporte. A presença de La₂O₃ em baixas concentrações pode melhorar a estabilidade de catalisadores Ni/CeO₂-Al₂O₃. Uma possível explicação para essa melhora na estabilidade seria a facilidade do lantânio em formar carbonatos, que poderiam ajudar na remoção do coque, evitando assim, sua desativação. Ainda, as vacâncias de oxigênio do CeO₂, aumentadas pela presença de La₂O₃, podem originar uma maior concentração de hidroxilas e estas podem reagir com CO formado durante a reação, liberando H₂ e CO₂ ($\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2$). Este CO₂ pode reagir com o La₂O₃, ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), formando La₂O₂CO₃, e este reagir com o carbono, sendo eliminado como CO ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}$) [13,14]. Essa maior formação de CO₂ (Tabela 1) poderia também indicar o favorecimento da reação de deslocamento gás água ou que a presença de maiores quantidades de vacâncias poderia aumentar a velocidade de decomposição da água. Em relação à quantidade de carbono formado na reação, esta se apresenta maior com o aumento do teor de CeO₂. Este comportamento pode estar relacionado à redutibilidade do níquel no catalisador, apresentada nos ensaios de RTP. Catalisadores com maior redutibilidade apresentam uma maior velocidade de decomposição do metano, o que pode favorecer a formação de depósitos carbonáceos.

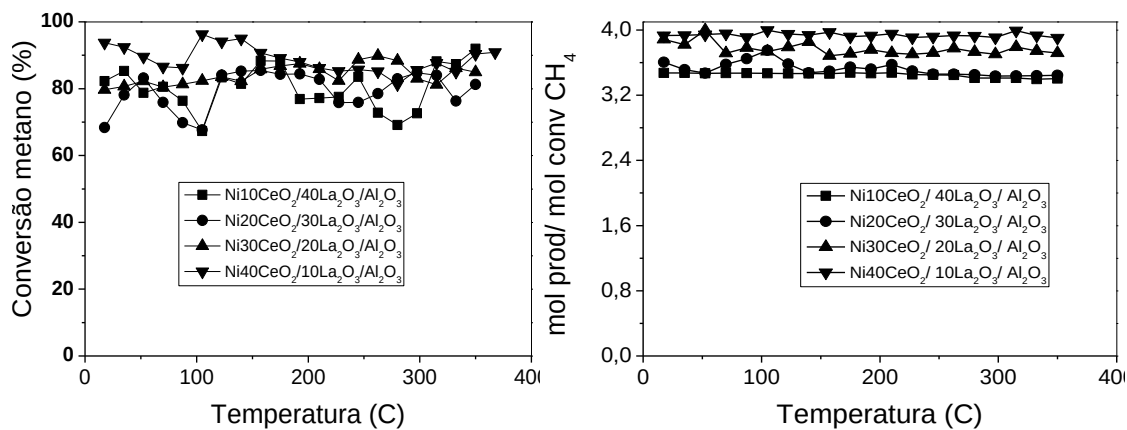


Figura 3. Conversão do metano (%) e seletividade para H₂ durante a reação de reforma a vapor.

Tabela 1. Valores médios de mol produzido de CO₂ e CO; Velocidade de formação de carbono

	CO (mol)	CO ₂ (mol)	C (mmol. min ⁻¹)
Ni _{40%} La ₂ O ₃ /10%CeO ₂ / Al ₂ O ₃	0,9	0,1	0,03
Ni _{30%} La ₂ O ₃ /20%CeO ₂ / Al ₂ O ₃	0,7	0,2	0,02
Ni _{20%} La ₂ O ₃ /30%CeO ₂ / Al ₂ O ₃	0,5	0,4	0,06
Ni _{10%} La ₂ O ₃ /40%CeO ₂ / Al ₂ O ₃	0,6	0,4	0,09

4. Conclusão

Os resultados sugerem que o método de preparação dos suportes e catalisadores foi eficiente na formação de catalisadores ativos e estáveis. Os resultados de DRX mostram que houve a formação da estrutura fluorita do CeO₂ e os resultados de RTP indicam que a presença de CeO₂ juntamente com pequenos teores de La₂O₃ favoreceu a redução de NiO. As reações de reforma a vapor do metano foram favorecidas, mostrando as maiores seletividades para CO₂ e H₂, quando os catalisadores contendo maiores teores de CeO₂ no suporte foram utilizados.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o CNPq pelo auxílio financeiro.

6. Referências Bibliográficas

1. Haryanto, A.; Sandun, F.; Murali, N.; Sustul, A. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy & Fuel*, v.19, 2098, 2005.
2. Marques, A. N. Augusto, A. F.; Monteiro, P. T.; Relatório de Seminários do Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal, 2005.

3. Corthals, S.; Nederkassel, J. V.; Geboers, J.; De Winne, H.; Van Noyen, J.; Moens, B.; Sels, B.; Jacobs, P. Influence of composition of MgAl_2O_4 supported $\text{NiCeO}_2\text{ZrO}_2$ catalysts on coke formation and catalyst stability for dry reforming of methane. *Catalysis Today*. v.138, 28, 2008.
4. Trimm, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. *Catalysis Today*, v.49, 3, 1999.
5. Ruckstein, E.; Hu, Y. H.; The effect of precursor and preparation conditions of MgO on the CO_2 reforming of CH_4 over NiO/MgO catalysts. *Applied Catalysis A*. v. 154, 185 1997.
6. Gotte, A.; Hermansson, K.; Baudin, M. Molecular dynamics simulations of reduced CeO_2 : bulk and surfaces. *Surface Science*, v.552, 273, 2004.
7. Damyanova, S.; Bueno, J. M. C. Effect of CeO_2 loading on the surface and catalytic behavior of $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ - supported Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 253, 135, 2003.
8. Yang, R., Xing, C., Lv, C., Shu, L., Tsubaki, N. Promotional effect of La_2O_3 and CeO_2 on $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ catalysts for CO_2 reforming of CH_4 .
9. Barrera, A., Viniegra, M. Bosh, P., Lara, V.H., Fuentes, S. $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ catalysts prepared by sol-gel: characterization and catalytic activity in the NO reduction by H_2 . *Applied Catalysis B*, v. 34, 97, 2001
10. Profeti, L. P.R., Dias, J. A. C., Assaf, J. M., Assaf, E. M. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals. *Journal of Power Sources*, v. 190, 525, 2009.
11. Shaobin W., Lu, G. Q. Role of CeO_2 in $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis B*, v.19, 267, 1998.
12. Chena, J., Wanga, R., Zhanga, J., Heb, F., Hanb, S. Effects of preparation methods on properties of $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for methane reforming with carbon dioxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 235, 302, 2005.
13. Fatsikostas, A.N. Kondarides, D. F, Verykios, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catalysis Today*, v. 95, 145, 2002
14. Tsipouriani, V.A., Verykios, X. E., Kinect study of the catalytic reforming of methane eith carbon dioxide to synthesis gas over $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ catalyst. *Catalysis Today*, v. 64, 83, 2001.