

REFORMA OXIDATIVA DO GLP UTILIZANDO CATALISADORES DO TIPO PEROVSKITA $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ E $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ($x=0$; $x=0,05$ E $x=0,1$)

R. A. R. FERREIRA¹, P. P. SILVA¹, J. F. NUNES¹ e C. E. HORI¹

¹Universidade Federal de Uberlândia, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: cehori@ufu.br

RESUMO – A aplicação do sistema de células a combustível tem estimulado a demanda pela produção de H_2 . O GLP, gás liquefeito de petróleo, pode ser uma boa alternativa devido à facilidade de acesso e pelo potencial em produzir H_2 . O objetivo desse trabalho foi avaliar o desempenho de precursores óxidos do tipo perovskita $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ na reação de reforma oxidativa do GLP. As amostras foram caracterizadas por difração de Raios X (DRX), Redução a temperatura programada (RTP) e Dessorção a temperatura programada de oxigênio (TPD- O_2). Os DRXs mostraram que a estrutura perovskita foi formada em todas as amostras e nos precursores contendo cério ocorreu diminuição nos tamanhos médios dos grãos de Ni. Os perfis de RTP revelaram que o grau de redução foi alto, cerca de 90% em todas as amostras, exceto LaNiO_3 e $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$, com redução completa. As amostras contendo Ce apresentaram a maior quantidade de O_2 dessorvido indicando maior mobilidade do O_2 pelas amostras com cério. A amostra oriunda de $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ mostrou melhor estabilidade durante 24 h de reação.

1. INTRODUÇÃO

O uso de novas tecnologias associados ao grande interesse pelo uso de células combustíveis em residências e setores de transporte e indústria química, tem estimulado a demanda em larga escala para produção de hidrogênio (Ahmed e Krumpelt, 2001). Entretanto, para que o sistema com células combustível seja eficiente será necessário uma grande demanda de hidrogênio de alta pureza produzida e armazenada no local de utilização da mesma. Desta forma, a obtenção de hidrogênio a partir de compostos que já possuem uma rede de distribuição bem estabelecida como o gás natural, o etanol e o gás liquefeito de petróleo (GLP) são apontados como uma boa alternativa a curto e médio prazo para a problemática de produção e distribuição de hidrogênio (Ahmed e Krumpelt, 2001; Moon, 2008; Lima, 2008).

O Gás Liquefeito de Petróleo – GLP ou Gás LP, também conhecido como gás de cozinha, é formado por uma mistura de hidrocarbonetos, principalmente propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}). Sendo assim, em grandes centros urbanos e também em regiões remotas, devido a esta facilidade de obtenção e utilização, o GLP destaca-se como uma interessante alternativa para a produção de H_2 , principalmente em locais distantes das grandes cidades.

Recentes trabalhos incentivam o uso de propano (Silberova et al., 2005; Faria et al., 2008; Corbo e Migliardini, 2007) butano (Avci et al., 2004; Ferradon et al., 2010) e gás liquefeito de petróleo (GLP) (Laosiripojana e Assabumrungrat, 2006; Moon, 2008), para produção de hidrogênio. Contudo, o maior problema enfrentado nessas reações de reforma é a formação de coque (C(s)) que provoca a desativação do catalisador. Neste sentido, a busca por catalisadores que minimizem a formação de coque ou que promovam a sua retirada tem sido um desafio.

Na busca de catalisadores mais estáveis, os óxidos tipo perovskitas apresentam-se como uma opção vantajosa por possuírem uma única estrutura capaz de aceitar uma grande faixa de defeitos e por exibirem propriedades que são relativamente fáceis de modificar a partir de trocas na sua composição química, o que gera importantes propriedades catalíticas. A literatura relata que perovskitas do tipo LaNiO_3 , podem ser uma boa opção como precursores de catalisadores para as reações de reforma de hidrocarbonetos pois o tamanho relativamente grande do cátion La^{3+} determina uma estrutura romboédrica fracamente distorcida. Além disso, o excesso de átomos de oxigênio em termos estequiométricos, promove a limpeza dos depósitos de carbono da superfície catalítica (Alvarez, 1999).

Deste modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de catalisadores derivados de óxidos do tipo perovskita $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_{(x)}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_{(x)}\text{NiO}_3$ na reação de reforma oxidativa do GLP.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Difração de Raios X

As análises de DRX de todos os catalisadores foram realizadas em um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,540 Å). Estas análises foram efetuadas utilizando 2θ entre 10 e 85°, um passo de 0,02° e tempo de contagem de 2 segundos por passo. As fases das perovskitas encontradas através do DRX foram analisadas qualitativamente.

2.2 Redução à Temperatura Programada - RTP

As amostras de perovskitas foram submetidas à redução a temperatura programada (RTP), utilizando uma mistura contendo 2% de hidrogênio em argônio a uma vazão de 30 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura foi aumentada gradativamente a uma taxa de 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir a temperatura de 1273 K. As medidas de RTP foram acompanhadas por um espectrômetro de massas do tipo Quadrupolo marca Balzers. A massa de catalisador utilizada em cada análise foi de aproximadamente 100 mg.

2.3 Reação de Reforma Oxidativa do GLP

As reações de reforma oxidativa foram feitas utilizando 10 mg de catalisador e diluído com 40 mg de inerte (SiC). Os catalisadores foram reduzidos sob H_2 puro (30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a 973 K, por 2 horas, e então, purgados sob argônio, na mesma temperatura de redução por 30 min. As reações foram realizadas a 873 K, com razão de alimentação entre $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{-C}_3\text{H}_8) / \text{H}_2\text{O/O}_2$ igual a 1/7/0,25

(reforma oxidativa), com vazão total de 200 ml.min⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios X - DRX

De acordo com os difratogramas mostrados na Figura 1 foi possível observar que houve a formação de uma estrutura do tipo perovskita nos precursores a base de níquel e lantânio obtidos pela técnica de precipitação. A partir do difratograma referente à amostra básica LaNiO_3 nota-se as difrações mais características desta estrutura, localizadas nos valores $2\theta=23,3^\circ$, $32,3^\circ$, $33,1^\circ$, $47,3^\circ$ e $58,5^\circ$ estão em conformidade com as fichas cristalográficas COD 1000307 e ICSD 67714. Nas amostras contendo óxido de cério foram observados picos característicos da fase segregada de CeO_2 em $2\theta=28,05^\circ$ [111], $46,60^\circ$ [220] e $55,20^\circ$ [311]. A reflexão [111], de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS – 4-0593, é característica da fase cúbica do óxido de cério. Resultados semelhantes foram observados por Lima (2006). Já nas amostras de estrôncio nota-se que picos relativos à estrutura perovskita foram deslocados para valores de 2θ maiores. Provavelmente, a estrutura básica LaNiO_3 mudou para estruturas do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ devido à presença do estrôncio. Comparando-se a região 2θ entre aproximadamente $32,2^\circ$ e $33,1^\circ$ da amostra LaNiO_3 com a amostra contendo 5% de estrôncio nota-se a modificação desta região. Observa-se que o pico triplo desaparece para dar lugar a dois picos nas posições 2θ iguais a $31,9^\circ$ e $33,1^\circ$, mostrando assim uma forte interação do estrôncio com a estrutura perovskita (Valderrama et al., 2005).

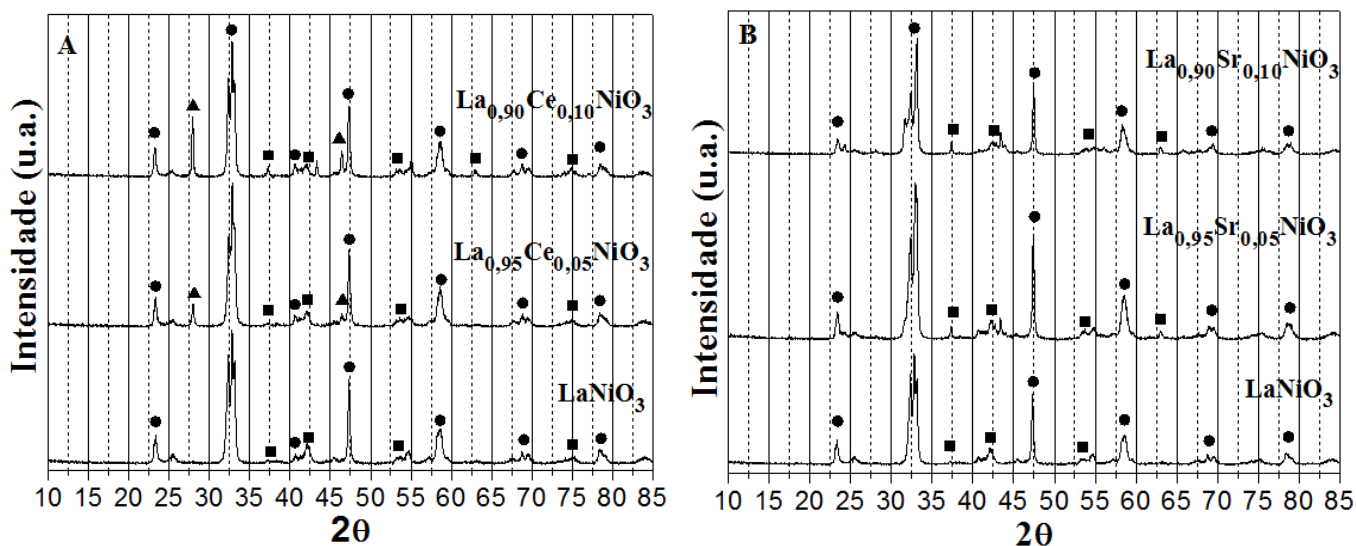


Figura 1 – Perfis de DRX das amostras contendo cério (A) e estrôncio (B). (●) LaNiO_3 , (▲) CeO_2 , (■) NiO , (+) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$.

3.2 Redução à Temperatura Programada – RTP

O perfil de RTP do precursor LaNiO_3 apresentou dois picos de redução em aproximadamente 700 K e 880 K, que pode ser visualizado na Figura 2. Estes picos correspondem a sucessivas reduções do níquel na estrutura tipo perovskita e também no óxido de níquel formado fora da estrutura como foi observado nos resultados de DRX. O primeiro pico é referente à formação de $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, ou seja, resulta da redução do Ni^{3+} para Ni^{2+} e o segundo a redução do Ni^{2+} para Ni^0 que se manteve na estrutura em conjunto com o óxido de níquel que se formou fora da estrutura perovskita (Alvarez, 1999).

Perfis de redução semelhantes aos da amostra LaNiO_3 foram observados para os precursores contendo cério, conforme observado nos perfis da Figura 2(A). Contudo, tanto para a amostra contendo 5% e 10% de cério nota-se a formação de um ombro em torno de 750 K que aumenta de intensidade com o aumento da quantidade de cério adicionada. A formação deste ombro pode estar relacionada com a redução do óxido de cério que se formou fora da estrutura perovskita. Além disso, nota-se uma pequena diminuição da área do segundo pico e um pequeno aumento da área do primeiro pico. Este fato é um indicativo de que a adição de cério pode promover a redução do níquel a uma temperatura mais baixa (Laosiripojana et al., 2010).

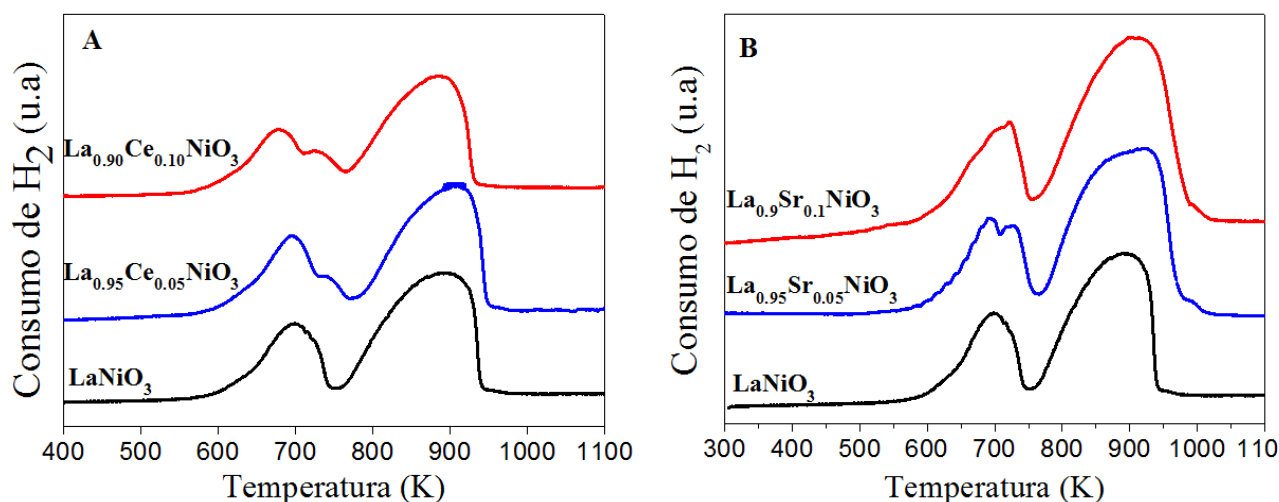


Figura 2 – Perfis de RTP dos precursores contendo cério (A) e estrôncio (B).

Em relação às amostras com estrôncio, Figura 2(B), para a amostra $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{NiO}_3$ verificou-se três picos de redução. O primeiro, a 694 K, que pode ser atribuído à redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} da fase perovskita e, este se reduz de Ni^{2+} para Ni^0 a aproximadamente 905 K. O pico intermediário a 730 K é devido a redução de NiO que se formou fora da rede da perovskita. Para a amostra $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{NiO}_3$ observou-se o primeiro pico de redução a 722 K e o segundo a 909 K. O pico a 722 K é referente à redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} da fase perovskita. Contudo, o segundo em torno de 907 K está relacionado à redução do Ni^{2+} para Ni^0 (Rynkowski et al., 2004). Notou-se que este segundo pico é largo e

assimétrico indicando-se assim que além da redução do $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ tem-se também a redução do NiO formado fora da estrutura.

3.3 Reação de Reforma Oxidativa do GLP

De acordo com a Figura 3, as conversões de butano, propano e oxigênio na reação de reforma oxidativa do GLP, todas as amostras sofreram processo de desativação ao final de 24 horas de reação. Em todo o período reacional a amostra oriunda do precursor $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ foi a mais ativa tanto em relação à conversão do butano quanto à do propano.

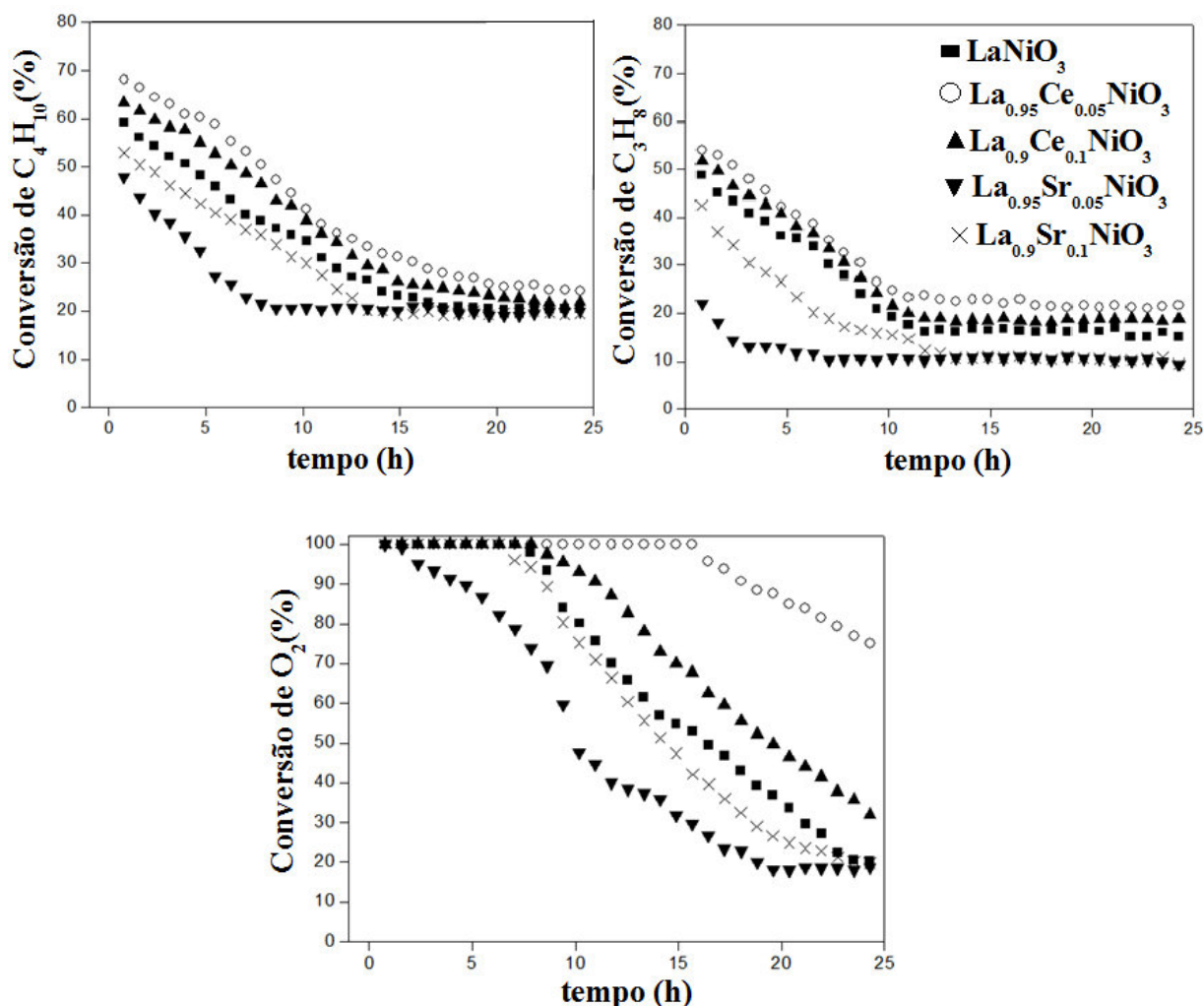


Figura 3 - Conversões de butano, propano e oxigênio na reação de reforma oxidativa do GLP usando os diferentes tipos de precursores.

Todas as demais amostras apresentaram perfis de conversão bastante semelhantes, ou seja, inicialmente apresentam conversão alta, mas com queda acentuada de conversão ao final das 24 horas de reação. Em relação à conversão de oxigênio nota-se que para o catalisador contendo menor teor de cério, a conversão do O_2 foi total até aproximadamente 16 horas de reação. Após esse período observou-se uma queda na conversão, chegando ao final das 24 horas em torno de 80%. Todos os demais precursores mostraram uma queda acentuada na conversão de oxigênio nas primeiras horas de reação, alcançando aproximadamente 25% de conversão no final do processo.

Os resultados de fração molar de hidrogênio em base seca para a reforma oxidativa são apresentados na Figura 4.

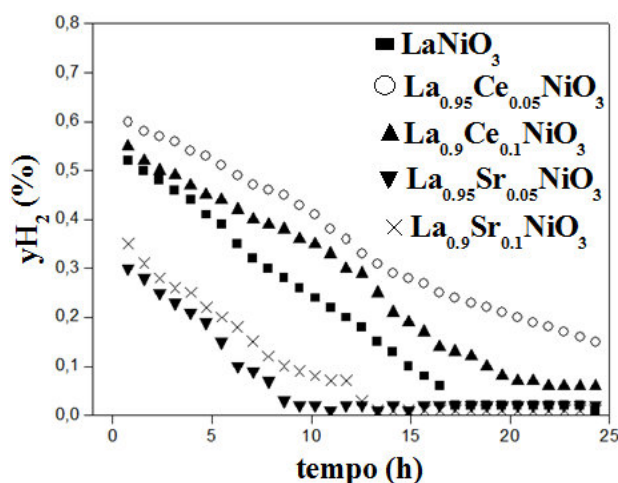


Figura 4 - Fração molar de H_2 em base seca, obtida a partir da reação de reforma oxidativa do GLP para todos os catalisadores.

De forma geral, os valores de fração molar em base seca obtidos na reação de reforma oxidativa do GLP, Figura 4, geraram bons resultados para hidrogênio, principalmente os catalisadores dopados com cério e pela presença de O_2 . O catalisador $La_{0.95}Ce_{0.05}NiO_3$ apresentou os maiores valores de fração molar em base seca para hidrogênio durante as 24 horas de reação. Porém, a amostra $La_{0.95}Sr_{0.05}NiO_3$ apresentou o pior resultado em relação à fração de H_2 . É importante considerar que a queda acentuada na fração molar em base seca para H_2 está vinculada à queda na conversão de butano, propano e oxigênio, a queda na sua conversão é um indício de desativação catalítica provavelmente devido à grande formação de coque.

Outro fator importante é que novamente os catalisadores contendo cério, $La_{0.95}Ce_{0.05}NiO_3$ e $La_{0.9}Ce_{0.1}NiO_3$, apresentaram melhor performance catalítica em comparação aos dopados com estrôncio. Sabe-se da literatura que o óxido de cério é um material capaz de armazenar e doar oxigênio para a superfície catalítica e, na presença de atmosferas redutoras, o oxigênio pode ser retirado da rede formando vacâncias (Hori et al., 1998). Porém a quantidade de óxido de cério

adicionada à perovskita foi muito pequena, apenas 3% em peso para o catalisador $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ e 6% para o $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$. Portanto, a inserção de cério na estrutura do catalisador promoveu bons resultados para a reforma oxidativa do GLP.

4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos foi possível constatar que a estrutura perovskita foi formada em todos os catalisadores, com diminuição nos tamanhos médios de grãos de níquel nos compostos contendo cério. A melhor atividade catalítica dos catalisadores derivados dos óxidos do tipo perovskita foi obtida para a amostra de $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ com maior estabilidade durante 24 h de reação. Os resultados de caracterização mostraram que essa amostra apresentou redução completa, de acordo com o RTP, bem como uma maior quantidade de O_2 desorvido, indicando uma maior mobilidade do O_2 nas amostras contendo cério. Isso pode ter diminuído o acúmulo de depósitos de carbono e melhorando o desempenho catalítico.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fapemig, Capes e CNPq pelo apoio financeiro e à Fapemig (Processo PCE-00089-14) pelo apoio concedido para a vinda nesse congresso.

6. REFERÊNCIAS

- AHMED, S.; KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 291-301, 2001.
- ALVAREZ, S. P. P. Catalizadores del Tipo Perovskita para La oxidación de CO y Gas Natural. Tese de Doutorado. Universidad Autonoma de Madrid. 1999.
- AVCI, A. K.; TRIMM, D. L.; AKSOYLU, A. E.; ONSAN, Z. I. Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt-Ni catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.258, p. 235–240, 2004.
- CORBO, P.; MIGLIARDINI, F. Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 55-66, 2007.
- FARIA, W. L. S.; DIEGUEZ, L. C., SCHMAL, M. Autothermal reforming of propane for hydrogen production over $\text{Pd/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 85, p. 77-85, 2008.
- FERRADON, M.; KROPF, A. J.; KRAUSE, T. Bimetallic Ni-Rh catalysts with low amounts of Rh for the steam and autothermal reforming of n-butane for fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*, p. 1-8, 2010.

- HORI, C. E.; PERMANA, H.; SIMON, K. Y. Ng.; BRENNER, A.; MORE, K.; RAHMOELLER, K. M.; BELTON, D. Thermal Stability of Oxygen Storage Properties in a Mixed CeO₂-ZrO₂ system. *Applied Catalysts B: Environmental*, v. 16, p. 105-117, 1998.
- LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria. *Journal of Power Sources*, v. 158, p. 1348-1357, 2006.
- LAOSIRIPOJANA, N.; SUTTHISRIPOK, W.; KIM-LOHSOONTORN, P.; ASSABUMRUNGRAT, S. Reactivity of Ce-ZrO₂ (doped with La-, Gd-, Nb-, and Sm-) toward partial oxidation of liquefied petroleum gas: Its application for sequential partial oxidation/steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 6747-6756, 2010.
- LIMA, S. M. Preparação e aplicação de óxidos tipo perovskita La_{1-x}Ce_xNiO₃ e La_{1-x}CaNiO₃ para obtenção de gás de síntese a partir do metano. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, p.103, 2006.
- LIMA, S. M.; CRUZ, I. D.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 257, p. 356-368, 2008.
- MOON, D. J. Hydrogen Production by Catalytic Reforming of Gaseous Hydrocarbons (Methane & LPG). *Catal. Surv. Asia*, v. 12, p. 188-202, 2008.
- RYNKOWSKI, J.; SAMULKIEWICZ, P.; LADAVOS, A. K.; POMONIS, P. J. Catalytic performance of reduced La_{2-x}Sr_xNiO₄ perovskite-like oxides for CO₂ reforming of CH₄. *Applied Catalysis A: General*, v. 263, p. 1-9, 2004.
- SILBEROVA, B.; VENVKI, H. J.; HOLMEN, A. Production of hydrogen by short contact time partial oxidation and oxidative steam reforming of propane. *Catalysis Today*, v. 99, p. 69-76, 2005.
- VALDERRAMA, G.; GOLDWASSER, M. R.; NAVARRO, C. U.; TATIBOUET, J. M.; BERRAULT, J.; BATIOT-DUPEYRAT, C.; MARTÍNEZ, F. Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 785-791, 2005.