

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO DE ANODOS PARA CÉLULAS SOFC A BASE DE Ni SUPORTADO EM CeZr, CePr e CeNb NA REFORMA SECA DO METANO

R. O. da Fonseca^{1,3}, A. A. A. da Silva^{2,3}, M. R. M. Signorelli^{1,3}, R. C. R. Neto³, F. B. Noronha³, L. V. Mattos¹, R. C. C. Simões¹

¹Universidade Federal Fluminense, Departamento de Pós Graduação de Engenharia Química

²Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Pós Graduação de Química

³Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise e Processos Químicos

Email: lisiane@vm.uff.br

RESUMO – Neste trabalho, o desempenho catalítico de anodos a base de níquel suportados em CeNb, CePr e CeZr foi avaliado na reforma seca do metano a 1073K. Os materiais foram caracterizados através de medidas de área específica, análises de difração de raios X, redução à temperatura programada e termogravimetria. Os resultados mostraram a formação da solução sólida para os catalisadores suportados em CePr e CeZr. Além disso, o material a base de CeZr apresentou o menor tamanho de cristalito de níquel metálico, o que levou a um maior valor de atividade inicial na reação de reforma seca. Entretanto, ao contrário do Ni/CeZr, o anodo a base de CePr não apresentou desativação significativa, com baixa formação de carbono, após a reação. Esse resultado foi atribuído à maior mobilidade de oxigênio da amostra contendo Pr, o que promove o mecanismo de remoção do carbono da superfície metálica.

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios na exploração de petróleo na área do pré-sal está relacionado com o meio ambiente. O gás natural associado encontrado nas reservas do pré-sal é composto, principalmente, por metano e dióxido de carbono, os quais contribuem para o aumento do efeito estufa quando queimados nas plataformas (Gouveia, 2010). Dentro deste contexto, a utilização do gás associado na co-geração de energia elétrica e calor para a própria plataforma através de células a combustíveis do tipo óxido sólido (SOFC) pode ser considerada uma alternativa promissora para o aproveitamento deste gás (Ahmed e Krumpelt, 2001).

As células do tipo SOFC transformam energia química em energia elétrica e são compostas por um anodo, um catodo e um eletrólito sólido. O catodo é alimentado com ar e o anodo pode ser alimentado diretamente com um combustível (como hidrocarbonetos ou álcoois). No catodo, são produzidos os íons O_2^- , que são conduzidos até o anodo, através do eletrólito. No anodo, esses íons reagem com o H_2 e o CO , que são produzidos na reforma do combustível, gerando corrente elétrica (Sun e Stimming, 2007). No caso do uso do gás associado como combustível para células SOFC, o hidrogênio seria gerado nos anodos a partir da reforma do metano com CO_2 (reforma seca do metano), ambos provenientes do próprio gás associado. Além da disponibilidade e baixo custo dos reagentes, o investimento total deste processo é menor, quando comparado à produção de hidrogênio e CO pela reforma a vapor do metano.

Os materiais mais utilizados como anodos em células SOFC são a base de Ni/YSZ (Sun e Stimming, 2007; Ke *et al.*, 2006). O Ni é responsável pela condutividade eletrônica e a atividade catalítica na reforma do combustível, enquanto que o suporte é o responsável pela condutividade iônica e estabilidade. Todavia, é necessário o uso de teores de Ni acima de 30% em volume e altas temperaturas para se seja obtida uma condutividade adequada. Porém, como o níquel é muito ativo para o craqueamento de hidrocarbonetos, teores tão altos deste metal levam à formação de grandes quantidades de coque, provocando a perda de atividade catalítica. Observou-se, também, que o uso de altas temperaturas contribui para a sinterização do suporte e, conseqüentemente, para o crescimento das partículas Ni, o que causa a desativação do material (Sun e Stimming, 2007). Assim, anodos que apresentem teores mais baixos de Ni, suportes mais resistentes à sinterização e que apresentem boa atividade para a reforma seca do metano, são promissores para serem utilizados na reforma do metano com CO₂ nas células SOFC.

No caso do teor de Ni, alguns trabalhos mostraram que a preparação de anodos com baixos teores de metal (~ 8-15 % em peso), usando métodos de preparo alternativos, permitiu a obtenção de materiais com boa condutividade em células alimentadas com H₂ (Jasinski *et al.*, 2005) e com bom desempenho catalítico em reações de reforma do propano (Modafferi *et al.*, 2008). Com relação ao suporte, alguns autores (Sun e Stimming, 2007) reportaram que o uso de materiais a base de Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} no anodo de células SOFC permitiu a obtenção de alta condutividade em menores temperatura. Além disso, a adição de dopantes como o Zr aumenta a estabilidade do CeO₂ em altas temperaturas e a capacidade de armazenamento de oxigênio do suporte, o que promove o mecanismo de remoção de carbono da superfície metálica (Mattos *et al.*, 2002). Neste contexto, outros dopantes como os óxidos de metais terras raras (Nb e Pr), que são utilizados usualmente, poderiam ser adicionados ao CeO₂ para serem testados e comparados com o suporte de CeZrO₂.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho catalítico de anodos a base de Ni/CeZr, Ni/CeNb e Ni/CePr, na reforma seca do metano.

2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

Os catalisadores foram preparados usando-se o método hidrotérmico, seguido de impregnação úmida com o precursor de níquel (Modafferi *et al.*, 2008). Inicialmente, foram obtidos os suportes CeNb, CePr e CeZr (na proporção molar de cério/dopante de 9:1) utilizando-se Nitrato de Cério Amoniacal (IV), Nitrato de Praseodímio e de Zircônio e Oxalato de Níbio como sais precursores. Após solubilização em água destilada, os precursores foram misturados e co-precipitados com hidróxido de amônio em excesso. Os precipitados obtidos foram transferidos para uma autoclave onde foram submetidos a um tratamento hidrotérmico a 453 K durante 4 h. Em seguida, as amostras foram lavadas em água destilada até pH 7 e submetidas a uma secagem em estufa a 358 K, por 12h. Os suportes obtidos foram, então, calcinados a 573 K, por 2h, sob fluxo de ar.

Após a calcinação, o Ni (18% em peso) foi adicionado aos suportes pelo método de impregnação seca, utilizando-se Ni(NO₃)₂.6H₂O como sal precursor. Após a impregnação, os materiais obtidos foram calcinados sob fluxo de ar, de acordo com o seguinte procedimento: (i) aquecimento da temperatura ambiente até 673 K (taxa de aquecimento = 0,5 K/min), (ii) aquecimento de 673 até 1073 K, usando-se uma taxa de aquecimento de 2K/min.

A área específica foi avaliada pelo método BET através da adsorção de nitrogênio a 77 K, utilizando o equipamento ASAP 2020 (Micromeritics).

As análises de difração de raios X (DRX) foram feitas utilizando um difratômetro Rigaku modelo Miniflex, com radiação $\text{CuK}\alpha$, entre $2\theta=25^\circ$ a 80° , usando-se um passo de 0.04° e um tempo de contagem de 1 segundo por passo. Para o cálculo do tamanho de cristalito do Ni^0 e do suporte após a redução, foi feita a passivação seguida de análises de DRX. A passivação foi feita de acordo com o procedimento previamente descrito na literatura (da Silva *et al.*, 2013).

As análises de redução a temperatura programada (TPR) foram realizadas em uma unidade acoplada a um detector de condutividade térmica. Foi feito um aquecimento da temperatura ambiente até 1273 K a uma taxa de 10 K/min, utilizando-se uma mistura de 2% de H_2 em N_2 com vazão de 30 ml/min.

As análises termogravimétricas das amostras, após a reação, foram realizadas em um equipamento TA Instruments (SDT Q600) para determinar a quantidade de carbono formada na superfície dos catalisadores. O procedimento consiste no aquecimento de aproximadamente 10 mg de amostra sob fluxo de ar da temperatura ambiente até 1273 K, com taxa de aquecimento de 20 K/min, monitorando a variação de massa.

A reação de reforma seca do metano foi realizada em um reator de quartzo, a pressão atmosférica. O catalisador foi diluído em SiC (colocar a razão SiC/massa de catalisador) com o intuito de evitar pontos quentes. As amostras foram reduzidas sob H_2 puro a 1023 K, por 72 min. A reação foi, então, realizada a 1073 K, usando-se uma razão molar de $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1,0$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todos os suportes apresentaram valores baixos de área específica (CeZr: $39 \text{ m}^2/\text{g}$; CeNb: $22 \text{ m}^2/\text{g}$ e CePr: $18 \text{ m}^2/\text{g}$), assim como foi observado na literatura para óxidos a base de Ce calcinados em temperaturas altas (Augusto, 2012). Em relação ao dopante, o CeZr é o que apresentou maior área específica, enquanto que o CePr mostrou o menor valor. Trabalhos na literatura (Kaspar *et al.*, 1999) sugerem que a substituição de átomos de Ce por Zr na estrutura do óxido de cério promove um aumento na estabilidade térmica do material e evita sua sinterização.

Os resultados das análises de DRX dos suportes e dos catalisadores calcinados são apresentados nas Figuras 1a e 1b, respectivamente. Os difratogramas dos suportes CeZr e CePr apresentaram as linhas de difração correspondentes às soluções sólidas do cério com seu respectivo dopante, ou seja, $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (ICSD 152478), $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ (ICSD182184). O teor de Nb usado foi superior ao seu limite de solubilidade em CeO_2 (1,4% em peso) (Ramirez-Cabrera *et al.*, 2002). Entretanto, não foram detectadas as linhas relativas ao Nb_2O_5 ou CeNbO_4 . Nos difratogramas dos catalisadores calcinados, além das linhas correspondentes ao suporte, foram observadas as linhas de difração características do NiO .

Ao observar os diâmetros de cristalitos dos suportes calcinados a 1073 K (Tabela 1), é possível verificar que a amostra contendo Zr como dopante apresentou o menor tamanho de cristalito de cério, o que está de acordo com os valores de área específica. Esse resultado

indica que esta amostra teve uma maior resistência à sinterização durante a calcinação do material.

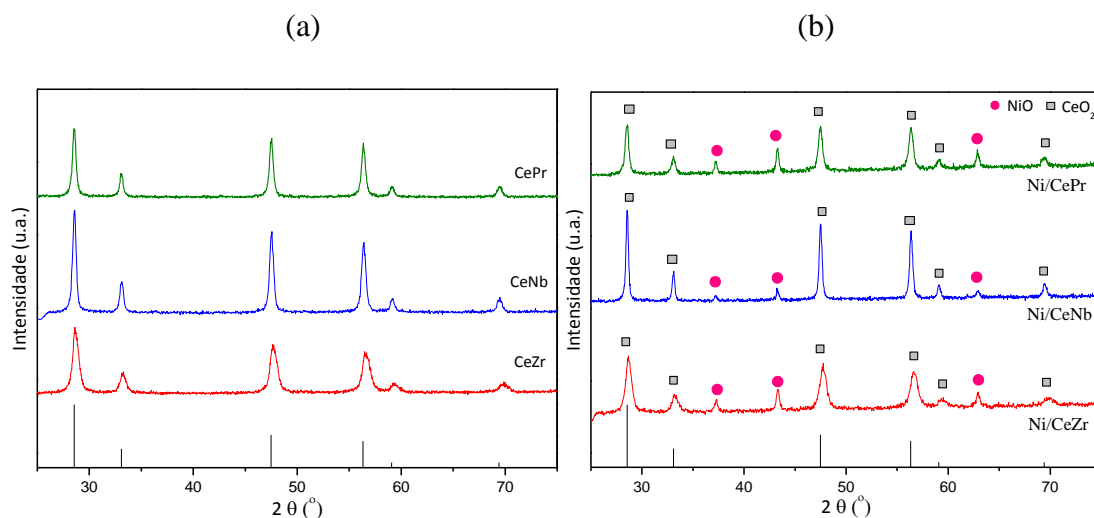


Figura 1: Difratogramas dos (a) suportes e (b) catalisadores, após a calcinação.

Em relação aos catalisadores (Tabela 1), nota-se que o material dopado com Zr, mais uma vez, foi o que apresentou menor diâmetro de cristalito do CeO_2 enquanto que os catalisadores Ni/CeNb e Ni/CePr apresentaram o mesmo valor. Além disso, é possível observar que no material contendo Zr, a impregnação de níquel não acarretou mudanças significativas no tamanho de cristalito do suporte. Já nos materiais contendo Nb e Pr, a impregnação do metal levou a maiores diâmetros de cristalito de CeO_2 . Em relação ao NiO, foi observado que o material contendo Nb apresentou o maior tamanho de cristalito.

Tabela 1 – Valores de tamanho de cristalito do CeO_2 e NiO (calculados através da equação de Scherrer) para os suportes e catalisadores calcinados a 1073K.

Amostras	Tamanho de Cristalito (nm)	
	^a CeO_2	^b NiO
CeZr	13	-
CeNb	22	-
CePr	21	-
Ni/CeZr	12	24
Ni/CeNb	26	30
Ni/CePr	26	22

^acalculado usando o plano (111) do CeO_2 ; ^bcalculado usando o plano (111) do NiO

Nos difratogramas das amostras reduzidas e passivadas (não apresentados) foram observadas apenas as linhas de difração dos suportes e do níquel metálico. Analisando-se os valores de tamanho de cristalito do níquel metálico (calculados através da equação de Scherrer, usando-se o plano (111) do Ni^0), observa-se que o material contendo Zr como dopante apresentou o menor valor de diâmetro de cristalito (24 nm). Além disso, os materiais

suportados em Nb e Pr apresentaram valores de tamanho de cristalito de Ni^0 bem similares (32 e 33 nm, respectivamente).

Os perfis de TPR dos suportes, dos catalisadores e do óxido de níquel podem ser observados na Figura 2. Os resultados mostram que o óxido de níquel apresenta um pico de redução a 719 K e um ombro a 770 K. No caso dos catalisadores a base de CeZr e CePr foram observados perfis de redução similares com picos de redução entre 726-757 K e um ombro entre 805-890 K. De acordo com a literatura (Passos *et al.*, 2005), o perfil de redução do óxido de cério apresenta um pequeno consumo de H_2 em torno de 820 K, e um maior consumo a 1220 K. O consumo em temperaturas mais baixas é atribuído à redução do CeO_2 superficial, enquanto que o consumo em maiores temperaturas está relacionado à redução do CeO_2 mássico. Quando dopantes como o Zr são inseridos na estrutura do CeO_2 , observa-se apenas um pico de redução em temperaturas em torno de 840-860 K, sugerindo que a presença do Zr promove a redução do óxido de cério mássico. Isso é atribuído ao aumento da mobilidade de oxigênio do CeO_2 devido à formação da solução sólida (Passos *et al.*, 2005). Além disso, a adição do metal ao suporte também promove a redução do óxido misto.

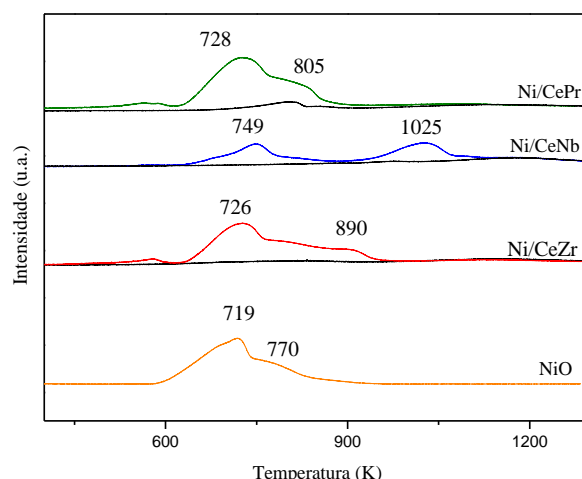


Figura 2 – Perfis de TPR das amostras Ni/CePr, Ni/CeNb, Ni/CeZr e NiO.

Assim, neste trabalho, o consumo de hidrogênio observado nos perfis de TPR das amostras CeZr e CePr pode ser atribuído à redução do NiO mássico juntamente com a redução do CeO_2 promovida pela adição do dopante e do metal. A semelhança entre os perfis de redução dos catalisadores com o perfil de redução do NiO mássico sugere a formação de grandes partículas de óxido de níquel nessas amostras, o que está de acordo com os resultados de DRX. Esse resultado indica que não há uma forte interação entre o NiO e o suporte (Augusto, 2012). Além disso, comparando os perfis de redução das amostras a base de CeZr e CePr, observa-se que a amostra contendo Zr apresenta um maior consumo em temperaturas mais altas. Esse resultado indica que o efeito promotor da redução do CeO_2 foi mais significativo na amostra contendo Pr, o que sugere uma maior redutibilidade e, conseqüentemente, uma maior capacidade de armazenamento de oxigênio para essa amostra. No caso do catalisador Ni/CeNb, além do consumo de hidrogênio correspondente à redução do NiO , observou-se um pico de redução em uma temperatura (1025 K) superior à encontrada nos outros catalisadores, que poderia ser atribuído à redução de óxido de cério mássico e do

óxido de nióbio. Esses resultados indicam que não foi verificada uma promoção significativa da redução do suporte neste catalisador, sugerindo que a solução sólida não foi formada e que, consequentemente, ocorreu a segregação do Nb. O óxido de nióbio não estaria sendo observado nas análises de DRX, devido ao seu baixo teor.

A Figura 3 mostra a conversão do CH₄ e CO₂ e as seletividades para H₂ e CO na reforma seca do metano a 1073 K, nos catalisadores de Ni/CeNb, Ni/CePr e Ni/CeZr. O catalisador Ni/CeZr apresentou os maiores valores de conversão inicial de metano e de CO₂. Foi observada uma pequena queda na conversão de metano e CO₂ no início da reação para os catalisadores Ni/CeZr e Ni/CePr. Entretanto, após esse período inicial de desativação, esses catalisadores mantiveram-se praticamente estáveis ao longo da reação. Para o catalisador Ni/CeNb, foi observada uma queda suave e contínua durante a reação. Com relação à seletividade para H₂ e CO, todos os materiais apresentaram valores de seletividade similares, sendo de 60-65 % e de 35-40 % para CO e H₂, respectivamente. Esses valores correspondem a uma razão H₂/CO em torno de 0,54-0,67. Esse valor abaixo de 1,0 pode ser atribuído à ocorrência da reação reversa de deslocamento de água.

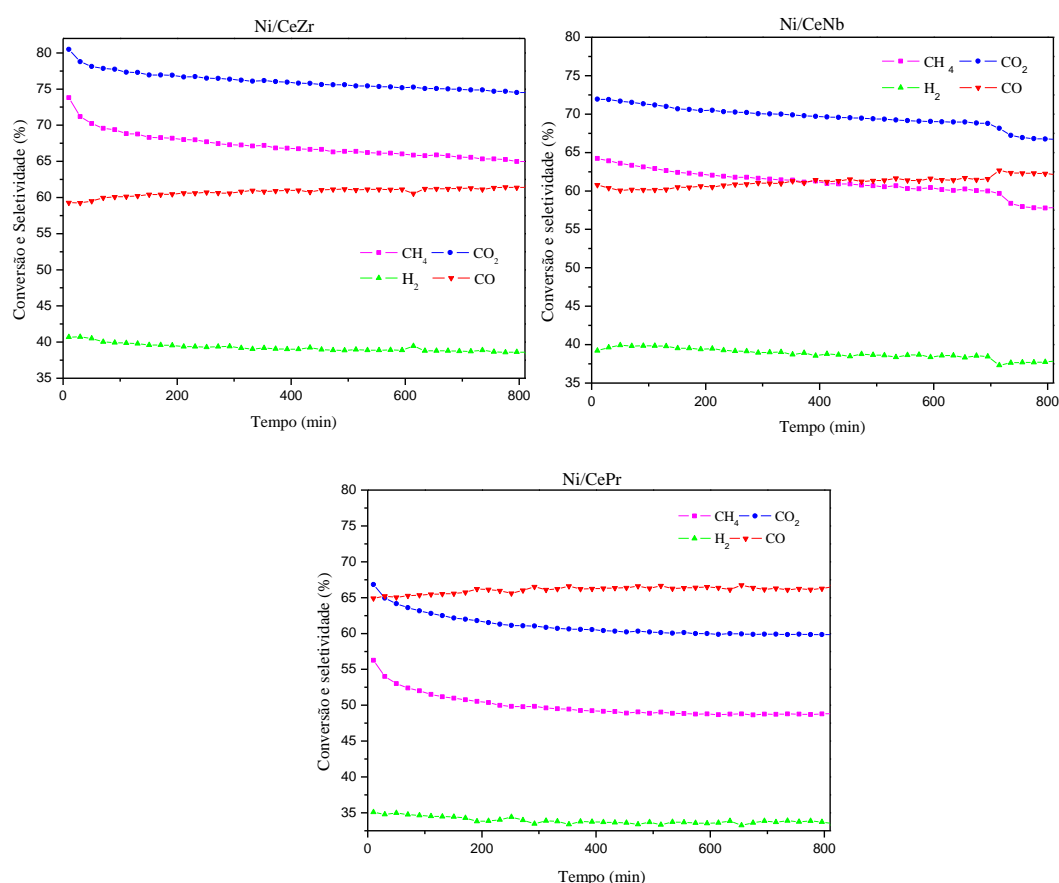


Figura 3- Valores de conversão de metano e CO₂ e de seletividade para H₂ e CO obtidos para todos os catalisadores durante a reforma seca do metano a 1073 K.

Com o objetivo de avaliar a natureza e a quantidade de carbono formada durante a reação, foram realizadas análises termogravimétricas. Os perfis de TPO obtidos para todos os catalisadores são apresentados na Figura 4. Para o catalisador Ni/CeZr, foi observado apenas

um pico de oxidação em torno de 900 K. No caso do catalisador Ni/CeNb, foi detectado um pico a 913 K e um ombro a 765 K. Com relação ao perfil de TPO do catalisador CePr, não foi observada nenhuma oxidação significativa. De acordo com a literatura (Silva *et al.*, 2012), os picos acima de 773 K correspondem à oxidação de nanotubos de carbono com paredes simples e com paredes múltiplas (SWNT e MWNT), enquanto que os picos em temperaturas acima de 973 K estariam relacionados à oxidação de grafite. Assim, os resultados obtidos neste trabalho indicam a presença de ambos os tipos de filamentos de carbono (SWNT e MWNT) nos catalisadores a base de CeZr e CeNb.

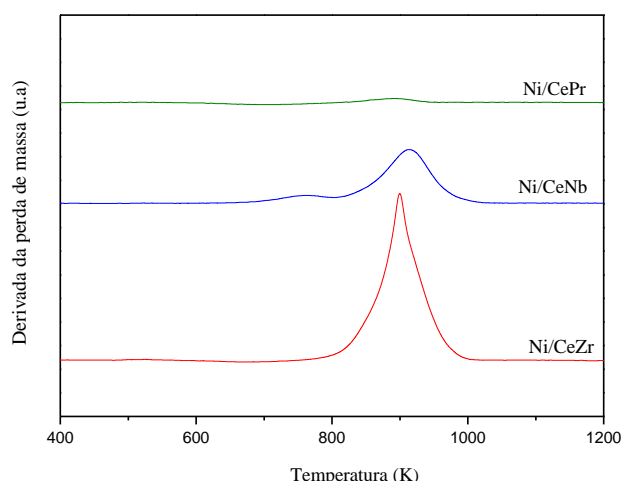


Figura 4 – Perfis de TPO obtidos, após a reação, para todos os catalisadores

O catalisador de Ni/CePr foi o que apresentou a menor quantidade de carbono formada (0,4 mg C/(g_{cat}.h)), enquanto que o Ni/CeNb e o Ni/CeZr apresentaram 12,1 e 24,2 mg C/(g_{cat}.h) respectivamente. Na literatura (Stagg-Williams *et al.*, 2000) foi proposto um mecanismo de formação de carbono sobre catalisadores de metálicos suportados durante a reforma seca do metano, envolvendo duas etapas. Na primeira etapa ocorre a dissociação do carbono sobre o cristalito metálico, produzindo hidrogênio e espécies de carbono altamente reativas. Na segunda etapa, ocorre a reação do carbono com o oxigênio proveniente do suporte. O oxigênio é formado durante a adsorção dissociativa do CO₂ e reoxidação do suporte. Assim, suportes com alta capacidade de armazenamento de oxigênio, como óxidos mistos a base de cério, promovem a remoção do carbono da superfície do cristalito de níquel. Neste trabalho, os resultados obtidos nas análises de TPR sugerem que o catalisador a base de CePr apresenta uma maior redutibilidade, o que indica uma maior mobilidade de oxigênio, favorecendo a remoção do carbono da superfície metálica.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que o catalisador Ni/CeZr apresentou a maior atividade inicial durante a reforma seca do metano, devido ao menor tamanho de cristalito de Ni metálico, conforme observado nas análises de DRX. Entretanto, a menor formação de carbono foi observada para o catalisador a base de CePr. Esse resultado foi atribuído a sua maior capacidade de armazenamento de oxigênio (como revelado pelas análises de TPR), que estaria promovendo o mecanismo de remoção do carbono da superfície do níquel metálico.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a CAPES e ao CNPq pelas bolsas concedidas as alunas Renata Fonseca e Andressa da Silva.

6. REFERÊNCIAS

AHMED, S.; KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels cells. *Int. J. of H. En.*, v. 26, p. 291-01, 2001.

AUGUSTO, B. L. Desenvolvimento de ânodos para geração de energia em células a combustível do tipo SOFC alimentadas com bio-etanol. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2012.

DA SILVA, A. A. A.; DA COSTA, L. O. O.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. The study of the performance of Ni-based catalysts obtained from LaNiO_3 perovskite-type oxides synthesized by the combustion method for the production of hydrogen by reforming of ethanol. *Catal. Today*, v. 213, p. 25-32, 2013.

JASINSKI, P.; SUZUKI, T.; PETROVSKY, V.; ANDERSON H.U. Nanocomposite Nickel Ceria Cermet with Low Nickel Content for Anode-Supported SOFCs. *Electrochem. and Solid-State Lett.*, v. 8, p. A 219, 2005.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO_2 based oxides in the three-way catalysis. *Catalysis Today*, v. 50, p. 285-298, 1999.

KE, K.; GUNJI, A.; MORI, H.; TSUCHIDA, S.; TAKAHASHI, H.; UKAI, K.; MIZUTANI, Y.; SUMI, H.; YOKOYAMA, M.; Waki, K. Effect of oxide on carbon deposition behavior of CH_4 fuel on Ni/ScSZ cermet anode in high temperature SOFCs. *S. S. Ion.*, v. 177, p. 541-547, 2006.

MATTOS, L.V.; de OLIVEIRA, E.R.; RESENDE, P.D.; NORONHA, F.B.; PASSOS, F.B. Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysts. *Catal. Today*, v. 77, p. 245, 2002.

MODAFFERRI, V.; PANZERA, G.; BAGLIO, V.; FRUSTRI, F.; ANTONUCCI, P.L. Propane reforming on Ni-Ru/GDC catalyst: H₂ production for IT-SOFCs under SR and ATR conditions. *Ap. Catal. A*, v. 334, p. 1-9, 2008.

PASSOS, F.B.; de OLIVEIRA, E.R.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts. *Catal. Today*, v. 101, p. 23-30, 2005.
SILVA, A.A.A. Tese de Mestrado, Universidade federal fluminense, 2012.

RAMIREZ-CABRERA, E., ATKINSON, A., CHADWICK, D., Reactivity of ceria, Gd- and Nb-doped ceria to methane, *Catal. Today* v. 36, p. 193-206, 2002.

SUN, C.; STIMMING, U. J. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *J. of P. Source.*, v. 171, p. 247, 2007.

STAGG-WILLIAMS, S.M.; NORONHA, F.B.; FENDLEY, G.; RESASCO, D.E. CO₂ Reforming of CH_4 over Pt/ZrO₂ Catalysts Promoted with La and Ce Oxides. *J. Catal.*, v. 194, p. 240, 2000.