

Produção de hidrogênio a partir da reforma seca do metano, usando catalisadores a base de perovskitas LaNiO_3 suportadas em Al_2O_3 e CeSiO_2

H. B. E. Sales¹, R. C. R. Neto², F. B. Noronha², L. V. Mattos^{1*}

¹ Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia, Rua Passo da Pátria 156 / Departamento de Engenharia Química, Niterói, CEP 24210-240, Brasil.

² Instituto Nacional de Tecnologia, Avenida Venezuela 82/Divisão de Catálise, Rio de Janeiro, CEP 20081-312, Brasil.

*E-mail para contato: lisiane@vm.uff.br

RESUMO – Neste trabalho, foi avaliado o comportamento de catalisadores a base de perovskitas LaNiO_3 suportadas em CeSiO_2 e Al_2O_3 na reforma do metano com CO_2 . Os catalisadores foram caracterizados, usando-se análises de difração de raios X e termogravimetria. Os resultados de caracterização mostraram que o catalisador suportado em CeSiO_2 apresentou o menor tamanho de cristalito de Ni metálico. Os catalisadores $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$ foram mais ativos e estáveis do que o $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ durante a reforma seca do metano. Foi observada uma menor formação de carbono no $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$, devido aos menores cristalitos de Ni^0 e a maior capacidade de armazenamento de oxigênio do suporte a base de CeO_2 . Além disso, os resultados sugerem que a presença de CeSiO_2 inibiu a oxidação do Ni^0 pelo CO_2 , durante a reação.

Palavras-chave: metano; reforma seca; perovskita.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, um dos grandes desafios da exploração do petróleo na área do pré-sal é a grande quantidade de gás natural associado produzida, que contém um alto teor de CO_2 . Uma solução seria queimar esse gás na própria plataforma de exploração. Porém, a realização desta queima iria contribuir para o aumento do efeito estufa, causando grandes danos ao meio ambiente. Uma solução para o aproveitamento do gás associado do pré-sal seria a sua conversão em hidrogênio a partir da reforma do metano com CO_2 (reforma seca) proveniente do próprio gás associado. Além da disponibilidade e baixo custo dos reagentes, o investimento total deste processo é menor, quando comparado à reforma a vapor do metano (Van Keulen *et al.*, 1997).

Os catalisadores a base de metais suportados apresentam alta atividade e seletividade em reações de reforma do metano. Entretanto, foi observada a formação de grande quantidade de coque sobre a superfície das partículas metálicas, o que leva à desativação do catalisador. A formação do carbono não é favorecida em pequenas partículas. Portanto, o controle do tamanho das partículas metálicas é essencial para reduzir o acúmulo de carbono na superfície dos catalisadores durante as

reações de reforma do metano. Nesse sentido, o uso de óxidos do tipo perovskitas como catalisadores poderia ser uma interessante alternativa. Uma das grandes vantagens das perovskitas é que, após a redução desses materiais, é possível a obtenção de partículas metálicas altamente dispersas (Valderrama *et al.*, 2005). Araujo *et al.* (2008) estudaram o uso de perovskitas LaNiO_3 como precursores para catalisadores na reforma do metano com CO_2 . Os resultados mostraram que esses materiais foram muito ativos para a conversão do metano e bastante seletivos para hidrogênio. Entretanto, ainda apresentaram a formação de filamentos de carbono. Como as perovskitas apresentam baixa área específica, uma solução para evitar a formação do coque seria o depósito desses materiais em suportes de alta área, o que iria proporcionar uma diminuição mais significativa do tamanho das partículas metálicas. O uso de suportes a base de alumina e óxido de cério de alta área poderia ser muito interessante. No caso dos óxidos mistos a base de CeO_2 , ainda há a vantagem relacionada à sua alta mobilidade de oxigênio, que promove o mecanismo de contínua remoção dos depósitos de carbono sobre as partículas metálicas (da Silva *et al.*, 2011).

Portanto, este trabalho tem como objetivo estudar a produção de hidrogênio a partir da reforma do metano com CO_2 sobre catalisadores de LaNiO_3 , $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$ e $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2. EXPERIMENTAL

As perovskitas LaNiO_3 foram preparadas pelo método de combustão, utilizando-se os nitratos de lantânio e de níquel, como fonte de cátions e a uréia como o combustível. Inicialmente, foi feita uma mistura dos nitratos e, em seguida, foi adicionada a uréia. Após homogeneização, a mistura foi aquecida, sob constante agitação, até haver combustão com a formação de um sólido. O material resultante foi triturado e peneirado. O suporte CeSiO_2 foi obtido por um método previamente descrito na literatura (da Silva *et al.*, 2011). A alumina foi obtida pela calcinação da boemita (Catapal-A – Sasol) a 1073 K. As perovskitas foram solubilizadas em etanol e a solução obtida foi adicionada aos suportes CeSiO_2 e Al_2O_3 , através do método de impregnação. Os catalisadores foram calcinados a 1073K durante 3h em mufla previamente aquecida.

As análises de Difração de Raios X (DRX) foram feitas, utilizando-se um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, com radiação CuK_α (1,540 Å), de 10° a 90° com tempo de contagem de 2s por passo e passo de $0,02^\circ\text{s}^{-1}$. Os tamanhos de partícula foram calculados usando a equação de Scherrer. Para a determinação da estrutura dos materiais, após a redução, foi feita a passivação das amostras 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 termogravimétricas foram feitas, utilizando-se uma termobalança da TA Instruments (modelo TGA 2050) acoplada a um microcomputador para a aquisição de dados. As análises foram realizadas sob fluxo de ar sintético, aquecendo-se a amostra a uma taxa de 10 K/min, até 1273 K.

A reação foi realizada em um reator de quartzo a pressão atmosférica e a 1073 K. O catalisador foi diluído em SiC (razão mássica catalisador:SiC = 1:1) com o intuito de evitar a formação de pontos quentes. As amostras foram reduzidas sob H_2 puro a 1023 K, por 1h. A mistura reagente era composta

por metano e CO₂ na razão CH₄:CO₂ = 1:1. Os produtos foram analisados em linha, utilizando-se um cromatógrafo gasoso equipado com um detector de condutividade térmica. A reação também foi realizada a 823 K para que a conversão fosse mantida entre 10-20%, com o objetivo de calcular a frequência de *turnover* (TOF), levando em consideração a dispersão dos catalisadores.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos catalisadores

A Figura 1 mostra as análises de DRX das amostras calcinadas. Os difratogramas das amostras LaNiO₃ e LaNiO₃/Al₂O₃ exibiram as linhas de difração características do LaNiO₃ com estrutura romboédrica (PDF 33-0711). Além dessa fase, também foram detectadas as linhas típicas das fases NiO (PDF 44-1159) e La₂NiO₄ (PDF 34-0314). A estrutura La₂NiO₄ também foi observada por da Silva *et. al.* (2013), que prepararam um óxido do tipo perovskita LaNiO₃ pelo método da combustão. Para a amostra LaNiO₃/CeSiO₂, não foi possível distinguir a fase da perovskita LaNiO₃ porque suas linhas estavam sobrepostas pelas linhas características do CeO₂.

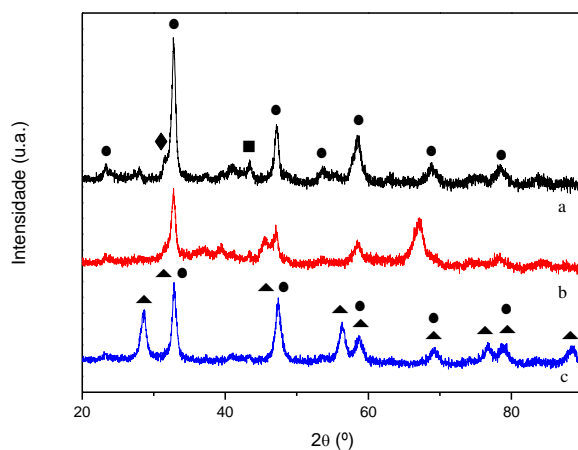


Figura 1 – Difratogramas das amostras: (a) LaNiO₃; (b) LaNiO₃/Al₂O₃; (c) LaNiO₃/CeSiO₂. (●) LaNiO₃; (◆) La₂NiO₄; (■) NiO; (▲) CeO₂.

Os difratogramas dos catalisadores reduzidos e passivados (Figura 2) mostraram a presença das linhas características de La₂O₃, La(OH)₃ e Ni⁰, confirmando que a estrutura da perovskita foi destruída durante a redução. Além disso, não foram observadas diferenças significativas no tamanho de cristalito do níquel metálico, quando a perovskita LaNiO₃ foi suportada em alumina (Tabela 1). No entanto, o uso de CeSiO₂ como suporte levou à uma diminuição do tamanho de cristalito do níquel de 17 para 13 nm.

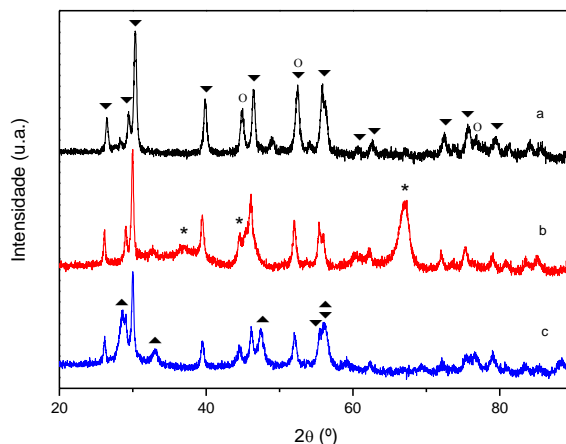


Figura 2 – Difratomogramas das amostras reduzidas a 1023 K e passivadas: (a) LaNiO_3 ; (b) $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; (c) $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$. (\blacktriangledown) La_2O_3 ; (\circ) Ni^0 ; (\blacktriangle) CeO_2 ; (*) Al_2O_3 .

Tabela 1 – Valores de tamanho de cristalito do níquel metálico (obtidos pela equação de Scherrer), da dispersão e da atividade intrínseca (TOF) para todos os catalisadores estudados

Amostra	Ni^0 (nm) ^a	Dispersão (%) ^b	TOF (s^{-1})	$\text{mgC/g}_{\text{cat/h}}$
$\text{Ni/La}_2\text{O}_3$	17	5,9	0,3	27,0
$\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	16	6,2	0,5	7,6
$\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$	13	7,7	0,3	0,32

^aCalculado usando o plano (111) do Ni metálico; ^bEstimado a partir da fração de dispersão de Ni usando $D = 1/d$ (Wei e Iglesia, 2004).

3.2. Reforma seca do metano

O TOF de todos os catalisadores (Tabela 1) permaneceu constante por volta de $0,3 - 0,5 \text{ s}^{-1}$, o que é esperado, uma vez que eles possuem aproximadamente a mesma dispersão (5,9 – 7,7%).

A fim de investigar a estabilidade dos catalisadores, a reação de reforma seca do metano foi realizada a 1073 K durante 24 h sobre todos os catalisadores estudados (Figura 3). O catalisador LaNiO_3 exibiu os menores valores de conversão inicial de metano e CO_2 (25 e 35%, respectivamente), que aumentaram continuamente durante a reação. Após 10 h, a corrida foi interrompida devido ao grande aumento da perda de carga no leito do catalisador. Para o catalisador

LaNiO₃/Al₂O₃, a conversão de metano e CO₂ se estabilizou, após um período inicial de ativação. No caso do catalisador LaNiO₃/CeSiO₂, a conversão do metano e do CO₂ apresentou um pequeno aumento durante as primeiras 6 h e depois permaneceu constante, com valores em torno de 58% (CH₄) e 70% (CO₂). Os valores da razão H₂/CO foram aproximadamente os mesmos para todos os catalisadores (0,67). Esse valor abaixo de 1,0 se deve provavelmente à reação reversa de deslocamento gás-água.

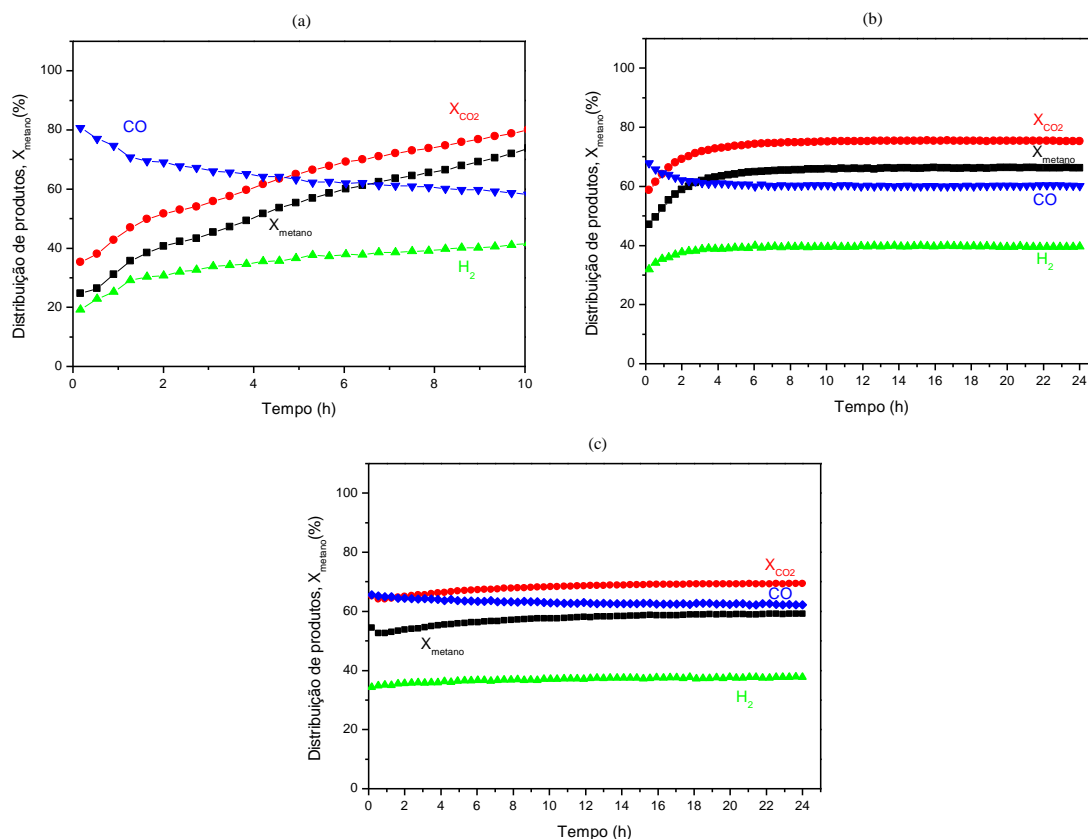


Figura 3 – Conversão de metano (X_{metano}) e de CO₂ (X_{CO2}) e distribuição de produtos obtidos durante a reforma seca do metano a 1073 K sobre: (a) LaNiO₃; (b) LaNiO₃/Al₂O₃; (c) LaNiO₃/CeSiO₂.

Takanabe *et. al.* (2005) também observaram o aumento na conversão do metano durante a reforma seca do metano sobre catalisadores de Ni e Co suportados em TiO₂. Eles propuseram que as partículas de Ni metálico foram oxidadas pelo CO₂ da carga no começo da reação. Em seguida, o gás de síntese produzido durante a reação de reforma seca reduziu as partículas de NiO formadas a partículas de Ni metálico, aumentando a conversão de metano. Faria *et. al.* (2014) estudaram o desempenho dos catalisadores Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ ($x = 0.5; 0.75; 1.0$) para a produção de gás de

síntese através da reforma seca do metano. Os catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentaram um aumento na conversão de metano e CO_2 no início da reação. Para os catalisadores $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a conversão permaneceu constante durante a reação. Eles realizaram uma análise de DRX após expor o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a uma corrente de CO_2 a fim de investigar a evolução das fases presentes no catalisador. Após a exposição do catalisador ao CO_2 , a linha característica de Ni^0 não foi mais observada. Em contrapartida, percebeu-se o aparecimento da linha relacionada à fase NiO . Esse resultado foi associado à oxidação das partículas de Ni metálico pelo CO_2 da carga. O suporte céria-zircônia foi oxidado preferencialmente, inibindo a oxidação da fase metálica. Neste trabalho, a oxidação das partículas de Ni metálico pelo CO_2 da carga parece ocorrer sobre os catalisadores LaNiO_3 e $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, enquanto o suporte de céria evita a formação de NiO no catalisador $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$.

O perfil de TPO obtido, através das análises de ATG, após a reação, do catalisador LaNiO_3 apresentou dois picos a 898 e 917 K (Figura 4). Para o catalisador $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, foi observado apenas um pico largo em torno de 916 K, enquanto que nenhum pico foi observado no perfil de TPO do catalisador $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$. O pico de oxidação localizado abaixo de 673 K é atribuído ao carbono amorfo, enquanto que o pico acima de 773 K corresponde à oxidação dos nanotubos de carbono de parede simples e de paredes múltiplas (SWNT e MWNT) (de Lima et. al., 2009). A oxidação do grafite ocorre a altas temperaturas (~ 973 K). Portanto, os perfis de TPO obtidos neste trabalho, indicam a presença dos dois tipos de carbono filamentar (SWNT e MWNT) nos catalisadores LaNiO_3 e $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

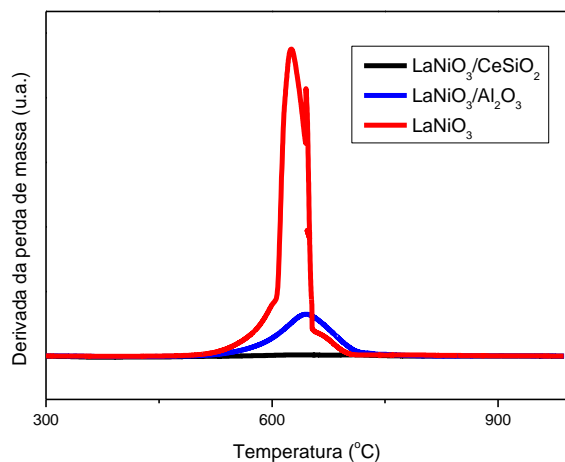


Figura 4 – Perfis de TPO obtidos após a reação para todos os catalisadores.

A maior quantidade de carbono (determinada pelas análises de ATG) foi formada no LaNiO_3 (Tabela 1). O uso dos suportes Al_2O_3 e CeSiO_2 levou a uma diminuição significativa da quantidade de carbono depositado, principalmente no caso do catalisador $\text{LaNiO}_3/\text{CeSiO}_2$. O mecanismo da formação de coque sobre catalisadores de Ni suportados durante a reação de reforma seca do metano

envolve duas etapas (Rostrup-Nielsen *et. al.*, 2002; Trimm, 1997; Stagg-Williams *et. al.*, 2000; Ross *et. al.*, 1996; O'Connor *et. al.*, 1998). Primeiramente, o metano se dissocia sobre a superfície do níquel, produzindo hidrogênio e uma espécie de carbono altamente reativa (C_α) (Trimm, 1997). Em seguida, ocorre a reação desse carbono com o oxigênio do suporte, mantendo a superfície do catalisador livre de resíduos carbonáceos. Esse oxigênio é formado durante a adsorção dissociativa do CO_2 e a reoxidação do suporte. Contudo, se a taxa de dissociação do metano for mais rápida que a taxa de oxidação do carbono, o C_α formado poderá sofrer polimerização produzindo uma espécie de carbono menos ativo (C_β). Como consequência, ele pode se acumular na superfície ou pode difundir-se pelo cristalito de níquel. A difusão do carbono pelo cristalito de níquel é o primeiro passo para a nucleação e crescimento de filamentos de carbono. Então, o equilíbrio entre a taxa de decomposição de metano e a taxa de limpeza determina a estabilidade do catalisador. Portanto, de acordo com esse mecanismo, o suporte participa na adsorção dissociativa do CO_2 próximo às partículas metálicas, transferindo oxigênio para o metal coberto de coque e acelerando a remoção de carbono do metal (Noronha *et. al.*, 2001; Bitter *et. al.*, 1996). Esse é o caso dos óxidos mistos a base de céria, que apresentam uma alta capacidade de troca de oxigênio devido à sua habilidade de permutar, reversivelmente, entre os estados de oxidação Ce^{4+} e Ce^{3+} .

Nesse trabalho, a menor formação de carbono sobre o catalisador $LaNiO_3/CeSiO_2$ pode ser atribuída à maior capacidade de armazenamento de oxigênio do suporte de céria. A maior mobilidade de oxigênio da céria favorece o mecanismo de remoção de carbono, aumentando a estabilidade do catalisador.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que todos os catalisadores apresentaram um período inicial de ativação, que foi bem menos significativo para o material suportado em $CeSiO_2$. Este resultado foi atribuído à oxidação do Ni^0 pelo CO_2 da carga, que foi inibida pela presença do $CeSiO_2$. Observou-se, também, que os catalisadores $LaNiO_3/Al_2O_3$ e $LaNiO_3/CeSiO_2$ foram mais ativos e estáveis do que o $LaNiO_3$ durante a reforma seca do metano. Além disso, foi detectada uma menor formação de carbono no catalisador $LaNiO_3/CeSiO_2$, que estaria relacionada ao menor tamanho dos cristalitos de Ni^0 , conforme revelado nas análises de DRX, e à maior mobilidade de oxigênio do suporte $CeSiO_2$, que promove o mecanismo de remoção de carbono da superfície metálica.

5. REFERÊNCIAS

- BITTER, J. H.; HALLY, W.; SESHAN, K.; VAN OMMEN, J. G.; LERCHER, J. A. The role of the oxidic support on the deactivation of Pt catalysts during the CO_2 reforming of methane. *Catal. Today*, v. 29, p. 349-353, 1996.
- 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.
- DA SILVA, A. M.; DE SOUZA, K. R.; MATTOS, L. V.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; NORONHA,

- F. B. The effect of support reducibility on the stability of Co/CeO₂ for the oxidative steam reforming of ethanol. *Catal. Today*, v. 164, p. 234-239, 2011.
- DE ARAUJO, G. C.; DE LIMA, S. M.; ASSAF, J. M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G.; RANGEL, M. C. Catalytic evaluation of perovskite-type oxide LaNi_{1-x}Ru_xO₃ in methane dry reforming. *Catal. Today*, v. 133-135, p. 129-135, 2008.
- DE LIMA, S. M.; DA SILVA, A. M.; DA COSTA, L. O. O.; GRAHAMI, U. M.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; BURTRON, H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. *J. of Catal.*, v. 268, p. 268-281, 2009.
- FARIA, E.C.; NETO, R.C.R.; COLMAN, R.C.; NORONHA, F.B. Hydrogen production through CO₂ reforming of methane over Ni/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts. *Catal. Today*, v. 228, p. 138-144, 2014.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; SEHESTED, J.; NORSKOV, J. K. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Adv. in Catal.*, v. 47, p. 65-139, 2002.
- NORONHA, F. B.; FENDLEY, E. C.; SOARES, R. R.; ALVAREZ, W. E.; RESASCO, D. E. Correlation between catalytic activity and support reducibility in the CO₂ reforming of methane over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts. *Chem. Eng. J.*, v. 82, p. 21-31, 2001.
- O'CONNOR, A. M.; MEUNIER, F. C.; ROSS, J. R. H. An in-situ DRIFTS study of the mechanism of the CO₂ reforming of CH₄ over a Pt/ZrO₂ catalyst. *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, v. 119, p. 819-824, 1998.
- ROSS, J. R. H.; VAN KEULEM, A. N. J.; HEGARTY, M. E. S.; SESHAN, K. The catalytic conversion of natural gas to useful products. *Catal. Today*, v. 30, p. 193-199, 1996.
- STAGG-WILLIAMS, S. M.; NORONHA, F.B.; FENDLEY, G.; RESASCO, D.E. CO₂ reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ catalysts promoted with La and Ce oxides. *J. of Catal.*, v. 194, p. 240-249, 2000.
- TAKANABE, K.; NAGAOKA, K.; NARIAI, K.; AIKA, K. Influence of reduction temperature on the catalytic behavior of Co/TiO₂ catalysts for CH₄/CO₂ reforming and its relation with titania bulk crystal structure. *J. of Catal.*, v. 230, p. 75-85, 2005.
- TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. *Catal. Today*, v. 37, p. 233-238, 1997.
- VALDERRAMA, G.; GOLDWASSER, M. R.; DE NAVARRO, C. U.; TATIBOUÉ, J. M.; BARRAULT, J.; BATIOT-DUPEYRAT, C. Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. *Catal. Today*, v. 107, p. 785-791, 2005.
- VAN KEULEN, A. N. J.; HEGARTY, M. E. S.; ROSS, J. R. H.; VAN DEN OOSTERKAMP, P. F. The Development of Platinum-Zirconia Catalysts for the CO₂ Reforming of Methane. *Stud. Sur. Sci. Catal.*, v. 107, p. 537-546, 1997.
- WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. *J. of Catal.*, v. 224, p. 370, 2004.