

PEROVSKITAS A BASE DE NÍQUEL E NIÓBIO COMO CATALISADORES PARA REFORMA A VAPOR DE METANO

JULIANA F. GONÇALVES¹, MARIANA M.V.M. SOUZA¹

¹ Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro
E-mail para contato: mmattos@eq.ufrj.br

RESUMO – O trabalho tem como objetivo estudar um catalisador para reforma a vapor do metano, que tenha alta atividade e resistência à formação de coque. Os catalisadores escolhidos são a base de perovskitas do tipo $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ e foram sintetizados pelo método de combustão utilizando ácido cítrico, glicina e ureia como agentes combustíveis. Os resultados mostraram que a temperatura de calcinação da perovskita varia de acordo com o agente combustível utilizado. Amostras sintetizadas a partir do ácido cítrico, glicina e ureia foram calcinadas a 1000, 800 e 900 °C, respectivamente, para uma boa formação de fase cristalina. A análise de TPR mostrou que a redução das perovskitas deve ser realizada a 1000 °C para que a fase ativa possa ser formada. Os catalisadores foram avaliados na reforma a vapor do metano em temperaturas entre 400 e 900 °C e acima de 800 °C conversões maiores que 90% foram obtidas com os três catalisadores testados.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, em virtude da grande demanda energética e esgotamento de recursos não-renováveis, a humanidade tem buscado novas alternativas para o suprimento de suas necessidades energéticas. Além disso, há uma maior preocupação e conscientização ambiental, devido aos problemas gerados por ações antropogênicas, como efeito estufa e aumento do buraco na camada de ozônio.

Uma alternativa que tem sido considerada como a fonte de energia do futuro é o hidrogênio, devido à sua disponibilidade, flexibilidade de produção, grande quantidade de energia liberada quando comparada com o poder de combustão de um hidrocarboneto, por não ser tóxico e apresentar um menor potencial poluidor (Souza, 2009). O hidrogênio é uma das matérias-primas mais importantes para a síntese de produtos químicos, como o metanol e a amônia, e para diversos processos petroquímicos, como o hidrocrackeamento e hidrotratamento.

A rota mais utilizada para a obtenção de hidrogênio é a reforma a vapor de metano, que é um processo onde o metano reage com vapor d'água gerando gás de síntese, de acordo com a Equação 1:



Para a reforma a vapor, os catalisadores com metais nobres possuem maior atividade cataítica, alta seletividade para o gás de síntese e boa estabilidade. No entanto, o alto custo inviabiliza seu uso comercial. Para substituir os metais nobres, são utilizados catalisadores a base de metais de transição, embora sejam mais sensíveis à desativação pela deposição de coque. A atividade desses metais obedece a seguinte ordem: Rh, Ru > Ir > Ni, Pt, Pd > Co > Fe, Cu (Yin e Hong, 2009). O níquel é o catalisador mais usado em escala industrial por ser extremamente barato e suficientemente ativo, contudo seu comportamento catalítico é afetado diretamente pela sua grande sensibilidade à deposição de carbono e sinterização, quando utilizado em suportes. Esses dois fenômenos podem ser minimizados ao utilizar perovskitas como precursores de catalisadores de níquel.

Perovskitas são óxidos com fórmula geral ABO_3 , onde o sítio A é ocupado por cátions com número de coordenação 12, geralmente por metais alcalinos ou alcalino-terrosos ou por terras raras, e é responsável pela estabilidade térmica. Já o sítio B é ocupado por cátions com número de coordenação 6, na maioria das vezes por metais de transição, e é responsável pelo desempenho catalítico (Tanaka e Misono, 2001).

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar perovskitas do tipo $LaNi_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ pelo método de combustão a partir de diferentes agentes combustíveis, como o ácido cítrico, glicina e ureia. E identificar se esta perovskita é um catalisador promissor para a reforma a vapor do metano, com baixa formação de coque.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação e Caracterização dos Catalisadores

Os reagentes utilizados foram o nitrato de lantânio, nitrato de níquel e oxalato amoniacal de nióbio e ácido cítrico, glicina e ureia, como agentes combustíveis. Para o método de combustão, os reagentes e os propelentes foram pesados na proporção adequada e adicionados em um cadinho de porcelana e, em seguida, aquecidos à 80 °C sob agitação constante, até a formação de um gel. A mistura reacional foi então colocada em uma mufla, já previamente aquecida em 300 °C, até a amostra sofrer ignição. Por fim, as amostras foram calcinadas na faixa de 600 a 1000 °C por 6 h. Para uma comparação final dos resultados, foi sintetizada a perovskita $LaNiO_3$ utilizando ureia como agente combustível.

A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança da marca TA, modelo *SDT Q600*, em atmosfera oxidante. Para identificação das fases cristalinas, foram feitas análises em um difratômetro da marca *Rigaku MiniFlex II*. Com o intuito de determinar a área superficial específica BET, as amostras foram previamente secas até 300 °C por 1 h sob vácuo e em seguida, isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a - 196 °C foram feitas. Outra técnica utilizada foi a redução à temperatura programada (TPR), onde a amostra era seca pela passagem de fluxo de argônio a 150 °C por 30 min e depois o fluxo foi trocado para uma mistura de 1,5% de H_2/Ar para

que os precursores óxidos fossem reduzidos por aquecimento até 1000 °C.

2.2. Testes Catalíticos

As amostras foram reduzidas com 20% H₂/N₂ a 1000 °C por 2 h e em seguida, iniciava-se a reação variando a temperatura de 400 a 900 °C com velocidade espacial de $1,2 \times 10^5 \text{ mL.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ de CH₄/He. Os gases que saíam do reator foram analisados em um cromatógrafo a gás *Shimadzu GC-2014* utilizando a coluna *Carboxen 1010* e os detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID), acoplado a um metanador. Depois de utilizados no teste de estabilidade, os catalisadores foram analisados por termogravimetria com o intuito de se obter informações quanto à deposição de coque.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização dos Catalisadores

Com o objetivo de determinar a temperatura máxima de chama e o tempo de ignição relacionados às reações de combustão, foi feito, através de um termopar inserido no meio reacional, o acompanhamento da temperatura do sistema de combustão em função do tempo de reação. A Figura 1 (a) mostra o comportamento da temperatura da amostra com o passar do tempo, utilizando diferentes combustíveis.

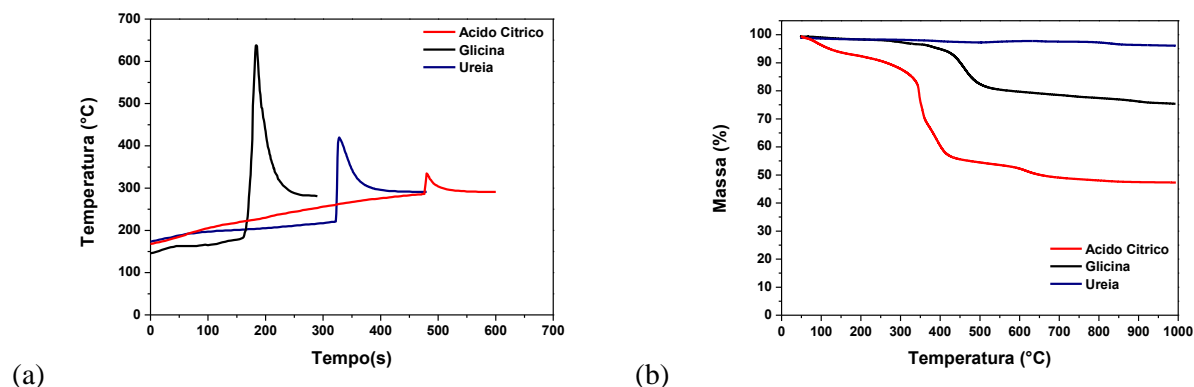


Figura 1 – Medidas da temperatura de chama (a) e curvas ATG (b) das amostras sintetizadas com ácido cítrico, glicina e ureia.

A amostra sintetizada com ácido cítrico apresentou um maior tempo de ignição e a menor temperatura máxima de chama, sugerindo uma combustão incompleta, já que não houve energia suficiente para transformar os reagentes completamente, como visto por Silva et al. (2012a). O material final fica com grande quantidade de resíduo orgânico, devido à combustão incompleta, que pode ser explicada por seu baixo calor de combustão. A amostra com glicina apresentou a mais elevada temperatura máxima de chama e menor tempo de ignição, o que favorece a formação de estados aglomerados e grande quantidade de resíduos orgânicos, consequentemente má formação de fase. Essa combustão violenta que ocorre com a glicina pode ser explicada por seu elevado calor de combustão. Esse mesmo comportamento foi também observado por Silva et al. (2012b).

Já a amostra com ureia apresentou temperatura máxima de chama e tempo de ignição intermediários ao comparar com as outras duas amostras, perfil típico de uma amostra com combustão completa. Como sua ignição não se deu de forma violenta e permitiu uma maior formação de gases, o material final apresenta boa cristalinidade, alta porosidade e menos resíduo orgânico. Essa observação é corroborada pelo valor do calor de combustão deste agente combustível. Como não é um valor elevado, sua combustão não é violenta e consequentemente, não alcança elevadas temperaturas de chama.

A Figura 1 (b) mostra a perda de massa para as amostras sintetizadas com cada agente combustível antes de serem calcinadas. Nota-se que as três curvas de ATG são bem distintas, enquanto a amostra com ácido cítrico perde aproximadamente 50% de sua massa, a amostra com ureia perde menos de 5%, semelhantes aos resultados encontrados por Silva et al. (2012a). Na curva do ácido cítrico, a primeira etapa de decomposição é observada até 300 °C aproximadamente, que é atribuída à perda de água e voláteis. A segunda etapa, entre 300 e 650 °C, pode ser oriunda da decomposição dos resíduos orgânicos que não foram queimados totalmente durante a síntese. Na curva da glicina, há apenas uma etapa de decomposição que está entre 400 e 500 °C, que se atribui à decomposição de resíduos orgânicos, com perda de aproximadamente 25% de sua massa. Já na curva da ureia, praticamente não há perda de massa significativa.

Todas as amostras foram calcinadas em diversas temperaturas, na faixa de 600 a 1000 °C, com o intuito de se obter a menor temperatura de calcinação que permita a formação de uma amostra cristalina, conforme é mostrado na Figura 2. Para a amostra sintetizada com o ácido cítrico como agente combustível, uma fase cristalina bem definida só foi obtida a 1000 °C. Já para a amostra sintetizada com a glicina, a menor temperatura de calcinação que forma fase cristalina é a 800 °C. E é na temperatura de 900 °C que a amostra sintetizada com a ureia forma uma boa fase cristalina. Sendo assim, as temperaturas mínimas de calcinação para as amostras sintetizadas com ácido cítrico, glicina e ureia foram, respectivamente, 1000, 800 e 900 °C, para uma boa formação de fase cristalina. De acordo com essas temperaturas, as seguintes nomenclaturas foram adotadas: AC 1000, GLI 800 e UR 900.

Sabendo a temperatura mínima de calcinação para cada amostra, o próximo passo foi identificar quais compostos estão presentes. Foram realizadas análises qualitativas para cada uma

das três amostras a partir de seus respectivos difratogramas, como mostra a Figura 2. Em nenhum deles, a perovskita $\text{LaNi}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ foi identificada, porque não há ficha cristalográfica para este composto.

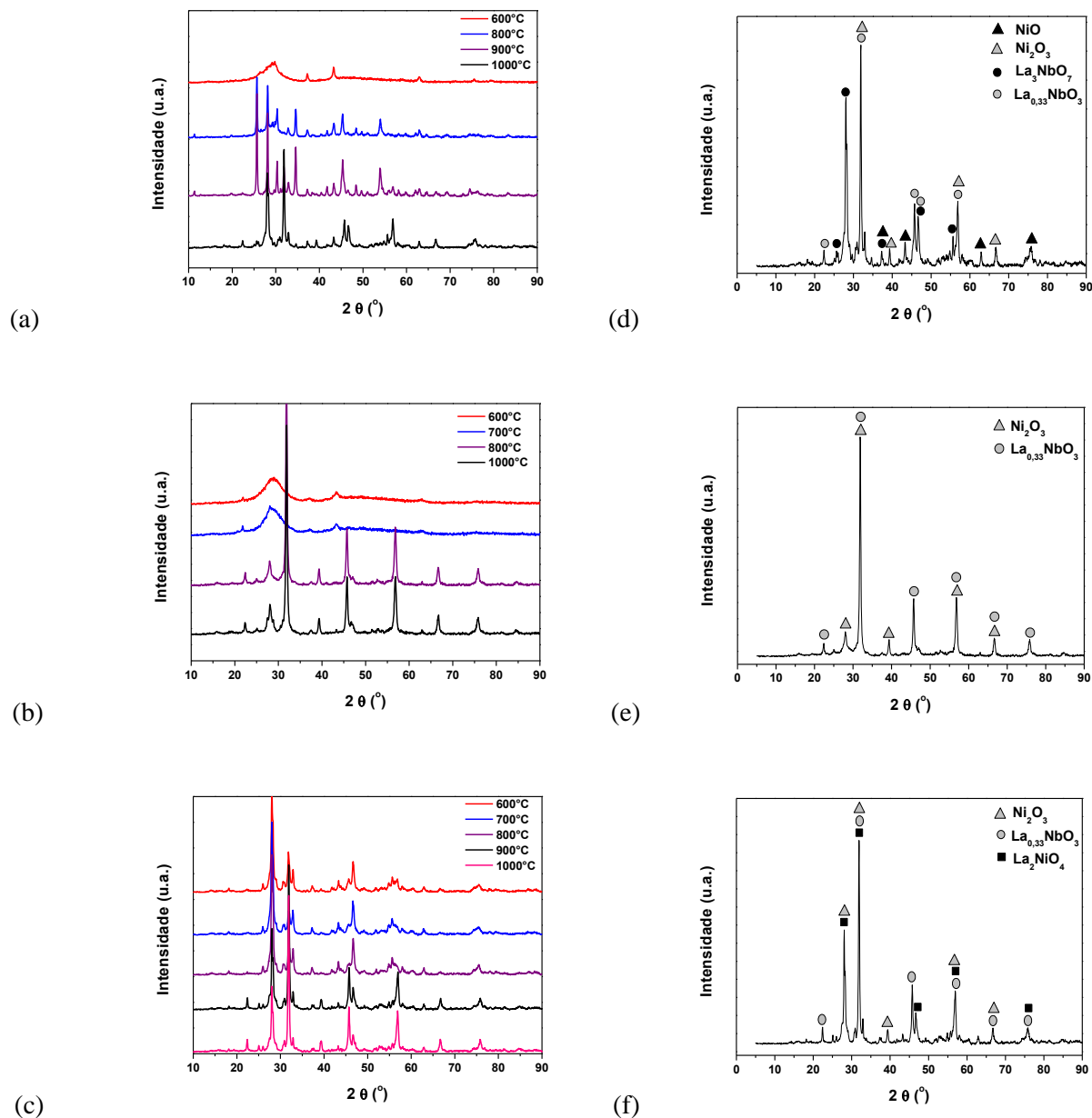


Figura 2 – Difratogramas das amostras sintetizadas com ácido cítrico (a), glicina (b) e ureia (c) em várias temperaturas de calcinação e das amostras com ácido cítrico calcinada a 1000 °C (d), glicina calcinada a 800 °C (e) e ureia calcinada a 900 °C (f).

As amostras sintetizadas com o ácido cítrico e calcinadas a 1000 °C têm em sua composição o NiO (JCPDS 47-1049), Ni₂O₃ (JCPDS 14-0481), La₃NbO₇ (JCPDS 36-0671) e La_{0,33}NbO₃ (JCPDS 36-0126). Já as amostras sintetizadas com a glicina e calcinadas a 800 °C têm em sua composição o Ni₂O₃ e La_{0,33}NbO₃. E as amostras sintetizadas com a ureia e calcinadas a 900 °C têm em sua composição o Ni₂O₃, La₂NiO₄ (JCPDS 34-0984) e La_{0,33}NbO₃.

Os valores de área específica BET obtidos para as amostras AC 1000, GLI 800 e UR 900 são, respectivamente, 3.3, 3.0 e 2.2 m²/g. Tais valores estão coerentes, uma vez que a literatura aborda que em geral perovskitas possuem baixas áreas superficiais, menores que 10 m²/g (Silva et al., 2013).

A análise de TPR é de grande importância, pois indica em que temperatura se deve reduzir o catalisador para que este esteja na forma ativa (Ni metálico) para ser utilizado nas reações. A Figura 3 mostra os perfis de redução para as amostras sintetizadas.

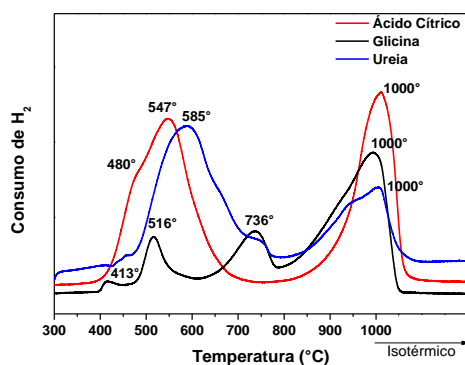


Figura 3 – Perfis de redução à temperatura programada das amostras sintetizadas.

Os picos a 480 °C e a 413 °C podem estar associados à redução das espécies Ni³⁺ a Ni²⁺. Já os picos a 547 °C do ácido cítrico, 516 °C e 585 °C são característicos da redução do Ni²⁺ a níquel metálico (Ni⁰) (Li et al., 2004). Na amostra sintetizada com glicina aparece um pico a 736 °C que pode estar associado a uma redução do níquel que tem interação mais forte com o suporte, no caso a nióbia (Jasik et al., 2005). Já o pico de 1000 °C pode ser característico da redução parcial da nióbia, que ocorre em altas temperaturas.

3.2. Teste Catalítico

As conversões de metano e razões H₂/CO para o intervalo de temperatura estudado são apresentadas na Figura 4 (a). Os catalisadores obtiveram resultados próximos em todo intervalo de temperatura estudado, mas foi o catalisador sintetizado com ureia que obteve maior conversão de metano, 91,4% a 900 °C. A perovskita LaNiO₃ apresentou perfil semelhante, o que sugere que a adição de nióbio não implica em um aumento efetivo na conversão de metano.

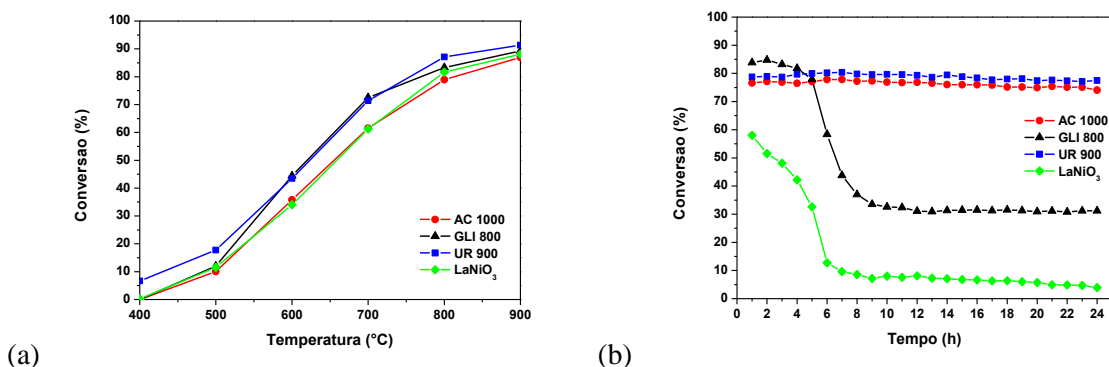


Figura 4 – Conversão de metano entre 400-900 °C (a) e no teste estabilidade a 700 °C (b) para os quatros catalisadores testados.

Depois de analisar as conversões para cada catalisador, foi escolhida a temperatura de 700 °C para a realização do teste de estabilidade, cujos resultados estão na Figura 4 (b). Os catalisadores sintetizados com ácido cítrico e ureia não sofrem desativação durante o período de teste, 24 h. No entanto, o mesmo comportamento não é visto para o catalisador sintetizado com glicina, cujo valor de conversão de metano diminuiu de 83,3% para 31,2% após as 24 h de teste. E o LaNiO₃ teve sua conversão reduzida de 58% a 4%, mostrando que essa perovskita não dopada com nióbio desativou por completo durante o teste.

Após o teste de estabilidade, os catalisadores utilizados foram analisados por termogravimetria para verificar a deposição de coque. Notou-se que os catalisadores preparados com ácido cítrico e ureia não tiveram deposição de coque, pois se houvesse, a amostra perderia massa, uma vez que em 1000 °C todo o coque já teria sido oxidado. Já o catalisador preparado com glicina perdeu aproximadamente 80% de sua massa, associado ao coque depositado durante o teste de estabilidade.

4. CONCLUSÕES

A amostra sintetizada com a ureia como propelente foi a única obteve combustão completa, já que se deu de forma lenta, não alcançou alta temperatura de chama e pela análise termogravimétrica, constatou-se que havia poucos resíduos orgânicos. Para uma boa formação de fase, as perovskitas sintetizadas com ácido cítrico, glicina e ureia devem ser calcinadas a 1000, 800 e 900 °C, respectivamente. Foi constatado que para a redução completa do níquel, a temperatura mínima a ser usada é de 736 °C.

Quanto aos testes catalíticos, é possível afirmar que os três catalisadores possuem atividades semelhantes, já que apresentaram conversões similares nas mesmas temperaturas. Os testes de estabilidade a 700 °C mostraram que os catalisadores sintetizados com ácido cítrico e

ureia não sofreram desativação por 24 h, uma vez que os valores de conversão de metano se mantiveram estáveis. As perovskitas a base de níquel e nióbio se mostraram muito mais estáveis que o niquelato de lantânio. Dessa forma, pode-se concluir que a adição de nióbio permite uma maior estabilidade química e resistência à formação de coque. Por fim, as perovskitas a base de níquel e nióbio mostraram ser precursores promissores para catalisadores de reforma a vapor de metano. E ao dopá-las, o agente combustível mais indicado para a síntese é a ureia, já que essa apresentou combustão completa, maior grau de redução, maior valor de conversão de metano e não desativou durante o teste de estabilidade.

5. REFERÊNCIAS

- JASIK, A.; WOJCIESZAK, R.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M.M.; 2005; “Study of nickel catalysts supported on Al_2O_3 , SiO_2 or Nb_2O_5 oxides”; *J. Mol. Catal. A: Chem.*; v. 242; p. 81–90.
- LI, J.; LU, G.; LI, K.; WANG, W.; 2004; “Active Nb_2O_5 -supported nickel and nickel–copper catalysts for methane decomposition to hydrogen and filamentous carbon”; *J. Mol. Catal. A: Chem.*; v. 221; p. 105–112.
- SILVA, A.A.A.; DA COSTA, L.O.O.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B.; 2013; “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.
- SILVA; A.L.A.; CASTRO, G.G.G.; SOUZA, M.M.V.M.; 2012^(a); “Synthesis of Sr-doped LaCrO_3 powders by combustion method: influence of the fuel agent”; *J. Therm. Anal. Calorim.*; v. 109; Issue 1; p. 33–38.
- SILVA, A.L.A.; CONCEIÇÃO, L.; ROCCO, A.M.; SOUZA, M.M.V.M.; 2012^(b); “Synthesis of Sr-doped LaMnO_3 and LaCrO_3 powders by combustion method: structural characterization and thermodynamic evaluation”; *Cerâmica*; v. 58; p. 521–528.
- SOUZA, M.M.V.M.; *Tecnologia do Hidrogênio*; Editora Synergia; Rio de Janeiro; 2009.
- TANAKA, H.; MISONO, M.; 2001; “Advances in designing perovskite catalysts”; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*; v.5; p. 381–387.
- YIN, X.; HONG, L.; 2009; “Partial oxidation of methane to syngas over the catalyst derived from double perovskite $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{FeNiO}_{6-\delta}$ ”; *Appl. Catal. A: Gen.*; v.371; p.153–160.