Efeito da Temperatura sobre o Desempenho Catalítico de perovskitas aplicadas na Oxi-CO2

Thiago A. da Silva\*1, Lílian M. T. S. Rodrigues e Soraia T. Brandão

1Universidade Federal da Bahia– UFBA, Instituto de Química, Grupo de Catálise e Polímeros, Rua Barão de Geremoabo s/n, Ondina, Salvador – BA. CEP.40170290

\*E –mail: thiago.anastacio1@hotmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Perovskitas do tipo LaNiO3 foram sintetizadas pela rota dos citratos e caracterizadas por difração de raios X, redução com hidrogênio à temperatura programada e área superficial específica (Método B.E.T.). A avaliação catalítica dos materiais foi realizada na reação da reforma seca do metano em presença de O2, em três temperaturas distintas 600, 700 e 800°C, com o objetivo de verificar o efeito da temperatura sobre a atividade, seletividade e resistência à desativação por deposição de coque. Os resultados obtidos indicaram que o sistema catalítico se mostrou sensível à variação de temperatura e que a temperatura de 800°C é a melhor para se trabalhar com estes materiais, tendo apresentado os melhores dados de conversão, seletividade e resistência à deposição de coque. A La0,7Ce0,3NiO3 apresenta de forma mais acentuada a melhora nas taxas de conversão e seletividade ao se aumentar a temperatura, por conta da maior estabilidade da estrutura, proveniente da adição de cério.

*Palavras-chave: Perovskita, Hidrogênio, Temperatura, Metano.*

ABSTRACT - LaNiO3-based perovskite catalysts, was synthesized by the citrate route and characterized by X-ray diffraction, temperature programmed hydrogen reduction and surface area measurement by the BET method. The catalytic activity testes were carried out in the methane dry reforming in the presence of O2, in three different temperatures 600, 700 and 800°C, in order to investigate the effect of temperature in methane conversion, selectivity and resistance to coke deposition of this material. The results indicated that temperature direct influences the catalytic activity and at 800°C, the material presented the highest conversion and selectivity values, and also presented the highest resistance to coke deactivation. The La0.7Ce0.3NiO3 shows more pronounced improvement in the conversion rates and selectivity when increasing the temperature, due to the greater stability of the structure, from the addition of cerium.

*Keywords: Perovskite, Hydrogen, Temperature, Methane.*

## Introdução

Reações envolvendo metano para a produção de gás de síntese, são promissoras, tendo em vista a sua abundância na natureza (1,2). O grande desafio da reforma de biocombustíveis é desenvolver um sistema que resista a desativação por deposição de coque. Neste cenário, a combinação de duas rotas já estabelecidas (reforma seca e oxidação parcial) para obtenção de gás de síntese, produz uma reação mais eficiente em termos energéticos, já que o calor liberado na oxidação parcial alimenta a reforma seca, aumenta a conversão do metano, além de diminuir a formação de coque na superfície do catalisador (3,4). Esta reação é a reforma seca do metano em presença de O2 (Oxi-CO2), e pode ser representada pela equação 1 abaixo:

2CH4(g) + CO2(g) + ½ O2(g) → 4H2(g) + 3CO(g) equação 1

O sistema catalítico proposto para ser utilizado é baseado em óxidos do tipo perovskitas (ABO3) que têm sido descritos na literatura como ativos para reações de reforma do metano, com destaque para aquelas à base de níquel que apresentam uma baixa tendência à sinterização, formação de coque e, consequentemente, desativação. Outro fator interessante vinculado ao uso de perovskitas é a possibilidade de substituições totais ou parciais, nos sítios A e B da estrutura perovskita, utilizando metais de transição. Dentre estes metais o Ce e Fe tem sido reportado na literatura pelo fato de proporcionar uma maior estabilização da estrutura e maior estabilidade térmica (6,7).

Assim sendo, o trabalho tem como objetivo sintetizar os catalisadores LaNiO3, La0,7Ce0,3NiO3 e LaNi0,7Fe0,3O3,caracterizá-los e estudar o efeito da parcial substituição dos sítios por cério ou ferro, e o efeito da temperatura sobre a atividade catalítica, seletividade e resistência à desativação por deposição de coque, quando aplicado na Oxi-CO2.

## Experimental

1. *Síntese dos catalisadores*

A partir do método citrato, foram sintetizadas amostras da série La1-xCexNiO3 (x= 0,0; 0,3), no qual foram utilizadas soluções aquosas dos sais e ácido cítrico, com razão metal/ácido cítrico 1:1,2. A solução aquosa de ácido cítrico foi mantida sob agitação e aquecimento à 40ºC até a completa dissolução do ácido e, posteriormente, acrescentou-se solução aquosa de nitrato de níquel com agitação entre 60-70ºC por 1 hora. Após esta etapa foi adicionada a solução aquosa de nitrato de lantânio, e em seguida o nitrato de cério à mesma. O sistema foi mantido a 80-90ºC por 1 hora e obteve-se uma resina que foi pré-calcinada a 300ºC por 2 horas, para eliminação da matéria orgânica. O material então obtido foi macerado e calcinado a 800ºC, sob fluxo de ar sintético de 50 mL.min-1 para a formação da estrututra perovskita.

1. *Caracterização dos catalisadores*

Caracterização por DRX (Difração de raios X): Foram realizadas medidas de difração de raio X a fim de determinar as fases cristalinas presentes nas amostras sintetizadas. Foi utilizada radiação Kα do Cu, na faixa de 10° a 80° e com velocidade de varredura de 0,25°min-1. Não foi realizado nenhum pré-tratamento.

Caracterização por TPR-H2 (Redução com hidrogênio à temperatura programada) e TPO (Oxidação a temperatura programada): Essas técnicas foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200, no qual a saída do reator foi monitorada através do sinal de fragmentos de massa. Durante a análise, as amostras foram submetidas a aquecimento sob fluxo de uma mistura 5% de H2 em He (25 mL/min) para o TPR, e 5% de O2 em He (30mL/min) para o TPO, numa taxa de 10°C/min até 1000°C.

Caracterização por Área Superficial Específica (Método B.E.T.): Foi medida pelo método BET, determinando o volume de N2 adsorvido a diversas pressões relativas, na temperatura do N2 líquido (T= 196ºC). Análise realizada em equipamento Quantachrome Instruments, modelo Nova 2200e (Surface Area and Pore Size Analyser), no CATAM, Laboratório de Catálise e Ambiente – Escola Politécnica (UFBA).

1. *Avaliação catalítica*

TPSR (Reação superficial a temperatura programada): 20 mg de amostra foi aquecida até 1000°C, a uma taxa de 10°C/min, sob um fluxo de 70 mL/min de uma mistura 57% CH4, 15% O2 e 28% CO2. Os gases efluentes foram detectados utilizando-se um espectrômetro de massas quadrupolar, Balzers QMS-200, conectado na saída de reator.

Testes Catalíticos: Os testes catalíticos foram realizados na unidade de microatividade PID, utilizando 20 mg de amostra diluído em 80 mg de quartzo em pó. Antes do teste catalítico, as amostras foram aquecidas em atmosfera redutora H2/He (10% H2 em mol) com fluxo de 30 mL/min, a uma taxa de 10°C/min da temperatura ambiente até 800°C, por 1 hora. A reação foi conduzida a 800ºC, 700°C e 600°C por 20 h, sob a condição fluxo de 40 mL/min de CH4, 20 mL/min de CO2 e 10 mL/min de O2. Os gases na saída do reator foram detectados utilizando-se um cromatógrafo a gás equipado com um detector de condutividade térmica.

## Resultados e Discussão

A partir dos perfis de DRX (figura 1) obtidos foi comprovada a formação da fase perovskita nas amostras através da identificação dos picos característicos da fase nos valores de 2θ igual a 26,3◦; 30◦; 39,3◦; 44,4◦; 46,1◦, desta maneira pode-se concluir que o método de síntese descrito e utilizado foi eficiente, comprovando as condições de síntese e calcinação. Para as amostras parcialmente substituídas, além da fase perovskita também foram observados picos relativos à formação de fases secundárias atribuídas a NiO, La2O3, CeO2 e Fe3O4. Esta verificação comprova o fato de que ao se substituir um metal na perovskita ocorre uma desorganização estrutural possibilitando a segregação de fases (10).



**Figura 1.** Perfil de DRX das amostras.

Os perfis de TPR das amostras são mostrados na Figura 2 e observa-se que para a amostra LaNiO3, o processo de redução ocorre em três etapas, sendo a primeira em 330°C referente à redução do Ni3+ para Ni2+ proveniente da perovskita, seguida por um pico em 380°C referente a redução do Ni2+ para Ni0, onde a espécie de níquel é pertencente a fase segregada óxido de níquel (NiO), e por último a etapa em 500°C referente a redução completa do Ni2+ para Ni0. Este resultado permite a afirmação de que a estrutura de perovskita LaNiO3, após redução com hidrogênio a 800°C, é destruída para formar partículas de níquel metálico suportado em La2O3. A amostra La0.7Ce0.3NiO3 se reduz de forma similar, no entanto os picos são deslocados para temperatura maiores. Em torno de 650°C, têm-se a redução das espécies de níquel provenientes da NiO, além da redução do Ce4+ para Ce3+. A amostra com teor de ferro sofre redução desta espécie também em dois estágios: Inicialmente Fe2O3 é reduzido para Fe3O4 onde o pico relacionado a essa redução pode ser observado em torno de 360°C, seguido por redução de Fe3O4 para Fe metálico onde o consumo é observado após 900°C (6, 11).



**Figura 2.** Perfil de TPR-H2.

A área superficial especifica calculada pelo método BET está apresentada na tabela 1, e está de acordo com a literatura já que a área de superfície BET de todos os óxidos do tipo perovskita é muito baixa (<10,0 m2/g), sendo isso uma característica inerente desses materiais (12).

**Tabela 1.** Áreas superficiais específicas das amostras.

|  |  |
| --- | --- |
| Amostra | Área BET (m2/g) |
| LaNiO3 | 7.2 |
| LaNi0,7Fe0,3O3 | 8.2 |
| La0,7Ce0,3NiO3 | 8.5 |

Os testes de reação superficial a temperatura programada (TPSR) foram conduzidos aplicando os catalisadores sintetizados. Observa-se nas figuras 3 e 4, que os dados obtidos indicam a ocorrência da reforma do metano em duas etapas: A primeira de combustão do metano, em temperaturas mais baixas, com formação de CO2, CO e H2O. A etapa seguinte é a reforma, em temperaturas mais altas e com formação de H2 e CO. O mecanismo se mantém para as amostras substituídas, porém, a substituição por cério na estrutura contribui para a formação do gás de síntese em temperaturas mais baixas (580°C) do que a para a amostra LaNiO3 (600°C), indicando a influência positiva da adição do cério, o qual aparenta aumentar a atividade catalítica desses sistemas. Já para a amostra substituída por ferro essa produção de H2/CO ocorre a temperaturas mais elevadas (700°C) do que as reportadas anteriormente, fato este que permite afirmar que a adição de ferro a estrutura perovskita diminui a atividade do sistema. No entanto todos os catalisadores testados se mostram ativos para a reforma em estudo.



**Figura 3.** Perfil de TPSR da LaNiO3.



**Figura 4.** Perfil de TPSR da LaNi0,7Fe0,3O3 eda La0,7Ce0,3NiO3.

Os resultados dos testes catalíticos de 20h conduzidos 700°C são apresentados nas figuras 5 e 6, utilizando a relação CH4:CO2:O2 igual a 4:2:1 comprovam que as amostras são ativas. A amostra LaNiO3, apresentou conversões de CH4 e CO2 entre 80-90%, indicando ser um catalisador promissor. Já a amostra La0,7Ce0,3NiO3 teve conversão do CH4 entre 60-70% e de CO2 entre 50-60%. A amostra LaNi0,7Fe0,3O3 apresentou os piores resultados de conversão como já era esperado pela análise de TPSR, com resultados de conversões de CH4 e CO2 entre 40-50%, fato que já vem sendo reportado na literatura, pois a adição deste metal na estrutura perovskita desordena a rede cristalina, proporcionando a possível segregação de espécies que possam não ser tão ativas para o processo estudado (6,11).

A LaNiO3 foi então a espécie mais ativa a reação em discussão, por conta da formação de pequenas partículas de níquel no tratamento redutivo, o que proporciona uma interação adequada entre a fase La2O3 e a fase ativa (Ni). A ocorrência de reações consecutivas é capaz de criar períodos de indução, onde uma espécie surge após o consumo de um reagente em outra reação, sendo assim, tempo de indução é o tempo necessário para a amostra demostrar atividade. Todas as amostras apresentaram basicamente o mesmo tempo de indução, no período inicial dos testes, estabilizando o sinal de conversão apenas depois de 3h de teste (15).

A amostra LaNiO3 também apresentou os maiores dados de seletividades à H2 (69%) e CO (20%) entre as amostras testadas. No entanto a La0,7Ce0,3NiO3 apresentou a maior estabilidade das curvas obtidas para seletividade de hidrogênio se mostrando mais estável do que as demais (6). O rendimento de H2 foi maior do que o rendimento de CO em todos os catalisadores, fato que pode ser um indício da ocorrência da reação de Boudouard (13).



**Figura 5.** Conversões de CH4 e CO2 das amostras noTeste Catalítico de 20h





**Figura 6.** Seletividades de H2 e CO das amostras noTeste Catalítico de 20h

Com o objetivo de compreender o efeito da temperatura reacional nas conversões e na seletividade, os catalisadores que apresentaram os melhores resultados foram testados por 20h na faixa de 600-800ºC, com incrementos de 100ºC.



**Figura 7.** Teste Catalítico 20h da LaNiO3



**Figura 8.** Teste Catalítico 20h da La0,7Ce0,3NiO3.

A partir das figuras 7 e 8, é possível perceber que as amostras são ativas em todas as temperaturas testadas, indicando serem catalisadores promissores (10). O teste em branco (reação sem a presença do catalisador) na temperatura de 800°C comprovou que a reação Oxi-CO2 necessita de um catalisador ativo e seletivo para que o processo se torne viável economicamente.

É perceptível que as conversões aumentam com o aumento da temperatura e também se tornam mais estáveis, o que comprova a previsão teórica das leis da termodinâmica, visto que esta reação é endotérmica. A amostra La0,7Ce0,3NiO3 apresenta taxas de conversão de CH4 em 86% e de CO2 em 84%, enquanto que a LaNiO3 tem 88% de conversão, de ambos. Do ponto de vista analítico essas taxas de conversão não podem ser diferenciadas, não podendo garantir uma escolha de qual catalisador foi melhor analisando apenas este parâmetro. No entanto, é sabido que em situações reacionais deste tipo de reforma, o CeO2 auxilia o aumento da conversão dos reagentes passando por um mecanismo redox, decompondo o CH4 em CO e H2, sendo reduzido a uma espécie CeO2-x. Este óxido não estequiométrico, reagiria com o CO2 produzindo CO, sendo oxidado a CeO2 novamente, além de oxidar os átomos de carbono remanescentes que depositarem na superfície do catalisador (6).

Percebe-se também que a amostra La0,7Ce0,3NiO3 apresenta menor tempo de indução em comparação a LaNiO3. Praticamente em cerca de 10h a variação na conversão dos reagentes é pequena, enquanto a LaNiO3 apresenta estabilidade similares somente após 15h.

Outro fator importante é que a conversão de CH4 é maior do que a de CO2, pois apesar de ocorrer a dissociação de ambos, as espécies de oxigênio adsorvidas podem favorecer ainda mais o processo de dissociação do metano (10). No entanto, o aumento de temperatura promove um aumento mais acentuado na conversão do CO2, indicando que a combustão de metano é mais dominante do que outras reações possíveis às baixas temperaturas, por ser exotérmica. As taxas mais elevadas de H2/CO observadas na tabela 2 para os testes conduzidos a 600°C também confirmam essa explicação (13).

Os resultados das seletividades à H2 e CO das amostras testadas, não seguem um padrão nos parâmetros de conversão, pois as diferentes temperaturas favorecem mais ou menos algumas das reações paralelas, que consomem ou produzem estes produtos, assim o que pode ser afirmado neste caso é que o aumento da temperatura proporciona uma maior estabilidade das curvas, tanto de H2 quanto de CO. O fato do rendimento de H2 ser maior do que o rendimento de CO pode ser um indício da ocorrência da reação de Boudouard (11). Temperaturas mais altas desfavorecem a reação paralela de desproporcionamento de CO, umas das responsáveis pela formação de carbono residual, aumentando de forma razoável a quantidade de CO produzido (14). Este fato é comprovado pelos dados de razão H2/CO obtidos na tabela 2, que também confirmam que este é um processo intermediário entre a reforma seca e a oxidação parcial, já que os valores estão entre 2 e 1 (12).

**Tabela 2.** Razão H2/CO obtido nos testes de 20h das amostras

|  |
| --- |
| Razão H2/CO |
| Branco (800°C): 0,84 - 0,96 |
|  | LaNiO3 | La0,7Ce0,3NiO3 |
| 600°C | 1,47 - 1,54 | 1,36 - 1,55 |
| 700°C | 1,31 - 1,48 | 1,21 - 1,45 |
| 800°C | 1,36 - 1,47 | 1,37 - 1,50 |

É possível observar pelos perfis de TPO pós teste catalítico (Figura 9 e 10) apresentados, que são possíveis o aparecimento de três picos de CO2, referentes a três tipos diferentes de carbono. O primeiro pico é referente à formação de carbono amorfo, o segundo pico está relacionado à presença de filamentos de carbono, e o terceiro pico a temperaturas mais altas é referente ao carbono grafite. No entanto, quando a reação é processada a temperatura de 800°C, tanto para a LaNiO3 quanto para a La0,7Ce0,3NiO3, existe apenas um único ombro, entre 370-590°C, englobando um único tipo de o carbono amorfo e possivelmente filamentos de carbono, comprovando que menos coque é formado a esta temperatura quando comparado com as outras temperaturas testadas (11). Além disso, percebe-se que uma menor quantidade de coque foi formada para a amostra de La0,7Ce0,3NiO3, sendo este fato explicado pela presença das variações de óxido de cério presentes, como CeO2 e Ce2O3, atuando como armazenadores e liberadores de oxigênio, e auxiliando o sequestro de carbono da superfície do catalisador (6).



**Figura 9.** Perfil de TPO pós teste catalítico da LaNiO3



**Figura 10.** Perfil de TPO pós teste catalítico da La0,7Ce0,3NiO3

## Conclusões

Os resultados encontrados comprovam que o método de síntese proposto é eficiente para obtenção da perovskita. Dentre os catalisadores avaliados na reação de reforma seca do metano em presença de oxigênio, a La0,7Ce0,3NiO3 foi o material no qual foram alcançados um balanço positivo entre os melhores valores de conversão, seletividade e resistência à desativação de coque. As análises de temperatura permitiram afirmar que a reação é termodinamicamente mais favorecida em temperaturas mais altas, sendo o melhor resultado obtido a 800°C, mostrando a menor tendência à ocorrência de reações paralelas. Nesta análise a amostra que contêm cério sofre um efeito de melhora nas taxas de conversão e seletividade muito mais acentuado do que a LaNiO3, ao se aumentar a temperatura, comprovando mais uma vez que a adição deste metal na estrutura favorece uma maior estabilidade e por consequência, uma menor formação de coque.

## Agradecimentos

## A CAPES pelo auxílio financeiro.

## Referências

1. MA Salaev, LF Liotta,OV Vodyankina. Hydrogen Energy. v 47, ed 7, **2022**, 4489-4535.

2. M.E. Juan et al. JES, m7;January 28, **2023**. https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.01.022.

3. R.C. Rabelo-Neto, H.B.E. Sales, C.V.M. Inocencio, E. Varga, A. Oszko, A. Erdohelyi,F.B. Noronha, L.V. Mattos, App. Catal. B Environ. 221 **2018** 349–361.

4. J.W. Thybaut, G.B. Marin, C. Mirodatos, Y. Schuurman, A.C. van Veen, V.A.Sadykov, H. Pennemann, R. Bellinghausen, L. Mleczko, Chem. Ing. Tech. 86 **2014** 1855–1870.

5. A.A.S. Oliveira, R.L.B.A. Medeiros, G.P. Figueredo, H.P. Macedo, R.M. Braga, F.V. Maziviero, M.A.F. Melo, D.M.A. Melo, M.M. Vieira, Int. J. Hydrogen Energy 43

**2018** 9696–9704.

6. S. Elena, R. Paola, G. Gabriella. Catalysis Today. **2023**. v 418, 114131..

7. X. Song, X. Dong, S. Yin, M. Wang, M. Li, H. Wang, Appl. Catal. A Gen. 526 **2016** 132–138.

8. Paksoya, a.i.; Caglayana, s. B.; Aksoylu, b.a.e.. Applied Catalysis B: Environmental. **2015** v. 168–169, p. 164–174.

9. Y.K. Koo et al. Fuel Processing Technology. **2014** v. 119, p.151–157.

10. S.M. Lima et al. Applied Catalysis B: Environmental., **2012**, v. 121– 122, p.1– 9.

11. U. Oemar et al J. Hyd. Energy. **2013**, 38, 5525 -5534.

12. H. Sales in anais do 20° Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis/SC, **2014**.

13. H. Arandiyan. et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. **2012**, 18, 2103–2114.

14. B. Nematollahi, M. Rezaei, N.E. LAY, M, Khajenoori. Journal of Natural Gas Chemistry. **2012**, 21, 694–702.

15. A. Jahangiri; A. Aghabozorg; H. Pahlavanzade. International Journal of Hydrogen Energy. **2013**, v. 38, p. 10407– 10416.