

Jorge David Alguiar Bellido

**ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM ZrO₂
MODIFICADOS APLICADOS EM REAÇÕES DE REFORMA**

**Tese apresentada ao Instituto
de Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo,
para a obtenção do título de
Doutor em Ciências – Físico-
Química**

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete M. Assaf

**São Carlos
2008**

**À minha esposa Lisbeth, ao meu filho Caio,
à minha mãe Flora e ao meu Pai Máximo**

AGRADECIMENTOS

À Deus, que eu acredito do meu jeito, agradeço pela vida.

À Profa. Dra. Elisabete M. Assaf pela orientação e pela paciência nestes 4 anos de doutorado.
Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao Prof. Dr. Jean Claude M'Peko e ao Doutorando Ezequiel pelo apoio na realização e discussão dos resultados de condutividade elétrica.

Ao Prof. Dr. Martin Schmall pela orientação e por abrir as portas de seu laboratório, na UFRJ-NUCAT, para a realização das análises de RSTP, OTP, DTP-CO₂, além do apoio na discussão dos resultados.

Aos colegas do NUCAT, o técnico científico Marcos e às pesquisadoras Isabela e Débora pelo auxílio na execução e interpretação das análises descritas, além é claro, da amizade.

Ao Prof. Dr. José Mansur Assaf e aos técnicos científicos, Espanhol e Rômulo, da UFSCar, pela execução das análises de RTP, DRX e B.E.T.

Ao técnico científico Mário Schutz, do laboratório de Inorgânica - IQSC pela realização da análise de RPE.

Ao Prof. Dr. Ubirajara Pereira Filho pelo auxílio na discussão dos resultados de EPR e UV-Vis.

Aos técnicos científicos do CAQI-IQSC, Mauro, Silvana e Paulo pelo auxílio nas análises de UV-Vis, Análise de Carbono e análise dos efluentes líquidos da RVE.

À técnica científica Dra. Cecília Tavares pelo auxílio nestes 4 anos de doutorado, inclusive nos momentos de maior necessidade e também pela amizade.

Ao meu amigo Eurico pela amizade, apoio tanto nas horas de trabalho e nas de descontração.

À minha amiga Alessandra pela amizade, discussões científicas e momentos de sensatez.

Aos meus amigos de laboratório, Amanda, Camila, Filipe, Lidiane, Luciene, Orlando, Sílvia e Thaísa pela amizade e auxílio no meu período de doutorado.

Aos meus amigos, Adriano, Eduardo, Evandro, Fabiano, Haruo, Lafon, Thiago, Alessandra (bururu), Josy, Ana Paula e Tatiana pela amizade.

RESUMO

O óxido de zircônio (ZrO_2) é um material com características físicas e químicas que pode ser aplicado em vários campos, tanto de interesse industrial como acadêmico. Dentro da catálise, sistemas baseados em ZrO_2 estão ganhando um crescente interesse, seja como suportes ou como catalisadores, tendo em vista que é possível alterar suas propriedades pela adição de diversos cátions.

Este trabalho teve por objetivo o estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO_2 modificados com os cátions, Mg^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} e Y^{3+} em diferentes proporções, e a aplicação dos mesmos nas reações de reforma seca de metano, reforma a vapor de metano, oxidação parcial de metano e reforma a vapor de etanol.

Os suportes foram sintetizados pelo método de polimerização para a diluição dos cátions dentro da rede cristalina do ZrO_2 . A adição do níquel foi feita via impregnação úmida em uma proporção de 5% em massa para todos os suportes.

Os suportes e catalisadores foram caracterizados por área superficial específica, pelo método B.E.T., difração de raios-X, redução a temperatura programada, espectroscopia UV-Vis, ressonância paramagnética eletrônica e condutividade elétrica.

A partir das caracterizações verificou-se que os suportes formaram soluções sólidas entre o ZrO_2 e os cátions adicionados, em todas as proporções utilizadas. Também se observa que houve a estabilização da fase tetragonal do ZrO_2 , acompanhado de um aumento na área superficial, quando comparado ao ZrO_2 puro, que apresentou uma mistura de fases tetragonal e monoclinica e uma baixa área superficial. As medidas de EPR mostraram a presença de radicais oxigênio cuja proporção aumentou em função do teor de aditivo utilizado no ZrO_2 , este efeito foi atribuído à presença de vacâncias de oxigênio. Nas medidas de RTP, observou-se uma variação no perfil de redução em função destas vacâncias, onde se identificou um efeito promotor na redução do NiO para menores temperaturas com o aumento do teor dos aditivos no ZrO_2 . Este efeito pode ser atribuído a interações entre as vacâncias de oxigênio nos suportes e espécies de níquel em contato com elas. Medidas de UV-Vis confirmaram a presença destas interações, que são dependentes tanto do cátion adicionado ao ZrO_2 , quanto do teor utilizado. As medidas de condutividade elétrica confirmaram a presença de vacâncias de oxigênio nos suportes.

Nos ensaios de reforma seca de metano observou-se uma relação entre o comportamento catalítico e a condutividade elétrica dos suportes, sugerindo, assim, a participação das vacâncias de oxigênio na ativação das moléculas oxigenadas. Nos ensaios de reforma a vapor de metano e oxidação parcial de metano esta relação direta não foi observada, o que sugere diferentes mecanismos de ativação das moléculas oxigenadas por parte das vacâncias de oxigênio, além da influência de outros fatores. Nos ensaios de reforma a vapor de etanol, observou-se semelhança entre o comportamento catalítico desta reação e das reações de reforma seca, indicando similaridade na influência das modificações catalíticas no comportamento destas reações.

ABSTRACT

Zirconium dioxide is a material with physics and chemical characteristics that can be applied in many fields, as academic as industrial. In the catalysis, the interest in systems based on zirconia (ZrO_2) are growing- up quickly, as a catalyst as a support, considering that ZrO_2 properties can be changed by the addition of different cations.

The objective of this work was the study of nickel catalyst supported on ZrO_2 , modified with the cations: Mg^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} and Y^{3+} in different proportions and their performance on catalytic tests of dry reforming of methane, steam reforming of methane, partial oxidation of methane and steam reforming of ethanol.

The supports were prepared by the polymerization method for the dilution of the cations in the zirconia lattice. The nickel addition was made wet impregnation in a proportion of 5wt% for all the catalysts.

Supports and catalysts were characterized by specific surface area (B.E.T method), X-ray diffraction, temperature-programmed reduction, UV-Vis spectroscopy, electronic paramagnetic resonance and electrical conductivity.

In the characterizations was observed the formation of solid solutions between the ZrO_2 and the cations added in all proportions used. Also, it was observed the stabilization of tetragonal phase of ZrO_2 , accompanied by an increase in the surface area when compared to the pure ZrO_2 , which is a mixture of tetragonal and monoclinic phases with low surface area. The EPR measurements showed the presence of oxygen radicals whose proportion increased in function of the additive content in ZrO_2 , this effect was attributed to the presence of oxygen vacancies. In the TPR measurements, a variation on reduction patterns was observed in function of the oxygen vacancy presence, where is possible to identify a promoter effect on NiO reduction to lower temperature with the additive load increase in ZrO_2 . This effect can be attributed to interactions between the oxygen vacancies of support and nickel species close to them. UV-Vis measurements confirmed these interactions presence that are dependent both of the cation added as well the load used. The electrical conductivity measurements confirm the presence of oxygen vacancies in the supports.

In the dry reforming of methane was observed a relation between the catalytic behavior and the electrical conductivity of the supports. This observation suggests the oxygen vacancies participation on oxygenates molecules activation. In the steam reforming of methane and the partial oxidation of methane this relation was not found, suggesting different ways for oxygenates molecules activation by the oxygen vacancies, besides other factors. In the steam reforming of ethanol, it was observed relation between the catalytic behavior of this reaction and the dry reforming of methane, indicating similarity on the influence of the catalyst modifications on the catalytic behavior of these reactions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reservas comprovadas de petróleo e gás (LUNSFORD, 2000).....	17
Figura 2. Gás natural como matéria-prima para síntese de compostos orgânicos (MOISEEV, 2001).....	18
Figura 3. Mecanismo da formação de CO e CO ₂ sobre ZrO ₂ modificada com Y ₂ O ₃ (STEGHUIS ET AL., 1998).....	26
Figura 4. Estruturas (a) cúbica e (b) tetragonal do (Ce,Zr)-O _x . ●=ânions; ○=cátions; a _f = unidade de dimensão de uma célula cúbica; a e c são parâmetros da célula tetragonal. (TROVARELLI ET AL., 2001).....	29
Figura 5. Vacância causada pela substituição do ion Zr ⁴⁺ por um ion Ca ²⁺ na rede cristalina do ZrO ₂ (SHRIVER ET AL., 2006).....	32
Figura 6. Estrutura fluorita (●, anion; ●, cátion; sitio intersticial, X).	35
Figura 7. Transporte aniônico por movimentação da vacância aniônica nas direções [100] e [110], respectivamente. (□, vacância; ●, íon migrante; X, direção do transporte).....	35
Figura 8. Par cátion aditivo-vacância em um óxido tipo fluorita.....	36
Figura 9. Difractogramas de Raios-X dos suportes YZ (Y ₂ O ₃ -ZrO ₂). (O) fase monoclinica, (Δ) fase tetragonal.....	54
Figura 10. Difractogramas de Raios-X dos suportes LZ (La ₂ O ₃ -ZrO ₂). (O) fase monoclinica, (Δ) fase tetragonal.....	56
Figura 11. Relaxação no cristal de átomos vizinhos a uma vacância isolada. Zr (circulo negro), O (circulo cinza), vacância (circulo branco) (FABRIS, PAXTON E FINNIS, 2002).....	57
Figura 12. Difractogramas de Raios-X dos suportes CZ (CaO-ZrO ₂). (O) fase monoclinica, (Δ) fase tetragonal.....	60
Figura 13. Difractogramas de Raios-X dos suportes MZ (MgO-ZrO ₂). (O) fase monoclinica, (Δ) fase tetragonal.	62
Figura 14. Difractogramas de Raios-X dos catalisadores 5NiYZ. (O) NiO.	64
Figura 15. Difractogramas de Raios-X dos catalisadores 5NiLZ. (O) NiO.	65
Figura 16. Difractogramas de Raios-X dos catalisadores 5NiCZ. (O) NiO.	65

Figura 17. Difratoogramas de Raios-X dos catalisadores 5NiMZ. (O) NiO.....	66
Figura 18. Perfis de RTP dos suportes YZ e de seus óxidos precursores ZrO ₂ (Z) e Y ₂ O ₃ (Y).....	67
Figura 19. Perfis de RTP dos suportes LZ e de seus óxidos precursores ZrO ₂ (Z) e La ₂ O ₃ (L).....	71
Figura 20. Perfis de RTP dos suportes CZ e de seus óxidos precursores ZrO ₂ (Z) e CaO (C).....	74
Figura 21. Perfis de RTP dos suportes MZ e de seus óxidos precursores ZrO ₂ (Z) e MgO (M).....	78
Figura 22. Perfis de RTP dos catalisadores 5NiYZ. Condições de operação: 10°C.min ⁻¹ , 5% H ₂ em Ar, fluxo total: 30mL.min ⁻¹ . Massa de amostra, 50mg.	79
Figura 23. Perfis de RTP dos catalisadores 5NiLZ. condições de operação: 10°C.min ⁻¹ , 5% H ₂ em Ar, fluxo total: 30mL.min ⁻¹ . Massa de amostra, 50mg.	84
Figura 24. Perfis de RTP dos catalisadores 5NiCZ. condições de operação: 10°C.min ⁻¹ , 5% H ₂ em Ar, fluxo total: 30mL.min ⁻¹ . Massa de amostra, 50mg.....	88
Figura 25. Perfis de RTP dos catalisadores 5NiMZ. Condições de operação: 10°C.min ⁻¹ , 5% H ₂ em Ar, fluxo total: 30mL.min ⁻¹ . Massa de amostra, 50mg.	90
Figura 26. Espectro de RPE dos suportes YZ a temperatura ambiente. Massa de amostra, 7mg.....	95
Figura 27. Esquema simplificado de níveis de energia para O ₂ molecular (a) e para o radical O ₂ ⁻ em ausência (b) e presença (c) de campo cristalino. (Dyrek et al., 1998).....	96
Figura 28. Espectro de RPE dos suportes LZ a temperatura ambiente. Massa de amostra, 7mg.	97
Figura 29. Espectro de RPE dos suportes CZ a temperatura ambiente. Massa de amostra, 7mg.....	98
Figura 30. Espectro de RPE dos suportes MZ a temperatura ambiente. Massa de amostra, 7mg.....	99
Figura 31. Espectro de UV-Vis dos suportes YZ.....	102
Figura 32. Espectro de UV-Vis dos suportes LZ.....	102
Figura 33. Espectro de UV-Vis dos suportes CZ.....	103
Figura 34. Espectro de UV-Vis dos suportes MZ.	103

- Figura 35. Espectro UV-Vis entre o ZrO_2 monoclinico e com mistura de fases monoclinico e tetragonal..... 105
- Figura 36. Espectro de UV-Vis do NiO puro experimental e o da literatura (DUFFY, 1990)..... 107
- Figura 37. Espectro de UV-Vis dos catalisadores 5NiYZ.....109
- Figura 38. Espectro de UV-Vis dos catalisadores 5NiLZ..... 110
- Figura 39. Espectro de UV-Vis dos catalisadores 5NiCZ..... 111
- Figura 40. Espectro de UV-Vis dos catalisadores 5NiMZ..... 113
- Figura 41. (a) Polarização do oxigênio do NiO por causa da vacância de oxigênio nos catalisadores suportados em; YZ, LZ e CZ. (b) Polarização do oxigênio do NiO por causa da vacância de oxigênio nos catalisadores suportados em MZ..... 114
- Figura 42. Diagramas de impedância dos suportes na forma de pós prensados ($800^\circ C/1h$): (a) CZ, (b) LZ, (c) MZ e (d) YZ medidos a $730^\circ C$115
- Figura 43. Diagrama de impedância do suporte prensado 14CZ ($800^\circ C/1h$) medido a $638^\circ C$ e ilustração do ajuste. Os números indicam o logaritmo da frequência do sinal.....116
- Figura 44. Circuito equivalente usado para representar a resposta da impedância dos suportes prensados (sub-índices G, GB e E representam a contribuição da partícula, contornos entre as partículas e o eletrodo, respectivamente)..... 116
- Figura 45. Gráficos de Arrhenius da série de suportes, CZ, LZ, MZ e YZ. As condutividades foram determinadas desde o arco em maior frequência (arco do grão) nos diagramas de impedância.....118
- Figura 46. Condutividade comparativa em função do teor porcentual adicionado ao ZrO_2 nos suportes.....119
- Figura 47. Sistema $La_2O_3-ZrO_2$ com associação de defeitos. Esquema baseado segundo Chiou, Daí e Duh (1990)..... 123
- Figura 48. Representação da variação da energia do par Vacância de oxigênio-cátion aditivo em função ao raio iônico do aditivo (Kilner,1983)..... 124
- Figura 49. Perfis comparativos dos valores de condutividade elétrica a $800^\circ C$ em função ao teor de cátion aditivo utilizado na série de suportes MZ, LZ, YZ e CZ.....124
- Figura 50. Conversão de CH_4 e CO_2 na RSM sobre os catalisadores 5NiYZ. (condições: $T=800^\circ C$; CH_4/CO_2 alimentado = 1; taxa de alimentação de CH_4 e CO_2 : $60 mL \cdot min^{-1}$).125
- Figura 51. Produção de H_2 e CO na RSM sobre os catalisadores 5NiYZ (condições de reação: $T=800^\circ C$; alimentação $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60 mL \cdot min^{-1}$)..... 126

- Figura 52. relação H_2/CO dos produtos na RSM sobre os catalisadores 5NiYZ (condições: $T= 800^\circ C$; $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e $CO_2 : 60mL.min^{-1}$)..... 127
- Figura 53. Conversão de CH_4 e CO_2 na RSM sobre os catalisadores 5NiCZ. (condições: $T= 800^\circ C$; CH_4/CO_2 alimentado = 1; taxa de alimentação de CH_4 e CO_2 : $60mL.min^{-1}$).132
- Figura 54. Produção em mols de H_2 e CO na RSM sobre os catalisadores 5NiCZ (condições de reação: $T= 800^\circ C$; alimentação $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60mL.min^{-1}$)..... 132
- Figura 55. Relação H_2/CO dos produtos na RSM sobre os catalisadores 5NiCZ (condições: $T= 800^\circ C$; $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e $CO_2 : 60mL.min^{-1}$)..... 133
- Figura 56. Conversão de CH_4 e CO_2 na RSM sobre os catalisadores 5NiLZ. (condições: $T= 800^\circ C$; CH_4/CO_2 alimentado = 1; taxa de alimentação de CH_4 e CO_2 : $60mL.min^{-1}$).136
- Figure 57. Relação H_2/CO dos produtos na RSM sobre os catalisadores 5NiLZ (condições: $T= 800^\circ C$; $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e $CO_2 : 60mL.min^{-1}$)..... 136
- Figura 58. Produção de H_2 e CO na RSM sobre os catalisadores 5NiLZ (condições de reação: $T= 800^\circ C$; alimentação $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60mL.min^{-1}$)137
- Figura 59. Conversão de CH_4 e CO_2 na RSM sobre os catalisadores 5NiMZ. (condições: $T= 800^\circ C$; CH_4/CO_2 alimentado = 1; taxa de alimentação de CH_4 e CO_2 : $60mL.min^{-1}$).. 139
- Figura 60. relação H_2/CO dos produtos na RSM sobre os catalisadores 5NiMZ (condições: $T= 800^\circ C$; $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e $CO_2 : 60mL.min^{-1}$)..... 139
- Figura 61. Produção de H_2 e CO na RSM sobre os catalisadores 5NiMZ (condições de reação: $T= 800^\circ C$; alimentação $CH_4/CO_2 = 1$; fluxo alimentado de CH_4 e CO_2 : $60mL.min^{-1}$)..... 140
- Figura 62. Perfis de RSTP para os catalisadores 5NiYZ (condições de operação, razão em mols $CH_4:CO_2$ de 1:1, fluxo de CH_4 e CO_2 de $60mL.min^{-1}$).143
- Figura 63. Perfis de OTP após os ensaios de RSTP sobre os catalisadores 5NiYZ.....144
- Figura 64. Perfis de DTP- CO_2 sobre catalisadores 5NiYZ. 148
- Figura 65. Curvas de RSTP para os catalisadores 5Ni8YZ, 5Ni8CZ, 5Ni8LZ e 5Ni8MZ..149
- Figura 66. Perfis de OTP para os catalisadores 5Ni8YZ, 5Ni8CZ, 5Ni8LZ e 5Ni8MZ.150
- Figura 67. Conversão de CH_4 na RVM sobre os catalisadores 5NiYZ.151
- Figura 68. Produção H_2 , CO e CO_2 na RVM sobre os de catalisadores 5NiYZ.153
- Figura 69. Conversão de CH_4 na RVM sobre os catalisadores 5NiLZ.155

Figura 70. Produção H ₂ , CO e CO ₂ na RVM sobre os catalisadores 5NiLZ.	156
Figura 71. Conversão de CH ₄ na RVM sobre os catalisadores 5NiCZ.	157
Figura 72. Conversão de CH ₄ na OPM sobre os catalisadores 5NiYZ.	158
Figura 73. Produção de H ₂ , CO e CO ₂ na OPM sobre os catalisadores 5NiYZ.	159
Figura 74. Razão H ₂ /CO na OPM dos catalisadores 5NiYZ.	159
Figura 75. Conversão de CH ₄ na OPM sobre os catalisadores 5NiLZ.	163
Figura 76. Produção de H ₂ , CO e CO ₂ na OPM sobre os catalisadores 5NiLZ.	164
Figura 77. Razão H ₂ /CO na OPM dos catalisadores 5NiLZ.	164
Figura 78. Conversão de CH ₄ sobre os catalisadores 5NiMZ.	166
Figura 79. Produção de H ₂ e CO e CO ₂ sobre os catalisadores 5NiMZ.....	167
Figura 80. Razão H ₂ /CO na OPM dos catalisadores 5NiMZ.	167
Figura 81. Conversão de CH ₄ na OPM sobre os catalisadores 5NiMZ.....	169
Figura 82. Produção de H ₂ , CO e CO ₂ na OPM sobre os catalisadores 5NiCZ.....	170
Figura 83. Razão H ₂ /CO na OPM dos catalisadores 5NiCZ.....	170
Figura 84. Mecanismos de reação de reforma a vapor de etanol.....	172
Figura 85. Composição gasosa dos produtos na RVE sobre os catalisadores 5NiYZ.....	173
Figura 86. Produção de H ₂ na RVE sobre os catalisadores 5NiYZ.	174
Figura 87. Energias de ligação aproximadas para o etanol (IDRISS, 2004).....	175
Figura 88. Interação da molécula do etóxido com a vacância de oxigênio do suporte.....	175
Figura 89. Composição gasosa dos produtos na RVE sobre os catalisadores 5NiLZ.....	178
Figura 90. Produção de H ₂ na RVE sobre os catalisadores 5NiLZ.	179
Figura 91. Composição gasosa dos produtos na RVE sobre os catalisadores 5NiCZ.....	180
Figura 92. Produção de H ₂ na RVE dos catalisadores 5NiCZ.	181
Figura 93. Composição gasosa dos produtos na RVE sobre os catalisadores 5NiMZ.....	183
Figura 94. Produção de H ₂ na RVE dos catalisadores 5NiCZ.....	184

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

