

Yvan Jesús Olortiga Asencios

**Reações de reforma de biogás sobre catalisadores de
NiO-MgO-ZrO₂ e NiO-Y₂O₃-ZrO₂**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Química

Área de concentração Físicoquímica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elisabete Moreira Assaf.

São Carlos

2013

DEDICATORIA

Dedico este trabalho aos meus pais Joaquin e Rosa, que sempre estiveram me animando e me apoiando em todo sentido, por me ajudar a persistir e chegar até aqui; e por comemorar até com mais animo do que eu cada um dos meus logros alcançados. E, sem saber muito de Química, sempre quiseram saber dos meus trabalhos.

Yvan Jesus

AGRADECIMENTOS

Ao Deus, pela vida, por dar-me forças para persistir e continuar firme nos meus propósitos. À minha família, aos meus pais Joaquin e Rosa, que sempre estiveram me animando e me apoiando em todo sentido, e por comemorar até com mais animo do que eu cada um dos meus logros alcançados. Aos meus irmãos Marco, Silvia e Hector, pelas suas palavras de animo.

À professora Dra. Elisabete M. Assaf pela oportunidade que me deu para ingressar no grupo da Catalise Heterogênea do IQSC-USP, pela orientação, pelo carinho e por sempre apoiar minhas idéias, muito obrigado mesmo.

À minha grande amiga Maria Del Carmen Misol (*in memorian*), companheira do mestrado na PUCP do Perú, pelas suas sabias palavras e conselhos, pelo seu exemplo de luta pela vida e por me contagiar sempre a sua alegria. À minha orientadora do mestrado, a professora Dra. Sun-Kou (PUCP do Perú) por sempre me incentivar a publicar.

Aos meus companheiros do laboratório Kariny (Kaká), Francielle (Frã), Amanda (Mandy), Camila, Vívian, Alessandra, Thaísa, Dryelle (Dry), Flávio (Tranca), Eurico (Malucow), Guilherme (Gui), Renato e Paulo pelo companheirismo e pela ajuda no laboratório; e principalmente ao Flavio, Amanda, Kariny e Francielle pela grande amizade e pelos muitos momentos de descontração.

Ao Jorge (agora professor da UFSJR em Minas Gerais) e à Alessandra (técnica do laboratório da Catálise no IQSC), por estarem sempre a disposição para discutir resultados. Ao pessoal animado da UFMG, ao professor Luiz de Oliveira e ao Adilson Cândido pelos sábios conselhos. Ao meu grande amigo André de Araujo Fernandez (o Candango de Brasília, agora professor da UFSC na Bahia) pela sua grande amizade e por sempre torcer por mim na minha trajetória na USP. À Cristiane Rodella (do LNLS) pelas análises XPS e por estar sempre disposta a me ajudar com algumas análises de caracterização.

Ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, pela infraestrutura oferecida na realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao departamento de Engenharia Química da UFSCar pelas análises de DRX.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pelas análises de XAS e DRX in situ.

Aos técnicos da CAQI, em especial ao Marcio de Paula, pela ajuda e paciência nas análises do MEV.

“Deus me dê a oportunidade de progredir, e eu vou fazer o máximo”.

“Preciso de serenidade para aceitar as coisas que não posso mudar. Coragem para mudar o que posso. E sabedoria para conhecer a diferença”. (R. Niebuhr)

RESUMO

A fermentação anaeróbia da matéria orgânica produz uma mistura de gases chamada biogás. Este biogás contém CH_4 e CO_2 como componentes majoritários. Estes dois compostos são gases de efeito estufa e sua utilização é muito importante do ponto de vista ambiental e econômico. O presente trabalho teve por objetivo produzir gás de síntese (H_2/CO), uma matéria prima de alto valor industrial, a partir da reforma oxidativa do biogás com adição de oxigênio ($1,5\text{CH}_4+1,0\text{CO}_2+0,25\text{O}_2$) sobre catalisadores de NiO-MgO-ZrO_2 e $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Os catalisadores foram preparados usando o método de polimerização numa única etapa e foi estudada a variação do teor de MgO e de Y_2O_3 contido nas amostras. Estes materiais foram caracterizados por DRX, RTP, Adsorção-dessorção de N_2 , XPS, XAS-XANES, MEV e EDX e foram avaliados na reação de reforma oxidativa de um biogás modelo (composição molar: $1,5 \text{CH}_4/1\text{CO}_2$) em presença de oxigênio, a 750°C e 1atm , visando à obtenção de gás de síntese. Os teores de MgO utilizados no sistema NiO/MgO/ZrO_2 foram de 0%, 4%, 20%, 40% e 100% em relação ao ZrO_2 (os mesmos teores foram utilizados para Y_2O_3 no sistema $\text{NiO/Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) e o teor mássico de Ni foi 20%. As análises de DRX, TPR, XPS confirmaram a formação das soluções sólidas NiO-MgO e MgO-ZrO_2 nos catalisadores NiO-MgO-ZrO_2 , e das soluções sólidas $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nos catalisadores $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Estas soluções sólidas juntas, nos correspondentes catalisadores, melhoraram o desempenho catalítico, levando a altos valores de conversão e baixas taxas de deposição de coque. O teor de MgO ótimo foi de 20%mol no sistema NiO/MgO/ZrO_2 , e de 20% e 40% mol de Y_2O_3 no sistema $\text{NiO/Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Nos catalisadores NiO-MgO-ZrO_2 , a solução sólida NiO-MgO favoreceu principalmente a reação de reforma seca do metano (CH_4+CO_2), enquanto que nos catalisadores $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ a solução sólida $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ favoreceu principalmente à oxidação parcial do metano ($\text{CH}_4+1/2\text{O}_2$). Os catalisadores Ni20MZ e Ni20YZ apresentaram resultados promissores para a reforma oxidativa de biogás em presença de oxigênio sendo estes catalisadores melhores do que uma amostra comercial de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (20%Ni) testada nas mesmas condições de reação. A razão H_2/CO nos produtos das reações sobre os melhores catalisadores foi muito próxima de 1,0; o que permite seu uso direto em diversas reações, como reação de Fischer-Tropsch, síntese direta de dimetil-éter (processo STD) e síntese de formaldeído.

ABSTRACT

The anaerobic fermentation of the organic material produces a mixture of gases called biogas. This biogas contains CH_4 and CO_2 as major components. These two compounds are greenhouse gases and their use are very important from the environmental and economic point of view. The present study aimed to produce synthesis gas (H_2/CO), a high-value raw material for the chemical industry, from the oxidative reforming of biogas using oxygen ($1.5\text{CH}_4 + 1.0\text{CO}_2 + 0.25\text{O}_2$) over NiO-MgO-ZrO_2 and $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts. These catalysts were prepared by the one-step polymerization method. The variation content of MgO and Y_2O_3 in each catalyst was studied. These materials were characterized by XRD, TPR, adsorption-desorption of N_2 , XPS, XAS, SEM and EDX; they were evaluated in the oxidative reforming reaction of a model biogas (molar composition: $1.5 \text{CH}_4/1\text{CO}_2$) in the presence of oxygen at 750°C and 1atm , aiming to produce synthesis gas.

The content of MgO in the NiO/MgO/ZrO_2 system was varied ranging from 0-100% (0%, 4%, 20%, 40% and 100%mol in relation to ZrO_2), the same contents were used for the Y_2O_3 in the $\text{NiO/Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ system. All catalysts had 20% wt of Ni. The XRD, TPR and XPS confirmed the formation of NiO-MgO and the MgO-ZrO_2 solid solutions in the NiO-MgO-ZrO_2 catalysts; and $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ solid solutions in the $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts. These solid solutions together, in the corresponding catalysts, improved the catalytic performance, leading to high conversion rates and low carbon deposition rates. The optimum MgO content was 20mol% for the NiO/MgO/ZrO_2 system and 20% and 40mol% of Y_2O_3 for the $\text{NiO/Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ system. In the NiO-MgO-ZrO_2 catalysts, the NiO-MgO solid solution promoted primarily the dry reforming reaction of methane ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$), while in the $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ catalysts, the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ solid solution primarily favored the partial oxidation of methane ($\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2$). The Ni20MZ and Ni20YZ catalysts showed promising results for the oxidative reforming of biogas in the presence of oxygen; these catalysts being better than a commercial catalysts ($\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$; 20%wt Ni) tested under the same reaction conditions. The H_2/CO ratio in the reaction products over the best catalysts was very close to 1.0, which allows its direct use in various processes such as Fischer-Tropsch process, Syngas-to-dimethyl-ether process (STD) and in the synthesis of formaldehyde.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação dos diferentes usos do syngas.	16
Figura 2 – Tendência de formação de coque em catalisadores metálicos (esquerda) e imagem por microscopia de transmissão da formação de coque filamentosos (direita).....	22
Figura 3 - Representação esquemática dos polimorfos do ZrO_2 : (a) Cúbico (b) Tetragonal e (c) monoclinico: Esferas azuis (átomos de oxigênio) Esferas vermelhas (átomos de zircônio).	24
Figura 4 - Linha de reação utilizada para testes catalíticos.	36
Figure 5 - DRX dos óxidos dos catalisadores NiO-MgO-ZrO ₂ com variação do teor de Mg. Difrátogramas ampliados entre os ângulos 40°-45°(a); Difrátogramas ampliados entre os ângulos 28°-32° (b): fase tetragonal do ZrO ₂ (T), fase monoclinica do ZrO ₂ (M), Solução solida NiO-MgO: NiO.	40
Figura 6 - Perfis H ₂ -RTP dos catalisadores NiO-MgO-ZrO ₂ com variação de Mg.	45
Figura 7 – Padrões DRX dos catalisadores NiO-MgO-ZrO ₂ com diferentes teores de níquel, antes da reação (o: fase tetragonal do ZrO ₂ , +: fase cúbica do NiO).	47
Figura 8 - Perfis RTP dos catalisadores NiO-MgO-ZrO ₂ com diferentes teores de níquel. ...	48
Figura 9 - DRX in situ dos catalisadores 20Ni20MZ e 40Ni20MZ (o: Fase tetragonal da ZrO ₂ ; + fase cúbica do NiO; x: fase cúbica de Ni°; ■: óxido de níquel-zircônio)..	52
Figura 10 - DRX dos catalisadores NiO-Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ (antes da reação): (a) superposição dos difratogramas, (b) ampliação entre ângulos de Bragg de 62° a 64°, (c) ampliação entre ângulos de Bragg de 27° a 33°, (d) ampliação entre ângulos de Bragg de 40° a 48° dos catalisadores reduzidos em H ₂ a 800 °C (T: fase tetragonal da ZrO ₂ , M: fase monoclinica da ZrO ₂ ; NiO, Ni°).....	54
Figura 11 – Perfis RTP dos suportes catalíticos YZ.....	60
Figura 12 – Perfis RTP dos catalisadores NiO-Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	62
Figura 13 - Análises por DRX in situ dos catalisadores 10Ni20YZ, 20Ni20YZ, 40Ni20YZ (a): catalisadores óxidos, (b) catalisadores reduzidos a 800°C (NiO, Ni°, T: fase tetragonal do ZrO ₂).	65
Figura 14 – Perfis RTP dos catalisadores NiO-Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ com variação do teor de Ni.	66
Figura 15 - MEV (x 10 000) do catalisador 10Ni20YZ.	67
Figura 16 - MEV (x 3 000) do catalisador 20Ni20YZ.	68

Figura 17- MEV (x 3 000) do catalisador 40Ni20YZ.	69
Figura 18 - Perfis de conversão do CH ₄ (a) e do CO ₂ (b), e razão H ₂ /CO (c) nos produtos da reforma seca de biogás sobre os catalisadores NiO-MgO-ZrO ₂ . (Condições T= 750°C, razões molares dos fluxos de entrada CH ₄ : CO ₂ = 1,5: 1).....	70
Figura 19 - Perfis de conversão de CH ₄ (a) e CO ₂ (b), e razão H ₂ /CO (c) nos produtos de reação na reforma oxidativa de biogás sobre os catalisadores NiO-MgO-ZrO ₂ . (Condições T= 750°C, razão de alimentação na entrada do reator CH ₄ : CO ₂ : O ₂ = 1,5: 1 : 0,25).	73
Figura 20 - Perfil dos espectros de XANES dos catalisadores: (a) Ni4MZ (b) Ni20MZ (c) NiZ, durante as condições de redução e de reação. (d) Superposição do espectro XANES do NiO e Ni.	80
Figura 21 - Padrões DRX dos catalisadores gastos na reforma oxidativa de biogás por 6 horas de reação: ZrO ₂ tetragonal (T), ZrO ₂ monoclinica (M), Ni ^o , NiO, C (carbono grafite).	84
Figura 22 - MEV (x 25 000) da amostra NiM após 6 h da reforma oxidativa do biogás.....	85
Figure 23 - MEV (x 50 000) da amostra NiZ após 6h da reforma oxidativa do biogás.	85
Figura 24 - MEV (x 25 000) da amostra Ni4MZ após 6h da reforma oxidativa do biogás. ...	86
Figura 25 - MEV (x 25 000) da amostra Ni20MZ após 6h da reforma oxidativa do biogás. .	86
Figura 26 - MEV (x 25 000) da amostra Ni40MZ após 6h da reforma oxidativa do biogás. .	87
Figura 27 - Resultados dos testes catalíticos das amostras NiMZ com variação dos teores de níquel: conversões do CH ₄ (a) e do CO ₂ (b); Razões H ₂ /CO nos produtos da reação (c) (Condições: T=750°C, razões molares dos fluxos de entrada CH ₄ / CO ₂ / O ₂ = 1,5/ 1 / 0,25, fluxo total 107,5 ml.min ⁻¹).	89
Figura 28 - Padrões de DRX dos catalisadores NiMZ contendo diferentes teores de níquel após a reação de reforma oxidativa de biogás (T: fase tetragonal do ZrO ₂ , NiO: fase cúbica do NiO, C: carbono grafite).	92
Figura 30 - Ensaio catalítico da reforma oxidativa do biogás: (a) conversão de CH ₄ , (b) CO ₂ e (c) Razões H ₂ /CO nos produtos da reação (Condições: T=750°C, CH ₄ / CO ₂ / O ₂ = 1,5/ 1 / 0,25, fluxo total 107,5 ml.min ⁻¹).	96
Figura 31 - MEV (x 4000) da amostra Ni20YZ.	100
Figura 32- MEV (x 4000) da amostra Ni40YZ.	100
Figura 33 - MEV (x 4000) da amostra Ni4YZ.	101

Figura 34 - Padrões DRX dos catalisadores NiO-Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ após 6hs da reforma oxidativa do biogás. (a) Superposição dos DRX entre ângulos de Bragg 10° a 80°; (b) Ampliação entre ângulos 40° e 48°.....	102
Figura 35 - MEV (x 25 000) do catalisador Ni40YZ.....	103
Figura 36 - MEV (x 25 000) do catalisador Ni20YZ.....	103
Figura 37 - MEV (x 25 000) do catalisador Ni4YZ.....	104
Figura 38 - MEV (x 25 000) do catalisador NiY.....	104
Figura 39 - Resultados dos testes catalíticos da reforma oxidativa do biogás sobre catalisadores NiO-Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ com diferentes teores de níquel: conversão de CH ₄ (a), CO ₂ (b) e Razões H ₂ /CO (c) nos produtos da reação (Condições: T=750°C, razão molar dos reagentes na entrada do reator CH ₄ / CO ₂ / O ₂ = 1,5/ 1 / 0,25, fluxo total 107,5 ml.min ⁻¹).....	108
Figura 40 - Teste de estabilidade do catalisador Ni20YZ na reforma oxidativa do biogás durante 24h de reação.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características estruturais dos polimorfos do ZrO_2	24
Tabela 2 – Área superficial dos catalisadores $NiO-MgO-ZrO_2$ com variação de Mg.	38
Tabela 3 – Tamanho médio do cristalito (D) e parâmetro de rede dos catalisadores $NiO-MgO-ZrO_2$ com variação de Mg.	39
Tabela 4 – Energias de ligação (BE, eV) dos picos principais dos espectros XPS dos elementos presentes nos catalisadores $NiO-MgO-ZrO_2$	42
Tabela 5 – Razões atômicas na superfície e no bulk dos catalisadores $NiO-MgO-ZrO_2$ com variação de Mg.	43
Tabela 6 – Áreas integradas dos picos RTP dos catalisadores $NiO-MgO-ZrO_2$ com variação de Mg expressas em mols de H_2	45
Tabela 7 – Propriedades texturais dos catalisadores $NiO-MgO-ZrO_2$ com diferentes teores de níquel e resultados obtidos por RTP.	47
Tabela 8 – Tamanho médio dos cristalitos obtidos pelo DRX in situ dos catalisadores $NiO-MgO-ZrO_2$ com diferentes teores de níquel.	51
Tabela 9 – Propriedades físico-químicas dos catalisadores $NiO-Y_2O_3-ZrO_2$ com variação de Y.	54
Tabela 10 – Energias de ligação (eV) dos picos principais do Ni, Zr e Y obtidos por XPS dos catalisadores $NiO-Y_2O_3-ZrO_2$ com variação de Y.	56
Tabela 11 – Composição atômica na superfície (XPS) e nos bulk (EDX) dos catalisadores $NiO-Y_2O_3-ZrO_2$, com variação de Y.	57
Tabela 12 – Áreas integradas dos perfis RTP dos suportes catalíticos YZ e suas respectivas áreas superficiais.	60
Tabela 13 – Áreas dos picos integrados dos perfis RTP dos catalisadores, expresso em moles de H_2	62
Tabela 14 – Propriedades físico-químicas dos catalisadores $NiO-Y_2O_3-ZrO_2$ com diferentes teores de Ni e resultados da análise por RTP.	65
Tabela 15 – Taxas de deposição de carbono ($mmolC.min^{-1}$) para os catalisadores $NiO-MgO-ZrO_2$ durante a reforma seca e reforma oxidativa do biogás modelo.	74
Tabela 16 – Taxa de deposição do carbono ($mmolC.min^{-1}$) para os catalisadores $NiO-Y_2O_3-ZrO_2$ durante a reforma seca e reforma oxidativa do biogás.	94

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:

