

## EFEITO DO NÍQUEL SUPORTADO NO ÓXIDO MISTO DO TIPO PEROVSKITA $\text{LaFeO}_3$ PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Auta Narjara de Brito Soares<sup>a,\*</sup>, Karina Tamião de Campos Roseno<sup>a,b</sup>, Martin Schmal<sup>a,c</sup>, Reinaldo Giudici<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Laboratório de Pesquisa e Inovação em Processos Catalíticos/Departamento de Engenharia Química/Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil*

<sup>b</sup>*Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica/Universidade Santa Cecília, Santos, Brasil*

<sup>c</sup>*NUCAT/Programa de Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil*

\*E-mail: autanarjara@usp.br

### Resumo

Perovskitas sintetizadas pelo método de Pechini foram avaliadas como catalisadores para a reação de oxidação parcial do metano. O efeito de partículas metálicas de níquel impregnadas por via úmida sobre as perovskitas também foi avaliado para a mesma reação. As amostras foram caracterizadas por análises termogravimétricas (TGA/DTGA), difração de raio X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e redução a temperatura programada (TPR). Os testes catalíticos foram realizados a 700°C, a pressão atmosférica, para uma vazão de alimentação de 200 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. As amostras impregnadas com níquel apresentaram maior conversão e seletividade para a reação de oxidação parcial, como esperado devido a reatividade do metal usado como fase ativa no catalisador proposto.

**Palavras chave:** perovskitas, níquel, oxidação parcial do metano, hidrogênio, reforma do metano.

### Abstract

Perovskites synthesized by the Pechini method were evaluated as catalysts for the partial oxidation reaction of methane. The effect of wet impregnated nickel metal particles on perovskites was also evaluated for the same reaction. The samples were characterized by thermogravimetric analysis (TGA / DTGA), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and programmed reduction temperature (TPR). The catalytic tests were carried out at 700 °C at atmospheric pressure for a feed rate of 200 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. The samples doped with nickel showed higher conversion and selectivity to the partial oxidation reaction, as expected due to the reactivity of the metal used as the active phase in the proposed catalyst.

**Keywords:** perovskites, nickel, partial oxidation methane, hydrogen, methane reforming.

## 1. Introdução

Dentre os diversos fatores considerados em um projeto industrial, um dos mais relevantes é o custo operacional [1]. O alto investimento das plantas de geração de gás de síntese, cerca de 50% do investimento total para plantas de metanol e amônia [2], por exemplo, torna necessário um grande esforço de inovação e pesquisa para otimizar os processos de reforma.

A oxidação parcial devido ao seu caráter levemente exotérmico é uma boa opção para aumentar a eficiência comparada a outros processos, como a reforma a vapor [3]. Há uma vasta literatura indicando que catalisadores de metais nobres como Rh, Ru e Pt são os mais eficientes para esses processos [4–6]. No entanto, o custo desses materiais limita o uso. Sendo assim, industrialmente o níquel continua sendo mais atraente devido a sua reatividade e baixo custo, apesar da sua facilidade em sofrer desativação atribuída a deposição de coque.

Na busca por catalisadores ativos nas reações de reforma de hidrocarbonetos, os precursores óxidos do tipo perovskita  $ABO_3$  são ótimos candidatos. A estrutura de uma perovskita pode ser modificada para obtenção de materiais ativos, seletivos e estáveis para diversas aplicações, como a produção de gás de síntese. Estes sistemas exibem estabilidade térmica elevada em uma ampla faixa de temperatura, assim como alta capacidade de estocagem e condutividade do íon oxigênio[7]. Os precursores do tipo perovskita não apenas preenchem os requisitos de estabilidade para as reações de reforma, mas atuam também como suporte de partículas ativas formadas por redução prévia ou mesmo *in situ* dos cátions B, formando cristalitos metálicos bem dispersos e estáveis sobre a matriz óxida  $AO_x$  [8,9].

As características de catalisadores contendo metais baratos em sua composição, como níquel, ferro e cobalto, para os processos de oxidação têm sido estudados [10–12]. Esses estudos possibilitaram verificar as diferenças entre as seletividades dos produtos entre os catalisadores, a relação  $H_2/CO$  e abrem caminho para um melhor entendimento do caminho reacional.

Dentro deste contexto, a preparação de catalisadores que utiliza precursores com estrutura perovskita é interessante pois, quando submetidos ao meio reacional a alta temperatura, estes materiais adquirem grandes quantidades de partículas metálicas de tamanho nanométrico dispersas em uma matriz óxida[13,14].

No presente trabalho, um catalisador de níquel

suportado no óxido misto com estrutura tipo perovskita  $LaFeO_3$  foi avaliado na reação de oxidação parcial do metano (OPM) para produção de gás de síntese. Os catalisadores foram caracterizados por análises termogravimétricas, redução a temperatura programada (TPR), difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

## 2. Experimental

### *Síntese dos óxidos tipo Perovskita*

Para a obtenção da perovskita  $LaFeO_3$ , foi empregado o método de Pechini, segundo o qual foram preparadas soluções 0,4M de  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Aldrich, 99% de pureza),  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Aldrich, 98% de pureza), e 1,1M de ácido cítrico (AC) (Aldrich, 99,5% de pureza). As soluções dos nitratos metálicos foram misturadas a temperatura ambiente de modo a obter uma mistura equimolar dos cátions, adicionando em seguida a solução de AC. A solução obtida foi levada para aquecimento em banho de silicone até 60°C sob agitação a 400 rpm por 30 minutos. A seguir, foi adicionada uma solução de etileno glicol (EG) (Aldrich, 99% de pureza) na razão de AC:EG= 3:2 e a temperatura foi elevada à 83°C. Após, cerca de 4h, a mistura, continuamente agitada nesta temperatura, polimerizou-se, dando origem a um sólido de aspecto esponjoso, o qual foi levado para secagem em estufa durante 12 horas. O sólido seco foi macerado e levado para calcinação em forno mufla até atingir a temperatura de 700°C, a uma taxa de 5°C/min, e permaneceu nessa temperatura por 3 horas.

Para a amostra dopada com níquel foi utilizado o método de impregnação por via úmida. Neste procedimento foi utilizado nitrato de níquel hexahidratado,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Aldrich, 99,99%) a ser impregnado afim de se obter 15%Ni na perovskita. A massa de nitrato foi pesada na proporção de níquel desejada e dissolvida 0,5 mL de água ionizada. A solução de níquel foi gotejada sobre a massa da perovskita  $LaFeO_3$ , onde a cada gota o composto era macerado a fim de favorecer a impregnação do níquel. Em seguida a mistura foi levada para secagem na estufa por aproximadamente 17 horas a 120°C. As perovskitas  $LaFeO_3$  e  $LaFeO_3$  com 15% de níquel foram denotadas como LF e LF\_15Ni, respectivamente.

### *Caracterização dos óxidos tipo Perovskita*

Análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento DTG-60H Shimadzu a fim de avaliar a estabilidade dos

precursores catalíticos (resinas poliméricas) sintetizados. Para esta técnica, uma massa de 10 mg da amostra foi aquecida entre 25° e 1000°C, a uma taxa de 10°C/min sob fluxo de 100 cm<sup>3</sup>/min ar sintético e monitorada a perda de massa.

A análise de Difração de Raio X (DRX) foi realizada em um equipamento Miniflex da Rigaku, com faixa de 10-80° para o ângulo de Bragg, velocidade de varredura de 1 s/passos e 0,05 como tamanho do passo. Essa análise permitiu identificar as estruturas cristalinas das amostras.

Para avaliação morfológica das partículas foram realizadas análises de Microscopia de Transmissão (TEM). O equipamento de TEM utilizado foi um modelo JEOL JEM 2100 com tensão de aceleração máxima de 200 kV; resolução de 0,23 nm (ponto) e 0,14 nm (rede); magnificação máxima de 1.500.000 vezes e detector HAADF (“High Angle Annular Dark Field”).

Os perfis de Temperatura de Redução Programada (TPR) foram obtidos a partir de um detector de condutividade térmica (TCD). A análise foi realizada com base em uma mistura de 1,5% H<sub>2</sub>/Ar, partindo de 30°C até 1000°C a 10°C/min, sob vazão de 30 mL. min<sup>-1</sup>.

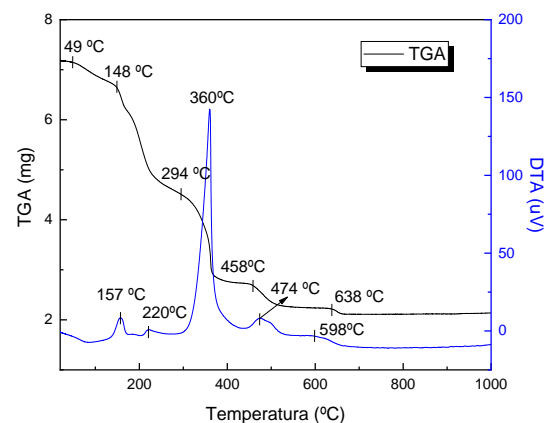
#### Testes catalíticos

Os catalisadores foram avaliados na reação de oxidação parcial do metano a pressão atmosférica e 700°C. Uma massa de 60 mg de amostra foi posicionada entre duas camadas de lã de quartzo em um reator de quartzo na forma de “U” com fluxo descendente, aquecido por um forno com programador de temperatura. A temperatura do fluxo foi medida com um termopar instalado na altura do leito e controlada por um regulador. Anterior aos testes catalíticos, as perovskitas foram reduzidas em fluxo de H<sub>2</sub> a 50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, até 650°C com taxa de 10°C/min, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Em seguida, os testes catalíticos foram conduzidos com razão de alimentação CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>= 2/1 e vazão total de 200 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. Os gases efluentes do reator foram analisados por um cromatografo a gás Perkin Elmer N2000, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna capilar (Carboxen 1010), utilizando He como gás de arraste. Os produtos identificados foram H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, eteno e etano. Os gases de alimentação CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> e o gás de redução H<sub>2</sub> são de alta pureza (99,995%).

### 3. Resultados e discussão

#### Caracterizações

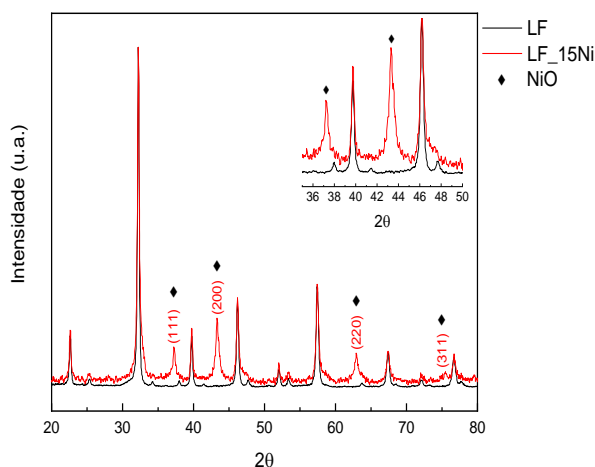
As curvas de TGA/DTG da amostra LF (Figura 1) permitem entender as transformações que ocorreram através da perda de massa durante o aquecimento. A faixa de temperatura compreendida até cerca de 200°C revela uma redução na massa devido a liberação de água estrutural e substâncias voláteis. A região entre 200°C e 400°C corresponde a formação do óxido misto com estrutura característica perovskita, indicada através do pico de formato íngreme como resultado da liberação dos gases nitrogenados e outros compostos orgânicos. A partir de 450°C é possível notar a liberação dos compostos nitrogenados restantes e demais compostos orgânicos ou inorgânicos que possam ter se formado durante a reação. A curva termodiferencial (DTG) revela a natureza fortemente exotérmica da reação através do pico em 360°C, no qual há a formação do material desejado. A partir dessa temperatura é possível notar duas pequenas oscilações na curva, apontando concordância com a curva de TGA em relação a liberação dos compostos residuais da reação. O material apresenta comportamento estável a partir de 600°C, de modo que não é possível ver nenhuma alteração com o aumento da temperatura. Considerando este fato, foi indicada a temperatura de 650°C para a etapa de calcinação do material.



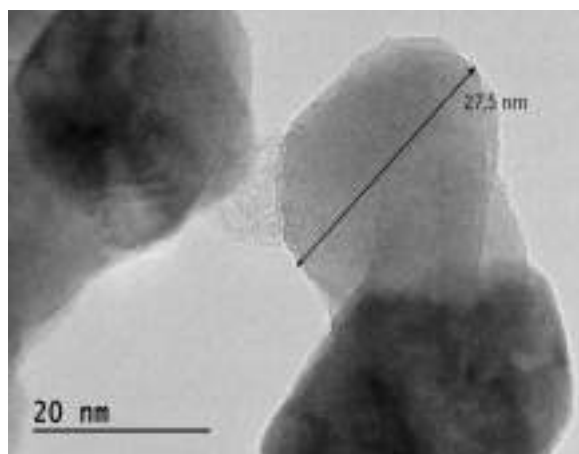
**Figura 1.** Curva de TGA e DTG da perovskita LaFeO<sub>3</sub>.

Os difratogramas de raio X (Figura 2) mostram que a impregnação com níquel não modificou a estrutura ortorrômbica do óxido tipo perovskita, acrescentando apenas os picos característicos do metal. O tamanho médio de cristallitos foram calculados por meio da equação de Scherrer, e foram obtidos valores de 28 nm para as amostras LF e LF<sub>15</sub>Ni. A distribuição do tamanho de partícula dos nanocristais é sensível tanto ao método de síntese quanto a temperatura de calcinação do material [15,16]. A calcinação provoca alterações texturais e morfológicas nas

partículas, como resultado da redução da área superficial devido à sinterização do material, como é possível observar na Figura 3. O tamanho de cristalito encontrado na Figura 3 está em concordância com os calculados pela equação de Scherrer.

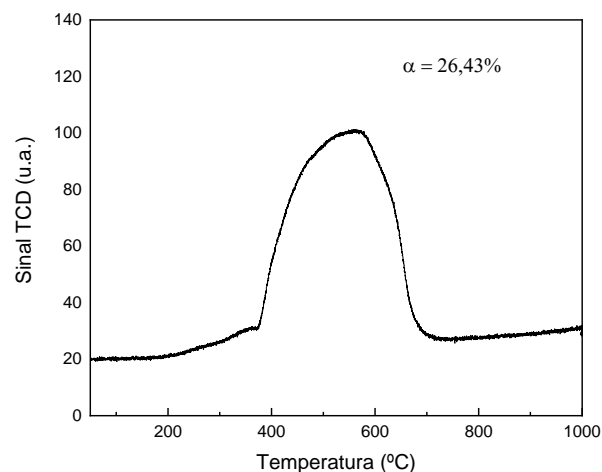
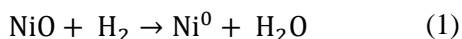


**Figura 2.** DRX das amostras LF e LF\_15Ni



**Figura 3.** Efeito da sinterização na amostra LF\_15Ni.

A análise de redução a temperatura programada, Figura 4, forneceu informações sobre o estado de oxidação e a interação entre o metal e o óxido. O perfil apresentou um comportamento gaussiano, onde foi possível visualizar duas regiões. A primeira é um ombro na curva, indicando que houve um início de redução. A seguir, na segunda região, a taxa de redução cresceu exponencialmente com o aumento da temperatura até um valor máximo. Posteriormente, essa taxa decresceu indicando que a redução do óxido (NiO) a metal (Ni<sup>0</sup>), equação 1 [17].



**Figura 4:** Perfil de TPR da amostra LF\_15Ni

### Avaliação Catalítica

A Figura 5 e Tabela 1 mostram, respectivamente, as conversões de CH<sub>4</sub> e os resultados de seletividade e razão H<sub>2</sub>/CO obtidas na reação de POM para os catalisadores LF e LF\_15Ni. Verifica-se que o catalisador LF apresentou conversão de CH<sub>4</sub> em torno de 27%, enquanto a amostra com Ni teve o dobro de conversão.

Com W/F igual a 0.40 Kg.s.mol<sup>-1</sup> as taxas foram 1,56 e 3,30 mol.g<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> para LF e LF\_15Ni, respectivamente, indicando que o catalisador com Ni apresentou o dobro da atividade do catalisador sem a presença do Ni. Nota-se que a seletividade também aumentou duas vezes em relação a perovskita pura. Este valor está em acordo com Tamião et al [11] para as mesmas condições experimentais (W/F=0.40), onde a conversão foi 28% e a seletividade para H<sub>2</sub> igual 16,6%. Importante é que o catalisador LF\_15Ni, apresentou baixa seletividade de CO<sub>2</sub> quando comparado com o catalisador LF. Estes resultados estão de acordo com Dai et al. [17] para a perovskita LaFeO<sub>3</sub>.

O níquel é conhecido como um substituto potencial aos metais nobres como fase ativa para as reações de reforma do metano. No entanto, apresenta a desvantagem da desativação atribuída a formação de coque durante a reação de POM. Entretanto, o catalisador de Ni suportado na perovskita se manteve estável sob fluxo reagente. Uma possibilidade para este resultado é que a desativação por deposição de carbono pode ser minimizada caso as espécies metálicas sejam bem dispersas na superfície do catalisador [11,18].

Nota-se nos resultados de seletividade que a amostra LF formou grande quantidade de CO<sub>2</sub>, além de etano e eteno quando comparada ao catalisador com níquel.

Porém, o que sugere-se para explicar a atividade

dessas amostras é que inicialmente, o metano e oxigênio foram adsorvidos na superfície do catalisador formando CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O através das reações de oxidação total e parcial do metano. Além de ocorrer a reoxidação das espécies metálicas formando óxidos de Ni. A presença de óxido de Ni favorece a oxidação do metano. No entanto, o Ni suportado na perovskita, a qual apresenta a propriedade de mobilidade do oxigênio (redox), favoreceu a formação do gás de síntese em uma razão H<sub>2</sub>/CO de 2 apropriada para a utilização no processo de Fischer-Tropsch.

A alta razão H<sub>2</sub>/CO também observada com a perovskita LF pode ser devido a predominância das reações de reforma a vapor (CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O → 3H<sub>2</sub> + CO) e Shift (CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>).

Etano e eteno foram produtos de reação apenas com o catalisador LF. A formação destes hidrocarbonetos são atribuídas a reações secundárias. Em particular, ocorre a associação oxidativa do metano formando etano (2CH<sub>4</sub> + 1/2O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + 1/2C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) e em paralelo a desidrogenação do C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>) [11].

**Figura 5.** Teste de 3 horas para reação de oxidação Parcial nos catalisadores LF e LF<sub>15</sub>Ni.

Tabela 1. Testes catalíticos da POM durante 3 h sob fluxo reagente.

Catal.	X CH <sub>4</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO	Seletividade (%)				
			H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
LF	27	3,4	30	9	57	2	2
LF <sub>15</sub> Ni	56	2,1	60	30	9	0	0

#### 4. Conclusões

As amostras sintetizadas pelo método de Pechini apresentam tamanho nanométrico de cristais. As partículas da amostra dopada, devido aos processos de calcinação, apresentaram maior efeito de sinterização. Em contrapartida, por estarem dopadas com níquel a reatividade na reação de oxidação parcial foi bem mais evidenciada do que na amostra sem níquel. A presença do metal também favoreceu a formação dos produtos de interesse, como era esperado por ser o níquel bastante utilizado como fase ativa nos processos de reforma de hidrocarbonetos.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio dado pela Agência CNPq.

#### 6. Referências

- [1] J.L.G. Peña, M. A; Gomez, G. P; Fierro, New catalytic routes for syngas and hydrogen production, Appl. Catal. A Gen. 144 (1996) 7–57.
- [2] S.C.S.C. Freni, Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions, J. Power. 87 (2000) 28–38.
- [3] I. Dybkjær, C. V Ovesen, N.C. Schjødt, J. Sehested, S.G. Thomsen, Journal of Natural Gas Science and Engineering Natural gas to synthesis gas e Catalysts and catalytic processes, J. Nat. Gas Sci. Eng. 3 (2011) 423–459. doi:10.1016/j.jngse.2011.03.004.
- [4] Y.U.N.H. Hu, E.L.I. Ruckenstein, Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO 2 Reforming, Adv. Catal. 48 (2004) 297–345. doi:10.1016/S0360-0564(04)48004-3.
- [5] M. Khajenoori, M. Rezaei, B. Nematollahi, Preparation of noble metal nanocatalysts and their applications in catalytic partial oxidation of methane, J. Ind. Eng. Chem. 19 (2013) 981–986. doi:10.1016/j.jiec.2012.11.020.
- [6] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, T. Yashima, Production of synthesis gas via methane reforming with CO 2 on noble metals and small amount of noble- ( Rh- ) promoted Ni catalysts, 31 (2006) 555–561. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.06.010.
- [7] C. Zener, Interaction between the d-Shells in the Transition Metals: Ferromagnetic Compound of Magnese with Perovskite Structure., Ferromagn. Compd. Manganese. 82 (1950) 403–405.
- [8] M. De Santana, R. Crisóstomo, R. Neto, F. Bellot, P. Bargiela, G. Carneiro, C. Resini, E. Carbó-argibay, Perovskite as catalyst precursors in the partial oxidation of methane : The effect of cobalt , nickel and pretreatment, 299 (2018) 229–241. doi:10.1016/j.cattod.2017.06.027.
- [9] M.B. Bellakki, B.J. Kelly, V. Manivannan, Synthesis, characterization, and property studies of (La, Ag) FeO<sub>3</sub> (0.0 < x < 0.3) perovskites, J. Alloys Compd. 489 (2010)

- 64–71. doi:10.1016/j.jallcom.2009.08.059.
- [10] C.R.B. Silva, N.F.P. Ribeiro, M.M.V.M. Souza, Partial oxidation of methane over Ni – Co perovskite catalysts, *Catal. Commun.* 12 (2011) 665–668. doi:10.1016/j.catcom.2010.12.025.
- [11] K.T.C. Roseno, R. Brackmann, M.A. da Silva, M. Schmal, Investigation of LaCoO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub> and LaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> perovskites as catalyst precursors for syngas production by partial oxidation of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 18178–18192. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.07.207.
- [12] K. Rida, M. a. Peña, E. Sastre, a. Martinez-Arias, Effect of calcination temperature on structural properties and catalytic activity in oxidation reactions of LaNiO<sub>3</sub> perovskite prepared by Pechini method, *J. Rare Earths*. 30 (2012) 210–216. doi:10.1016/S1002-0721(12)60025-8.
- [13] S. Maria, D. Lima, J. Mansur, D.D.E. Química, U. Federal, D.S. Carlos, R.W. Luís, S.C. Sp, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PEROVSKITAS LaNi(1-X)CoXO<sub>3</sub> COMO PRECURSORES DE CATALISADORES PARA A CONVERSÃO DO METANO A GÁS DE SÍNTESE PELA REFORMA COM CO<sub>2</sub>, *Quim. Nova*. 30 (2007) 298–303.
- [14] G. Carneiro, D. Araujo, S. Lima, C. Rangel, L. Garci, V. La, M.A. Pen, Characterization of precursors and reactivity of LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> for the partial oxidation of methane, 108 (2005) 906–912. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.044.
- [15] N. An, I.Y. Mittova, O. V Almjashaeva, S.A. Kirillova, V. V Gusarov, Influence of the Preparation Conditions on the Size and Morphology of Nanocrystalline Lanthanum Orthoferrite, *Glas. Phys. Chem.* 34 (2008) 756–761. doi:10.1134/S1087659608060138.
- [16] P. V. Gosavi, R.B. Biniwale, Pure phase LaFeO<sub>3</sub> perovskite with improved surface area synthesized using different routes and its characterization, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 324–329. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.09.005.
- [17] X. Dai, C. Yu, Q. Wu, Comparison of LaFeO<sub>3</sub>, La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub>, and La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> perovskite oxides as oxygen carrier for partial oxidation of methane, *J. Nat. Gas Chem.* 17 (2008) 415–418. doi:10.1016/S1003-9953(09)60019-0.
- [18] G. Gonza, F. Pompeo, N.N. Nichio, M. Montes, Characterization of Ni / SiO<sub>2</sub> and Ni / Li-SiO<sub>2</sub> catalysts for methane dry reforming, 108 (2005) 856–862. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.024.