

Artigo

Estudo de Catalisadores Ni/ZrO₂ e Ni/SiO₂ na Reação de Metanação do CO**da Silva, D. C. D.; Letichevsky, S.; Appel, L. G.; Borges, L. E. P****Rev. Virtual Quim.*, 2015, 7 (4), 1189-1204. Data de publicação na Web: 21 de fevereiro de 2015<http://www.uff.br/rvq>**Study of Ni/ZrO₂ and Ni/ SiO₂ Catalysts in the CO Methanation Reaction**

Abstract: Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEM) converts the chemical energy of hydrogen, into electricity. One of the challenges for development of this technology is the sensitivity of the PEM cell's Pt electrocatalysts when exposed to CO (contaminant of the hydrogen generated in steam reforming reactions). In this work, catalysts based on Ni, Zr and Si were synthesized by different methods. The oxidized materials were characterized by N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD), cyclohexane dehydrogenation reaction, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Temperature Programmed Reduction (TPR). Moreover, tests of CO methanation were performed and reaction rates were calculated for the selection of the most active catalyst in this reaction. The supported catalysts were the most active in CO methanation. Among all the Ni/ZrO₂ was 20 times more active than the reference catalyst (Ni/SiO₂). It was observed that the metal area available is not the key factor to justify the best catalytic performance Ni/ZrO₂.

Keywords: Hydrogen purification; PEM cells; methanation.

Resumo

Células a combustível do tipo "Proton Exchange Membrane" (PEM) convertem a energia química do hidrogênio em energia elétrica. Um dos desafios para o desenvolvimento desta tecnologia é a sensibilidade dos eletrocatalisadores de Pt da célula PEM frente ao CO (contaminante do hidrogênio gerado nas reações de reforma a vapor). Neste trabalho foram sintetizados catalisadores à base de Ni, Zr e Si por diferentes métodos. Os materiais oxidados foram caracterizados pelas técnicas de fisissorção de N₂, difração de raios X (DRX), reação de desidrogenação do cicloexano, espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e redução à temperatura programada (TPR). Foram realizados testes catalíticos de metanação do CO e as taxas de reação foram calculadas para a seleção do catalisador mais ativo nesta reação. Os catalisadores suportados foram os mais ativos na metanação do CO. Dentre todos, o Ni/ZrO₂ foi 20 vezes mais ativo do que o catalisador de referência (Ni/SiO₂). Foi observado que a área metálica disponível não é o fator chave para justificar o melhor desempenho catalítico do Ni/ZrO₂.

Palavras-chave: Purificação de hidrogênio; células PEM; metanação.

* Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Química- SE5, CEP 22290-270, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ luiz@ime.eb.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150067](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150067)

Estudo de Catalisadores Ni/ZrO₂ e Ni/SiO₂ na Reação de Metanação do CO

Daniela C. D. da Silva,^a Sonia Letichevsky,^b Lucia G. Appel,^b Luiz Eduardo P. Borges^{a,*}

^a Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Química- SE5, CEP 22290-270, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Instituto Nacional de Tecnologia, Laboratório de Catálise, CEP 21081-312, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* luiz@ime.eb.br

Recebido em 1 de setembro de 2014. Aceito para publicação em 12 de fevereiro de 2015

1. Introdução

2. Metodologia

- 2.1. Síntese dos catalisadores
- 2.2. Caracterizações
- 2.3. Testes catalíticos

3. Resultados e discussão

- 3.1. Caracterização dos catalisadores
- 3.2. Testes catalíticos

4. Conclusão

1. Introdução

As células a combustível são dispositivos que convertem a energia química de um combustível em energia elétrica e térmica, gerando uma corrente contínua. Existem diferentes tipos de células e dentre elas as células "Proton Exchange membrane" (PEM) se destacam por serem promissoras para a utilização em veículos leves e outros dispositivos móveis.¹ Um dos combustíveis mais utilizados é o gás hidrogênio (H₂). O H₂ não é disponível em sua forma pura e deve ser produzido a partir de uma matéria-prima

tal como: hidrocarboneto, gás natural, carvão, etanol, dentre outras. As pesquisas na produção de H₂ se concentram em quatro processos: gaseificação da biomassa e as reações de reforma a vapor do metano, metanol e etanol. No caso do Brasil, o uso do etanol é interessante porque além de ser uma fonte renovável de energia, permitindo a produção sustentável de H₂, este álcool já é produzido em larga escala e possui uma ampla rede de distribuição.

Segundo a literatura, juntamente com o H₂ produzido na reforma a vapor do etanol são gerados monóxido de carbono (CO) e acetaldeído (C₂H₄O).^{2,3} Estudos mostram que

o CO se comporta como um veneno frente aos eletrodos de platina (Pt) das células PEM. Além disso, o C_2H_4O pode ser decomposto quimicamente ou termicamente funcionando como uma fonte potencial de geração de CO, e, portanto, também deve ser removido da corrente de H_2 antes que esta seja alimentada à PEM.^{4,5,6,7} Vale salientar que há um conflito na literatura sobre o teor máximo de CO que uma célula PEM pode tolerar para aplicações automotivas. O valor máximo tolerável está em torno de 100 ppm de CO. Cabe lembrar que a tendência é que este limite máximo se torne cada vez maior com os avanços tecnológicos nos eletrocatalisadores.

Em geral, a purificação do H_2 é feita em duas etapas. A primeira etapa se dá via reação “water gas shift” (WGS), que reduz a concentração do CO para valores inferiores a 1%vol. A segunda etapa tem a finalidade de remover o CO residual, sendo a reação de metanação uma das mais usadas. Na metanação os reagentes já estão presentes na corrente de H_2 e quantidades muito pequenas deste combustível serão consumidas. O metano (CH_4) gerado é inerte à Pt e pode ser aproveitado em processos de combustão para geração de energia.⁸ No entanto, cabe ressaltar que o CO_2 , que é presente em grandes quantidades (aproximadamente 25%vol), também pode sofrer metanação, provocando o consumo indesejado do H_2 . Assim é importante o desenvolvimento de catalisadores que sejam ativos e seletivos apenas na metanação do CO. Outra possibilidade seria a remoção do CO_2 , via absorção ou adsorção, antes que a reação de metanação fosse conduzida.^{4,5,9}

A hidrogenação do CO foi relatada pela primeira vez por Sabatier e Senderens no início do século XX e além da purificação do H_2 para utilização em células PEM, esta reação tem outras aplicações industriais tais como: síntese da amônia e a produção de gás natural sintético.¹⁰

A literatura mostra que a adição de ZrO_2 em catalisadores à base de Ni promove a reação de metanação do CO, mas existem divergências entre os autores quanto aos

fenômenos envolvidos nesta reação. Por exemplo, Andersson e col. (2008) estudaram a metanação do CO considerando que a dissociação do CO sobre a superfície do Ni é sensível à estrutura e também à presença de H_2 . Segundo estes autores, existem diferentes tipos de estruturas cristalinas e superficiais de Ni que podem se comportar como sítios ativos. Por exemplo, em experimentos em ultra alto vácuo e em ausência de H_2 , a dissociação do CO ocorre de forma direta na qual somente os sítios subcoordenados ou “steps” são ativos. Já nas condições de metanação (em presença de H_2) a dissociação do CO ocorre por meio da formação das espécies intermediárias COH, embora também ocorra mais favoravelmente nos sítios “steps”.¹⁰ Vale ainda salientar que este é o único trabalho que trata da questão da sensibilidade à estrutura na metanação do CO.

Em outro trabalho, Liu e col. (2009) estudaram os sistemas catalíticos Ni-B-O₆ e Ni-B-Zr-O₆ sintetizados pela técnica de redução química. Foram avaliados os efeitos do teor de zircônio (Zr) sobre a atividade catalítica na metanação do CO. Foi observado que o Zr promove o desempenho catalítico do Ni-B-Zr-O₆ que apresentou melhores resultados que o sistema Ni-B-O₆. Através da análise de XPS, os autores concluíram que o Zr afeta a interação eletrônica entre os átomos de Ni e B, indicando que durante o processo de preparação há a formação de um “cluster” entre os três átomos Ni-B-Zr. Além disso, os autores sugerem ser possível a existência de espécies Zr dispersas na superfície das nanopartículas de Ni-B. Tais partículas Ni-B tendem a se aglomerar devido à alta energia superficial, porém quando espécies Zr permanecem dispersas na superfície destas partículas, isto leva à diminuição de seus tamanhos. Deste modo, os autores inferem que o Zr exerce um efeito protetor sobre as nano partículas Ni-B conferindo-lhes maior estabilidade térmica e conseqüentemente promovendo a reação de metanação.⁵

Por outro lado, Kramer e col. (2009) investigaram a influência de diversos

dopantes em conteúdos variados sobre a atividade e seletividade de catalisadores à base de Ni na metanação do CO em presença de CO₂. Segundo os autores, a adição de Zr aumenta a atividade dos catalisadores na metanação de ambos os óxidos. Os autores relatam o aumento da seletividade para a metanação do CO em detrimento da metanação do CO₂. Possivelmente este resultado se correlaciona a uma diminuição da conversão do CO₂ e não a uma possível competição entre ambos os óxidos, ou ainda entre os reagentes e outras espécies carbonáceas (CO_x), pelos sítios de metanação. O catalisador Re_{2,2}Ni_{97,8}O_x não exibe atividade catalítica significativa para a metanação do CO ou CO₂, porém quando o Zr é adicionado a atividade aumenta consideravelmente indicando que os íons Zr (ou ainda, a região interfacial entre o Ni e a ZrO₂) estão fortemente envolvidos na ativação da molécula de CO (clivagem da ligação entre o carbono e o oxigênio).¹¹

Rui-Fang e col. (2009) estudaram o efeito da adição da ZrO₂ ao catalisador Ni/SiO₂ na adsorção e metanação do CO. Segundo os autores, a adição de ZrO₂ ao Ni/SiO₂, nas condições da reação de metanação, promove a formação de uma grande quantidade de espécies intermediárias denominadas hidretos de carbonila hidrogenados, que são formados em baixas temperaturas. Nesse sistema catalítico, a formação de tais espécies estaria relacionada à alta atividade na metanação do CO. Ainda segundo os autores, a clivagem da ligação C-O ocorre, em grande parte, nas espécies intermediárias e não de forma direta via desproporcionamento do CO.¹²

Takenaka e col. (2004) estudaram a remoção do CO, em presença de 25%vol de CO₂ em correntes ricas em H₂, por meio da reação de metanação, utilizando-se diferentes tipos de catalisadores. Os catalisadores Ni/ZrO₂ e Ru/TiO₂ foram os mais efetivos, diminuindo a concentração de CO de 0,5% para 20 ppm, mantendo-se baixas conversões do CO₂ à CH₄. Segundo os autores, as atividades catalíticas são

fortemente correlacionadas com o tipo de suporte catalítico utilizado. O suporte ZrO₂ foi o mais apropriado para a utilização com Ni, enquanto que a TiO₂ foi mais apropriada com Ru. Os autores sugeriram que o efeito dos suportes sobre a metanação do CO pode ser explicado pelos diferentes tamanhos de partículas metálicas de Ni e Ru que são formadas sobre eles. Em relação ao catalisador Ru/TiO₂ quanto menor o tamanho das partículas metálicas de Ru, maior foi a atividade catalítica. Em contrapartida, para o catalisador Ni/ZrO₂ quanto maior o tamanho das partículas metálicas de Ni maior foi a atividade catalítica.¹³

Wang e col. (2010) estudaram o efeito da adição de ZrO₂ na estrutura e na atividade catalítica do Ni/SiO₂ para a metanação do CO presente em correntes ricas em H₂. Os catalisadores Ni/SiO₂ e Ni/ZrO₂-SiO₂ foram preparados pelo método aerogel e impregnação úmida, respectivamente. Segundo os autores, os catalisadores Ni/ZrO₂-SiO₂ são mais ativos do que os não promovidos com ZrO₂, obtendo-se a conversão completa do CO à CH₄ na temperatura de 240°C. Os resultados mostraram que o aumento do desempenho catalítico observado está correlacionado com o aumento da acidez do suporte, devido à adição da ZrO₂. O aumento da acidez levaria a um aumento da interação entre as espécies NiO e o suporte ZrO₂-SiO₂, aumentando a dispersão das espécies NiO e o grau de redução. Deste modo, estão presentes no catalisador Ni/ZrO₂-SiO₂ cristalitos de Ni menores, mais dispersos, mais ativos e com forte habilidade para adsorção de H₂, o que pode contribuir para o aumento da atividade catalítica na metanação do CO. Cabe mencionar que estes últimos resultados conflitam com as observações de Takenaka e col. (2004).^{13,14}

Ao contrário dos sistemas contendo Ni e Zr, aqueles contendo apenas Ni e Si não são tão eficientes na remoção do CO. Stuchly e Klusáček (1993) estudaram a metanação do CO sobre Ni/SiO₂ e verificaram que o CO e o H₂ adsorvem de forma competitiva sobre

pelo menos dois tipos de sítios catalíticos superficiais. Além disso, o CO pode ocupar o sítio de adsorção do H₂, através do mecanismo de substituição. A presença de H₂ permite a rápida formação e deposição de multicamadas de espécies carbonáceas (oxigenadas e não oxigenadas) que segundo os autores funcionam como intermediários de reações. Embora estas espécies sejam intermediários reacionais, grande parte delas permanece fortemente adsorvida na superfície do catalisador e não reagem.¹⁵

O presente trabalho tem por objetivo avaliar catalisadores Ni/ZrO₂ sintetizados por diferentes técnicas de preparo na reação de metanação de CO. Os materiais serão caracterizados quanto às suas propriedades físico-químicas, texturais e cristalográficas. O catalisador Ni/SiO₂ será utilizado como referência pois a SiO₂ tem propriedades inertes e não adsorve o CO (resultados não mostrados).

2. Metodologia

2.1. Síntese dos catalisadores

Para todos os catalisadores foi utilizado nitrato de níquel hexa-hidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) pureza de 99%, da MERK; como precursor da fase ativa.

Os catalisadores Ni/ZrO₂ (suportado em zircônia monoclínica), Ni/t-ZrO₂ (suportado em zircônia tetragonal) e Ni/SiO₂ (suportado em sílica) foram sintetizados por impregnação úmida com 10% m/m de Ni. Os suportes ZrO₂, t-ZrO₂ e SiO₂ foram fornecidos pela NORPRO. Os catalisadores Ni/ZrO₂n com 10 e 1% m/m de Ni (suportados em zircônia nanométrica) foram sintetizados por impregnação úmida e por impregnação úmida combinada com liofilização, respectivamente. A ZrO₂n utilizada foi da marca NANOAMOR. Todos os catalisadores foram submetidos à secagem em estufa (18h, 100°C) e posterior calcinação em mufla com fluxo de ar comprimido (5h, 500°C, 5°C min⁻¹,

20 mL min⁻¹).

2.2. Caracterização dos catalisadores

Fisissorção de N₂

Foi empregado um equipamento ASAP modelo 2020 da Micromeritics. As amostras oxidadas foram secas (100°C, 24h) e depois submetidas a tratamento “in situ” sob vácuo (350°C, 12h). Finalmente, a adsorção do N₂ foi realizada a -196°C.

Difração de raios-X (DRX)

Foi empregado o método do pó. As análises das amostras oxidadas foram realizadas em um difratômetro de raios-X Miniflex da marca Rigaku (30 kV, 15 mA) equipado com um tubo de cobre. A coleta dos dados foi realizada num intervalo 2θ de 25 a 80°, com passo de 0,02° s⁻¹.

Reação modelo de desidrogenação do cicloexano

Todas as amostras foram pré-tratadas. O pré-tratamento consiste em secagem seguida por redução. Na secagem, as amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 500°C, com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹, com fluxo de N₂ (30 mL min⁻¹), permanecendo nesta temperatura por 30 min. Em seguida, as amostras foram reduzidas com H₂ (30 mL min⁻¹) na mesma temperatura (500°C) por 30 min. Após esta etapa, as amostras foram expostas a um fluxo de N₂ (30 mL min⁻¹) até atingirem a temperatura ambiente. A reação foi realizada em pressão atmosférica, a 270°C, empregando-se um micro reator de leito fixo em linha com um cromatógrafo a gás. Foi usada uma razão H₂/C₂H₆ igual a 13. Os vapores do cicloexano foram gerados em um saturador (12°C) empregando-se H₂ como gás de arraste (90 mL min⁻¹).

Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Todos os catalisadores (não reduzidos) foram analisados na forma de finas pastilhas compostas pela amostra (50 mg) diluída em KBr (o qual não absorve energia na região do infravermelho) e suportadas em uma placa. Foi utilizado um espectrômetro da marca Nicolet Magna – IR 560 E.S.P.

Redução à temperatura programada (TPR)

Todas as amostras foram pré-tratadas (500°C, 5°C min⁻¹) com fluxo de O₂/He (8% em O₂, 30 mL min⁻¹). Ao atingir 500°C, as amostras foram mantidas durante 30 min nesta condição. Em seguida, foram expostas a um fluxo de inerte (He ou N₂, 30 mL min⁻¹, 30 min) e deixadas esfriar até a temperatura ambiente. As análises de TPR foram iniciadas com as amostras sendo aquecidas até 750°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e expostas a um fluxo de H₂/N₂ (24% em H₂, 40 mL min⁻¹). Ao atingir 750°C, as amostras foram mantidas por 1 h nesta condição. A intensidade do sinal de H₂ foi monitorada por um detector do tipo condutividade térmica (TCD). Os ensaios de TPR foram realizados em uma unidade multipropósito Auto Chem II Chemisorption Analyser da marca Micromeritics.

2.3. Testes catalíticos

Antes dos testes catalíticos as amostras foram submetidas ao pré-tratamento “in situ” descrito para a reação de desidrogenação do cicloexano. Foi empregado um micro reator de leito fixo cujos reagentes e produtos foram

monitorados em linha por um cromatógrafo a gás Agilent GC- 6880, equipado com um metanador e com dois detectores: de ionização por chama e de condutividade térmica.

Os testes de metanação do CO foram conduzidos na faixa de 150 a 400°C a pressão atmosférica. Foi utilizada uma massa de 30 mg de catalisador diluído com 770 mg de SiC. A vazão total utilizada na alimentação foi de 70 mL min⁻¹. Foi empregada uma mistura reacional com a seguinte composição: H₂ (50% vol), CO (200 ppm) e N₂ (balanço).

A medida das taxas de metanação foi realizada em condições diferenciais (em torno de 10%). As taxas foram obtidas a 150°C para todos os catalisadores.

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização dos catalisadores

Fisissorção de N₂

Os resultados indicados na Tabela 1 mostram que a ZrO₂, a t-ZrO₂ e a SiO₂ apresentam altas áreas superficiais quando comparadas à área específica da ZrO₂n. Após a impregnação com Ni, a área do sistema NiO/ZrO₂ foi menor do que a do suporte indicando que na impregnação o Ni possivelmente ocluiu alguns poros presentes na ZrO₂. O mesmo se observa para o sistema NiO/SiO₂, cuja área BET é inferior a da SiO₂. Tal característica não foi observada para o sistema NiO/t-ZrO₂, cuja área BET é aproximadamente igual à do respectivo suporte. Vale destacar que o erro das medidas é de aproximadamente 10%.

Tabela 1. Valores da área específica dos catalisadores e dos seus respectivos suportes

Catalisadores	Área BET/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Óxidos	Área BET/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
NiO/ZrO ₂	76	ZrO ₂ ⁽¹⁾	110
NiO/t-ZrO ₂	135	t-ZrO ₂ ⁽²⁾	129
NiO/ZrO ₂ n	10	ZrO ₂ n ⁽³⁾	10
NiO/ZrO ₂ n-1	10	SiO ₂	89
NiO/SiO ₂	72		

⁽¹⁾zircônia monoclínica; ⁽²⁾zircônia tetragonal e ⁽³⁾zircônia nanométrica

Na Figura 1 a e b são mostradas as isotermas de adsorção e dessorção, e a distribuição do tamanho dos poros dos catalisadores suportados. Estes resultados possibilitam conhecer os vários tipos de estruturas porosas formadas em função do tipo de óxido utilizado como suporte e do método de síntese empregado.

De acordo com os resultados na Figura 1 a, e com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), pode-se inferir que os catalisadores suportados, com exceção daquele à base de zircônia tetragonal, apresentam isotermas do tipo III e histerese H3. O NiO/t-ZrO₂

apresenta isoterma do tipo IV e histerese H4. As isotermas do tipo III são incomuns e indicam que as moléculas do gás adsorbato (N₂) têm mais afinidade umas pelas outras do que pela superfície do adsorvente (material catalítico) As isotermas do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos¹⁶. A histerese H3 está associada a agregados não rígidos de partículas lamelares, originando poros em formato de fenda. E a do tipo H4 é frequentemente associada a poros estreitos em forma de fenda¹⁷. As histereses H3 e H4 representam adsorventes que não possuem estrutura mesoporosa bem definida.

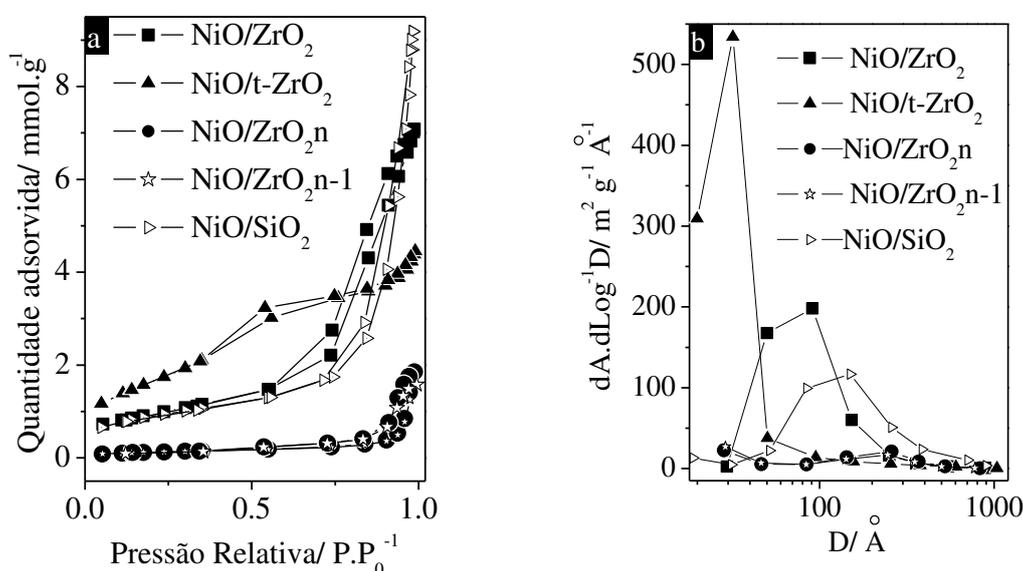


Figura 1. Resultados da análise de fisissorção de N₂ para os catalisadores suportados, sendo: a) Isotermas de adsorção e b) Distribuição do tamanho de poros. Onde: P é a pressão parcial de equilíbrio do gás à temperatura constante, P₀ é a pressão de vapor de saturação do adsorbato e D é o diâmetro médio dos poros

Distribuição do tamanho de poros

Segundo a IUPAC a porosidade é classificada da seguinte forma: microporos são os poros com diâmetro inferior a 2 nm, mesoporos são os poros com diâmetro na faixa de 2 e 50 nm, e macroporos são os poros com diâmetro superior a 50 nm.

Na Figura 1 b são mostrados os perfis de distribuição do tamanho dos poros dos sistemas suportados. O sistema NiO/ZrO₂ apresenta perfil de distribuição de tamanho de poros similar ao do NiO/SiO₂ (catalisador de referência). O primeiro possui a maior concentração dos poros com diâmetro em 10 nm e o segundo em 18 nm. Ambos os catalisadores suportados em ZrO₂n possuem a maior concentração de poros com diâmetro em 25 nm. Já o catalisador suportado em t-ZrO₂ apresenta a maior concentração de poros em 3 nm.

De acordo com a classificação da IUPAC todos estes materiais classificam-se como mesoporosos. No entanto, vale destacar que os poros do catalisador NiO/t-ZrO₂ concentram-se na faixa de 2 a 5 nm, com um máximo em 3 nm, aproximando-se das dimensões de materiais microporosos. Vale ainda destacar que as histereses dos tipos H3 e H4 representam sistemas que possuem estrutura mesoporosa que não é muito bem definida.

Difração de raios x

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas dos catalisadores suportados e dos seus respectivos suportes. Todos os catalisadores na fase oxidada apresentam picos de difração intensos e bem definidos, típicos de materiais com alta cristalinidade. De acordo com os resultados, as amostras dos catalisadores oxidados apresentam reflexões correspondentes ao NiO cúbico (grupo espacial Fm-3m número 225) cujas raias encontram-se nos ângulos 2θ: 37°, 43°, 62°, 75° e 79°.

Na Figura 2 a pode ser observado que a ZrO₂n apresenta raias de difração nas mesmas posições que a zircônia monoclinica. Entretanto, os sistemas à base de ZrO₂n apresentam raias mais estreitas do que aqueles à base de ZrO₂ o que sugere que os sistemas nanométricos apresentem maior cristalinidade, ou seja, maior grau de organização em sua estrutura cristalina. O que vai de encontro ao esperado para um material nanocristalino, sugerindo que este material talvez esteja aglomerado.

Na Figura 2 b são mostrados os perfis de difração das amostras NiO, NiO/ZrO₂ e ZrO₂. Pode ser observado que os difratogramas das amostras NiO/ZrO₂ e ZrO₂ são semelhantes. As duas raias adicionais, nas posições 37° e 43°, presentes no difratograma do NiO/ZrO₂ são as de maior intensidade para o NiO e podem ser atribuídas à presença deste composto.

A Figura 2 c mostra os perfis de difração do NiO, NiO/t-ZrO₂ e t-ZrO₂. Também aqui são observadas mais duas raias de difração no sistema NiO/t-ZrO₂ nas posições 37° e 43° referentes ao NiO.

Finalmente, na Figura 2 d são mostrados os perfis de difração do NiO e NiO/SiO₂. Observam-se apenas as raias referentes ao NiO uma vez que a SiO₂ é amorfa.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de tamanho médio dos cristalitos de NiO, ZrO₂ e t-ZrO₂ calculados pela equação de Scherrer para os sistemas suportados. Os sistemas NiO/ZrO₂ e NiO/t-ZrO₂ apresentam cristalitos de NiO com tamanhos médios próximos. Por outro lado, os sistemas à base de ZrO₂n apresentam valores muito distintos de tamanho médio dos cristalitos de NiO. Observa-se que quando o teor de Ni é aumentado 10 vezes o tamanho médio dos cristalitos de NiO é incrementado de somente 39%. Os cristalitos de NiO no NiO/SiO₂ apresentam tamanho igual ao do sistema NiO/ZrO₂n-1. Considerando as imprecisões do cálculo em questão, pode-se inferir que os diferentes suportes parecem não influir significativamente no tamanho

deste óxido metálico (NiO), que é o precursor da fase ativa. Vale destacar que no caso da zircônia nanométrica percebe-se que o

emprego do procedimento de liofilização gera cristaltos de NiO maiores quando se considera o teor de 10% de Ni.

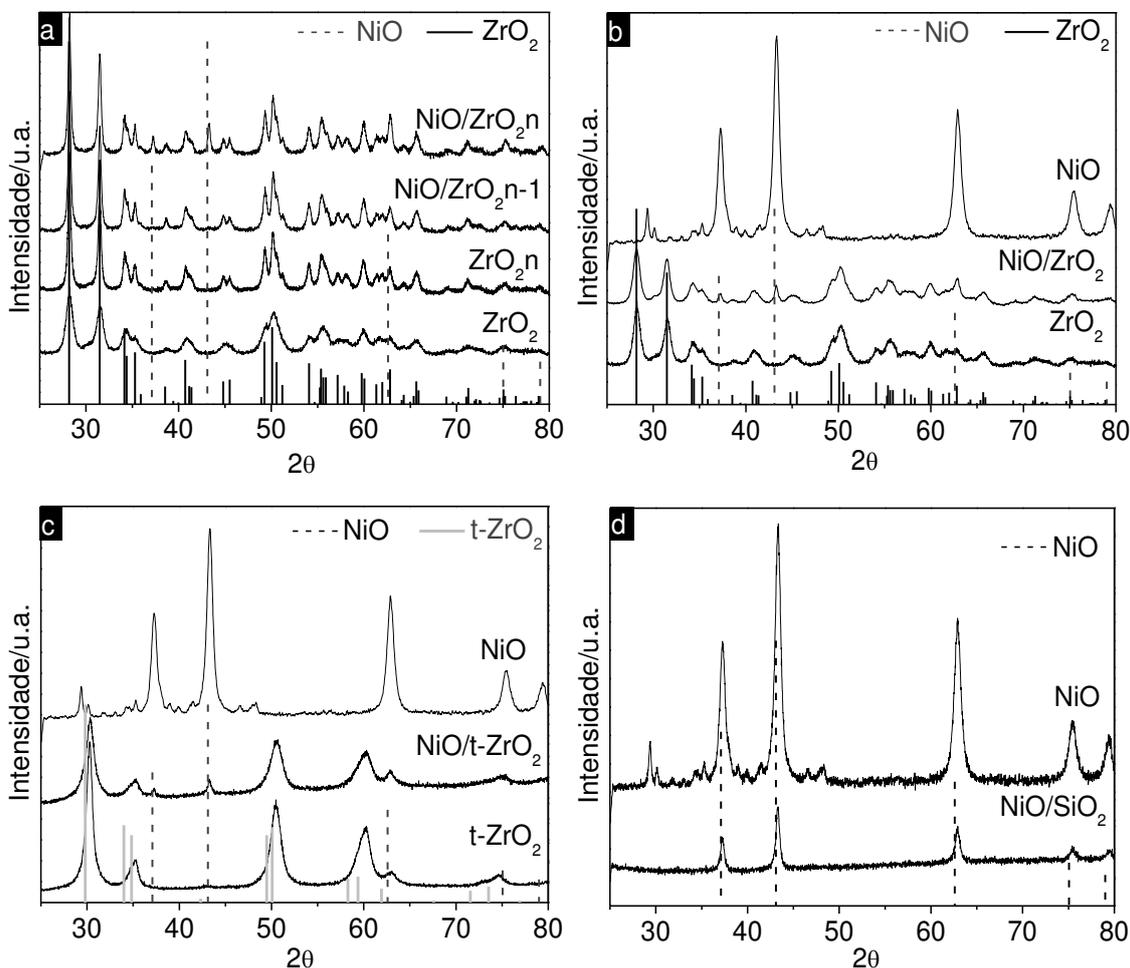


Figura 2. a) Perfis de difração dos sistemas à base de ZrO_2n , perfil da ZrO_2 e do NiO; b) Perfis de difração do NiO, NiO/ ZrO_2 e ZrO_2 ; c) Perfis de difração do NiO, NiO/ $t-ZrO_2$ e $t-ZrO_2$; e d) Perfis de difração do NiO e NiO/ SiO_2

Tabela 2. Valores do tamanho médio dos cristaltos de NiO, m- ZrO_2 e t- ZrO_2 , para os sistemas suportados

Catalisadores	Valores de tamanho médio de cristaltos (nm)		
	NiO	ZrO_2	t- ZrO_2
NiO/ ZrO_2	25	12	*
NiO/t- ZrO_2	20	*	8
NiO/ ZrO_2n	31	27	*
NiO/ ZrO_2n-1	19	26	*
NiO/ SiO_2	18	*	*

* não identificado

Reação de desidrogenação do cicloexano

A desidrogenação do cicloexano é uma reação insensível à estrutura e é utilizada para gerar dados proporcionais a área metálica. Na Tabela 3 são apresentados os

valores das taxas de desidrogenação do cicloexano para os catalisadores suportados. Não foi possível obter a taxa relativa ao catalisador Ni/ZrO₂n-1 devido ao baixo teor de Ni metálico (1% m/m).

Tabela 3. Valores das taxas de desidrogenação do cicloexano para os catalisadores suportados

Catalisadores	Taxa de desidrogenação do cicloexano / -rCH
Ni/ZrO ₂	427
Ni/t-ZrO ₂	774
Ni/ZrO ₂ n	163
Ni/SiO ₂	272

De acordo com os resultados, a razão das taxas de desidrogenação entre o Ni/ZrO₂ e o Ni/SiO₂ é de 1,6, o que significa que o primeiro catalisador possui área metálica de Ni 60% superior à área do segundo. Do mesmo modo, o Ni/t-ZrO₂ possui área metálica 80% superior a do Ni/ZrO₂. O sistema à base de ZrO₂n foi o que apresentou o menor valor de taxa indicando que a área metálica disponível neste catalisador é a menor dentre os que estão descritos na Tabela 3. Levando-se em conta que as áreas BET dos suportes t-ZrO₂, ZrO₂, SiO₂ e ZrO₂n são 129, 110, 89, e 10 m².g⁻¹, respectivamente. Genericamente, era esperado que os valores de área metálica disponível nos catalisadores à base destes óxidos seguissem a esta ordem. Sabe-se que suportes com maior área BET dispersam melhor a fase ativa, conseqüentemente resultando em maior área metálica após o processo de redução. Entretanto, vale destacar que outros fatores podem influenciar os resultados de área metálica como, por exemplo, o método de preparo. Existem preparações que promovem interações entre a fase ativa na forma oxidada e o suporte, que em alguns casos favorecem a dispersão do precursor da fase ativa.

No presente trabalho observou-se que a área metálica no Ni/t-ZrO₂ superou em 80% a do Ni/ZrO₂, o que não possui correlação com as áreas BET dos suportes. Como ambos os

catalisadores foram preparados por impregnação úmida, envolvendo processos de troca iônica, possivelmente a t-ZrO₂ promoveu a dispersão do NiO. Ou seja, a t-ZrO₂ possivelmente é mais reativa frente ao precursor de Ni.

Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os catalisadores suportados na forma oxidada foram submetidos à análise de FTIR; os espectros estão apresentados na Figura 3. Os gráficos não mostram os espectros por completo, restringindo-se à apresentação da região típica de ocorrência dos carbonatos.

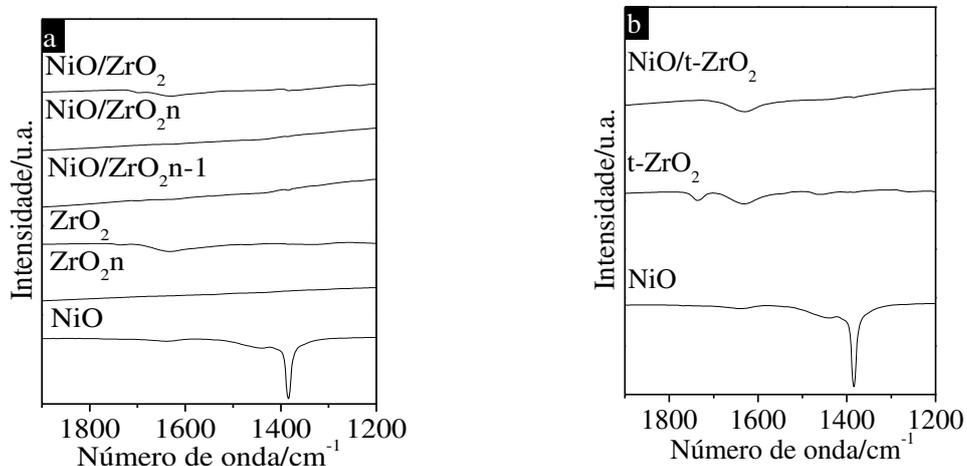
Em relação aos suportes, o espectro de absorção da ZrO₂ mostra bandas localizadas em 3433, 1629, 1101, 746 e 501 cm⁻¹. Para a ZrO₂n ocorre uma banda de absorção em 499 cm⁻¹. Para a t-ZrO₂, observam-se bandas em 3412, 1632, 1467, 1018 e 484 cm⁻¹. Em relação a SiO₂, ocorrem bandas de absorção em 3447, 1107, 875 e 472 cm⁻¹. O espectro do precursor da fase ativa (NiO) dos catalisadores suportados apresenta perfil semelhante ao observado para o ZrO₂ e t-ZrO₂, com a presença de uma banda de mesma posição e formato localizada na região de 3600-3150 cm⁻¹. Além disso, o NiO mostra bandas nas posições 3464 e 1385 cm⁻¹. Esta última banda se refere à presença de espécies carbonato. O sistema NiO/ZrO₂ apresenta perfil de absorção semelhante ao do ZrO₂ com bandas localizadas em 3419,

1628, 750 e 515 cm^{-1} . Do mesmo modo, os sistemas $\text{NiO}/\text{ZrO}_2\text{n}$ e $\text{NiO}/\text{ZrO}_2\text{n-1}$ apresentam perfis de absorção que se correlacionam ao do ZrO_2n apresentando bandas de absorção em 499 e 505 cm^{-1} , respectivamente. O $\text{NiO}/\text{t-ZrO}_2$ apresenta bandas de absorção em 3410, 1630 e 472 cm^{-1} , posições estas muito próximas às observadas para o t-ZrO_2 . A única banda de absorção não identificada para este sistema e que foi identificada em seu respectivo suporte foi a localizada em 1018 cm^{-1} (Figura 3 b). Para o NiO/SiO_2 foram identificadas bandas de absorção em 3447, 1109, 808 e 472 cm^{-1} . O espectro deste sistema é muito semelhante ao do suporte SiO_2 . Entretanto, a banda em 1109 cm^{-1} é muito mais intensa no sistema NiO/SiO_2 do que a observada no suporte (Figura 3 c).

Todos os sistemas catalíticos apresentam uma banda em torno de 3400 cm^{-1} (resultado não mostrado) que esta relacionada à presença de OH livre indicando que existe água adsorvida na superfície destes materiais. As bandas na faixa de 1760-1690

cm^{-1} se correlacionam ao grupo funcional carbonila (C=O), possivelmente devido à presença de espécies carbonato. Entretanto, estas bandas podem sofrer pequenas variações devido à força de interação entre estas espécies e a superfície catalítica. As bandas em torno de 1083 cm^{-1} , como a observada para o ZrO_2 (1101 cm^{-1}), referem-se ao estiramento simétrico $\nu_{\text{s}(\text{CO})}$ e bandas na faixa de 1420-1474 cm^{-1} , como a observada no t-ZrO_2 , referem-se ao estiramento anti-simétrico $\nu_{\text{as}(\text{CO})}$. Estas bandas confirmam a presença das espécies carbonato na superfície dos catalisadores estudados.¹⁸

Para o catalisador Ni/SiO_2 as bandas localizadas em 1109 e 806 cm^{-1} , são muito próximas àquelas identificadas para o catalisador Ni/SiO_2 sintetizado via método sol-gel por Wu e col. (2011), localizadas a 1080 e 800 cm^{-1} , sendo a primeira uma banda forte e a segunda uma banda fraca. Estas bandas são atribuídas a diferentes vibrações das ligações Si-O ou O-Si-O; respectivamente.¹⁹



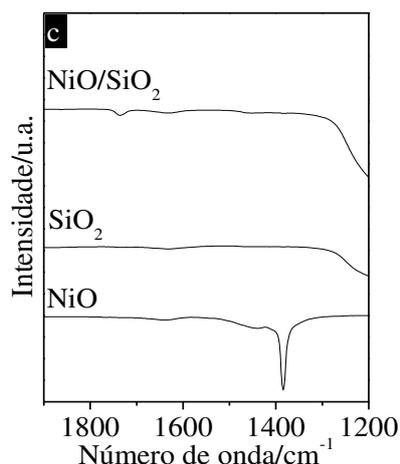


Figura 3. Espectro de FTIR na região compreendida entre (1900-1200) cm^{-1} , sendo: a) Sistemas suportados em ZrO_2 e ZrO_2 , suportes (ZrO_2 e ZrO_2n) e NiO b) Sistema suportado em t-ZrO_2 ; c) Sistema suportado em SiO_2 e suporte (SiO_2)

Redução à temperatura programada

Na Figura 4 são apresentados os perfis de TPR para os catalisadores suportados. O catalisador Ni/ZrO_2 apresenta três temperaturas de dessorção relacionados à redução das espécies NiO que ocorrem em 200, 335 e 430°C. A ZrO_2 praticamente não se reduz. É notável a presença do pico de redução a 200°C que, com exceção do Ni/t-ZrO_2 , não foi observado nos demais sistemas catalíticos. O catalisador Ni/t-ZrO_2 também apresenta três picos de redução localizados a 250, 350 e 490°C.

Os catalisadores suportados à base de zircônia nanométrica com (1 e 10% m/m de Ni) apresentam perfis distintos. Aquele com 1% apresenta picos de redução desprezíveis em comparação com o sistema com 10% de Ni. Este último apresenta três picos de redução, localizados em 330, 370 e 410°C. O primeiro é o mais largo e intenso, o segundo não é bem definido e o terceiro é bem definido e apresenta a menor intensidade. O segundo e o terceiro picos apresentam-se aproximadamente alinhados com o segundo e terceiro picos de redução do catalisador Ni/ZrO_2 .

Em relação ao catalisador de referência Ni/SiO_2 , os picos de redução observados referem-se exclusivamente à redução das

espécies NiO dispersas na superfície da SiO_2 , visto que este suporte não é redutível. O sistema apresenta três picos de redução em 290, 390 e 495°C. O primeiro e o terceiro picos de redução não são bem definidos. O segundo e terceiro picos (390 e 495°C) apresentam um formato similar ao observado para o segundo e terceiro picos do catalisador Ni/ZrO_2 . Entretanto, as posições destes picos de redução no Ni/SiO_2 estão deslocadas para maiores temperaturas indicando que os cristalitos de NiO neste catalisador são menos redutíveis do que aqueles encontrados no Ni/ZrO_2 .

Vale ainda destacar que, o primeiro pico do Ni/ZrO_2 e Ni/t-ZrO_2 , que estão localizados a aproximadamente 200 e 250°C, respectivamente, não foram observados nos sistemas suportados em ZrO_2n e SiO_2 . Possivelmente este primeiro pico de redução está relacionado à redução de espécies NiO facilmente redutíveis na superfície dos suportes em questão (ZrO_2 e t-ZrO_2). A redução da ZrO_2 monoclinica é discreta e se refere à perda de oxigênios superficiais e ocorre em torno de 700°C (dados obtidos no laboratório do Instituto Nacional de Tecnologia - INT)

Vale salientar outra hipótese, a de que os picos em baixa temperatura podem ser o

resultado da redução da superfície das partículas de NiO, que estão na superfície do suporte. Já os picos localizados em temperaturas mais elevadas podem estar relacionados à redução da fase “bulk” destas partículas. Ou seja, é possível que a diferença de temperatura entre os picos de desorção observados não se deva à espécies NiO com interações mais fracas ou fortes em relação ao suporte, mas sim se deva ao gradiente de redução de partículas que possuam a mesma interação com o suporte.

Na Tabela 4 são mostrados os valores teóricos e reais do consumo de H₂ para os

catalisadores suportados. Para os catalisadores suportados com 1 e 10% (m/m) de Ni, os valores teóricos de H₂ a ser consumido seriam de 4 e 38 cm³ g⁻¹ cat, respectivamente. Os catalisadores apresentaram consumos de H₂ próximos dos valores esperados, considerando o erro das medições em aproximadamente 10%. Os consumos ligeiramente superiores aos valores previstos podem ser relacionados à redução de impurezas ou contaminantes superficiais.

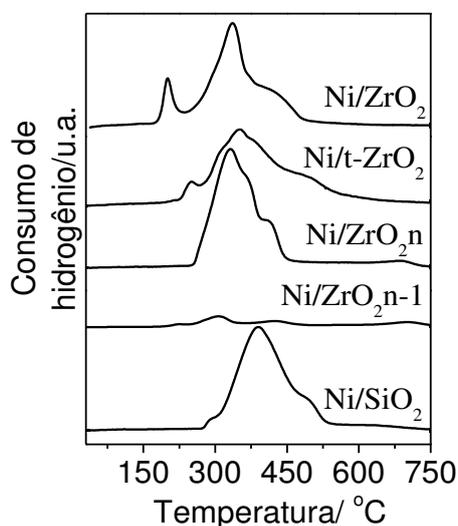


Figura 4. Perfis de TPR para os catalisadores suportados

Tabela 4. Valores do consumo de H₂ para os catalisadores suportados

Catalisadores	Classificação	Consumo teórico de hidrogênio	Consumo real de hidrogênio	Desvio do consumo teórico
		cm ³ g ⁻¹ cat	cm ³ g ⁻¹ cat	%
Ni/ZrO ₂	Suportados	38	42	10
Ni/t-ZrO ₂			49	29
Ni/ZrO ₂ -n			48	26
Ni/ZrO ₂ -n-1		4	8	100
Ni/SiO ₂		38	47	24

3.2. Testes catalíticos

Na Figura 5 são apresentados os perfis de conversão do CO em função da temperatura

para os catalisadores suportados. Observa-se que o catalisador Ni/ZrO₂ é o mais ativo, apresentando a maior conversão a 150°C e alcançando 100% de conversão já a 175°C. Por outro lado, os sistemas Ni/t-ZrO₂, o

Ni/ZrO₂n, o Ni/ZrO₂n-1 e o Ni/SiO₂ só alcançam 100% de conversão nas temperaturas de 200, 250, 275 e 325°C, respectivamente.

A Tabela 5 apresenta as taxas de metanação do CO para os catalisadores suportados medidas a 150°C. De acordo com os resultados das taxas de metanação do CO,

o Ni/ZrO₂ foi o catalisador mais ativo apresentando taxa de 7,9 μmols CO g⁻¹ min⁻¹. Por outro lado, o catalisador Ni/SiO₂ (referência) apresentou taxa de apenas 0,4 μmols CO g⁻¹ min⁻¹. Em outras palavras, o catalisador Ni/ZrO₂ é cerca de 20 vezes mais ativo do que o catalisador de referência na metanação do CO.

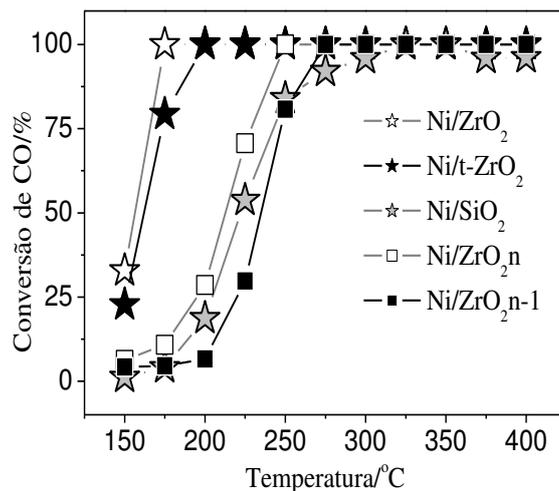


Figura 5. Perfis de conversão do CO em função da temperatura reacional para os catalisadores suportados

Tabela 5. Taxas de metanação do CO ($-r_{CO}$) para os catalisadores suportados a 150 °C

Catalisadores	$-r_{CO}$ (μmols CO.g ⁻¹ .min ⁻¹)
Ni/ZrO ₂	7,9
Ni/t-ZrO ₂	4,4
Ni/ZrO ₂ n	1,6
Ni/ZrO ₂ n-1	0,4
Ni/SiO ₂	0,4

É importante ressaltar que a área metálica disponível no Ni/t-ZrO₂ é cerca de 80% superior a do Ni/ZrO₂ (Tabela 3). Porém, o Ni/ZrO₂ é o mais ativo na metanação. Estes resultados evidenciam que a área metálica disponível não é o fator chave para justificar o maior desempenho catalítico do Ni/ZrO₂. Pode-se inferir que o papel do suporte (ZrO₂) é relevante para esta reação.

4. Conclusão

De acordo com os resultados do presente trabalho, o catalisador Ni/ZrO₂ apresenta-se 20 vezes mais ativo na metanação do CO do que o catalisador de referência Ni/SiO₂. Embora a área metálica disponível de Ni nestes catalisadores seja relevante para a dissociação do H₂ molecular em atômico

possibilitando a reação de metanação; tal propriedade não é o fator determinante da maior atividade catalítica do Ni/ZrO₂. Além disso, foi observado que o comportamento dos catalisadores na metanação do CO é função do tipo de suporte e que inclusive a estrutura cristalina interfere no desempenho catalítico. Foi verificado que apenas a zircônia do tipo monoclinica foi hábil em promover a reação em questão. Este trabalho deve prosseguir com a avaliação da reação de metanação de CO₂, passo necessário para se confirmar o catalisador suportado em ZrO₂ como um sistema promissor para a remoção de CO de correntes ricas em H₂ provenientes da reforma a vapor de etanol.

Referências Bibliográficas

- ¹ Wendt, H.; Götz, M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova* **1999**, *23*, 538. [[CrossRef](#)]
- ² Segal, S. R.; Carrado, K. A.; Marshall, C. L.; Anderson, K. B. Catalytic decomposition of alcohols, including ethanol, for in situ H₂ generation in a fuel stream using a layered double hydroxide-derived catalyst. *Applied Catalyst* **2003**, *248*, 33. [[CrossRef](#)]
- ³ Starz, K. A.; Auer, E.; Lehmann, Th.; Zuber, R. Characteristics of platinum-based electrocatalysts for mobile PEMFC applications. *Journal of Power Sources* **1999**, *84*, 167. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Lima, S. M. de; Colman, R. C.; Jacobs, G.; Davis, B. H.; Souza, K. R.; Lima, A. F. F. de; Appel, L. G.; Mattos, L. V.; Noronha, F. B. Hydrogen production from ethanol for PEM fuel cells. An integrated fuel processor comprising ethanol steam reforming and preferential. *Catalysis Today* **2009**, *146*, 110. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Liu, Q.; Dong, X.; Song, Y.; Lin, W. Removal of CO from reformed fuels by selective methanation over Ni-B-Zr-O₆ catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2009**, *18*, 173. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. *Energy and Fuels* **2005**, *19*, 2098. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Silva, M. A. da; Boaventura, J. S.; Alencar, M. G. de; Cerqueira, C. P. Desenvolvimento de protótipo de células a combustível do tipo óxido sólido com reforma direta. *Revista Matéria* **2007**, *12*, 99. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Tada, S.; Shimizu, T.; Kameyama, H.; Haneda, T.; Kikuchi, R. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 5527. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Park, E. D.; Lee, D.; Lee, H. C. Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream. *Catalysis Today* **2009**, *139*, 280. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Andersson, M. P.; Abild-Pedersen, F.; Remediakis, I. N.; Bligaard, T.; Jones, G.; Engbaek, J.; Lytken, O.; Horch, S.; Nielsen, J. H.; Sehested, J.; Rostrup-Nielsen, J. R.; Norskov, J. K.; Chorkendorff, I. Structure sensitivity of methanation reaction: H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces. *Journal of Catalysis* **2008**, *255*, 6. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Krämer, M.; Stöwe, K.; Duisberg, M.; Müller, F.; Reiser, M.; Sticher, S.; Maier, W. F. The impact of dopants on the activity and selectivity of a Ni-based methanation catalyst. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *369*, 42. [[CrossRef](#)]
- ¹² Rui-Fang, W.; Yin, Z.; Yong-Zhao, W.; Chun-Guang, G.; Yong-Xiang, Z. Effect of ZrO₂ promoter on the catalytic activity for CO methanation and adsorption performance of the Ni/SiO₂ catalyst. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2009**, *37*, 578. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Takenaka, S.; Shimizu, T.; Otsuka, K. Complete removal of carbon monoxide in hydrogen-rich gas stream through methanation over supported metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 1065. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Wang, Y.; Wu, R.; Zhao, Y. Effect of ZrO₂ promoter on structure and catalytic activity of Ni/SiO₂ catalyst for CO methanation in hydrogen-rich gases. *Catalysis Today* **2010**, *158*, 470. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Stuchly, V.; Klusáček, K. Unsteady-state carbon monoxide methanation on an Ni/SiO₂

catalyst. *Journal of Catalysis* **1993**, *139*, 62. [\[CrossRef\]](#)

¹⁶ Amgarten, D, R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 2006. [\[Link\]](#)

¹⁷ Magalhães, D.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 2011. [\[Link\]](#)

¹⁸ Bessler, K. E.; Rodrigues, L. C. Os polimorfos de carbonato de cálcio – uma

síntese fácil de aragonita. *Química Nova* **2008**, *31*, 178. [\[CrossRef\]](#)

¹⁹ Wu, C.; Williams, P. T. Hydrogen production from steam reforming of ethanol with nano-Ni/SiO₂ catalysts prepared at different Ni to citric acid ratios using a sol-gel method. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *102*, 251. [\[CrossRef\]](#)