



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO UTILIZANDO CATALISADORES DE PLATINA SUPORTADOS

Mariana de Mattos V. M. Souza¹, Martin Schmal^{1,2}

¹ NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ, Caixa Postal 68502, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, RJ.
E-mail: mariana@peq.coppe.ufrj.br

² Escola de Química, UFRJ, Caixa Postal 68542, CEP 21940-900, Rio de Janeiro, RJ.
E-mail: schmal@peq.coppe.ufrj.br

Resumo – As reações de reforma de metano com CO₂ e oxidação parcial do metano foram conduzidas utilizando-se os catalisadores Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ e Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃, no intervalo de temperatura entre 450 e 900°C. O catalisador Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃ apresentou maior atividade para ambas as reações, bem como para uma combinação destas (reforma autotérmica). A adição de O₂ à alimentação aumenta a conversão de metano e a estabilidade do catalisador. A desativação está basicamente associada à formação de coque, que foi caracterizado por análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de transmissão. A redução de formação de carbono nos catalisadores de zircônia-alumina está relacionada às interações Pt-Zrⁿ⁺ e à alta mobilidade do oxigênio na zircônia.

Palavras-Chave: metano, reforma, oxidação, platina, catalisadores.

Abstract – CO₂ reforming and partial oxidation of methane were carried out using Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ and Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃ catalysts, in the temperature range 450-900°C. The Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃ was found to be the most active and stable catalyst for combined CO₂ reforming and partial oxidation of methane (autothermal reforming). The addition of O₂ to the feed increases CH₄ conversion and the catalyst stability. The deactivation is primarily due to coke formation, which was characterized by thermogravimetric analysis and transmission electron microscopy. The reduction of carbon deposition over zirconia-alumina catalyst is related to Pt-Zrⁿ⁺ interactions and the high oxygen mobility on zirconia.

Keywords: methane, reforming, oxidation, platinum, catalysts.

1. Introdução

Nos últimos anos a reforma do metano com CO₂ tem atraído grande interesse por razões econômicas e ambientais. A reforma CH₄/CO₂ produz uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (gás de síntese) que pode ser utilizada industrialmente para a síntese de produtos químicos de alto valor agregado, como hidrocarbonetos, compostos oxigenados e policarbonatos. O gás de síntese é tradicionalmente produzido por reforma do metano com vapor d'água, apesar dos altos custos operacionais devido à demanda energética (Van Keulen et al., 1997). A reforma com CO₂ é mais vantajosa para certas aplicações, pois fornece gás de síntese com menor relação H₂/CO, que é mais adequada à reação de Fischer-Tropsch e a outros processos industriais, como a hidroformilação e síntese de ácido acético (Aparicio, 1997). Além disso, a reforma com CO₂ tem grande apelo ambiental pois reduz as emissões de CO₂, principal causador do efeito estufa.

A principal dificuldade associada à aplicação da reforma com CO₂ em escala industrial é o alto potencial termodinâmico de formação de coque nas altas temperaturas requeridas para se alcançar altas conversões. O maior conteúdo carbonáceo da carga, comparado com a reforma com vapor ou a oxidação parcial, é responsável pela maior formação de coque nos catalisadores de reforma com CO₂ (Rostrup-Nielsen, 2002). A adição de oxigênio à reforma com CO₂ permite reduzir a deposição de carbono sobre a superfície catalítica e aumentar a conversão de metano, embora provoque também uma redução na seletividade do processo (O'Connor e Ross, 1998). O acoplamento da oxidação parcial (exotérmica) com a reforma com CO₂ (endotérmica) apresenta também vantagens econômicas, pois reduz a quantidade de energia requerida pelo processo (denominado assim autotérmico). A combinação dessas reações melhora o controle da temperatura do reator e reduz a formação de pontos quentes no catalisador, além de permitir a produção de gás de síntese com maior flexibilidade de razão H₂/CO (essa razão pode ser variada entre 1 e 2 pela manipulação das quantidades relativas de O₂ e CO₂ na alimentação).

Nossos trabalhos anteriores mostraram que os catalisadores de Pt/ZrO₂/Al₂O₃ são ativos para a reforma com CO₂ e o catalisador contendo 10% de ZrO₂ permaneceu estável durante 60 horas de reação a 800°C (Souza et al. 2001a e 2002). O objetivo desse trabalho é investigar o acoplamento entre oxidação parcial e reforma com CO₂ utilizando este catalisador, comparando-o com os catalisadores padrões de Pt/Al₂O₃ e Pt/ZrO₂.

2. Experimental

2.1. Preparação dos catalisadores

Foram empregados como suportes a alumina Harshaw (Al3996) e a zircônia, obtida da calcinação em fluxo de ar, a 550°C por 2 h, do hidróxido de zircônio (Mel Chemicals). O sistema 10%ZrO₂/Al₂O₃ foi obtido por impregnação da alumina com solução de hidróxido de zircônio em ácido nítrico (50 vol%), como descrito anteriormente (Souza et al., 2001a e b). Os suportes foram impregnados com solução aquosa de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆, Aldrich), secos a 120°C e calcinados em ar a 550°C por 2 h. O conteúdo de platina foi de 1% em peso.

2.2. Teste catalítico

Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica, com temperatura entre 450 e 900°C, em um micro reator de quartzo de leito fixo. A massa de catalisador em todos os testes foi de 20 mg e a vazão total dos reagentes de 200 ml/min (WHSV= 160h⁻¹). As composições usadas estão listadas na Tabela 1. Os produtos da reação foram analisados por um cromatógrafo a gás em série com a unidade experimental, modelo Chrompack CP9001, equipado com coluna Hayesep D e um detector de condutividade térmica.

Tabela 1. Composições do fluxo utilizadas nos testes catalíticos (em ml/min).

Teste n°.	CH ₄	CO ₂	O ₂	He	Total
1	10	10	0	180	200
2	20	10	5	165	200
3	20	10	10	160	200
4	10	0	5	185	200

2.3. Medida da deposição de coque

A quantidade de coque formada sobre os catalisadores após os testes de desativação a 800°C foi determinada por análise termogravimétrica, utilizando um termoanalisador Rigaku (modelo TAS 100). As amostras foram pré-tratadas a 150°C em fluxo de nitrogênio e depois aquecidas a uma taxa de 10°C/min até 800°C em fluxo de 15%O₂/N₂ (50 ml/min). Os catalisadores desativados foram também caracterizados por análise de microscopia eletrônica, realizada em equipamento JEOL JEM-2000FX, sem sofrerem pré-tratamento.

3. Resultados e discussão

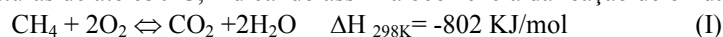
3.1. Reforma com CO₂ e oxidação parcial do metano

As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados de atividade e estabilidade catalítica durante as reações de reforma com CO₂ e oxidação parcial, respectivamente. O catalisador Pt10ZrAl se mostrou o mais ativo para a reforma com CO₂ em todo o intervalo de temperatura investigado, conforme já havia sido descrito anteriormente (Souza et al. 2001a). Esse catalisador se mostrou também o mais estável a 800°C, com uma taxa de desativação de apenas 0,1%/h durante 60 h de reação. A rápida desativação do catalisador PtAl está associada à deposição de coque nos sítios metálicos, como havia sido descrito também por Van Keulen et al. (1997).

Tabela 2. Conversões de CH₄ durante a reforma do metano com CO₂.

Temperatura (°C)	Conversão CH ₄ (%)		
	Pt/Al ₂ O ₃	Pt/ZrO ₂	Pt/10%ZrO ₂ /Al ₂ O ₃
450	4,5	4,3	5,5
500	9,1	8,5	10,7
550	18,0	15,4	19,9
600	30,3	21,5	32,5
650	43,7	29,6	46,9
700	56,5	47,8	61,6
750	68,6	71,2	74,8
800	76,8	86,9	84,6
850	81,5	90,1	90,9
900	83,6	90,1	93,5
Taxa de desativação a 800°C	4,0%/h	0,3%/h	0,1%/h

No caso da oxidação parcial, os catalisadores apresentaram atividades similares, sobretudo a altas temperaturas. O catalisador Pt10ZrAl apresentou novamente a maior estabilidade, sendo a desativação dos catalisadores PtAl e PtZr associada à formação de coque. A atividade do catalisador PtAl foi similar àquela observada por Vernon et al. (1992), que está próxima ao equilíbrio termodinâmico. Para todos os catalisadores houve formação de CO₂ e H₂O em temperaturas de até 650°C, indicando assim a ocorrência da reação de oxidação total do metano:



Com o aumento da temperatura, a seletividade a gás de síntese aumenta, devido à reforma do metano com o vapor e CO₂ formados na reação (I), o que também foi observado na literatura para diferentes catalisadores (O'Connor e Ross, 1998; Vernon et al., 1992).

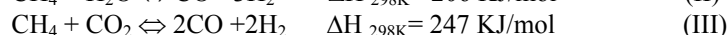


Tabela 3. Conversões de CH₄ durante a oxidação parcial do metano.

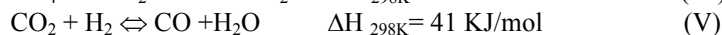
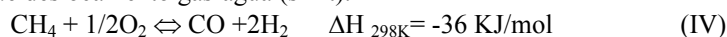
Temperatura (°C)	Conversão CH ₄ (%)		
	Pt/Al ₂ O ₃	Pt/ZrO ₂	Pt/10%ZrO ₂ /Al ₂ O ₃
450	1,8	39,9	3,4
500	34,0	43,8	56,5
550	62,5	50,9	66,4
600	72,5	57,4	73,9
650	80,3	61,4	74,2
700	84,5	77,9	85,3
750	90,1	90,4	93,0
800	100	100	100
Taxa de desativação a 800°C	0,21%/h	0,18%/h	0,03%/h

3.2. Reforma autotérmica

As Figuras 1A e 1B apresentam uma comparação entre as atividades catalíticas para a reação combinada de reforma com CO₂ e oxidação parcial (reforma autotérmica), em termos de conversão de metano e razão H₂/CO nos produtos, respectivamente. Os catalisadores apresentaram atividades similares, sendo o PtAl mais ativo em baixas temperaturas e o PtZr mais ativo em temperaturas superiores a 700°C. A atividade permanece praticamente constante no

intervalo de temperatura entre 450 e 600°C, o que está relacionado com a combustão do metano a CO₂ e H₂O (reação I). Com o aumento da temperatura, as conversões de CH₄ e CO₂ aumentam, enquanto a razão H₂/CO diminui.

A baixas temperaturas a razão H₂/CO é determinada basicamente pela oxidação parcial do metano e pela reação de deslocamento gás-água (shift):



A altas temperaturas, a razão H₂/CO está relacionada apenas à reforma com CO₂ (reação III). Usando a mesma razão de alimentação, Ruckenstein e Hu (1998) obtiveram uma razão H₂/CO de 1,3 utilizando catalisadores de níquel, a 790°C. Esses catalisadores provavelmente têm maior atividade para a oxidação do metano que os catalisadores de platina descritos nesse trabalho.

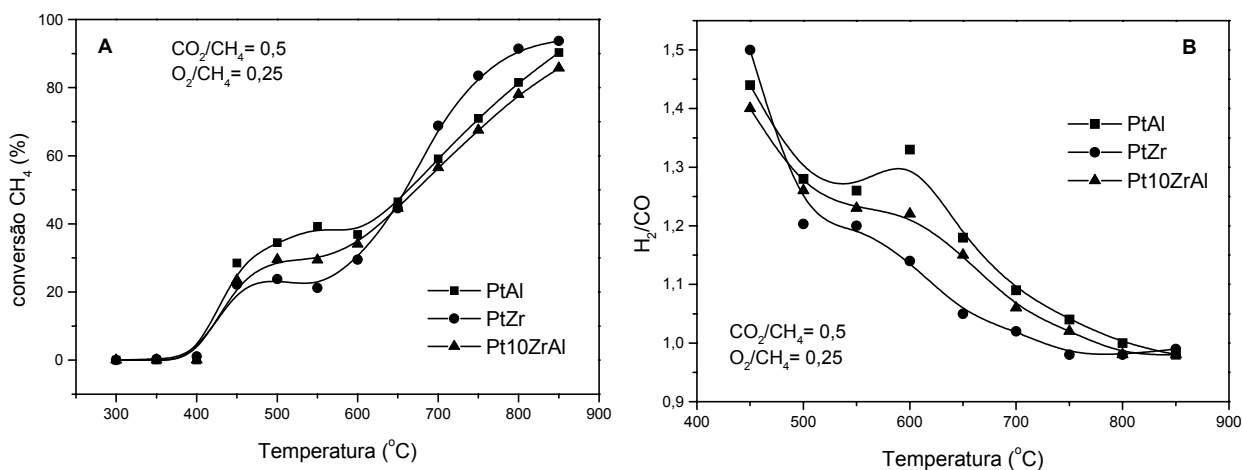


Figura 1. Atividade catalítica em termos de conversão de CH₄ (A) e razão H₂/CO (B) para a reação combinada de reforma com CO₂ e oxidação parcial, em função da temperatura (cada ponto foi tomado após 30 min de reação).

Os perfis de composição para a reforma autotérmica do metano em função da temperatura, utilizando o catalisador Pt10ZrAl são apresentados na Figura 2. A conversão de oxigênio é 100% a partir de 450°C. A produção de vapor inicia-se em 450°C e começa a diminuir a partir de 600°C, desaparecendo quase completamente em 800°C. Estes perfis confirmam que a combustão do metano é favorecida a baixas temperaturas, justificando assim a produção de H₂O e a menor conversão de CO₂.

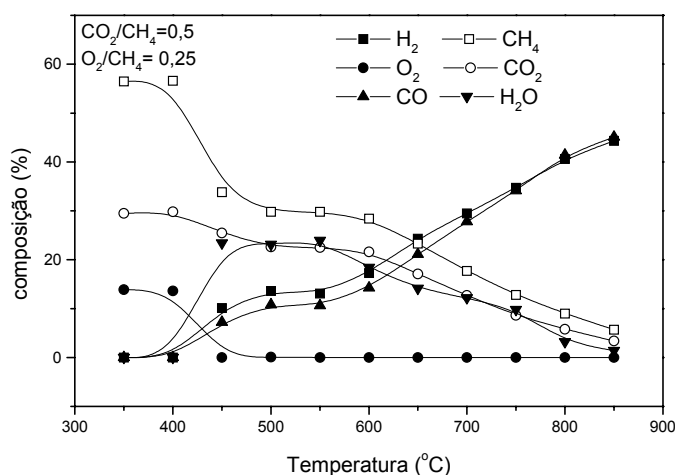


Figura 2. Perfil de composição para a reforma autotérmica do metano, como função da temperatura, para o catalisador Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃.

A Figura 3 apresenta o efeito da adição de O₂ sobre a conversão do metano para o catalisador Pt10ZrAl. A adição de O₂ à alimentação aumenta a conversão de metano, sobretudo a baixas temperaturas, quando a combustão do metano é favorecida. Essa mesma tendência é prevista por cálculos termodinâmicos (Vermeiren et al., 1992): o efeito do aumento da conversão de CH₄ é mais pronunciado a baixas temperaturas e a seletividade a H₂ diminui com o

aumento da quantidade de O_2 na alimentação. No entanto, a ocorrência da combustão do metano a baixas temperaturas não justifica completamente as altas conversões do metano, já que a seletividade a gás de síntese é alta. Como a combustão do metano é altamente exotérmica, ocorre um aumento na temperatura do leito catalítico, o que leva a uma maior atividade para a reforma com CO_2 e vapor, havendo assim um aumento na conversão do metano e da seletividade a gás de síntese.

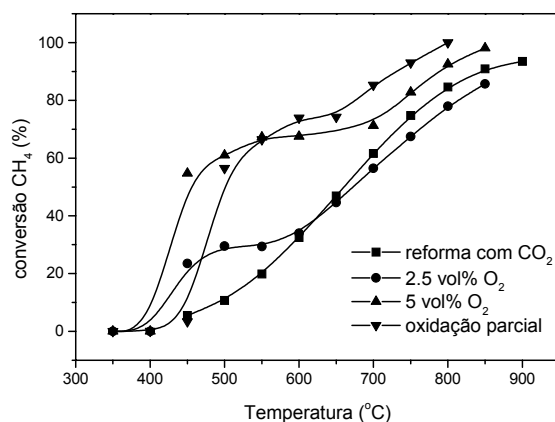


Figura 3. Efeito da adição de O_2 sobre a conversão de metano para o catalisador Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃.

3.3. Estudos de desativação

A comparação das estabilidades catalíticas para a reação combinada de reforma com CO_2 e oxidação parcial a 800°C é apresentada na Figura 4A. Embora os catalisadores exibam atividades iniciais semelhantes, suas estabilidades ao longo da reação são bem distintas. Os catalisadores PtAl e PtZr desativaram rapidamente durante 30 h de reação, com taxa de desativação de 0,9 e 1,1%/h, respectivamente, enquanto o Pt10ZrAl permaneceu estável durante 54 h, com uma taxa de desativação de apenas 0,15%/h. A quantidade de coque formada nestes catalisadores durante o teste de desativação foi determinada por análise termogravimétrica em atmosfera oxidante (Fig. 4B). A maior estabilidade do catalisador Pt10ZrAl está realmente associada à menor formação de coque sobre esse sistema. Já para os catalisadores PtAl e PtZr houve uma perda de peso de cerca de 8 e 10%, respectivamente, indicando uma significativa formação de coque sobre esses catalisadores (aproximadamente 6,7 mg coque/gcat.h).

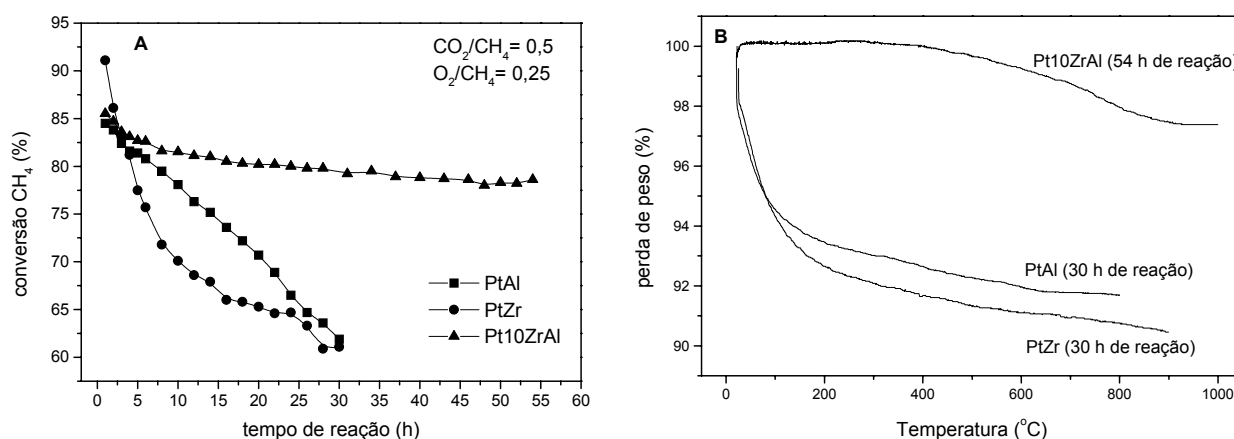


Figura 4. (A) Estabilidades catalíticas para a reforma autotérmica a 800°C. (B) Análise termogravimétrica dos catalisadores após o teste de desativação a 800°C (condições: 50 ml/min de 15% O_2/N_2).

A natureza do coque formado foi analisada por microscopia eletrônica e os resultados para os catalisadores PtZr e Pt10ZrAl encontram-se na Figura 5. Primeiramente observam-se as diferenças na própria estrutura dos catalisadores: enquanto o catalisador PtZr apresenta partículas grandes e heterogêneas de zircônia, no catalisador Pt10ZrAl as partículas são pequenas e estão uniformemente distribuídas. No primeiro caso formam-se partículas de coque em diferentes zonas, com tamanho médio de 10 nm, enquanto no catalisador Pt10ZrAl forma-se pequena quantidade de coque, em acordo com a análise termogravimétrica.

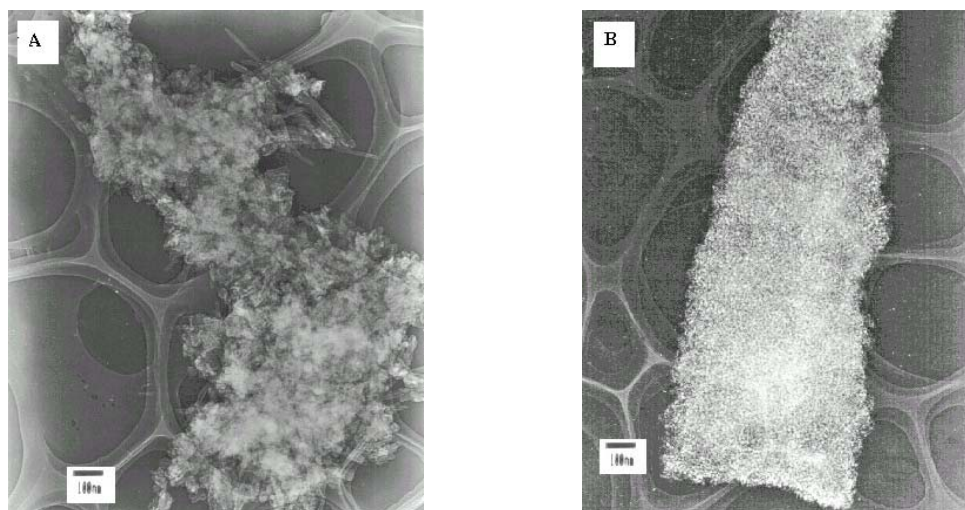


Figura 5. Micrografia dos catalisadores PtZr (A) e Pt10ZrAl (B) após reforma autotérmica do metano a 800°C.

A maior estabilidade do catalisador Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃ está diretamente relacionada a sua maior resistência à formação de coque, devido às interações Pt-Zrⁿ⁺ na interface metal-suporte (Souza et al., 2001a e 2002). A estabilidade deste catalisador é comparável àquela descrita para catalisadores de NiO/MgO (Ruckenstein e Hu, 1998) ou Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃ (Mo et al., 2002), em condições similares de temperatura e razão de alimentação. Como descrito anteriormente (Souza et al., 2001a), os sítios interfaciais Pt-ZrO_x são ativos para a adsorção de CO e dissociação de CO₂, provendo espécies ativas de oxigênio que podem reagir com o carbono formado por decomposição do CH₄ nos sítios metálicos, suprimindo a deposição de carbono residual. Além disso, a zircônia é conhecida pela alta mobilidade do oxigênio da rede, o que ajuda a manter a superfície metálica livre de coque.

4. Conclusões

O catalisador Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃ é o mais ativo e estável para as reações de reforma do metano com CO₂ e oxidação parcial, quando comparado com Pt/Al₂O₃ e Pt/ZrO₂. Os perfis de composição mostraram claramente que a combustão do metano é a reação preferencial a baixas temperaturas, ocorrendo a reforma do metano restante com vapor e CO₂ na medida em que a temperatura aumenta.

A adição de O₂ à alimentação aumenta a conversão de metano e diminui a seletividade a H₂, além de melhorar a estabilidade catalítica. A natureza do coque formado durante a reforma autotérmica é dependente do suporte utilizado, com partículas pequenas e altamente dispersas sobre o catalisador de zircônia-alumina. A maior estabilidade do catalisador Pt/10%ZrO₂/Al₂O₃ está diretamente relacionada a sua maior resistência à formação de coque, devido às interações Pt-Zrⁿ⁺ na interface metal-suporte.

5. Referências

- APARICIO, L.M., Transient Isotopic Studies and Microkinetic Modeling of Methane Reforming over Nickel Catalysts, *J. Catal.*, v. 165, p. 262-274, 1997.
- MO, L., ZHENG, X., HUANG, C., FEI, J., A Novel Catalyst Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃ for Combination CO₂ Reforming and Partial Oxidation of Methane, *Catal. Lett.* v. 80, n° 3-4, p. 165-169, 2002.
- O' CONNOR, A.M., ROSS, J.R.H., The effect of O₂ addition on the carbon dioxide reforming of methane over Pt/ZrO₂ Catalysts, *Catal. Today*, v. 46, p. 203-210, 1998.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R., Syngas in Perspective, *Catal. Today*, v. 71, p. 243-247, 2002.
- RUCKENSTEIN, E., HU, Y.H., Combination of CO₂ Reforming and Partial Oxidation of Methane over NiO/MgO Solid Solution Catalysis, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 1744-1747, 1998.
- SOUZA, M.M.V.M., ARANDA, D.A.G., SCHMAL, M., Reforming of Methane with CO₂ over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts, *J. Catal.* v. 204, p. 498-511, 2001a.
- SOUZA, M.M.V.M., ARANDA, D.A.G., PEREZ, C.A.C., SCHMAL, M., Surface Characterization of Zirconia-Coated Alumina as Support for Pt Particles, *Physica Status Solidi A*, v. 187, n° 1, p. 297-303, 2001b.
- SOUZA, M.M.V.M., ARANDA, D.A.G., SCHMAL, M., Coke Formation on Pt/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts during CH₄ Reforming with CO₂, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 41, p. 4681-4685, 2002.
- VAN KEULEN, A.N.J., HEGARTY, M.E.S., ROSS, J.R.H., VAN DEN OOSTERKAMP, P.F., The Development of Platinum-Zirconia Catalysts for the CO₂ Reforming of Methane, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 107, p. 537-546, 1997.
- VERMEIREN, W.J.M., BLOMSMA, E., JACOBS, P.A., Catalytic and Thermodynamic Approach of the Oxyreforming Reaction of Methane, *Catal. Today*, v. 13, p. 427-436, 1992.
- VERNON, P.D.F., GREEN, M.L.H., CHEETHAM, A.K., ASHCROFT, A.T., Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas and Carbon Dioxide as an Oxidising Agent for Methane Conversion, *Catal. Today*, v. 13, p. 417-426, 1992.