

OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO EM CATALISADORES Pt/CeO₂ E Pt/Y₂O₃

Fabio B. Passos¹, Elaine R. Oliveira¹, Carlos E.E.L. Rego¹, Lisiane V. Mattos², Fabio B. Noronha²

¹ Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria, 156 Niterói – RJ cep 24210-240,
fbpassos@engenharia.uff.br

² Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82 Rio de Janeiro – RJ cep 20081-310,
fabiobel@int.gov.br

Resumo – A oxidação parcial do metano foi estudada em catalisadores Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ e Pt/Y₂O₃. A reação superficial a temperatura programada (TPSR) dos catalisadores Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ e Pt/CeO₂ mostrou que a oxidação parcial do metano ocorre em duas etapas: combustão do metano e reações de reforma a vapor e de CO₂ com o metano não reagido, enquanto que para o catalisador Pt/Y₂O₃ foi observado um mecanismo direto. A capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) foi utilizada para avaliar a redutibilidade e a capacidade de transferência de oxigênio dos catalisadores. O catalisador Pt/CeO₂ apresentou a maior estabilidade na oxidação parcial. Os resultados podem ser explicados pela maior redutibilidade e capacidade de transferência de oxigênio que permitem uma limpeza contínua das espécies carbonáceas que se depositam nos sítios ativos, favorecendo a estabilidade do catalisador. Para os catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/ZrO₂ o aumento na deposição de carbono em torno ou próximo das partículas metálicas inibem a dissociação do CO₂ na etapa de reforma do metano com CO₂. Pt/Y₂O₃ foi ativo na oxidação parcial do metano e a estabilidade pode ser explicada pela mudança no mecanismo da reação.

Palavras-Chave: Oxidação Parcial; Gás Natural; Metano; Pt/CeO₂; Pt/Y₂O₃

Abstract – The partial oxidation of methane was studied on Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ and Pt/Y₂O₃ catalysts. For Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ and Pt/CeO₂, temperature programmed surface reaction (TPSR) studies showed partial oxidation of methane comprehends two steps: combustion of methane and CO₂ and steam reforming of unreacted methane, while for Pt/Y₂O₃ a direct mechanism was observed. Oxygen Storage Capacity (OSC) evaluated the reducibility and oxygen transfer capacity of the catalysts. Pt/CeO₂ catalyst showed the highest stability on partial oxidation. The results were explained by the higher reducibility and oxygen storage/release capacity which allowed a continuous removal of carbonaceous deposits from the active sites, favoring the stability of the catalyst. For Pt/Al₂O₃ and Pt/ZrO₂ catalysts the increase of carbon deposits around or near the metal particle inhibits the CO₂ dissociation on CO₂ reforming of methane. Pt/Y₂O₃ was active for partial oxidation of methane and the stability was explained by the change in the reaction mechanism.

Keywords: Partial Oxidation; Natural Gas; Methane; Pt/CeO₂; Pt/Y₂O₃

1. Introdução

A principal utilização, a nível mundial, do gás natural é na combustão, visando o aquecimento, na geração de energia. Apenas uma pequena fração do gás natural é utilizada na indústria química (Lunsford, 2000). O desenvolvimento da tecnologia GTL, conversão do gás natural a hidrocarbonetos líquidos, seria uma alternativa para melhor aproveitamento do gás natural, com a produção de combustíveis mais limpos e eficientes. A rota GTL tradicional compreende a geração do gás de síntese (H_2 e CO) para posterior produção de hidrocarbonetos líquidos via síntese de Fischer-Tropsch. O principal processo industrial de geração do gás de síntese é a reforma catalítica do metano com vapor. Esta reação é altamente endotérmica tornando necessário o uso de altas temperaturas e pressões. Estas condições levam à desativação do catalisador e ao aumento do custo da planta. Assim, a viabilidade econômica de processos que utilizam o gás de síntese como matéria-prima dependem de rotas mais eficientes na geração deste (Freni et al., 2000).

A oxidação parcial do metano é uma alternativa interessante para a geração do gás de síntese. A reação é exotérmica e produz uma mistura de gás de síntese com razão H_2/CO igual a 2, que é mais adequada para a sua subsequente utilização na síntese de Fischer-Tropsch (Vernon et al., 1990; Dissanayake et al., 1991; Tornaiainen et al., 1994). Um mecanismo de duas etapas tem sido proposto para a oxidação parcial do metano. De acordo com este mecanismo, na primeira etapa ocorre a combustão do metano produzindo CO_2 e H_2O . Na segunda etapa, o gás de síntese é gerado via reações de reforma a vapor e de CO_2 com o metano não reagido (Dissanayake et al., 1991). Por outro lado, o mecanismo direto foi indicado como o seguido pelos catalisadores Ru/TiO_2 (Boucoulvalas et al., 1996), $Ni/CaO.2Al_2O_3$ (Lemonidou et al., 1997) e ítria-zircônia (Steghuis et al., 1998).

Neste estudo, foi investigado o uso de platina suportada em diferentes óxidos (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 e Y_2O_3) na oxidação parcial do metano. O efeito da capacidade de armazenamento de oxigênio na estabilidade dos catalisadores foi estudado, bem como o efeito do suporte no controle do mecanismo da reação.

2. Experimental

2.1. Preparação

Os suportes Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 e Y_2O_3 foram preparados através da calcinação de $\gamma-Al_2O_3$, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, $Zr(OH)_4$ e $Y(NO_3)_3$, respectivamente, a $800^\circ C$ por 1 h. Outra amostra de céria (CeO_2 ppt) foi preparada pelo método de precipitação como descrito por Hori et al. (1998). Os catalisadores foram preparados por impregnação seca dos suportes com uma solução aquosa de $H_2PtCl_6.6H_2O$. O teor de platina em todas as amostras era de 1,5 % em peso e a calcinação sob fluxo de ar ($50 mL/min$) foi realizada a $700^\circ C$ para o catalisador Pt/Al_2O_3 e a $400^\circ C$ para os demais.

2.2. Capacidade de Armazenamento de Oxigênio

As análises de capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) foram realizadas em um micro-reator acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, Omnistar). As amostras foram reduzidas sob fluxo de H_2 a $500^\circ C$ por 1h e aquecidas a $800^\circ C$ em He. Em seguida foram resfriadas até $650^\circ C$ e expostas a uma mistura de $5\%O_2/He$ até que não se observasse mais consumo de oxigênio. O reator foi purgado com He e o volume morto foi obtido trocando a corrente gasosa para a mistura $5\%O_2/He$. E, por fim, foram injetados pulsos de N_2 para efeito de cálculo do oxigênio consumido pelo catalisador, levando em consideração fatores de calibração pré-determinados no espectrômetro de massas.

2.3. Reação Superficial a Temperatura Programada

As análises de reação superficial a temperatura programada (TPSR) foram realizadas na mesma unidade usada para as análises de OSC. Após redução a $500^\circ C$ sob H_2 por 1 h, a amostra (300 mg) era purgada em He a $800^\circ C$ por 30 min, e resfriada até a temperatura ambiente. Quando então era submetida a uma mistura reacional de $CH_4/O_2/He$ (2:1:27) de vazão $30 cm^3/min$ enquanto a temperatura era elevada a $800^\circ C$ com taxa de aquecimento de $20^\circ C/min$.

2.4. Oxidação Parcial do Metano

A reação foi realizada em um reator de quartzo a pressão atmosférica em uma unidade já descrita anteriormente (Mattos et al., 2002). Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos a $500^\circ C$, sob H_2 , durante 1h e, então, aquecidos a $800^\circ C$ sob N_2 . A reação foi feita a $800^\circ C$ e $WHSV = 523 h^{-1}$ para todos os catalisadores. Foi utilizada uma mistura reacional com razão $CH_4:O_2$ igual a 2:1 a uma taxa de $100 cm^3/min$. Os produtos da reação foram analisados em linha, usando um cromatógrafo (Agilent 6890), equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna CP-carboplot column (Chrompack).

2.5. Desidrogenação do Cicloexano

A reação de desidrogenação do cicloexano foi realizada em um microrreator tubular de vidro na forma de U e operada a pressão atmosférica. A mistura gasosa reacional foi obtida pelo arraste a vapor do cicloexano por uma corrente de H_2 utilizando um saturador mantido a temperatura de $12^\circ C$. A análise da composição da mistura gasosa de saída foi feita por um cromatógrafo a gás 5890 Série II, da Hewlett Packard, contendo a coluna capilar HP-INNOWax,

com 60 m de comprimento. Foram utilizados em média 10 mg de catalisador. O pré-tratamento consistiu em secagem a 150°C por 30 min sob uma vazão de 30mL/min de N₂, seguido de redução a 500 °C sob uma vazão de 30 mL/min de H₂.

3. Resultados e Discussão

Os resultados da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) de todos os catalisadores são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Consumo de oxigênio

Catalisadores	Consumo de O ₂ (μmol/g _{cat})
Pt/Al ₂ O ₃	0
Pt/ZrO ₂	9
Pt/CeO ₂	194
Pt/Y ₂ O ₃	0
Pt/CeO ₂ ppt	18

Os catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/Y₂O₃ não apresentaram consumo de O₂ enquanto que para o Pt/ZrO₂ e Pt/CeO₂ ppt esses valores foram baixos. O catalisador Pt/CeO₂ foi o único que apresentou considerável capacidade de armazenamento de oxigênio. Alguns estudos (Yao et al., 1997; Kaspar et al., 1999) mostraram que o óxido de cério possui alta capacidade de troca de oxigênio. Esta capacidade está associada à propriedade redox do cério Ce⁴⁺/Ce³⁺ (Kaspar et al., 1999).

Os resultados da reação superficial a temperatura programada indicam diferentes mecanismos para os catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/Y₂O₃. Os catalisadores Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ e Pt/CeO₂ ppt apresentaram perfis de TPSR consistentes com o mecanismo indireto. A Figura 1 apresenta um perfil representativo deste mecanismo. Para temperaturas entre 300°C e 400°C, a platina está recoberta pelo oxigênio e o catalisador está ativo para a oxidação total do metano a dióxido de carbono e água. Após esta etapa, o catalisador se torna ativo para as reações de reforma a vapor e reforma com CO₂, gerando gás de síntese.

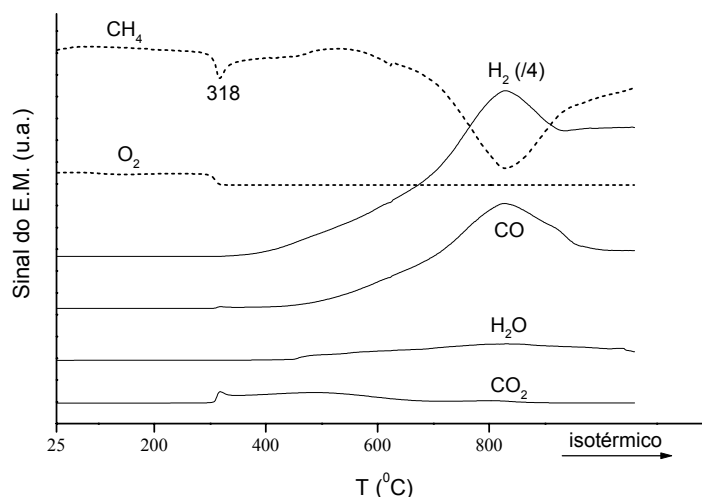


Figura 1. Reação superficial a temperatura programada do catalisador Pt/CeO₂.

O perfil de TPSR do catalisador Pt/Y₂O₃ é mostrado na Figura 2. A reação tem início a 480°C, produzindo H₂, CO, H₂O e CO₂. A H₂O não é consumida indicando que não há a etapa de reforma a vapor para este catalisador. O CO₂ formado é consumido em temperaturas mais elevadas indicando uma reação adicional de reforma seca.

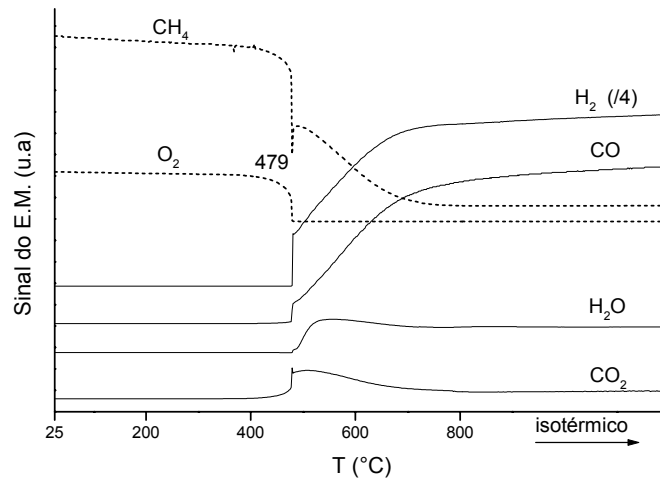


Figura 2. Reação superficial a temperatura programada do catalisador Pt/Y₂O₃.

Na Figura 3 observam-se os resultados da oxidação parcial do metano para os vários catalisadores. Entre os catalisadores que seguiram o mecanismo indireto, Pt/Al₂O₃ e Pt/ZrO₂ apresentaram alta conversão inicial mas desativaram durante o tempo de reação. O catalisador Pt/CeO₂ ppt não se mostrou ativo nem estável. Mas o catalisador Pt/CeO₂ foi ativo e estável durante todo o tempo de reação. Este resultado pode ser explicado pela alta capacidade de armazenamento de oxigênio do CeO₂ que promove a remoção do carbono da superfície do catalisador. Primeiramente o CH₄ se decompõe sobre a partícula metálica, resultando na formação de carbono e hidrogênio. O carbono formado pode parcialmente reduzir o suporte nas vizinhanças do metal. Então, na segunda etapa da reação, o CO₂ se dissocia sobre o suporte seguido pela formação de CO e O₂ que pode reoxidar o suporte.

O catalisador Pt/Y₂O₃ apresentou alta conversão inicial e mostrou ser tão estável quanto o Pt/CeO₂. Para o Pt/Y₂O₃, a estabilidade não pode ser explicada pelo mesmo mecanismo do Pt/CeO₂ pois este não apresentou capacidade de armazenamento de oxigênio. Esta estabilidade está associada a uma mudança no mecanismo de reação, quando se utiliza o Y₂O₃ como suporte. Ao analisarem o catalisador ítria-zircônia na oxidação parcial do metano, Steghuis et al. (1998) também observaram um mecanismo direto, tendo sido proposto um mecanismo tipo Mars van Krevelen.

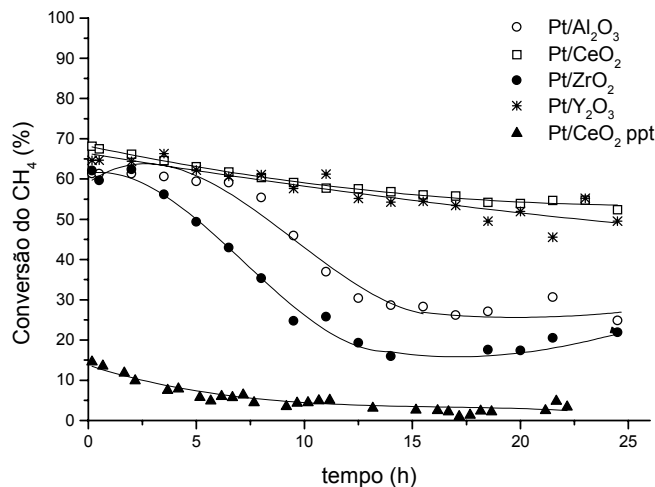


Figura 3. Conversão do metano na oxidação parcial do metano a 800°C e CH₄:O₂ = 2:1. (WHSV = 523 h⁻¹)

A Figura 4 mostra a variação na seletividade ao CO para os vários catalisadores. Para os catalisadores que seguiram o mecanismo indireto, a seletividade ao CO diminuiu com o decréscimo da conversão do metano pois, a formação de carbono suprimiu a reação subsequente de reforma do metano com o dióxido de carbono. Os catalisadores Pt/CeO₂ e Pt/Y₂O₃ apresentaram seletividades ao CO semelhantes que não foram afetadas durante o tempo de reação.

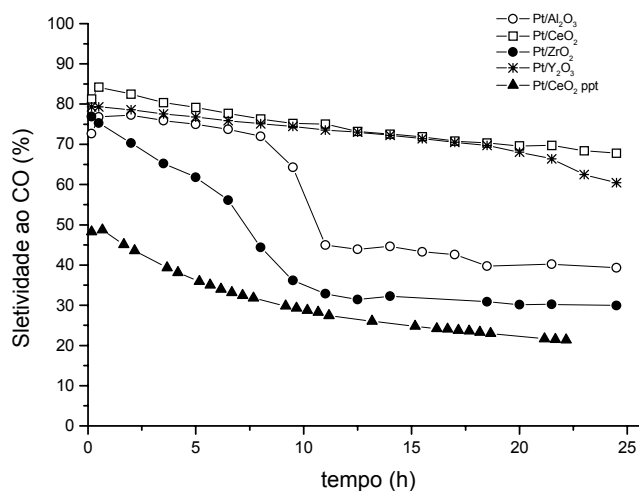


Figura 4. Seletividade ao CO na oxidação parcial do metano versus tempo a 800°C e CH₄:O₂ = 2:1. (WHSV = 523 h⁻¹)

Os resultados da reação modelo de desidrogenação do cicloexano de todos os catalisadores são apresentados na Tabela 2. Esta reação é normalmente utilizada como uma medida indireta do número de sítios superficiais. Os resultados da reação do cicloexano correlacionam bem com a atividade inicial dos diversos catalisadores na oxidação parcial do metano. Estes resultados mostram que a estabilidade dos catalisadores não é função do número de sítios metálicos disponíveis para a reação. A estabilidade do catalisador Pt/CeO₂ se deve a sua capacidade de armazenamento de oxigênio, enquanto o catalisador Pt/Y₂O₃ se manteve estável por apresentar um mecanismo direto na reação de oxidação parcial.

Tabela 2. Taxa de desidrogenação do cicloexano a 270°C.

Catalisadores	Taxa (mol/g _{cat} .h)
Pt/Al ₂ O ₃	0,073
Pt/ZrO ₂	0,12
Pt/CeO ₂	0,19
Pt/Y ₂ O ₃	0,11
Pt/CeO ₂ ppt	0,062

4. Conclusões

Para os catalisadores Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ e Pt/CeO₂, as análises de reação superficial a temperatura programada (TPSR) mostraram que a oxidação parcial do metano ocorre em duas etapas: combustão do metano, seguida de reforma do metano não reagido com vapor ou com CO₂, enquanto que para o catalisador Pt/Y₂O₃ o mecanismo direto foi observado. A capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) avaliou a redutibilidade e a capacidade de transferência de oxigênio dos catalisadores. O catalisador Pt/CeO₂ mostrou maior estabilidade na oxidação parcial. Os resultados podem ser explicados pela maior redutibilidade e capacidade de armazenar/liberar oxigênio que permite uma limpeza contínua dos depósitos de espécies carbonáceas nos sítios ativos, favorecendo a estabilidade do catalisador. Para os catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/ZrO₂ o aumento de depósitos de carbono em torno ou próximo às partículas de metal inibem a dissociação do CO₂ na reforma do metano com CO₂. O catalisador Pt/Y₂O₃ foi ativo na oxidação parcial do metano e sua estabilidade pode ser explicada pela mudança no mecanismo da reação, com a participação de oxigênio da estrutura cristalina (Steghuis et al., 1998).

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, Finep (CT-PETRO), Faperj e Petrobrás.

6. Referências

- BOUCOUVALAS, Y.; ZHANG, Z.; VERYKIOS, X. E. Partial oxidation of methane to synthesis gas via the direct reaction scheme over Ru/TiO₂. *Catal. Lett.*, v. 40, p.189-195, 1996.
- DISSANAYAKE, D.; ROSYNEK, M. P.; KHARAS, K.C.C.; LUNSFORD, J. H. Partial Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen over a Ni/Al₂O₃ Catalyst. *J.Catal.*, v.132, 117-127, 1991.
- FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. *J. Power Sources*, v.87, p.28-38, 2000.
- HORI, C. E.; PERMANA, H.; SIMON NG, K.Y.; BRENNER, A.; MORE, K.; RAHMOELLER, K.M.; BELTON, D. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂ system. *Appl. Catal. Envir. B.*, v.16, p.105-117, 1998.
- KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO₂-based oxides in three-way catalysts. *Catal. Today*, v.50, p.285-298, 1999.
- LEMONIDOU, A. A.; STAMBOULI, A.E.; TJATJOPOULOS, G. J., VASALOS, I.A. Partial oxidation of methane to synthesis gas over unpromoted and (0,1-0,5 wt%) Ni-promoted calcium aluminate catalysts. *Catal. Lett.*, v. 43, p.235-240, 1997.
- LUNSFORD, J.H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. *Catal. Today*, v.63, p.165-174, 2000.
- MATTOS, L.V.; OLIVEIRA, E.R.; RESENDE, P.D.; NORONHA, F.B.; PASSOS, F.B. Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysts. *Catal. Today*, v.77, p.245-256, 2002.
- STEGHUIS, A.G.; VAN OMMEN, J.G.; LERCHER, J.A. On the reaction mechanism for methane partial oxidation over yttria/zirconia. *Catal. Today*, v.46, p.91-97, 1998.
- TORNIAINEN, P.M.; CHU, X.; SCHMIDT, L. D. Comparison of monolith-supported metals for the direct oxidation of methane to syngas. *J.Catal.*, v.146, p.1-10, 1994.
- VERNON, P.D.F.; GREEN, M.L.H; CHEETHAM, A.K.; ASHCROFT, A.T. Partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catal. Lett.*, v. 6, p.181-186, 1990
- YAO, M.H.; BAIRD, R.J.; KUNZ, F.W.; HOOST, T.E. An XRD and TEM investigation of the structure of alumina-supported ceria-zirconia. *J. Catal.*, v.166, p.67-74, 1997.