

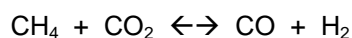
Reforma catalítica do metano com dióxido de carbono usando catalisadores de Ni/Al₂O₃ suportados em CeO₂ e Nb₂O₅.

Rafael Saraiva Nunes (PG), Antoninho Valentini(PQ)*

*Langmuir – Laboratório de Adsorção e Catálise. Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará – Campus do Pici, Fortaleza-CE.
saraivos@yahoo.com.br

Introdução Teórica:

O processo de Fischer-Tropsch (PFT)[1] foi um processo desenvolvido na Alemanha durante a II guerra mundial que proporciona a síntese de combustíveis líquidos a partir de uma matriz gasosa. No PFT para a produção de hidrocarbonetos, apenas a obtenção do gás de síntese purificado pode atingir valores entre 60 a 70% do total dos custos do processo[2]. Portanto, diminuir os custos de produção do gás de síntese é um importante item a ser considerado na implantação do PFT. Por isso, o presente trabalho tem como objetivo principal obtenção de materiais catalíticos que sejam empregados na produção de hidrogênio e gás de síntese, a partir do gás metano e dióxido de carbono de acordo com a reação:



Resultados e discussão:

A síntese dos materiais catalíticos foi realizada através de um método similar ao dos precursores poliméricos (Pechini). Estão mostrados na tabela 1 os catalisadores usados neste trabalho e suas composições:

Tabela 1: Catalisadores usados para a reforma do metano

catalisador	Amostra	Ni (% em massa)	Nb ₂ O ₅	CeO ₂
Ni/Al ₂ O ₃ /X	1	10	0	0
	2	10	0	2
	3	10	2	0

Estes foram calcinados em baixa temperatura (300°C). Para determinar as melhores condições de calcinação, as amostras de catalisadores foram submetidas a análise termogravimétrica (TGA) conforme mostra resultados na figura 1.

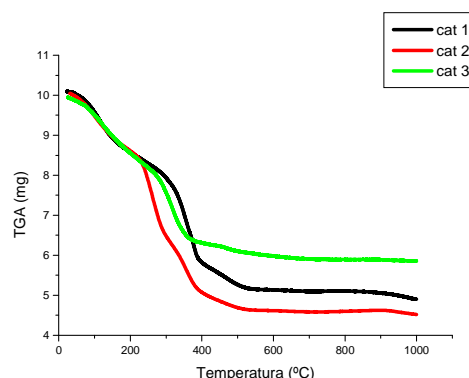


Figura 1: Análise termogravimétrica das amostras (TGA) sob fluxo de ar.

Nota-se uma perda de massa inicial devido a liberação de água bem como perdas de massa acentuadas devido provavelmente a liberação de carbono que se une ao oxigênio sendo liberado na forma de CO₂ e CO.

Para avaliar tanto a influência dos dopantes quanto a temperatura na cinética de nucleação e crescimento das partículas, o processo foi acompanhado através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) conforme mostram resultados na figura 2.

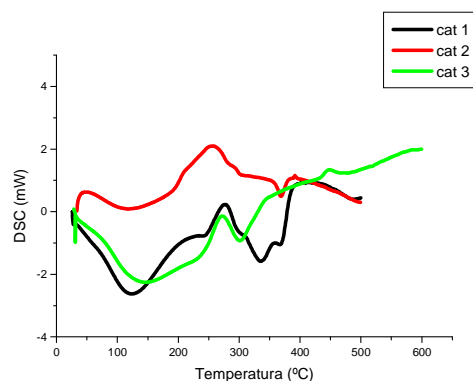


Figura 2: Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos catalisadores em um intervalo de 0 a 600°C em atmosfera inerte

Pela figura 2, percebe-se a primeira transição endotérmica referente a perda de água, que ocorre entre 100 e 150 °C. Depois observa-se

um picos exotérmicos por volta de 250°C a referentes a eliminação de CO₂ ou CO e também picos exotérmicos por volta de 370°C que podem ser referentes a formação de óxidos de alumínio, níquel, etc, bem como ainda a uma prováveis mudanças de fase.

A avaliação do desempenho catalítico das nanopartículas foi realizado em reator de leito fixo e fluxo contínuo. O sistema reacional, com um reator de aço inoxidável e temperatura controlada por sistema microprocessado foi acoplado a um cromatógrafo gasoso. A determinação da conversão foi efetuada através de contínuas injeções da mistura reacional onde os resultados estão mostrados na figura 3:

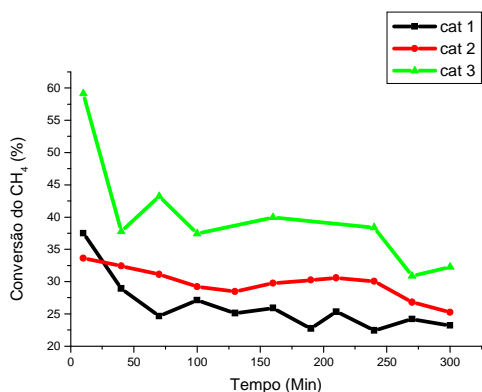
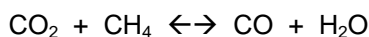
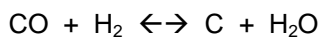


Figura 3: Atividade catalítica dos catalisadores calcinados em atmosfera inerte e ativados durante 1h em fluxo de hidrogênio.

Observa-se que para as amostras contendo CeO₂, a conversão do CH₄ foi superior à apresentada por Ni/Al₂O₃. Já o catalisador preparado a base de Nb₂O₅ apresentou uma maior conversão em relação aos preparados a base de CeO₂ como dopante. Foi medido também a razão H₂/CO nas reações de reforma com o intuito de medir a seletividade do catalisador, obtendo-se uma razão por volta de 0,4 para o cat 1, 0,6 para o cat 2 e 0,7 para o cat 3, mostrando que o suporte tem papel decisivo na seletividade do catalisador, seletividade essa mais acentuada nos catalisadores suportados em Nb₂O₅. Esses baixos valores podem estar relacionados a reação reversa de shift[3] promovida pelo metal em altas temperaturas:



E em tais condições, altos teores de CO no meio pode viabilizar a deposição de coque via reação:



Que colabora para a desativação do catalisador.

Conclusões:

Pelos resultados obtidos, conclui-se que os materiais catalíticos promovem a reação de conversão do metano e dióxido de carbono a hidrogênio gasoso e gás de síntese com uma atividade relativamente satisfatória. Conclui-se também que o suporte tem papel decisivo na atividade e seletividade do catalisador.

Agradecimentos:

A equipe agradece a UFC e ao CNPq pela bolsa cedida. Agradece também a Teresa do laboratório de análise térmica da UFC pelas análises.

Referências:

1. Bhatia, S.; Beltramini, J.; Do, D. D.; *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **1989**, *31*, 431.
2. Dry, M. E.; *Catal. Today* 2002, *71*, 227.
3. Tang, S. B.; Qiu, F. L.; Lu, S. J.; *Catal. Today* 1995, *24*, 253.

