

Reforma catalítica do metano com o dióxido de carbono em catalisadores de NiAl₂O₄ suportado em sílica.

Antonio Narcisio Pinheiro (IC), 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. valent@ufc.br

Introdução

Por razões econômicas e ambientais a reforma catalítica do metano com o CO₂ vem sendo objeto de muitos estudos no meio acadêmico. A reforma com o CO₂ tem como produto uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (gás de síntese) que pode ser utilizada na produção de combustíveis líquidos [1]. Este trabalho tem como objetivo sintetizar, via precursores poliméricos, NiAl₂O₄ disperso em sílica, visto que o NiAl₂O₄ (estrutura espinélio) apresenta uma melhor estabilidade que os catalisadores de NiO quando aplicado na reforma a seco do metano [2].

Resultados e Discussão

Para a síntese do aluminato de níquel disperso em sílica foi utilizado o método dos precursores poliméricos (Pechini), o qual consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos em solução aquosa) com ácidos carboxílicos (ácido cítrico) e posterior polimerização através de uma reação de poliesterificação com poliálcoois (etilenoglicol), visando uma distribuição máxima dos cátions, a nível atômico. Após a polimerização a amostra foi submetida a uma pré-calcinação em 300°C.

As amostras sintetizadas foram submetidas a análise termogravimétrica (TG) sob fluxo de ar sintético, cujos perfis encontram-se na Figura 1.

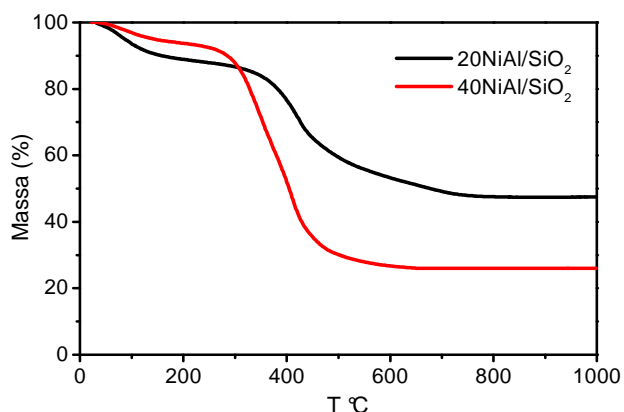


Figura 1: Análise termogravimétrica das amostras.

Observou-se uma perda de massa entre as temperaturas de 100 a 200°C referente eliminação de água, e um decréscimo de massa mais pronunciado entre as temperaturas de 300 a 600°C, referente a decomposição (queima) de matéria orgânica.

Após os resultados da análise termogravimétrica (TG) as amostras foram submetidas ao tratamento térmico. Inicialmente foi realizada uma calcinação a 700°C (60min) sob fluxo de N₂, logo após estas amostras foram submetidas a uma calcinação a 700°C por 90min sob fluxo de ar. As descrições das amostras preparadas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Notação e teores em massa das amostras, com base em valores de síntese.

amostra	% massa NiAl ₂ O ₄	% massa Ni
20NiAl/SiO ₂	20	6,60
40NiAl/SiO ₂	40	13,3

Sabe-se que o tratamento térmico em atmosfera inerte resulta em uma amostra com presença de carbono residual, no entanto em tais condições, a obtenção de uma distribuição melhor das partículas é favorecida.

As amostras assim preparadas foram analisadas por difração de raios-X. Os resultados obtidos nas análises por difração de raios-X, das amostras calcinadas em atmosfera inerte e ao ar, encontram-se na Figura 2.

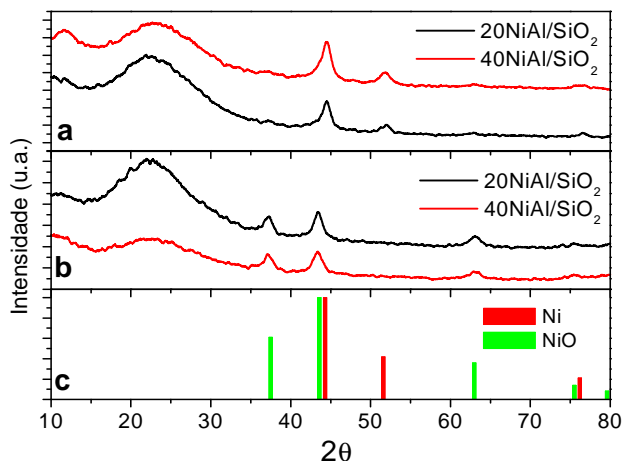


Figura 2: Difratogramas das amostras calcinadas a 700°C. a) sob fluxo N₂, b) sob fluxo ar e c) padrões.

Os difratogramas apontam a formação de Ni (Figura 2a) e NiO (Figura 2b). Não sendo evidenciada a presença de NiAl₂O₄ ou Al₂O₃, mesmo após a calcinação em 700°C sob fluxo de ar. Estes resultados nos indicam que o óxido de silício está dificultando a formação da fase NiAl₂O₄. Pois conforme resultados já publicados [3] a fase NiAl₂O₄ é obtida em tais condições de preparação (quando da ausência do dopante). Novas condições de

calcinação, para a obtenção de NiAl_2O_4 em SiO_2 , estão em andamento.

Apesar de as amostras não terem apresentado a formação de NiAl_2O_4 , os diferentes catalisadores sintetizados foram submetidas ao teste catalítico na reação de reforma do CH_4 com CO_2 .

A reação foi conduzida a 630°C em reator de aço inox, sob fluxo total de 35ml/min e razão CH_4/CO_2 igual a um (1). Os reagentes (CH_4 e CO_2) foram diluídos em N_2 , o qual foi empregado como padrão interno para os cálculos de conversão via cromatografia gasosa. A massa de catalisador utilizada foi de 70 mg , e a ativação foi realizada em 650°C sob fluxo de H_2 .

Os perfis de conversão percentual de CH_4 para os diferentes catalisadores encontram-se nas Figuras 3 e 4.

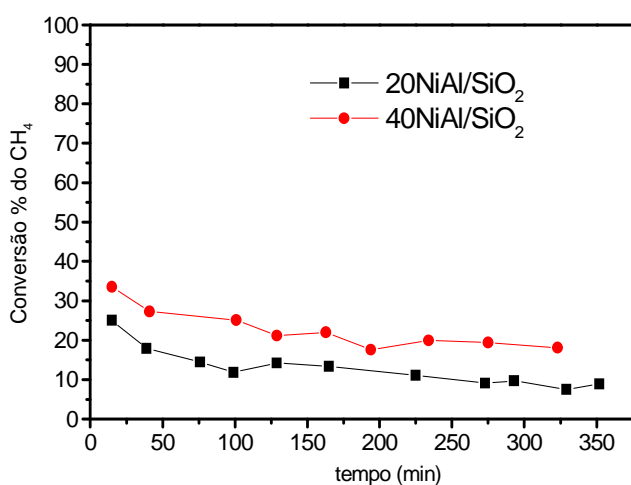


Figura 3: Atividade catalítica na reforma do metano dos catalisadores calcinados a atmosfera de N_2 .

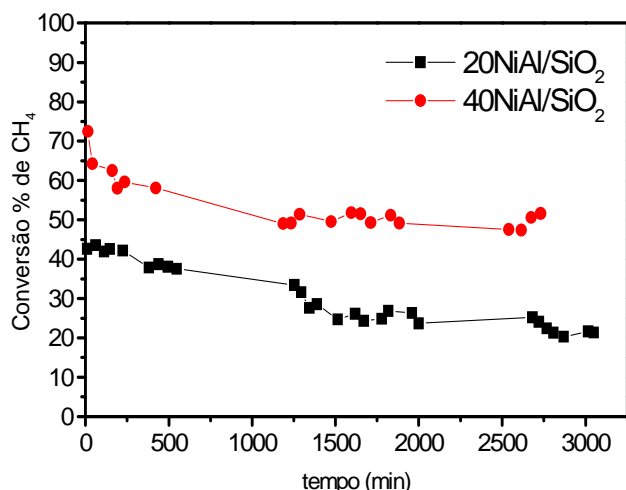
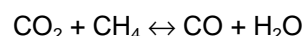


Figura 4: Atividade catalítica na reforma do metano dos catalisadores calcinados a atmosfera de ar.

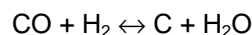
Na Figura 3, com tempo reacional de 6 horas, observa-se uma taxa de conversão inferior àquela apresentada na Figura 4, com tempo reacional de 48 horas. Tal comportamento era esperado, visto

que as amostras tratadas termicamente em atmosfera de N_2 apresentam carbono residual, o que acarreta em um teor de Ni inferior à amostra calcinada ao ar. No entanto, observa-se que a taxa de conversão é bem mais significativa na Figura 4, e a queda de conversão do CH_4 com o tempo reacional, apesar de ser contínua em ambas as figuras, se apresentam menos significativas na Figura 4. Tais mudanças de comportamento têm consequências também na seletividade reacional. As amostras tratadas termicamente em atmosfera inerte (N_2) apresentaram razão H_2/CO entre 0,6 e 0,7 enquanto as calcinadas ao ar apresentaram razão H_2/CO entre 0,7 e 0,8.

Uma razão muito baixa de H_2/CO pode estar relacionada com a reação reversa de shift (hidrogenação do CO_2) promovida pelo metal em altas temperaturas:



Em tais condições, maior teor de CO no meio, a deposição de coque via reação



pode ser favorecida; o que torna mais propícia a desativação catalítica.

Estas observações nos indicam que as partículas metálicas encontram-se em um ambiente menos propenso a desativação catalítica, após a calcinação ao ar.

Conclusões

Os difratogramas de raios-X não apresentaram a fase cristalina do aluminato de níquel, mas a presença de níquel nas amostras calcinadas em fluxo de N_2 e óxido de níquel nas calcinadas a ar.

Os testes catalíticos mostraram que as amostras calcinadas ao ar apresentaram melhor taxa de conversão e tempo de reação, uma razão H_2/CO próximas, apresentando pouca diferença entre as amostras calcinadas sobre diferentes atmosferas, indicando que a seletividade para hidrogênio entre elas esta próxima.

Agradecimentos

A equipe executora agradece a UFC, **CNPq/CT – PETRO 017/04**, e o aluno ANP agradece ao CNPq pela bolsa ITI. Ao prof. J.M. Sasaki, Laboratório de Raios – X, pelas análises realizadas.

Referências

1. J.H. Lunsford, *Catalysis Today* 63 (2000) 165.
2. N. Sahli e col., *Catalysis Today* 113 (2006) 187-193.
3. A. Valentini e col., *Applied Catalysis A:G* 255 (2003) 211-220.

