

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS SUPORTES MAI_2O_4 (M = Mg, Ca e Ba) NO PERFIL DE REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP) NOS CATALISADORES À BASE DE NÍQUEL

R. L. B. A. Medeiros; H. P. Macêdo; V. R. M. Melo; D. M. A. Melo; M. A. F. Melo; G. P. Figueredo.

Laboratório de Tecnologia Ambiental – LABTAM – UFRN

e-mail: rodolfoluz.engenharia@hotmail.com

RESUMO

Catalisadores à base de níquel são bastante utilizados e estudados para reações catalíticas, principalmente, para a conversão de gás natural em gás de síntese ($H_2 + CO$). O baixo custo relativo comparado aos metais nobres como platina e o desempenho semelhante aos dos metais nobres, são algumas vantagens dos catalisadores de níquel. Porém, o níquel apresenta problemas com desativação, principalmente pela formação de coque. Para contornar esse problema, diversos pesquisadores vêm desenvolvendo suportes que promovam uma melhor interação com o níquel. O objetivo desse trabalho foi estudar a influência dos suportes MAI_2O_4 (M = Mg, Ca ou Ba) no perfil de redução à temperatura programada (RTP) dos catalisadores à base de níquel. Os suportes foram sintetizados por reação de combustão assistida por micro-ondas, seguido pela impregnação do níquel, e caracterizados por DRX, BET e MEV. Os resultados mostram uma forte interação entre o níquel e o suporte, o que pode melhorar a performance dos catalisadores.

Palavras-chaves: Reforma do metano, alcalino terroso, redução à temperatura programada (RPT)

INTRODUÇÃO

Catalisadores à base de níquel são bastante utilizados e estudados para reações catalíticas, principalmente, para a conversão de gás natural em gás de síntese ($H_2 + CO$). Embora os catalisadores à base de metais nobres como Ru, Rh, Ir, Pd e Pt são considerados os mais ativos e resistentes à formação de carbono, a disponibilidade limitada e sua dificuldade de produção elevam o custo final dos catalisadores. Apesar de o níquel apresentar atividades semelhantes as dos metais nobres, um dos principais problemas é formação de coque na superfície. Para isso, diversos pesquisadores vêm desenvolvendo suportes a fim de oferecer uma melhor resistência à deposição de carbono. O suporte, dentre outros fatores, também pode diminuir a formação de carbono, que muitas vezes está atribuída ao fornecimento de oxigênio da estrutura para o carbono, formando CO e CO₂. Em geral, o níquel é

suportados em óxidos como Al_2O_3 , SiO_2 e MgO . Entretanto, o níquel quando suportado em Al_2O_3 pode apresentar problema de desativação devido a formação da fase NiAl_2O_4 , que possui baixa atividade. Segundo pesquisas, a adição de elementos alcalinos nos catalisadores pode melhorar a resistência à formação de carbono, devido a sua natureza básica. Assim, muitos estudos têm usado o sistema $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ como suporte catalítico. A formação da estrutura espinélio MgAl_2O_4 é de grande interesse no desenvolvimento dos catalisadores, pois confere ao catalisador uma elevada resistência mecânica em altas temperaturas, alto ponto de fusão e uma maior resistência a formação de carbono, quando comparada ao suporte de Al_2O_3 . O espinélio é uma estrutura cristalina de fórmula AB_2O_4 , onde o sítio A representa um cátion metálico bivalente e o sítio B representa um cátion metálicos trivalente. A técnica de redução à temperatura programada (RTP) é utilizada em catálise para estudar o perfil de redução dos catalisadores. O perfil de redução no RTP fornece informações referentes à temperatura de redução da fase ativa bem como da interação metal-suporte, que, no caso de uma forte interação, o catalisar será menos propenso a formação de carbono. Neste aspecto, o objetivo deste trabalho é estudar a influência dos suportes contendo Mg, Ca e Ba no sítio A da estrutura espinélio nos perfis de RTP dos catalisadores e verificar sua a interação com o níquel. [1,2]

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Basicamente o procedimento experimental está dividido em duas etapas: síntese dos suportes e impregnação do níquel. A figura 1 apresenta o fluxograma do procedimento utilizado. Os suportes formados pelos aluminatos contendo Mg, Ca ou Ba foram preparados a partir da reação de combustão assistida por micro-ondas. Em um becker foram adicionados os nitratos de alumínio e do metal corresponde ao sítio A (Mg, Ca ou Ba) junto com água destilada sob agitação. Em seguida, foi adicionado ureia (combustível) e foi mantida a agitação até a solubilização dos componentes. Após, a solução foi colocada no forno micro-ondas sob uma potência alta (900 W) por aproximadamente 5 mim. O pó final foi calcinado por 1.100°C por 3 horas.

Com os suportes preparados, a etapa de impregnação do níquel (fase ativa) consistiu-se em dissolver em água destilada o nitrato de níquel com concentração correspondente a 10% em massa. Em seguida, o suporte foi adicionado e manteve-se sob agitação durante uma hora em temperatura ambiente. Depois, a solução foi aquecida até 100°C para evaporar a maior parte do solvente e em seguida foi colocada na estufa por uma noite na temperatura de 60°C. O pó final foi obtido através do tratamento de calcinação na temperatura de 1.100°C por 3 horas. Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios x (DRX), área específica (BET) por fisissorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e redução à temperatura programada (RTP).



Figura 1. Fluxograma da preparação e caracterização dos catalisadores.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises de difração de raios foram realizadas na faixa 2θ entre 10 e 80°, utilizando radiação $K\alpha$ de Cu. A figura 2 mostra os difratogramas dos catalisadores de níquel suportados nos aluminatos de Mg, Ca e Ba, respectivamente. Em todos os catalisadores é possível observar a formação da estrutura espinélio MAI_2O_4 (M= Mg,

Ba ou Ca). Não houve a formação do aluminato de níquel NiAl_2O_4 . Nos catalisadores suportados nos aluminatos de Mg e Ba pode-se observar que os picos são mais definidos do que no catalisador suportado no CaAl_2O_4 , o que indica que esses catalisadores possuem um grau de cristalinidade maior. Na amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ a formação da fase CaAl_4O_7 foi observada, o que pode está atribuída a temperatura ou tempo de calcinação.

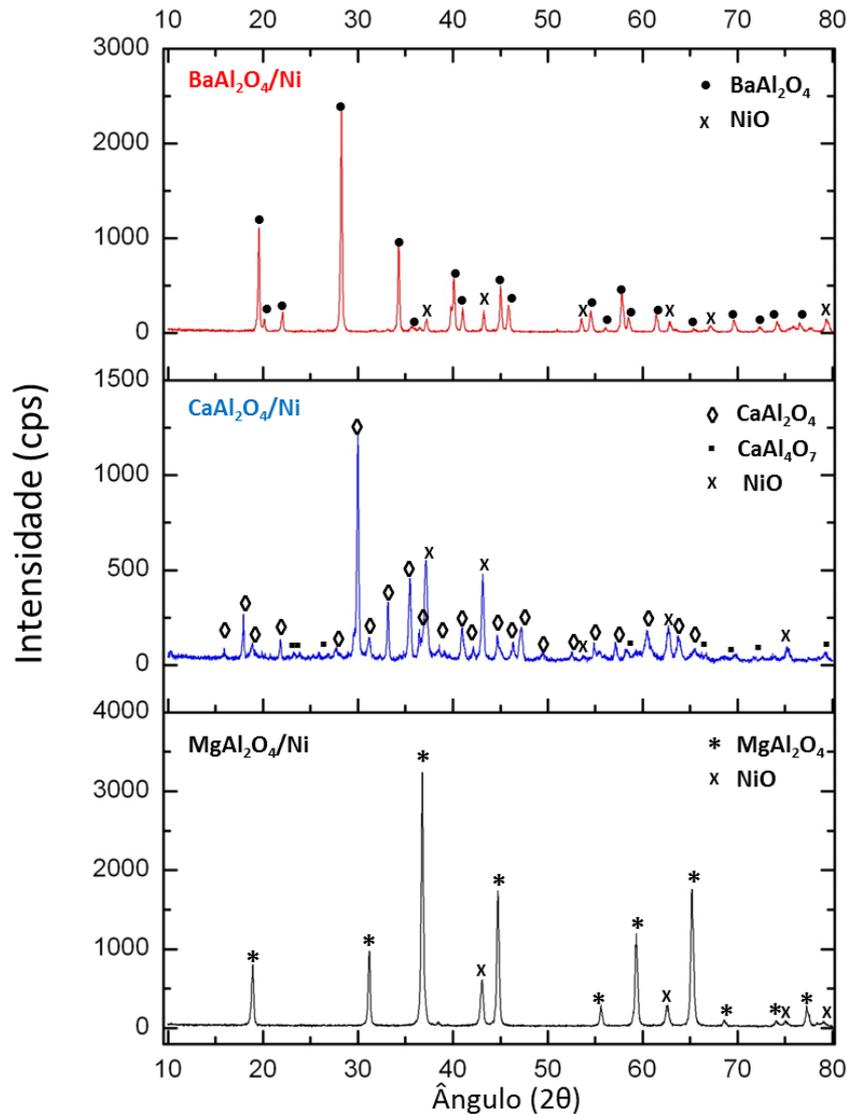


Figura 2. Difratoograma de raio-x dos catalisadores.

A área específica dos catalisadores foi calculada pelo método BET e estão apresentadas na tabela 1. Os valores das áreas específicas ficaram um pouco abaixo da média relatada na literatura, que é de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ para esse tipo de preparo. A

elevada temperatura de calcinação de ambos os tratamentos térmicos é a principal razão para a diminuição da área específica. Entre os catalisadores, o $\text{CaAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ apresentou uma área específica 85% maior que os catalisadores $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ e $\text{BaAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}$, o que pode ser atribuído a presença da fase CaAl_4O_7 .

Tabela 1. Área específica dos catalisadores. *Medido pelo método BET Multi-point.

Catalisador	Área específica (m^2/g)*	Coef. de correlação R^2
$\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}$	2,549	0,999
$\text{CaAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}$	4,719	0,999
$\text{BaAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}$	2,355	0,996

As micrografias eletrônica de varredura são apresentadas nas figuras 3 a 5. Observa-se a nítida diferença entre as morfologias dos catalisadores. O $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}$, figura 3, apresentou uma morfologia caracterizada por placas, enquanto catalisador $\text{CaAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}$, figura 4, apresentou placas com um aspecto poroso, o que pode ter influenciado na sua maior área específica. Já o catalisador $\text{BaAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}$, figura 5, apresentou uma estrutura partículas menores, porém aglomeradas, favorecendo a uma menor área específica.

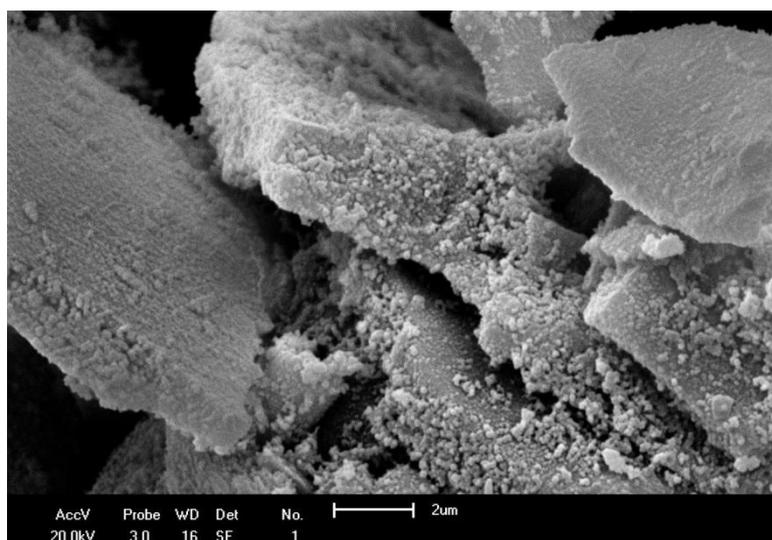


Figura 3. Micrografia do $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}$

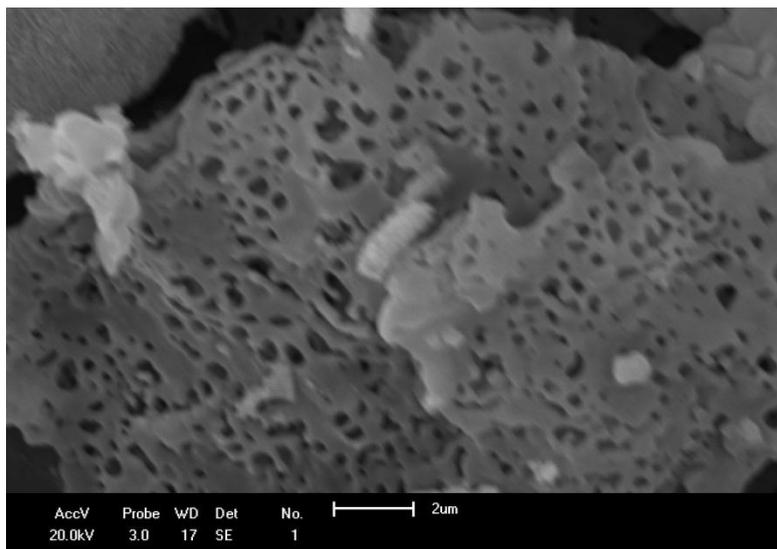


Figura 4. Micrografia do CaAl₂O₄/Ni

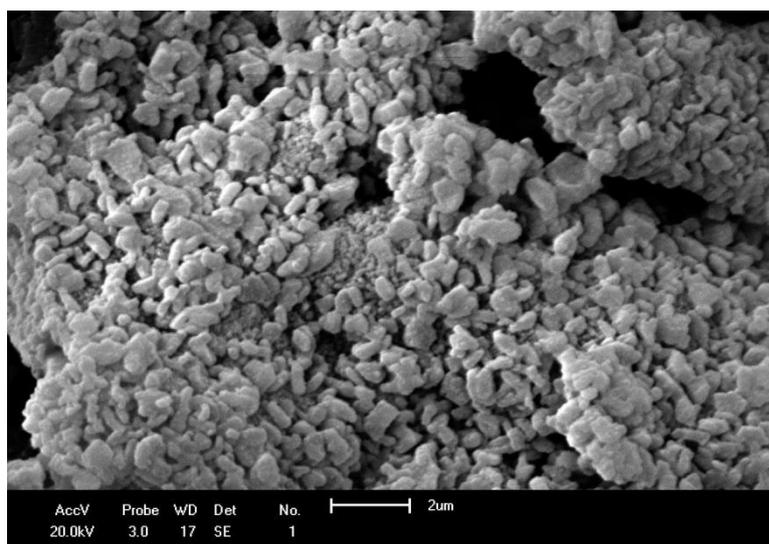


Figura 5. Micrografia do BaAl₂O₄/Ni

Os perfis de redução à temperatura programada estão apresentados na figura 6. Eles foram obtidos por meio de um ensaio usando o H₂ (5% em N₂) como atmosfera redutora, na faixa de temperatura entre 30 e 900°C. A substituição do sítio A na estrutura cristalina do espinélio promoveu alterações na estrutura cristalina, área específica e morfologia dos catalisadores, como comprovado pelas técnicas apresentadas. Além disso, promoveu mudanças significativas nos perfis de RTP. Nos catalisadores MgAl₂O₄/Ni e BaAl₂O₄/Ni foram observados basicamente três

picos de redução e no $\text{CaAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ foi observado quatro picos de redução. O primeiro pico está relacionado à redução do óxido de níquel fracamente ligado ao suporte. Os suportes contendo Ca e Ba apresentaram as menores temperaturas de redução, abaixo de 500°C , no qual suporte contendo Ba apresentou o perfil com maior intensidade, indicando uma maior redutibilidade do NiO. No caso do $\text{CaAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}$, foram observados dois picos referentes a redução do NiO fracamente. O $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ apresentou o primeiro pico de redução em torno de 540°C e com baixa intensidade, indicando que há pouco NiO fracamente ligado ao suporte. O segundo pico de redução está relacionado ao NiO fortemente ligado ao suporte.[3] Dessa vez, foi observado o comportamento inverso, a maior quantidade de NiO fortemente ligada ao suporte foi observada no $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ com temperatura em torno de 700°C . Os catalisadores com suportes contendo Ca e Ba apresentaram o segundo pico de redução em torno de 625°C e com intensidades menores. O último pico de redução é referente à redução da espécie NiAl_2O_4 e/ou a redução do suporte. No entanto, apenas os catalisadores contendo Mg e Ca apresentaram o 3º pico. Para o BaAl_2O_4 , não foi observado o 3º pico, o que pode estar relacionado à fraca interação do níquel com o suporte, não formando assim, a espécie NiAl_2O_4 . Outra justificativa seria a alta estabilidade da fase BaAl_2O_4 . Assim, dentre os três suportes, o MgAl_2O_4 apresentou maior interação com o NiO, seguido pelo CaAl_2O_4 e o BaAl_2O_4 . Considerando que a interação metal-suporte é um dos fatores determinantes para o desempenho catalítico em reações de reforma do metano, o catalisador contendo Mg na estrutura do suporte é esperado ter menor deposição de carbono. Por outro lado, se é desejável uma maior disponibilidade de níquel metálico, o suporte formado pelo BaAl_2O_4 é o mais indicado devido a sua maior reducibilidade apresentada no perfil de redução. No entanto, é preciso verificar o comportamento do suporte BaAl_2O_4 frente as reações de reforma. [2]

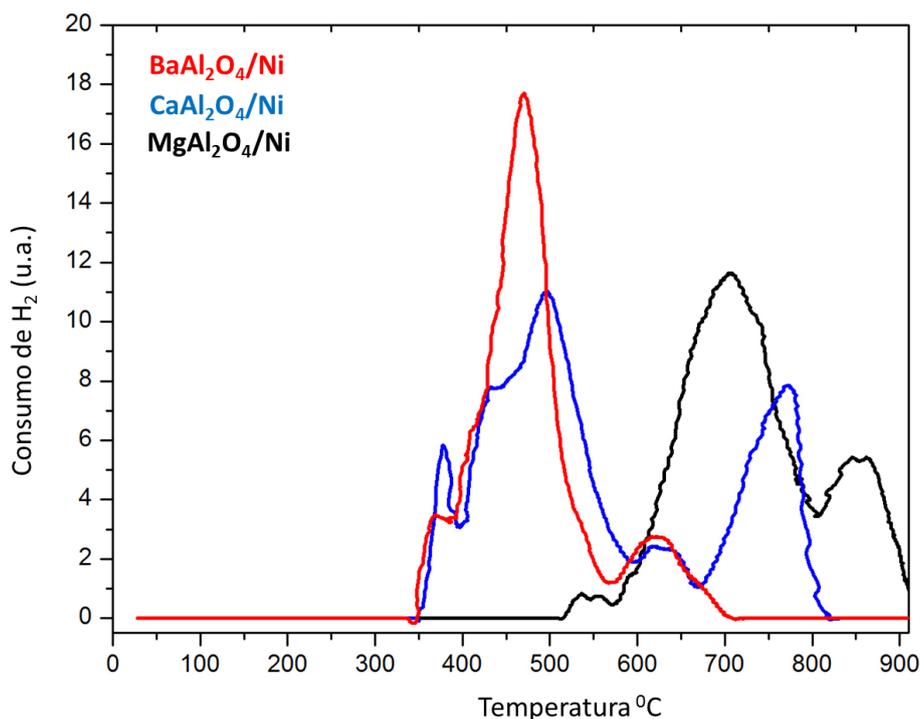


Figura 6. Perfis de redução à temperatura programada (RTP) dos catalisadores.

CONCLUSÕES

Com os perfis de redução à temperatura programada (RTP) foi possível constatar que o suporte influencia diretamente na reducibilidade da fase ativa e na interação metal-suporte. O suporte contendo o Mg apresentou uma forte interação com o NiO. O suporte com Ba promoveu uma alta reducibilidade do NiO a uma temperatura relativamente baixa (em torno de 450°C). O CaAl₂O₄ apresentou um comportamento semelhante ao suporte contendo Ba, mas com a presença de um pico referente a redução da espécie NiAl₂O₄ e/ou do suporte. Diante dos perfis obtidos e considerando que uma maior interação metal-suporte promoverá uma menor deposição de carbono, o suporte contendo o Mg provavelmente apresentará uma menor taxa de deposição. No caso do BaAl₂O₄ como suporte, é esperado que apresente uma taxa de conversão dos reagentes maior do que a do MgAl₂O₄/Ni devido a uma maior quantidade de Ni reduzido. Porém, só um ensaio de reforma confirmará o comportamento exposto neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] BHATIA, S. et al. Catalytic Technology for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas. ChemCatChem, 2009. Volume 1, p. 192 – 208.
- [2] REZAEI, M. et al. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, in press, 2013.
- [3] NUERNBERG G. D. B. Preparação e Caracterização de Catalisadores de ni Suportado em Espinélio MgAl₂O₄ Utilizados na Reação de Decomposição do Metano para Obtenção de Hidrogênio e Nanotubos de Carbono. 2011, 172f. Tese de Doutorado em Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.
- [4] ALEMANY, L.J. NiBa catalysts for CO₂-reforming of methane. Catalysis Communications, vol 11, p 1133–1136, 2010.