

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Fe EM CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL SUPORTADOS EM $MgAl_2O_4$ PARA REAÇÕES DE REFORMA A SECO

H. P. Macedo¹; R. L. B. A. Medeiros¹; T. R. Costa¹; D. M. A. Melo¹; M. A. F. Melo¹
¹Laboratório de Tecnologia Ambiental – LABTAM – UFRN
e-mail: helo.pimenta@hotmail.com

RESUMO

O processo de reforma a seco é utilizado para converter CH_4 e CO_2 em gás de síntese ($H_2 + CO$). Catalisadores a base de níquel são bastante utilizados em reações de reforma a seco por serem relativamente baratos e por apresentarem boa atividade. Porém, são susceptíveis à desativação catalítica através da formação de carbono ou sinterização das partículas. A adição de alguns elementos pode melhorar a estabilidade e atividade, e aumentar a resistência à formação de carbono. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar a influência da adição de Fe no desempenho dos catalisadores nas reações de reforma a seco. O suporte $MgAl_2O_4$ foi preparado pelo método de combustão assistida por micro-ondas e os metais (Fe, Ni) foram depositados através de impregnação via úmida. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de DRX, RTP e MEV. Os resultados mostram que a adição de Fe melhora significativamente o desempenho das reações de reforma, mas contribui para o aumento da formação de carbono.

Palavras-chaves: Reforma do metano, ferro, níquel, 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 ($H_2 + CO$). Para aplicações industriais, um dos desafios é desenvolver um catalisador que tenha boa atividade e alta resistência à formação de carbono e que seja economicamente viável. Assim, existem inúmeros relatos na literatura acerca do desenvolvimento de suportes, adição de promotores e a combinação de duas ou mais fases ativas para melhorar o desempenho dos catalisadores. Outro ponto investigado é a preparação dos catalisadores. Diversas rotas têm sido desenvolvidas ou aprimoradas para diminuir os custos do processo e melhorar o desempenho. Wang *et al.* relata que o desenvolvimento de catalisadores bimetálicos, ou seja, que combinam duas fases ativas, podem promover um efeito sinérgico no desempenho catalítico. Catalisadores bimetálicos Ni-Co são os mais estudados na literatura. O aumento da resistência à formação de carbono, da superfície metálica e a boa

dispersão metálica são alguns dos benefícios observados nesses catalisadores. Os principais objetivos propostos no uso de catalisadores com duas ou mais fases ativas são: 1 – Aumentar a reatividade e/ou estabilidade das partículas; 2 – Melhorar as taxas de conversão dos reagentes; 3 – Aumentar a resistência mecânica e diminuir o coeficiente de atrito das partículas, no caso de aplicações em leitos fluidizados; 4 – Minimizar a formação de carbono; 5 – Diminuir o custo de fabricação, utilizando fases ativas mais baratas; e 6 – Minimizar o uso de metais tóxicos, como o Ni. Neste trabalho, objetivo foi propor o ferro (Fe) como a segunda fase ativa do catalisador bimetálico. [1,2] O Fe escolhido pois apresenta menor custo quando comparado aos metais nobres, e por ser um material ambientalmente menos agressivo. [3]

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental está dividido em duas etapas: síntese dos suportes e impregnação do níquel e ferro. A figura 1 apresenta o fluxograma procedimento utilizado, onde foram preparados dois catalisadores, o Ni₅/MgAl₂O₄ (5%p de níquel) e Ni₅Fe₂/ MgAl₂O₄ (5%p de níquel e 2%p de ferro). O aluminato de magnésio foi selecionado como suporte por se tratar de um material de alta estabilidade térmica e elevada inércia química. O suporte MgAl₂O₄ foi preparado a partir da reação de combustão assistida por micro-ondas, utilizando os nitratos de alumínio e magnésio e adicionando-se ureia como combustível. Após, a solubilização dos reagentes, a solução foi colocada no forno micro-ondas sob uma potência alta (900 W) por aproximadamente 5 min. O pó final foi calcinado a 900°C por 4 horas.

Com os suportes preparados, a etapa de impregnação do níquel e ferro (fases ativas) consistiu-se em dissolver em água destilada o nitrato de níquel e o nitrato de ferro com as concentração correspondente. 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 900°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). O desempenho catalítico foi avaliado em reator fixo de quartzo. Antes da reação com o CH_4 e o CO_2 , 100 mg de catalisador foi ativado com H_2 (5% em N_2) a uma temperatura de 750°C e taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ por 4 horas. Após o tempo de ativação do catalisador, o fluxo de H_2/N_2 foi trocado por fluxo de gás reagente com composição de 10% de CH_4 , 10% de CO_2 e 80% de N_2 , iniciando-se a etapa de reação. O tempo de reação foi de 300 min e na temperatura de reação foram 650°C . A velocidade espacial foi $30 \text{ Lh}^{-1}\text{g}^{-1}$. Os produtos da reação foram analisados utilizando um cromatógrafo a gás, Modelo Varian CP 3800 equipado com uma válvula automática de injeção de amostras gasosas e um detector TCD. A quantidade de coque formado foi estimada através da análise termogravimétrica (TG) sob atmosfera oxidante.



Figura 1. Fluxograma da preparação e caracterização dos catalisadores.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises de difração de raios x foram realizadas na faixa 2θ entre 15° e 80° , utilizando radiação $\text{K}\alpha$ de Cu. A figura 2 mostra os difratogramas dos catalisadores $\text{Ni}_5/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_5\text{Fe}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, respectivamente. Em ambos os catalisadores é possível observar que Em todos os catalisadores é possível observar a formação da estrutura espinélio MgAl_2O_4 . Não houve a formação do aluminato de níquel NiAl_2O_4 .

Quando adicionado o ferro, não observa-se a formação de fases como os óxidos de ferros ou a ferrita de níquel (NiFe_2O_4), o que indica que o ferro incorporou-se ao suporte, substituindo, provavelmente, o íon Al^{+3} na estrutura.

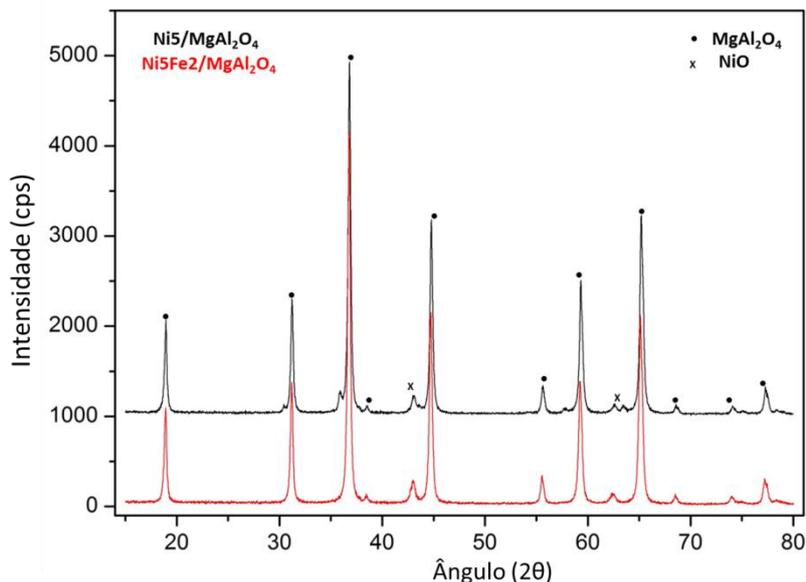


Figura 2. Difratoograma de raio-x dos catalisadores.

A área específica dos catalisadores foi calculada pelo método BET e estão apresentadas na tabela 1. Os resultados mostram que as áreas específicas ficaram entre 6 e 7 m²/g, e que a adição de ferro promoveu um aumento da área específica, o que pode ser atribuído a incorporação do ferro à estrutura do MgAl₂O₄.

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

Catalisador	Área específica (m ² /g)*	Coef. de correlação R ²
Ni5/MgAl ₂ O ₄	6,09	0,9997
Ni5Fe2/MgAl ₂ O ₄	6,736	0,9993

As micrografias eletrônica de varredura são apresentadas nas figuras 3 e 4. Ambos os catalisadores apresentaram uma morfologia caracterizada por placas. No caso do catalisador Ni5Fe2/MgAl₂O₄ foi observada uma presença maior de partículas menores na superfície do suporte. O aumento da quantidade de partículas na superfície pode ter sido causado pela presença do ferro na estrutura do MgAl₂O₄,

impedindo a incorporação do níquel e conseqüentemente o surgimento dessas partículas na superfície.

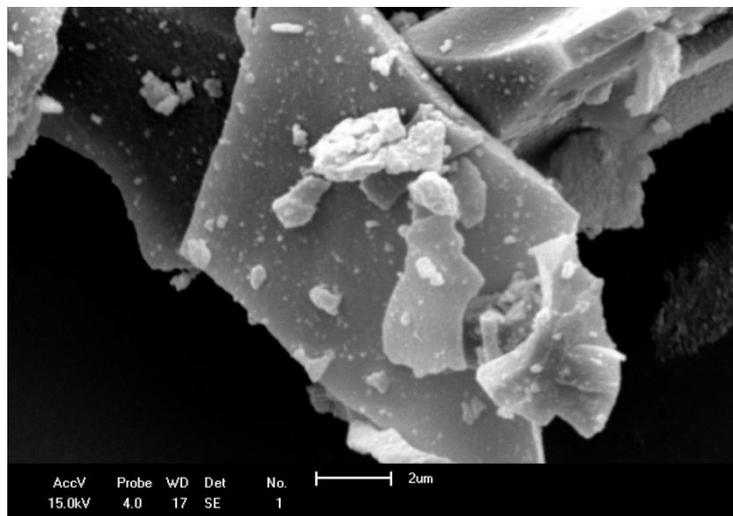


Figura 3. Micrografia do Ni₅/MgAl₂O₄

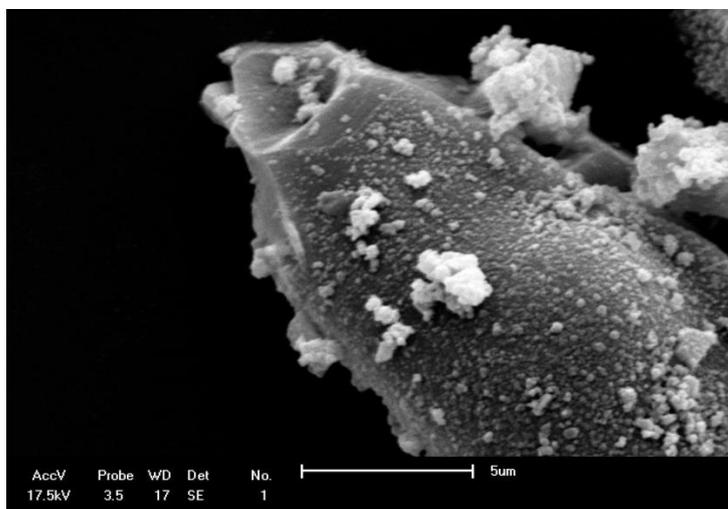


Figura 4. Micrografia do Ni₅Fe₂/MgAl₂O₄

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. O pico de redução da fase ativa (NiO) para o catalisador sem o ferro foi observado na temperatura em

torno de 700°C. Em ambos os catalisadores são observados a presença de um ombro que pode está relacionado à redução das espécies NiAl_2O_4 ou MgAl_2O_4 (suporte). Quando adicionado o ferro, observa-se um deslocamento na temperatura de redução do NiO, que ocorre por volta de 600°C. Neste caso, a adição de ferro diminuiu a interação níquel-suporte, permitindo uma menor demanda de energia para a redução da fase ativa. [4]

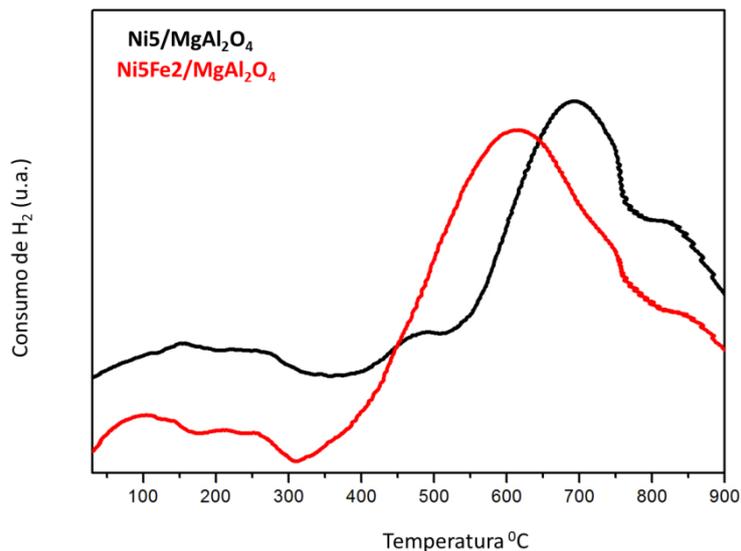


Figura 6. Perfis de redução à temperatura programada (RTP) dos catalisadores.

Os resultados dos testes de reforma a seco são mostrados na figura 7. Os testes foram realizados a 650°C e com uma razão de CH_4 e CO_2 igual a 1. Em geral, os percentuais de conversão foram acima de 55%, estando de acordo com a literatura, uma vez que nessa temperatura a taxa de conversão dos reagentes é limitada por reações paralelas, como por exemplo, a reação de formação de carbono [1]. Quando adicionado o ferro, o desempenho melhorou significativamente, tanto na conversão de metano como no rendimento de H_2 . Esse desempenho pode ser relacionado ao perfil de redução à temperatura programada (RTP), onde foi observado que o níquel está mais livre na estrutura do catalisador. Entretanto, os resultados obtidos pela análise termogravimétrica (TG) revelam que no catalisador com ferro, houve uma formação maior de carbono, conforme o gráfico mostrado na figura 8. O fato de o níquel ter uma menor interação com o suporte implica numa formação maior de carbono, uma vez que o suporte influencia na resistência à formação de carbono durante as reações de reforma. Assim, a alta formação de

carbono no catalisador Ni5Fe2/MgAl₂O₄ pode causar problemas, como desativação catalítica em testes prolongados. [5]

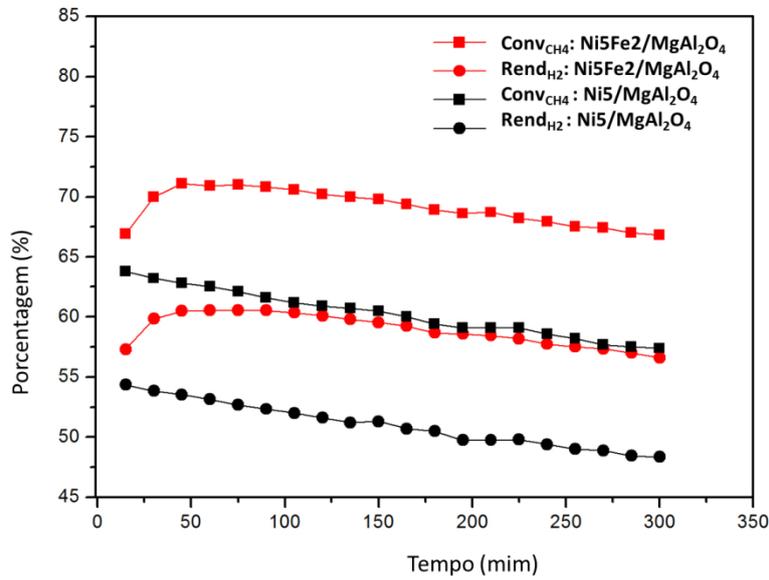


Figura 7. Conversão de metano e rendimento de H₂ dos catalisadores.

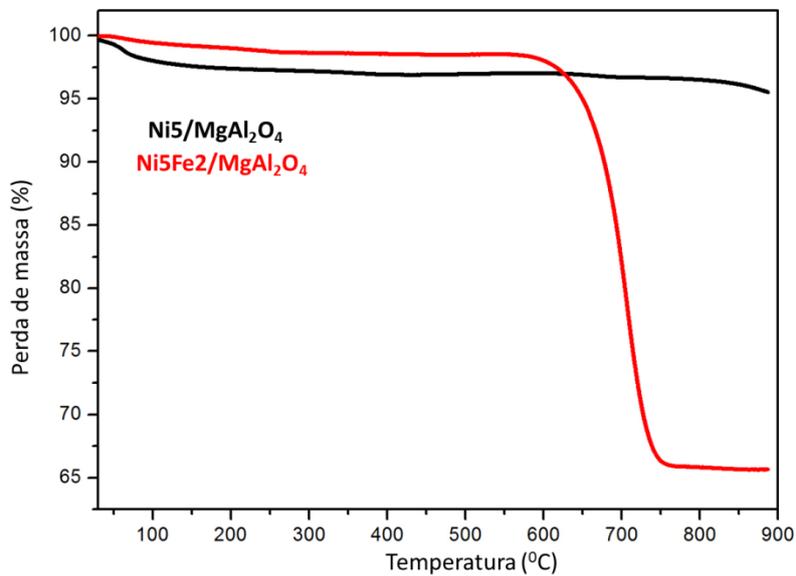


Figura 8. Análise termogravimétrica (TG) para estimar a quantidade de carbono formado após a reação.

CONCLUSÕES

Os resultados dos testes de reforma revelaram que a adição de ferro aumentou os percentuais de conversão de metano e rendimento de H₂. Por outro lado, foi observado um relevante aumento na formação de carbono. Esse comportamento pode ser explicado a partir dos perfis de redução obtidos pela análise de RTP, onde o ferro promoveu uma queda na interação níquel-suporte, tornando o níquel mais susceptível a formação de carbono. A microscopia confirmou a hipótese de que a adição de ferro contribui para um aumento do níquel livre na estrutura. Assim, apesar do Ni₅Fe₂/MgAl₂O₄ ter apresentado um rendimento catalítico melhor, é preciso testá-lo em um ensaio mais prolongado para avaliar melhor a atividade catalítica.

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] WANG, H.; ZHANG, J.; DALAI, A. K. Development of Stable Bimetallic Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane. Journal of Catalysis, 2007. Volume 249, 300 – 310.
- [3] ADANEZ, J. et al. Progress in Chemical – Looping Combustion and Reforming Technologies. Progress in Energy and Combustion Science, 2012. Volume 38, p. 215 – 282.
- [4] 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.
- [5] FAKEEHA, A. H. et al. Coke Formation During CO₂ Reforming of CH₄ Over Alumina-supported Nickel Catalysts. Applied Catalysis A: General, 2009. Volume 364, p. 150 – 155.