

Catalisadores sol-gel de Ni-SiO₂ e Ni-Al₂O₃ aplicados na reforma de metano com CO₂

Giane Gonçalves*, Fernando Quilice Martinelli, Creusa Maieru Macedo Costa, Luiz Mario de Matos Jorge e Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.* Autor para correspondência. e-mail: gianeg@deq.uem.br

RESUMO. A reação de reforma do metano com CO₂ apresenta-se como um processo promissor de geração de gás de síntese e hidrogênio. Neste sentido, foram preparados catalisadores de níquel-sílica e níquel-alumina pelo método sol-gel, com carga metálica nominal de 8% em massa. Os catalisadores foram caracterizados por redução à temperatura programada, análise termogravimétrica e determinação da área superficial específica. A reação de reforma do metano com CO₂ foi realizada em um micro-reator contendo 500 mg de catalisador, previamente ativado em uma mistura redutora contendo hidrogênio. Os ensaios de reforma a seco do metano foram realizados a 800°C, na pressão atmosférica, por um período de 12 horas, com uma razão molar de alimentação de [CO₂:CH₄] = 6. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa. Dentre os catalisadores avaliados, nas condições de reação estudadas, o catalisador de níquel suportado em sílica foi o que apresentou o melhor desempenho.

Palavras-chave: gás de síntese, reforma a seco, catalisadores de níquel.

ABSTRACT. Ni-SiO₂ and Ni-Al₂O₃ sol-gel catalysts applied to methane reforming with CO₂. The dry reforming reaction of methane comes as a promising process of syngas and hydrogen. Nickel catalysts on Al₂O₃ and SiO₂ were synthesized by sol-gel method, with metallic load of 8% weight. The catalysts were characterized by temperature programmed reduction (TPR), termogravimetry analysis (TGA) and specific surface area measurements (BET). The dry reforming reaction was performed in a micro reactor packed with 500 mg of catalyst, previously activated in atmosphere of hydrogen. The dry reforming tests were done at 800°C and atmospheric pressure by a period of 12 hours, with a molar ratio in the feeding of [CO₂:CH₄] = 6. The products of the reaction were analyzed by gas chromatograph. The Ni-SiO₂ catalysts showed better performance.

Key words: syngas, dry reforming, nickel catalysts.

Introdução

A reforma a seco do metano, principal componente do gás natural, apresenta-se como um processo promissor de geração de hidrogênio (H₂) e de gás síntese (CO + H₂), com baixas razões molares entre o H₂ e o CO, utilizado nas oxo-sínteses e na produção de gasolina sintética por meio da síntese de Fischer-Tropsch. O hidrogênio, por sua vez, representa um papel importante para as refinarias de petróleo, como resultado do crescente hidrocrackeamento de frações de diesel, da exigência de teores mais baixos de aromáticos nas gasolinas reformuladas (Rostrup-Nielsen e Hansen, 1993) e da necessidade crescente de adubos nitrogenados, tais como a uréia, em países com vocação agrícola.

Além do fator econômico, o hidrogênio representa um papel relevante do ponto de vista social, relacionado à qualidade de vida da população (Rostrup-Nielsen, 1984; Armor, 1999), por ser uma fonte de energia que não causa danos ao meio ambiente. Por outro lado, a reforma a seco do metano possibilita o consumo de grandes quantidades de CO₂, podendo contribuir com a preservação do meio ambiente (efeito estufa). Desta forma, há uma demanda pelo desenvolvimento ou pela adequação das tecnologias disponíveis para a conversão do metano em produtos mais nobres, implicando no desenvolvimento de catalisadores mais ativos, seletivos e resistentes à formação de coque. Metais nobres como Rh, Ru, Pd, Ir e Pt e metais não nobres como Fe, Co e Ni apresentam

atividade e seletividade quando aplicados nos processos de reforma. Além do tipo de metal utilizado, o suporte também exerce grande influência sobre o desempenho dos catalisadores quando aplicados nos processos de reforma (Rostrup-Nielsen, 1994; Castro Luna *et al.*, 1999). Neste sentido, foram sintetizados catalisadores de níquel-sílica e níquel-alumina, com carga metálica nominal de 8% em massa, segundo o método da mistura química (método sol-gel) (Tang *et al.*, 1994; Santos, 1999). Os catalisadores foram caracterizados por meio da análise termogravimétrica (ATG), área superficial específica (método B.E.T.) e por redução a temperatura programada (RTP). Os ensaios de reforma do metano com CO₂ foram realizados em um micro reator, a 800°C, na pressão atmosférica, por um período de 12 horas, com uma razão molar de alimentação de [CO₂:CH₄] = 6. Estas condições foram estabelecidas com base no diagrama de regime de formação de carbono apresentada por Armor (1999), para que desta forma os ensaios não fossem prejudicados com uma excessiva formação de carbono que é uma característica desta reação.

Material e métodos

Preparação dos catalisadores

Catalisador Ni/Al₂O₃

O catalisador Ni-Al₂O₃, com carga metálica nominal de 8% em massa, foi obtido mediante a adição de uma solução alcoólica do precursor metálico (nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂·6H₂O] da Vetec), a um solvente polar contendo duas ou três hidroxilas [hexileno glicol (C₆H₁₄O₂), da Merck]. Para se obter a Al₂O₃, adicionou-se um intermediário organometálico [isopropóxido de alumínio (C₉H₂₁AlO₃) da Aldrich], obtendo-se assim uma solução de complexos metálicos. A seguir, para a solidificação e formação do gel a mistura foi submetida a uma hidrólise lenta e, após, envelhecida por 48 horas. Posteriormente, o gel foi seco à pressão reduzida obtendo-se assim o catalisador hidratado.

Catalisador Ni/SiO₂

Para preparar o catalisador Ni-SiO₂ utilizou-se soluções de TEOS (tetraethylsilicate, da Aldrich) e etanol absoluto (Merck) e uma solução hidrolizante de HCl (37%, da Merck) e H₂O deionizada. Mediante aquecimento, adicionou-se sobre a solução de TEOS o precursor metálico (cloreto de níquel hexahidratado), previamente diluído em etanol absoluto e sobre esta, para forçar a formação do gel, adicionou-se uma solução de hidróxido de

amônia e etanol absoluto. O gel foi envelhecido por 48 horas e posteriormente seco à pressão reduzida obtendo-se assim o catalisador hidratado.

Calcinação: Os catalisadores foram calcinados a 600°C por 5 horas, obtendo-se o precursor óxido.

Medida da área superficial específica (área B.E.T.)

Análises de área superficial específica (método B.E.T.) foram realizadas em um equipamento da marca Quanta Chrome modelo Nova-1200 tanto para as amostras calcinadas quanto para as amostras não calcinadas. Antes da análise propriamente dita, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico à 300°C, sob vácuo, por 2 horas para eliminar a água adsorvida durante a sua manipulação, além de possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

Redução à temperatura programada (RTP)

Nos ensaios com RTP, cerca de 65 mg do catalisador previamente calcinado, foram introduzidos em um reator de quartzo em forma de U, alimentado com uma mistura gasosa redutora (1,75%, em vol., de H₂ em Argônio), a uma vazão de 30 mL/min. O aumento de temperatura foi programado para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 1000°C. Ao longo da análise foram registrados simultaneamente o consumo de hidrogênio, por meio de medidas de condutividade térmica e a temperatura da amostra.

Análise termogravimétrica (ATG)

Para determinar as melhores condições de calcinação, as amostras de catalisadores foram analisadas em um equipamento TGA-50 Shimadzu-Thermogravimetric Analyser. Nas análises de ATG, aproximadamente 10 mg de amostras não calcinadas foram submetidas a um aumento programado de temperatura, enquanto que uma mistura de gás inerte, o nitrogênio, passou sobre elas a uma vazão de 20 mL/min com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 1000°C.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um micro reator, contendo 500 mg de catalisador previamente calcinado, apresentado na forma de um esquema simplificado na Figura 1. Podem ser admitidos simultaneamente dois tipos gases dentre o H₂, CO₂, N₂ e CH₄, por meio de dois controladores de fluxo mássico ("mass flow controllers"). Cada um dos gases tem uma utilidade distinta. O hidrogênio é usado na redução do

catalisador, o nitrogênio para purga do sistema e diluição, enquanto o dióxido de carbono e o metano são os reagentes utilizados na reação de reforma do metano com CO_2 . Após a dosagem das vazões de CH_4 e de CO_2 , estes reagentes seguem para o pré-aquecedor onde são misturados e aquecidos até a temperatura de reação. A seguir são conduzidos ao reator onde ocorre a reação de reforma a seco, havendo a geração de CO e H_2 . Ao deixar o reator a composição dos produtos é avaliada por cromatografia gasosa e a vazão do efluente por meio de um fluxímetro de bolha. Devido à complexidade envolvida na operação do reator pode-se dividir o ensaio em três etapas distintas: a secagem *in situ*, para eliminar a água adsorvida durante a manipulação da amostra, a ativação do catalisador e a reação de reforma do metano com CO_2 , propriamente dita. A secagem do catalisador foi efetuada a 150°C em corrente de nitrogênio, enquanto que a ativação foi realizada a 500°C numa atmosfera rica em hidrogênio, durante 3 horas. A reação foi realizada na temperatura de 800°C , pressão atmosférica, por um período de 12 horas, com uma razão molar de alimentação de $[\text{CO}_2:\text{CH}_4] = 6$. Após os testes, amostras efluentes do reator foram analisadas por cromatografia em fase gasosa em um Cromatógrafo Trace Modelo GC-2000 equipado com detector de condutividade térmica e, colunas empacotadas Poropak-N em série com a coluna Peneira Molecular 13X, utilizando 36 mL/min de argônio como gás de arraste a pressão de 45 psi.

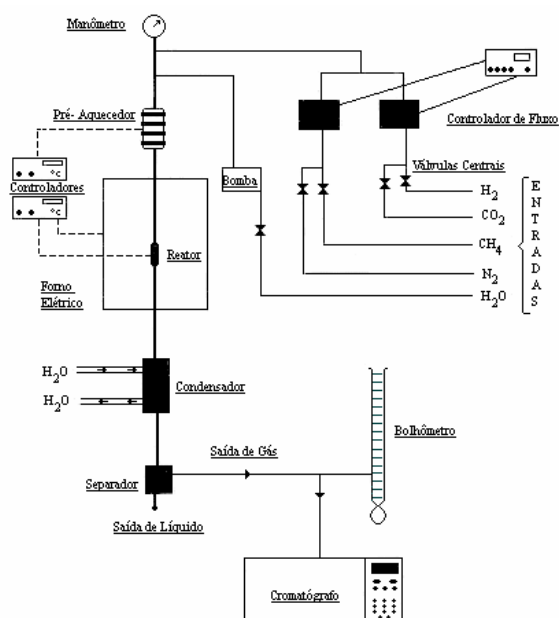


Figura 1. Esquema simplificado da unidade reacional.

Resultados e discussão

Determinação da área superficial dos catalisadores

Os valores da área superficial específica para os catalisadores e seus respectivos suportes encontram-se na Tabela 1. Os resultados apresentados na tabela mostram que a área superficial específica para os suportes estudados aumenta na ordem $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$, e esta mesma ordem é também observada para os respectivos catalisadores metálicos. A adição do metal ativo no suporte provoca uma diminuição da área superficial específica em todos os catalisadores estudados. O catalisador Ni-SiO_2 apresenta uma área superficial específica elevada, em torno de $413 \text{ m}^2/\text{g}$, assim como a sílica ($641 \text{ m}^2/\text{g}$), enquanto que o catalisador de $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ apresenta uma área superficial específica em torno de $333 \text{ m}^2/\text{g}$ e a alumina em torno de $387 \text{ m}^2/\text{g}$. O tratamento térmico de calcinação provoca uma redução na área superficial específica dos catalisadores, com exceção do SiO_2 . Isto se deve certamente ao fato de que, com o aquecimento, houve uma aglomeração das partículas, diminuindo desta forma a área superficial dos catalisadores.

Tabela 1. Área superficial específica da sílica, alumina e dos catalisadores preparados pelo Método Sol-Gel.

Material	Área Superficial Específica (B.E.T.) (m^2/g)	
	Não Calcinado ^a	Calcinado ^b
Suporte (SiO_2)	641	784
Ni-SiO_2	413	387
Suporte (Al_2O_3)	387	362
$\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$	333	224

^aCatalisadores Secos a 120°C ; ^bCatalisadores Calcinados a 600°C por 5 horas.

Redução a Temperatura Programada (RTP)

A Figura 2 mostra os resultados dos testes de redução à temperatura programada obtidos para os catalisadores Ni-SiO_2 e $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, previamente calcinados a 600°C por 5 horas. O perfil de RTP obtido para o catalisador sol-gel de Ni-SiO_2 apresenta dois picos largos de redução, um pico dominante com o máximo por volta de 443°C e outro bem definido com máximo de temperatura por volta de 692°C . Para o catalisador sol-gel de $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, o perfil de RTP apresenta um único pico de redução, bem definido, com o máximo de temperatura por volta de 840°C , evidenciando a ocorrência de uma espécie diferente de níquel estabilizado na superfície da alumina (aluminatos de níquel). A baixa intensidade observada nos picos de redução sugere que o grau de redução do níquel no catalisador sol-gel é menor do que o observado para catalisadores similares preparados pelo método da impregnação (Gonçalves, 2004), o que pode, a princípio, ser explicado pela própria natureza do método sol-gel, que além de favorecer a interação entre o níquel e a alumina, no caso do catalisador $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, por meio da mistura química, conduz a catalisadores com características de catalisadores mássicos (Santos, 1999).

Desta forma, muito provavelmente, o método de preparação dos catalisadores influenciou na capacidade de redução do níquel. De fato, Tomiyama *et al.* (2003), ao estudar catalisadores de Ni-SiO₂ observou que a redução do metal ativo ocorre em temperaturas mais altas para os catalisadores preparados pelo método sol-gel, em torno de 600°C, do que aquelas que seriam necessárias para reduzir o metal em catalisadores preparados pelo método da impregnação, nos quais observam-se picos de redução em regiões de temperatura entre 300 e 600°C.

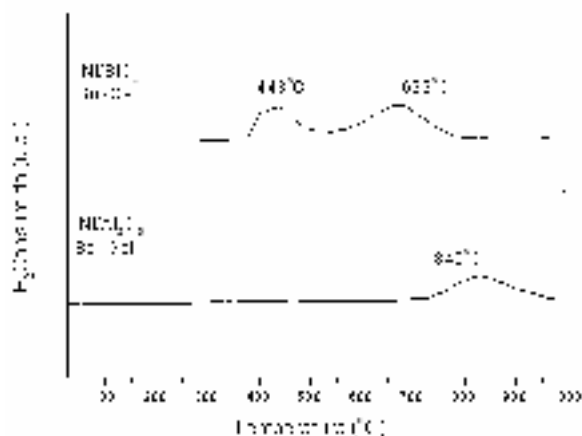


Figura 2. Perfis de RTP dos Catalisadores Ni-SiO₂ e Ni-Al₂O₃, Preparados pelo Método Sol-Gel, Calcinados a 600°C por 5 horas.

A Figura 3, por sua vez, apresenta os perfis de redução à temperatura programada obtidos para a alumina e para a sílica, preparadas pelo método sol-gel, previamente calcinadas a 600°C por 5 horas. O perfil de RTP mostra claramente a inexistência de picos de redução ou de consumo de hidrogênio, indicando que estes materiais estariam, num primeiro instante, livres de contaminantes adsorvidos em sua superfície.

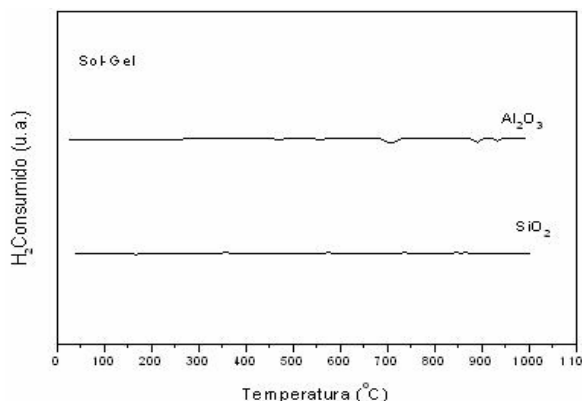


Figura 3. Perfis de RTP da SiO₂ e Al₂O₃, preparadas pelo Método Sol-Gel, calcinadas a 600°C por 5 horas.

Análise Termogravimétrica

As Figuras 4 e 5 apresentam, respectivamente, os perfis de ATG/DATG obtidos para os catalisadores Ni-SiO₂ e Ni-Al₂O₃ não calcinados. O perfil de ATG/DATG para o catalisador Ni-SiO₂, apresenta um pico de perda de massa bem definido na região que vai da temperatura ambiente até 134°C, com máximo de temperatura por volta de 25°C, atribuído à eliminação de água adsorvida na superfície do catalisador. A perda de massa relativa a esta região de temperatura foi de aproximadamente 4,2%. Contudo, com o aquecimento programado, para temperaturas superiores, o catalisador continua perdendo massa, embora lentamente e de maneira contínua. Este comportamento é observado ao longo de todo o processo de aquecimento, desde a temperatura de 134°C até 1000°C e, nesta região a perda total de massa observada foi de aproximadamente 4,3%. A perda de massa observada na região de altas temperaturas (superiores a 134°C) pode ser decorrente da eliminação da água das intercâmbias e a dessorção dos dióis (hexileno glicol) e etanol adsorvidos na matriz gelatinosa.

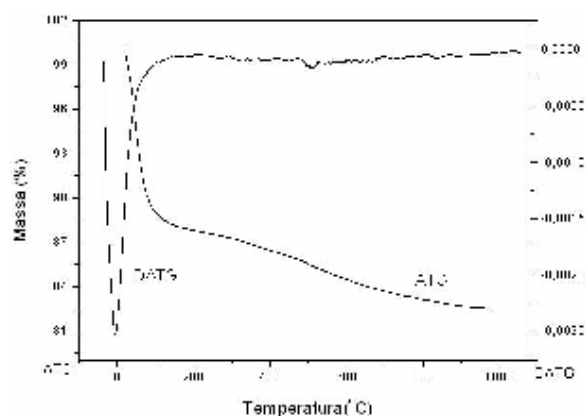


Figura 4. Perfis de ATG/DATG do catalisador Ni-SiO₂, preparado pelo Método Sol-Gel.

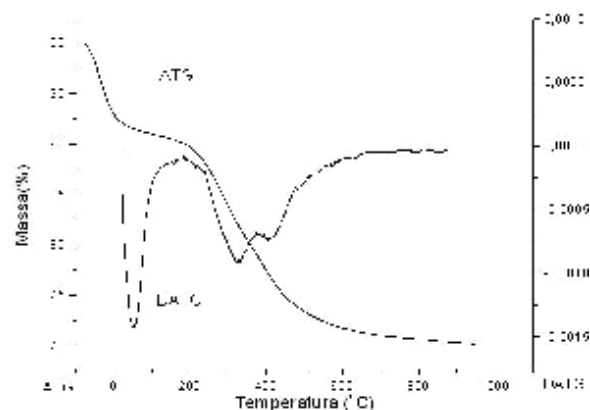


Figura 5. Perfis de ATG/DATG do catalisador Ni-Al₂O₃, preparado pelo Método Sol-Gel.

O perfil de ATG/DATG para o catalisador $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, por sua vez, apresenta basicamente duas regiões de perda de massa, nas seguintes faixas de temperaturas: ambiente-138°C e 138-509°C, com máximos de temperaturas em 75°C e 340°C, respectivamente. Da mesma forma, as perdas de massa observadas na região de baixa temperatura (temperatura ambiente até 138°C) podem ser atribuídas à água adsorvida na superfície do catalisador e as perdas de massa observadas na região de altas temperaturas (138-509°C) podem ser atribuídas à perda de água das intercâmbias e à liberação de resíduos orgânicos ligados quimicamente na estrutura do gel, principalmente resíduos de dióis, provenientes do hexileno glicol, usado como solvente, na etapa de preparação do catalisador, conduzindo à formação dos óxidos mistos. A lenta perda de massa (1,9% aproximadamente) observada para temperaturas superiores a 509°C pode ser atribuída à eliminação gradual dos dióis residuais usados na preparação dos catalisadores que estão fortemente ligados à alumina.

Desta forma, pode-se dizer que a calcinação a 600°C por 5 horas foi suficiente para decompor os resíduos adsorvidos na superfície do catalisador durante sua etapa de preparação.

Testes catalíticos

A Figura 6 apresenta as frações molares dos componentes efluentes do reator durante todo o percurso de reação obtidas na presença do catalisador $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$. Observa-se pela figura que as frações molares se mantiveram constantes após 200min de reação. Após este período, a fração molar obtida para o CO_2 permaneceu em torno de 50%, a do CO por volta de 40%, a de hidrogênio em torno de 15% enquanto que a fração de metano manteve-se em 5%. Resultados similares foram obtidos para o catalisador Ni-SiO_2 .

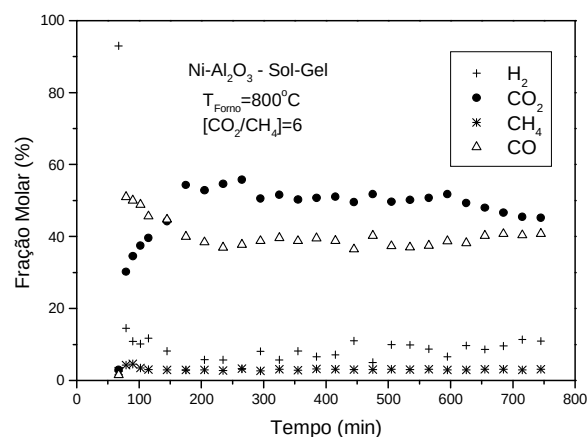


Figura 6. Composição do efluente do reator ao longo do tempo para o catalisador $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$.

As Figuras 7 e 8, por sua vez, apresentam as conversões de CO_2 e de CH_4 , respectivamente, ao longo do ensaio. Observa-se pela figura que após 200min de reação a conversão de CO_2 permaneceu em torno de 40% para o catalisador $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ e 43% para o catalisador Ni-SiO_2 . A conversão de metano, após 150min de reação, foi de aproximadamente 78% independente do catalisador utilizado. Elevados valores de conversão de metano eram esperados devido ao grande excesso de CO_2 presente na alimentação $[\text{CO}_2:\text{CH}_4] = 6$. Por outro lado, pode-se observar pela análise da Figura 7 que no início da reação ocorre uma queda acentuada na conversão do CO_2 , independente do catalisador utilizado, indicando a ocorrência de uma rápida desativação inicial.

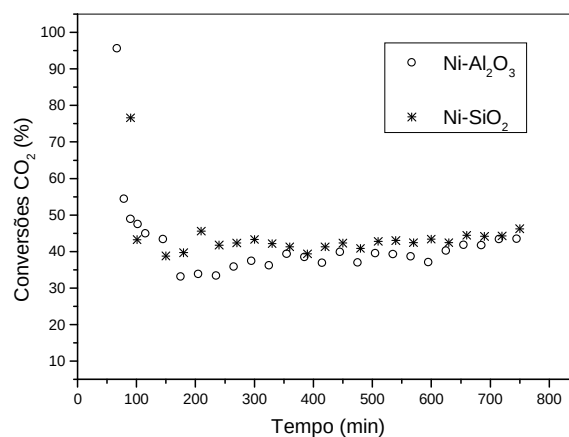


Figura 7. Conversões de CO_2 em função do tempo para os catalisadores Sol-Gel $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ e Ni-SiO_2 , $T_{\text{formo}} = 800^\circ\text{C}$, $[\text{CO}_2/\text{CH}_4] = 6$.

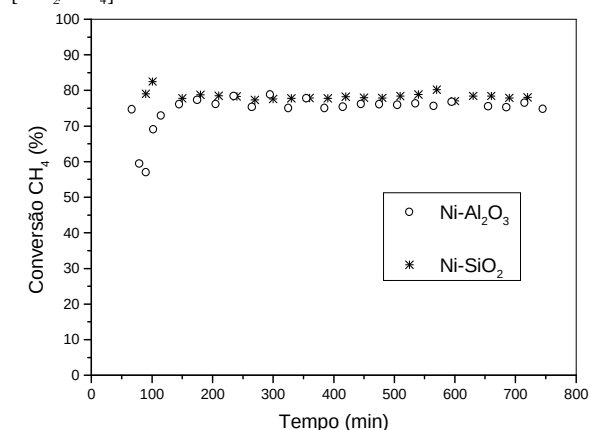


Figura 8. Conversões de CH_4 em Função do Tempo para os Catalisadores Sol-Gel $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ e Ni-SiO_2 , $T_{\text{formo}} = 800^\circ\text{C}$, $[\text{CO}_2/\text{CH}_4] = 6$.

Conclusão

Os catalisadores preparados pelo método sol-gel apresentam elevados valores para a área superficial

específica. Por outro lado, o tratamento térmico de calcinação provoca uma diminuição na área superficial específica dos catalisadores.

O perfil de RTP obtido para o catalisador sol-gel de Ni-Al₂O₃ indicam uma forte interação metal-suporte com formação de uma forma de níquel estabilizado na superfície da alumina (aluminatos de níquel).

A análise dos perfis TGA dos catalisadores, mostram que a calcinação dos catalisadores a 600°C por 5 horas foi suficiente para decompor totalmente todos os materiais orgânicos residuais adsorvidos na superfície dos catalisadores, conduzindo à formação de óxidos metálicos.

Os catalisadores estudados alcançaram uma atividade catalítica praticamente constante após 200min de reação. Após este período os catalisadores Ni-Al₂O₃ e Ni-SiO₂ apresentam uma conversão de CO₂ de aproximadamente 40% e 43%, respectivamente e uma conversão de metano de aproximadamente 78% para os dois catalisadores.

Agradecimentos

A CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Departamento de Engenharia Química e Química da UEM pelo suporte técnico.

Referências

- ARMOR, J.N. *The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂*. *Appl. Catal., A: General*, Amsterdam, v. 176, p.159-176, 1999.
- CASTRO LUNA, A. *et al.* Carbon dioxide reforming of methane over nion alumina catalysts. Influence of the

support. *Latin American Applied Research*, v. 29, p. 41-46, 1999.

GONÇALVES, G. *Avaliação e desativação de catalisadores aplicados na reação de reforma de metano com CO₂*. 2004. Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. *Aspects of CO₂ Reforming of Methane. in Natural Gas Conversion II*. In: CURRY-HYDE, H.E. and HOWE, R.F. (Ed.). *Natural Gas Conversion II: Proceedings of the Third Natural Gas Conversion Symposium*, Sydney, July 4-9, 1993 (Studies in Surface Science and Catalysis), New York: Elsevier, 1994, p. 25.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R., *Catalytic Steam Reforming*. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag., 1984.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; HANSEN, B.J.H. CO₂ Reforming of Methane Over Transition Metals. *J. Catal.*, San Diego, v. 89, p. 279-288, 1993.

SANTOS, O.A.A. *Hidrogenação Seletiva do Ácido Oléico em Catalisadores de Rutênio*. 1999. Tese (Doutorado)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

TANG, T.S. *et al.* Hydrogenation of 9-Octadecenoic Acid by Ru-Sn-Al₂O₃ Catalysts: Effects of Catalyst Preparation Method. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Champaign, p. 71-75, p. 501-506, 1994.

TOMIYAMA, S. *et al.* Preparation of Ni/SiO₂ Catalyst With High Thermal Stability for CO₂-Reforming of CH₄. *Appl. Catal., A: General*, Amsterdam, v. 241, p. 349-361, 2003.

Received on June 02, 2004.

Accepted on June 10, 2005.