

CATALISADOR DE NÍQUEL SUPORTADO EM ZEÓLITA NAY PARA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO METANO

Alfredina dos Santos Araújo¹ (Universidade Federal de Campina Grande), Bianca Viana de Sousa¹ (Universidade Federal de Campina Grande), Simone Pereira Lima² (Universidade Federal da Bahia), Maria do Carmo Rangel² (Universidade Federal da Bahia), Meiry Gláucia Freire Rodrigues¹ (Universidade Federal de Campina Grande)

¹Rua: Tem. Adelino B. de Melo, 150 – apt. 102 – bl. A – Catolé – Campina Grande – PB.CEP: 58105-678 e-mail: alfredinad@yahoo.com.br

O gás natural ocupará posição de importância nas próximas décadas do século XXI. Há atualmente uma crescente demanda por produtos petroquímicos e, sobretudo o metano. O processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos constitui a maior via de produção de hidrogênio a partir do metano. Industrialmente, a reação química entre metano e vapor de água é conduzida em reatores multitubulares catalíticos, operando a 800-900°C e as reações são reversíveis e altamente endotérmicas. Numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina frequentemente utilizam catalisadores à base de zeólitas de poros largos, devido à sua fácil acessibilidade aos reagentes, mas elas desativam com o tempo, devido ao depósito de coque. Estes estudos, de reação de reforma a vapor com compostos carbonáceos sobre os catalisadores zeolíticos contendo metais, sugerem que se podem obter catalisadores mais ativos utilizando-se suportes zeolíticos em vez dos suportes convencionais, à base de óxidos. A fim de minimizar esse problema, vários metais são incorporados nos catalisadores, mas eles podem também afetar a atividade e seletividade e, portanto, é interessante investigar esse efeito. Este trabalho tem como objetivo investigar o desempenho do catalisador 0,5% de níquel suportado na zeólita NaY, o qual foi preparado via impregnação por umidade incipiente. As caracterizações realizadas foram: Reação de Desidrogenação do Ciclohexano (DHC) e Redução a Temperatura Programada (RTP). O catalisador foi avaliado na reação de reforma a vapor do metano, a 600°C. Através das caracterizações observou-se que a adição do metal afeta fortemente as propriedades catalíticas das zeólitas. A conversão e rendimento a hidrogênio dos catalisadores na reação de reforma a vapor foi aumentado pela adição do níquel.

reforma a vapor, metano, níquel, zeólita NaY

1. INTRODUÇÃO

A rota mais empregada industrialmente para a produção de gás de síntese é a reforma do metano, principal constituinte do gás natural, com vapor d'água. E a grande vantagem da reforma a vapor sobre a reforma de CO₂ é que na reforma com CO₂ há um maior risco de desativação do catalisador pela formação de coque, devido o maior conteúdo carbonáceo na carga. Para que o processo de reforma a vapor do metano possa ser realizado é necessária a utilização de um catalisador. Industrialmente o catalisador mais utilizado é o Ni/Al₂O₃, que apesar de apresentar um baixo custo tem como inconveniente a deposição de carbono e a conseqüente desativação.

O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico de geração de hidrogênio via reforma a vapor. Procuram-se novos materiais, que apresentem alta atividade e estabilidade catalítica, objetivando a formação de fases altamente dispersas e ativas na superfície, com partículas metálicas de tamanho nanométrico. A formação de coque durante a reforma parece ser menor nos metais nobres do que o níquel, principal metal utilizado industrialmente devido a sua economicidade (Ashcroft et al., 1991, Vernon et al., 1992, Rostrup-Nielsen, 1993 & 1994).

O caráter microporoso com dimensões de poros uniformes, as propriedades de troca de cátions, habilidade de desenvolver acidez interna e também sua alta estabilidade térmica tornaram as zeólitas interessantes para indústria petroquímica (Kawi, 1991). A descoberta das propriedades das zeólitas acarretou importantes conseqüências, tanto para indústria como para novos conceitos de reações químicas, ou seja, através de sistemas microporosos tornou-se possível a formação de determinados produtos não só em função da velocidade de reação (limitação cinética, ou da energia de ativação), da estabilidade (menor energia de ativação), mas também em função das dimensões da molécula envolvida no processo (difusão para o exterior dos poros) (Topsoe et al., 1978). Entretanto, são poucos os estudos de reações envolvendo vapor d'água e compostos contendo carbono sobre catalisadores suportados sobre zeólitas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O processo de reforma a vapor tem sido utilizado por muitas décadas, desde seu desenvolvimento, em 1924, e durante todos esses anos muitos avanços na tecnologia do processo têm sido alcançados. Em um processo típico, o gás natural reage com vapor sobre o catalisador de Ni/ α -Al₂O₃ para produzir hidrogênio e monóxido de carbono com razão H₂: CO 3:1 (Bharadwaj, 1995; Rostrup-Nielsen, 2002).

Consiste em uma reação química entre o vapor de água e o gás natural, para a formação da mistura hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano. Sendo assim, as principais reações que ocorrem no processo são as conversões do metano em monóxido de carbono e hidrogênio, ou seja, a reforma a vapor propriamente dita, e a reação de deslocamento gás-água (WGS – *water gas shift*), (Maluf, 2001; Shamsi, 2005; Sehested, 2004).

O principal problema do processo de reforma a vapor do metano é a formação do coque na superfície do catalisador de níquel, que provoca a desativação. Evitar condições que conduzam à deposição de carbono é particularmente importante, já que este pode causar obstrução dos poros e desativação do sítio ativo catalisador (Borowiecki, 1999).

A formação deste carbono se dá na superfície do catalisador através da dissociação do metano sobre a superfície do metal, produzindo espécies altamente reativas, que são provavelmente carbono atômico. No entanto, parte deste não reage, convertendo-se em espécies menos reativas, por polimerização ou rearranjo atômico, espécies estas que podem ser gaseificadas dissolverem-se nos cristais metálicos ou serem encasulados à superfície. O carbono dissolvido difunde-se através do metal, precipitando-se na interface metal-suporte, onde formará filamentos de carbono do tipo “whisker”, que deslocam os cristais metálicos da superfície do catalisador, resultando mais tarde no desprendimento da partícula metálica do catalisador (Maluf, 2001; Rostrup-Nielsen, 2000).

Catalisadores de Ni são os mais utilizados para esta reação em especial Ni/Al₂O₃, de grande abundância, alta conversão na reação e baixo custo, o principal problema desse metal é a suscetibilidade a formação de carbono. Muitos estudos, entretanto, são realizados a fim de minimizar esse efeito. Dentre eles, o uso de zeólitas, óxido de cálcio e magnésio que são utilizados para aumentar a resistência formação de carbono (Roh, 2002; Amor, 1999).

Grande parte do interesse nas zeólitas está relacionada à presença de canais espaçosos. Assim, quando uma zeólita é aquecida, a água nos canais desprende-se fácil e continuamente, à medida que a temperatura aumenta, deixando, todavia na maioria dos casos, a estrutura intacta (Dana, 1978; Corma, 2005). O uso de zeólita, principalmente as do tipo X e Y, na catálise, se aplicam pelas suas características de associar atividade, seletividade e estabilidade, condições principais para se ter um catalisador eficiente (Silva, 2000).

Este trabalho teve como objetivo a preparação de um catalisador monofuncional via impregnação, com 0,5% de níquel suportado na zeólita NaY, para avaliar a influência do suporte sobre a conversão e seletividade na reforma do a vapor do metano a 600 °C.

3. METODOLOGIA

Preparação dos catalisadores.

Foi utilizado o método de impregnação úmida incipiente para efetivar a dispersão do sal no suporte NaY (Wei & Iglesia, 2004). Este método consiste em adicionar ao suporte NaY, um volume de dissolução igual ao seu volume de retenção, contendo a quantidade desejada de sal. O volume de retenção é igual ao volume máximo de água que pode absorver um dado peso do suporte e é equivalente ao volume de poros da zeólita, aos espaços intracristalinos, e a película do líquido superficial. Para o suporte NaY o volume de retenção, medido experimentalmente através da análise do ponto úmido, resultou em 0,98 mL.g⁻¹. Inicialmente, o suporte zeolítico NaY foi colocado em uma cela de quartzo e esta introduzida em um forno. Esta etapa teve a finalidade de eliminar a água adsorvida e consistiu em aquecer o suporte da temperatura ambiente até 180 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/ min. O suporte foi resfriado até atingir a temperatura ambiente. A impregnação foi realizada a temperatura ambiente, com uma solução do sal de níquel com concentração adequada para obter porcentagem em peso de 0,5%. Após a impregnação, a amostra úmida foi mantida em repouso por 24 h e, em seguida, seca a uma rampa de aquecimento de 2 °C /min até 180 °C permanecendo durante 1 hora (Mazzieri, 2003; Solh, 2001; Romero, 2005).

O material sólido foi submetido ao processo de calcinação que consiste em aquecer a amostra, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 mL/gcat.min, da temperatura ambiente até 200°C com uma rampa de aquecimento de 2°C/min permanecendo nesta temperatura pelo período de 1 hora. Após este período o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético, sendo a amostra aquecida lentamente com uma rampa de 10°C/min de 200 até 500 °C permanecendo nesta temperatura por 2 horas. Após estarem em temperatura ambiente, foram retiradas amostras calcinadas para análises e realizou-se a redução da fase metálica, para isto aqueceu-se a amostra em

fluxo de hidrogênio (40 mL/gcat.min), com rampa de aquecimento de 10 °C/min, iniciando em temperatura ambiente até 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 3 h. O catalisador reduzido foi rapidamente resfriado sob fluxo de hidrogênio.

Caracterização dos catalisadores.

Para analisar a redutibilidade da fase metálica dispersa na zeólita, as amostras calcinadas foram caracterizadas por Redução à Temperatura Programada (RTP) em um equipamento Micromeritics (Chemisorb 2705), sob fluxo de uma mistura gasosa H₂-He (contendo 5% H₂) a 30 mL.min⁻¹. As amostras foram aquecidas de 20 °C a 1000 °C a uma taxa de 10 °C.min⁻¹. Antes de se iniciar a aquisição dos dados, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, desde a temperatura ambiente até 200 °C, permanecendo a esta temperatura por 1 hora sob vazão de 30 mL.min⁻¹ de N₂, fundamentalmente para eliminar a água da estrutura.

Ensaios Catalíticos

A atividade metálica dos catalisadores foi avaliada mediante a reação de desidrogenação do ciclohexano. Esta reação é insensível a estrutura do sítio ativo, é utilizada para quantificar a capacidade desidrogenante da Pt suportada. A reação foi realizada em um reator de quartzo, de leito fixo, com 0,1 g de catalisador, a 300 °C, sob pressão atmosférica e relação molar H₂/CH = 14,35 e WHSV = 12,5 h⁻¹. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia de gasosa utilizando um cromatografo Shimadzu GC 8ª com detector FID acoplado a saída do reator. A separação dos produtos foi feita por meio de uma coluna capilar de cobre de 100 m de comprimento. Previamente a cada ensaio, o catalisador foi reduzido “in situ”, sob fluxo de hidrogênio, a 450 °C durante 1 h.

O comportamento do catalisador foi avaliado na reforma a vapor do metano. Este experimento foi realizado em um reator um microreator de aço, de leito fixo, com 0,16 g de amostra, a 600 °C, 1 atm, razão molar vapor d'água/ carbono igual a 4, durante 6 horas.

A partir da identificação dos produtos obtidos, foi realizados um balanço com átomos de carbono onde foi calculados a conversão total, e o rendimento de cada produto. Foram utilizadas as seguintes equações:

Para conversão:

$$C_T = \frac{CH_4^i}{CH_4^i - CH_4^f} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{Para rendimento: } R = \frac{\text{mol do produto}}{\text{mol de } CH_4} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: $\frac{CH_4^i}{CH_4^f}$ = Conversão do metano inicial.

CH_4^f = Conversão do metano final.

C_T = Conversão Total

4. RESULTADOS

Através do perfil de redução termoprogramada (TPR), procura-se estabelecer uma comparação entre os catalisadores e o suporte, a partir da modificação das características de redução dessas espécies. A Figura 1 apresenta curva de TPR do catalisador 0,5% de níquel.

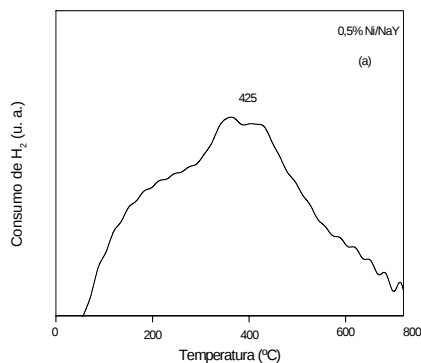


Figura 1. Perfil de RTP-H₂ do catalisador 0,5% Ni/NaY.

Observa-se, na Figura 1, a formação de dois picos de redução em todos os catalisadores na faixa de temperatura de 198 a 425 °C. Isto indica que a maioria dos íons Ni^{2+} estão localizadas na grande cavidade. Os picos em temperaturas mais baixas correspondem à redução de óxido de níquel com fraca interação com o suporte, sendo que quanto maior a temperatura, maior esta interação (Masalska, 2001).

A desidrogenação do ciclohexano pode ser utilizada como reação modelo para diagnosticar problemas de baixa atividade nos catalisadores de reforma a vapor (Wang, 2004; Bittencourt, 2003). O resultado da reação de desidrogenação do ciclohexano Ni/NaY está apresentado na Figura 2.

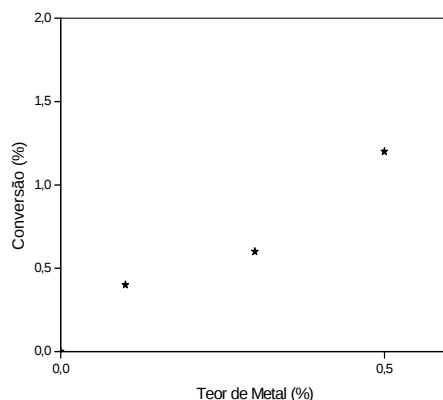


Figura 2. Desempenho dos catalisadores na desidrogenação de ciclohexano.

A reação de desidrogenação do ciclohexano é insensível à estrutura e qualquer átomo metálico acessível na superfície forma um sítio ativo não sendo necessário nenhum arranjo específico. Dessa forma, a atividade catalítica na conversão a benzeno está relacionada apenas ao número de sítios expostos e, portanto, à dispersão.

Os valores de conversão com os catalisadores (Figura 2) mostraram que os catalisadores foram seletivos ao benzeno, não se detectando outro produto durante a reação. A adição do teor de níquel para 0,5 % em peso favoreceu a conversão ao benzeno indicando que a quantidade de sítios metálicos influenciou a conversão.

A Figura 3 mostra as variações das conversões de metano sobre o catalisador 0,5%Ni/NaY a 600 °C, em função do tempo de reação. O suporte catalítico mostrou uma atividade próxima a zero. Os catalisadores apresentam atividades iniciais distintas, no caso do catalisador 0,5% níquel houve uma queda inicial da atividade na primeira hora de reação, permanecendo estável após este período.

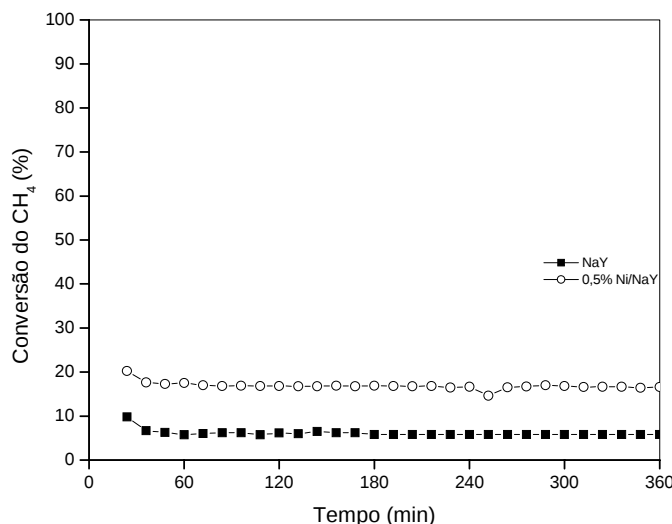


Figura 3. Conversão total do metano para os catalisadores NaY e 0,5% Ni/NaY.

Pode-se observar, pela figura 3, que os catalisadores levaram a conversões próximas entre si, indicando que a adição de níquel afeta significativamente a atividade. Dessa forma, pode-se concluir que o catalisador mais promissor é aquele contendo 0,5% de níquel, pois conduz a uma conversão elevada em relação ao catalisador sem a adição do metal.

A Figura 4 ilustra o rendimento ao hidrogênio em função do tempo de reação para os catalisadores com diferentes teores de níquel.

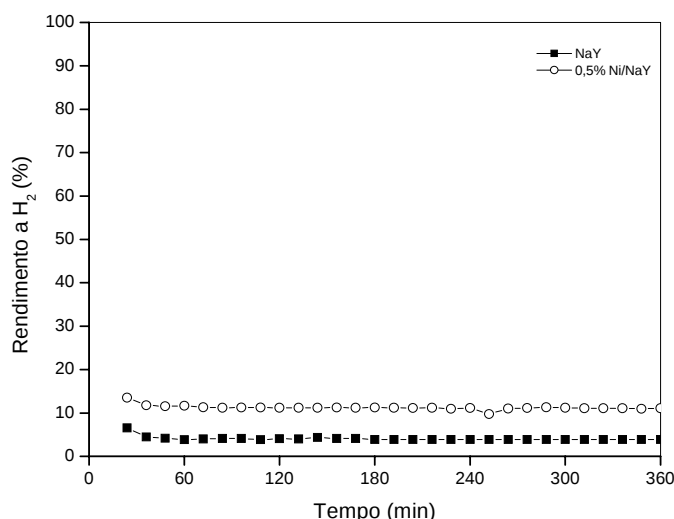


Figura 4. Conversão total do metano para os catalisadores NaY e 0,5% Ni/NaY.

O rendimento em hidrogênio foi dependente da adição de níquel. Os catalisadores apresentaram rendimentos muito próximos, como pode ser observado na Figura 4. Entretanto, mesmo apresentando uma diminuição do rendimento nos primeiros 60 minutos de reação, os catalisadores apresentaram-se estáveis após o término do tempo de reação (360 minutos).

5. CONCLUSÃO

O resultado de RTP para o catalisador 0,5% Ni/NaY, demonstrou que a temperatura de redução do níquel(Ni) depende da localização dos íons de níquel na estrutura zeolítica. O resultado da reação de desidrogenação do ciclohexano demonstra que o catalisador apresenta-se seletivo e estável ao longo do experimento, formando apenas o benzeno. Mesmo com teor abaixo dos utilizados comercialmente, 0,5% de níquel suportado na zeólita NaY foi suficiente para catalisar a reação.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH 25) - Agência Nacional do Petróleo Para O Setor Petróleo E Gás PRH- ANP/ MCT, pelo suporte financeiro e a bolsa concedida.

7. REFERÊNCIAS

- ARMOR, J. N., The Mutiple Roles for Catalyst in the Production of H₂, **Applied Catalysis**, v.176, p.159-176, 1999.
- ASHCROFT, A.T., CHEETHAM, A.K., GREEN, M.L.H., VERNON, P.D.F., Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using Carbon Dioxide, **Nature**, v.352, p.225-226, 1991.
- BITTENCOURT, R. C. P., BUDZIAK, S. S., NETO, S. F S., Desativação de um catalisador de reforma a vapor – Estudo de um caso industrial, **12º Congresso Brasileiro de Catálise**, 2003. Angra dos Reis, R.J.
- BHARADWAJ, S. S., SCHIMIDT, L. D., Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. **Fuel Processing Technology**, v.42, p.109-127, 1995.
- BOROWECKI, T., GOLEBIEWSKI, RYCZKOWSKI, J. A., STASINSKA, B., The influence of promoters on the coking rate of Nickel Catalysts in the Steam Reforming of Hydrocarbons. **Study Surface Science Catalysis**, Elsevier Science, v.119, p.711-716, 1999.
- CORMA, A., HAMID, S. B. A., IBORRA, S., VELTY, A., Lewis and Brönsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides, **Journal of Catalysis** v.234, p.340-347, 2005.
- DANA, J. D., **Manual de Mineralogia. Brasil**, Ed. Livros Técnicos e Científicos, 5ª reimpressão da 1ª ed., p.642, 1978.
- KAWI, S. GATES, C.; **Journal Chemical Socity**, Chem Commun, 1991.
- MALUF, S. S., **Reforma a vapor do metano: preparação de catalisadores níquel/alumina com promotores e ensaios catalíticos**. Dissertação de mestrado, São Carlos – SP, IQSC-USP, 2001.
- MASALSKA, A., Activity and stability of alumina zeolite nickel catalysts, **Catalysis Today**, 65, 271-277, 2001.

- MAZZIERI, V., PASCUAL, F. C., ARCOYA, A. L'ARGENTIÈRE, P. C., FÍGOLI, N. S., XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/ Al₂O₃ catalysts, **Applied Surface Science**, v.210, p.222-230, 2003.
- ROH, H., JUN, K., DONG, W., CHANG, J., PARK, S., JOE, Y., Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.181, p.137-142, 2002.
- ROMERO, M.D., OVEJERO, G., RODRIGUEZ, A., GOMEZ, J.M., Enhancement of the basic properties in FAU zeolites by impregnation with cesium hydroxide, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.81, p.313-320, 2005.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R., BAK HANSEN, J.H., CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals, **Journal of Catalysis**, v.144, p.38-49, 1993.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R., Aspects of CO₂ Reforming of Methane, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.81, p.25-41, 1994.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R., New Aspects of Syngas Production and Use, **Catalysis Today**, v.63, p.159-164, 2000.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R., AASBERG-PETERSEN, K., HANSEN, J. H. B., CHRISTENSEN, T.S., DYBKJAER, I. Technologies for large-scale gas conversion, **Applied Catalysis A: General**, v.221, p.379-387, 2001.
- SEHESTED, J., GELTEN, J. A. P., REMEDIKIS, I. N., BENGGAARD, H., NØRSKOV, J. K., Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures, **Journal of Catalysis**, v.223, p.432-443, 2004.
- SHAMSI, A., BALTRUS, J. P., SPIVEY J. J., Characterization of coke deposited on Pt/alumina catalyst during reforming of liquid hydrocarbons, **Applied Catalysis A: General**, 2005.
- SILVA, M. I. P., NERY, M.P., TELLEZ, C.A. S., CASTOR, oil catalytic hydrogenation reaction monitored by Raman spectroscopy, **Materials Letters**, v.45, p.197-202, 2000.
- SOLH T. E., JAROSCH, K., LASA, H. I., Fluidizable catalyst for methane reforming, **Applied Catalysis A: General**, v.210, p.315-324, 2001.
- TOPSOE, H., DUMESIC, J. A., BOUDART, M.; **Journal of Catalysis**, v.28, 1978.
- VERNON, P. D. F., GREEN, M. L. H., CHEETHAM, A. K.; ASHCROFT, A. T., Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, and Carbon Dioxide as an Oxidising Agent for Methane Conversion, **Catalysis Today**, v.13, p.417-426, 1992.
- WEI, J. & IGLESIA, E., Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium, **Journal of Catalysis**, v.225, p.116-127, 2004.
- WANG, L., MURATA, K. INABA, M., Development of novel highly active and sulphur-tolerant catalysts for steam reforming of liquid hydrocarbons to produce hydrogen, **Applied Catalysis A: General**, v.257, p.43-47, 2004.

NICKEL CATALYSER SUPPORTED IN ZEOLITE NAY FOR REACTION DE THE REFORMATION THE VAPOR OF THE METHANE.

The natural gas will occupy position of importance in the next decades to century XXI. It currently has an increasing demand for petrochemical products e, over all the methane. The steam reform process the of hydrocarbons constitutes the biggest way of hydrogen production from the methane. Industrially, the chemical reaction between methane and water steam are lead in catalytic reactors, operating 800-900°C and the reactions are reversible and highly endothermic. Numerous industrial processes of refining, petrochemical and chemical fine frequently use catalysers to the zeolite base of wide pores, due to its easy accessibility to the reagents, but they deactivate with the time, due to the coke deposit. These studies, of reform reaction the steam with carbonaceous composites on the zeolíticos catalysers I contend metals, suggest that if they can get more active catalysers using zeolitics supports instead of the conventional supports, to the oxide base. In order to minimize this problem, some metals are incorporated in the catalysers, but they can also affect the activity and selectivity and, therefore, is interesting to investigate this effect. This work has as objective to investigate the performance of nickel catalyser 0.5% supported in the NaY zeolite, which was prepared way impregnation for incipient humidity. The carried through characterizations had been: model reaction of cyclohexane dehydrogenation (CHD) and temperature-programmed reduction (TPR). The catalyser was evaluated in the steam reform reaction the of the methane, 600 °C. Through the characterizations it was observed that the addition of the metal strong affects the catalytic properties of zeolites. The conversion of the catalysers in the steam reform reaction the and income the hydrogen was increased by the addition of nickel.

Steam reforming, methane, nickel, NaY zeolite

“Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo”