

CATALISADORES Ni/ α -Al₂O₃ MODIFICADOS COM Fe⁺³ PARA CONVERSÃO DO GÁS NATURAL EM GÁS DE SÍNTESE

Laédna Souto Neiva (Universidade Federal de Campina Grande)¹, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa (Universidade Federal de Campina Grande)², Heloysa Carvalho Martins de Andrade (Universidade Federal da Bahia)², Adriana Alves de Jesus (Universidade Federal da Bahia)², Ruth Herta G. Aliaga Kiminami (Universidade Federal de São Carlos), Lucianna Gama (Universidade Federal de Campina Grande).

^{1,2} Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109 – 970, Campina Grande – PB, Brasil, e-mail: ¹lsoutoneiva@yahoo.com.br, ²anacristina@dema.ufcg.edu.br

Com o previsível esgotamento do petróleo nas próximas décadas, torna-se urgente à busca por fontes energéticas alternativas, capazes de assegurar ao mesmo tempo o suprimento de uma demanda mundial crescente de energia e a devida proteção ao meio ambiente. Em momentos de escassez de recursos energéticos, como o atual, é extremamente necessário o desenvolvimento de formas alternativas para a obtenção de energia. Uma dessas formas é a obtenção do hidrogênio que pode ser feita a partir do gás de síntese que por sua vez é obtido a partir do gás natural. Além de levar a obtenção do hidrogênio, o gás de síntese é bastante empregado na produção de importantes produtos da indústria petroquímica. Devido à eminência da falta do petróleo num futuro próximo, tem havido um grande interesse nos últimos tempos no desenvolvimento de novos materiais para aplicação em sistemas catalíticos para a conversão do gás natural em gás de síntese. Desta forma, este trabalho tem como objetivo desenvolver catalisadores de Ni/ α -Al₂O₃ modificados com óxido de ferro e sua caracterização estrutural, morfológica e catalítica, visando sua utilização no processo de reforma a vapor do gás natural. Para a preparação dos suportes, a síntese foi realizada em um cadinho de sílica vítrea sobre uma placa quente de acordo com os conceitos da química dos propelentes. Em seguida, os suportes foram submetidos a impregnação com Ni pelo método úmido. Os suportes preparados foram caracterizados por difração de raios-X, adsorção de N₂ pelo método BET, granulometria por sedimentação, MEV e infravermelho. Após a impregnação com Ni os catalisadores foram caracterizados por adsorção de N₂ por BET e testes catalíticos em escala de bancada. De acordo com os resultados, o suporte catalítico de α -Al₂O₃ modificada com óxido de ferro na concentração de 0,05 moles, apresentou estrutura cristalina e partículas nanométricas com tamanho de cristalito de 40,06 nm e morfologia semelhante a da α -Al₂O₃ pura. A impregnação do Ni promoveu uma alteração textural na estrutura do catalisador, aumentando o tamanho das partículas e conseqüentemente o volume e o diâmetro médio dos poros do mesmo. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do material antes e depois da impregnação do Ni mostram claramente a transição sofrida na porosidade do mesmo, passando de meso para macroporoso. O resultado do teste catalítico foi surpreendente, o catalisador desenvolvido neste trabalho se mostrou eficiente na obtenção do gás de síntese a partir do gás natural.

Reação de combustão, α -Al₂O₃, reforma a vapor, gás natural, gás de síntese

1. INTRODUÇÃO

A importância da energia como fator determinante do desenvolvimento econômico e a crise energética delineada de forma aguda devido ao escasceamento das fontes energéticas tradicionais, frente ao aumento da população mundial e da população industrial, são constatações suficientemente fortes para justificar a urgência de pesquisas e desenvolvimento dessa área. Com o previsível esgotamento do petróleo nas próximas décadas, torna-se urgente à busca por fontes energéticas alternativas, capazes de assegurar ao mesmo tempo o suprimento diante de uma demanda mundial crescente e a devida proteção ao meio ambiente. Sabe-se que os países em desenvolvimento, ao contrário dos países desenvolvidos, ainda não atingiram seu ápice na demanda por energia, o que constitui um bom motivo para que este desenvolvimento ocorra de forma sustentável (Souza, 2004). Desenvolvimento sustentável, segundo a *Brundland Comission* (Comissão Mundial para o Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável), é aquele “capaz de satisfazer as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações de satisfazerem as suas próprias necessidades” (Song, 2002).

Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo desenvolver catalisadores de Ni/ α -Al₂O₃ modificados com óxido de ferro e sua caracterização estrutural, morfológica e catalítica, visando sua utilização no processo de reforma a vapor do gás natural.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O gás natural é encontrado em reservas de gás natural ou associado ao petróleo, sendo utilizado como combustível ou reinjetado nos poços de petróleo. É constituído por uma mistura de hidrocarbonetos, que na maioria das vezes se encontram no estado gasoso, cujo principal componente é o metano. As principais rotas de transformação do mesmo envolvem a sua conversão inicial em gás de síntese (mistura de CO e H₂). O gás de síntese é a principal matéria-prima para a produção de metanol e para síntese de hidrocarbonetos via processos de Fischer-Tropsch (Dry, 1984).

Por outro lado, há uma demanda crescente de hidrogênio uma vez que o mesmo é matéria-prima fundamental nas unidades de hidrotratamento e hidrocrackeamento das refinarias e nas indústrias petroquímicas. Além disso, no futuro uma grande quantidade de hidrogênio será utilizada como combustível (Peña et al., 1996 e Armor, 1999).

A utilização do metano, principal componente do gás natural, para a obtenção de produtos de maior valor agregado, vem sendo cada vez mais explorada. O principal uso do gás natural na indústria petroquímica é na produção do gás de síntese, o qual é obtido através da reforma com vapor sobre catalisadores a base de níquel, podendo ser utilizado na síntese do metanol ou na produção industrial de hidrogênio (Quincoces et al., 2001).

O principal processo industrial de produção de gás de síntese é a reforma catalítica a vapor do metano, que produz uma razão H₂/CO = 3 e normalmente utiliza como catalisador Ni suportado em α -Al₂O₃, muitas vezes contendo outros promotores (dopantes) (Richardson, 1994).

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente relacionadas à sua composição e tecnologia de preparação (Figueiredo e Ribeiro, 1987; Gates et al., 1979). Estas propriedades dependem, principalmente, da seleção entre os diversos materiais e dos métodos de preparação. A síntese por reação de combustão tem sido empregada com sucesso para a obtenção de diversos tipos de materiais, visto que possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas, elevada área superficial, alta homogeneidade química e elevada pureza (Costa, 2002).

3. METODOLOGIA

Para a síntese dos suportes catalíticos de α -Al₂O₃ modificada com ferro foram empregados os seguintes precursores: Nitrato de alumínio [Al(NO₃)₃.9H₂O]; Nitrato de ferro [Fe(NO₃)₃.9H₂O] e Uréia [CO(NH₂)₂], todos de alta pureza.

3.1 Preparação dos suportes catalíticos

Estes suportes foram obtidos por meio do método de síntese por reação de combustão utilizando um cadinho de sílica vítrea como recipiente. Inicialmente, a composição estequiométrica foi calculada por meio das valências dos agentes oxidantes (Al³⁺ e Fe³⁺), do agente redutor (+6 uréia) e os coeficientes numéricos foram encontrados pelo balanço estequiométrico. Como a composição desejada foi Fe_xAl_{2-x}O₃ e a valência do dopante (promotor) é 3⁺, que por sua vez é igual à valência do alumínio, realizando os cálculos por esta fórmula resultam em uma relação não-estequiométrica para esta composição. Desta forma, foi necessário calcular o teor de alumínio para a concentração (x) a ser empregada do dopante. Assim, para 0,05 moles de ferro temos 1,95 moles de alumínio e para estabelecer a estequiometria da reação de combustão utilizou-se 5,00 moles de uréia. De acordo com estes cálculos, foi utilizado 0,327 g de nitrato de ferro, 14,630 g de nitrato de alumínio e 6,006 g de uréia.

Após pesagem, a mistura dos reagentes foi inicialmente aquecida sobre uma placa quente (aproximadamente a 480°C), onde se formou uma solução viscosa devido à desidratação dos nitratos e da uréia (combustível). A mistura de reagentes permaneceu sobre placa quente até o momento da combustão (ignição). Após a reação de combustão, o produto final na forma de flocos leves e porosos foi inserido em uma mufla pré-aquecida a 500°C, para a eliminação de voláteis remanescentes. Em seguida, o pó obtido como produto da reação de combustão foi desaglomerado em almofariz e peneirado em malha 325 mesh (44 µm).

3.2 Caracterização Estrutural e Morfológica

A identificação das fases, determinação de tamanho de cristalito e parâmetro de rede foram determinados por meio dos dados de difração de raios-X coletados em um difratômetro Shimadzu (modelo XRD 6000, radiação $\text{CuK}\alpha$). O tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento dos picos de reflexão basal (d_{113}), (d_{104}), (d_{116}), (d_{012}), (d_{300}), (d_{024}), (d_{110}) e (d_{214}) usando a equação de Scherrer (Klung e Alexander, 1962) e a cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico da fase cristalina e a área referente à fração amorfa. Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff (Louer e Roisnel, 1993). A determinação granulométrica por sedimentação foi realizada em equipamento da marca CILAS 1064L e a análise por espectroscopia de infravermelho usando pastilhas de KBr foi realizada em um equipamento PerkinElmer, modelo Spectrum BX FT- IR. A caracterização textural antes e após a impregnação do níquel foi realizada utilizando adsorção de N_2 pelo método BET em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. A caracterização morfológica dos suportes foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo DSM 940. A temperatura da chama máxima e o tempo de chama de combustão obtidos durante a reação de combustão foi determinados usando um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I ($\pm 2^\circ\text{C}$)) e um cronômetro digital, marca TECHNOS, respectivamente.

3.3 Processo de Impregnação do Níquel

Os suportes catalíticos foram impregnados com níquel pelo método úmido utilizando uma solução contendo 0,12 g de nitrato de níquel por 1 ml de água destilada para cada 2 g de suporte. O processo de impregnação foi realizado sob agitação constante (38 rpm) em um Rotavapor a 50°C por 6 h. Em seguida este material foi submetido a um processo de secagem em estufa a 110°C por 8 h. Após este processo, os suportes impregnados foram calcinados com fluxo de ar sintético ($30\text{mL}/\text{min}$), a 600°C por 3 h.

3.4 Caracterização Catalítica

O teste catalítico foi realizado utilizando cerca de 100 mg de amostra em um microreator de leito fixo. O processo de ativação do catalisador foi feito passando He ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por um saturador contendo água deionizada e em seguida pelo reator contendo o catalisador, em uma rampa de aquecimento de 200°C a 700°C à uma taxa de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Após a ativação, a temperatura foi mantida constante a 700°C , e o metano foi injetado no reator. Em seguida, os dados foram coletados em intervalos fixos de tempo (20 min). Foi utilizada uma mistura gasosa de composição: 16,7 % de CH_4 misturado em He . O vapor foi introduzido a partir de um saturador operando a 72°C . A razão vapor:metano empregada foi 3:1, e o fluxo total foi $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os efluentes da reação foram analisados por um cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500, operando com coluna capilar Carboxen 1010 ($0,32\text{mm} \times 30\text{m}$) e detectores de ionização de chama e de condutividade térmica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X do suporte catalítico de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com ferro.

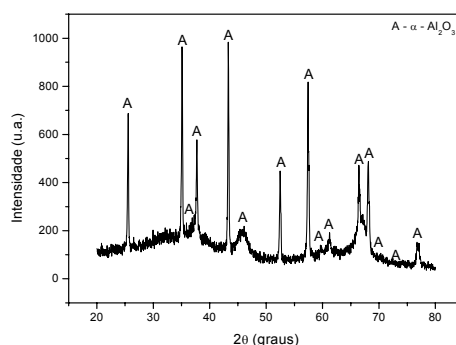


Figura 1. Difratograma de raios-X do suportes catalítico de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com ferro.

Observa-se no difratograma de raios-X que o suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com ferro houve a formação da fase única da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ficha padrão JCPDS 10-0173), sistema cristalino romboédrico, sem presença de fases secundárias. Isto indica que todo o ferro substituiu os íons de alumínio na rede sem exceder o limite de solubilidade, o qual deve situar em torno de 0,05 moles.

Os cálculos dos parâmetros de rede determinados a partir dos dados de difração de raios-X foram $a = b \neq c$ igual $a = 4,765 = 4,765$ e $c = 13,006$ Å. Comparando os valores de parâmetro de rede obtidos experimentalmente para o suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com ferro com o parâmetro de rede teórico da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura (não dopada) que é $a = b = 4,758$ Å e $c = 12,991$ Å (ficha padrão JCPDF 10-0173) podemos observar que a substituição do Al^{3+} por Fe^{3+} causou uma pequena variação na rede romboédrica da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ou seja, houve uma pequena expansão nos vetores a , b e c . Isto ocorreu visto que os íons de ferro (raio iônico 0,055 nm) possuem raio iônico um pouco maior (4%) que os íons de alumínio (raio iônico 0,053 nm) e também é um indicativo de que ocorreu a substituição parcial dos íons de Al^{3+} por Fe^{3+} na rede da alumina.

Os valores para o tamanho de cristalito e cristalinidade determinados por meio dos dados de DRX para o suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com ferro foi 51,3 nm e 52,3%, respectivamente, estes valores estão intimamente relacionados com os valores de tempo e temperatura da chama de combustão alcançada durante a reação de combustão devido a energia térmica promovida pelo procedimento de síntese empregado. É sabido, que temperaturas mais elevadas durante a síntese induzem a uma maior energia de ativação favorecendo a uma maior cristalinidade e conseqüentemente a formação de partículas maiores. O processo de síntese por reação de combustão para a obtenção do suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com ferro durou cerca de 4 minutos como um todo, desde o início da desidratação dos nitratos e uréia até o momento em que a chama de combustão apaga, e atingiu a temperatura máxima de chama de combustão de $705,50 \pm 2^\circ\text{C}$, e o tempo de duração da chama de combustão foi de 28 segundos.

A Figura 2 apresenta o espectro vibracional na região do infravermelho na faixa entre 500 e 4000 cm^{-1} para o suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com 0,05 moles de óxido de ferro e obtido por reação de combustão.

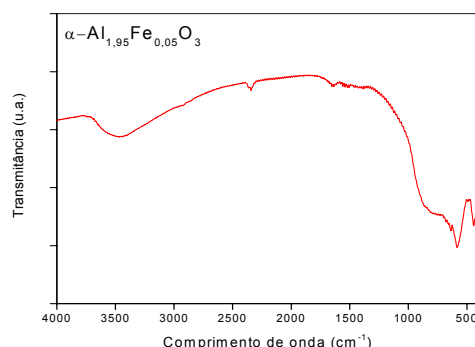


Figura 2. Espectro vibracional na região do infravermelho do suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com ferro obtido por reação de combustão.

Entre 1500 e 1700 cm^{-1} são observados alguns picos discretos, os quais de acordo com Freitas et al. (2006) em seu estudo sobre a síntese da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelo método da reação de combustão podem ser atribuídos à vibração da ligação H – O – H oriunda da hidratação da amostra antes e durante a realização da análise. Em aproximadamente 2300 cm^{-1} observa-se um pico pequeno mais bem definido, que segundo os resultados obtidos por Hwang et al. (2004) quando estudaram o efeito de vários combustíveis inclusive da uréia na síntese de Ni-Zn (picos entre 2400 e 2250 cm^{-1}) são relacionados à vibração da ligação O – C – O. Um pico entre 400 e 500 cm^{-1} foi também observado, segundo Mouallem-Bahout et al., (2005) em seu estudo sobre a síntese e caracterização do espinélio $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparado por um precursor citrato, picos entre 450 e 500 cm^{-1} , são atribuídos às vibrações do Fe^{3+} na posição octaédrica. Outro pico bem definido foi observado entre 1000 e 500 cm^{-1} que são característicos das vibrações O-Al-O, Freitas et al (2006) reporta estas vibrações nesta mesma faixa para a alumina pura obtida por reação de combustão.

Os valores de área superficial, tamanho de partícula calculado a partir dos dados de BET e a relação $D_{\text{BET}} / D_{\text{DRX}}$ para o suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com ferro obtido por reação de combustão foram 27,70 m^2/g , 54,4 nm e 1,06, respectivamente.

Segundo Zhang e Stangle (1994), a avaliação de parâmetros como temperatura e tempo de chama de combustão é importante visto que uma maior temperatura e um maior tempo da chama de combustão favorecem a formação da fase com alta cristalinidade e sem presença de fases secundárias. Por outro lado, tende a diminuir a área superficial e conseqüentemente aumenta o tamanho de partícula, visto que a maior temperatura e tempo de chama de combustão fornecem maior força motriz para o crescimento das partículas e aumento do estado de aglomeração. A relação D_{BET} / D_{DRX} resultou em valores próximos a 1,0, isto é um indicativo de que o suporte sintetizado por reação de combustão apresenta partículas policristalinas com tamanho muito próximo do tamanho do cristalito.

A Figura 3 apresenta a curva dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para o suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com ferro obtido por reação de combustão.

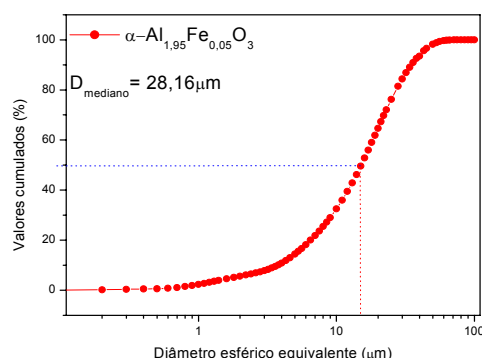


Figura 3. Distribuição granulométrica do suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com ferro obtido por reação de combustão.

De acordo com a Figura 3 que mostra o perfil da distribuição granulométrica dos aglomerados do suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com ferro, observa-se que o tipo de procedimento empregado para a obtenção deste suporte levou a obtenção de aglomerados de partículas com tamanho médio do diâmetro de aglomerados ($D_{50\%}$) de massa cumulativa igual a 28,16 μm . Comparando estes valores com o de área superficial e tamanho de partícula calculado por BET, podemos notar que as partículas por serem muito finas (nanométricas) tendem a reagirem entre si, diminuindo a alta energia superficial, conseqüentemente tendem a formarem aglomerados grandes de nanopartículas de características moles (fácil desaglomeração).

A Figura 4 apresenta os resultados da caracterização morfológica feita por microscopia eletrônica de varredura para o suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com ferro. Por meio das micrografias podemos observar que o pó do suporte obtido por reação de combustão, apresenta aspecto morfológico de seus aglomerados de nanopartículas na forma de placas finas e porosas com formas irregulares característicos da morfologia típica da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura preparada por reação de combustão obtida por Freitas et al. (2006). Estes aglomerados apesar de serem maiores que 10 μm , eles são constituídos de finas partículas unidas por forças fracas de Van der Waals, o que caracteriza estes aglomerados como fracos ou moles, sendo facilmente desaglomerados.

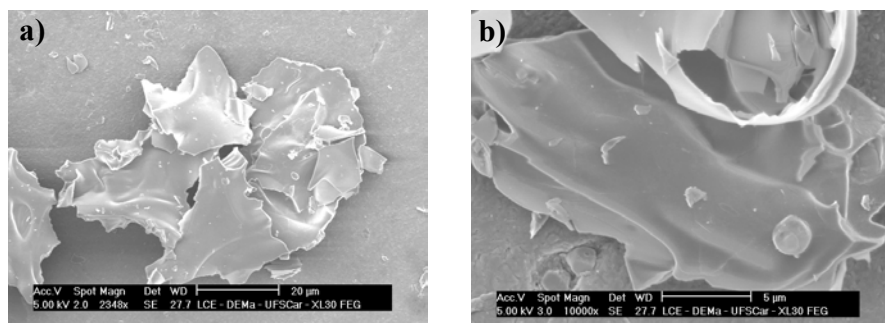


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura do suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com ferro obtido por reação de combustão. (a) aumento de 2 K e (b) aumento de 10 K.

A Tabela 1 mostra os valores de volume, diâmetro de poro e área superficial para o suporte catalítico dopado com ferro antes e depois do processo de impregnação com Ni metálico. Como pode ser observado na Tabela 1, a presença do Ni alterou todos os parâmetros apresentados na Tabela I quando comparados aos valores sem impregnação. Os valores do volume de poro (V_p) aumentaram consideravelmente após a impregnação, isto é explicado com base no fato de que o níquel metálico adsorve na superfície das partículas do suporte, aumentando assim, o volume destas e conseqüentemente o tamanho das partículas. Partículas maiores apresentam menor área de contato entre si e conseqüentemente isto se refletirá no aumento do volume e do diâmetro do poro interpartícula (D_p).

Tabela 1. Valores de volume de poro, diâmetro de poro e área específica antes e depois do processo de impregnação do Ni para a $\alpha\text{-Al}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ obtida por reação de combustão.

Material	Área Superficial - S_{BET} (m^2/g)	Volume do Poro - V_p (cm^3/g)	Diâmetro do Poro - D_p (nm)
$\alpha\text{-Al}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	27,70	0,0173	2,499
$\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	35,33	0,0577	6,538

O resultado da caracterização textural por meio das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , antes e após impregnação com o níquel metálico na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada com óxido de ferro e obtida por reação de combustão está apresentado na Figura 5.

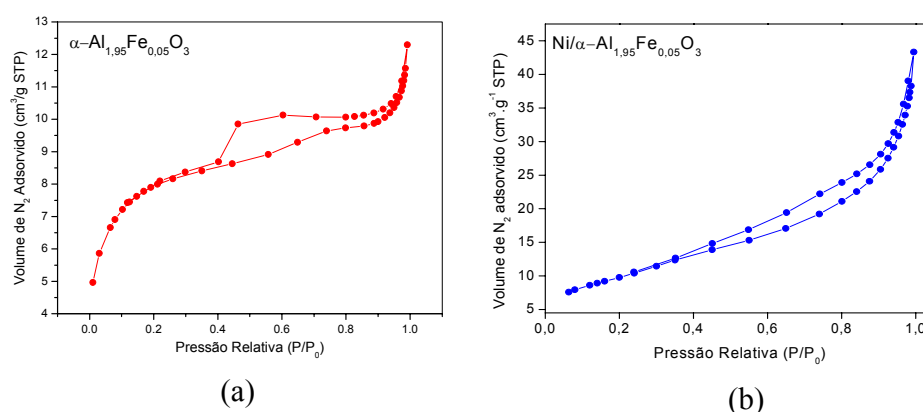


Figura 5. Isotermas de adsorção/dessorção do suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com ferro antes e depois da impregnação com Ni. (a) $\alpha\text{-Al}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$, (b) $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$.

O suporte catalítico $\alpha\text{-Al}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$, antes da impregnação com Ni apresenta isoterma do tipo IV, Figura 5 (a), este tipo de isoterma indica a presença de microporos associados à presença majoritária de mesoporos (diâmetro de poro entre 2-50 nm) (Storck et al., 1998). Após o processo de impregnação com Ni, este material passa a apresentar isoterma do tipo III, Figura 5 (b), que caracteriza materiais macroporosos (diâmetro de poro >50 nm). Percebe-se que após o processo de impregnação com Ni a dimensão das partículas aumentou e assim diminuiu a área de contato entre elas, conseqüentemente aumentando a dimensão dos poros do material. Outro indicativo de que o processo de impregnação com Ni aumentou a dimensão das partículas é que a capacidade de adsorção de N_2 aumentou no material após a impregnação, obviamente partículas maiores adsorvem um volume maior de gás como ser observado na Figura 5.

A Figura 6 mostra a conversão do metano a 700°C em função do tempo de reação para o catalisador $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$. Podemos observar que no início da reação a atividade catalítica é baixa (em torno de 10 %), sugerindo a ocorrência de uma rápida desativação inicial deste catalisador, certamente causada pelo bloqueio dos sítios ativos possivelmente causado pela formação de coque. Entretanto, após 260 min de reação, a atividade catalítica aumenta e apresenta-se aproximadamente estável entre 30 e 40% de conversão até o final da reação. Carreño *et al.* (2002), concluiu em seu estudo sobre nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos, que os catalisadores $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificados com óxidos metálicos, tais como, Fe_2O_3 , SiO_2 e CeO_2 operando em condições similares aos catalisadores $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ são menos propensos à formação

de estruturas a base de carbono, isto é, são mais resistentes à formação de coque e conseqüentemente apresentam atividades catalíticas superiores.

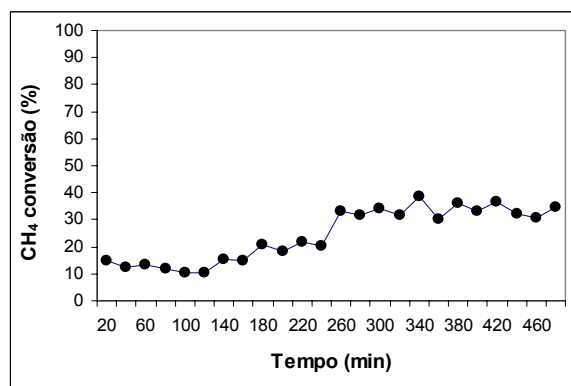


Figura 6. Conversão de metano em função do tempo de reação para o catalisador Ni/ α -Al_{1,95}Fe_{0,05}O₃.

Os efluentes da reação ou produtos reacionais em função do tempo de reação para o catalisador Ni/ α -Al_{1,95}Fe_{0,05}O₃ estão apresentados na Figura 7.

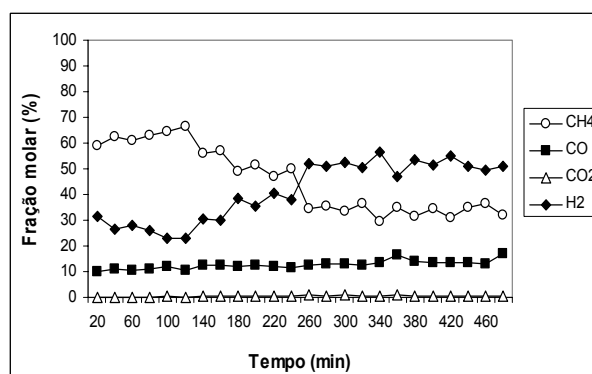


Figura 7. Perfil dos efluentes da reação de reforma do metano a vapor em função do tempo de reação para o catalisador Ni/ α -Al_{1,95}Fe_{0,05}O₃.

Para o catalisador Ni/ α -Al_{1,95}Fe_{0,05}O₃, os efluentes reacionais detectados foram: CH₄, CO, CO₂ e H₂. A composição do produto geral da reação de reforma a vapor do metano mostra-se extremamente satisfatória, isto é, mostra como produto, a formação do gás de síntese (H₂ + CO), como esperado. Inicialmente, isto é, até 140 min da reação, aproximadamente, em uma razão H₂/CO = 3, depois dos 260 min de reação, o valor desta razão fica em torno de 5. Segundo Souza (2004), razões H₂/CO próximas a 5 é mais adequada quando se visa a obtenção do H₂ de alta pureza em uma etapa posterior ao processo de reforma. Observa-se ainda na Figura 7, como produto da reação, a presença do CH₄ não convertido e um percentual insignificante de CO₂.

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, podemos concluir que:

- Através da síntese por reação de combustão foi possível produzir suportes catalíticos do tipo α -Al₂O₃ dopado com ferro (Al_{1,95}Fe_{0,05}O₃) onde foi utilizado 0,05 moles com estrutura monofásica e cristalina pertencente ao sistema romboédrico com tamanho de cristalito de 51,3 nm.
- Os parâmetros de rede $a = b \neq c$ mostraram um pequeno aumento quando comparado com os parâmetros de rede teórico da alumina pura. O que indicou ter ocorrido a substituição parcial dos íons de Al³⁺ por íons de Fe³⁺ na rede da alumina.

- O espectro na região do infravermelho do suporte $\alpha\text{-Al}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$, apresentou picos e bandas relacionadas às vibrações de compostos e/ou ligações já esperadas, como O – Al – O, O – C – O e Fe^{3+} .
- O suporte de $\alpha\text{-Al}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ apresentou diâmetro médio dos aglomerados a 50% de massa cumulativa igual a 28,16 μm e o aspecto morfológico dos aglomerados de partículas apresentou formas irregulares constituídos de placas finas e porosas característicos da morfologia típica da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura obtida por reação de combustão.
- O suporte catalítico obtido por reação de combustão resultou em um bom valor de área superficial (35,33m²/g) após a impregnação com Ni, apresentando uma redução de aproximadamente 27% no valor da área superficial antes do processo de impregnação.
- A impregnação com Ni causou um aumento na dimensão dos poros da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada com ferro, havendo com isso uma transição na porosidade do material de mesoporoso para macroporoso.
- O catalisador desenvolvido neste trabalho mostrou-se eficiente na reação de reforma a vapor do gás natural, levando a obtenção do gás de síntese com uma razão H_2/CO superior a 3.

6. AGRADECIMENTOS

A ANP (PRH-25) e a RECAT pelo financiamento dessa pesquisa. Ao NUCAT - Núcleo de Catálise do COPPE/UFRJ pela realização dos ensaios de BET completo.

7. REFERÊNCIAS

- SOUZA, M. M. V. M., Geração de Hidrogênio a partir do Gás Natural para Células Combustíveis, Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia, 2004.
- SONG, C., Fuel processing for low-temperature and high temperature fuel cell. Challenges and opportunities for sustainable development in the 21st century. Catal. Today 77 17, 2002.
- DRY, M.E., In Catalysis: Science and Technology. J.R. Anderson and M. Boudart. New York, Springer Verlag. v. 1, p. 106, 1984.
- PEÑA, M.A.; GOMEZ, J.P.; FIERRO, J.L.G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. Appl. Catal. A. N. 144, p. 7-57, 1996.
- ARMOR, J.N., The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂. Appl. Catal. A: General. N. 176, p 159-176, 1999.
- QUINOCES, C. E.; DICUNDO, S.; ALVAREZ, A. M.; GONZALEZ, M. G. Effect of addition of CaO on Ni/Al₂O₃ catalysts over CO₂ reforming of methane Materials Letters. V. 50, p.21-27, 2001.
- RICHARDSON, J. T.; LEI, M.; TURK, B.; FOSTER, K.; TWIGG, M.V. Reduction of Model Steam Reforming Catalysts: NiO/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Appl. Catal. A: General. n. 110, p. 217-237, 1994.
- FIGUEIREDO, L. L.; RIBEIRO, F.; Catalise Heterogênea, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- GATES, B. C.; KATZER, J. R.; SCHUIT, G. C. A.; Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill Book Company, New York, EUA, p. 276, 1979.
- CARREÑO, N. L. V., VALENTINI, A., MACIEL, A. P., WEBER, I. T., LEITE, E. R., PROBST, L. F. D., LONGO, E., Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos, Journal Materials Research, v. 48, p. 1-17.
- COSTA, A. C. F. M., Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. Tese de doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais. Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2002.
- ZHANG, Y.; STANGLE, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. Journal Materials Research, v. 9; p. 1997 – 2004, 1994.
- FREITAS, N. L.; FAGURY-NETO, E.; LIRA, H. L.; GAMA, L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Combustion Synthesis of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Powders, Federal University of Campina Grande, Department of Materials Engineering, Campina Grande, PB, Brazil, 2006.
- HWANG, C.-C.; WU, T.-Y.; WAN, TSAI, J.-S. Development of a novel combustion síntesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. Mat. Sci. Eng. B 111, p. 49-56, 2004.
- KLUNG, H.; L. ALEXANDER, In X-ray Diffraction Procedures, Wiley, New York, EUA, p. 491, 1962.
- LOUER, D., ROISNEL, T. DICVOL91 For Windows, Laboratoire de Cristallographie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.

- STORCK, S; BRETINGER, HELMUT; MAIER, W. F., Applied Catalysis A: General, v.174, p. 137-146, 1998.
- MOUALLEM-BAHOUT, M.; BERTRAND, S.; PEÑA, O.; Synthesis and characterization of $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ spinels prepared by a citrate precursor; Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, UMR 6511 CNRS, Université de Rennes 1, Institut de Chimie de Rennes, 35042 Rennes, Cedex, France; 2005.

Ni/ α -Al₂O₃ CATALYSTS MODIFIED WITH Fe⁺³ TO NATURAL GAS IN SYNGAS CONVERSION

With previsible exhaustion of the petroleum in the next decades, becomes urgent to the search for alternative energetic sources, able of assure at the same time the supply of an increasing world demand of energy and owed her protection to the environment. At shortage moments of energetic resources, as the current, is extremely necessary the development of alternative forms for the energy obtainment. One of these forms is the obtainment of the hydrogen that can be made from the syngas that then is obtained from the natural gas. Besides carrying the obtainment of the hydrogen, the syngas is plenty employed in the important products production of the petrochemical industry. Due to the imminence of the lack of the petroleum in a next future, has been a great interest in last times in the new materials development for application in catalytic systems for the natural gas in syngas conversion. Thus, this work has as aim develops catalysts Ni/ α -Al₂O₃ modified with iron oxide and your structural, morphologic and catalytic characterization, aiming your utilization in steam reforming process of the natural gas. For the preparation of the supports, the synthesis was accomplished in a silica crucible vitreous about a hot plate according to the concepts of the chemistry of propellants. The supports were submitted the impregnation with Ni by humid method. The ready supports were characterized by X ray diffraction, adsorption of N₂ by the method BET, granulometric distribution, SEM and infrared. After of the impregnation with Ni the catalyst was characterized by adsorption of N₂ for BET and catalytic test in row of seats scale. According to the results, the catalytic support of α -Al₂O₃ modified with iron oxide in the concentration of 0.05 mol, introduced crystalline structure and nanosize particles with crystal size of 51,3 nm and similar morphology to of the pure α -Al₂O₃. The impregnation of the Ni promoted an alteration in the structure of the catalyst, increasing the size of the particles and consequently the volume and the average diameter of the pores of the same. The adsorption/dessorption of the N₂ isothermal before and after of the Ni impregnation show the transition in the porosity of the meso for macroporous. The result of catalytic test was surprising, the developed catalyst in this work showed efficient in the natural gas in syngas conversion.

Combustion reaction, α -Al₂O₃, steam reforming, natural gas, syngas.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.