

CATALISADORES DE $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ PREPARADOS POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO PARA REFORMA A VAPOR DE METANO

Melânea Almeida Felipe Ramalho, (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)³, Adriana Alves de Jesus (Universidade Federal da Bahia)⁴, Ruth Herta G. Aliaga Kiminami (Universidade Federal de São Carlos)⁵, Lucianna Gama (Universidade Federal de Campina Grande)⁶.

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

O catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ tem aplicações estruturais interessantes para catálise devido a suas propriedades catalíticas como alta refratariedade, estabilidade química, estabilidade térmica e mecânica, acidez e moderada área superficial. Essas propriedades dependem, principalmente, da seleção entre os diversos materiais e os métodos de preparação. Desta forma, a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ quando usados combinados podem exibir propriedades superiores aos sistemas de origem. Assim, este trabalho tem como objetivo preparar suportes catalíticos $\text{Zr}_{0,005}\text{Al}_{1,995}\text{O}_3$ via método reação de combustão por meio duas rotas de síntese diferentes e sua caracterização, com o intuito de permitir o acesso do cátion metálico níquel aos centros hospedeiros desses catalisadores e estudar a eficiência desses catalisadores para a reforma de metano na fração leve da indústria de petróleo. As rotas foram designadas por AP1 ($\text{Zr}_{0,005}\text{Al}_{1,995}\text{O}_3$) sem excesso de 50% de combustível (uréia) e AP2 ($\text{Zr}_{0,005}\text{Al}_{1,995}\text{O}_3$) com excesso de 50% de combustível. Nas duas rotas, os pós foram obtidos envolvendo a preparação dos pós usando um cadinho de sílica vítrea aquecido diretamente na placa quente a 480°C até a auto-ignição ocorrer. Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), adsorção de nitrogênio por BET, análise granulométrica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a impregnação com Ni os catalisadores foram caracterizados por adsorção de N_2 por BET e testes catalíticos em escala de bancada. Os resultados de DRX mostraram que foi possível produzir suportes catalíticos com estrutura cristalina alfa- Al_2O_3 . Os pós apresentaram valores de área superficial variando de 47,06 a 42,59 m^2/g e conseqüentemente o tamanho de partícula variando de 32 a 35 nm. A primeira rota, (AP1), mostrou-se mais eficiente para produção de pós nanométricos, adequados para serem utilizados como suportes catalíticos. Para ambas as rotas estudadas houve a formação de aglomerados na forma de placas característico da morfologia da alumina. A rota com 50% em excesso de uréia favoreceu a preparação de suportes com menor cristalinidade e maior aglomeração do material quando comparado com a rota sem excesso de uréia. Após a impregnação do Ni houve uma redução na área superficial e um aumento no tamanho das partículas, conseqüentemente o diâmetro médio dos poros aumentaram. As curvas de isotermas dos suportes antes e depois da impregnação do níquel, observaram-se uma mudança de mesoporosidade para macroporosidade. O resultado do teste catalítico mostrou que o catalisador foi eficiente para a reforma a vapor de metano na obtenção de gás de síntese.

Palavras-chave: nanopartículas, suportes catalíticos, reação de combustão

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a utilização de gás natural tem crescido em grande escala e é apontado como uma alternativa energética para o futuro devido à disponibilidade de reservas maiores do que as de petróleo. O metano, principal constituinte do gás natural, é, em muitos aspectos, ideal para ser usado em aquecimento industrial e doméstico, bem como para a geração de eletricidade. Porém, o custo para o transporte do gás natural é elevado e o metano pode apresentar problemas ambientais (Crabtree, 1995). Por outro lado, o potencial do metano como matéria-prima para a obtenção de combustíveis líquidos e de produtos químicos de interesse tem sido subestimado.

A atividade dos catalisadores de óxidos de metal de transição pode melhorar notavelmente com a combinação de mais de dois compostos (Haruta et al., 1989). Por exemplo, as propriedades favoráveis da alumina e da zircônia podem ser exploradas pela combinação de ambos os suportes em uma mistura de óxidos (Sanati e Andersson, 1993; Murakami et al., 1977). Em recentes pesquisas, materiais a base $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ foram empregados como catalisadores em inúmeras aplicações catalíticas (Larese et al., 2002; Castillo et al., 2001). As vantagens do suporte catalítico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ incluem maior estabilidade térmica, área superficial moderada e acidez média.

Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados para uso em catálise tem ganhado grande impulso. Isso porque a catálise é um processo que acontece na superfície e as altas áreas superficiais

produzidas por um conjunto de partículas nanométricas em relação ao seu volume, vêm a ser de crucial importância (Boury e Corriu, 2000).

Cerâmicas de alumina são essencialmente utilizadas como materiais estruturais devido ao seu elevado módulo de elasticidade, alta resistência ao desgaste e ao ataque químico e estabilidade a elevadas temperaturas. Entretanto, algumas propriedades, tais como a baixa tenacidade à fratura e, para cerâmicas de alumina mais comuns (microestruturas mais grosseiras), baixa resistência à flexão, limitam sua gama de aplicações (Rao et al., 2003). Compósitos de matriz de alumina com inclusões nanométricas têm sido estudados, apresentando bons resultados de propriedades mecânicas (Niihara, 1991; Niihara et al., 1992; Sternizke, 1997; Liu et al., 1998).

Trabalhos recentes (Evans e Heuer, 1980; Pierri et al., 2002) têm mostrado que o efeito das inclusões nanométricas de zircônia na matriz de alumina inibe o crescimento de grãos, o que favorece um aumento nas propriedades mecânicas do nanocompósito. A dispersão da zircônia em alumina permite combinar suas propriedades químicas com a estabilidade mecânica e alta área superficial desta última.

Existem vários métodos de síntese que podem ser utilizados para preparação do sistema ZrO_2/Al_2O_3 . Dentre os vários métodos, a síntese por reação de combustão apresenta-se como uma técnica alternativa e promissora para a preparação de pós nanométricos do sistema ZrO_2/Al_2O_3 . Esta técnica 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). Esta técnica é simples e utiliza uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o material. A característica chave do processo é que o calor necessário para conduzir a reação é fornecido pela própria reação (SOUSA, 1999).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Catálise

Os processos químicos consistem na transformação de matérias primas em produtos por meio de reações químicas. O desenvolvimento da catálise como ciência autônoma passou por diversas fases, desde que Berzelius em 1836 criou o termo "catálise", para descrever processos em que pequenas quantidades de certas substâncias originam extensas transformações químicas sem serem consumidas ao final da reação (Figueiredo e Ribeiro, 1987). O uso de catalisadores pode ser considerado como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato) que permite controlar a velocidade e direção de uma reação química (Figueiredo e Ribeiro, 1987).

Normalmente quando se fala a respeito de um catalisador, se quer se referir àquele que aumenta a velocidade de reação, embora, estritamente falando, um catalisador pode tanto acelerar quanto desacelerar a formação de uma espécie de produto em particular. A introdução do catalisador no sistema proporciona, portanto um novo percurso da reação energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento de velocidade (Figueiredo e Ribeiro, 1987). Um catalisador muda apenas a velocidade de uma reação; ele não afeta o equilíbrio porque acelera tanto a reação direta como também a reação reversa. Alguns tipos de catalisadores são: porosos, peneiras moleculares, monolíticos, suportados, não-suportados (Figueiredo e Ribeiro, 1987).

Os catalisadores têm amplo emprego na indústria, tais como no processo de fabricação de ácidos, hidrogenação de óleos e de derivados do petróleo. 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). Essas propriedades dependem, principalmente, da seleção entre os diversos materiais e dos métodos de preparação. Os esforços realizados nas pesquisas na área de catálise buscam em sua maioria a simplificação dos processos ou mudança de sistemas, no qual a seletividade ou o rendimento é baixo ou o gasto de energia é muito elevado. Portanto, o desenvolvimento de processos que possibilitem as operações em menores temperaturas e pressões é atraente e compensador (Nicholas, 1979).

2.2. Reforma do Metano

A reforma de metano a vapor é o processo mais empregado para produção de hidrogênio e gás de síntese ($CO + H_2$), respondendo pela produção de 48% de todo hidrogênio gerado no mundo (Armour, 1999). A mesma consiste basicamente na reação entre o metano e o vapor de água, produzindo hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono.

O hidrogênio é amplamente utilizado como matéria prima nas indústrias de refino de petróleo para dessulfurização, no hidrocrackeamento e na produção de outros componentes químicos, tais como peróxido de hidrogênio e produtos farmacêuticos. Outros exemplos do uso do hidrogênio estão na indústria química, como na síntese de produtos químicos, produção de amônia e metanol, e na indústria alimentícia, como na hidrogenação de óleos para fabricação de margarinas e hidrogenação de ácidos ou aldeídos para produção de álcoois. A reforma a vapor é a principal rota para a conversão de gás natural e hidrocarbonetos a gás de síntese ($CO + H_2$),

cujo destino mais importante é a produção de metanol, álcoois superiores, gasolina sintética (Fischer-Tropsch) e nas oxo-sínteses. Nos próximos anos, espera-se que o processo apresente um papel cada vez mais importante na produção de hidrogênio para refinarias de petróleo, como resultado do crescente hidrocrackeamento de frações de diesel e da exigência de teores mais baixos de aromáticos nas gasolinas reformuladas, na produção de amônia (NH_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e produtos farmacêuticos (Rosttrup-Nielsen, 1993).

2.3. Alumina-Zircônia

O composto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ tem aplicações estruturais interessantes para catálise devido a suas propriedades mecânicas excelentes (Osendi e Jurado, 1988). Isto porque, tanto a alumina como a zircônia apresentam propriedades catalíticas como alta refratariedade e estabilidade química, estabilidade térmica e mecânica, acidez e moderada área superficial. Com um ajuste apropriado da concentração de seus componentes, este composto cerâmico pode mostrar padrões elevados de força, resistência e dureza mecânica. Os corpos cerâmicos feitos de alumina pura indicam propriedades de dureza elevada e de boa força mecânica, mas de resistência baixa, enquanto a zircônia tetragonal tem a força mecânica elevada, resistência elevada e uma dureza mais baixa (Burelli et al., 1988). Desta forma estes materiais quando usados combinados podem exibir propriedades superiores que os sistemas de origem. Uma aplicação promissora para o sistema $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tem sido a catálise heterogênea.

2.4. Reação de Combustão

A síntese da combustão é uma técnica em que as reações exotérmicas processadas são usadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo é baseado no princípio que, iniciado uma vez a fonte externa, uma reação exotérmica ocorre, se tornando auto-sustentável e tendo por resultado um produto dentro de um curto período de tempo (COSTA, 2002; Kiminami, 2001; Kanury, 1975; Paula, 2005).

A técnica é geralmente uma maneira fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos, e além da obtenção de pós finos e homogêneos, a síntese por reação de combustão oferece outras vantagens quando comparado à outros métodos de síntese. Caracteriza-se por ser um método simples (não envolvendo etapas múltiplas); de custo relativamente baixo (principalmente quando a uréia é utilizada como combustível); e normalmente, os produtos obtidos possuem estrutura e composição satisfatórias, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água (Kiminami, 2000; Costa, 2001). Além disso, a alta temperatura da chama da combustão pode expelir as impurezas temporárias, conduzindo aos produtos uma pureza mais elevada (Manoharan e Patil, 1992; Kear e McCandlish, 1993).

Durante a reação da combustão a decomposição dos nitratos metálicos aos átomos componentes e a formação dos pós são rápidos o bastante para permitir a nucleação homogênea sem crescimento de cristal exagerado e aglomerados.

3. METODOLOGIA

Os materiais utilizados neste trabalho foram: n-propóxido de zircônio ($\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$) - Aldrich; nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) - Vetec; uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) - Synth. Para a obtenção dos pós do suporte $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (com composição nominal $\text{Zr}_{0,005}\text{Al}_{1,993}\text{O}_3$) utilizou-se um cadinho de sílica vítrea como recipiente. A síntese envolveu uma mistura redutora contendo os íons metálicos desejados, reagente oxidante em forma de nitratos metálicos e um combustível, a uréia (U), como agente redutor. A composição estequiométrica foi calculada por meio das valências dos componentes e foram encontrados os coeficientes numéricos pelo balanço estequiométrico. A composição estudada neste trabalho foi $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ com concentração de Zr^{4+} de 0,005mols para 1,993 moles de Al^{3+} . Duas rotas de síntese foram avaliadas. A primeira (rota I- AP1), o sistema $\text{Zr}_{0,005}\text{Al}_{1,993}\text{O}_3$ foi obtido pelo aquecimento direto da mistura dos reagentes e uréia (sem excesso, composição estequiométrica) em placa quente a 480°C , onde ocorreu a combustão (ignição). Na rota II (AP2), os suportes $\text{Zr}_{0,005}\text{Al}_{1,993}\text{O}_3$ foram preparados usando o mesmo procedimento da rota I com um excesso de 50% da quantidade de combustível uréia. Após a obtenção dos pós por meio das duas rotas empregadas, estes foram desagregados com o auxílio de almofariz e em seguida passados em uma peneira de 325 mesh (44 μm). A identificação da fase, determinação de tamanho de cristalito foi feita a partir dos dados de difração de raios-X utilizando um difratômetro Shimadzu (modelo 6000, radiação $\text{CuK}\alpha$) de 20 a 85° , passo 0,03. O tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento do pico de reflexão basal (d_{331}) usando a equação de Scherrer (H. Klung, 1962). A morfologia do pó foi analisada através de um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 FEG. A distribuição dos tamanhos de aglomerados de partículas foi utilizada a técnica de distribuição granulométrica de partículas em uma fase líquida utilizando um equipamento CILAS 1064-L. A determinação da área superficial específica foi realizada em um equipamento Micromeritics ASAP 2000. A

medição experimental da temperatura de combustão da reação foi determinada utilizando um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I ($\pm 2^\circ\text{C}$)) e o tempo de combustão foi determinado usando um cronômetro digital, marca Technos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a temperatura em função do tempo da reação obtido para as duas rotas de síntese utilizadas para a preparação dos suportes catalíticos.

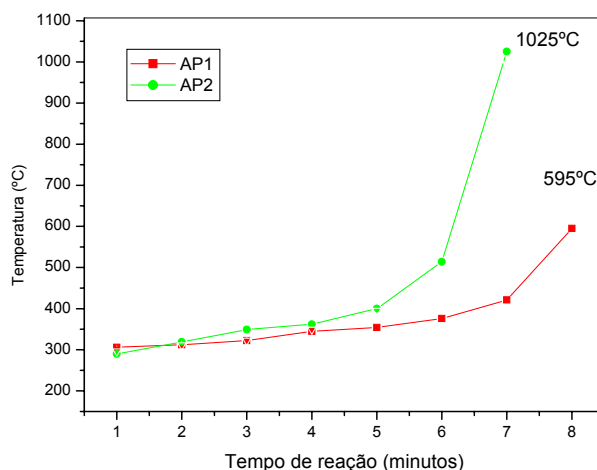


Figura 1 – Temperatura de aquecimento da reação em função do tempo de aquecimento.

Como se pode observar, o comportamento da reação não variou independentemente da rota utilizada. Porém, podemos observar que a reação pela rota I (AP1) levou mais tempo para iniciar a ignição e atingir a combustão máxima. No caso da reação realizada para a rota II (AP2) com excesso de combustível, fornece maior temperatura de chama de combustão quando comparado com os suportes AP1 obtidos pelas rotas II. Isto é esperado, visto que a rota II utiliza, na síntese, 50% de excesso de combustível. Quando aumentamos a quantidade de combustível, esse fornece mais energia aumentando ainda mais a temperatura da combustão. Observando-se também que o efeito do excesso de combustível favoreceu a um grande aumento da temperatura da chama.

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios-X para os suportes catalíticos obtidos a partir das duas rotas de síntese de combustão utilizadas.

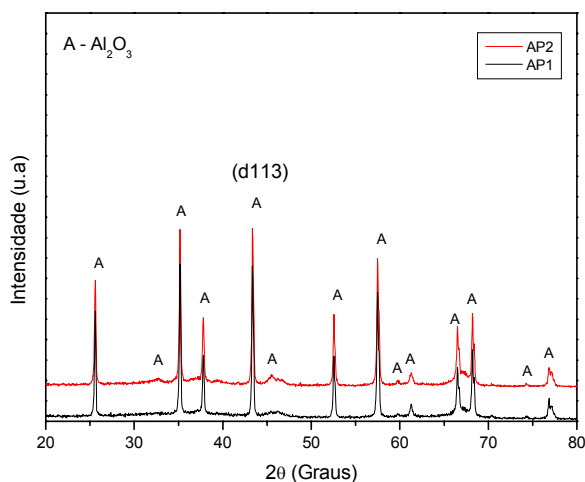


Figura 2 – Difratogramas de raios-X para os suportes catalíticos utilizando as duas rotas de síntese.

Podemos observar a formação da fase cristalina α - Al_2O_3 (ficha padrão PDF2 10-0173) sem presença de fases secundárias (como por exemplo, ZrO_2) para os suportes preparados a partir das duas rotas de síntese utilizadas. Isso mostra que possivelmente os íons de Zr^{4+} substituíram parcialmente os íons de Al^{3+} na rede da Al_2O_3 . Em virtude da quantidade de íons de Zr^{4+} utilizada ser muito baixa, e o limite de detecção do DRX ser de 5%, não é possível identificar a presença de segunda fase com precisão. A completa substituição dos íons de Zr^{4+} por íons de Al^{3+} na rede pode ser analisada por um aumento considerável no parâmetro de rede da célula unitária da alumina. Nos difratogramas de raios X verifica-se também que para as duas rotas utilizadas, as linhas do espectro de difração apresentaram considerável alargamento, indicando a característica nanométrica dos suportes preparados.

A Tabela I apresenta os parâmetros de rede calculados a partir dos dados de difração de raios-X da Figura 2, para os suportes AP1 e AP2. Para efeito de comparação o valor do parâmetro de rede teórico da α - Al_2O_3 de estrutura romboédrica de acordo com a ficha padrão PDF 10—0173 utilizada foi $a = b = 4,758 \neq c = 12,991 \text{ \AA}$.

Tabela I- Parâmetros de rede para os suportes preparados a partir das duas rotas de síntese de combustão.

Suportes	Parâmetros de Rede (a)		
Eixos	a	b	c
RB1	4,760	4,760	13,000
RB2	4,762	4,762	13,003

Al_2O_3 (PDF 10-0173) ($a = b = 4,758 \neq c = 12,991 \text{ \AA}$)

Podemos observar, a partir dos cálculos do parâmetro de rede para suportes obtidos por meio das duas rotas de síntese, que a mudança na rota não interferiu em variações significativas nesses parâmetros. Porém fica claro que a dopagem de 0,005 mols do íon Zr^{4+} alterou levemente os valores dos parâmetros de rede referente aos três vetores cristalográficos. Visto, estarmos propondo a substituição de um íon menor, no caso o Al^{3+} (0,053 nm) por um íon maior, Zr^{4+} (0,079 nm), esperávamos um aumento mais significativo nos parâmetros de rede e consequentemente, um aumento no volume da célula unitária. Porém, como os valores de parâmetros de redes obtidos foram muito próximos ao teórico estimado para a alumina, temos um forte indicativo que parte dos íons de Zr^{4+} substituíram parcialmente os íons de Al^{3+} e o restante provavelmente surge como segunda fase, a mais provável ZrO_2 .

As partículas primárias dos pós cerâmicos com tamanho inferior a $1 \mu\text{m}$ tendem facilmente a se aglomerarem. Estes aglomerados, ou partículas secundárias, podem ser classificados como duros (pré-sinterizados formados por ligações fortes) ou moles ligadas fracamente por forças de Van der Waals, facilmente desaglomeradas (Lange, 1989). Entretanto, a obtenção de partículas nanométricas é essencial para o controle de microestruturas mais finas e com menor porosidade (Zhang, 2000). A Figura 3 mostra valores de diâmetro esférico equivalente em função da massa cumulativa, para os suportes obtidos por meio das duas rotas.

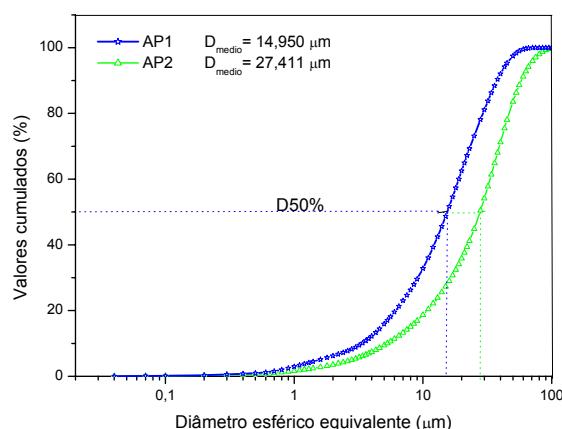


Figura 3 - Distribuição de tamanho de aglomerados para os suportes catalíticos obtidos via reação de combustão utilizando duas rotas de síntese.

Os suportes apresentaram uma distribuição larga de tamanho médio (D50%) e foi maior para o suporte preparado por meio da rota II (AP2). Isto mostra, que o excesso de combustível favoreceu a maior temperatura de combustão (1025°C) e a formação de aglomerados maiores. Os suportes preparados pela rota I (AP1) resultaram em uma distribuição mais larga, porém apresentou um menor tamanho de aglomerados. Isto se deu em função da menor temperatura de combustão (595°C) obtida por esta rota.

As Figuras 4a e b mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os suportes catalíticos de Al_2O_3 modificados com ZrO_2 preparados por duas rotas de síntese por reação de combustão.

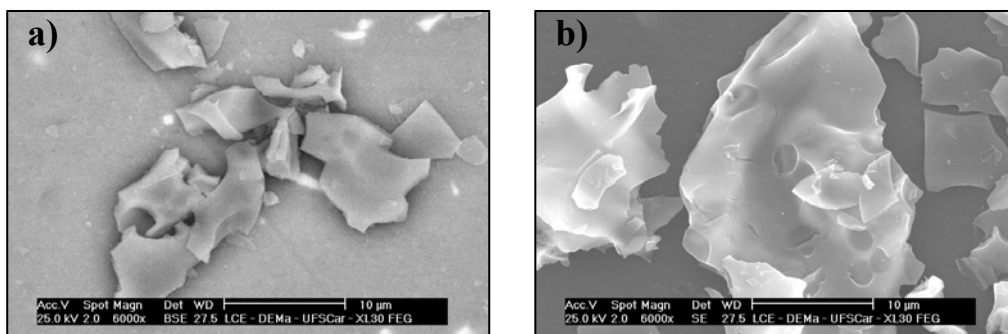


Figura 4 – Morfologia dos pós dos suportes catalíticos de Al_2O_3 modificados com ZrO_2 preparados por diferentes rotas de síntese por reação de combustão. (a) AP1, (b) AP2.

Por meio das micrografias observadas nas Figuras 4a e b, verificamos que para as duas rotas estudadas há a formação de aglomerados na forma de placas irregulares característicos da morfologia da alumina. Além do mais, observa-se que os pós preparados usando a rota AP2 com excesso de combustível resultam em aglomerados maiores e não uniformes. A rota AP1 possibilitou a formação de aglomerados menores e mais uniformes em distribuição de tamanho.

A Tabela II mostra os valores da área superficial e do diâmetro de poro antes e após a impregnação do níquel nos suportes catalíticos AP1 e AP2 obtidos por reação de combustão.

Tabela II - Valores da área superficial, diâmetro de poro e tamanho de partícula antes e depois da impregnação com níquel para os suportes catalíticos AP1 e AP2.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	d_p (nm)	Tamanho de Partícula (nm)
AP1	47,05	2,161	32
Ni/ AP1	2,49	26,830	604
AP2	42,59	2,267	35
Ni/ AP2	10,22	50,755	147

$$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,98 \times 10^6 \text{ g/m}^3$$

Por meio da Tabela II podemos observar que os suportes AP1 foi a que apresentou o melhor resultado de área superficial. Isto se deu em função da menor temperatura de combustão alcançada durante a síntese por esta rota. O excesso de uréia (rota II) reduziu a área superficial em torno de 9,5% comparado com o suporte preparado sem excesso (rota I). A impregnação do níquel metálico nos suportes catalíticos causou alteração em todos os parâmetros observados reportado na Tabela II, quando comparados com os suportes sem impregnação. Observou-se uma diminuição da área superficial e consequentemente um aumento no tamanho de partícula calculado a partir do BET. Isto é explicado, pelo fato do níquel proveniente da impregnação adsorver na superfície das partículas, aumentando, assim, o tamanho das mesmas. Portanto, diminui a tensão superficial devido a redução da área de contato interpartícula. Desta forma, é de se esperar um aumento no diâmetro de poro.

As Figuras 5a e b mostram as curvas de isotermas dos suportes antes da impregnação do níquel.

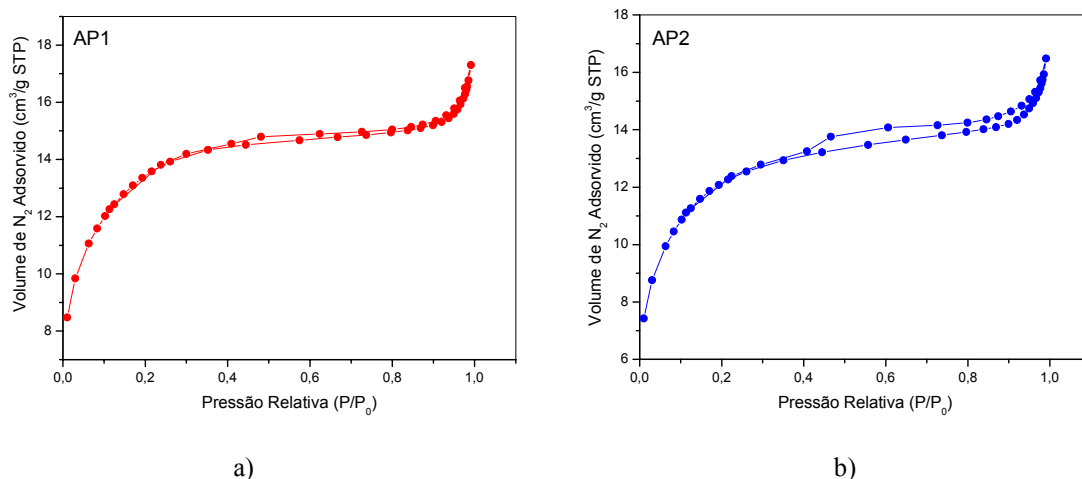


Figura 5 - Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos suportes catalíticos (a) AP1 e (b) AP2.

De acordo com a classificação de IUPAC (Iupac, 1976) as isothermas são do tipo II com histerese do tipo H3, onde os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. Estes tipos de isothermas ocorrem em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de dimensão entre 2-50 nm, o que caracteriza materiais mesoporosos.

As Figuras 6a e b apresentam as curvas de isothermas dos suportes após a impregnação com níquel.

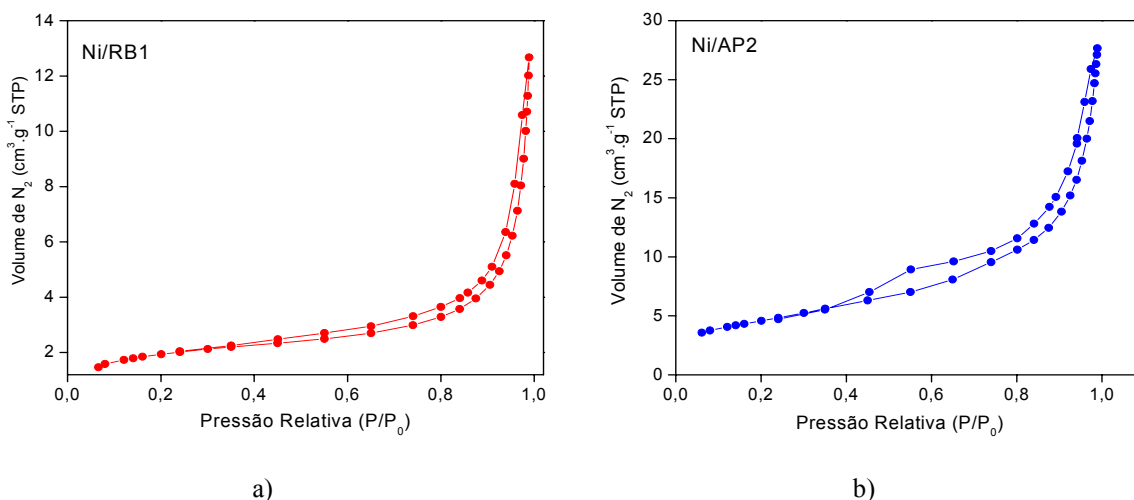


Figura 6 - Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos suportes catalíticos após o processo de impregnação do Ni. (a) Ni/AP1 e (b) Ni/AP2.

De acordo com a Figura 6 podemos observar que as isothermas são do tipo III com histerese do tipo H3, com dimensão de poro > 50 nm, o que caracteriza materiais macroporosos. Comparando as isothermas antes e após a impregnação do níquel, pode-se observar uma mudança de mesoporosidade para macroporosidade, o que foi decorrência do aumento no tamanho das partículas e da dimensão dos poros do material.

As Figuras 7a e b apresentam a conversão de metano a 700°C em função do tempo de reação e as frações molares dos componentes efluentes do reator durante todo o percurso de reação obtida na presença do catalisador Ni/ α - $\text{Zr}_{0,005}\text{Al}_{1,993}\text{O}_3$ obtido pela rota I, a qual resultou em melhores características texturais, como morfologia, área superficial, tamanho e volume dos poros.

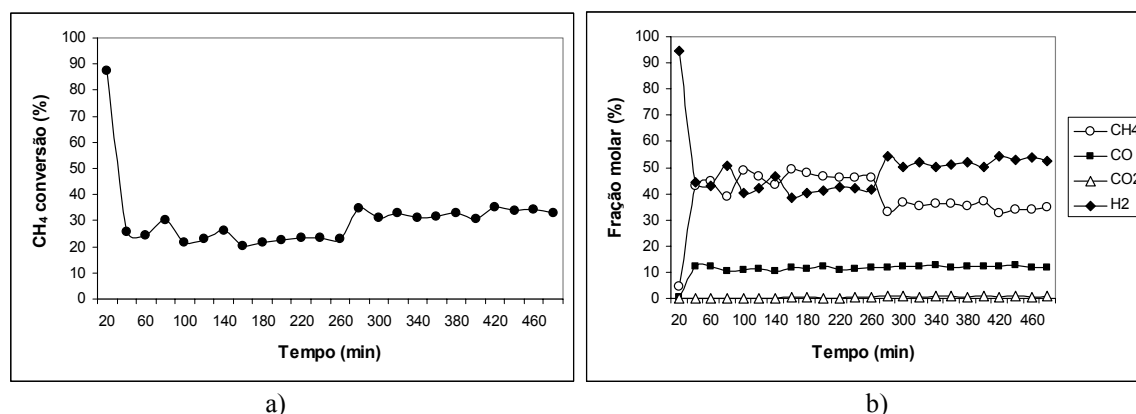


Figura 7 – (a) Conversão de metano em função do tempo de reação e (b) perfil dos efluentes da reação de reforma do metano a vapor em função do tempo de reação para o catalisador Ni/ α -Zr_{0,005}Al_{1,993}O₃ obtido pela rota I.

Na Figura 7a podemos observar que no início do ensaio a atividade catalítica foi menor, sugerindo a ocorrência de uma rápida desativação inicial deste catalisador. Após 260 min a atividade catalítica aumentou e a reação a conversão de CH₄ permaneceu em torno de 35% até o final da reação. A Figura 7b por sua vez mostra que os efluentes reacionais detectados no catalisador Ni/ α -Zr_{0,005}Al_{1,993}O₃ foram: CH₄, CO, CO₂ e H₂. A composição geral da reação de reforma a vapor do metano mostrou-se satisfatória, com a formação do gás de síntese (H₂ + CO), como esperado. Entre 140 e 260 min as frações molares se mantiveram constantes em uma razão H₂/CO = 4 e após 300 min de reação ficou constante, com a razão H₂/CO em torno de 5,5. Esta razão é mais adequada quando se visa a obtenção do H₂ em alta pureza na etapa posterior ao processo de reforma do metano. Neste período, a fração molar obtida para o CH₄ permaneceu em torno de 35%, a do CO por volta de 10%, a de hidrogênio em torno de 55% enquanto que CO₂ manteve-se em 1% aproximadamente.

5. CONCLUSÃO

- O efeito do excesso de combustível forneceu mais energia e favoreceu a um grande aumento da temperatura da chama, onde a rota I obteve 595°C e a rota II, com excesso de combustível, foi de 1025°C.
- Os difratogramas de raios-X, mostram que para ambas as rotas observou-se a formação da fase cristalina α - Al₂O₃ sem presença de fases secundárias (como por exemplo, ZrO₂). A adição de 50% de excesso de uréia causou um aumento na cristalinidade e um aumento no tamanho de cristalito.
- A morfologia dos pós das duas rotas foi de aglomerados moles em forma de placas irregulares característicos da alumina. Os suportes preparados pela rota I (AP1) resultaram em uma distribuição mais larga, porém apresentou um menor tamanho de aglomerados quando comparado com o suporte obtido pela rota II (com excesso de uréia).
- Ambas as rotas favoreceu a obtenção de suporte com bons valores de área superficial. O excesso de uréia reduziu a área superficial em torno de 9,5%. A impregnação com níquel metálico, causou mudanças texturais, proveniente da adsorção do níquel na superfície das partículas. Isto levou a redução da área superficial e aumento do volume e diâmetro dos poros em ambos os suportes preparados pela duas rotas.
- A partir das curvas de isotermas dos suportes antes e após da impregnação do níquel, pode-se observar a mudança de mesoporosidade para macroporosidade, devido o aumento no tamanho das partículas e consequentemente aumento nas dimensão dos poros do material.
- O catalisador AP1 (rota I) alcançou uma atividade catalítica praticamente constante após 300 min de reação. Após este período o catalisadore mostrou-se eficiente na reação de reforma a vapor do gás natural, levando a obtenção do gás de síntese com uma razão H₂/CO superior a 4.

6. AGRADECIMENTOS

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

7. REFERÊNCIAS

- ARMOR, J.N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. Appl. Cat. A: General, Amsterdam, v.176, p. 159-176, 1999.
- BOURY, B., CORRIU, R. J. P., Adv. Mater, v.12, p. 989, 2000.
- BURELLI, M.; MASCHIO, S.; MERIANI, S. Journal of Materials Science, v. 33, p. 441-444, 1988.
- CASTILLO, S., MORAN-PINEDA, M., GÓMEZ, R., Catal. Commun., v. 2, p. 295, 2001.
- COSTA, A. C. F. M.; CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA 45, Florianópolis, 2001. Anais. São Paulo, Associação Brasileira de Cerâmica, 2001.
- COSTA, A. C. F. M., Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2002.
- CRABTREE, R. H. Aspects of methane chemistry. Chem. Rev., v. 95, p. 987-1007, 1995.
- EVANS, A. G.; A. HEUER, H.; J. Am. Ceram. Soc. v. 63 p.p. 241, 1980.
- Gates et al., 1979
- FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R.; Catálise Heterogênea. Lisboa: Calouste-Gulbenkian, 1987.
- GATES, B. C. ; KATZER, J. R. ; SCHUIT, G. C. A. ; Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill Book Company, New York, 464p. p.276, 1979.
- HARUTA, M., YAMADA, N., KOBAYASHI, T., Lijima, S. J. Catal., v. 115, p. 301, 1989.
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry, Handbook, vol. 2, Nº 2, pp 57, 1976.
- KANURY, A.M., Introduction to Combustion Phenomena, Gordon and Breach Science Publishers (1975).
- KEAR, B.H. e MCCANDLISH, L.E.: J. Ad. Mater. v. 25, p.11, 1993.
- KIMINAMI, R. H. G. A. et al. Journal of the American Ceramic Society Bulletin, v.70, p. 63-67, 2000.
- KIMINAMI, R. H. G. A., KONA Powder and Particle. v. 19, p. 156-165, 2001.
- KLUNG, H.; L. ALEXANDER, in “X-ray diffraction procedures”, Wiley, New York, EUA, p. 491, 1962.
- LANGE, F.F. Approach to reliable powder processing. In: G. L. MESSING, E. R. FULLER Jr., H. HAUSNER (Eds.), Ceramic Powder Science II, The American Ceramic Society, Westerville, v.1, p. 1069-1083, 1989.
- LARESE, C.; CAMPOS-MARTIN, J. M. ; CALVINO, J. J. ; BLANCO, G. ; FIERRO, J.L.G.; KANG, Z. C.; J. Catal. v. 208, p. 467, 2002.
- LIU, G. J.; QIU, H. B.; TODD, R.; BROOK, R. J.; GUO, J. K.; Mater. Res. Bull. v. 33 p. 281-288, 1998.
- MANOHARAN, S.S. AND. PATIL, K.C. J. Am. Ceram. Soc. v. 75, p. 1012, 1992.
- MURAKAMI, Y. ; NIWA, M. ; HATTORI, T. ; OSAWA, S. ; IGUSHI, I. ; ANDO, H.; J. Catal. v. 49, p. 83, 1977.
- NICHOLAS P. Chapey ; Chem. Eng. Mag, Ed.; The Mc Graw-Hill Companies, Inc., 106, 10 p.70, 1979.
- NIIHARA, K. ; J. Ceram. Soc. Jpn. v. 99 p. 974-982, 1991.
- NIIHARA, K. ; NAKAHIRA, A. ; SEKINO, T.; MRS Symposium Proceedings, ed. S. Lomarneni, J. C. Parker e G. J. Thomas, Boston v. 286, p. 405-412, 1992.
- OSENDI, M.I.; JURADO, J.R. Zirconia'88 – Advances in zirconia science and technology, p. 239-249, 1988.
- PAULA, C. D: PH D. THESIS PH D. THESIS. Federal University of São Carlos – Brazil (2005).
- PIERRI, J. J. ; TOMASI, R. ; TROMBINI, V. ; MAESTRELLI, S. C. ; PALLONE, E. M. J. A.; Anais do 15 o Cong. Bras. Eng. Ci. Mater., Natal (RN), p.1446-51, 2002.
- RAO, P. G. ; IWASA, M. ; TANAKA, T. ; KONDOH, I. ; T. INOUE, Scripta Mater. 48 p.437-441, 2003.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Catalytic steam reforming. 2.ed., Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- SANATI, M.; ANDERSSON, A. ; Appl. Catal. A, v. 106, p. 51, 1993.
- SOUSA, V. C.; International journal of Inorganic Materials, v. 1, p. 235-241, 1999.
- STERNIZKE, M. ; J. Eur. Ceram. Soc. 17 p. 1061-1082, 1997.
- ZHANG, H. et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 213, p. 304-308, 2000.

Ni/Al₂O₃-ZrO₂ CATALYZER PREPARED BY COMBUSTION REACTION FOR METHANE VAPOR REFORM

Abstract: The Al₂O₃-ZrO₂ catalyzer has interesting structural applications for catalysis due to its properties as high refractory, chemical stability, thermal and mechanical stability, acidity and moderated superficial area. These properties depend, mostly, of the selection among several materials and the preparation methods. Thus, for Al₂O₃-ZrO₂ when used combined can exhibit superior properties when compared to the origin systems. This way, this work has as objective prepare Zr_{0.005}Al_{1.995}O₃ catalytic supports by combustion reaction method using two different routes of synthesis and its characterization, with the goal of allowing the access of nickel metallic to the hosts centers of these catalytic and to study the efficiency of these catalytic for the methane reform in the fraction light of the petroleum industry. The routes were designated by AP1 (Zr_{0.005}Al_{1.995}O₃) without excess of 50% of fuel (urea) and AP2 (Zr_{0.005}Al_{1.995}O₃) with excess of 50% of fuel. In the two routes, the powders were obtained using a sílica vitreous crucible heated directly in the hot plate to 480°C until the auto-ignition occurs. The resultants powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption for BET, granulometric analysis and scanning electronic microscopy (SEM). After the impregnation with Ni the catalyzers were characterized by nitrogen adsorption for BET and catalytic tests. The XRD results showed that it was possible to produce catalytic supports with crystalline structure alpha-Al₂O₃. The powders introduced values of superficial area varying of 47.06 to 42.59 m²/g and consequently the particle size varying of 32 to 35 nm. The first route, (AP1) showed more efficient for production of nanosize powders, adapted to be used as catalytic supports. For both the studied routes there was the agglomerates formation in the form of plates of the morphology characteristic of alumina. The route with 50% in urea excess favored the supports preparation with smaller crystallinity and larger agglomeration of the material when compared with the route without urea excess. After Ni's Impregnation there was a reduction in the superficial area and an increase in the size of the particles, consequently the average diameter of the pores increased. The isothermal curves of the supports before and after of the impregnation of the nickel, a mesopores change were observed for macropores. The result of catalytic test showed that catalyzes was efficient for the methane vapor reform in the synthesis gas obtainment.

Keywords: nanoparticles, catalytic supports, combustion reaction