

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CONVERSÃO DO METANO SOBRE O CATALISADOR Ni/Al₂O₃-ZnO COM BAIXO TEOR DE ESPÉCIE ATIVA

AUTORES:

L. S. Neiva¹; A. Bispo¹; A. C. F. M. Costa¹; H. M. C. Andrade²; A. J. S. Mascarenhas²; L. Gama¹

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109 – 970, Campina Grande – PB, Brasil.

²Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química – Campus Universitário de Ondina, s/n – Salvador – BA, Brasil.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

CONVERSÃO DO METANO SOBRE O CATALISADOR Ni/Al₂O₃-ZnO COM BAIXO TEOR DE ESPÉCIE ATIVA

Abstract

This work has as aim the development of Ni catalysts supported in α -Al₂O₃/ZnO, to be applied in to catalytic reaction of the steam reforming of the natural gas. The Al₂O₃/ZnO catalytic support was obtained by synthesis method of the combustion reaction using an vitreous silica crucible as container. The combustion (ignition) occurred inside a oven pre-heated at 500°C. The catalytic support were characterized by X-ray diffraction, adsorption/desorption of N₂ by BET method, granulometric distribution, SEM, TEM and FTIR. The supports were submitted to impregnation with Ni by humid method. After of the impregnation the catalyst were characterized by adsorption/desorption of N₂ for BET and submitted to catalytic test in row of seats scale. Al₂O₃/ZnO catalytic support presents crystalline structure and nanosize particles with crystallite size of 55 nm and similar morphologic aspect to of the α -Al₂O₃ pure. The Ni impregnations promoted an alteration textural in the structure of the catalyst, the isotherms of adsorption/desorption of N₂ of the material before and after of this impregnation show clearly the transition in the porosity of the same, passing of microporous for mesoporous. The result of catalytic test showed that the developed catalyst in this work is extremely efficient in the obtainment of the syngas from the natural gas.

key words: natural gas, syngas, catalysts modified, combustion reaction.

Introdução

A necessidade de fontes de energia alternativas em função de problemas econômicos e ambientais possibilitou o aumento do uso do gás natural no cenário mundial, o gás natural é um recurso natural não-renovável, e está disponível em grandes quantidades, é subutilizado em seu potencial energético e tem uma combustão mais limpa em relação aos demais combustíveis fósseis [1].

Nos últimos anos o estudo de rotas alternativas para a conversão do metano, principal componente do gás natural, em gás de síntese (H₂ + CO) tem sido bastante ampliado, tendo em vista a produção de hidrogênio de alta de alta pureza e a geração de produtos químicos de altos valores agregados como compostos oxigenados e policarbonatos, e hidrocarbonetos líquidos livres de enxofre [2]. Embora o gás natural seja constituído predominantemente por metano, também contém um determinado percentual de etano, propano e butano, compostos que estão igualmente sujeitos às reações de transformação, semelhantes àquelas do metano [3].

A utilização de métodos químicos para preparação de nanopartículas, com propriedades físicas, química e estrutural desejada tem sido o foco principal de vários pesquisadores em diferentes áreas da ciência e tecnologia, devido à estabilidade molecular e boa homogeneidade química que pode ser alcançada. Estes métodos, também possibilitam um bom controle na forma e distribuição de tamanho de partícula e/ou aglomerados. Entre os muitos métodos químicos existentes, a síntese por reação de combustão tem sido utilizada com sucesso para obtenção de diversos sistemas cerâmicos. É uma técnica fácil, segura e rápida para produzir nanopartículas, com excelente controle da pureza, homogeneidade química e com boa possibilidade de reprodução dos pós em escala piloto [4].

Dentro deste contexto, este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de um catalisador do tipo Ni/Al₂O₃-ZnO com percentual de espécie ativa (Ni) significativamente inferior aos percentuais

comumente relatados na literatura para o mesmo fim. Este catalisador terá sua atividade avaliada na reação catalítica de reforma do metano na presença de vapor.

Metodologia

O suporte catalítico de Al_2O_3 modificada com óxido de zinco foi obtido pelo método de síntese da reação de combustão, em cadinho de sílica vítrea como recipiente e utilizando os seguintes precursores: nitrato de alumínio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$; nitrato de zinco $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e uréia $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$, todos de alta pureza. A composição estequiométrica foi calculada por meio das valências dos componentes (Al e Zn) e os coeficientes numéricos foram encontrados pelo balanço estequiométrico. A concentração do dopante empregada na rede da alfa-alumina foi 0,01 mol de Zn^{2+} , esta concentração foi estabelecida em estudos prévios realizados por Neiva [5]. A mistura dos reagentes foi inicialmente aquecida sobre uma placa quente, onde se formou uma solução viscosa devido à desidratação dos nitratos e da uréia. Quando o momento da ignição tornou-se iminente, a mistura de reagentes foi transferida para um forno tipo mufla pré-aquecido a 500°C, onde ocorreu a ignição (combustão). O produto da reação de combustão (pó na forma de flocos leves e porosos), isto é, o suporte catalítico, foi desaglomerado em almofariz e peneirado em malha 325 mesh (45 μm).

A identificação das fases, tamanho de cristalito e parâmetros de rede foram calculados por meio dos dados de difração de raios X, a análise de difração de raios X foi realizada em um difratômetro Shimadzu (XRD 6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$). 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 [6] 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 [7]. A caracterização morfológica do suporte foi realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico ZEISS, modelo DSM 940. A análise textural do material antes e após a impregnação do níquel foi realizada utilizando adsorção e dessorção de N_2 por meio do método BET em um equipamento Micromeritics ASAP 2020.

A temperatura e o tempo da chama de combustão foram aferidos por um pirômetro Raytek, modelo RAYR3I ($\pm 2^\circ\text{C}$) e por um cronômetro digital da marca Technos, respectivamente.

A espécie ativa catalítica (Ni) foi depositada sobre o suporte por meio do método úmido de impregnação, para isso foi preparada uma solução contendo 0,12 g de nitrato de níquel por 1 ml de água destilada para cada 2 g de suporte catalítico. Neste trabalho foi impregnado sobre o suporte um percentual de espécie ativa igual a 1,5% em relação à massa do suporte (2g). O percentual de espécie ativa empregado neste trabalho é significativamente inferior ao percentual comumente usado (15%) em catalisadores destinados para a reação de reforma do metano a vapor. O processo de impregnação foi realizado sob agitação constante (38 rpm) em um Rotavapor (evaporador rotativo) a 50°C por 8 h. Em seguida este material foi submetido a um processo de secagem em estufa a 110°C por 8 h. Após a secagem, os suportes impregnados foram calcinados com fluxo de ar sintético (30mL/min), a 600°C por 3 h.

A atividade catalítica do material desenvolvido foi avaliada na reação catalítica de reforma do metano na presença de vapor. A reação catalítica foi realizada a 700°C em um microreator de leito fixo. A razão vapor/metano injetada no reator foi 3:1. O vapor foi introduzido a partir de um saturador operando a 72°C e o metano foi injetado no reator em um percentual de 16,7% balanceado em He. Após ativação dos catalisadores (cerca de 100mg de amostra) a temperatura foi mantida constante a 700°C. Os efluentes da reação foram analisados por um cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500, operando com coluna capilar Carboxen 1010 (0,32mm x 30m) e detectores de ionização de chama e de condutividade térmica.

Resultados e Discussão

O tempo e a temperatura de chama de combustão medida experimentalmente foi 39 segundos e 692°C, respectivamente. A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X do suporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

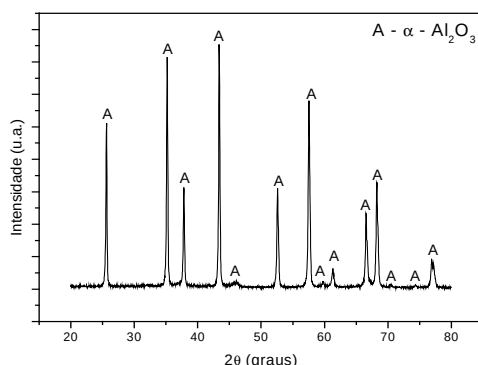


Figura 1 – Difratograma de raios-X do suporte catalítico de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

Como pode ser observado na Figura 1, o suporte catalítico de Al_2O_3 modificado com 0,01 mol de óxido de zinco, apresentou estrutura monofásica ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e cristalina, de acordo com a ficha padrão JCPDS 10-0173. Deve-se ressaltar que para os raios-X o limite de detecção de uma substância ou elemento é de 5% da massa total da amostra, e como a concentração de óxido de zinco empregada foi abaixo desse limite de detecção, é possível que tenha ocorrido à formação de uma segunda fase, não detectada pelos raios-X. O suporte catalítico de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ apresentou tamanho de cristalito de 55 nm e 92 % de cristalinidade.

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise textural realizada com adsorção/dessorção de N_2 pelo método BET para o suporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ antes e depois do processo de impregnação com Ni. Podemos perceber que houve uma redução no valor da área superficial, e consequentemente um aumento no tamanho das partículas após o processo de impregnação. Esta alteração no valor da área superficial foi refletida também no valor médio do diâmetro dos poros do material. Isto, porque, a espécie ativa, Ni, é adsorvida na superfície das partículas do material ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$) aumentando, assim, o tamanho dessas partículas, reduzindo a área de contato entre elas e consequentemente aumentando a dimensão dos poros interpartículas.

TABELA 1 - Comparação entre os valores de volume de poros (V_p), diâmetro médio de poros (D_p) e área específica (S_{BET}) antes e depois do processo de impregnação do Ni.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	Tamanho de Partícula* (nm)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	8,0	188	0,0012	1,7
Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	2,8	538	0,040	27,4

*Calculado a partir do valor da área superficial. Densidade teórica = $3,98 \times 10^6 \text{ g/m}^3$ (JCPDF 89-7554)

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 estão ilustradas na Figura 4, para o material desenvolvido antes e após a impregnação do Ni. Antes da impregnação, o suporte apresentou um perfil de isoterma do tipo II com “loop” de histerese do tipo H3, que caracteriza materiais microporosos (< 2 nm) associados à presença de mesoporos (2 – 50 nm) com a presença de poros estreitos em forma de fenda. O perfil da isoterma deste material após a impregnação (Ni/ $Al_{1.99}Zn_{0.01}O_3$) foi do tipo III, que caracteriza materiais totalmente mesoporosos. O “loop” de histerese tipo H3, está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em forma de fenda [9].

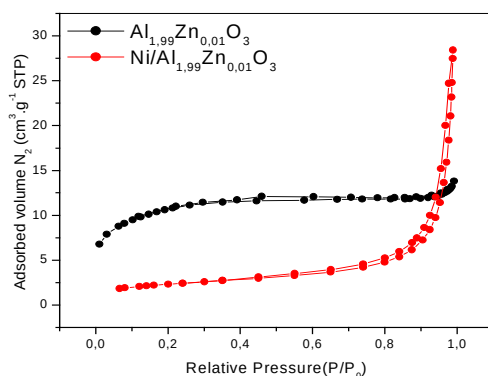


Figura 2 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 antes e após a impregnação com Ni .

A Figura 3 mostra o resultado da caracterização morfológica obtido por microscopia eletrônica de varredura para o suporte Al_2O_3 -ZnO.

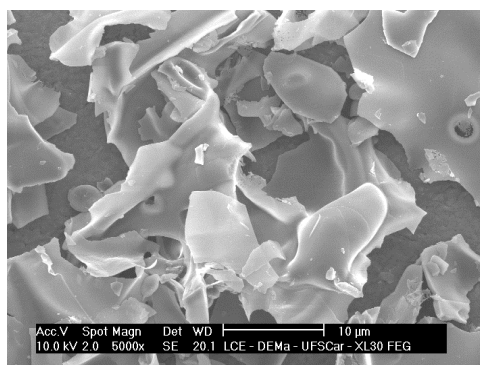


Figura 3 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura para o suporte Al_2O_3 -ZnO.

Por meio da Figura 3a foi possível observar a presença de aglomerados em forma de placas irregulares e com poros internos. Este tipo de morfologia é característico da alfa-alumina e foi observada em amostras de Al_2O_3 pura e também sintetizadas por reação de combustão [10] e em amostras de Al_2O_3 modificada com CeO_2 obtidas por reação de combustão [11].

A Figura 4 apresenta o gráfico da conversão do metano a 700°C em função do tempo de reação para o catalisador Ni/ Al_2O_3 -ZnO.

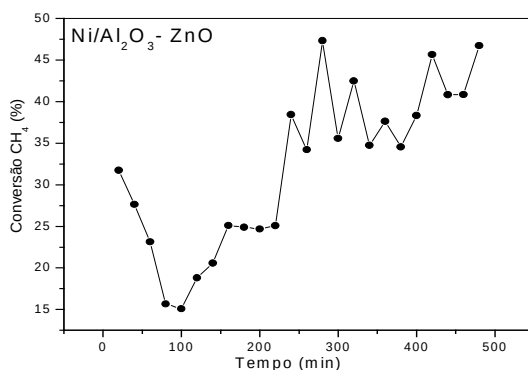


Figura 4 – Conversão do metano a 700°C em função do tempo de reação para o catalisador Ni/Al₂O₃-ZnO.

A atividade do catalisador Ni/Al₂O₃-ZnO apresentou-se aproximadamente estável a partir dos 250 min de reação, mantendo-se entre 40 e 48% de conversão, como mostra a Figura 4, ocorreu uma rápida queda na atividade catalítica no início da reação, provavelmente causada pela formação de coque ou sinterização do níquel. O uso de dopantes em estruturas de catalisadores vem sendo bastante investigado por promover, em alguns casos, uma otimização no desempenho catalítico. Em um estudo sobre nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos foi concluído que os catalisadores Ni/Al₂O₃ modificados com óxidos metálicos, tais como, Fe₂O₃, SiO₂ e CeO₂ operando em condições similares aos catalisadores Ni/Al₂O₃ não modificados, 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, atribuindo aos elementos dopantes este aumento na resistência dos catalisadores [12]. De um modo geral, o percentual de conversão atingido foi considerável, tendo em vista, o valor do percentual de Ni (1,5%) impregnado sobre o suporte que é dez vezes inferior ao percentual comumente usado para espécies ativas catalíticas destinadas a reforma do metano a vapor. Este desempenho catalítico satisfatório, considerando-se o percentual irrisório de Ni, é atribuído a presença do elemento dopante (ZnO) na estrutura do suporte catalítico, que certamente contribuiu para a otimização do desempenho catalítico deste material.

Os efluentes da reação ou produtos reacionais em função do tempo de reação para o catalisador Ni/Al₂O₃-ZnO estão ilustrados na Figura 5. Os efluentes reacionais detectados foram: CH₄, CO, CO₂ e H₂. A composição do produto da reação de conversão do metano para este catalisador mostrou-se satisfatória, isto é, apresentou o gás de síntese (H₂ + CO) como produto com uma razão H₂/CO em torno de 3. Segundo uma pesquisa para a geração de hidrogênio a partir do gás natural para alimentar células combustíveis por meio de processos catalíticos, razões H₂/CO em torno de 3 são muito adequadas quando se visa a obtenção do H₂ de alta pureza em uma etapa posterior ao processo de reforma [13]. Podem ser observados ainda na Figura 5 como produtos reacionais da reforma do metano sobre o catalisador Ni/α-Al₂O₃-ZnO, o metano não convertido e um percentual insignificante de CO₂.

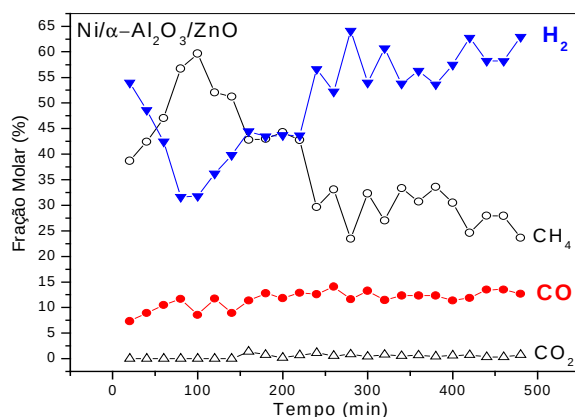


Figura 5 – Perfil dos efluentes da reação de reforma do metano a vapor em função do tempo de reação para o catalisador Ni/ α -Al₂O₃-ZnO.

Conclusões

- É possível sintetizar suportes catalíticos de Al₂O₃ modificada com óxido de zinco por meio do método da reação de combustão.
- O suporte catalítico de Al₂O₃ modificado com 0,01 mol de zinco apresentou estrutura atômica romboédrica com um elevado percentual de cristalinidade.
- A caracterização morfológica realizada por MEV mostrou que as partículas do suporte catalítico de Al₂O₃ modificada com ZnO são na forma de placas finas com formatos irregulares, característicos da Al₂O₃ pura.
- O processo de impregnação com Ni alterou a textura da estrutura do suporte catalítico de Al₂O₃ modificada com óxido de zinco que passou de microporoso para mesoporoso após o processo de impregnação.
- Mesmo apresentando um teor de espécie ativa (Ni) significativamente inferior ao teor comumente usado para esta mesma aplicação. O catalisador desenvolvido neste trabalho se mostrou eficiente na reação catalítica de reforma a vapor do metano a 700°C, atingindo um percentual de conversão de 48%, levando a uma razão H₂/CO em torno de 3.
- O desempenho satisfatório do catalisador desenvolvido, tendo-se em vista o percentual irrisório de sua espécie ativa, enfatiza a influência do elemento dopante, ZnO, que certamente contribuiu para a otimização do seu desempenho.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP (PRH-25) pelo financiamento desta pesquisa.

Referências Bibliográficas

- [1] BASTOS-NETO, M., Estudos de Ciclos de Carga e Descarga de Reservatórios para Armazenamento de Gás Natural Adsorvido, Dissertação de Mestrado, Fortaleza-CE, 2005.
- [2] LARENTIS, A. L.; RESENDE, N. S.; SALIM, V. M. M.; PINTO, J. C.. Modeling and optimization of the combined carbon dioxide reforming and partial oxidation of natural gas. *Applied Catalysis A: General*, Brazil: Elsevier Publishing, v. 215, p.211-224, 2001.
- [3] LIU, S.; XIONG, G.; YANG, W.; XU, L.; XIONG, G.; LI, C. Partial oxidation of ethane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide. *Catalysis Letters*, v. 63, p.167-171, 1999.
- [4] COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELI, M. R., Microstructure and magnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized by combustion reaction, *Journal of Materials Science*, v. 42, p. 779-783, 2007.
- [5] NEIVA, L. S.; Preparação de catalisadores de Ni suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada com Fe, Zn e Ce para aplicação em processos de reforma do gás natural, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, 2007.
- [6] KLUNG, H.; L. ALEXANDER, In *X-ray Diffraction Procedures*, Ed. Wiley, New York, EUA, p. 491, 1962.
- [7] LOUER, D., ROISNEL, T. DICVOL91 For Windows, Laboratoire de Cristallographie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.
- [8] REED, J. S., *Principles of Ceramics Processing*, USA: John Wiley, 1995.
- [9] FIGUEIREDO, L. L.; RIBEIRO, F.; *Catalise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [10] 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; *Materials Science Fórum*, p. 631-636, 2006.
- [11] NEIVA, L. S.; SANTOS, P. T. A.; GAMA, L.; ANDRADE, H. M. C.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; Catalisadores $\text{Ni/Ce}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ para reforma do metano, *Revista eletrônica de materiais e processos*, v. 2.3, p. 01 - 07, 2007.
- [12] 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. 2002.
- [13] SOUZA, M. M. V. M., Geração de Hidrogênio a partir do Gás Natural para Células Combustíveis, Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia, 2004.