

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS DE SÍNTESE DE MgAl_2O_4 COMO SUPORTE PARA CATALISADOR DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL

AUTORES:

Francisco M. C. SILVA¹, Gineide C. dos ANJOS², Jonilson V. CID JUNIOR³, Dulce M. A. MELO⁴, Eledir V. SOBRINHO⁵

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Química, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE¹

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 8º PDPETRO.

ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS DE SÍNTESE DE MgAl_2O_4 COMO SUPORTE PARA CATALISADOR DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL

Abstract

The Aluminate Magnesium (MgAl_2O_4) has been used as catalytic support on steam reforming reactions of ethanol. High melting point and high mechanical strength at high temperature are the main properties. In this work, MgAl_2O_4 was obtained by two different synthesis methods: combustion and hydrothermal method. The characterization steps were carried out by X-ray diffraction (XRD), Nitrogen adsorption analysis (BET method) and Thermogravimetric Analysis (TG). The X-ray diffraction data indicates nanoparticles. N_2 adsorption isotherms curves show type II macroporous characteristics of the samples.

Introdução

A crescente preocupação em relação aos impactos ambientais causados por diversos combustíveis fósseis tem aberto caminhos alternativos de energias renováveis ou novos combustíveis, a exemplo de hidrogênio, com objetivo de minimizar os danos ao meio ambiente. Com os avanços nos estudos da geração de energias limpas, o hidrogênio tem ganhado destaque quanto à sua utilização como combustível alternativo [1]. O hidrogênio apresenta um elevado poder calorífico e é um elemento abundante no universo. Quando utilizado como combustível, o produto gerado é apenas água, o que garante ser uma fonte energética limpa. O etanol carrega uma grande quantidade de hidrogênio e é um composto menos agressivo quando comparado a outras fontes de energia como o metanol, pois ele emite menores quantidades de dióxido de carbono na combustão, além de apresentar uma grande cadeia de distribuição no país. De forma abrangente, a Reforma a Vapor de Etanol (RVE) ganhou destaque para a produção de hidrogênio, visto que é um processo realizado em condições mais brandas que a reforma do metano e por o etanol ser obtido a partir de uma fonte renovável [2 e 3].

Diferentes materiais têm sido utilizados como suportes catalíticos para reações de reforma e sua escolha deve levar em conta a resistência à mobilidade das partículas metálicas (fase ativa do catalisador) e sua resistência térmica, assim como proporcionar uma boa dispersão das partículas metálicas e evitar a sinterização destas em reação. O aluminato de magnésio (MgAl_2O_4) tem sido amplamente utilizado, pois apresenta alto ponto de fusão, elevada resistência mecânica em altas temperaturas e alta inércia química, características que o torna um bom candidato para suporte catalítico [4 e 5].

Diante dessa ideia, dois métodos de síntese por combustão e hidrotermal, foram utilizados para a obtenção do MgAl_2O_4 como suporte catalítico para RVE.

A síntese via método por combustão consiste em uma reação de combustão convencional, onde o calor necessário para a ignição é fornecido através do aquecimento gerado por moléculas polares quando submetidas à incidência de micro-ondas [6 e 7].

O método hidrotermal têm sido muito utilizado para a síntese de óxidos, especialmente na obtenção de materiais nanoestruturados. Um sistema hidrotérmico trabalha em pressões elevadas, permitindo que o solvente se mantenha em estado líquido em temperaturas maiores do que a do seu ponto de ebulição. Desta forma, há um aumento considerável da solubilidade do precursor, principalmente quando ainda amorfo. Outra característica das sínteses hidrotérmicas é que a

cristalização ocorre normalmente em temperaturas mais baixas do que as típicas de cristalização por calcinação, o que permite o melhor controle do processo de formação das partículas [8, 9 e 10].

Metodologia

Reagentes

Água destilada, Ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), Nitrato de Alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Nitrato de Magnésio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e Hidróxido de Amônio (NH_4OH).

Preparação do suporte MgAl_2O_4 pelo método de combustão

No método de preparação do suporte por combustão foi realizada a dissolução da Ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) com água destilada sob agitação constante em temperatura ambiente. Adicionou-se os nitratos de alumínio - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e de magnésio - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como precursores, obtendo assim uma solução homogeneizada. Para a etapa de autoignição, a solução homogeneizada foi levada ao micro-ondas com potência de 900 W durante um período de 5 minutos. Após a combustão, obteve-se um produto de aspecto poroso. O produto obtido foi macerado em um cadinho de alumina e submetido a calcinação a uma temperatura de 900 °C durante 4 horas a uma taxa de aquecimento de 20 °C/1 min.

Preparação do suporte MgAl_2O_4 pelo método hidrotermal

No método hidrotermal foi realizada a dissolução dos nitratos precursores do aluminato de magnésio, ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) em 400 mL de água destilada. Para garantia de um pH básico, foi adicionado 35 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) a mistura, a solução permaneceu em agitação por mais 5 minutos. Colocou-se a mistura em um copo de teflon (reator) e levou-se para o micro-ondas em que a mistura reacional foi submetida a pressão de 3atm por 20 minutos a temperatura de 140 °C. Em seguida, lavou-se a solução com água destilada para atingir pH neutro. O produto obtido foi seco na estufa por 24 horas a temperatura de 100 °C. Em seguida foi macerado e submetido a calcinação a uma temperatura de 900 °C durante 4 horas a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Caracterizações do suporte

Os produtos obtidos pelos dos dois métodos de síntese foram caracterizados a partir das técnicas de: Difração de raios X (DRX), Área Superficial Específica - Isoterma de Adsorção de N_2 (Método BET) e Análise Termogravimétrica (TG).

Para análise da técnica de DRX foi utilizado um difratômetro de raios x da marca Shimadzu, modelo XRD 7000, que opera com radiação CuK α a 30kV e 30mA. As medidas foram obtidas na faixa 2 θ de 10 a 80° em passos de 0,02° e tempo de passo de 0,6s em temperatura ambiente. As posições e as intensidades dos picos observados foram comparadas com dados fornecidos pelas fichas de referência JCPDS (Joint Commitee on Powder Diffraction Standards) contidas na base de dados do ICDD (International Center for Diffraction Data) versão 2003, permitindo, assim, a correta identificação das fases cristalinas formadas.

A área específica do suporte foi medida através do método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET). Esse método é baseado na determinação do volume de N_2 adsorvido em diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, a pressões de até 2atm e pressões relativas (P/P0) inferiores a 0,3. As amostras foram submetidas a um tratamento de desgaseificação na temperatura de 200 °C por 2 horas. Em seguida, foram analisadas utilizando o equipamento modelo Nova 2000 da Quanta Chrome Instrumentos.

Para análise termogravimétrica utilizou-se um sistema de análise termogravimétrica TGA – 500 da TA Instrumentos. A faixa de temperatura foi entre 30 e 900 °C com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Resultados e Discussão

Difração de Raios-X

As fases cristalinas dos suportes obtidos foram identificadas pela técnica de raios X em um intervalo de 2θ variando entre 10 e 80°, utilizando o programa X'Pert, os quais foram possível quantificar e obter os valores dos tamanhos dos cristalitos, através de dados cristalográficos CIF (Crystallographic Information File) obtidos pelo ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

As figuras 1 e 2 mostram os difratogramas dos suportes (MgAl_2O_4 por combustão) e (MgAl_2O_4 por hidrotermal) respectivamente. As análises revelam a formação da fase cristalina do aluminato de magnésio (ficha padrão 01-075-1798) em ambas as amostras. Os difratogramas apresentam picos de difração bem definidos que coincidem com os principais picos do Espinélio MgAl_2O_4 . Comparando os difratogramas entre si, pode-se observar que o suporte obtido pelo método de combustão apresenta picos da fase espinélio mais definidos do que o suporte obtido pelo método hidrotermal, o que indica que a amostra obtida pelo método de síntese hidrotermal é menos cristalina.

As amostras apresentaram tamanhos de cristalitos de 16,4 e 10,2 nm respectivamente.

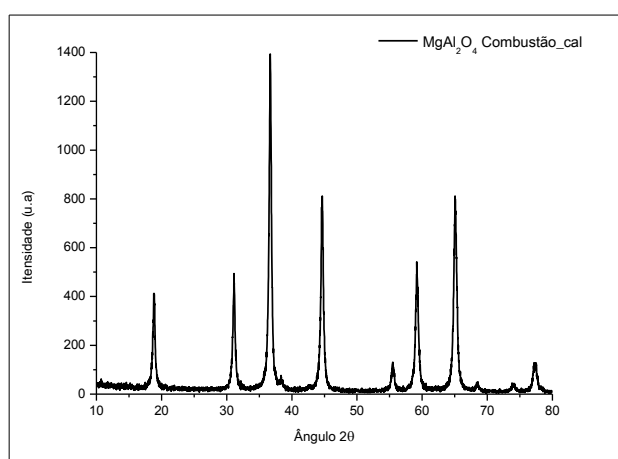


Figura 1- Difratograma de raios-X do suporte MgAl_2O_4 obtido pelo método de combustão.

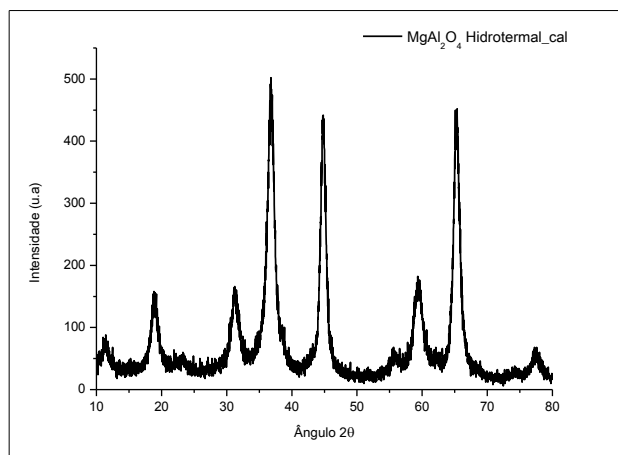


Figura 2 - Difratograma de raios-X do suporte MgAl_2O_4 obtido pelo método hidrotermal.

Área superficial Específica (BET)

As áreas específicas das amostras de MgAl_2O_4 sintetizadas foram determinadas a partir de isotermas de adsorção. As figuras 3 e 4 apresentam as curvas de adsorção e dessorção de N_2 dos suportes. Os perfis das isotermas indicam que elas são do tipo II, característica de materiais macroporosos e apresentam adsorção de monocamadas ou multicamadas. O tamanho médio dos poros foi calculado pelo método BET, que considera a curva de dessorção de N_2 . A tabela 1 apresenta os valores das áreas específicas e os valores médios dos tamanhos e volumes de poros das amostras por diferentes métodos de síntese, onde o suporte obtido pelo método de combustão apresentou maior área específica em relação ao método hidrotermal. Os valores dos volumes e dos diâmetros dos estão apresentados na tabela 1.

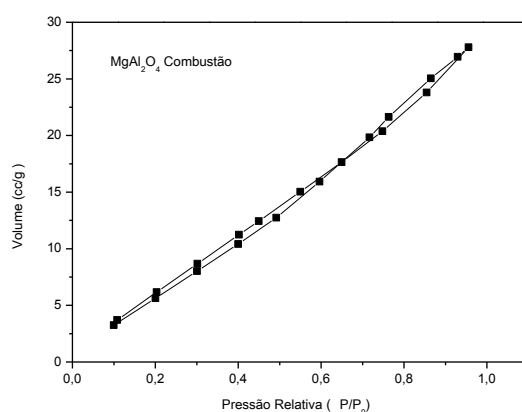


Figura 3 - Isoterma do tipo II do suporte MgAl_2O_4 obtido pelo método de combustão.

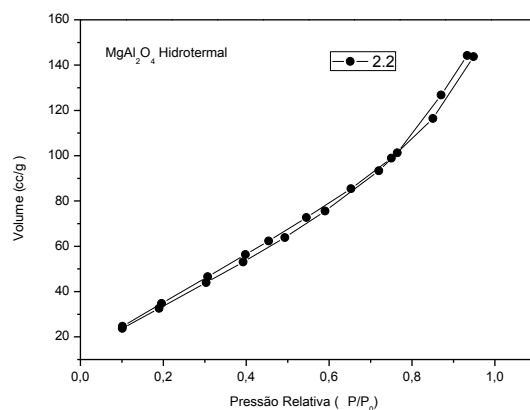


Figura 4 - Isoterma do tipo II do suporte MgAl_2O_4 obtido pelo método hidrotermal.

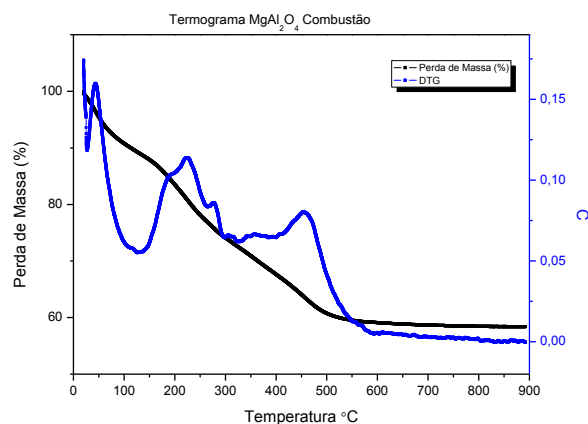
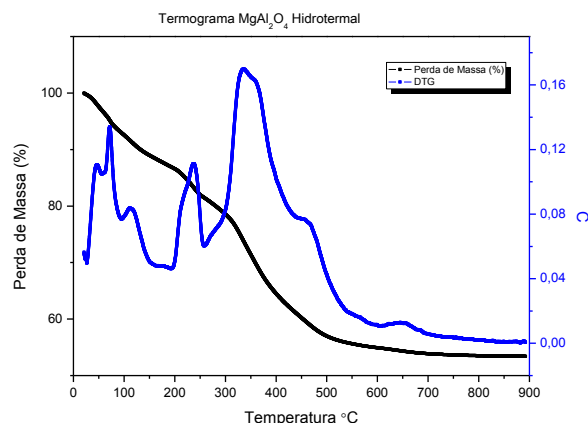
Valores da área específica, volume e tamanho de poros dos suportes de MgAl_2O_4 .

	Área Superficial BET (m^2/g)	Volume do Poro (cc/g)	Diâmetro do poro (Å)
MgAl_2O_4 método de combustão	116,039	0,189	35,927
MgAl_2O_4 método hidrotermal	107,776	0,196	35,740

Tabela 1 – Valores da Área Específica, volume e tamanho de poros dos suportes de MgAl_2O_4 .

Análise Termogravimétrica

As figuras 5 e 6 apresentam as curvas termogravimétricas dos suportes MgAl_2O_4 obtidos. Podem-se observar três estágios de decomposição para as duas amostras, no primeiro evento inicialmente ocorre uma perda de massa referente à saída de água residual (desidratação) entre 10 e 150 °C, o segundo evento ocorre a partir de 120 a 300 °C que pode ser atribuído à decomposição do nitrato correspondente ao $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. O terceiro evento apresenta temperaturas de decomposição na faixa de 250 a 550 °C, correspondente a perda de massa do nitrato referente ao $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Figura 5 - Curvas de TG/DTG do suporte MgAl_2O_4 obtido pelo método de combustão.Figura 6 - Curvas de TG/DTG do suporte MgAl_2O_4 obtido pelo método hidrotermal.

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que os dois métodos de síntese, quais sejam combustão e hidrotermal, foram eficazes na obtenção do suporte aluminato de magnésio. A partir da análise de difração de raios X foi possível observar que as partículas das amostras apresentam dimensões nanométricas. Os perfis das isotermas indicam que elas são do tipo II, característica de materiais macroporosos. Através das caracterizações foi possível confirmar que o aluminato de magnésio sintetizado apresenta características importantes que justificam a aplicação desse material como suporte catalítico para as reações de reforma a vapor de etanol, visto que apresenta todas as características indispensáveis a este tipo de função.

Agradecimentos

Ao LabTam – Laboratório de Tecnologia Ambiental, à UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte e ao PRH-PB 222 – Programa Petrobras de Recursos Humanos.

Referências Bibliográficas

- [1] SOUZA, A. Ensinando os princípios básicos da reforma a vapor para a produção de hidrogênio. Universidade Estadual Paulista, 2004.
- [2] Haryanto A, Fernando S, Murali N, Adhikari S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy Fuels* 2005;19:2098e106.
- [3] Jeng-Han Wang et al.; Mechanism of Ethanol Reforming: Theoretical Foundations. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 6681–6688.
- [4] SILVA, A. et al. Partial oxidation and water-gas shift reaction in na integrated system for hydrogen production from ethanol. *Applied Catalysis A: General*, v.334, p. 179 – 186, 2008.
- [5] MATTOS, L. et al. Production of hydrogen from ethanol: review of reaction mechanism and catalyst deactivation. *Chemical Review*. v. 112, p. 4094 – 4123, 2012.
- [6] MEDEIROS, Rodolfo Luiz Bezerra de Araújo. Desenvolvimento de catalisadores de Ni e Fe suportados em espinélio $MgAl_2O_4$ para produção de hidrogênio através da reforma a seco do metano e estudo da reatividade para processos com recirculação química. 2014. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.
- [7] Synthesis of nickel nanoferrites doped with chromium by microwave assisted combustion reaction. Campina Grande: Cerâmica, 2009.
- [8] MOURÃO, Henrique Aparecido de Jesus. Novas rotas para síntese hidrotérmica de nanoestruturas para óxidos de Titânio. 2012. 149 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012. Cap. 2012.
- [9] ZHANG, Xin. Hydrothermal synthesis and catalytic performance of high-surface-area mesoporous nanocrystallite $MgAl_2O_4$ as catalyst support. *Materials Chemistry And Physics*, Shaanxi, v. 116, n. 2, p.415-420, Aug. 2009.
- [10] Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do aluminato de zinco. Campina Grande: Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2012.