

Produção de gás de síntese sobre catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ modificados com Fe₂O₃

L. S. Neiva^{1*}, H. M. C. Andrade²; R. H. G. A. Kiminami³; A. C. F. M. Costa¹, L. Gama¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Av.

Aprígio Veloso, 822, CEP 58109-970, Campina Grande – PB

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

³Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais – Rod. Washington Luiz, km 235 – São Carlos – SP, Brasil.

(Recebido em 30/10/2009; revisado em 08/04/2010; aceito em 31/07/2010)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O objetivo deste trabalho é desenvolver catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ modificados com 0,05 mol de óxido de ferro e avaliar seu desempenho catalítico no processo de reforma a vapor do metano. Os suportes catalíticos de α -Al₂O₃ modificados com 0,05 moles de óxido foram obtidos pelo método de síntese da reação de combustão, através de dois procedimentos distintos. No primeiro procedimento, a reação de combustão ocorreu sobre uma placa quente, no segundo, a reação ocorreu numa mufla pré-aquecida a 500°C. Os suportes obtidos por ambos os procedimentos foram caracterizados por DRX, adsorção de nitrogênio por BET, distribuição granulométrica, infravermelho, MEV e MET. Após a impregnação com Ni os catalisadores tiveram sua textura analisada por BET e em seguida foram submetidos à redução a temperatura programada (TPR) e a reação de reforma do metano na presença de vapor em escala de bancada. De acordo com os resultados, os catalisadores desenvolvidos neste trabalho apresentaram bom desempenho no processo de reforma a vapor do metano, levando a obtenção de uma razão H₂/CO variando em torno de 3.

Palavras-chave: Catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ modificados; partículas nanométricas; reforma a vapor; gás de síntese

Abstract:

The aim of this work is to develop catalysts Ni/ α -Al₂O₃ modified with 0.05 mol of iron oxide and to evaluate their efficiency in steam reforming of the methane process. The catalytic supports of α -Al₂O₃ modified with 0.05 mols of iron oxide were obtained by combustion reaction synthesis method, through two distinct procedures. In the first procedure, the combustion reaction occurred over a hot plate, in the second, the reaction occurred inside a muffle pre-heated at 500°C. The supports obtained by both procedures were characterized by X-ray diffraction, adsorption of N₂ by BET, agglomerated size, infrared, SEM and TEM. After the impregnation with Ni the catalysts had his texture analyzed by BET and soon after were submitted to the reduction the programmed temperature (TPR) and the reforming reaction of the methane in the presence of steam in row of seats scale. According to the results, the developed catalysts in this work were efficient in the steam reforming process of the methane, carrying the obtainment of a H₂/CO reason above 3.

Keywords: Ni/ α -Al₂O₃ modified catalysts; nanosize particles; steam reforming; syngas

* E-mail: lsoutoneiva@yahoo.com.br (L. S. Neiva)

1. Introdução

O gás natural é encontrado em reservas de gás natural ou associado ao petróleo, sendo utilizado como combustível ou reinjetado nos poços de petróleo. Ele é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos, na maior parte gasosos, cujo principal componente é o metano. 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, que é um mistura de hidrogênio e monóxido de carbono [4]. O gás de síntese é a principal matéria-prima para a produção de metanol e par a síntese de hidrocarbonetos via processos de Fischer-Tropsch [1]. O gás de síntese pode ser obtido do através da reforma com vapor sobre catalisadores a base de níquel, podendo ser utilizado na síntese do metanol ou na produção industrial de hidrogênio [4].

Por outro lado, há uma demanda crescente de hidrogênio uma vez que o mesmo é matéria-prima fundamental nas unidades de hidrotreatamento e hidrocrackeamento das refinarias e nas indústrias petroquímicas. Além disso, perspectivas indicam que no futuro uma grande quantidade de hidrogênio será utilizada como combustível [2-3].

O principal processo industrial de produção de gás de síntese é a reforma catalítica a vapor do metano, que produz uma razão $H_2/CO = 3$, e normalmente utiliza como catalisador Ni suportado em $\alpha-Al_2O_3$, muitas vezes contendo outros promotores [5].

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente relacionadas à sua composição e tecnologia de preparação [6-7]. 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 [8].

Dentro deste contexto, este trabalho tem por objetivo desenvolver catalisadores de Ni/ $\alpha-Al_2O_3$ modificados com óxido de ferro e sua caracterização estrutural, morfológica e

sobretudo catalítica, visando aplicá-los na reação catalítica de reforma a vapor do metano.

2. Materiais e Métodos

Para a síntese dos suportes catalíticos de $\alpha-Al_2O_3$ modificada com 0,05 mol de ferro foram empregados os seguintes precursores: Nitrato de alumínio $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$; Nitrato férrico $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ e Uréia $[CO(NH_2)_2]$, todos de alta pureza. Estes suportes foram obtidos por meio do método de síntese por reação de combustão. A reação de combustão foi realizada em cadinho de sílica vítrea como recipiente.

A composição estequiométrica foi calculada por meio das valências dos componentes (Al e Fe) e os coeficientes numéricos foram encontrados pelo balanço estequiométrico. Como a composição desejada é $Fe_xAl_{2-x}O_3$ e a valência do dopante 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 é necessário calcular o teor de alumínio para a concentração (x) a ser empregada do dopante. Assim, para 0,05 mol de ferro temos 1,95 mol de alumínio.

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. Para o momento da combustão (ignição) foram empregados dois procedimentos, no primeiro procedimento a reação e combustão ocorreu sobre a própria placa quente, no segundo, após o aquecimento inicial sobre a placa quente, o cadinho contendo a mistura dos reagentes foi inserido no interior de uma mufla pré-aquecida a $500^\circ C$, onde ocorreu a reação de combustão. O produto da reação de combustão para ambos os procedimentos (flocos porosos) foi desaglomerado em almofariz e peneirado em malha 325 mesh ($44\mu m$).

O suporte catalítico produto da síntese realizada sobre a placa quente foi denominado de Fe1, enquanto o suporte catalítico produto da síntese, na qual a reação de combustão ocorreu no interior da mufla pré-aquecida, foi denominado de Fe2.

A identificação das fases, determinação de tamanho de cristalito e parâmetro de rede foram determinados por meio da difração de raios-X 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 [9] 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 [10]. 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 desse material foi realizada utilizando adsorção de N_2 pelo método BET em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. A caracterização morfológica foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo DSM 940. A temperatura da reação de combustão foi determinada por um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I ($\pm 2^\circ\text{C}$)) e o tempo de combustão foi determinado por cronômetro digital, marca TECHNOS.

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 3h.

Os experimentos de de redução a temperatura programa (TPR) foram realizados em uma faixa de temperatura de 20 a 80°C , com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, para isso foi utilizado uma unidade de testes Micromeritics 2720 para a etapa de preparação das amostras

(20 mg). A atividade catalítica foi examinada em um reator de leito fixo a 700°C e a pressão atmosférica. O vapor de água foi introduzido a partir de um saturador operando a 72°C . O valor da razão vapor de água/metano foi 3:1. Antes da reação, os catalisadores (100 mg) foram tratados com fluxo de He ($50\text{mL}/\text{min}^{-1}$). O metano foi injetado no reator em uma mistura gasosa de CH_4 e He, contendo 16,4% de CH_4 . Os efluentes da reação, foram analisados em 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.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X dos suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com ferro. Observa-se nos difratogramas de raios-X da Figura 1 que nos suportes Fe1 e Fe2 houve a formação da fase única $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com estrutura romboédrica (ficha padrão JCPDS 10-0173), sem presença de fases secundárias. Isto é tido como indicativo que o limite de solubilidade deve situar-se em torno de 0,05 moles. Também pode-se observar, que o suporte catalítico dopado com 0,05 moles de ferro apresentou maior cristalinidade quando preparado pelo procedimento 2 (mufla a 500°C)o que é uma consequência da maior temperatura de chama de combustão alcançada durante a síntese por este procedimento.

Os cálculos dos parâmetros de rede apresentados na Tabela 1 foram feitos a partir dos dados de difração de raios-X dos suportes Fe1 e Fe2.

Observa-se na Tabela 1 que o tipo de rota empregada na síntese não alterou os valores dos vetores a e b , observando uma discreta diferença com relação apenas ao vetor na direção cristalográfica c para os suportes Fe1 e Fe2.

Tabela 1 – Parâmetro de rede para os suportes Fe1 e Fe2 obtidos por reação de combustão.

Suportes	Parâmetro de Rede (Å)		
	a	b	c
Fe1	4,765	4,765	13,006
Fe2	4,765	4,765	13,007

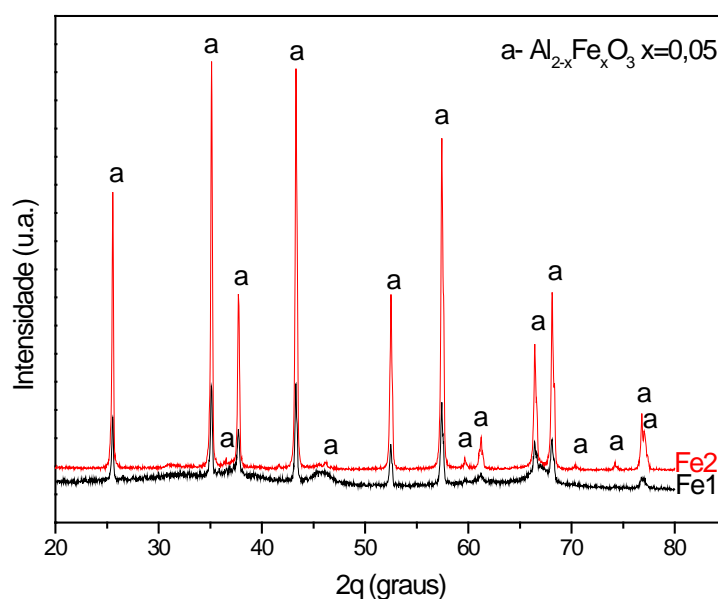


Figura 1 - Difratomogramas de raios-X dos suportes catalíticos de α - Al_2O_3 dopados com ferro.

Comparando os valores de parâmetro de rede obtidos para ambos os procedimentos com o parâmetro de rede teórico da α - Al_2O_3 pura (não dopada) que é $a = b = 4,758$ e $c = 12,991$ Å (ficha padrão JCPDF 10-0173) podemos observar que a substituição do Al^{3+} por Fe^{3+} causou uma leve variação na rede romboédrica da α - Al_2O_3 , ou seja, houve uma pequena expansão nos vetores a , b e c . Isto ocorreu visto que os íons de ferro possuem raio iônico um pouco maior (4%) que os íons de alumínio e é também um indicativo de que ocorreu a substituição parcial dos íons de

Al^{3+} por Fe^{3+} na rede da alumina, em outras palavras pode-se afirmar que os íons de ferro podem ter provocado uma distorção na estrutura atômica da matriz hospedeira – Al_2O_3 . No entanto, a posição exata do íon dopante somente seria detectada por meio de uma análise realizada pela técnica de infra-vermelho ou ressonância.

A Tabela 2 a seguir apresenta os valores para o tamanho de cristalito e cristalinidade determinados por meio dos dados de DRX para os suportes Fe1 e Fe2.

Tabela 2 – Resultados do tamanho de cristalito e cristalinidade para os suportes Fe1 e Fe2 preparados pelos procedimentos 1 e 2.

Suportes	Tamanho de Cristalito d(113) (nm)	Cristalinidade (%)
Fe1	51,3	52,3
Fe2	58,3	89,2

Como pode ser observado na Tabela 2, a maior energia térmica promovida pelo procedimento 2, favoreceu a formação de uma estrutura mais cristalina e com tamanho de cristalito maior, muito embora a síntese por este procedimento tenha sido realizada num intervalo de tempo mais curto. Como se sabe, temperaturas mais elevadas induzem a uma maior energia de ativação (energia de ativação não é alterada pelo aumento de temperatura) (maiores energia de ativação para nucleação e crescimento da alumina alfa

conduziriam a um menor tamanho de partícula e menor cristalinidade) (maiores temperaturas favoreceram vencer a barreira cinética da energia de ativação, favorecendo a cristalização etc, favorecendo a uma maior cristalinidade e conseqüentemente a formação de partículas maiores).

A Tabela 3 apresenta 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 os suportes Fe1 e Fe2 preparados pelos procedimentos 1 e 2 respectivamente.

A avaliação de parâmetros como temperatura e tempo de chama 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.

Tabela 3 – Resultados de área superficial, tamanho de partícula e a relação $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$ para os suportes Fe1 e Fe2 obtidos por reação de combustão.

Suportes	Área Superficial (m^2/g)	Tamanho de Partícula (nm)	$D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$
Fe1	4,8156	312,3	5,36
Fe2	4,3049	349,3	6,81

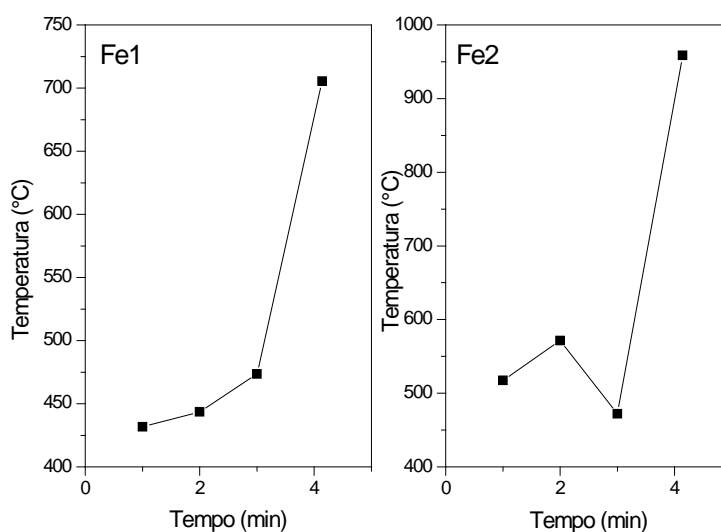


Figura 2 - Temperatura em função do tempo de reação para obtenção dos suportes catalíticos Fe1 e Fe2 pelo método da reação de combustão, por meio dos procedimentos 1 e 2 respectivamente.

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 [11]. A relação $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$ resultou em valores superiores a 1,0, isto é um indicativo de que os suportes sintetizados por reação de combustão apresenta partículas policristalinas e com alto grau de aglomeração.

A Figura 2 apresenta a relação entre a temperatura e o tempo de reação medido durante a síntese dos suportes catalíticos Fe1 e Fe2, obtidos por meio dos procedimentos 1 e 2, respectivamente.

Para a construção dos gráficos ilustrados na Figura 2, a temperatura da reação foi medida durante toda a síntese em intervalos fixos de 1 minuto até o momento da ignição. Observa-se nos

gráficos da Figura 2 que a temperatura de reação cresce quase linearmente para o suporte catalítico Fe1, enquanto que para o suporte Fe2 ocorre uma queda acentuada em três minutos. Isto pode ser explicado com base no tipo de procedimento utilizado para a obtenção dos suportes.

Para o suporte Fe1 (procedimento 1) a síntese é realizada durante todo o tempo sobre a placa aquecedora (fonte de calor), enquanto o processo de obtenção do suporte Fe2 (procedimento 2) é iniciado sobre a placa aquecedora para a dissolução da mistura dos reagentes, desidratação da uréia e aumento da viscosidade da mistura, porém no momento em que a liberação dos gases torna-se evidente e a viscosidade fica muito elevada à mistura é transferida para a mufla pré-aquecida a 500°C onde a combustão ocorre.

A transferência da mistura da placa aquecedora para a mufla ocasionou esta queda na temperatura. Em aproximadamente 4 minutos de síntese

ocorreu à temperatura de combustão para ambos os procedimentos atingindo o valor máximo de 705,50°C com tempo da chama de combustão de 28 segundos para o suporte Fe1 e 958,75°C com duração da chama de combustão de 18 segundos

para a obtenção do suporte Fe2.

As Figuras 3(a) e 3(b) apresentam as curvas dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para os suportes Fe1 e Fe2, respectivamente.

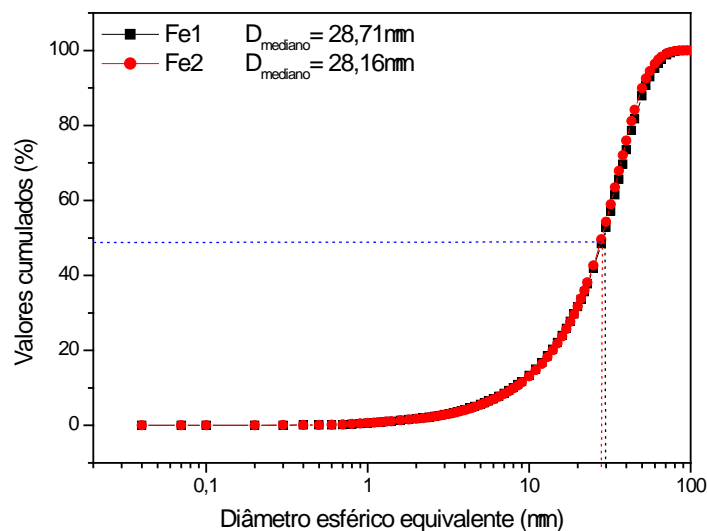
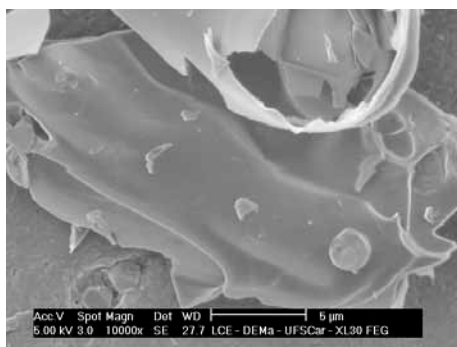


Figura 3 – Distribuição granulométrica dos suportes Fe1 e Fe2 obtidos por reação de combustão.

De acordo com as Figuras 3(a) e 3(b) que mostram o perfil da distribuição granulométrica dos aglomerados dos suportes Fe1 e Fe2, respectivamente, observa-se que o tipo de procedimento empregado para a obtenção destes suportes não influenciou significativamente no perfil desta curva e o tamanho médio do diâmetro de aglomerados ($D_{50\%}$) de massa cumulativa é aproximadamente o mesmo para ambos os suportes.

A Figura 4 a seguir apresenta os resultados da caracterização morfológica feita por microscopia eletrônica de varredura para os suportes Fe1 e

Fe2. Por meio das micrografias podemos observar que os pós dos suportes obtidos pelos procedimentos 1 e 2 apresentam o mesmo aspecto morfológico, ou seja, aglomerados de partículas com formas irregulares de placas finas e porosas característicos da morfologia típica da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura preparada por reação de combustão [13]. Estes aglomerados apesar de serem maiores que $10\mu\text{m}$, 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.



(a)



(b)

Figura 4 – Microscopia eletrônica de varredura dos suportes: (a) Fe1e (b) Fe2, respectivamente.

A Figura 5 (a) e (b) apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em campo claro (BF) para os suportes catalíticos Fe1 e Fe2, obtidos pelos procedimentos 1 e 2 respectivamente. Observa-se que estes pós obtidos pelos procedimentos 1 e 2 apresentaram partículas de formato aproximadamente hexagonal com tamanho variando entre 32 a 34 nm, com tamanho médio de 33 nm para o suporte Fe1 e tamanho variando entre 55 a 65 nm, com tamanho médio de 60 nm para o suporte Fe2. Por meio da técnica MET foi possível constatar que estes dois suportes são monofásicos, ou seja, os íons de Fe^{3+} substituíram os íons de Al^{3+} na rede da alfa alumina.

A Figura 6 apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho na faixa entre 500 e 4000 cm^{-1} para os suportes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada com 0,05 moles de ferro, antes e depois do processo de impregnação com Ni.

Entre 1500 e 1700 cm^{-1} são observados alguns picos discretos. De acordo com um estudo sobre a síntese da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelo método da reação de combustão, picos em torno de 1500 cm^{-1} podem ser atribuídos à vibração da ligação H – O – H oriunda da hidratação da amostra antes e durante a realização da análise [13].

Em aproximadamente 2300 cm^{-1} observa-se um pico para ambos os suportes catalíticos. Segundo os resultados obtidos por Hwang et al., quando estudaram o efeito de vários combustíveis inclusive da uréia na síntese de Ni-Zn, picos existentes entre 2400 e 2250 cm^{-1} são relacionados à vibração da ligação O – C – O [14].

Em ambos os casos pode ser observado um pico antes de 500 cm^{-1} . A conclusão de um 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, que vibrações observadas entre 450 e 500 cm^{-1} são atribuídas a vibração do Fe^{3+} na posição octaédrica [15].

A impregnação do Ni nestes suportes catalíticos não alterou de forma considerável o perfil dos espectros vibracionais na região do infravermelho destes materiais como mostra a Figura 6.

O resultado da análise textural do material realizada com adsorção de N_2 por meio do método BET é apresentado na Figura 7, onde é feita uma comparação entre as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do material antes e depois do processo de impregnação com Ni.

Os suportes catalíticos Fe1 e Fe2 antes da impregnação com Ni apresentam isotermas do

tipo II com “loop” de histerese do tipo H3, segundo a classificação IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [16], Figura 7 (a) e (c), este tipo de isoterma indica a presença de mesoporos (diâmetro médio de poros entre 2-50 nm) associados à presença majoritária de microporos (diâmetro médio de poros < 2 nm) e esse tipo de histerese indica a presença de agregados não rígidos de partículas na forma de placas formando poros estreitos em forma de fenda [17]. Após o processo de impregnação com Ni estes materiais passam a apresentar isotermas do tipo III, Figura 7 (b) e (d), que caracterizam materiais totalmente mesoporosos. 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

A Figura 8 mostra a conversão do metano a 700°C em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/Fe1 e Ni/Fe2.

Observa-se na Figura 8 uma atividade catalítica diferenciada entre os catalisadores Ni/Fe1 e Ni/Fe2, a atividade do catalisador Ni/Fe2 (cujo suporte catalítico foi obtido na mufla) mantém-se aproximadamente constante durante toda a reação. Estes dois catalisadores diferem entre si apenas no tamanho médio de suas partículas e conseqüentemente em suas porosidades, uma conseqüência da forma como seus suportes foram obtidos.

A forma de obtenção do suporte catalítico define algumas características físicas do mesmo, como por exemplo, a porosidade. O tamanho médio e a forma dos poros, bem como a regularidade da distribuição dos mesmos no suporte catalítico apresentam uma grande importância com relação à forma como o metal ativo ficará depositado, refletindo-se no desempenho desse catalisador. É possível observar que no início da reação ocorre uma queda acentuada na conversão do CH_4 para o catalisador Ni/Fe1, sugerindo a ocorrência de uma rápida desativação inicial deste catalisador, sendo provavelmente causada pela formação de coque. Entretanto, após 300 min de reação, a atividade catalítica apresenta-se aproximadamente estável e em torno de 20% de conversão até o final da reação.

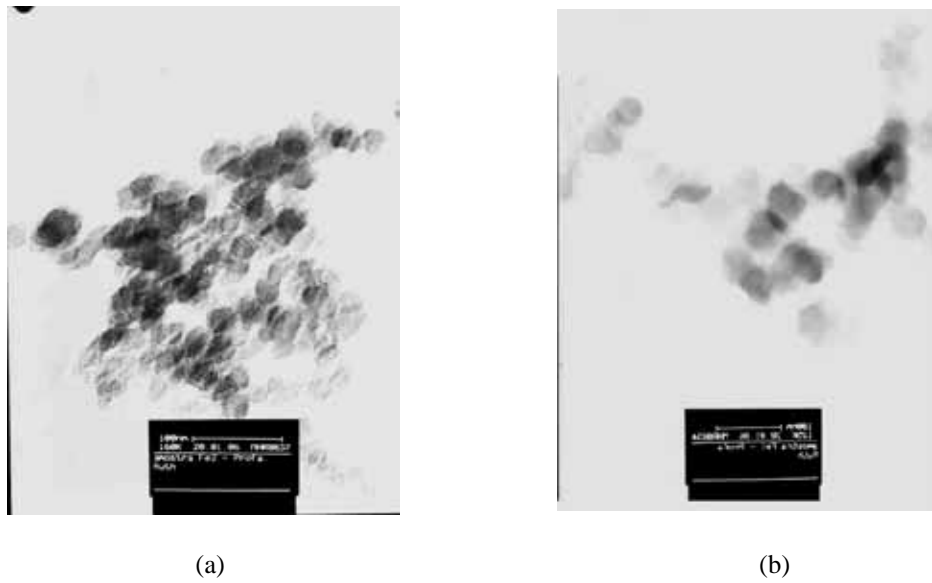
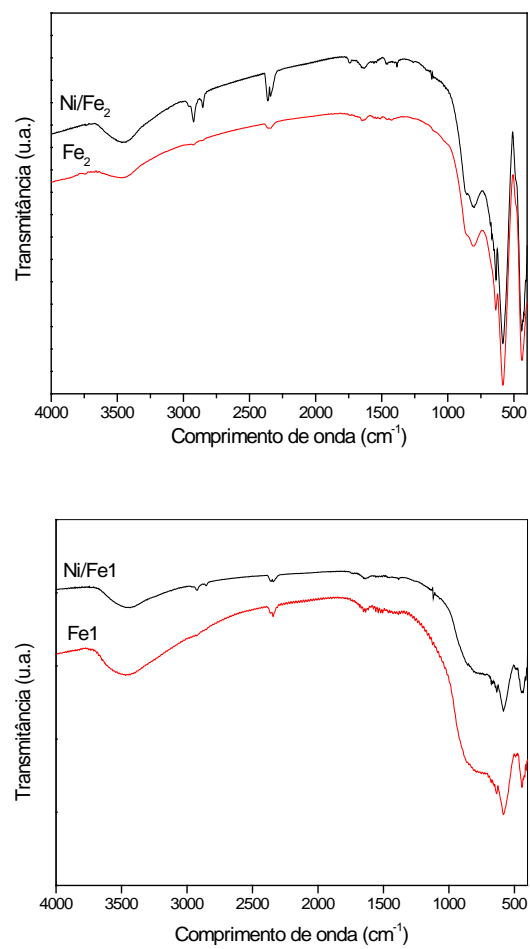


Figura 5 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para os suportes



catalíticos: (a) Fe1 e (b) Fe2, respectivamente.

Figura 6 – Espectro vibracional na região do infravermelho dos suportes Fe1 e Fe2, antes e depois da impregnação com Ni, respectivamente.

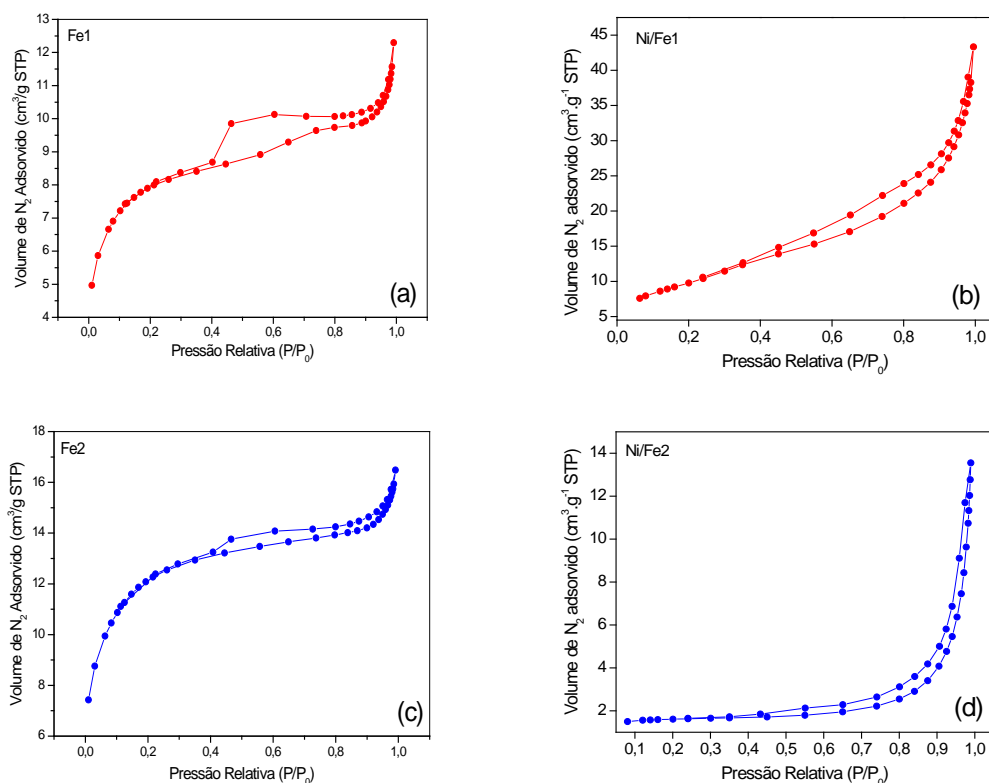


Figura 7 – Isothermas de adsorção/dessorção dos suportes catalíticos Fe1 e Fe2 antes e depois da impregnação com Ni. (a) Fe1, (b) Ni/Fe1, (c) Fe2 e (d) Ni/Fe2.

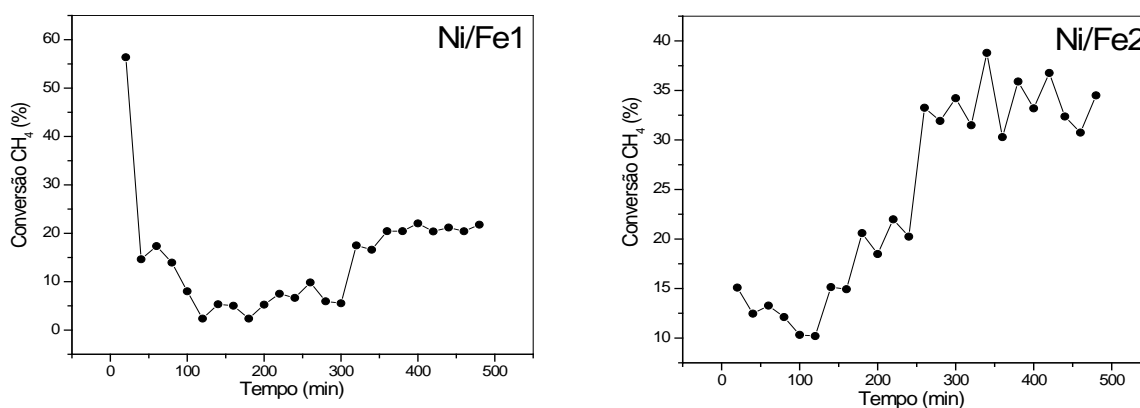


Figura 8 - Conversão de metano a 700°C em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/Fe1 e Ni/Fe2.

Por outro lado, a atividade do catalisador Ni/Fe2 apresenta-se com maior estabilidade durante toda a reação, mostrando que o tipo de estrutura e conseqüentemente o tipo de porosidade apresentada pelo suporte obtido na mufla favoreceu o desempenho do catalisador, tornando-o mais estável e segundo Figueiredo e Ribeiro [6], a estabilidade do catalisador é uma propriedade que apresenta valores diretamente proporcionais a sua vida útil, isto é, a

estabilidade do catalisador é determinada pela sua resistência aos diversos processos de desativação do mesmo, dentre os quais os mais comuns são a formação de coque e a sinterização (agregação ou coalescência das partículas do metal ativo). Um estudo que analisou a influência dos elementos dopantes na estrutura de nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos, concluiu que os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ modificados

com óxidos metálicos, tais como, Fe_2O_3 , SiO_2 e CeO_2 operando em condições similares aos catalisadores $\text{Ni/a-Al}_2\text{O}_3$ não dopados 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 [18].

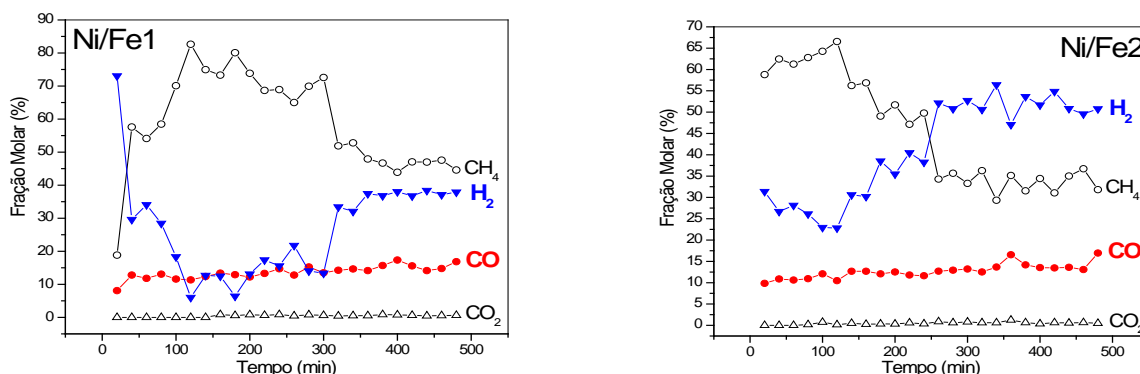


Figura 9 - Perfil dos efluentes da reação de reforma do metano a vapor em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/Fe1 e Ni/Fe2.

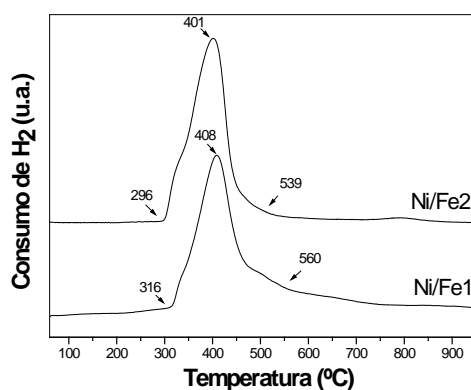


Figura 10 – Perfis representativos da redução do Ni obtidos pela análise de TPR para os catalisadores NiFe1 e NiFe2.

Os efluentes da reação ou produtos reacionais em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/Fe1 e Ni/Fe2 estão apresentados na Figura 9.

Para os catalisadores Ni/Fe1 e Ni/Fe2, os efluentes reacionais detectados foram os mesmos: CH_4 , CO , CO_2 e H_2 . Em ambos os casos, 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 ($\text{H}_2 + \text{CO}$), como esperado. Inicialmente, isto é, até 140 min da reação, aproximadamente, numa razão $\text{H}_2/\text{CO} = 3$, depois dos 180 min de reação, o valor desta razão fica em torno de 3. Razões H_2/CO em torno de 3 são muito adequadas quando se visa a obtenção do H_2 de alta pureza numa etapa posterior ao processo de reforma a vapor do

metano [19]. Observa-se ainda na Figura 9, como produto da reação, a presença do CH_4 não convertido e um percentual insignificante de CO_2 .

Os perfis de redução à temperatura programada (TPR) para os catalisadores NiFe1 e NiFe2 estão ilustrados na Figura 10.

Para o catalisador NiFe1 observa-se a redução do níquel por meio do consumo de hidrogênio, iniciando em 316°C e cessando em 560°C. Por outro lado, para o catalisador NiFe2, a redução inicia-se em 296°C, finalizando em 539°C. Os picos referentes ao consumo máximo de hidrogênio foram registrados em temperaturas diferentes para os dois catalisadores. Para o catalisador NiFe1, o valor de temperatura de consumo máximo é 408°C, enquanto que para o catalisador NiFe2 a temperatura desse consumo é menor, 401°C, isto é um indicativo de que

provavelmente o níquel está mais exposto ou acessível no catalisador NiFe2, isto é, o níquel provavelmente está localizado em poros mais abertos que proporcionam além de maior acessibilidade ao H₂, menor interação com o suporte catalítico do que no caso do NiFe1. Desta forma, pode-se afirmar que o suporte catalítico Fe2 obtido por meio do procedimento 2, apresenta uma estrutura com dimensões de poros mais favoráveis a redutibilidade do Ni. Pesquisadores [2, 4 e 5] dessa área afirmam que os picos de redução de óxidos metálicos como NiO estão associados à localização destes óxidos sobre o suporte onde foram depositados. De forma que os óxidos metálicos presentes em cavidades muito estreitas têm uma interação maior com a estrutura do suporte e estão em uma posição em que as moléculas de H₂ têm maior dificuldade de acesso, dificultando a redução desta espécie, que apresentará picos de redução em temperaturas elevadas quando comparadas aos óxidos alojados em posições mais expostas do suporte catalítico [20].

4. Conclusões

Através da síntese por reação de combustão foi possível produzir suportes catalíticos do tipo Ni_xAl_{2-x}O₃, onde M é o elemento dopante.

Os suportes catalíticos de -Al₂O₃ dopados com 0,05 mol de óxido de ferro apresentaram estrutura atômica romboédrica monofásica e cristalina.

Os suportes Fe1 e Fe2 apresentam o mesmo aspecto morfológico, isto é, aglomerados irregulares na forma de placas finas e porosas característicos da morfologia típica da -Al₂O₃ pura sintetizada pela técnica de combustão.

Após o processo de impregnação com Ni a dimensão dos poros da -Al₂O₃ dopada com ferro passou de microporosidade para mesoporosidade.

O método de preparação do suporte catalítico exerce grande influência sobre o desempenho do catalisador durante a reação de reforma a vapor do metano. O suporte catalítico obtido na mufla levou a obtenção de um catalisador com maior estabilidade catalítica, isto é, mais resistente à formação de coque.

Os catalisadores desenvolvidos neste trabalho apresentaram obtenção do gás de síntese com uma razão H₂/CO em torno de 3.

Os perfis de TPR mostraram que o suporte catalítico Fe2 obtido por meio do procedimento 2,

apresentou uma estrutura com dimensões de poros mais favoráveis a redutibilidade do Ni.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP/PRH-25 pelo suporte financeiro aplicado na realização desta pesquisa.

Referências

- [1] Dry, M. E., In *Catalysis: Science and Technology*. J.R. Anderson and M. Boudart. New York, *Springer Verlag*. v. 1, p. 106, 1984.
- [2] 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.
- [3] Armor, J.N., The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂. *Appl. Catal. A: General*. N. 176, p 159-176, 1999.
- [4] Quincoces, 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.
- [5] Richardson, J. T.; Lei, M.; Turk, B.; Foster, K.; Twigg, M.V. Reduction of Model Steam Reforming Catalysts: NiO/ α -Al₂O₃. *Appl. Catal. A: General*. n. 110, p. 217-237, 1994.
- [6] Figueiredo, L. L.; Ribeiro, F.; *Catalise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, (1987).
- [7] Gates, B. C.; Katzer, J. R.; Schuit, G. C. A.; *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill Book Company, New York, EUA, p. 276, (1979).
- [8] 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.
- [9] Klung, H.; L. Alexander, *In X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, EUA, p. 491, 1962.
- [10] Ouer, D., Roisnel, T., DICVOL91 For Windows, Laboratoire de Cristallographie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.
- [11] 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.
- [12] Neiva, L. S., Santos, P. T. A., Gama, L., Andrade, H. M. C., Kiminami, R. H. G. A., Costa, A. C. F. M., Catalisadores Ni/Ce_xAl_{2-x}O₃ para reforma do metano, *Revista eletrônica de materiais e processos*, v. 2.3, p. 01-07, 2007.
- [13] Freitas, N. L.; Fagury-Neto, E.; Lira, H. L.; Gama, L.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M., Combustion Synthesis of α -Al₂O₃ Powders, *Materials Science Forum*, v. 530-31, p. 343-348, 2006.
- [14] Hwang, C.-C.; Wu, T.-Y; Wan, Tsai, J.-S. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. *Mat. Sci. Eng. B* 111, p. 49-56, 2004.
- [15] Mouallem-Bahout, M., Bertrand, S., Peña, O., Synthesis and characterization of Zn_{1-x}Ni_xFe₂O₄ 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.
- [16] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2^a Edition, Academic Press, London, 1982.
- [17] Storck, S; Bretinger, Helmut; Maier, W. F., *Applied Catalysis A: General*, v.174, p. 137-146, 1998.
- [18] 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.
- [19] Souza, M. M. V. M., Geração de Hidrogênio a partir do Gás Natural para Células Combustíveis, Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia, 2004.
- [20] Zhang, Z.; Sachtler, W. M.; Location, ligancy and reducibility of metal ions in zeolites cages: Co and Pd in NaY, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86 (12), 2313 – 2319, 1990.