

Reforma catalítica do metano sobre 1,5% Ni/ α -Al₂O₃ dopado com elementos metálicos diferentes

(Catalytic reforming of methane over 1.5%Ni/ α -Al₂O₃ doped with different metallic elements)

L. S. Neiva¹, A. C. F. M. Costa¹, H. M. C. Andrade², L. Gama¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande
Av. Aprígio Veloso, 882 Campina Grande, PB, 58109-970, Brasil

²Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, s/n, Salvador, BA, Brasil
lsoutoneiva@yahoo.com.br

Resumo

O objetivo deste trabalho é desenvolver catalisadores de Ni suportados em α -Al₂O₃ dopada com os seguintes elementos metálicos: ferro, zinco, cério e zircônio. Os suportes catalíticos de α -Al₂O₃ dopada foram obtidos por meio do método de síntese da reação de combustão e o níquel, na condição de espécie ativa catalítica, foi depositado sobre os suportes por meio do método de impregnação úmida. As caracterizações estruturais, bem como, a avaliação dos desempenhos catalíticos destes materiais cerâmicos na reação de reforma a vapor do metano fazem parte dos objetivos deste trabalho. Os suportes catalíticos sintetizados apresentaram estruturas cristalinas com dimensão de suas porosidades na faixa da microporosidade associada à presença de mesoporos. A avaliação catalítica das amostras obtidas neste trabalho, na reação de reforma a vapor do metano, revelou que o desempenho catalítico deste tipo de material é influenciado por suas características físicas, tais como, valor da área superficial das partículas que compõem a estrutura, como também, o valor médio dos diâmetros de poros da mesma. Dentre as quatro amostras desenvolvidas neste trabalho, a amostra de α -Al₂O₃ dopada com zinco contendo 1,5% de Ni como espécie ativa catalítica, apresentou valores percentuais de conversão do metano mais elevados que as demais amostras.

Palavras-chave: catalisador de Ni, α -Al₂O₃ dopada, reação de combustão, reforma do metano.

Abstract

The aim this work is to develop Ni catalysts supported on α -Al₂O₃ doped with the following metallic elements: iron, zinc, cerium and zirconium. The catalytic supports composed by α -Al₂O₃ doped were obtained by means method of synthesis of the combustion reaction and the nickel in the active catalytic species condition, was deposited over the supports by the method of wet impregnation. The structural characterizations, as well as the evaluation of performance of these ceramic materials in catalytic reaction of steam reforming of methane are among the objectives of this work. The catalytic supports synthesized showed crystalline structures with dimensions of its pores in the range of microporosity associated with the presence of mesopores. The catalytic evaluation of the samples obtained in this work, in reaction of steam reforming of methane revealed that the catalytic performance of this materials is influenced by physical characteristics her structure, such as, value of surface area of the particles that make up the structure, but also, the average diameter of pores of the same. Among the four samples developed in this work, the sample of α -Al₂O₃ doped with zinc containing 1.5% Ni as active catalytic species, showed percentages of conversion of methane higher than the other samples.

Keywords: Ni catalyst, α -Al₂O₃ doped, combustion reaction, methane reforming.

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, está disponível em grandes quantidades, é subutilizado em seu potencial energético e apresenta combustão mais limpa em relação aos demais combustíveis fósseis [1].

Com a crise do petróleo e entre as matérias-primas com grande potencial de aplicação, o gás natural aparece como sendo o mais promissor. A reforma do gás natural

tem sido realizada na indústria desde a década de 30. A reforma catalítica a vapor é o principal processo industrial de conversão de gás natural e de outros hidrocarbonetos em gás de síntese (mistura de H₂ e CO), importantes na produção da amônia e metanol, nos processos de tratamento e craqueamento com hidrogênio e em outros processos da indústria petroquímica [2]. Nas indústrias de petróleo e gás, a obtenção do hidrogênio tem sido de grande importância, tanto para a síntese de outros produtos da indústria petroquímica como amônia e metanol, quanto para a geração de energia térmica ou geração alternativa de energia elétrica. Além do fator econômico, o hidrogênio representa um papel

relevante do ponto de vista social, relacionado à qualidade de vida da população por ser uma fonte de energia que não causa danos ao meio ambiente [3, 4].

A conversão do metano, principal componente do gás natural, por meio da reforma catalítica, produz uma razão H_2/CO igual a 3 e normalmente utiliza como catalisador Ni suportado em $\alpha-Al_2O_3$. Metais alcalinos e metais alcalinos terrosos são usualmente adicionados nas formulações desses catalisadores e atuam como promotores [5].

Dentre os vários tipos de métodos de síntese existentes utilizados para a preparação de suportes catalíticos, a síntese por reação de combustão é um método que tem se apresentado eficaz na produção de partículas nanométricas, mas ainda é pouco estudado para aplicação em catálise. Este método consiste em uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o óxido metálico desejado. O processo é baseado no princípio que, uma vez iniciado por uma fonte externa de calor, uma reação exotérmica ocorre, se tornando auto-sustentável e tendo como resultado um produto dentro de um curto período de tempo [6]. A base da técnica de síntese de pós cerâmicos por reação de combustão deriva de conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, utilizando íons metálicos (nitratos) como reagentes oxidantes, e um combustível (uréia), como agente redutor [7]. Baseado neste contexto de desenvolvimento de catalisadores cerâmicos destinados a obtenção de H_2 , a partir do metano, este trabalho apresenta como objetivo a síntese de catalisadores de Ni suportados em $\alpha-Al_2O_3$ dopada com os seguintes elementos metálicos: ferro, zinco, cério e zircônio. As caracterizações estruturais, bem como, a avaliação dos desempenhos catalíticos destes materiais cerâmicos na reação de reforma a vapor do metano fazem parte dos objetivos deste trabalho.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os suportes catalíticos de $\alpha-Al_2O_3$ dopada com os seguintes elementos metálicos: ferro, zinco, cério e zircônio foram sintetizados neste trabalho por meio do método da reação de combustão. Para as sínteses destes suportes catalíticos foram empregados os seguintes precursores: nitrato de alumínio [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]; nitrato de ferro [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]; nitrato de zinco [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]; nitrato de cério [$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]; n-propóxido de zircônio [$Zr[O(CH_2)_2CH_3]_4$] e a uréia [$CO(NH_2)_2$] foi utilizada em todas as sínteses como combustível, todos os precursores mencionados apresentam alta pureza.

Para os procedimentos das sínteses das amostras, as composições estequiométricas foram calculadas por meio das valências dos agentes oxidantes (Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ce^{3+} e Zr^{4+}) e do agente redutor ($6+$) que neste caso é a uréia. Os coeficientes numéricos foram encontrados pelo balanço estequiométrico da composição de cada amostra de suporte catalítico a ser sintetizada. Como exemplo, será apresentada a seguir o cálculo para obtenção da amostra de $\alpha-Al_2O_3$ dopada com ZrO_2 . Como a fórmula da composição

em questão a ser obtida é $Zr_xAl_{2-x}O_3$ e as valências dos elementos envolvidos são $4+$ para o zircônio, $3+$ para o alumínio e $2-$ para o oxigênio, considerando a fórmula da composição desejada, os cálculos resultam em uma relação não-estequiométrica. Desta forma, foi necessário estabelecer um valor (0,005 mol) para a concentração (x) do zircônio a ser empregada na fórmula $Zr_xAl_yO_3$, facilitando assim o cálculo da quantidade de alumínio correspondente à incógnita y da composição do material catalítico cerâmico a ser obtido. Neste raciocínio, encontra-se $y = 1,993$ moles de alumínio, chegando-se, portanto, em uma composição estequiométrica ($Zr_{0,005}Al_{1,993}O_3$). Para determinar as frações mássicas estequiométricas dos reagentes utilizados na síntese por reação de combustão, foram feitos cálculos de acordo com o conceito da química dos propelentes (Jain *et al.*, 1981), que estabelece a relação de valência entre os elementos oxidantes e redutores. Este mesmo procedimento de cálculo foi repetido para a preparação das composições estequiométricas a serem obtidas para as amostras de $\alpha-Al_2O_3$ dopada com ferro, zinco e cério, obviamente, levando-se em consideração a valência de cada elemento em questão para a amostra a ser sintetizada.

Os valores das concentrações de ferro, zinco e cério, empregados nas sínteses das amostras de $\alpha-Al_2O_3$, na condição de elemento dopante, foram os seguintes: 0,05, 0,01 e 0,005 mol, respectivamente. Neste trabalho foram sintetizadas quatro amostras de $\alpha-Al_2O_3$ dopada, cada uma contendo um dos elementos dopantes mencionados.

Para a síntese de cada amostra de suporte catalítico, os reagentes foram misturados em um cadinho de sílica vítrea, o qual foi inserido em um forno, tipo mufla, pré-aquecido a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Inicialmente, a mistura de reagentes sob aquecimento, formou uma solução viscosa devido à desidratação dos reagentes, bem como devido à decomposição do combustível (uréia). O momento da combustão (ignição) aconteceu dentro do forno em ~ 4 min após o cadinho ter sido inserido. Quando a chama da reação de combustão cessou, o produto da mesma apresentou-se na forma de flocos leves e porosos, permanecendo no interior do forno a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min para a eliminação dos voláteis remanescentes da síntese. Em seguida, o produto da reação de combustão foi desaglomerado em almofariz e peneirado em malha 325 mesh ($44\text{ }\mu\text{m}$). O valor da temperatura da chama de combustão, bem como o tempo de duração durante os procedimentos das sínteses das amostras foram aferidos por um pirômetro óptico com infravermelho (Raytek RAYR3I, $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$) e por um cronômetro digital Technos, respectivamente.

Os suportes catalíticos obtidos por meio do método de síntese da reação de combustão foram submetidos às seguintes análises de caracterizações estruturais: difração de raios X para identificação das fases formadas sobre as estruturas das amostras, a determinação dos tamanhos de cristalitos e a determinação dos percentuais de cristalinidades, estes dados foram coletados em um difratômetro Shimadzu (XRD 6000, radiação $CuK\alpha$). 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 [8] 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 de cada amostra. A caracterização textural das estruturas obtidas foi realizada antes e após a impregnação do níquel sobre os suportes catalíticos; para isso foi utilizada a técnica de adsorção e dessorção de N_2 com o método BET em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. A caracterização morfológica dos suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada foi feita em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS DSM 940.

Os suportes catalíticos foram impregnados com 1,5% de níquel (percentual mássico para 2 g de suporte catalítico), para isso, foi preparada uma solução contendo nitrato de níquel em 20 mL de água destilada. A impregnação foi feita por meio do método úmido de impregnação. O processo de impregnação foi realizado sob agitação constante (38 rpm) em um evaporador rotativo a 50 °C por 6 h. Em seguida, este material impregnado foi submetido a um processo de secagem em estufa a 110 °C por 8 h. Após este processo os suportes catalíticos impregnados foram calcinados com fluxo de ar sintético (30 mL.min⁻¹) a 600 °C por 3 h.

Aproximadamente 100 mg de cada amostra dos catalisadores cerâmicos de 1,5%Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada, sintetizados neste trabalho, foram submetidas a uma avaliação do seu desempenho catalítico na reação de reforma a vapor do metano em um microreator de leito fixo. O processo de ativação destas amostras de catalisadores foi feito sob um fluxo de He (50 mL.min⁻¹) passando por um saturador contendo água deionizada. Em seguida, para completar o processo de ativação, estas amostras já contidas no reator foram submetidas a um aquecimento em uma rampa com os limites entre 200 e 700 °C, a 10 °C.min⁻¹. Ao atingir o valor limite máximo, a temperatura foi mantida a 700 °C. Com os catalisadores já ativados, o metano foi injetado no reator. A composição da carga gasosa injetada no reator foi 16,7% de CH_4 diluído em um fluxo inerte de He. O vapor de água foi introduzido no reator a partir de um saturador a 72 °C. A razão vapor:metano foi 3:1 e o fluxo total 60 mL.min⁻¹. Em seguida, os dados efluentes foram coletados a cada 20 min. Os efluentes da reação foram analisados em um cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500, operando com coluna capilar Carboxen 1010 (0,32 mm x 30 m) e detectores de ionização de chama e de condutividade térmica.

Na Tabela I estão apresentados os códigos adotados para as amostras de suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com ferro, zinco, cério e zircônio, sintetizadas neste trabalho por meio do método da reação de combustão, bem como, estão apresentadas a quantidade empregada do elemento dopante em mol em cada amostra e a composição teórica obtida para a estrutura de cada amostra de suporte catalítico cerâmico desenvolvido.

Após o processo de impregnação dos suportes catalíticos com níquel, por meio do método úmido de impregnação, as amostras de catalisadores obtidas receberam nova denominação. Sendo assim, os suportes catalíticos denominados de A1, A2, A3 e A4 após serem impregnados

Tabela I - Códigos adotados para as amostras de suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com ferro, zinco, cério e zircônio sintetizados por reação de combustão, valor da concentração do elemento dopante em cada amostra e a composição teórica obtida para cada amostra de suporte catalítico.

[Table I - Adopted codes for the samples of catalytic supports composed by $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ doped with iron, zinc, cerium and zirconium synthesized by combustion reaction, value of the dopant element concentration in each sample and theoretical composition obtained for each sample of catalytic support.]

Código da amostra do suporte	Concentração do elemento dopante adicionado (mol)	Composição teórica obtida para o suporte
A1	0,05 de Fe	$\text{Zr}_{0,05}\text{Al}_{1,95}\text{O}_3$
A2	0,01 de Zn	$\text{Zn}_{0,01}\text{Al}_{1,99}\text{O}_3$
A3	0,005 de Ce	$\text{Ce}_{0,005}\text{Al}_{1,993}\text{O}_3$
A4	0,005 de Zr	$\text{Zr}_{0,005}\text{Al}_{1,993}\text{O}_3$

com 1,5% de níquel e, desta forma, tornarem-se amostras de catalisadores, receberam as seguintes denominações: 1,5%Ni/A1, 1,5%Ni/A2, 1,5%Ni/A3 e 1,5%Ni/A4, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X dos suportes catalíticos denominados de A1, A2, A3 e A4, obtidos por meio do método de síntese da reação de combustão, estão apresentados na Fig. 1.

Houve unicamente a formação da fase cristalina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (JCPDS 10-0173), sobre as estruturas dos suportes catalíticos A1, A2 e A4, de forma que as estruturas destes suportes catalíticos mostram-se aparentemente monofásicas. Possivelmente a presença de fases segregadas formadas pela presença dos elementos dopantes Fe, Zn e Zr, respectivamente, no caso das amostras A1, A2 e A4, não foram detectadas devido ao fato dos valores das concentrações dos óxidos destes elementos metálicos, adicionados na síntese destas amostras, estarem abaixo do limite de detecção dos raios X que é 5%. Para comprovar se os íons de Fe^{3+} , Zn^{2+} e Zr^{4+} realmente substituíram, parcialmente, os íons de Al^{3+} na rede da matriz hospedeira de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, formando assim uma estrutura monofásica ou se a adição desses elementos dopantes levou a formação de fases segregadas sobre as estruturas destes materiais, essas amostras deveriam ser submetidas a uma análise por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão. Ainda na Fig. 1, no difratograma de raios X referente à amostra A3, que é constituída por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada com 0,005 mol de cério, na forma Ce^{3+} , pode-se identificar a presença da fase majoritária $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 10-0173) que é a matriz hospedeira do material, bem como pode-se constatar a presença de uma fase segregada cuja composição é $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ (JCPDS 48-0055). Com base no difratograma

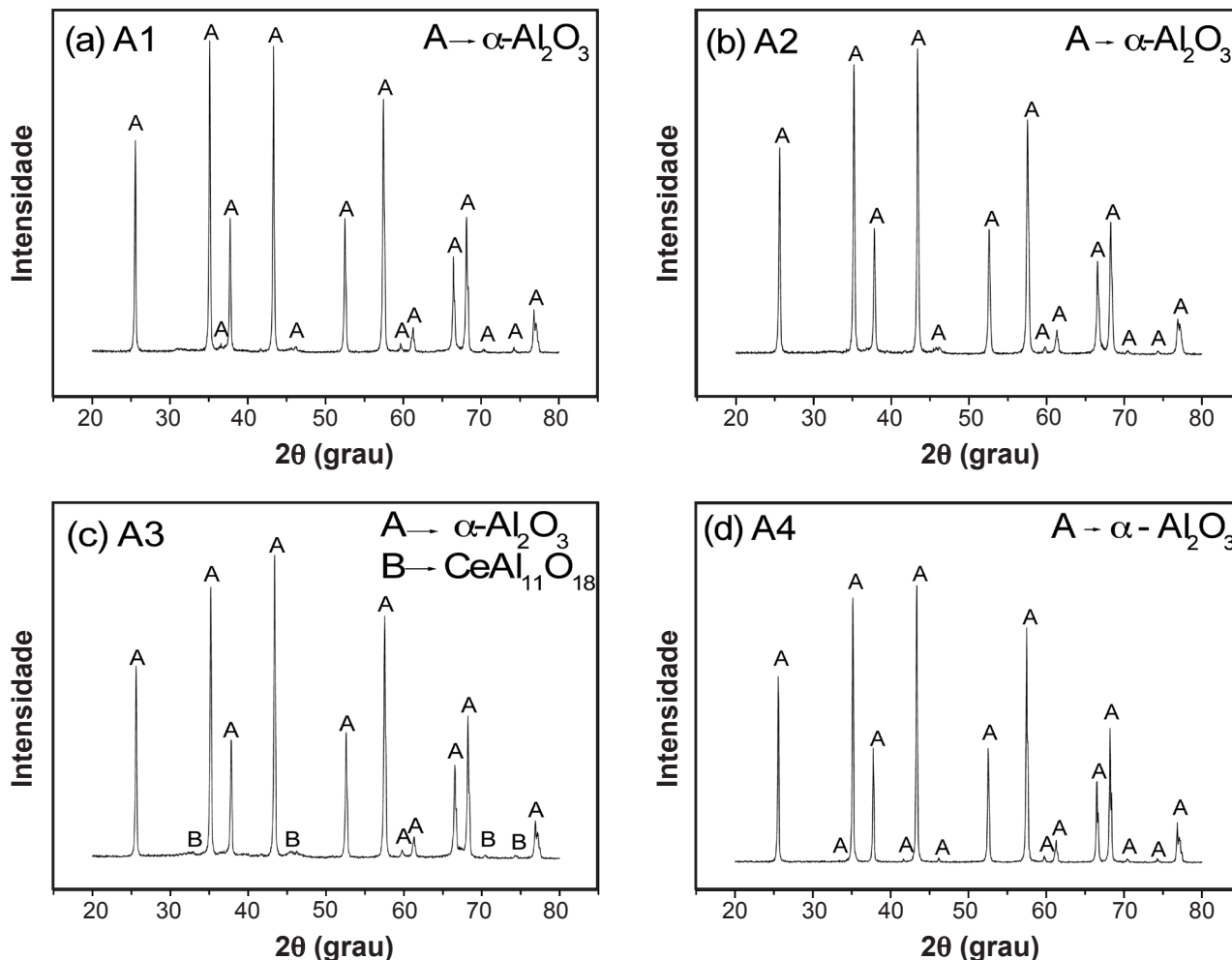


Figura 1: Difratomogramas de raios X dos suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com ferro, zinco, cério e zircônio, sintetizados por meio do método da reação de combustão.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of catalytic supports composed by $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ doped with iron, zinc, cerium and zirconium, synthesized by the method of combustion reaction.]

da amostra A3 não foi possível obter um suporte catalítico de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado com cério, com estrutura monofásica, mesmo empregando-se uma concentração tão baixa deste elemento dopante. Isto mostra que os átomos de cério não substituíram os átomos de alumínio na rede da matriz de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; uma explicação para isto pode estar relacionada à grande diferença que existe entre os raios iônicos que é 0,101 e 0,053 nm para o cério e alumínio, respectivamente [9], como também pode estar relacionada à facilidade que o cério apresenta em se oxidar durante a síntese mudando facilmente sua valência de 3+ para 4+, o que contribui para dificultar a sua incorporação no lugar do íon Al^{3+} e, conseqüentemente, isso facilita a formação da fase segregada. De um modo geral, as linhas de base dos difratogramas de raios X para as quatro amostras analisadas apresentaram considerável alargamento, indicando a característica nanométrica das partículas dos suportes catalíticos obtidos.

Os resultados da análise morfológica realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura para os suportes catalíticos denominados de A1, A2, A3 e

A4, obtidos por meio do método de síntese da reação de combustão, estão apresentados na Fig. 2.

Por meio destas micrografias, Fig. 2, pode-se observar os suportes catalíticos denominados de A1, A2, A3 e A4, na forma de pós cerâmicos, sintetizados por reação de combustão, apresentam aspecto morfológico de seus aglomerados de nanopartículas na forma de placas finas e porosas com formas irregulares características da morfologia típica da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura (não dopada) também sintetizada por reação de combustão [10]. Os aglomerados de nanopartículas apresentados nestas micrografias, apesar de serem maiores que 10 μm , são constituídos de finas partículas unitárias unidas por forças fracas de Van der Waals, o que caracteriza estes aglomerados como fracos ou moles, sendo facilmente desaglomerados.

Os resultados da análise textural realizada antes e após a impregnação do níquel metálico sobre as amostras $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada, sintetizadas neste trabalho, estão ilustrados na forma de isotermas na Fig. 3. Esta análise textural foi feita por meio da técnica de adsorção/dessorção de N_2 fazendo-se

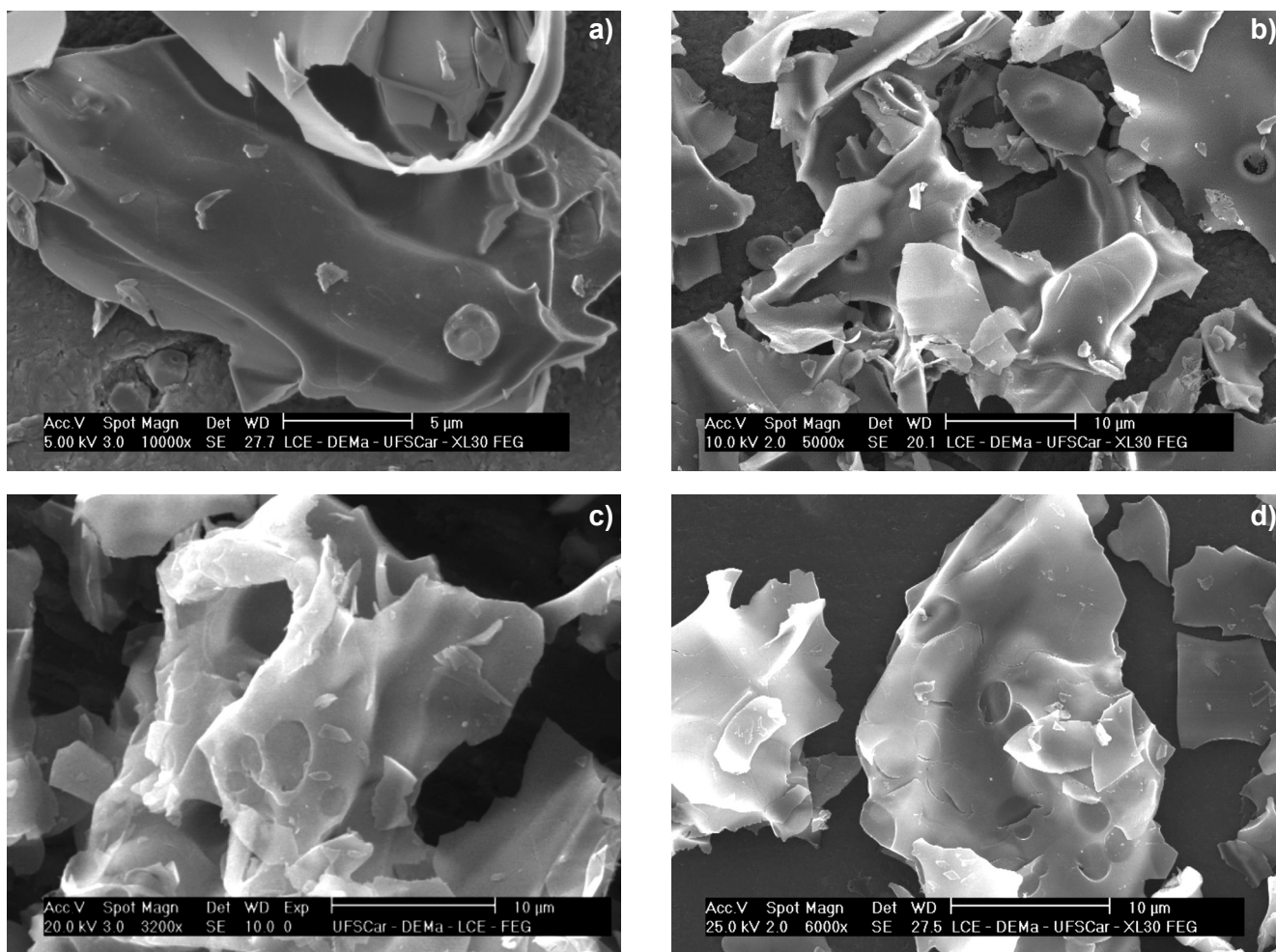


Figura 2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com ferro, zinco, cério e zircônio, sintetizados por meio do método da reação de combustão.

[Figure 2: SEM micrographs of the catalytic supports composed by $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ doped with iron, zinc, cerium and zirconium, synthesized by the method of combustion reaction.]

uso do método BET.

As isotermas obtidas por adsorção/dessorção de N_2 para os suportes catalíticos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com ferro, zinco, cério e zircônio, Fig. 3, são do tipo II com “loop” de histerese do tipo H3, segundo a classificação IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [11]; este tipo de isoterma caracteriza materiais microporosos (diâmetro médio de poros < 2 nm) associados à presença de mesoporos (diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm); este tipo de histerese indica a presença de agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros estreitos em forma de fenda. Esta morfologia de poro é típica de estruturas formadas por partículas na forma placas [12]. O perfil das isotermas das amostras obtidas após a impregnação de 1,5% de Ni sobre os suportes catalíticos são do tipo III; de acordo com a classificação IUPAC este tipo de isoterma caracteriza materiais totalmente mesoporosos. O “loop” de histerese identificado após a impregnação do 1,5% de Ni também foi do tipo H3. A transição de microporosidade para mesoporosidade foi atribuída à adição do Ni às estruturas dos suportes catalíticos. A explicação para o aumento na

dimensão da porosidade das estruturas destas amostras, muito provavelmente, está no fato de que o processo de impregnação do Ni deve ter levado a um aumento no tamanho das partículas das amostras (subentendido pelo aumento da dimensão da porosidade das estruturas) e, conseqüentemente, isso levou a uma diminuição da área de contato inter partículas e, com isso, houve um aumento na dimensão dos poros destes materiais.

Os perfis em barras, Fig. 4, representam graficamente os valores das características físicas como área superficial e diâmetro médio de poros para as amostras de catalisadores denominadas de 1,5%Ni/A1, 1,5%Ni/A2, 1,5%Ni/A3 e 1,5%Ni/A4, desenvolvidas neste trabalho. De acordo com estes perfis, observa-se que os valores da área superficial das partículas são inversamente proporcionais ao valor médio do diâmetro dos poros, obviamente quanto menor o valor da área superficial das partículas, menor a área de contato entre elas e, conseqüentemente, maior a dimensão dos poros interpartículas. Desta forma, constata-se que a amostra de catalisador 1,5%Ni/A2 apresentou o menor valor de área superficial de partículas e assim apresentou o maior

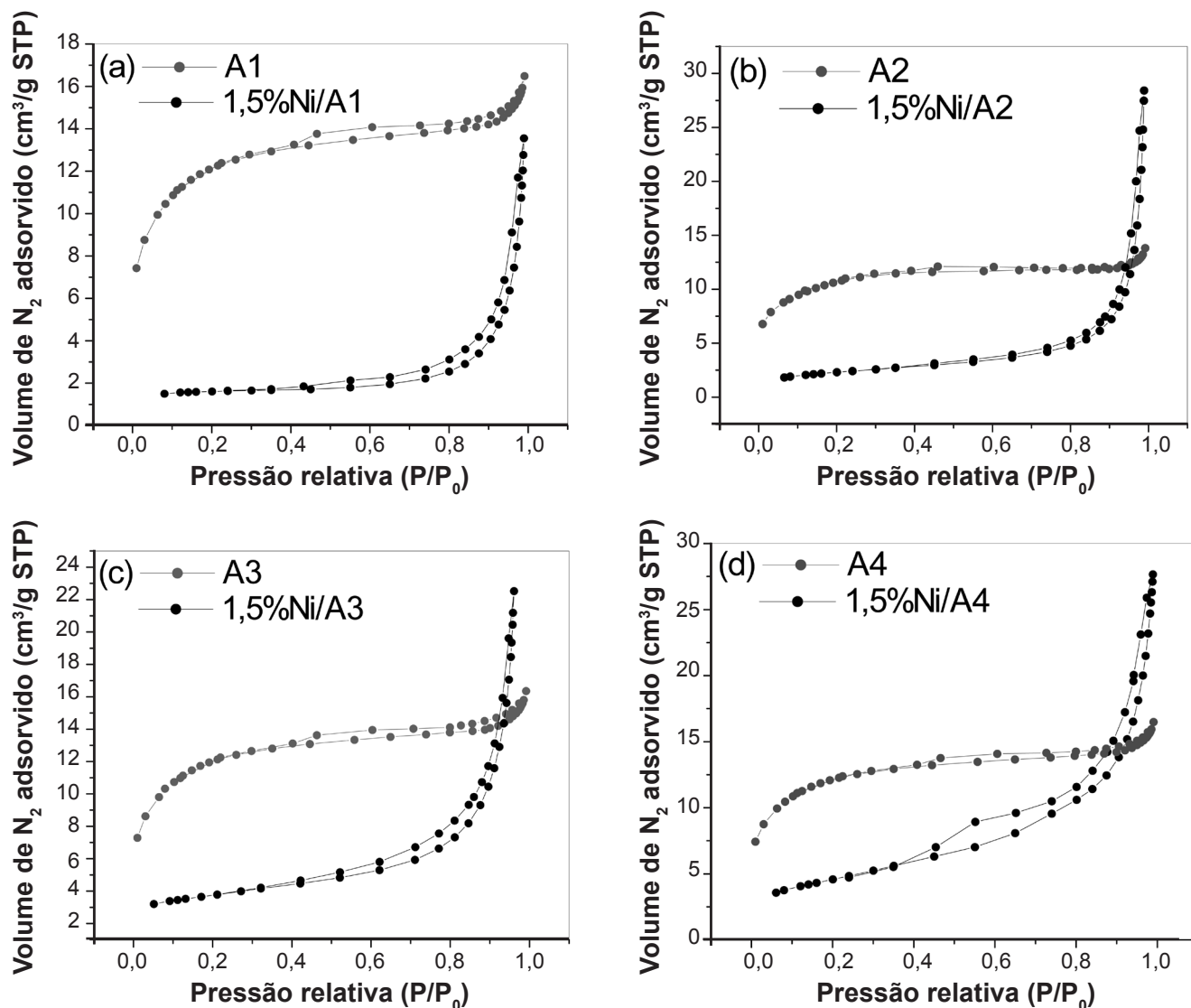


Figura 3: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos suportes catalíticos de $\alpha-Al_2O_3$ dopados com ferro, zinco, cério e zircônio, sintetizados por meio do método da reação de combustão.

[Figure 3: Isotherms adsorption/desorption of N_2 for the catalytic supports composed by $\alpha-Al_2O_3$ doped with iron, zinc, cerium and zirconium, synthesized by the method of combustion reaction.]

diâmetro médio de poros dentre estas quatro amostras de catalisadores.

Os resultados da conversão do metano a $700\text{ }^\circ\text{C}$, em função do tempo de reação, sobre as amostras de catalisadores denominadas de 1,5%Ni/A1, 1,5%Ni/A2, 1,5%Ni/A3 e 1,5%Ni/A4 estão apresentadas na Fig. 5.

Nestes perfis gráficos representativos das atividades catalíticas das amostras desenvolvidas neste trabalho pode ser observado que o desempenho catalítico das mesmas foram diferentes. De um modo geral ocorreu uma queda acentuada na conversão do CH_4 logo no início da reação, sugerindo a ocorrência de uma rápida desativação inicial nas quatro amostras de catalisadores analisadas, esta suposta desativação foi provavelmente causada pela formação de coque, substância comumente formada em processamentos de cargas constituídas por hidrocarbonetos. É sabido que a presença do coque pode atuar como um

agente de envenenamento do catalisador em reações de reforma catalítica [13]. Um estudo sobre nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos, concluiu que os catalisadores a base de $Ni/\alpha-Al_2O_3$ dopados com óxidos metálicos, tais como, Fe_2O_3 , SiO_2 e CeO_2 operando em condições similares aos catalisadores $Ni/\alpha-Al_2O_3$ são menos propensos à formação de estruturas a base de carbono, isto é, são mais resistentes à formação de coque e conseqüentemente apresentam atividades catalíticas superiores, atribuindo aos elementos dopantes este aumento na resistência dos catalisadores [14]. Por meio dos gráficos de conversão do CH_4 , Fig. 5, observa-se que após 200 min de reação a atividade catalítica aumentou apresentando valores percentuais de conversão satisfatórios, considerando-se que o valor da concentração (1,5% em percentual mássico) da espécie ativa, níquel, está em média, dez vezes menor que o valor da concentração desta mesma espécie ativa comumente

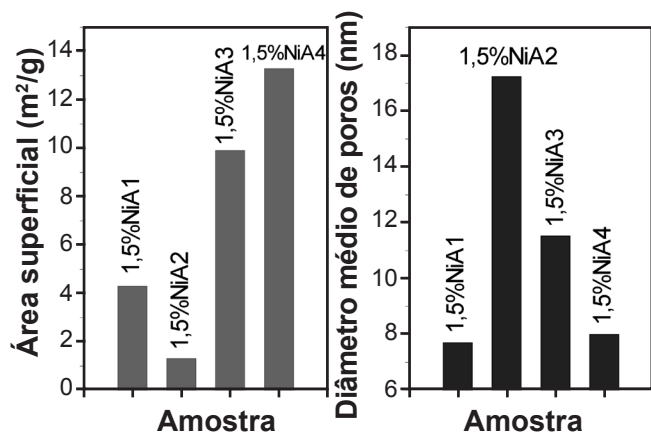


Figura 4: Perfis comparativos entre os valores das áreas superficiais das partículas e entre os valores médios dos diâmetros de poros das amostras de catalisadores denominadas de 1,5%Ni/A1, 1,5%Ni/A2, 1,5%Ni/A3 e 1,5%Ni/A4.

[Figure 4: Profiles comparing among values of surface areas of particles and between the values of pore average diameters of samples of catalysts called 1.5% Ni/A1, 1.5% Ni/A2, 1.5% Ni/A3 and 1.5% Ni/A4.]

usada em reações de reforma do metano. Comparando-se os desempenhos catalíticos destas amostras de catalisadores, na reação de reforma a vapor do metano, pode-se afirmar que a amostra 1,5%Ni/A2 apresentou o melhor desempenho, considerando-se que as quatro amostras foram testadas sob as mesmas condições reacionais. Dentre as quatro amostras testadas, a amostra 1,5%Ni/A2 apresentou os maiores valores percentuais de conversão do metano, atingindo seu valor máximo de 48% de conversão em aproximadamente 300 min de reação. Relacionando o desempenho do catalisador com suas características físicas representadas graficamente na Fig. 4, pode-se afirmar que a amostra que apresentou o maior diâmetro médio de poros, no caso a amostra 1,5%Ni/A2, foi à mesma amostra que apresentou o melhor resultado catalítico. A explicação para isto está, muito provavelmente, no fato desta amostra contar com um suporte catalítico que apresentou uma estrutura com a melhor dimensão de porosidade para a deposição da espécie ativa catalítica, isto é, provavelmente o suporte catalítico A2, constituído por α -Al₂O₃ dopada com zinco, apresentou uma estrutura cuja porosidade foi ideal para uma dispersão uniforme e

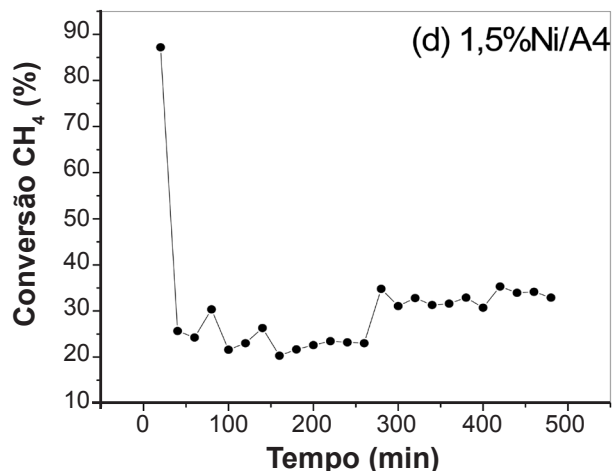
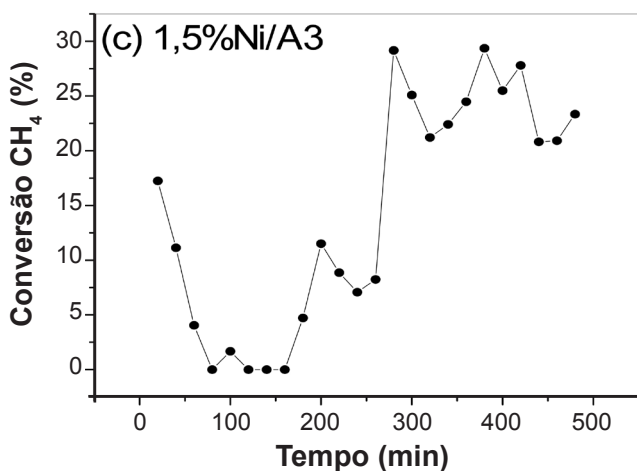
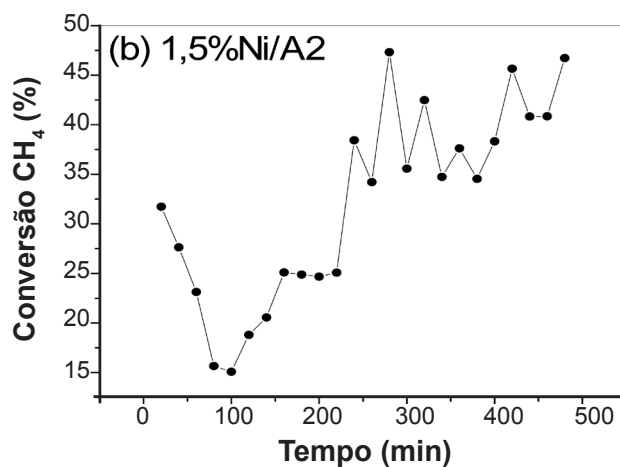
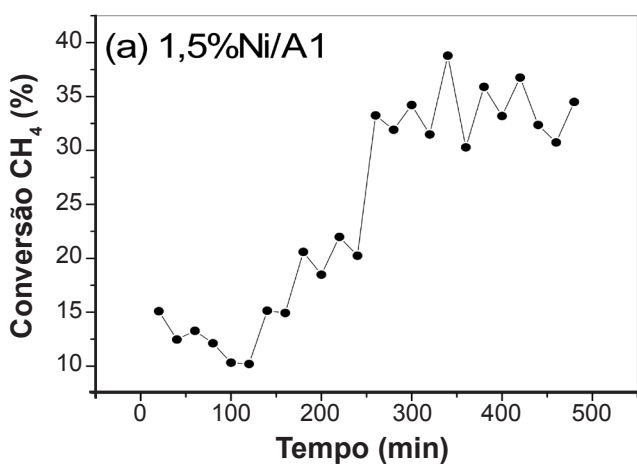


Figura 5: Conversão do metano a 700 °C, em função do tempo de reação, para as amostras de catalisadores denominadas de 1,5%Ni/A1, 1,5%Ni/A2, 1,5%Ni/A3 e 1,5%Ni/A4.

[Figure 5: Conversion of methane at 700 °C as a function of reaction time for the samples of catalysts called 1.5% Ni/A1, 1.5% Ni/A2, 1.5% Ni/A3 and 1.5% Ni/A4.]

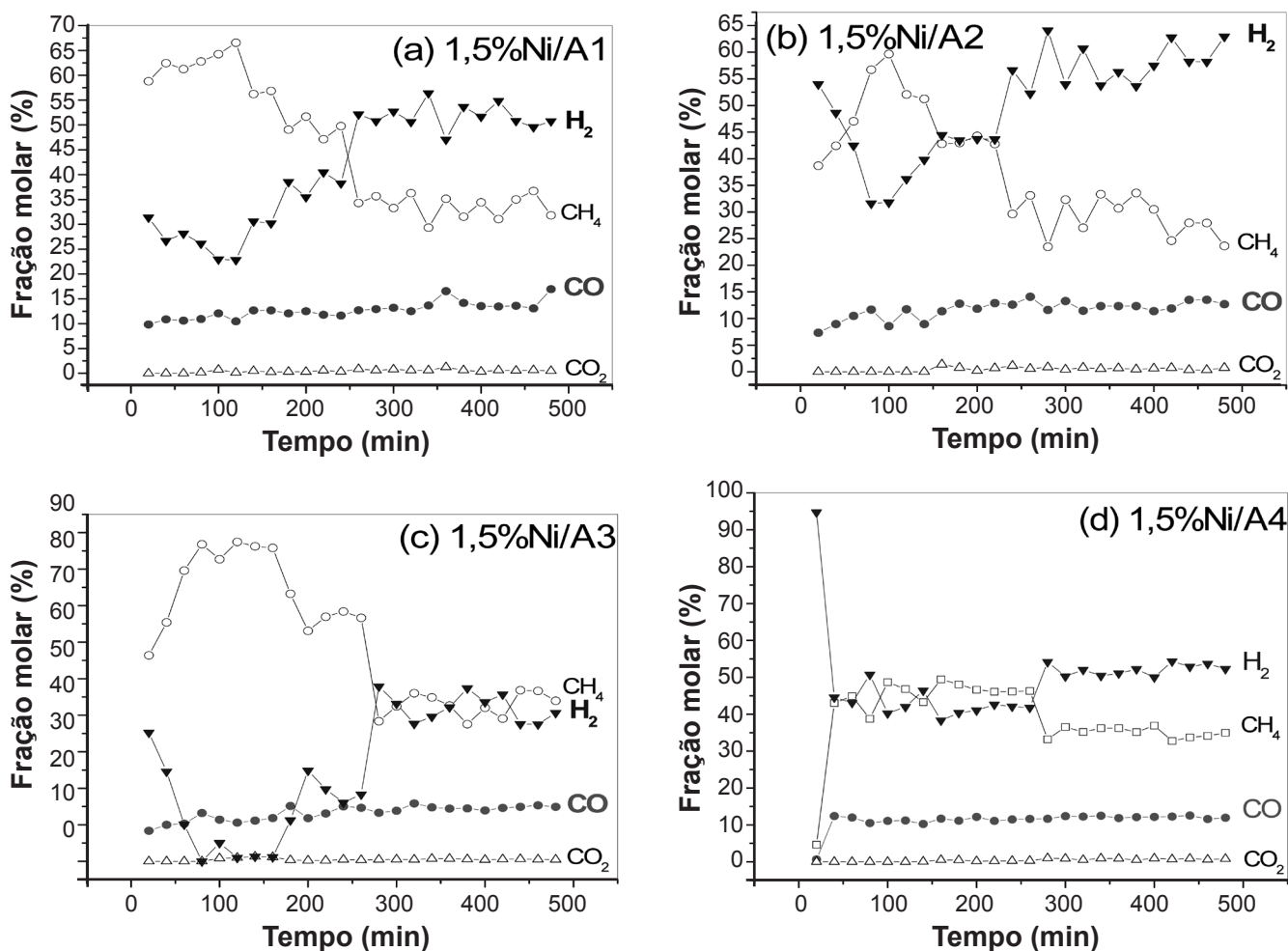


Figura 6: Perfis representativos dos efluentes da reação de reforma a vapor do metano, em função do tempo de reação, para as amostras de catalisadores denominadas de 1,5%Ni/A1, 1,5%Ni/A2, 1,5%Ni/A3 e 1,5%Ni/A4.

[Figure 6: Representative profiles of the effluents from the steam reforming reaction of methane as a function of reaction time for the samples of catalysts called 1.5% Ni/A1, 1.5% Ni/A2 1.5% Ni/A3 and 1.5% Ni/A4.]

homogênea do níquel por meio do processo de impregnação. Além de favorecer o processo de dispersão da espécie ativa, a estrutura desse suporte catalítico, parece ter favorecido o processo de redução do óxido de níquel, NiO, em níquel metálico, por meio do consumo de hidrogênio, de forma que o material catalítico obtido, a partir deste suporte, apresentou um desempenho catalítico potencializado em comparação as outras três amostras analisadas sob as mesmas condições de teste. Pesquisadores da área de catálise afirmam que os picos de redução de óxidos metálicos como NiO estão associados à localização destes óxidos sobre a estrutura do suporte catalítico onde foram depositados. De forma que os óxidos metálicos depositados em cavidades muito estreitas têm uma interação maior com a estrutura do suporte catalítico e, estão em uma posição em que as moléculas de H_2 têm maior dificuldade de acesso, dificultando a redução desta espécie catalítica, que apresentará picos de redução em temperaturas muito mais elevadas quando comparadas aos óxidos alojados em posições mais expostas do suporte catalítico [15]. Baseado nesta colocação, pode-se afirmar que dentre os suportes catalíticos desenvolvidos neste trabalho,

o suporte A2 favoreceu a dispersão do óxido de níquel, bem como, facilitou o processo de redutibilidade deste óxido, de forma que a exposição da espécie ativa catalítica formou sítios ativos sobre esta estrutura de uma forma que seu desempenho catalítico foi otimizado em comparação as outras três amostras.

Os efluentes da reação ou produtos reacionais, em função do tempo de reação, para as amostras de catalisadores denominadas de 1,5%Ni/A1, 1,5%Ni/A2, 1,5%Ni/A3 e 1,5%Ni/A4 estão apresentados na Fig. 6.

Para as amostras de catalisadores denominadas de 1,5%Ni/A1, 1,5%Ni/A2, 1,5%Ni/A3 e 1,5%Ni/A4, os efluentes reacionais detectados foram os mesmos: CH_4 , CO , CO_2 e H_2 . Para as quatro amostras analisadas, de um modo geral, a composição do produto da reação de reforma a vapor do metano mostra-se satisfatória a partir dos 200 min de reação, apresentando conversão do metano em gás de síntese ($H_2 + CO$) até o final da reação com uma razão H_2/CO aproximadamente igual a 3. De acordo com a literatura, o produto clássico de uma reação de reforma a vapor do metano, o gás de síntese, deve sempre se apresentar

na razão $H_2/CO = 3$, para em seguida ser submetido a processos catalíticos secundários de purificação desta carga gasosa, visando à obtenção de um fluxo rico em H_2 [16, 17]. Observa-se ainda na Fig. 6, como produto da reação para todas as quatro amostras analisadas, a presença do CH_4 não convertido e um percentual insignificante de CO_2 . O baixo percentual de CO_2 apresentado como produto da reação mostra que a reação de shift ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) que pode acontecer paralelamente à reação de reforma contribuiu pouco para o processo global, por outro lado há fortes indícios de que a pirólise do CH_4 contribuiu fortemente para o aumento da razão H_2/CO .

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos ficou concluído que é possível sintetizar suportes catalíticos de $\alpha-Al_2O_3$ dopada com elementos metálicos como ferro, zinco, cério e zircônio, por meio do método da reação de combustão. Os suportes catalíticos sintetizados apresentaram estruturas cristalinas constituídas por partículas de caráter nanométrico. Foi possível obter $\alpha-Al_2O_3$ dopada com ferro, zinco e zircônio com estrutura aparentemente monofásica. As diferenças entre os raios iônicos dos íons Al^{3+} e Ce^{3+} , dentre outros fatores, não permitiram a obtenção de uma estrutura de $\alpha-Al_2O_3$ dopada com cério sem a formação de fase segregada. Os suportes catalíticos sintetizados neste trabalho apresentaram estruturas microporosas associadas à presença de mesoporos, após a impregnação do Ni, estes materiais passaram a apresentar estruturas totalmente mesoporosas. A avaliação do desempenho catalítico das amostras de $\alpha-Al_2O_3$ dopada com os referidos elementos metálicos e impregnada com 1,5% de Ni, na reação de reforma do metano, realizada a 700 °C, revelou que as características físicas da estrutura do material, tais como área superficial das partículas que compõem a amostra, bem como, o valor do diâmetro médio dos poros da estrutura exercem influência sobre a forma como a espécie ativa ficará disposta sobre a estrutura do suporte e, conseqüentemente, na forma como esta espécie será reduzida para a forma cataliticamente ativa, sob o consumo de H_2 . Dentre as amostras desenvolvidas neste trabalho a amostra de $\alpha-Al_2O_3$ dopada com zinco, denominada de A2, parece ter oferecido as melhores condições estruturais para a deposição e para a redução da espécie ativa catalítica utilizada neste trabalho, pois a amostra de catalisador 1,5%Ni/A2 apresentou os mais altos valores percentuais de conversão do CO comparada às outras amostras testadas sob as mesmas condições. Mesmo utilizando um percentual

mássico de níquel (1,5%) bem abaixo da concentração normalmente relatada na literatura, as amostras de catalisadores desenvolvidas neste trabalho apresentaram desempenho catalítico satisfatório, de um modo geral, apresentado o gás de síntese como produto da reação de reforma a vapor do metano em uma razão $H_2/CO = 3$.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- [1] M. A. Peña, J. P. Gómez, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal.* **144**, 57 (1996) 7-13.
 - [2] E. F. Souza-Aguiar, L. G. Appel, C. Mota, *Catal. Today* **101** (2005) 16-22.
 - [3] J. R. Rostrup-Nielsen, "Aspects of CO_2 reforming of methane, in natural gas conversion II", Elsevier, New York, EUA (1994) 25.
 - [4] J. N. Armor, *Appl. Catal. A.* **176** (1999) 159-164.
 - [5] J. T. Richardson, M. Lei, B. Turk, K. Foster, M. V. Twigg, *Appl. Catal. A.* **110** (1994) 217-222.
 - [6] R. H. G. A. Kiminami, D. C. Folz, D. E. Clark, *Ceram. Bull.* **70**, 3 (2000) 63-69.
 - [7] S. R. Jain, K. C. Adiga, V. Pai Verneker, *Comb. Flame*, **40** (1981) 71.
 - [8] H. Klug, L. Alexander, "X-ray diffraction procedures", Wiley, New York, EUA (1962) 491.
 - [9] E. G. Ríos, "Química Inorgânica", Ed. Reverté, Barcelona, Espanha (1994) 82.
 - [10] V. V. Cordeiro, N. L. Freitas, K. M. S. Viana, G. Dias, A. C. F. M. Costa, H. L. Lira, *Mater. Sci. For.* **660** (2006) 58-63.
 - [12] L. Figueiredo, F. Ribeiro, "Catalise heterogênea", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal (1987) 104.
 - [13] L. S. Neiva, H. M. C. Andrade, A. C. F. M. Costa, L. Gama, *Braz. J. Petroleum Gas* **3**, 4 (2009) 85-91.
 - [14] N. L. V. Carreño, A. Valentini, A. P. Maciel, I. T. Weber, E. R. Leite, L. F. D. Probst, E. Longo, *J. Mater. Res.* **48** (2002) 1-17.
 - [15] Z. Zhang, W. M. Sachtler, *J. Chem. Soc.* **86**, 12 (1990) 2313-2320.
 - [16] M. M. V. M. Souza, Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia (2004).
 - [17] L. S. Neiva, L. Gama, *Braz. J. Petroleum Gas* **4**, 4 (2010) 119-127.
- (*Rec. 01/04/2011, Ac. 09/08/2011*)