Reforma a vapor do metano em catalisadores de níquel suportados em aluminatos de cálcio ou magnésio

Daniel P. Lopes1, Andrea M. D. Farias1, Fabio B. Noronha1, Clarissa P. Rodrigues1\*, Roberto Carlos P. Bittencourt2

1Instituto Nacional de Tecnologia, LACAT/DICAP, Avenida Venezuela, 82 sala 514, CEP: 2008-312 Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

*2Centro de Pesquisas e Desenvolvimentos Leopoldo A. Miguez de Mello, CENPES/PDIDMS/PRGN/HPF, Av. Horácio Macedo, 950, CEP: 2008-312, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.*

\*Clarissa.rodrigues@int.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A tendência à formação de coque e a resistência a sinterização térmica de catalisadores de reforma a vapor, utilizando níquel suportado em aluminatos de cálcio ou de magnésio, foram investigadas. Os catalisadores suportados em aluminato de magnésio apresentaram maior área específica, menor tamanho de partícula do níquel, maior atividade inicial de reforma a vapor do metano e maior resistência a sinterização térmica, do que os catalisadores preparados utilizando aluminatos de cálcio. No entanto, estes últimos apresentaram maior resistência ao acúmulo de coque. Foi ainda observado que o aumento do teor de NiO favoreceu uma maior taxa de formação de coque em ambos os suportes.

*Palavras-chave: reforma a vapor, níquel, aluminato, gás natural.*

ABSTRACT - The tendency to coke formation and resistance to thermal sintering of steam reforming catalysts using nickel supported on calcium or magnesium aluminates were investigated. The catalyst supported on magnesium aluminate showed higher specific area, smaller nickel particle size, higher initial methane steam reforming activity and greater resistance to thermal sintering than the catalysts prepared using calcium aluminates. However, the latter showed greater resistance to coke accumulation. It was also observed that the increased in NiO favored a higher rate of coke formation in both supports.

*Keywords: steam reforming, nickel, aluminate, natural gas.*

## Introdução

A reforma a vapor do gás natural é reconhecida como a rota de produção mais econômica e mais utilizada industrialmente para a produção de hidrogênio. Os catalisadores utilizados na etapa principal do processo são constituídos de níquel suportado em materiais refratários, como alumina ou aluminatos de cálcio e magnésio (1,2). A vida útil desses catalisadores pode ser sensivelmente reduzida por mecanismos de desativação, como a sinterização e a formação de coque (3).

## Experimental

Catalisadores contendo 10, 15 ou 20% (m/m) de NiO foram preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido, utilizando como suporte aluminatos de cálcio(EL-61 da Elfusa) e de magnésio (MG28/100 da Sasol). Após a etapa de impregnação, as amostras foram secas a 100°C por 1h e a seguir calcinadas a 450°C por 4h com taxa de 10 °C/min ao ar estático. A nomenclatura das amostras indica o tipo de suporte e o teor de NiO, como por exemplo Ca10NiO (10% m/m de NiO em aluminato de cálcio). Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de fisissorção de N2, FRX, ECX, DRX, MEV, RTP e ATG. A atividade de reforma a vapor do metano foi determinada à pressão atmosférica, temperaturas entre 500oC e 600°C e relação vapor/carbono de 2,2 mol/mol em uma unidade de microatividade (AutoChem II, Micromeritcs). Os catalisadores foram reduzidos previamente a 750oC por 4h, e para ensaios de “desativação acelerada” por sinterização, a 900 °C por 4h. A resistência ao acúmulo de coque foi determinada em equipamento de análise termogravimétrica (Mettler Toledo) utilizando 15 mg do catalisador na faixa < 100 mesh. As amostras previamente reduzidas a 650oC foram expostas a um fluxo de metano saturado com vapor d’água a 5oC de 350oC até 650oC com taxa de 5oC/min.

## Resultados e Discussão

A análise por DRX e FRX mostrou a presença das fases cristalinas NiO e aluminatos de cálcio ou magnésio (ICSD159925, ICSD 112324) em teores próximos aos previstos. Para o suporte de aluminato de cálcio foi observado um aumento da área superficial e do volume de poros à medida que se aumentou o teor de NiO enquanto que para o suporte de magnésio, observou-se um efeito contrário. Podemos ver que os materiais preparados com o suporte de aluminato de magnésio apresentaram maior área superficial e menor diâmetro de partícula do níquel (Tabela 1).

**Tabela 1.** Catalisadores de reforma a vapor suportados em aluminatos comerciais de cálcio ou magnésio.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Amostra | Área  (m³/g) | Vol. de porosa (cm³/g) | Grau de reduçãob (%) | DNi0c (nm) |
| Ca | 2 | 0,005 | 0 | - |
| Ca10NiO | 16 | 0,02 | 140 | 6,7 |
| Ca15NiO | 46 | 0,07 | 129 | 23 |
| Ca20NiO | 36 | 0,05 | 121 | 23 |
| Mg | 94 | 0,43 | 0 | - |
| Mg10NiO | 87 | 0,37 | 73 | 7,0 |
| Mg15NiO | 87 | 0,35 | 64 | 7,3 |
| Mg20NiO | 83 | 0,32 | 52 | 8,3 |

amétodo BJH; bresultados provenientes dos experimentos RTP; cDiâmetro médio dos cristalitos de níquel metálico, 2θ = 52°

O perfil de redução (RTP) das amostras suportadas em aluminato de magnésio apresentou uma região de maior consumo de hidrogênio com máximo a 450 oC, e uma região de menor consumo centrada a 650 oC. Observou-se ainda uma tendência de aumento do grau de redução com a diminuição do teor de NiO (Tabela 1). Os perfis de redução (RTP) das amostras suportadas em aluminato de cálcio foram complexos, com múltiplas regiões de consumo de hidrogênio a partir de 250 oC. O grau de redução foi superior a 100% (Tabela 1), sendo uma hipótese, a presença de espécies adsorvidas no suporte que não foram completamente eliminadas por calcinação a 450 °C, alterando a medida do consumo de hidrogênio.

Os catalisadores suportados em aluminato de magnésio se mostraram mais ativos e mais resistentes a desativação térmica, do que os suportados em aluminato de cálcio (Tabela 2). A atividade se mostrou similar para os materiais contendo 15 e 20% de NiO. Bellot e colaboradores (4) também observaram atividade inicial similar para catalisadores contendo 15 e 20% de NiO suportados em aluminato de magnésio, na reação de reforma a vapor do gás liquefeito de petróleo (GLP).

**Tabela 2.** Atividade em base mássica inicial e após desativação a 900oC na reação de reforma a vapor do metano a 550oC

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Amostra | X% inicial (%) | X% final (%) |
| Ca10NiO | 32,4 | 26,6 |
| Ca15NiO | 40,8 | 28,1 |
| Ca20NiO | 45,9 | 28,1 |
| Mg10NiO | 44,6 | 51,5 |
| Mg15NiO | 50,7 | 48,4 |
| Mg20NiO | 50,7 | 51,7 |

Os resultados de resistência ao acúmulo de coque mostraram uma menor taxa para os materiais suportados em aluminato de cálcio, quando reduzidos a 650 oC, e, principalmente, quando reduzidos a 900 oC (Tabela 3). A taxa de coqueamento (em base mássica do catalisador) aumentou com o teor de NiO presente nas amostras.

**Tabela 3.** Resultados do teste de resistência ao acúmulo de coque dos catalisadores após redução a 650oC/4h ou a 900oC/4h, por análise termogravimétrica.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Amostra | Taxa (min-1)  Redução a 650oC | Taxa (min-1)  Redução a 900oC |
| Ca10NiO | 0,10 | 0,01 |
| Ca15NiO | 0,50 | 0,06 |
| Ca20NiO | 0,60 | 0,08 |
| Mg10NiO | 0,80 | 5,20 |
| Mg15NiO | 1,00 | 7,80 |
| Mg20NiO | 1,60 | 11,5 |

Em estudos anteriores observou-se que a taxa de acúmulo de coque em catalisadores NiO/hexaluminatos (Ca ou Ba) é maior com o aumento do diâmetro da partícula de níquel (5). No presente trabalho, apesar do maior tamanho de partícula do Ni (Tabela 1), os catalisadores suportados em aluminato de cálcio apresentaram menor taxa de acúmulo de coque (Tabela 2), indicando que o tipo de suporte desempenha também um papel importante em prevenir o acúmulo de coque. Futuras caracterizações serão realizadas para elucidar as diferenças entre ambos os suportes.

## Conclusões

Nas mesmas condições de preparo e avaliação, os catalisadores suportados em aluminato de magnésio apresentaram maior área específica, menor tamanho de partícula do níquel, maior atividade inicial e resistência a sinterização térmica, do que os preparados utilizando aluminatos de cálcio. No entanto, estes últimos apresentaram maior resistência ao acúmulo de coque.

## Agradecimentos

À Petrobras pelo apoio financeiro e realização de medidas do desempenho dos materiais. A SASOL e a ELFUSA por doação das amostras de suportes.

## Referências

1. A. Djaidja, A. Kiennemann, A. Barama, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2006**, 162, 945-952.
2. R.C.P. Bittencourt, BR 102016022467-5 A2, **2016**.
3. Rostrup-Nielsen, *J. Catalysis*, **1974**, 33, vol.2, 184-201.
4. Rondinele, F., Reis, A., Naves, A.N.C., Bellot, N.F., Eponina, C*hem. Eng. Commun.*, **2022**, 209 (2), 256-270.
5. Quitete, C.P.B., Tavares, P.A., Bittencourt, R.C.P., Souza, M.M.V.M. *Catal. Letters.*, **2016**, 146, 1435–1444