Reforma autotérmica do CH_4 sobre catalisador Ni/Al_2O_3 promovido

Natália V. Parizotto[1(PG)*], Clelia M. P. Marques[1(PQ)], Jose M. C. Bueno[2(PQ)]

*[1]Departamento de Química e [2]Departamento de Engenharia Química, UFSCar, *natalia@labcat.org*

Palavras Chave: *Reforma do metano, catalisador de Níquel*

Introdução

A utilização de H_2 como fonte de energia em células a combustível vem despertando interesse e as reações de reforma do CH_4 são realizadas para sua obtenção. A reforma a vapor do CH_4 altamente endotérmica quando combinada com oxidação parcial do CH_4 que é exotérmica, resulta no processo chamado de reforma autotérmica. Para esta reação de reforma a vapor o catalisador mais utilizado é o Ni/Al_2O_3 e a este são adicionados metais como Pt, Sn, Ru e Ag que promovem maior resistência à deposição de C e promotores óxidos de terras raras e alcalino-terrosos que promovem a estabilidade do suporte[1]. Este trabalho tem como objetivo estudar catalisadores de Ni suportado em alumina modificados com Ag e La_2O_3, na reforma autotérmica do CH_4.

Resultados e Discussão

Os catalisadores utilizados na reforma autotérmica do CH_4 foram 0,3%Ag-15%Ni/Al_2O_3 (AgNiAl) 0,3%Ag-15%Ni/12%La-Al_2O_3 (AgNiLaAl) e 15%Ni/12%La-Al_2O_3 (NiLaAl) previamente reduzidos a 500ºC por 2h em fluxo de H_2 puro. Utilizou-se uma razão H_2O/CH_4 = 0,65 e O_2/CH_4 = 0,5. Os testes foram realizados a 800ºC durante 24h para verificar a estabilidade dos catalisadores. A conversão do CH_4 para os três catalisadores durante a reforma autotérmica pode ser observada na Fig. 1.

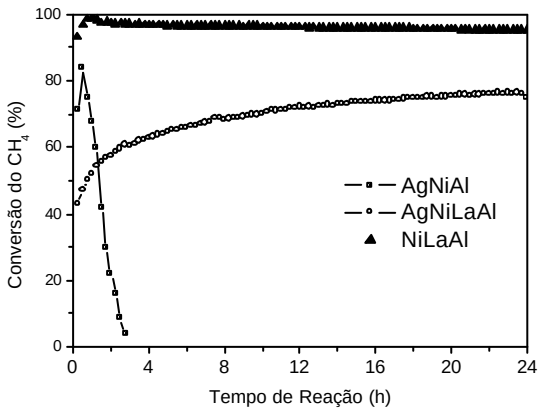

Figura 1. Conversão do CH_4 em função do tempo de reação para os catalisadores utilizados.

Como pode ser observado na Fig. 1, a amostra AgNiAl apresenta desativação rápida, tornando-se inativa menos de 3h. Após a reação observou-se a formação do $NiAl_2O_4$ (aluminato de níquel), que se forma em altas temperaturas e atmosfera oxidante. Uma vez que, o $NiAl_2O_4$ não é ativo para reforma, há uma intensa queda de atividade. Para minimizar a reatividade entre o suporte e o Ni, a alumina foi modificada com La_2O_3. Os resultados mostraram então, que o catalisador NiLaAl, sofreu ligeira desativação de 99% para 95% mas permaneceu altamente estável. Como as condições aqui adotadas são bastante severas, é possível que haja a formação de depósitos de C. Trabalhos anteriores[1] mostraram que a adição de pequenos teores de Ag (0,1 a 0,3%) embora possa provocar leve desativação durante a reforma a vapor do CH_4, contribui para a minimização da deposição de C, efeito atribuído à formação de liga superficial Ag-Ni. A conversão inicial da amostra AgNiLaAl, foi bastante baixa 43% como esperado pela presença da Ag, mas aumentou durante a reação, chegando a 75%. Segundo Larsen e Chorkendorff[3] para catalisadores de Ni promovidos com Au, temperaturas de reação muito elevadas levam à migração do Au da superfície para o *bulk*. Sugere-se que a ativação observada está relacionada com a migração da Ag para o interior da partícula. Ou seja, a adição da Ag não apresenta efeito significativo na reforma autotérmica, pois a liga superficial Ag-Ni torna-se instável nestas condições.

Conclusões

Os efeitos dos promotores de estabilidade dos catalisadores de Ni são fortemente dependentes da atmosfera oxidante e alta temperatura. A adição de um promotor para estabilização do suporte é fundamental nestas condições para diminuir a reatividade do Ni com o suporte. Já adiçãoo adição da Ag como promotor metálico embora seja interessante para a na minimização da deposição de C para a reforma a vapor do CH_4, nas condições da reforma autotérmica a liga superficial não é estável.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

---

[1] Parizotto, N.V. *Diss. Mestrado*. DQ-UFSCar, **2003.**

[3] Larsen, J.H. e Chorkendorff, I. *Surf. Sci. Rep.* **1999,** *35*, 163.