

CATALISADORES Ni/Al₂O₃ PROMOVIDOS COM MOLIBDÊNIO PARA A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DE METANO

Silvia Sálua Maluf e Elisabete Moreira Assaf*

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São-carlense, 400, 13560-970 São Carlos - SP

José Mansur Assaf

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Via Washington Luiz, km 235, 13565-905 São Carlos - SP

Recebido em 27/2/02; aceito em 30/8/02

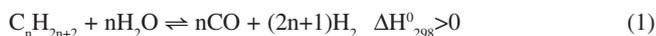
Mo-Ni/Al₂O₃ CATALYSTS FOR THE METHANE STEAM REFORMING REACTION. Mo-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the methane steam reforming reaction were studied in this work. The Ni/Al₂O₃ catalysts were prepared by precipitation and molibdenum was added by impregnation up to 2%wt. The solids were tested using a micro-reactor under two H₂Ov/C conditions and were characterized by ICP-OES, XRD, N₂ adsorption, H₂ chemisorption and TPR. NiO and NiAl₂O₄ phases were observed and the metallic area decreased with the increase of the Mo content. From the catalytic tests high stability was verified for H₂Ov/C=4.0. On the other hand, only the catalyst containing 0,05% Mo stayed stable during 30 hours of the test at H₂Ov/C=2.0.

Keywords: Mo/Ni/Al₂O₃ catalyst; characterization; promoter.

INTRODUÇÃO

Entre as reações de intenso uso industrial, uma das mais importantes é a reforma a vapor de metano, atualmente considerada a principal rota para produção de hidrogênio. O catalisador comercial utilizado é o níquel suportado em alumina, com ou sem promotores. Outros catalisadores incluem os metais nobres, porém estes são caros e raros. Hidrogênio é utilizado na síntese de amônia, de metanol, na redução de minérios de ferro e também para alimentação direta de células a combustível para geração alternativa de energia elétrica^{1,3}.

A reforma a vapor é uma reação química entre vapor d'água e hidrocarbonetos (gás natural ou naftas) que forma uma mistura de H₂, CO e CO₂. Na reforma a vapor de hidrocarbonetos mais pesados que o metano, o principal curso da reação é a conversão dos mesmos em CO e H₂ (reação 1). A reação de deslocamento gás-água, ou reação "shift" também ocorre (reação 2)^{1,2}.



As principais reações^{1,2} que ocorrem no processo de reforma a vapor de metano são as reações (2) e (3): conversão do metano em monóxido de carbono e hidrogênio e a reação de deslocamento ("shift") gás-água, respectivamente.

O reator industrial é constituído por um feixe de tubos verticais, recheados com catalisador e inseridos numa fornalha. A temperatura de alimentação dos reagentes está em torno de 600 °C e a de reação é estabelecida pelas limitações metalúrgicas dos tubos do reator¹.

O principal problema do processo de reforma a vapor é a formação de coque na superfície do catalisador de níquel, que leva à desativação. Evitar condições que conduzam à deposição de carbono

no é particularmente importante, já que este pode causar obstrução dos poros e destruição do catalisador^{1,4}. Atualmente, nas plantas industriais este problema tem sido contornado pela alimentação dos reagentes com grande excesso de vapor d'água. Porém, para diminuir os custos da geração de vapor deve-se diminuir a razão molar de alimentação vapor/carbono e, para isso, é necessário o desenvolvimento de novos catalisadores que sejam resistentes aos processos de desativação.

Quatro reações podem estar envolvidas na formação de carbono^{1,2}:



A formação de coque sobre a superfície do catalisador ocorre do seguinte modo: hidrocarbonetos se dissociam sobre esta superfície produzindo espécies de carbono altamente reativas (C_α). Muitos destes são gaseificados, mas alguns convertem-se numa espécie menos ativa, C_β, provavelmente por polimerização ou rearranjo do C_α. Este pode ser gaseificado ou pode se dissolver nos cristais de níquel. O carbono dissolvido permeia através do níquel para o meio e precipita-se na interface suporte-metal. Este processo contínuo conduz à formação de carbonos filamentosos ("whiskers") os quais deslocam os cristais de níquel da superfície, resultando inicialmente em uma maior exposição dos sítios ativos. Porém, o contínuo crescimento dos filamentos tem como consequência a sua fragmentação com perda de fase ativa e entupimento do leito reacional².

Há dificuldades em se eliminar esse problema e, no sentido de minimizar este efeito, estão sendo desenvolvidos novos e melhores catalisadores para a reação de reforma a vapor. Como proposta, alguns pesquisadores vêm estudando a adição de promotores ao catalisador de níquel³⁻⁶ que tendem a aumentar a resistência à

*e-mail: eassaf@iqsc.usp.br

coqueificação. Esses promotores podem ser metais alcalinos, alcalinoterosos, terras raras, etc³⁻⁶.

Borowiecki *et al.*⁴ relataram o efeito da adição de óxidos Mo(0,5%), W(2,0%), Ba(2,0%), K(1,0%) e Ce (0,2, 0,5, 1,0 e 2,0%) sobre catalisadores níquel/ α -alumina comerciais em reações de reforma a vapor de n-butano (Vapor/ C_4H_{10} =2). Foi observado que catalisadores com cério apresentaram um aumento na área metálica e na atividade quando comparados ao catalisador sem promotor. Já os catalisadores promovidos com os outros metais tiveram uma diminuição tanto na área metálica como na atividade. Quanto à coqueificação, os catalisadores promovidos com K, Ba, Mo e W sofreram um processo mais lento com relação aos catalisadores com Ce e sem promotor, sendo que os efeitos promotores foram mais acentuados para os compostos com K e Mo.

Em outros trabalhos^{5,6}, Borowiecki mostrou que a adição de pequenas quantidades de compostos de Mo ou W (até 2,0 %) sobre os catalisadores Ni/ α - Al_2O_3 comerciais provocou um aumento significativo na resistência à coqueificação em reações de reforma a vapor de n-butano, sendo que o efeito foi mais pronunciado em catalisadores com quantidades menores de promotor. Verificou que a adição de 0,5% de WO_3 ou MoO_3 manteve a atividade específica dos catalisadores em reações de reforma a vapor de metano com razão $H_2O/CH_4 = 2,0$ próxima aos valores obtidos com esses catalisadores sem promotores.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos catalisadores

Foi preparada uma série de catalisadores com razão molar Ni/Al: 1,5/1.

O método utilizado na preparação dos precursores foi o da co-precipitação, partindo-se de soluções aquosas 0,75M de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Utilizou-se como agente precipitante uma solução de Na_2CO_3 0,75M.

Após a co-precipitação, o sólido foi lavado continuamente com água deionizada até esgotar o conteúdo de Na, secado a 60 °C, por 48 h, a 110 °C, por 5 h e calcinado a 550 °C em uma mufla com passagem de ar sintético, por 5h. Posteriormente, os óxidos foram impregnados com teores diferentes de molibdênio, a partir da solução aquosa de heptamolíbdatato de amônio: 0,0%, 0,05%, 0,5%, 1,0% e 2,0% em massa de metal. Por fim, calcinou-se os sólidos à 800 °C por 5 h. A última etapa da preparação dos catalisadores consistiu na redução dos mesmos, originando os sítios metálicos desejados para os ensaios catalíticos. O agente redutor utilizado foi hidrogênio e as condições de redução foram:

vazão de H_2 : 50 mL/min;

temperatura de patamar: 800 °C;

velocidade de aquecimento: 10 °C min^{-1} ;

tempo na temperatura de patamar: 3 h.

O fluxo de H_2 era mantido através de um controlador de fluxo mássico MKS Y-247.

Caracterização dos catalisadores

Os sólidos preparados foram caracterizados segundo as técnicas:

- Espectrofotometria de Emissão Óptica por Plasma Induzido, ICP-OES (Espectrofotômetro AtomScan 25 – Thermo Jarrel Ash) para verificar os teores reais dos metais Ni, Al, Mo e possíveis quantidades de Na nas amostras.
- Análises por difração de Raios-X pelo método do pó (Difratômetro Universal modelo URD-6-Carl Zeiss-JENA), utilizando

do radiação $CuK\alpha$ com $\lambda = 1,5406\text{Å}$ a fim de identificar as fases cristalinas presentes.

- Adsorção física de nitrogênio- método de B.E.T, com um Equipamento Quantachrome 2000 NOVA, para determinação da área superficial específica. Por essa técnica determinou-se também o raio médio e o volume total de poros.
- Medidas de RTP (redução a temperatura programada) com o equipamento Micromeritics Chemisorb 2700 utilizando-se uma mistura gasosa N_2/H_2 (5% em volume de H_2) como gás redutor sob fluxo de 30 mL min^{-1} com temperatura final de 1000 °C e pressão ambiente, a fim de avaliar o número de compostos redutíveis e o grau de redução das amostras.
- Quimissorção de H_2 em temperatura e pressão ambiente, após redução a 800 °C no equipamento Micromeritics Chemisorb 2700, para medir a área metálica do catalisador. Assumiu-se uma estequiometria de adsorção $H:Ni=1:1$ e não se considerou quimissorção sobre o molibdênio.

Testes catalíticos

Para a avaliação dos catalisadores preparados foram realizados testes em micro-reator tubular de leito fixo construído em quartzo, com a finalidade de analisar a velocidade de formação de coque, a atividade para geração de hidrogênio e a distribuição de produtos na reação de reforma a vapor de metano.

O reator era posicionado verticalmente no interior de um forno tubular equipado com programação de temperatura de aquecimento e era alimentado continuamente com os reagentes pré-aquecidos.

A vazão mássica de metano era controlada utilizando-se controladores de fluxo mássico (MKS) e o controle da vazão de água era feito através de uma bomba de diafragma, a qual foi previamente calibrada.

A análise de reagentes e produtos foi feita por cromatografia gasosa, com a coleta de amostras em linha. O cromatógrafo utilizado foi um CG-3800 – VARIAN com sistema de detecção com dois detectores de condutividade térmica (TCD) e válvulas de injeção com controle pneumático. A água presente na corrente efluente era condensada e separada antes da injeção no cromatógrafo.

A operação da linha de ensaio catalítico obedecia à seguinte rotina: 100 mg de catalisador, na faixa granulométrica 60-80 mesh, eram introduzidas no reator sobre uma placa porosa. O reator era inserido em um forno tubular com um termopar acoplado adequadamente para medir a temperatura do leito catalítico e procedia-se à ativação *in situ*. Em seguida, iniciava-se o ensaio catalítico com as seguintes condições de operação:

pressão da reação = ambiente;

temperatura de reação = 700 °C;

razão molar de alimentação $H_2O_v/CH_4 = 4/1$ e $2/1$;

fluxo de alimentação do $CH_4 = 40$ mL min^{-1} ;

fluxo de alimentação de $H_2O_v = 6,50$ mL h^{-1} para razão molar $H_2O_v/CH_4 = 4/1$ e $3,20$ mL h^{-1} para $H_2O_v/CH_4 = 2/1$ e

tempo dos ensaios catalíticos = 30 h.

As expressões 8 até 11 foram utilizadas para os cálculos de conversões de CH_4 em produtos e dos rendimentos em CO , CO_2 e H_2 :

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad (8)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{F_{CH_4}^0} \times \frac{1}{3} \quad (9)$$

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4}^0} \times \frac{1}{3} \quad (10)$$

$$X_{H_2} = \frac{(F_{CH_4}^0 - F_{CH_4})}{F_{CH_4}^0} \times \frac{2}{3} \quad (11)$$

onde:

$F_{CH_4}^0$ = Fluxo molar do CH₄ na alimentação

F_i = Fluxo molar do componente i na saída do cromatógrafo

X_{CH_4} = Conversão de metano em produtos

X_{CO_2} = Rendimento de CH₄ em CO₂

X_{CO} = Rendimento de CH₄ em CO

X_{H_2} = Rendimento de CH₄ em H₂

RESULTADOS

Preparação e análise química

As análises de espectrofotometria de emissão óptica por plasma induzido revelaram que os valores reais de níquel, alumínio e molibdênio são muito próximos aos nominais, mostrando que não ocorreram perdas de molibdênio por sublimação durante o processo de calcinação⁷. Brito e Laine⁷ sugerem que o níquel, em catalisadores Ni-Mo/Al₂O₃, seja o responsável pela inibição da perda de óxidos de molibdênio por esse processo físico⁸. Esta estabilidade pode ser consequência de se trabalhar com baixas concentrações de molibdênio e também de uma boa dispersão na superfície. Não foi verificada a presença de sódio nas amostras, já que este poderia ser um interferente no catalisador.

Os ensaios para determinação de raio médio dos poros mostraram que os sólidos são mesoporosos (50 Å a 60 Å). A área específica do catalisador sem promotor foi de 163 m²/g e esse valor diminuiu com a presença de molibdênio. Este efeito pode, em parte, ter sido causado pela obstrução de poros de menor diâmetro, devido à ocupação, por óxidos de molibdênio, do interior dos catalisadores.

Difração de raios-X

Na Figura 1 está apresentado o difratograma do precursor do catalisador. Comparando com os dados da literatura⁹ (Tabela 1), nota-se claramente a presença da estrutura hidrotalcita e picos alargados que evidenciam a baixa cristalinidade da amostra. Porém, os picos em valores 2θ de 23° e 34° apresentam praticamente a mesma intensidade relativa (I/I₀) que a do pico em 2θ = 12° (I/I₀ = 100%) e não intensidades menores como indica a Tabela 1 (40% e 10%, respectivamente).

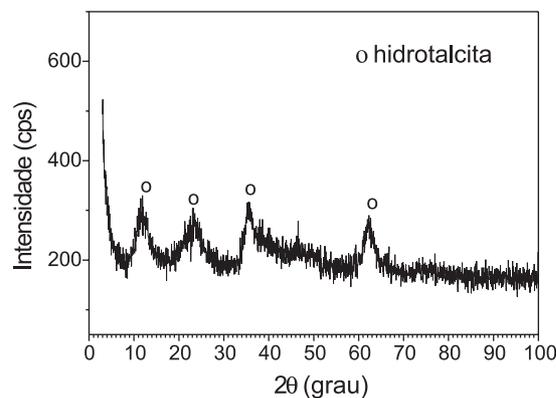


Figura 1. Difratograma do precursor do catalisador

Isto pode ser um indicativo da presença de outro composto, provavelmente o hidróxido de níquel, o qual gera sinal em 2θ = 34°, e está de acordo com os resultados apresentados por Puxley *et al.*¹⁰ para amostras contendo baixas razões molares Ni/Al. Entretanto, o sinal do hidróxido de níquel não é tão visível devido à baixa cristalinidade da amostra, ficando próxima da faixa de ruído do aparelho.

Na Figura 2 estão apresentados os difratogramas das amostras com teores mássicos nominais do promotor molibdênio, variando de 0% a 2%, calcinadas a 800 °C. Observa-se uma melhor definição dos sinais quando comparados com o difratograma do precursor apresentado na Figura 1, resultante de um melhor arranjo cristalino da estrutura, ocorrido após o processo de calcinação. Verifica-se a presença de NiO nas amostras (Tabela 2) e, com o aumento do teor de molibdênio, observa-se o surgimento de novos sinais, referentes a NiAl₂O₄, em 2θ = 45° e 65,7°.

Não foi possível observar a presença de óxidos de molibdênio, o que pode ser consequência da baixa sensibilidade do equipamento utilizado nas medidas de DRX, associada à baixa cristalinidade da amostra e, também, da possível interferência do ruído do aparelho mascarando algum resultado. Pela observação dos difratogramas, pode-se inferir que a presença de molibdênio causou uma segregação das fases NiO e NiAl₂O₄ com melhor definição de cada uma delas, sendo que a fase NiAl₂O₄ ficou mais evidente. Isto pode ser uma indicação da ocorrência da formação de um composto com níquel e molibdênio, do tipo Ni_xMo_yO_z⁷, sendo que o níquel deste composto vem da fase NiO, a qual é menos estável termicamente.

Tabela 1. Distâncias interplanares e intensidades de picos de difração de raios-X dos precursores dos catalisadores (JCPDS)¹⁰ e valores experimentais

JCPDS				Dados Experimentais			
Hidrotalcita		Hidróxido de alumínio		Hidróxido de níquel		Ni/Al = 1,5	
2θ	I/I ₀	2θ	I/I ₀	2θ	I/I ₀	2θ	I/I ₀
11,45	100	18,39	100	19,26	100	11,0	100
		20,30	50				
		20,54	25				
22,96	40			33,06	45	22,5	85
34,06	10			38,65	100	35,0	93
60,89	15					61,0	
61,79	15						

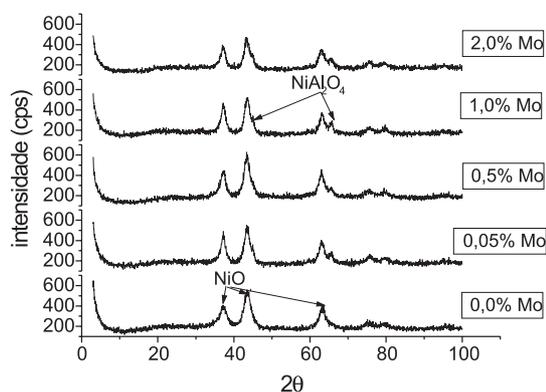


Figura 2. Difratomogramas dos catalisadores preparados e calcinados a 800 °C para os diferentes teores mássicos de Mo

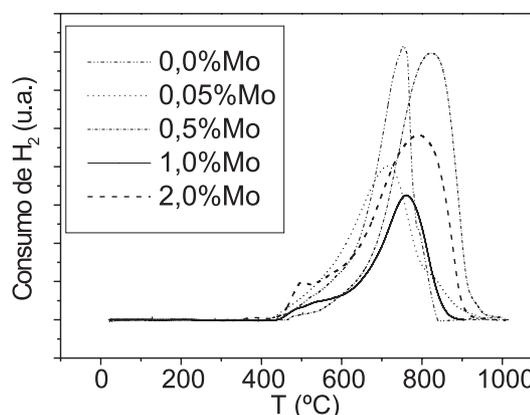


Figura 3. Curvas de RTP para os catalisadores com e sem Mo

Tabela 2. Distâncias interplanares e intensidades de picos de difração de raios-X dos óxidos de catalisadores (JCPDS)¹⁰ e valores experimentais

JCPDS		Dados Experimentais			
NiO		NiAl ₂ O ₄		Ni/Al = 1,5	
2θ	I/I ₀	2θ	I/I ₀	2θ	I/I ₀
		22,2	20		
		36,96	100		
37,24	60			37,3	63
43,24	100			43,6	100
		45,08	65	45,0	
		65,68	60	63,0	63
				65,5	
76,1	16			75,4	38
79,4	13			79,5	38

Redução a temperatura programada (RTP)

Os ensaios de RTP dos catalisadores estão apresentados na Figura 3.

A curva de RTP do catalisador sem molibdênio mostra que a redução se inicia em 450 °C e que há um máximo de consumo de hidrogênio na temperatura de 770 °C. Na faixa de 450 °C começa a ocorrer a redução do NiO em interações fracas com o suporte¹¹. Já em 770 °C e em 800 °C, onde se observa um “ombro”, ocorrem reduções de dois compostos com interações NiO-Al₂O₃ distintas. Em 800 °C ocorre a redução da fase cuja interação com o suporte é mais forte, sugerindo a presença de um aluminato de níquel estequiométrico¹¹ e a 770 °C reduz-se a outra fase NiO-Al₂O₃, com uma interação menos intensa que a anterior, porém com estrutura semelhante ao NiAl₂O₄^{9,11-13}, podendo-se concluir que parte do níquel está interagindo fortemente com o suporte. A curva de RTP do catalisador com teor 0,05% de Mo apresentou as mesmas características da curva de RTP do catalisador anterior, ou seja, uma “cauda” em 450 °C, mostrando o início da redução e um “ombro” na faixa de 830 °C, além do pico de temperatura em 770 °C.

Analisando os demais perfis de RTP, verifica-se, com exceção do catalisador com 0,05% Mo, um deslocamento do valor da temperatura máxima de redução dos sólidos para valores maiores, podendo ser um indicativo da formação de compostos de níquel mais estáveis termicamente. Para os catalisadores com 0,05% e 1,0% de Mo houve uma

diminuição no valor da intensidade do pico mais intenso, indicando que a quantidade de óxidos metálicos redutíveis nessa temperatura diminuiu com relação ao catalisador sem promotor. Já para os catalisadores promovidos com 0,5% e 2,0% de Mo, ocorre o contrário, ou seja, houve um aumento significativo da intensidade do pico mais intenso, mostrando que aumentou a quantidade de óxidos redutíveis nessa temperatura. Isto é comprovado pelos valores de número de mols de H₂ consumidos na redução (Tabela 3). Fica visível, ainda, o aparecimento de um novo sinal na região de 500 °C nas amostras com 1,0% e 2,0% de Mo. Segundo Brito e Laine⁷, isto pode ser consequência da formação de uma fase com interação Ni-Mo-O, onde o níquel, em baixas quantidades e associado ao suporte, permanece estabilizado após a quebra da fase Ni-Mo-O, com a redução do Mo, sendo o níquel não redutível na faixa de temperatura de redução do Mo⁺⁶ (455 °C-500 °C). Já Burch e Collins⁸ sugerem uma redução simultânea de parte do níquel (pois a quantidade substancial só se reduz acima de 525 °C) com o molibdênio, este passando de Mo⁺⁶ para Mo⁺⁴. Também, segundo Laniecki¹⁴, em 450 °C-500 °C ocorre redução do Mo⁺⁶ para Mo⁺⁴ e em 900 °C redução do Mo⁺⁴ para Mo⁰.

Tabela 3. Número de mols para cada pico das curvas de TPR de cada catalisador

% Mo	Mols de H ₂ consumidos (x10 ⁻⁵)			
	pA (450-500 °C)	pB (550-590 °C)	pC (770-790 °C)	pD (800-830 °C)
0	8,9	-	68,1	5,4
0,05	7,9	-	64,8	4,6
0,5	-	2,3	82,2	1,4
1,0	-	5,4	44,1	-
2,0	13,0	-	92,4	-

pA, pB, pC e pD referem-se, respectivamente, aos picos com máximos nas temperaturas indicadas

Área metálica

Na Tabela 4 encontram-se os valores de área metálica das amostras.

Observa-se uma diminuição nos valores de área metálica com o aumento do teor de molibdênio, podendo ser consequência da formação de compostos de níquel de maior estabilidade térmica ou da ocorrência de sinterização dos metais durante os ensaios. Como foi visto para os ensaios de RTP, a possível formação da fase Ni-Mo-O pode fazer com que o níquel permaneça estabilizado sobre o suporte com a redução do molibdênio⁷. Também, pode ocorrer uma segregação

Tabela 4. Variação da área metálica com o teor de Mo no catalisador

% de Mo	Área Metálica (m ² /g)
0,0	104,2
0,05	80,4
0,5	85,2
1,0	-
2,0	40,5

ção da fase NiO com relação ao suporte, provocada pela presença de molibdênio, a qual se arranja na forma de partículas grandes, não estabilizadas, gerando uma menor área e, também, menor dispersão metálica. Aksoylu^{15,16} reportou que a adição de molibdênio leva à perda de área metálica, devido à cobertura de sítios de Ni por espécies MoO_x, em catalisadores Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ e esse efeito fica visível quando se aumenta o teor de molibdênio.

Ensaios catalíticos

Razão molar de alimentação H₂O:CH₄ = 4:1

Os ensaios com o catalisador sem adição de promotor mostraram que o processo de desativação é praticamente inexistente, conforme pode ser visto na Figura 4.

A adição de pequenas quantidades de molibdênio não alterou esse comportamento, com os catalisadores apresentando-se estáveis

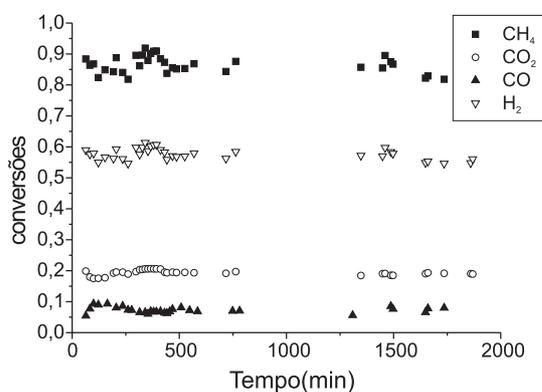


Figura 4. Conversões para catalisador sem Mo e razão molar H₂O:CH₄ = 4,0

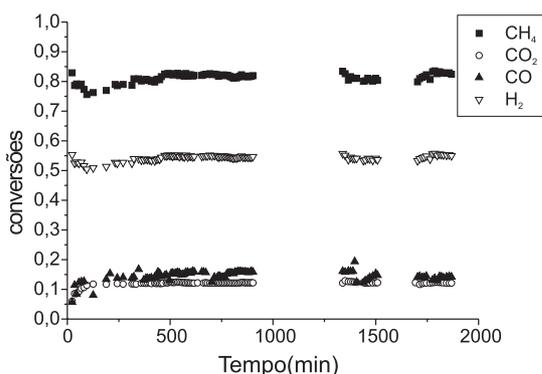


Figura 6. Conversões para catalisador com 0,5% Mo e razão molar H₂O:CH₄ = 4,0

em ensaios de até 2000 min, conforme os resultados apresentados nas Figuras 5 a 8, com exceção do catalisador com 1,0% Mo (Figura 7), sobre o qual ocorreu decréscimo na atividade inicial de aproximadamente 20%.

O rendimento em H₂ também não sofreu alteração com a presença de molibdênio, com exceção da amostra com 1,0% de Mo, que apresentou valores menores de conversão quando comparada com o catalisador sem promotor.

Com relação aos rendimentos em CO₂ e CO, pode-se observar que teores muito baixos de molibdênio (0,05%) não provocaram alterações com relação ao catalisador sem promotor (Figura 4). Porém, para teores iguais ou maiores a 0,5% de Mo (Figuras 5 a 8), ocorreu um aumento na conversão em CO e diminuição da conversão em CO₂, indicando um decréscimo na velocidade da reação de deslocamento gás-água (reação 3)

Razão molar de alimentação H₂O:CH₄ = 2:1

Não foi possível realizar o ensaio com o catalisador sem promotor devido à desativação intensa que ocorreu no início do processo, impossibilitando a análise dos efluentes. A velocidade de coqueificação foi muito alta, provocando um rápido bloqueio do leito catalítico e da placa porosa que sustentava o catalisador e um consequente aumento da pressão interna do reator.

A adição de 0,05% de molibdênio permitiu que a reação ocorresse com conversão inicial de metano de 75%, tendendo à estabilidade com conversão na faixa de 60% durante os 2000 min de análise (Figura 9).

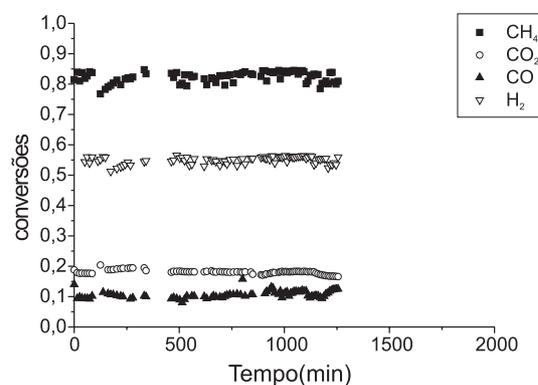


Figura 5. Conversões para catalisador com 0,05% Mo e razão molar H₂O:CH₄ = 4,0

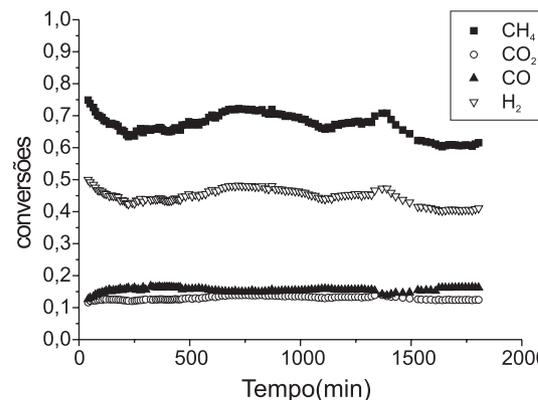


Figura 7. Conversões para catalisador com 1,0% Mo e razão molar H₂O:CH₄ = 4,0

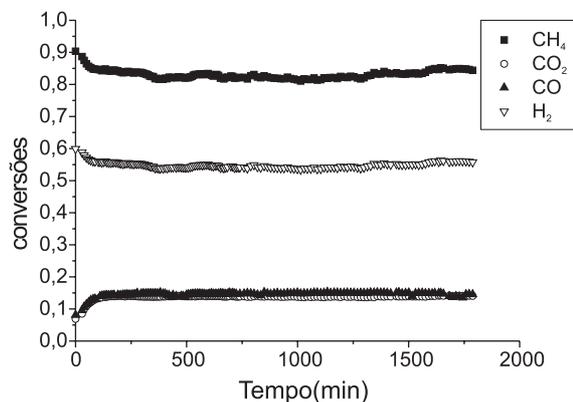


Figura 8. Conversões para catalisador com 2,0% Mo e razão molar $H_2O:CH_4 = 4,0$

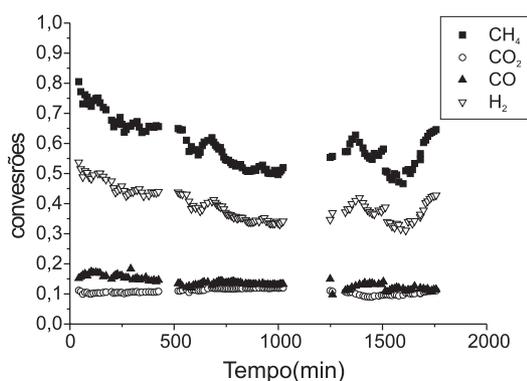


Figura 9. Conversões para catalisador com 0,05% Mo e razão molar $H_2O:CH_4 = 2,0$

O aumento do teor de molibdênio (Figuras 10 a 12) causou um aumento no rendimento em CO (de 15 para 20%) e diminuição no rendimento em CO_2 (de 10 para 5,0%), sendo esse efeito mais acentuado no catalisador com 2,0% de Mo. Este comportamento foi similar ao obtido quando se usou razão molar de alimentação $H_2O/CH_4 = 4,0$. Porém, só foi possível realizar os testes catalíticos até aproximadamente 300 min para os catalisadores com 0,5%, 1,0% e 2,0%, devido à desativação dos mesmos por formação de coque, que se tornou mais intensa após este período. Estes resultados indicam que teores mais altos de molibdênio também exercem efeito promotor, porém são menos eficientes na estabilização da superfície catalítica.

Uma explicação para o comportamento apresentado pelo catalisador contendo 0,05% Mo é a possível ocorrência de uma interação eletrônica entre as espécies molibdênio e níquel^{15,16}, ou seja, as espécies MoO_x transferem elétrons para o Ni metálico, já que o molibdênio possui menor valor de função trabalho que o níquel, fazendo assim o sistema buscar o equilíbrio termodinâmico através do alinhamento dos níveis de Fermi. Este efeito leva a um aumento da densidade eletrônica dos sítios de Ni, diminuindo o número de sítios disponíveis, porém tornando-os mais ativos. Com isso, acaba-se inibindo a reação de desidrogenação do metano, e assim gerando uma menor quantidade de carbono, tornando mais fácil a gaseificação dos filamentos carbonáceos. Para os demais catalisadores, a transferência de elétrons do MoO_x para os sítios de Ni ocorre, porém com uma menor intensidade, já que há um bloqueio de sítios ativos de Ni pelas espécies MoO_x , levando, assim, à formação de “clusters” sobre a superfície do catalisador, o que torna ineficiente essa transferência.

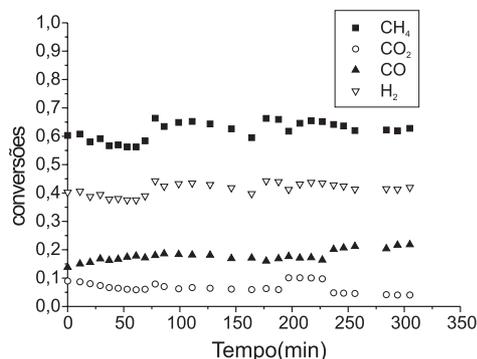


Figura 10. Conversões para catalisador com 0,5% Mo e razão molar $H_2O:CH_4 = 2,0$

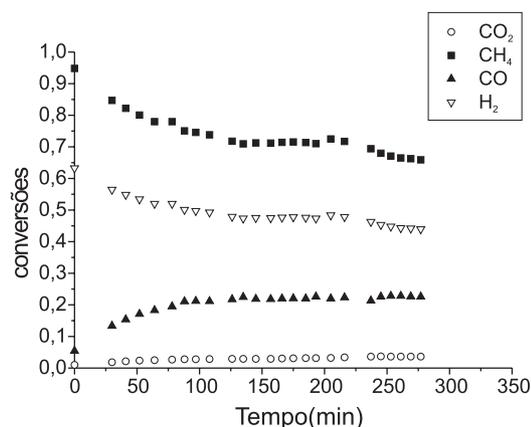


Figura 11. Conversões para catalisador com 1,0% Mo e razão molar $H_2O:CH_4 = 2,0$

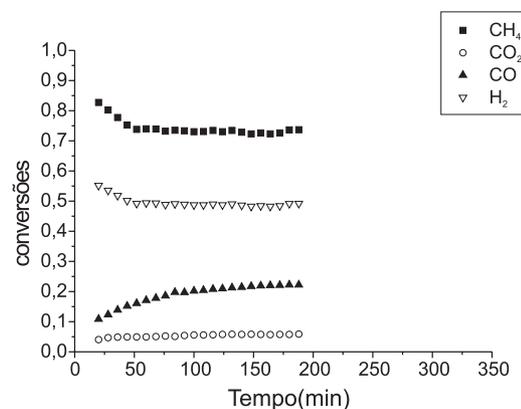


Figura 12. Conversões para catalisador com 2,0% Mo e razão molar $H_2O:CH_4 = 2,0$

CONCLUSÕES

- As análises químicas por ICP-OES mostraram que o teor de molibdênio presente nas amostras é bem próximo dos valores nominais, mostrando que não ocorreu perda deste metal por sublimação durante os tratamentos térmicos realizados.

- Os resultados de difração de raios-X revelaram a presença de

NiO e NiAl₂O₄ na estrutura dos catalisadores. A presença de óxidos de Mo não foi observada por este método devido, principalmente, aos baixos teores de molibdênio utilizados nesse trabalho.

- Pelos resultados de RTP, pode-se concluir que ocorre a formação de duas fases distintas, sendo que a primeira, resultante de interações do tipo Ni-O e Ni-Mo-O, reduz-se por volta de 500 °C e a outra, com estrutura semelhante ao NiAl₂O₄, que se reduz a valores altos de temperatura, normalmente acima de 770 °C.

- Os ensaios catalíticos com razão molar H₂O/CH₄ = 4,0 mostraram que todos os catalisadores permaneceram estáveis durante os 2000 min de reação, com valores de conversão de CH₄ na faixa de 80% e rendimento em H₂ de 55%. Com relação ao rendimento em CO₂ ocorreu uma diminuição de 20 para 15% e a conversão em CO aumentou de 10 para 15% com o aumento do teor de molibdênio em consequência de uma menor velocidade da reação de deslocamento gás-água. Já o catalisador com 1,0% de Mo apresentou valores menores de conversão para todos os compostos.

- Os ensaios catalíticos com razão molar H₂O/CH₄ = 2,0 foram realizados até aproximadamente 300 min, exceto com o catalisador com 0,05% Mo, com as conversões de CH₄ na faixa de 65 a 70%. O catalisador com 0,05% Mo foi o único que permitiu operar o reator durante 30 h ou mais, sugerindo que este teor é o ótimo que provoca um efeito de redução da velocidade de formação de coque na reação de reforma a vapor de metano.

- Esta maior resistência à desativação mostrada pelo catalisador com 0,05% Mo pode ser devida à ocorrência de transferência de elétrons entre as espécies MoO_x e Ni, levando a um aumento na den-

sidade eletrônica do Ni. Com os demais catalisadores só foi possível ensaiar até 400 min aproximadamente, ocorrendo bloqueio das espécies ativas de Ni pelas espécies de Mo, com as taxas de conversão de CH₄ e rendimento em H₂ menores, quando comparados com os valores da condição vapor/C = 4:1.

REFERÊNCIAS

1. Satterfield, C. N. Em *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*; Ed. McGraw-Hill: New York, 1993, p. 554.
2. Trimm, D. L.; *Catal. Today* **1997**, *37*, 233.
3. Trimm, D. L.; *Catal. Today* **1999**, *49*, 3.
4. Borowiecki, T.; Golebiowski, A.; Riczkowski, J.; Stasinska, B.; *Studies in Surface Science and Catalysis* **1999**, *119*, 711.
5. Borowiecki, T.; Golebiowski, A.; Stasinska, B.; *Appl. Catal., A* **1997**, *153*, 141.
6. Borowiecki, T.; Golebiowski, A.; *Catal. Lett.* **1994**, *25*, 309.
7. Brito, J. L.; Laine, J.; *J. Catal.* **1993**, *139*, 540.
8. Burch, R.; Collins, A.; *Appl. Catal.* **1985**, *18*, 389.
9. JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, International Center of Diffraction Data, Pensilvânia: USA, 1994 (CD-ROM).
10. Puxley, D. C.; Kitchener, I. J.; Komodromos, C.; Parkins, N. D.; *Preparation of Catalysts III*, Amsterdam, 1983, vol. 16, p. 237.
11. Teixeira, A. C. S. C.; Giudici, R.; *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 3609.
12. Young, C. P.; Eun, S.; Hyun, K. R.; *Industrial Engineering Research* **1997**, *36*, 5083.
13. Cordero, R. L.; Agudo, A. L.; *Appl. Catal., A* **2000**, *202*, 23.
14. Laniecki, M.; Malecka-Grycz, M.; Domka, F.; *Appl. Catal., A* **2000**, *196*, 293.
15. Aksoylu, A. E.; Misirli, Z.; Onsan, I. Z.; *Appl. Catal., A* **1998**, *168*, 385.
16. Aksoylu, A. E.; Onsan, I. Z.; *Appl. Catal., A* **1998**, *168*, 399.