

ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPOSTADOS EM CINZA DE CASCA DE ARROZ NA REFORMA DE METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO VISANDO A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE

Karine Zanoteli^a, Jair C. C. Freitas^b e Paulo Roberto Nagipe da Silva^{a,*}

^aCentro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Av. Alberto Lamego, 2000, Parque Califórnia, 28013-602 Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil

^bDepartamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Estado do Espírito Santo, Campus de Goiabeiras, 29075-910 Vitória – ES, Brasil

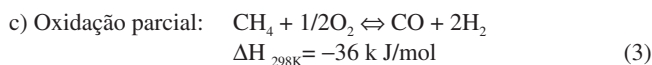
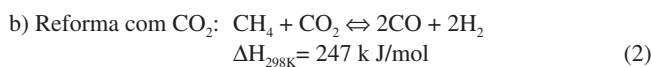
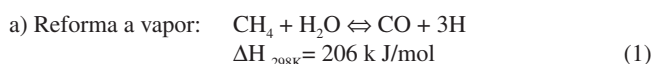
Recebido em 16/05/2014; aceito em 01/08/2014; publicado na web em 08/10/2014

STUDY OF NICKEL CATALYSTS PREPARED FROM RICE HUSK ASH FOR THE REACTION OF METHANE REFORMING WITH CARBON DIOXIDE. Rice husk ash (RHA) is used as a silica source for several purposes, among them to obtain metal catalysts, as was done in this work. The catalysts were characterized by chemisorption, physisorption, thermal analyses (TG, DSC), X-ray diffraction, X-ray fluorescence, temperature-programmed reduction and scanning electron microscopy. The catalysts synthesized with different Ni loadings supported on RHA were applied to the reaction of dry reforming of methane. The reaction was tested at three temperatures of catalytic reduction (500, 600 and 700 °C). All synthesized catalysts were active for the studied reaction, with different H₂/CO ratios achieved according to degree of metallic dispersion.

Keywords: hydrogen; rice husk ash; dry reforming of methane.

INTRODUÇÃO

A conversão de metano em produtos químicos de maior valor agregado e de maior aplicabilidade vem se tornando de grande interesse já há algum tempo. Dentre as mais importantes aplicações destacam-se a produção de hidrogênio e gás de síntese, cuja composição depende do processo de obtenção. O gás de síntese é aplicado na formação do metanol e nos processos de Fischer – Tropsch, visando à produção de combustíveis líquidos, olefinas e compostos oxigenados.¹ As principais reações para obtenção do gás de síntese encontram-se equacionadas abaixo:



Atualmente, a rota mais empregada na indústria para a produção de hidrogênio é a reforma de metano com vapor de água (1), sob catalisadores de níquel em uma faixa de temperatura de 800 a 900 °C e pressão de 25 bar.² Para eliminar o CO utiliza-se as reações de deslocamento de baixa e alta temperatura (4), conhecidas respectivamente como reações LTS (*Low Temperature Shift*) e HTS (*High Temperature Shift*), nas temperaturas respectivas de 200 e 400 °C.



Obtém-se, assim, um gás contendo essencialmente H₂, CO₂, H₂O, um pouco de CO e de CH₄.

Apesar de possuir uma elevada eficiência térmica, a reação de

reforma a vapor requer elevados custos de operação, pois exige o superaquecimento do vapor a altas temperaturas, visto que a reação é altamente endotérmica, necessitando temperaturas acima de 800 °C para se alcançar altas conversões. Para a reação de reforma a vapor a razão H₂/CO é igual a três, podendo, entretanto, alcançar o valor máximo de cinco.

Nos últimos anos a reforma do metano com CO₂ tem atraído grande interesse por razões econômicas e ambientais. A disponibilidade de CO₂ em algumas reservas de gás natural constitui um incentivo extra para a realização desse tipo de reação, sem a necessidade de separar o CO₂ do metano.³⁻⁵

A reforma com CO₂ é mais vantajosa para certas aplicações, pois fornece gás de síntese com menor relação H₂/CO, que é mais adequada à reação de Fischer-Tropsch e a outros processos industriais, como a hidroformilação e síntese de ácido acético.¹ Além disso, a reforma com CO₂ tem grande apelo ambiental, pois reduz as emissões de CO₂, principal causador do efeito estufa. A principal dificuldade associada à aplicação da reforma com CO₂ em escala industrial é o alto potencial termodinâmico de formação de coque nas altas temperaturas requeridas para se alcançar altas conversões. Em relação à grande gama de catalisadores utilizados nesta reação, a desativação seja devido ao coque ou ainda a sinterização da fase metálica e/ou do suporte é um fator importante a ser considerado na aplicação desta reação.^{3,4-6} O maior conteúdo de carbono da carga, comparado com a reforma com vapor ou a oxidação parcial, é responsável pela maior formação de coque nos catalisadores de reforma com CO₂.⁵ Geralmente obtém-se a razão H₂/CO = 1, podendo, entretanto, variar de 0,4 a 1,5.

A oxidação parcial ou reforma oxidativa do metano vem sendo consideravelmente estudada nos últimos anos. Essa reação é pouco exotérmica e geralmente ocorre a combustão total utilizando vários tipos de catalisadores.⁷ O processo de oxidação parcial do metano é o ideal para a tecnologia GTL (gás- to - liquids) no que se refere à produção de gás de síntese, uma vez que fornece uma razão H₂/CO = 2. Contudo, uma variação entre 2 – 2,5 também pode ser apresentada.

O acoplamento da oxidação parcial (exotérmica) com a reforma com CO₂ (endotérmica) apresenta também vantagens econômicas, pois reduz a quantidade de energia requerida pelo processo

*e-mail: nagipe@uenf.br

e-mail alternativo: prnagipe@hotmail.com

(denominado assim autotérmico). A combinação dessas reações melhora o controle da temperatura do reator e reduz a formação de pontos quentes no catalisador, além de permitir produção de gás de síntese com maior flexibilidade de razão H_2/CO . Essa razão pode ser alterada pela manipulação das quantidades de O_2 e CO na alimentação. A razão é ideal para a produção de hidrogênio, já que H_2/CO é igual a dois.

Apesar dos aspectos levantados anteriormente, o principal problema na geração de gás de síntese e hidrogênio é relativo ao catalisador. Entre outros requerimentos, o catalisador deve ser eficiente, deve possuir estabilidade razoável durante um longo período de tempo, ser resistente a depósitos de carbono e à temperatura.⁸ A escolha adequada do catalisador terá consequências diretas nos custos do processo de produção de gás de síntese. Desta forma, a utilização de sistemas catalíticos mais eficientes e/ou a otimização do desempenho dos mesmos em processos tradicionais passam a ser de fundamental importância, consistindo assim a base deste estudo. Portanto, o desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico de geração de hidrogênio via reforma com CO_2 . Procuram-se novos materiais, que apresentem alta atividade e estabilidade catalítica, além de um baixo grau de desativação. Desta forma, faz-se também importante a questão do aproveitamento da biomassa, o que pode resultar em catalisadores eficientes e de baixo custo.

Neste trabalho, o suporte escolhido foi um material derivado da casca de arroz, resíduo em abundância em território nacional, capa lenhosa do grão, dura e altamente rica em sílica. Na sua composição encontram-se tipicamente 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica, em base anidra. Casca de arroz vem sendo utilizada com grande eficiência como fonte de energia através da queima. Contudo, a combustão gera o problema ambiental da disposição das cinzas.⁹ Em alguns lugares as cinzas de casca de arroz, CCA, são consideradas como resíduo e são dispostas em aterros sanitários, causando poluição do ar e das águas.¹⁰ Partículas de cinzas de casca de arroz carregadas pelo ar têm sido ligadas a doenças respiratórias em seres humanos.¹¹

Pelo fato da casca de arroz apresentar grande quantidade de sílica em sua composição, ela pode ser usada como fonte alternativa deste material.¹² A queima da casca de arroz produz cinzas com teor de sílica entre 85 e 98%.¹³ Quando a queima é realizada de forma controlada, é possível a obtenção de sílica altamente reativa.¹⁴ A sílica de cinzas de casca de arroz pode ser usada como precursor para a síntese de diversos materiais, que podem ser muito úteis para aplicações industriais como catalisadores, tanto após um processo de extração e purificação, como pelo emprego direto da cinza.¹⁵ A utilização deste resíduo agroindustrial como fonte alternativa de sílica ainda reduz os custos de produção de catalisadores.¹⁶ O uso da sílica de cinza de casca de arroz tem sido reportada na preparação de zeólitas,¹⁷ e de catalisadores metálicos suportados.^{17,18} Na forma de cinza a CCA foi aplicada como catalisador de produção de biodiesel.¹⁹

Assim, pelos argumentos apresentados, estamos particularmente interessados em avaliar o desempenho de catalisadores de níquel suportados em CCA.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos catalisadores

Para obtenção das cinzas de casca de arroz, CCA, 60,0 gramas de casca de arroz e 500 mL de solução de HCl 10% v/v foram misturados e deixados por 1,0 hora à temperatura de 100 °C, correspondente ao método já utilizado anteriormente.²⁰ Esse material foi então lavado com água destilada em excesso, até obter o pH em torno de 5,0 ou 6,0. O material foi seco na estufa a 100 °C, por 24 horas. Após este tratamento, as amostras obtidas foram calcinadas à temperatura de 700 °C.

Para a deposição do níquel sobre a CCA, utilizou-se uma solução de sal de nitrato de níquel hexa hidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$). O método de impregnação em excesso permitiu a preparação de precursores catalíticos com teores de níquel variados. Assim, uma solução de nitrato de níquel com teor previamente estabelecido foi colocada em contato com a CCA em um evaporador rotativo à temperatura ambiente com agitação por 12 horas. Após este tempo, foi retirado o excesso de água a vácuo. Em seguida a amostra foi seca na estufa a 100 °C por 24 horas, sendo em seguida finalmente calcinada a 700 °C por 3 horas. Os catalisadores de Níquel suportados em CCA serão representados por NiCCA.

Caracterização dos catalisadores

A caracterização físico-química dos catalisadores é fundamental, pois possibilita explicar e prever algumas das suas principais propriedades: atividade, seletividade e estabilidade. Portanto, após a preparação do catalisador, torna-se necessário determinar a sua composição química, propriedades de textura, natureza e estrutura dos compostos formados, podendo-se valer dos mais variados métodos e técnicas tais como: medida de área específica total, difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (TPR), medida de área metálica por quimissorção de H_2 , termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os experimentos para avaliação das texturas dos materiais catalíticos foram realizados em um equipamento *Quantachrome Instruments*, modelo Autosorb - 1C. A área específica foi determinada pelo método BET (Braunauer, Emmet e Teller), o qual envolve a análise de isotermas de adsorção física de nitrogênio a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido. A chamada equação de BET permite o cálculo do volume de N_2 (V_m) necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido, a partir do qual se determina a área específica. O volume de poros e a distribuição do tamanho de poros foram obtidos pelo método BJH (Barret, Joyner e Hallender).

Na curva de Termogravimetria (TG) avalia-se a variação da massa em função da temperatura e/ou do tempo, de modo que podem ser monitorados tanto perdas como ganhos de massa. Essas variações de massa são características das reações químicas que se produzem durante o experimento. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que permite a determinação da quantidade de calor trocada em processos físicos e/ou químicos que ocorrem quando a amostra é aquecida ou resfriada. Dessa forma, a DSC fornece informações que complementam a análise por TG.

As curvas de TG foram registradas sob atmosfera de ar sintético (99,999%), com fluxo de 30 ml min^{-1} , com rampa de aquecimento 10 °C min^{-1} , da temperatura ambiente até 850 °C, utilizando cerca de 10 mg da amostra em um cadinho de alumina. O equipamento utilizado para as análises de TG foi o TGA-50H da Shimadzu.

As curvas de DSC foram registradas sob atmosfera de nitrogênio (99,999%), com fluxo de 30 ml min^{-1} , com rampa de aquecimento 10 °C min^{-1} , da temperatura ambiente até 600 °C, utilizando cerca de 8 mg da amostra em um cadinho de alumina e com um idêntico cadinho vazio usado como referência. O equipamento utilizado para as análises de DSC foi o DSC-50 da Shimadzu.

Os difratogramas de raios X das amostras foram obtidos em um equipamento Shimadzu, X-ray Diffractometer XRD - 7000, utilizando radiação, $Cu-K\alpha$ (comprimento de onda = 1,540 Å). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 20 a 120° usando um passo de 0,04° e um tempo de contagem de 3 segundos por passo. As fases presentes nas amostras foram identificadas com a ajuda do banco de dados JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards.²¹

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) foi realizada para observação de modificações na natureza das espécies metálicas provocadas pelos diferentes métodos de preparação e ativação. O equipamento utilizado para as medidas de TPR foi montado com o auxílio do detector de condutividade térmica GCROM 8000 PC. A ele foi acoplada uma unidade de medição. Esta unidade de medição contém um reator de aço de leito fixo, com lâ de vidro para acomodar o catalisador, além de um sistema de gases, de 3% de H₂ em N₂. O reator foi aquecido por um forno cerâmico, controlado por um programador linear de temperatura. A taxa de aquecimento foi monitorada por um termopar tipo K situado na parede do forno, enquanto que a temperatura do reator foi medida por outro termopar tipo K, situado na parede externa do reator. Para a realização das medidas, empregou-se cerca de 100 mg das amostras, que foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 800 °C.

A Fluorescência de raios X - FRX é uma poderosa técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente. A técnica de FRX foi empregada na determinação da composição química dos catalisadores estudados. Na preparação da amostra para análise, fez-se uma pastilha do pó da amostra, de cerca de 300 mg, e esta foi analisada sem vácuo. Esta análise foi realizada no equipamento Shimadzu, X-ray Spectrometer EDX-900, instalado no Laboratório de Engenharia Civil (LECIV/CCT) da UENF.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste em incidir um feixe de elétrons de alta energia na amostra a fim de se obter uma imagem. O feixe de elétrons pode sofrer uma interação inelástica (quando há transferência de energia do elétron primário para os átomos da amostra) com a amostra, causando uma pequena mudança de direção e conseqüente perda de energia, origina-se um sinal de imagens por elétrons secundários (ES). Outro tipo de interação permitida entre os elétrons e a amostra também ocasiona mudança de direção sem, no entanto, perda de energia. Esta interação elástica dá origem à imagem por elétrons retro espalhados. Por fim, a interação inelástica produz raios X, que podem ser utilizados para a identificação analítica.

Os catalisadores foram analisados no equipamento de MEV da marca Shimadzu Modelo Super Scan S5X-550, com EDS acoplada obtendo-se imagens de elétrons secundários (SE). Este equipamento está instalado no Laboratório de Materiais da UENF.

A adsorção química de H₂ foi realizada para determinação da área metálica dos catalisadores de níquel suportados e dispersão do níquel nos catalisadores preparados. O pré-tratamento da amostra foi realizado em célula de quartzo a uma temperatura de 373 K por duas horas para eliminação de água. Posteriormente realizou-se o tratamento térmico de redução da amostra em atmosfera de hidrogênio à temperatura de 773 K. Após a etapa de redução, isolou-se o reator, procedendo-se o abaixamento da temperatura até 306 K, temperatura da análise de hidrogênio quimissorvido. A isoterma obtida permite os cálculos da dispersão e área metálica do catalisador de níquel suportado em CCA.

Reforma seca do metano

A reação de reforma seca do metano foi realizada em um reator de aço, de leito fixo, preenchido com quartzo acima e abaixo do leito catalítico, formado com 0, 100 g de amostra. Os catalisadores foram reduzidos a 500 °C, sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de H₂ durante 1 hora, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os testes catalíticos foram conduzidos nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C, com fluxo da mistura de gás de 60 mL min⁻¹, e composição de CH₄: CO₂: N₂ na proporção volumétrica de 10: 10: 80, respectivamente. A reação ocorreu por 6 horas e o efluente foi analisado através da utilização de

dois procedimentos diferentes, devido à composição do gás efluente. Utilizou-se um detector de condutividade térmica, componente do sistema cromatográfico de análise, para verificação do H₂ e detecção por sistema de análise infravermelho para os gases CH₄, CO₂ e CO. Nesse último caso, os gases eram recolhidos em sacos especiais e enviados ao sistema de análise por uma bomba de sucção acoplada ao sistema.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os catalisadores foram analisados por métodos físico-químicos que permitiram a análise da textura dos mesmos.

Os teores metálicos dos vários catalisadores preparados foram determinados pela utilização da técnica de FRX. Os teores obtidos podem ser visualizados na Tabela 1. Esta tabela ainda mostra os resultados de área específica e volume dos poros das amostras preparadas.

Tabela 1. Características do suporte CCA e dos catalisadores de NiCCA

Catalisador	Teor de Ni (%)	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)
CCA (pura)	-	220	0,23
CCANi1	0,9	186	0,21
CCANi2	4,5	173	0,21
CCANi3	10,5	175	0,20
CCANi4	15,0	143	0,17
CCANi5	19,0	146	0,17

Pode-se verificar pela análise da Tabela 1 que uma comparação dos catalisadores preparados NiCCA com o suporte CCA, as áreas e volume de poros obtidos para os catalisadores de Níquel são menores que os valores correspondentes ao suporte respectivo sem impregnação. Este decréscimo da área pode ser atribuído a um aumento na densidade do material após a adição do níquel. Além disso, nenhuma mudança da condensação capilar ou diminuição significativa de tamanho de poro ocorre, o que indica que não há bloqueio de poros. O perfil das isotermas, que se mantém similar para diferentes teores de níquel, indica que pode haver uma estabilidade na estrutura porosa do suporte de CCA. A distribuição de diâmetro de poros para os vários catalisadores de níquel pode ser observada na Figura 1S, esta se mantendo praticamente constante para os vários catalisadores NiCCA e também para a CCA, indicando que a deposição de níquel não afeta a estrutura como evidenciado pela comparação das isotermas de adsorção.

A Figura 1 apresenta os perfis de redução dos catalisadores de NiCCA que foram previamente calcinados a 700 °C por 3 horas. Pode-se observar a presença de dois picos para os perfis das várias amostras apresentadas com diferentes teores metálicos, o primeiro ocorrendo em temperaturas menores, 573 - 673K, e o segundo em temperaturas maiores, entre 673- 873K. O primeiro pico pode ser atribuído a presença da espécie NiO, de modo que à medida que aumenta o teor de níquel da fase ativa, a área desse pico também cresce.²² Este fato está ligado à porcentagem de redução do níquel da fase ativa. Em relação ao pico obtido em maior temperatura, ele pode ser devido a uma maior interação do níquel com o suporte, dificultando sua redução.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores de NiCCA foram registrados com os respectivos materiais na forma de óxido, após calcinação a 700 °C, por 3 horas. Os difratogramas são exibidos na Figura 2, entre os ângulos (2θ) de 5 a 90°. Uma banda de difração alargada localizada na região de 21,8° correspondente à fase amorfa do suporte (sílica) pode ser observada em todos os difratogramas da Figura 2.

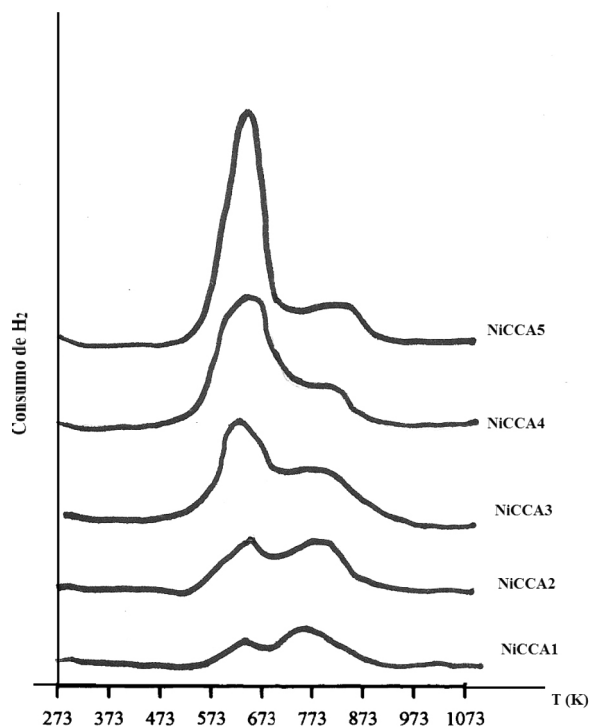


Figura 1. Curvas de TPR dos catalisadores de NiCCA

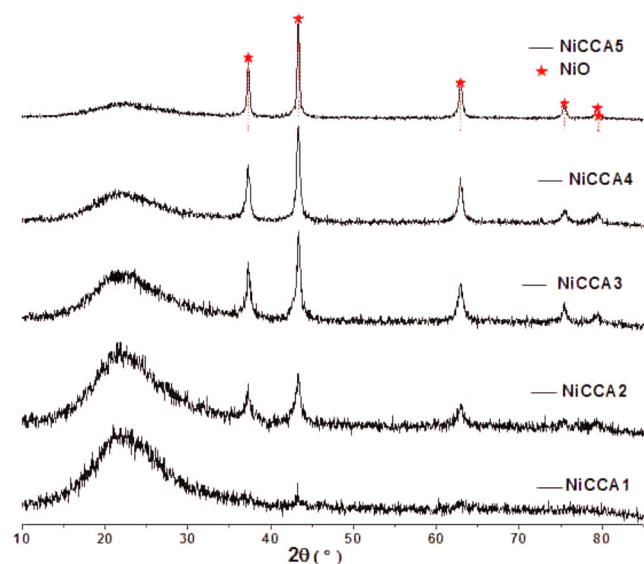


Figura 2. Difratogramas de raios X dos catalisadores de NiCCA

Picos bem definidos de difração detectados nos ângulos $2\theta = 37,3^\circ; 43,2^\circ; 62,9^\circ; 75,4^\circ$ e $79,5^\circ$ são devidos à presença da fase cristalina trigonal de NiO (JCPDS – 897390). Com o aumento no teor de Ni nos catalisadores de NiCCA, verifica-se claramente um crescimento na intensidade desses picos e um progressivo estreitamento, indicando a formação de cristais cada vez maiores. Esses ângulos são similares aos relatados em artigos anteriores, para catalisadores de níquel suportados em cinzas de casca de arroz obtidos pelo método de troca iônica.²² Nesse caso foi observada a decomposição térmica de silicato, levando a uma redispersão de íons de Ni (II) anterior à formação de cristais de NiO com tamanho reduzido para pequenos teores de níquel. Para teores mais elevados de níquel, foi observada a formação de NiO devido à decomposição de silicatos, sem observação da redispersão.²²

Esses resultados indicam que os métodos de preparação empregados neste trabalho foram efetivos para os catalisadores de níquel suportados em CCA. É possível constatar também que as amostras mantiveram suas estruturas cristalinas características em relação à impregnação de teores crescentes de metais sob a superfície de CCA.

As Figuras 3 e 2S apresentam respectivamente as curvas de TG e DSC obtidas para os catalisadores NiCCA, calcinados anteriormente à temperatura de 700 °C.

A curva de TG apresenta um pico de perda de massa bem definido na região que vai da temperatura ambiente até 85 °C, que é atribuído à perda de água, provavelmente fisissorvida na superfície do catalisador. A perda de massa relativa nessa região varia de aproximadamente 0,9% a 9,9%, obedecendo à seguinte ordem crescente de perda de água; NiCCA3<NiCCA5<NiCCA2<NiCCA4<CCA<NiCCA1. A partir da comparação das curvas de TG obtidas para a CCA pura com os demais catalisadores de NiCCA pode-se concluir que não houve nenhuma reação que pudesse indicar uma mudança na estrutura dos catalisadores, ou seja, pode-se descartar a presença de reagentes contaminantes que poderiam reagir com os catalisadores; assim, a massa dos mesmos permanece constante após a perda de água e consequente aumento de temperatura.

Nas curvas de DSC mostradas na Figura 2S observa-se também a transição endotérmica correspondente à perda de água, a qual tem início acima da temperatura ambiente e termina pouco acima de 100 °C; nenhum outro evento térmico significativo é detectado em temperaturas mais altas. Dessa forma, os resultados de TG discutidos anteriormente são completamente coerentes com os de DSC, com a amostra NiCCA3 apresentando a menor perda de água e a amostra NiCCA1 exibindo a maior perda de água, conforme apontado na relação anterior.

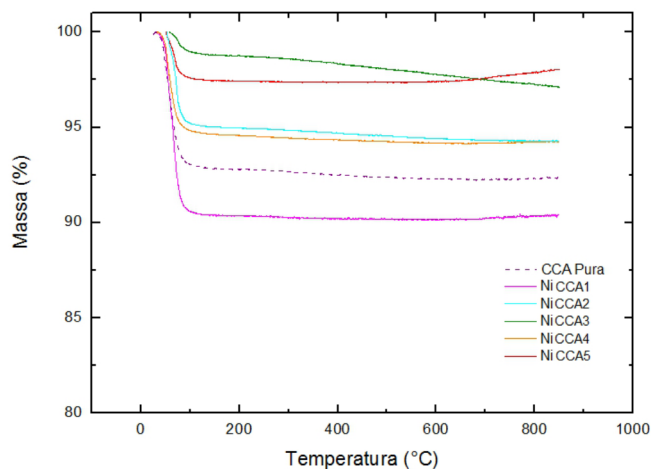


Figura 3. Curvas de ATG para as amostras catalíticas de CCA e NiCCA

Os resultados de adsorção química podem ser observados na Tabela 2, onde os catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz, após redução a 773 K em hidrogênio, são relacionado a partir de medidas de dispersão, área metálica e quantidade de hidrogênio adsorvido. Pode-se observar que à medida que aumenta o teor de níquel, isto é de 0,9% para 4,5%, aumenta inicialmente a dispersão da fase metálica. Entretanto o aumento subsequente do teor de níquel causa um progressivo decréscimo nos valores de dispersão. Assim, o catalisador com teor de níquel intermediário de 4,5% é o que apresenta a maior medida de dispersão. O aspecto anteriormente ressaltado também é válido para as medidas de área metálica e quantidade de hidrogênio adsorvido irreversivelmente.

Assim, a dispersão e a área metálica do níquel dependem da quantidade de metal depositada no suporte. Alguns autores prepararam

Tabela 2. Medidas de área metálica, dispersão e quantidade de hidrogênio adsorvido

Catalisador	Teor Ni (%)	D (%)	Área metálica (m ² g ⁻¹)	Quantidade de H ₂ adsorvido (μmol g ⁻¹)
NiCCA1	0,9	5,9	0,36	4,6
NiCCA2	4,5	13,0	3,90	50,0
NiCCA3	10,5	4,6	3,20	41,2
NiCCA4	15,0	3,9	2,90	40,4
NiCCA5	19,0	2,8	2,60	36,2

catalisadores com alta quantidade de níquel finamente disperso, mas estes catalisadores mostraram uma tendência à sinterização durante a reação.²³

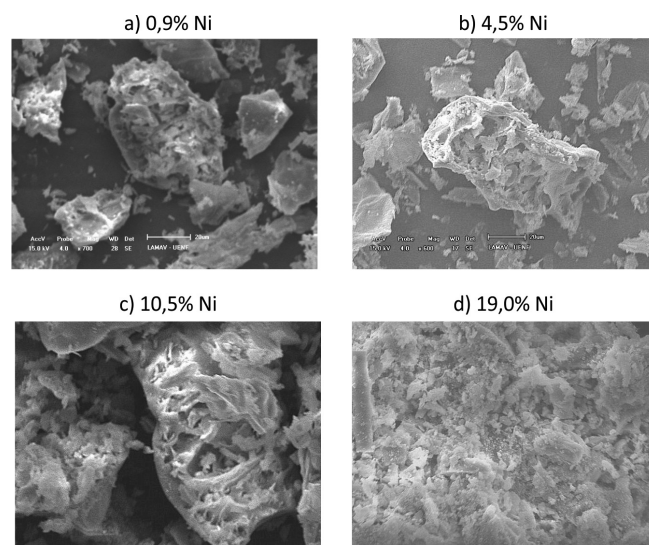
Os vários catalisadores foram analisados por microscopia eletrônica de varredura como mostrado na Figura 4 a seguir referentes às amostras de NiCCA. Através dessa análise se pode constatar que a medida que o teor de níquel aumenta, percebe-se um aumento do grau de aglomeração apresentado pelas partículas. De outro lado, nota-se que as partículas não apresentam, aspectos homogêneos nem tamanho de poros bem definidos.

Reação de reforma seca

A temperatura reacional variou de 500 a 700 °C, devido ao fato de que a reação de reforma do metano com dióxido de carbono quando conduzida a elevadas temperaturas (800, 900 °C) apresenta menor deposição de coque; assim, trabalhar em condições que favoreçam a deposição de coque pode ser mais indicado para se levantar informações quanto à estabilidade catalítica da amostra.

Os resultados obtidos na reação de reforma seca realizada às temperaturas de 500, 600 e 700 °C para os catalisadores de NiCCA, após redução a 500 °C em atmosfera de hidrogênio são apresentados na Tabela 3.

Na Tabela 3 são apresentados os valores das conversões de CH₄ e CO₂, os rendimentos em hidrogênio e monóxido de carbono, assim

**Figura 4.** Imagens de MEV para os catalisadores NiCCA

como os valores da razão H₂/CO. Sob as condições experimentais usadas, todos os catalisadores foram ativos para a reação estudada. Similarmente, as condições de estado estacionário para estes catalisadores foram alcançadas rapidamente, permanecendo constantes ao longo das 6 h de reação, com exceção de algumas amostras.

Os resultados da reatividade dos catalisadores NiCCA, Tabela 3, mostram um melhoramento das performances catalíticas em função do aumento da temperatura. Assim as conversões de metano e CO₂, tornam-se mais importantes à medida que a temperatura aumenta.

Pela análise da Tabela 3, Figuras 5 e 3S, nota-se que não é possível definir a melhor temperatura para a obtenção da razão H₂/CO igual a 1, condição ideal para reação de Fischer-Tropsch, para os catalisadores de NiCCA. Os maiores valores para H₂/CO são encontrados para o catalisador com teor de níquel igual a 4,5% (NiCCA2) de maior medida de dispersão (13,0%). Os valores de H₂/CO para este catalisador correspondente às temperaturas 500, 600 e 700 °C são respectivamente iguais a 1,58; 1,69 e 1,51. No caso do catalisador

Tabela 3. Estudo da reatividade dos catalisadores NiCCA na reforma seca do metano

Catalisador (%Ni),%D	T (°C)	Conversão (%)		Atividade (μmol g ⁻¹ s ⁻¹)		H ₂ /CO
		CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	
NiCCA1 (0,9), D=5,9%	500	66,0	48,0	35,6	34,4	1,03
	600	68,0	54,0	60,0	61,7	0,97
	700	94,0	78,0	75,4	64,6	1,17
NiCCA2 (4,5), D=13%	500	60,0	68,0	38,0	24,0	1,58
	600	78,0	72,0	55,2	32,7	1,69
	700	86,0	76,0	60,9	40,3	1,51
NiCCA3 (10,5), D= 4,6%	500	62,0	68,0	32,5	27,7	1,17
	600	80,4	76,0	43,3	33,2	1,30
	700	94,0	82,0	87,0	62,3	1,39
NiCCA4 (14,5), D= 3,9%	500	36,0	40,0	35,4	36,8	1,04
	600	52,0	44,0	36,5	41,2	0,88
	700	76,0	60,0	54,3	51,2	1,06
NiCCA5 (19,0), D= 2,8%	500	42,0	42,0	20,0	17,2	1,17
	600	66,0	62,0	13,9	15,6	0,89
	700	60,0	56,0	40,2	43,0	0,93

de menor medida de dispersão, NiCCA5, que apresenta o maior teor de níquel, o rendimento em CO supera o de hidrogênio, ocasionando H_2/CO menor que um.

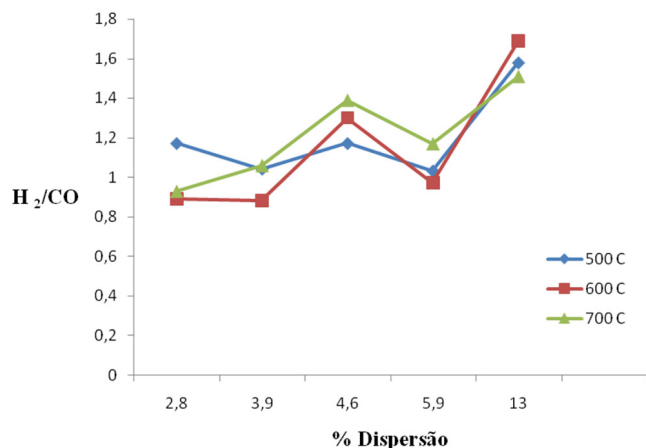
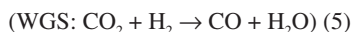


Figura 5. Variação da razão H_2/CO em função da dispersão do Ni na CCA

Nos casos em que H_2/CO é maior que 1, pode-se observar também que a seletividade para o CO_2 é maior que para o CO. Nesses casos, pode-se pensar que houve uma grande produção de hidrogênio, permanecendo grande quantidade de CO_2 e conseqüentemente menor formação de CO. Este fato pode estar relacionado à formação de vapor de água, que está sendo consumida no processo, diminuindo a quantidade de CO, por deslocamento de água-gás.

De acordo com os resultados de razão H_2/CO , pode-se observar a ocorrência de alguns valores menores que 1. Este fato é provavelmente devido a um possível consumo de H_2 no processo, como resultado da ocorrência simultânea da reação inversa de deslocamento da água;



CONCLUSÕES

Neste trabalho, um material derivado da casca de arroz, a cinza de casca de arroz (CCA), foi utilizado como suporte na preparação de catalisadores de níquel pelo método de impregnação úmida. Esses materiais foram empregados na reação de reforma seca do metano para obtenção do gás hidrogênio e gás de síntese. Os catalisadores de níquel suportados em CCA, NiCCA, mostraram-se ativos durante as seis horas de reação. A razão H_2/CO variou de 0,88 a 1,69, sendo este último valor obtido para o catalisador com maior valor de dispersão da fase metálica.

MATERIAL SUPLEMENTAR

As Figuras 1S – 3S relativas à distribuição de volume de poros, curvas DSC e variação da razão H_2/CO em função do teor de níquel, respectivamente, estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

REFERÊNCIAS

- Dalai, A. K.; Davis, B. H.; *Appl. Catal.*, A **2008**, 348, 1.
- Quiroga, M. M. B.; Luna, A. E. C.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, 35, 6052.
- Lercher, J. A.; Bitter, J. H.; Steghuis, A. G.; Van Ommen, J. G.; Seshan, K.; *Catal. Sci. Ser.* **1999**, 1.
- Cheng, Z. X.; Zhao, X. G.; Li, J. L.; Zhu, Q. M.; *Appl. Catal.*, A **2001**, 205 (1-2), 31.
- Rostrup-Nielsen, J. R.; Sehested, J.; *Adv. Catal.* **2002**, 47, 65.
- Rostrup-Nielsen, J. R.; *J. Catal.* **1984**, 85, 31.
- Dissanayake, D.; Rossynek, M. P.; Kharas, K. C. C.; Lunsford, J. H.; *J. Catal.* **1991**, 132, 117.
- Zhang, Z.; Verykios, X. E.; *Appl. Catal.*, A **1996**, 138, 109.
- Chandrasekhar, S.; Satyanarayana, K. G.; Pramada, P. N.; Raghavan, P.; Gupta, T. N.; *J. Mater. Sci.* **2003**, 38, 3159.
- An, D.; Guo, Y.; Zou, B.; Zhu, Y.; Wang, Z. A.; *Biomass Bioenergy* **2011**, 35, 1227.
- Dey, K. P.; Ghosh, S.; Naskar, M. K.; *Ceram. Int.* **2013**, 39, 2153.
- Della, V. P.; Kuhn, I.; Hotza, D.; *Mater. Lett.* **2002**, 57, 818.
- Sarangi, M.; Nayak, P.; Tiwari, T. N.; *Composites, Part B* **2011**, 42, 1994.
- James, J.; Rao, M. S.; *Cem. Concr. Res.* **1986**, 16, 67.
- An, D.; Guo, Y.; Zou, B.; Zhu, Y.; Wang, Z.; *Chem. Eng. J.* **2010**, 162, 509.
- Jang, H. T.; Park, Y. K.; Ko, Y. S.; Lee, J. Y.; Margandan, B.; *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2009**, 3, 545.
- Thuadajj, P.; Nuntiya, A.; *Procedia Eng.* **2012**, 32, 1026.
- Adam, F.; Saraswathy, B.; Wong, P. L.; *J. Phys. Sci.* **2006**, 17, 1.
- Brígida, A.; da Silva, N. P. R.; Stumbo, A. M.; Freitas, J. C. C.; *Quim. Nova*, **2012**, 35, 268.
- Della, V. P.; Hotza, D.; Junkes, J. A.; Oliveira, A. P. N.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 1175.
- Jenkins, R.; *Powder Diffr.* **1986**, 1, 51.
- Tsay, M. T.; Chang, F. W.; *Appl. Catal.*, A **2000**, 203, 15.
- Guil-Lopez, R.; Botas, J. A.; Fierro, J. L. G.; Serrano, D. P.; *Appl. Catal.*, A **2011**, 396, 40.

ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM CINZA DE CASCA DE ARROZ NA REFORMA DE METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO VISANDO A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE

Karine Zanoteli^a, Jair C. C. Freitas^b e Paulo Roberto Nagipe da Silva^{a,*,#}

^aCentro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Av. Alberto Lamego, 2000, Parque Califórnia, 28013-602 Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil

^bDepartamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Estado do Espírito Santo, Campus de Goiabeiras, 29075-910 Vitória – ES, Brasil

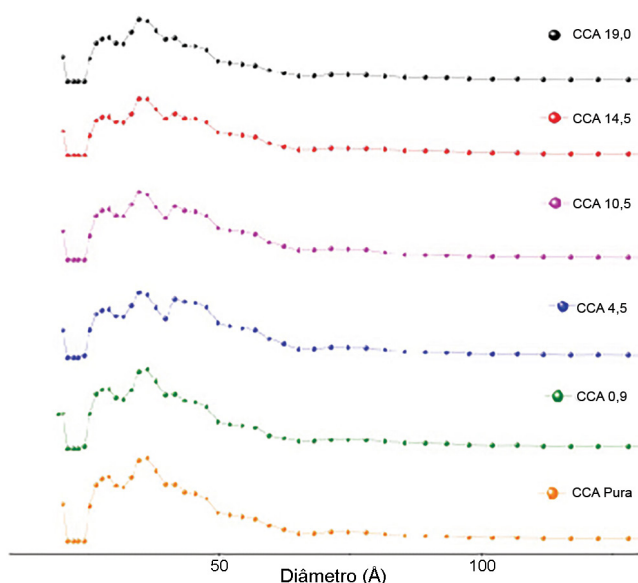


Figura 1S. Distribuição de tamanho de poros para as amostras de cinza casca de arroz e de NiCCA

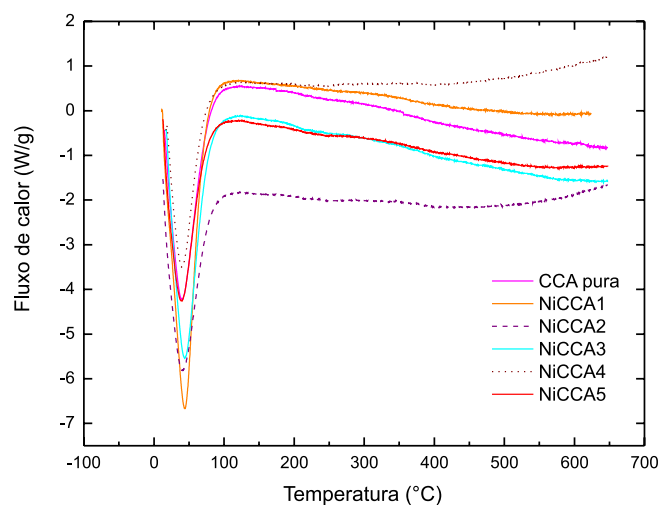
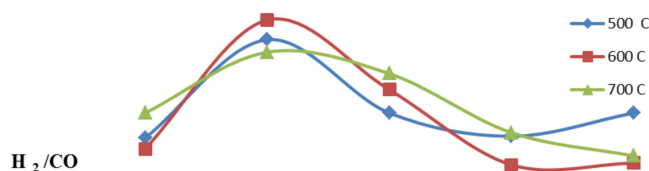


Figura 2S. Curvas DSC para as amostras catalíticas CCA e NiCCA



Teor de Ni dos catalisadores NiCCA

Figura 3S. Variação da razão H_2/CO em função do teor de Níquel dos catalisadores NiCCA

*e-mail: nagipe@uenf.br

#e-mail alternativo: prnagipe@hotmail.com