

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Otimização da reforma seca do metano com Ni/SiO₂ para produzir gás de síntese usando metodologia de superfície de resposta (MSR)

AUTORES:

Regina C. Rodrigues dos Santos, Tiago P. Braga, Bárbara M.C. Sales, Antoninho Valentini

INSTITUIÇÃO:

UFC- Universidade Federal do Ceará

Otimização da reforma seca do metano com Ni/SiO₂ para produzir gás de síntese usando metodologia de superfície de resposta (MSR)

Abstract

In this work a factorial design of experiments in conjunction with the responses surface methodology (RSM) were used to optimize the activity of Ni/SiO₂ catalyst for the syngas production and carbon dioxide consumption in the dry reforming of methane. The catalyst was characterized after calcination by XRF, XRD, H₂-TPR. The CH₄/CO₂ feed ratio and reaction temperature were chosen as the variables and the responses selected were the CH₄ and CO₂ conversion and H₂/CO ratio. The optimum reaction conditions obtained were CH₄/CO₂ feed ratio around 3 and reaction temperature of 700°C. The results of catalytic tests showed that in these conditions it is possible to achieve syngas with H₂/CO ratio close to one, and with a high carbon dioxide conversion. Therefore, the analyses of factorial design indicate that both variables, CH₄/CO₂ molar ratio and temperature, affect the system response.

Introdução

A reforma do metano com dióxido de carbono é uma interessante rota para produzir gás de síntese com baixa razão H₂/CO, adequado a produção de uma variedade de produtos químicos como metanol, ácido acético e hidrocarbonetos líquidos de cadeia longa (gasolina, querosene, lubrificantes) através de processo Fischer-Tropsch [1,2]. Adicionalmente, esse processo se destaca por sua importância ambiental, devido à possibilidade de consumo de CO₂, contribuindo para a redução de impactos ambientais.

Catalisadores de níquel suportado têm sido empregados nessa reação, principalmente devido ao seu baixo custo e elevada atividade catalítica [3,4]. No entanto, durante a reação de reforma a seco do CH₄, ocorrem reações paralelas que afetam a seletividade global do processo [5]. Assim como o tempo de uso do catalisador, pois esse pode sofrer rápida desativação durante a reação, a qual é devida à deposição de carbono (coque) em seus sítios ativos nas condições operacionais empregadas [2,5].

Dessa forma torna-se interessante investigar as melhores condições operacionais de atividade do catalisador Ni/SiO₂ na reforma a seco do CH₄, tanto para obter razão H₂/CO próximo da unidade, como para consumir CO₂. Para essa proposta um planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta foram utilizados para estudar os efeitos das variáveis (temperatura e razão CH₄/CO₂) sobre as respostas (Conversão do CH₄ e CO₂, e razão H₂/CO) e então obter as condições reacionais otimizadas de desempenho catalítica do catalisador Ni/SiO₂.

Metodologia

Preparação e Caracterização do Catalisador

O estudo foi realizado com o catalisador de níquel disperso em sílica (Ni/SiO₂), por ser este um sólido com propriedades relativamente conhecidas. O catalisador Ni/SiO₂ foi preparado pelo método dos precursores poliméricos [6] usando ácido cítrico como agente quelante, TEOS, nitrato de níquel, etileno glicol e álcool etílico como precursores. No procedimento, a quantidade de solução de nitrato de níquel foi calculada para se obter 5% (m/m) de níquel no sólido final. O tratamento térmico foi efetuado a 700°C sob fluxo de N₂, obtendo assim Ni/SiO₂. O catalisador foi submetido à análise de composição química elementar por fluorescência de raios -X (FRX), difração de raios-X (DRX) da

amostra previamente calcinada, e após a ativação, para se determinar quais as fases formadas, usando fonte de radiação de Co com $\lambda = 1.78896 \text{ \AA}$, 40 kV and 30 mA e redução a temperatura programada (TPR).

Planejamento Experimental e Atividade Catalítica de Ni/SiO₂

A reação de reforma a seco do metano seguiu um planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta (MRS). O planejamento empregado foi um planejamento fatorial 2² completos (dois fatores e dois níveis) com dois pontos centrais (para avaliar o erro experimental). Os fatores ou variáveis selecionadas foram temperatura da reação e razão molar CH₄/CO₂. O nível máximo e mínimo para a temperatura e razão CH₄/CO₂ foram 800 e 600°C, e 4 e 0,25, respectivamente com 700°C e 2,125 como pontos centrais. As conversões de CH₄ e CO₂ e a razão H₂/CO foram escolhidas como respostas.

A equação modelo com as variáveis significantes foram geradas por um software e a MSR foi utilizada para prever as condições ótimas. A avaliação da atividade do catalisador foi realizada a pressão atmosférica, usando 50mg de catalisador, previamente ativado em fluxo de H₂ por 1h a 700°C. Os reagentes e produtos obtidos foram analisados usando cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica (DCT) e coluna porapak-Q e peneira molecular 5A.

Resultados e Discussão

Caracterização do catalisador Ni/SiO₂

A análise da composição elementar realizada por fluorescência de raios-X (FRX), mostrou um conteúdo de níquel total de 5,2 (%p/p), ou seja, muito próximo do valor teoricamente calculado.

Considerando que o níquel metálico (Ni⁰) seja a fase ativa na reforma do metano, a análise de redução a temperatura programada (TPR) da amostra, após calcinação em N₂, foi realizada com o intuito de se determinar a temperatura mínima necessária para se obter a redução da fase óxido de níquel. O perfil do TPR para o catalisador Ni/SiO₂ (Figura 1) mostra duas bandas de consumo de H₂ com máximos em 380°C e 540°C.

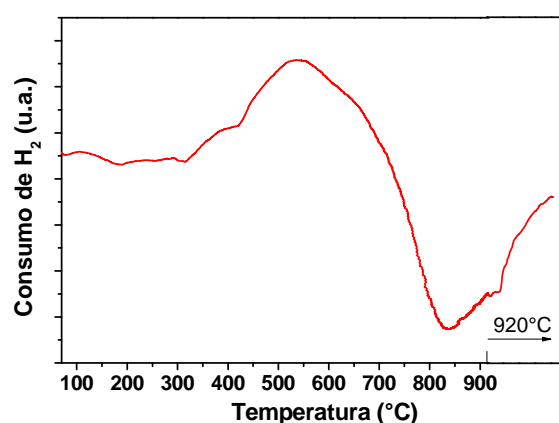


Figura 1. Perfil Temperatura Programada de Redução (TPR) do catalisador Ni/SiO₂.

A primeira banda, em menor temperatura, é atribuída a redução das espécies de NiO interagindo fracamente com o suporte, ou seja, NiO disperso na superfície do sólido. A segunda banda de maior intensidade e alargada, cujo máximo aparece em uma temperatura mais elevada (540°C), pode estar relacionada à redução do NiO presente no interior dos poros do material, oferecendo deste modo,

maior resistência a redução. Adicionalmente, observa-se um sinal negativo em temperaturas acima de 700°C. Tal fenômeno pode ser devido a produção de CH₄ ou outro hidrocarboneto leve (C₂), resultante da reação entre o carbono residual presente no catalisador, devido ao processo de síntese e o H₂ da mistura reacional. Possivelmente tal reação seria promovida apenas em elevadas temperaturas devido ao ambiente e fase que se encontra o carbono residual (carbono grafítico ocluído no interior dos poros do material). O perfil de TPR sugere que a ativação do catalisador a 700°C, sob fluxo de H₂, é suficiente para uma elevada taxa de redução do NiO a níquel metálico.

Os perfis de difração de raios-X (DRX) do catalisador, após tratamento térmico a 700°C sob fluxo de N₂ e redução a 700°C sob fluxo de H₂ por 1h, são mostrados na Figura 2.

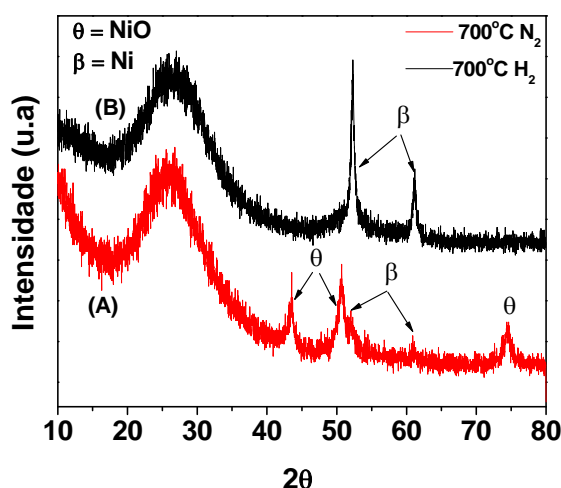


Figura 2. Difratograma de Raios-X do catalisador tratado termicamente a 700°C em N₂ (a), redução a 700°C com H₂ (b)

O difratograma evidencia a presença de picos característicos da fase óxido de níquel (NiO, JCPDS 78-0429) e da fase níquel metálico (Ni, JCPDS 04-0850), para a amostra tratada termicamente a 700°C em N₂. Isso ocorre devido ao tratamento térmico ser em elevada temperatura sob fluxo de N₂. Em tais condições, ausência de O₂ e na presença de hidrocarbonetos residuais, o tratamento em elevada temperatura promove a formação de CO e CO₂, porém com a redução do NiO para Ni⁰, observando-se assim a formação de níquel metálico.

A análise por difração de raios-X da amostra reduzida em H₂ foi realizado com o intuito de se observar além da fase predominante, se o processo de ativação promoveu a sinterização da partícula. Dessa forma, verificou-se a redução do óxido de níquel com formação de dois picos finos e intensos correspondentes a fase de níquel metálico (Ni, JCPDS 01-1260). Através do método de Scherer foi possível estimar o valor médio do diâmetro da partícula de níquel metálico, somente calcinado (16,7nm) e após processo de redução em H₂ (20,2nm). Observa-se que o NiO apresenta um diâmetro um pouco maior comparado ao submetido somente a tratamento em N₂ e 700°C. Entretanto tal diferença foi muito pequena, indicando que as partículas de níquel estão com dispersão elevada e em condições que oferecem forte resistência à sinterização. Além disso, tais tamanhos de cristalito indicam que o método de síntese utilizado favorece a formação de nanopartículas.

Análise do planejamento experimental e atividade catalítica

A Tabela 1 mostra os resultados de conversão do CH₄ e CO₂ e da razão H₂/CO obtidas, nas condições reacionais das variáveis estudadas. Todos os experimentos foram realizados de maneira inteiramente aleatória para minimizar os erros experimentais e em duplicata no ponto central.

Tabela 1. Matriz e resultados do planejamento fatorial 2² para reforma do metano com CO₂ utilizando catalisador Ni/SiO₂. Pontos fatorial e central.

Exp.	Variáveis		Respostas		
	Temp. (°C)	Razão molar CH ₄ /CO ₂	Conv. CH ₄ (%)	Conv. CO ₂ (%)	Razão H ₂ /CO
1	600	0,25	5,61	4,27	0,31
2	800	0,25	11,60	10,46	0,32
3	600	4,00	0,38	24,40	1,33
4	800	4,00	0,48	29,31	0,99
5 (C)	700	2,125	3,16	39,67	0,73
6 (C)	700	2,125	2,28	40,01	0,73

C – ponto central.

A partir da análise de regressão linear dos resultados (Tabela 1), foi possível a formulação de um modelo polinomial para descrever as respostas em função das variáveis. As equações (1), (2) e (3) mostram o modelo de primeira ordem para as variáveis (na faixa estudada), considerando todos os coeficientes de regressão com 95% de confiança.

$$\text{Conv. CH}_4(\%) = -13,7885 + 0,0319 * T + 3,3173 * (\text{CH}_4/\text{CO}_2) - 0,0079 * T * (\text{CH}_4/\text{CO}_2) \quad (1)$$

$$\text{Conv. CO}_2(\%) = -8,32133 + 0,03138 * T + 6,39200 * (\text{CH}_4/\text{CO}_2) - 0,00171 * T * (\text{CH}_4/\text{CO}_2) \quad (2)$$

$$\text{Razão H}_2/\text{CO} = 0,139500 + 0,000167 * T + 0,55200 * (\text{CH}_4/\text{CO}_2) - 0,000467 * T * (\text{CH}_4/\text{CO}_2) \quad (3)$$

O modelo obtido apresentou coeficiente de determinação R² de 0,9475, 0,3737 e 0,9999 para conversão do CH₄, CO₂ e razão H₂/CO, respectivamente; indicando que as equações acima prevêm os valores (conversão do CH₄ e CO₂ e razão H₂/CO), com 94,75%, 37,37% e 99,99% de aproximação aos valores experimentais. Para confirmação da significância dos parâmetros do modelo pela análise da ANOVA (Tabela 2), foi realizado o teste F. Dessa forma, comparando o valor de F calculado para a regressão de cada variável e suas interações com o valor de F tabelado (F tabelado= 19,16), mostrados na ANOVA para conversão do CH₄ e CO₂ e razão H₂/CO obtida com 95% de confiança, observa-se, que os fatores e suas interações, o qual possui um valor do F calculado maior que o F tabelado, são estatisticamente significantes. Apresentando com isso uma influência altamente expressiva sobre a resposta.

Tabela 2. Análise de Variância (ANOVA) para as três respostas Ftabelado (95%) = 19,16.

Fatores	Conversão			Conversão			Razão H ₂ /CO		
	Média Q.	F _{Cal} (95%)	p	Média Q.	F _{Cal} (95%)	p	Média Q.	F _{Cal} (95%)	p
(1)T(°C)	9,272	3,94	0,1852	30,802	532,91	0,0275	0,027	729,73	0,0013
(2)Razão CH ₄ /CO ₂	66,83	28,44	0,0333	379,86	6571,97	0,0078	0,714	19297,29	0,0001
1 e 2	8,673	3,69	0,1945	0,409	7,08	0,2287	0,030	810,81	0,0012
Erro	2,35			0,0578			0,000037		

MQ.= Média Quadrática; T= Temperatura.

A análise estatística foi realizada com os resultados obtidos da Tabela 1, os principais efeitos e interações entre as variáveis, sobre as respostas escolhidas, são mostrados através dos gráficos de pareto e superfície de resposta que estão expostos a seguir.

Efeito das variáveis de operação na conversão do CH₄.

O gráfico de Pareto (Figura 3a) mostra, com 95% de confiança, que somente a razão CH₄/CO₂ influenciou de modo significativo a conversão do metano. E essa teve uma influência negativa, ou seja, o aumento da razão CH₄/CO₂, na reação de reforma, tende a diminuir a conversão do metano. Deve ser observado que a pressão parcial do CH₄ foi mantida constante. A variação da temperatura não foi estatisticamente significativa para a conversão do CH₄, se comparada com a razão CH₄/CO₂, no intervalo de confiança considerado. Esses efeitos podem ser melhor visualizados, através da análise do gráfico de superfícies de resposta para a conversão do metano (Figura 3b).

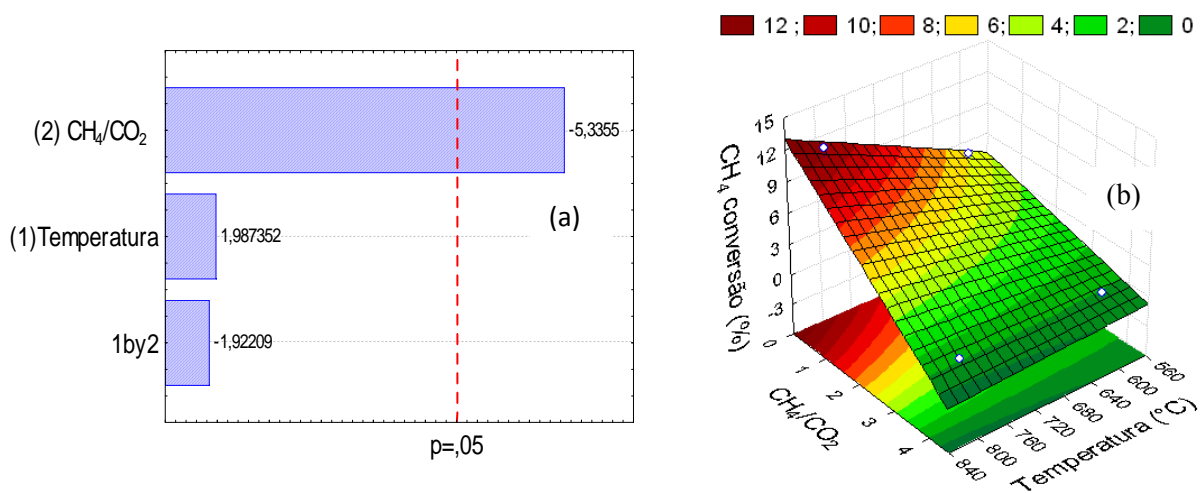
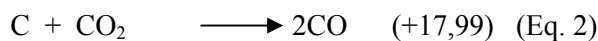


Figura 3. Gráfico de pareto ilustrando os efeitos das variáveis na conversão do metano (a) e Superfície de resposta em função da temperatura e razão CH₄/CO₂ para conversão CH₄ (b).

A figura 3b mostra que a máxima conversão do metano (aproximadamente 12%) foi alcançada em condições de alta temperatura e baixa razão CH₄/CO₂. Isso se justifica devido à reforma do metano ser uma reação endotérmica, e requer elevada energia. Entretanto o aumento da razão molar CH₄/CO₂, mantendo a pressão parcial de metano constante, promove um decréscimo da conversão do metano, pois a estequiometria da reação é de um CH₄ para um CO₂. Ao diminuir a pressão parcial do CO₂, conseqüentemente se afeta a conversão do CH₄. Adicionalmente, em menor temperatura (600°C) temos os seguintes valores para ΔG⁰ (kJ/mol):



Ou seja, apesar de termodinamicamente as condições experimentais favorecerem a reação de decomposição do CH₄, esta não é acompanhada pela reação de consumo do carbono depositado, através da reação com CO₂, na mesma extensão. Dificultando assim a própria decomposição do CH₄, devido à desativação catalítica.

Efeito das variáveis de operação na conversão do CO₂.

Analisando os efeitos através do gráfico de pareto (Figura 4a) para a conversão do CO₂, observa-se que ambas as variáveis, razão molar CH₄/CO₂ e temperatura apresentaram efeito significativo sobre a resposta para um intervalo de confiança de 95%. Tanto a razão CH₄/CO₂ quanto a temperatura influenciaram a conversão de CO₂ no processo de forma positiva. Ou seja, o aumento da razão molar CH₄/CO₂ e da temperatura da reação favorece a conversão (percentual) ou o consumo de CO₂ na reação estudada. Contudo, a variável mais significativa para o processo foi novamente razão molar CH₄/CO₂.

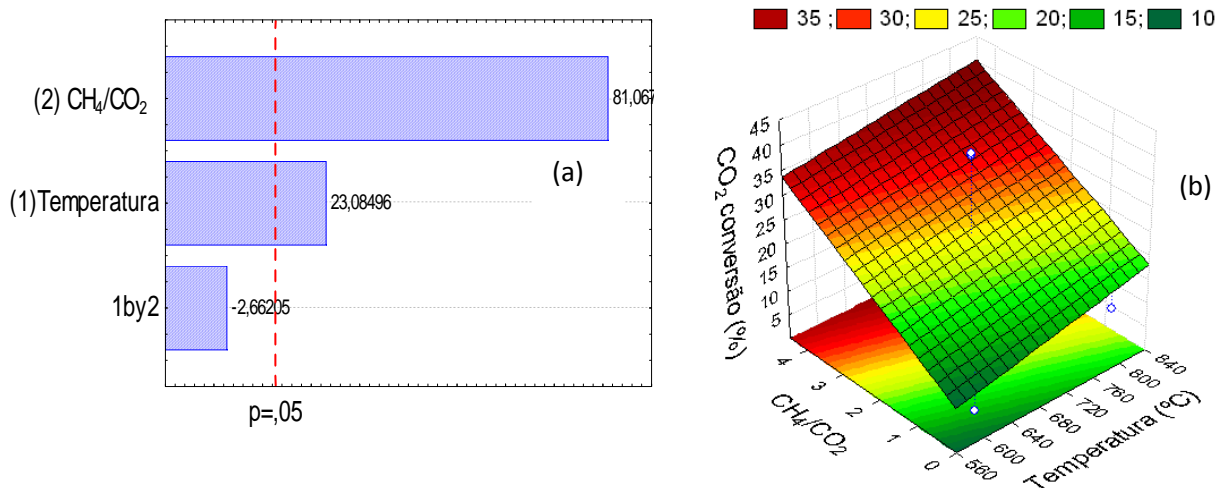
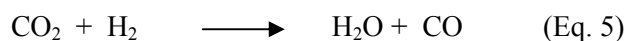
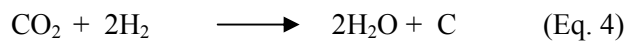


Figura 4. Gráfico de pareto ilustrando os efeitos das variáveis na conversão do dióxido de carbono (a) e superfície de resposta em função da temperatura e razão CH₄/CO₂ para conversão CO₂ (b).

A superfície de resposta obtida para a conversão do CO₂, mostrado na Figura 4b, aponta para elevada conversão de CO₂ em alta temperatura e maior razão molar CH₄/CO₂. Sabe-se que, na reação de reforma, o consumo de CO₂ pode se processar principalmente através das reações 2, 4 e 5.



Sendo que em 600°C apenas a reação 4 é favorecida termodinamicamente ($\Delta G^0 = -2,29$ kJ/mol), enquanto que em maior temperatura (800°C) a reação 2 é favorecida ($\Delta G^0 = -16,92$ kJ/mol) e as reações 4 e 5 possuem ΔG^0 (kJ/mol) de 20,10 e 3,41, respectivamente. Ou seja, 3,41 kJ/mol não é um valor muito elevado se comparado a 20,10 kJ/mol, portanto quando conduzida em elevada temperatura, as reações 2 e 5 podem ocorrer em elevada extensão, resultando em elevado consumo de CO₂. Propiciando, inclusive, em tais condições reacionais, uma baixa deposição de carbono residual e possivelmente maior estabilidade catalítica.

Efeito das variáveis de operação na razão H₂/CO (gás de síntese).

A análise estatística mostrou, através do gráfico de pareto (Figura 5a), para a resposta analisada, razão H₂/CO, que as duas variáveis estudadas e suas interações foram estatisticamente significativas, com 95% de confiança.

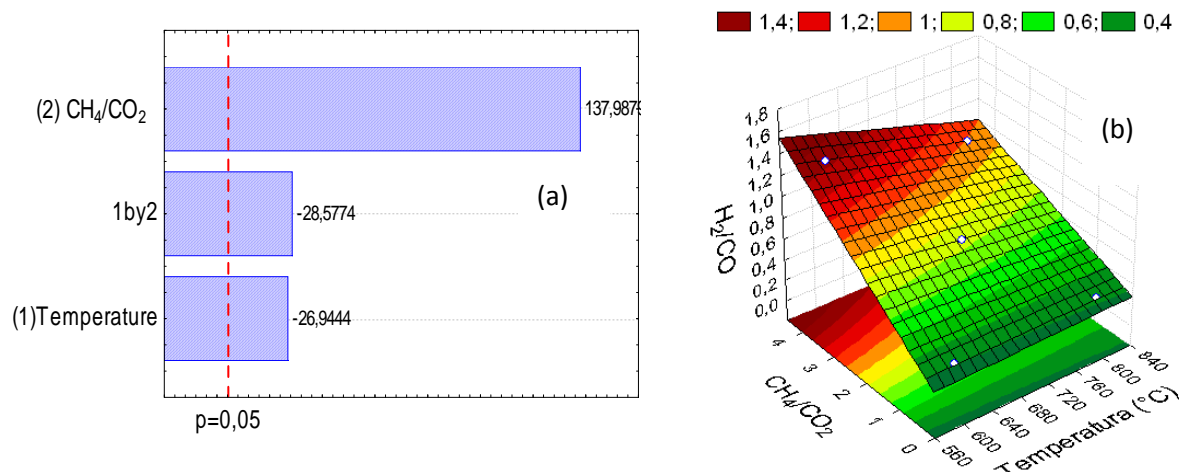


Figura 5. Gráfico de pareto ilustrando os efeitos das variáveis na razão H₂/CO (a) e superfície de resposta em função da temperatura e razão CH₄/CO₂ para razão H₂/CO (b).

Assim como para conversão do CH₄ e CO₂, a variável mais significativa sobre o valor da razão H₂/CO (gás de síntese) obtido foi razão molar CH₄/CO₂. A razão molar CH₄/CO₂ com efeito positivo e a temperatura negativo. Portanto, um aumento na razão molar CH₄/CO₂ com decréscimo da temperatura, tende a aumentar a razão H₂/CO.

Dessa forma, através da análise da superfície de resposta para a razão H₂/CO (Figura 5b), pode-se verificar a forte influência da razão molar entre os reagentes (CH₄ e CO₂) no valor obtido para H₂/CO, pois se observa que mais alto valor para razão H₂/CO é obtido com alta razão molar entre reagentes (CH₄/CO₂) e baixa temperatura. Isso indica que esses dois fatores não afetam a produção do gás de síntese independentemente. Esse comportamento deve-se a conversão do metano em baixa pressão parcial de CO₂, condições estas que não favorecem a produção de CO. Em menor temperatura, (600°C) as reações 2 e 5, que produzem CO, não são favorecidas termodinamicamente ($\Delta G^0 = 17,99$ e $9,23$ kJ/mol), enquanto que a reação 3 é favorecida ($\Delta G^0 = -6,80$ kJ/mol). Isso pode explicar a maior razão H₂/CO obtida na temperatura de 600°C e razão CH₄/CO₂ = 4.

Por outro lado, foi observado que em condições de baixa temperatura (600°C) e baixa razão molar CH₄/CO₂ foi obtida a menor razão H₂/CO (0,31). No entanto, tal resultado se deve ao consumo de H₂, através da reação 4 ($\Delta G^0 = -2,29$ kJ/mol). Em tais condições têm-se uma menor produção de H₂ através da reação de decomposição do CH₄, e a elevada pressão parcial do CO₂ pode favorecer a reação 4, e produzir CO através da reação 5, apesar de esta ter um valor de ΔG^0 igual a $9,23$ kJ/mol.

Dessa forma, considerando o ponto de vista econômico e ambiental, as melhores condições de atividade do catalisador Ni/SiO₂ na reforma a seco do metano são: temperatura de 700°C e razão entre os reagentes CH₄/CO₂ próximo de 3. A reação de reforma a seco do metano realizada nestas condições forneceu os seguintes valores: conversão CH₄ (4,36%), CO₂ (38,94%) e razão H₂/CO (0,91). Ambientalmente é interessante se obter excelente conversão do CO₂; economicamente a reação deveria se processar em baixa temperatura, e uma razão H₂/CO adequada seria próximo da unidade. Esta razão é bastante favorável para ser utilizada na produção de hidrocarbonetos líquidos (Fischer-Tropsch).

Conclusões

A metodologia de superfície de resposta utilizada para investigar as condições ótimas de atividade do catalisador Ni/SiO₂ na reforma do metano com CO₂ para produzir gás de síntese e consumir CO₂, mostrou-se eficaz. A análise estatística indicou que a variável razão molar CH₄/CO₂ teve efeito mais significativo para atividade do catalisador nas respostas avaliadas. Entretanto, com relação a razão H₂/CO, a análise também mostrou um significativo efeito de interação das variáveis temperatura e razão CH₄/CO₂, indicando que essas não afetam a produção do gás de síntese, independentemente. A análise da superfície de resposta propõe que uma temperatura de 700°C e razão CH₄/CO₂ próximo a 3 são as melhores condições. A reação realizada nessas condições ótimas obteve-se uma excelente conversão ou consumo de CO₂ (38,94%), favorável ambientalmente e razão H₂/CO (0,91), adequada para uso no processo Fischer-Tropsch.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (MCT/CNPq nº 62/2008) e a CAPES pelo apoio e bolsas concedidas, e ao Laboratório de Raios-X/UFC pelas análises.

Referências Bibliográficas

1. A. BHATTACHARYYA; V. W. CHANG; D. J. SCHUMACHER. **Applied Clay Science**. v. 13, p. 317–328, 1998.
2. Z. ZHANG; X. E. VERYKIOS. **Applied Catalysis A: General**. v. 138, p. 109-133, 1996.
3. D. LIU , R. LAU ; A. BORGNA;, Y. YANG. **Applied Catalysis A: General** . v. 358, p. 110–118, 2009.
4. F. POMPEO ; N. N. NICHIO; M. G. GONZALEZ ; M. MONTES. **Catalysis Today**., v. 107–108, p. 856–862, 2005.
5. M. M. B. QUIROGA; A. E. C. LUNA. **International J. of hydrogen energy**. v, 35, p. 6052-6056, 2010.
6. A. VALENTINI, N.L.V. CARREÑO, L.F.D. PROST, P.N. LISBOA, W.H. SCHREINER, E.R. LEITE, E. LONGO. **Applied. Catalysis A: General**. v. 255, p. 211-220, 2003.