

EFEITO DO CARBETO DE MOLIBDÊNIO (Mo_2C) NA REFORMA A VAPOR DO BIOGÁS EM CATALISADORES DE $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Beatriz Viana Marques (PIBIC/CNPq/Uem), Rafael Belo Duarte (Coorientador), Luiz Mario de Matos Jorge (Orientador). E-mail: Immjorge@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química / Reatores Químicos

Palavras-chave: Gás de Síntese; Catálise Heterogênea; Carbono.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é entender os efeitos da adição do carbeto de molibdênio em catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a reforma a vapor do biogás. Dessa forma, foram sintetizados três catalisadores, todos com carga metálica mássica 14%, sendo um apenas de níquel, um apenas de molibdênio e, por fim, um utilizando ambos os metais. O método utilizado foi da impregnação a úmido, visto que eram catalisadores suportados em alumina. Os ensaios reacionais tiveram duração de 6 horas, ocorrendo a 800°C , em reator de leito fixo. O uso do carbeto de molibdênio no catalisador de níquel aumenta sua estabilidade, eliminando variações bruscas que ocorre no processo. Já o níquel é o responsável pela atividade catalítica, sendo o responsável pela catálise das reações da reforma.

INTRODUÇÃO

Atualmente há uma emergente atenção à produção de energias renováveis, visto a necessidade de alternativas mais sustentáveis e limpas em relação aos combustíveis fósseis. O biogás, produto da fermentação anaeróbica de matéria orgânica, mostra-se promissor, visto seu aumento de produção na Europa, com previsão de chegar a 1000 TWh até 2050 (SALANO *et al.*). A reforma do biogás é de grande importância, pois aumenta seu valor agregado, produzindo gás de síntese, uma mistura entre hidrogênio e monóxido de carbono. Para essa reação, o catalisador mais comum é o níquel, que tem como benefícios uma alta atividade catalítica e um custo reduzido, sendo que geralmente são usados suportes porosos para o material metálico. Entretanto, por conta da formação de coque na sua superfície, ocorre a desativação do catalisador. Dessa forma, mostra-se benéfico o uso de carbeto de molibdênio, sendo esperado que essa adição aumente a estabilidade do catalisador e diminua a deposição de coque em sua superfície, já que é observado que o carbeto de molibdênio tenha comportamento similar à de metais nobres (MAJEWSKI *et al.*).

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação dos catalisadores.

Os catalisadores de níquel, carbeto de molibdênio e níquel e carbeto de molibdênio suportados em alumina foram preparados utilizando a técnica de impregnação a úmido. Todos os catalisadores possuíam uma concentração metálica total de 14%. Os reagentes utilizados foram o nitrato de níquel, o molibdato de amônio e a alumina (produzida pela Sigma Aldrich).

Os sais e a alumina foram dissolvidos em água destilada em quantidades apropriadas e misturados. Os catalisadores passaram por um período de maturação de 72 horas. Após esse período, foi utilizado um rotaevaporador a 90°C para que toda água fosse retirada dos catalisadores. Em seguida, os catalisadores secaram por uma semana em uma estufa a 110°C. Por fim, eles passaram pela calcinação, usando uma mufla, na temperatura de 400°C, por 4 horas.

Testes reacionais

Inicialmente, foi realizada a ativação dos catalisadores. Assim, para cada ensaio foi utilizado 1 g de catalisador, que foi submetido a uma corrente de 20 ml/min de metano e 80 ml/min de gás hidrogênio, a uma temperatura de 730°C por 30 min, com uma rampa de temperatura de 5°C/min. Para o ensaio, foi utilizado um reator de leito fixo, a uma temperatura de 800°C. Cada ensaio durou aproximadamente 6 h. O módulo era alimentado com uma mistura molar de 0,4 CO₂ e 0,6 de CH₄, com uma vazão volumétrica de 100 ml/min, além de 10 g/min de água destilada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos ensaios reacionais, observou-se diferença entre os três catalisadores, em que ambos os ensaios com os catalisadores que continham o carbeto de molibdênio foram mais estáveis, com pequenas variações decorrentes do módulo. Já o catalisador apenas de níquel apresentava uma grande variação na vazão de saída, além de ter picos de pressão, esses chegando até 3,4 bar. Essas mudanças mais expressivas podem ter relação com a maior carga metálica de níquel, relacionando-o com uma atividade catalítica mais expressiva e, por consequência, maior formação de coque, enquanto a presença do carbeto de molibdênio promove estabilidade no processo. A Tabela 1 mostra a diferença entre as vazões de entrada e saída para os três catalisadores.

Tabela 1 – Comparação entre vazões de entrada e saída.

Catalisador	Entrada (ml/min)	Saída (ml/min)	E/S
NiMo	100,64	177,53	0,5669
Ni	93,84	238,85	0,3929
Mo	120,73	127,78	0,9448

E/S representa a vazão da entrada pela vazão da saída – quanto mais próximo a 1, mais próximo é a vazão de entrada em relação a de saída.

É notável que o catalisador com níquel é o que apresenta a maior atividade catalítica, sendo ele que apresenta a diferença mais expressiva entre as vazões de entrada e saída. Já o catalisador com somente o carbeto de molibdênio apresenta atividade catalítica quase nula, visto que as vazões de entrada e saída são praticamente iguais.

As Figuras 1 e 2 são, respectivamente, os gráficos de conversão do metano e do dióxido de carbono em função do tempo para a reforma do biogás usando os três catalisadores (NiMo₂C, Ni e Mo₂C suportados em alumina).

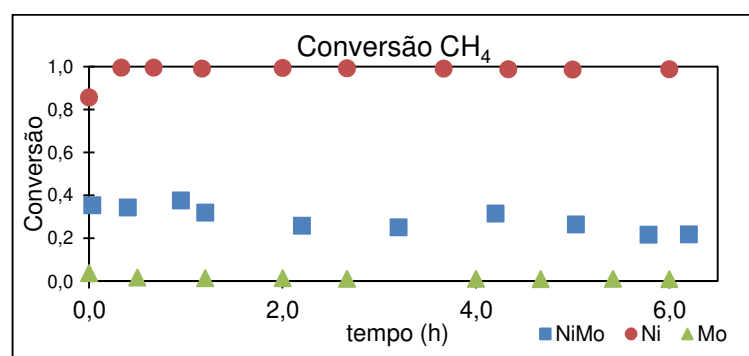


Figura 1 – Conversão do metano.

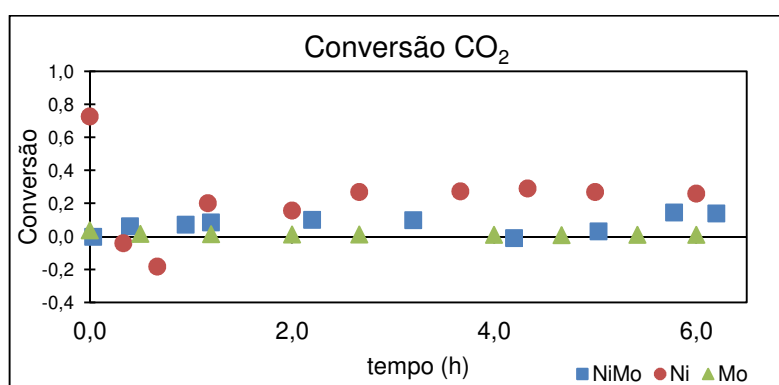


Figura 2 – Conversão do dióxido de carbono.

O catalisador de carbeto de molibdênio apresenta conversões de CO₂ e CH₄ baixas, mostrando que não afeta a atividade catalítica, enquanto o catalisador de níquel

apresenta conversões de metano próximas a 100%, mostrando sua alta atividade. Ademais, o catalisador misto de níquel e molibdênio apresenta um comportamento mais estável, visto que não foi observado incremento de pressão evidenciando a deposição do coque, com conversões intermediárias entre os outros dois catalisadores. Por fim, o carbeto de molibdênio promove reações que produzem mais hidrogênio, como a reação entre água e metano, em relação a outras reações, como a reação entre metano e dióxido de carbono, por conta da baixa taxa de conversão de CO₂ apresentada na Figura 2.

CONCLUSÕES

Conclui-se que a adição de carbeto de molibdênio no catalisador mostra-se benéfica para a reforma a vapor do biogás, já que estabiliza o catalisador, reduzindo a deposição de coque, tornando o processo mais estável.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pelo financiamento do projeto. Agradeço a COMCAP pelo uso dos laboratórios.

REFERÊNCIAS

MAJEWSKI, Artur J.; SINGH, Sunit K.; LABHASETWAR, Nitin K.; STEINBERGER-WILCKENS, Robert. **Nickel–molybdenum catalysts for combined solid oxide fuel cell internal steam and dry reforming**. Chemical Engineering Science, v. 232, p. 116341, 2021. DOI: 10.1016/j.ces.2020.116341.

SALANO, Loretta; MOIOLI, Emanuele; VALLERIO, Mattia; MANENTI, Flavio. **Industrial scale biogas reforming modelling and validation**. Chemical Engineering Journal, 2025. DOI: 10.1016/j.cej.2025.160871.