

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE BAIXOS TEORES DE
PLATINA EM CATALISADORES Ni/ γ -Al₂O₃ NOS
PROCESSOS DE REFORMA A VAPOR, OXIDAÇÃO
PARCIAL E REFORMA OXIDATIVA DO METANO

AUTOR: JOELMIR AUGUSTO COSTA DIAS

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da
Universidade Federal de São
Carlos para obtenção do título
de Mestre em Engenharia
Química, área de concentração
em Pesquisa e Desenvolvimento
de Processos Químicos.

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF

SÃO CARLOS-SP
2002

Se o mundo é mesmo parecido com o que vejo, prefiro acreditar no mundo do meu jeito.

E você estava esperando voar, mas como chegar até as núvens com os pés no chão.

Renato Russo

Dedico este trabalho à minha super-família, que são a super-mamãe Silvia, o super-papai Joel, a super-irmã Joelia, a super-vovó Leda, o super-cunhado Eduardo e a super-namorada Luciana, que me ensinaram e me ensinam cada vez mais o dom supremo do amor.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao professor Mansur, por cinco anos de orientação (e mais uns três, no mínimo, se Deus quiser, hein?).

Também aos professores José Maria, pela incessante preocupação pelo andamento do trabalho e Everaldo, pela ajuda no laboratório e no Aspen. Também a todos os que ajudaram com amizade e compreensão.

Aos grandes amigos da área, em ordem alfabética, o Aluísio, a Ana Cláudia, o Benê, o Carlos, a Carol, o Dorival (Dorva), o Glauco (Zaca), o Guaxupé, o Jeferson, o Marcelo, a Natália, a Priscila, a Rose (da Ambiental), a Sônia, a Sarita, a Sílvia, a Simoni, o Yuri, e os técnicos, o Espanhol, a dona Lucília, o Oscar, o Rômulo, e o Walter, que muito me ajudaram em todos os problemas e na convivência no laboratório.

Aos amigos Luiz Claudio (Uga!) e Álvaro (Tui), pelos apuros e risadas dadas no departamento durante este trabalho. Aos amigos de disciplina Euclides, Giancarlo, Kamilla, Tati e Vanessa, pela companhia nos estudos de FT e Termo.

À galera de casa, que são Biguá, Fabrício, Isis, Ramirez (e Yuri, de novo), e aos agregados Ângela, Gabriela, Jana, Ká, Marina Dix, Marina Ramirez, Melissa, Milena, Mônica, Sarah e Zizinho, que conseguiram me agüentar, mesmo nos momentos de nervosismo e desespero. Também aos eternos amigos Marcelo e Graciana, e Juliana e Richard, de Itajubá, pelo apoio sempre presente.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para o andamento e conclusão deste trabalho. Também aos que tentaram atrapalhar o seu andamento, pois assim o trabalho se desenvolve de forma mais rica.

Obrigado! O que seria de mim sem vocês????

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE DE TABELAS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
1- Introdução	1
2- Revisão da Literatura	3
2.1- O Processo e Aplicações	3
2.2- O Reator	4
2.3- As Reações	6
2.3.1- A Oxidação Parcial do Metano	6
2.3.2- Refoma a Vapor do Metano:	17
2.3.3- A Reforma Seca do Metano	20
2.3.4- A Reforma Mista	23
2.3.5- A Oxidação Total do Metano	26
2.4- Deposição de Carbono	27
2.5- Os Catalisadores Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , e Bi-Metálicos Metal Nobre-Ni/ γ - Al ₂ O ₃	32
2.6- Sensibilidade à Estrutura	40
3- Materiais e Métodos	44
3.1- Reagentes Utilizados	44
3.2- Preparação dos Catalisadores	44
3.3- Caracterizações	46
3.3.1- Análise Química	46

3.3.2- Difração de Raios-X (DR-X).....	46
3.3.3- Área Superficial Específica (B.E.T.)	47
3.3.4- Raio Médio e Volume Total de Poros	49
3.3.5- Redução a Temperatura Programada (TPR).....	49
3.3.6- Dessorção de Hidrogênio a Temperatura Programada – TPD-H ₂ – Área Metálica	50
3.3.7- Espectroscopia na Região do Infra-Vermelho de Reflectância Difusa por Transformada de Fourier (DRIFT)	51
3.4- Ensaio Catalítico	52
3.4.1- Reforma a Vapor.....	60
3.4.2- Oxidação Parcial	62
3.4.3- Reforma Oxidativa do Metano.....	64
4- Resultados e Discussões	65
4.1- Caracterizações	65
4.1.1- Análise Química.....	65
4.1.2- Difração de Raios-X.....	65
4.1.3- Área Superficial (B.E.T.), Volume Total de Poros e Raio Médio de Poros.....	66
4.1.4- Redução a Temperatura Programada (TPR).....	67
4.1.5- Dessorção de Hidrogênio a Temperatura Programada – Área Metálica	74
4.1.6- Espectroscopia de Reflectância Difusa por Transformada de Fourier na Região do Infra-Vermelho	79
4.2- Ensaio Catalítico	88
4.2.1- Reforma a vapor do metano	88

4.2.2- Oxidação Parcial do Metano	101
4.2.3- Reforma Oxidativa do Metano.....	118
4.2.4- Comparação entre os Processos	136
5- Conclusões	139
6- Sugestões de continuidade	142
7- Referências Bibliográficas	143

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o efeito da adição de baixos teores de Pt (0,1% e 0,3% em massa) em catalisadores de níquel suportados em γ -alumina (15% de Ni em massa). Estes catalisadores foram preparados por impregnações sucessivas sobre alumina, adicionando-se primeiramente o níquel e depois platina e calcinados ao final a 600°C em ar.

Ensaio de difração de raios-X mostraram que, estruturalmente, a platina não causa alterações significativas no precursor do catalisador. Também não se verificaram alterações texturais através dos ensaios de área B.E.T. e de medidas de volume e raio médio de poros. No entanto, experimentos de redução a temperatura programada mostraram que a platina facilita muito a redução do níquel durante a ativação. Aumento significativo da área metálica exposta e diminuição do tamanho das partículas metálicas com a adição de platina foram observados por ensaios de dessorção de hidrogênio a temperatura programada.

Durante as reações de reforma, oxidação e a combinação de ambas, verificou-se que o efeito promotor da platina foi basicamente devido ao aumento da área e à diminuição do tamanho das partículas metálicas, aumentando a conversão com o aumento da área metálica para a reforma a vapor e reforma oxidativa, e diminuindo a conversão específica com a diminuição do tamanho de partículas na oxidação parcial. Análises de espectroscopia de reflectância difusa na região do infra-vermelho das amostras reduzidas mostraram que a platina, nestes teores, não exerce influência significativa na adsorção de monóxido de carbono sobre o níquel, o que evidencia que não há alteração eletrônica sensível nos sítios de níquel por tão baixos teores de platina.

Também se verificou que, para uma mesma velocidade espacial, o rendimento em hidrogênio para a reforma oxidativa do metano é a maior entre estes três processos, tornando-o mais vantajoso para a geração de hidrogênio para células combustíveis.

ABSTRACT

The effect of platinum addition in low contents (0.1 and 0.3 % wt.) in nickel supported γ -alumina catalyst (15% Ni wt.) has been investigated. The samples were prepared by successive wet impregnations of metal ions over alumina and calcined at 600°C.

X-Ray diffraction analysis showed that, structurally, platinum did not make sensitive changes in the catalyst precursor. No changes have been observed in textural properties, as shown by B.E.T. and pore-volume experiments. However, temperature programmed reduction showed that platinum facilitates the reduction of nickel during the activation step. According to the temperature programmed hydrogen desorption analysis, a sensitive increasing in metallic area and a decrease in metallic particles size were observed.

The promotion effect of platinum in steam reforming, partial oxidation and the oxidative reforming reactions was related with the metallic area increase or the metallic particle size decrease, increasing the methane conversion with the increase in the metallic area in the case of steam and oxidative reforming, and decreasing the specific activity with the decrease in the metallic particle size, in the case of partial oxidation. Diffuse reflectance of infrared spectroscopy analysis of reduced samples showed that, in these low contents, the platinum do not influences significantly the carbon monoxide adsorption over nickel. This is evidence that there are no sensitive electronic changes in nickel sites by these low platinum contents.

The hydrogen production per methane consumed for oxidative reforming of methane is the largest of these three processes, making this process the most advantageous for hydrogen generation for fuel cells.

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 4:

Tabela 4.1: resultados da análise química.....	65
Tabela 4.2: resultados das análises texturais.....	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 2:

Figura 2.1: esquema para os mecanismos de reação para oxidação parcial do metano. D, energia de decomposição; H, variação de entalpia da reação [6].	12
Figura 2.2: micrografia de filamentos de carbono obtidos do metano em Ni/MgO a 550°C [27].	30
Figura 2.3: crescimento simultâneo de filamentos de carbono em muitas faces (111) da liga Ni-Cu [27].	31
Figura 3.1: esquema da montagem do reator para ensaios catalíticos	54
Figura 3.2: fluxograma da linha de reação	55
Figura 3.3: sistema de injeção do cromatógrafo na posição de repouso	56
Figura 3.4: sistema de injeção do cromatógrafo na posição de injeção	57
Figura 3.5: sistema de injeção do cromatógrafo na posição da virada da V-2	59
Figura 4.1: difração de raios-X das amostras	66
Figura 4.2: redução a temperatura programada da amostra NiAl	68
Figura 4.3: redução a temperatura programada da amostra I-PtNiAl	69
Figura 4.4: <i>spillover</i> do hidrogênio sobre a platina	70
Figura 4.5: redução a temperatura programada da amostra II-PtNiAl	71
Figura 4.6: redução a temperatura programada das amostras	72
Figura 4.7: ensaios de redução a temperatura programada com patamar a 600°C	73
Figura 4.8: grau de redução do níquel em função do teor de platina	74
Figura 4.9: TPD-H ₂ para as amostras	76
Figura 4.10: área metálica das amostras	77
Figura 4.11: tamanho característico das partículas em função do teor de Pt	78
Figura 4.12: espectros infra-vermelho de adsorção de monóxido de carbono na amostra NiAl em 12 a 24 torr de pressão parcial de monóxido de carbono na região do espectro do Ni ⁰	79
Figura 4.13: espectros infra-vermelho de adsorção de monóxido de carbono na amostra NiAl em 12 a 48 torr de pressão parcial de monóxido de carbono na região do Ni ⁰	80
Figura 4.14: espectros infra-vermelho de adsorção de monóxido de carbono na amostra NiAl em 12 a 48 torr de pressão parcial de monóxido de carbono em todo o espectro analisado	81
Figura 4.15: espectros infra-vermelho de adsorção de monóxido de carbono na amostra II-PtNiAl em 12 a 24 torr de pressão parcial de monóxido de carbono na região do espectro do Ni ⁰	82
Figura 4.16: espectros infra-vermelho de adsorção de monóxido de carbono na amostra II-PtNiAl em 12 a 48 torr de pressão parcial de monóxido de carbono na região do Ni ⁰	83

Figura 4.17: espectros infra-vermelho de adsorção de monóxido de carbono na amostra II-PtNiAl em 12 a 48 torr de pressão parcial de monóxido de carbono em todo o espectro analisado.....	84
Figura 4.18: espectros infra-vermelho de dessorção de monóxido de carbono na amostra II-PtNiAl em 25°C a 250°C na região do Ni ⁰	85
Figura 4.19: espectros infra-vermelho de dessorção de monóxido de carbono na amostra II-PtNiAl em 25°C a 250°C em todo o espectro analisado.	86
Figura 4.20: espectros infra-vermelho de monóxido de carbono adsorvidos a 24torr nas amostras NiAl e II-PtNiAl.....	87
Figura 4.21: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra NiAl durante reforma a vapor.....	88
Figura 4.22: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra I-PtNiAl durante reforma a vapor.....	89
Figura 4.23: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra II-PtNiAl durante reforma a vapor.....	89
Figura 4.24: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para NiAl durante reforma a vapor.....	91
Figura 4.25: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para I-PtNiAl durante reforma a vapor.....	92
Figura 4.26: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para II-PtNiAl durante reforma a vapor.....	92
Figura 4.27: constante de reação deslocamento gás-água em função da temperatura para amostra NiAl na reforma a vapor	93
Figura 4.28: constante de reação deslocamento gás-água em função da temperatura para amostra I-PtNiAl na reforma a vapor	94
Figura 4.29: constante de reação deslocamento gás-água em função da temperatura para amostra II-PtNiAl na reforma a vapor.....	94
Figura 4.30: balanço de energia e conversão da reforma a vapor para o catalisador NiAl.....	95
Figura 4.31: balanço de energia e conversão da reforma a vapor para o catalisador I-PtNiAl.....	95
Figura 4.32: balanço de energia e conversão da reforma a vapor para o catalisador II-PtNiAl.....	96
Figura 4.33: conversões totais do metano durante a reforma a vapor.....	97
Figura 4.34: rendimento em hidrogênio para a reação de reforma a vapor em cada catalisador.....	98
Figura 4.35: rendimento em dióxido de carbono para a reação de reforma a vapor em cada catalisador.....	98
Figura 4.36: conversão total do metano na reforma a vapor em função da área metálica.....	100
Figura 4.37: equilíbrio termodinâmico para a oxidação parcial a 1bar, com alimentação 2:1 CH ₄ :O ₂ e ar como fonte de oxigênio	101
Figura 4.38: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra NiAl durante oxidação parcial.....	102

Figura 4.39: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para NiAl durante oxidação parcial.	104
Figura 4.40: balanço de energia e conversão da oxidação parcial para o catalisador NiAl.	105
Figura 4.41: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra I-PtNiAl durante oxidação parcial.	107
Figura 4.42: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para I-PtNiAl durante oxidação parcial.	108
Figura 4.43: balanço de energia e conversão da oxidação parcial para o catalisador I-PtNiAl.	109
Figura 4.44: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra II-PtNiAl durante oxidação parcial.	110
Figura 4.45: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para II-PtNiAl durante oxidação parcial.	111
Figura 4.46: balanço de energia e conversão da oxidação parcial para o catalisador I-PtNiAl.	112
Figura 4.47: conversões totais para a oxidação parcial.	113
Figura 4.48: rendimento em hidrogênio para a reação de oxidação parcial em cada catalisador.	114
Figura 4.49: rendimento em dióxido de carbono para a reação de oxidação parcial em cada catalisador.	114
Figura 4.50: conversão total do metano na oxidação parcial em função da área metálica.	115
Figura 4.51: conversão total específica do metano na oxidação em função do tamanho de partículas.	116
Figura 4.52: equilíbrio termodinâmico para a reforma oxidativa a 1bar, com alimentação 1:4 CH ₄ :H ₂ O, 2:1 CH ₄ :O ₂ e ar como fonte de oxigênio.	118
Figura 4.53: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra NiAl durante reforma oxidativa.	119
Figura 4.54: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para NiAl durante reforma oxidativa.	121
Figura 4.55: constante de reação deslocamento gás-água em função da temperatura para amostra NiAl.	121
Figura 4.56: balanço de energia e conversão da reforma oxidativa do metano para o catalisador NiAl.	122
Figura 4.57: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra I-PtNiAl durante reforma oxidativa.	124
Figura 4.58: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para I-PtNiAl durante reforma oxidativa.	124
Figura 4.59: constante de reação deslocamento gás-água em função da temperatura para amostra I-PtNiAl.	125
Figura 4.60: balanço de energia e conversão da reforma oxidativa do metano para o catalisador I-PtNiAl.	125
Figura 4.61: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra II-PtNiAl durante reforma oxidativa.	127

Figura 4.62: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para II-PtNiAl durante reforma oxidativa..	128
Figura 4.63: constante de reação deslocamento gás-água em função da temperatura para amostra II-PtNiAl.	129
Figura 4.64: balanço de energia e conversão da reforma oxidativa do metano para o catalisador II-PtNiAl.	130
Figura 4.65: conversões totais para a reforma oxidativa do metano.....	131
Figura 4.66: conversão total do metano na reforma oxidativa em função da área metálica.....	132
Figura 4.67: rendimento em hidrogênio para a reação de reforma oxidativa em cada catalisador.	134
Figura 4.68: rendimento em monóxido de carbono para a reação de reforma oxidativa em cada catalisador.....	134
Figura 4.69: rendimento em dióxido de carbono para a reação de reforma oxidativa em cada catalisador.....	135
Figura 4.70: rendimento em hidrogênio para cada processo.....	137
Figura 4.71: razão hidrogênio/monóxido de carbono para cada processo	138

1- Introdução

Nos últimos anos, muito interesse têm sido voltado à produção de hidrogênio para geração de energia elétrica com alta eficiência em células combustíveis. Dentre todas as fontes de hidrogênio utilizadas, o gás natural, composto principalmente por metano, tem sido mais largamente utilizado. Isso porque este gás é bastante abundante, limpo e pode ser convertido a hidrogênio facilmente [1].

Em quase todos os casos o metano é cataliticamente convertido por reações com vapor de água (reforma a vapor), dióxido de carbono (reforma seca) e/ou com gases contendo oxigênio (reforma oxidativa ou oxidação parcial), como o próprio ar, ar enriquecido ou oxigênio puro. As tecnologias desenvolvidas, isto é, as várias versões e combinações de reforma a vapor, seca ou reforma autotérmica, são, portanto, chaves da indústria petroquímica atualmente [2].

A reforma a vapor tem sido utilizada por muitas décadas desde seu desenvolvimento em 1926 [3] e, embora aparentemente permita um alto aproveitamento do metano a hidrogênio (estequiometricamente 3 moles de hidrogênio para cada mol de metano convertido), é fortemente endotérmica, o que se apresenta como uma desvantagem para a produção deste gás com finalidade de combustível.

A oxidação parcial do metano, desenvolvida em 1946 [3], não apresenta a desvantagem da endotermicidade, sendo até levemente exotérmica, o que seria

suficiente para torná-la viável para a geração de hidrogênio para combustível, se não fosse o fato de esta gerar estequiometricamente apenas 2 moles de hidrogênio para cada mol de metano.

Visando o aproveitamento das vantagens destes dois processos citados, a reforma oxidativa do metano, que nada mais é que a associação da reforma a vapor com a oxidação parcial do metano, se apresenta como uma alternativa vantajosa para produção de hidrogênio para células combustíveis, sendo que, quando o processo se torna energeticamente neutro, ou seja, toda a energia gerada pela oxidação é consumida pela reforma a vapor, o processo é denominado conversão autotérmica do metano.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de catalisadores de níquel suportados em alumina para os processos de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa do metano, adicionando-se pequenas quantidades de platina, visando um bom aproveitamento do metano na produção de hidrogênio combustível.

2-Revisão da Literatura

2.1- O Processo e Aplicações

A conversão autotérmica, ou reforma autotérmica do metano é o processo de produção de gás de síntese que combina adiabaticamente a oxidação parcial e a reforma a vapor do metano. Desenvolvida na década de 50, suas principais aplicações estão voltadas à síntese de amônia e de metanol. A temperatura de saída dos gases é determinada pela temperatura de entrada dos reagentes e pelo aumento adiabático. Este é um processo que, para implantação, exige baixo investimento, usando apenas um projeto de reator simples. No entanto, apresenta alguns inconvenientes, como formação de coque [4]. É especialmente indicado para a produção de hidrogênio combustível, uma vez que não consome energia para sua ocorrência. A principal aplicação potencial do hidrogênio gerado neste processo é como combustível em células a combustível, que são dispositivos que produzem eletricidade e calor por reações eletroquímicas entre um combustível e o ar, com alta eficiência energética e oferecem muitas vantagens em termos de eficiência, emissão de gases e nível de ruídos [5]. De todos os combustíveis testados em células a combustível, o hidrogênio é o que apresenta a maior reatividade [1].

Existem cinco tipos de células a combustível: célula a combustível de óxido sólido (SOFC – *solid oxide fuel cells*), célula a combustível de carbonato fundido (MCFC – *molten carbonate fuel cells*), célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC – *phosphoric acid fuel cells*), célula a combustível alcalina (AFC

– *alkaline fuel cells*) e célula a combustível de polímero sólido (SPFC – *solid polymer fuel cells*). Duas delas, célula de polímero sólido e a célula alcalina, exigem hidrogênio muito puro, uma vez que a primeira sofre perda de desempenho com teores de monóxido de carbono acima de 5ppm e outra é envenenada por dióxido de carbono [5].

A composição dos gases de alimentação do reator no processo autotérmico é constituída de metano, oxigênio e vapor. Pode-se utilizar oxigênio puro ou ar. O vapor é alimentado misturado com o metano e o oxigênio [4].

É verificado, em catalisadores Rh/MgO com alimentação $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{N}_2 = 2,7:0,6:1,6:6,6$ (que corresponde à alimentação de metano, vapor de água e ar necessária para o satisfazer o balanço de energia), que a relação entre os produtos H_2/CO é estável, em torno de 2,25, um pouco maior do que a observada quando ocorre apenas oxidação parcial (próxima a 2,0). Isso mostra que a presença de vapor na oxidação parcial não muda a taxa de formação de monóxido de carbono, mas aumenta a de hidrogênio [6].

2.2- O Reator

Todas as reações envolvidas neste processo podem ser catalisadas por um catalisador apenas, mas o uso de catalisadores para a oxidação e para a reforma, separadamente, aparenta ser mais efetivo. Neste processo, a oxidação do metano se inicia a cerca de 315°C, sendo que um pré-aquecimento do leito é essencial. A

reforma a vapor torna-se significativa a temperaturas acima de 380°C. O ajuste de temperatura pode ser feito por injeção de vapor de água e ar [7].

Estudos com catalisadores de Pt, para a oxidação, e Ni, para a reforma, mostram que a oxidação começa a se tornar significativa a temperaturas entre 320°C e 450°C, dependendo da razão metano/oxigênio alimentada ao reator [7].

Experimentos feitos em reatores com dois leitos separados, um constituído de Pt/Al₂O₃ sobre outro de Ni/MgO, mostram baixas conversões de metano (entre 12% e 38%, de acordo com as razões de alimentação carbono/oxigênio gasoso e carbono/vapor) e rendimento em hidrogênio (entre 3 e 43 mol/100mol-CH₄ alimentado, de acordo com as taxas carbono/oxigênio gasoso e carbono/vapor), sendo que a variação na razão carbono/vapor leva a pequenas variações nesta conversão, enquanto a diminuição desta relação leva a um aumento do rendimento em hidrogênio e à diminuição da temperatura máxima do reator, que variou entre 470°C e 645°C, dependendo das razões de carbono/oxigênio gasoso e carbono/vapor utilizadas. Para uma mesma relação carbono/vapor, aumentando-se a razão carbono/oxigênio gasoso, aumenta-se a conversão do metano e a temperatura de leito e obtém-se uma maior seletividade em hidrogênio. Aparentemente, o vapor tem um papel importante na transferência de calor entre o leito de oxidação e o de reforma [7].

Estes mesmos catalisadores foram testados em leitos misturados, o que levou a uma conversão maior do metano (entre 38% e 92%), com aumento do rendimento em hidrogênio (entre 37,9 e 120,6 mol/100mol-CH₄ alimentado). A

temperatura do leito também é significativamente maior em leitos misturados do que em leitos separados (entre 580°C e 735°C), o que leva um aumento nas taxas de reação [7].

Quando se estuda esta reação em catalisadores bi-metálicos Pt-Ni/Al₂O₃ verificam-se as maiores conversões (entre 33% e 98%) e rendimentos em hidrogênio (entre 29 e 125 mol/100mol-CH₄ alimentado), associados às menores temperaturas de leito entre estes três arranjos (de 440°C a 600°C), o que evidencia a limitação do processo pelos fenômenos de transferência de massa e, principalmente, de calor entre as reações de oxidação e de reforma [7].

2.3- As Reações

2.3.1- A Oxidação Parcial do Metano

2.3.1-1- A Reação

A Oxidação Parcial do Metano, embora também já estudada desde os anos 50 ainda não apresentava, até poucos anos atrás, catalisador que evitasse a formação de depósitos de carbono, que o desativa. A constatação que metais nobres poderiam catalisar esta reação sem que houvesse a indesejada formação de coque fez crescer o interesse pelo processo, que começa a ser novamente investigado.

Sua importância surge pelo fato de apresentar razão H₂/CO ajustável para síntese de Fischer-Tropsch e para a produção de metanol [8].



Esta reação, em forma não catalítica, ocorre a 1100°C [10], sendo que em catalisadores Ir-Ni/La₂O₃, conversões satisfatórias ocorrem a 600°C [9].

Modelagens do processo utilizando catalisadores Ni/MgO/Al₂O₃ mostram que a operação do reator é possível tanto com ar quanto com oxigênio puro, porém com deposição de carbono, para ambos os casos. Quando ar é utilizado, a conversão do metano alcança níveis maiores que 85%, com a conversão de oxigênio variando de 96% a 100%. Quando se utiliza oxigênio puro, a conversão do metano situa-se entre 90% e 100%, não ocorrendo variação da conversão do oxigênio, com o sistema apresentando também menor deposição de coque [11].

Além disso, nestes trabalhos de modelagem também se mostra que a adição de dióxido de carbono e/ou vapor na alimentação leva a mudanças significativas na taxa H₂/CO da corrente efluente. A adição de dióxido de carbono aumenta as razões C/O e C/H da alimentação, levando, portanto, à produção de gás de síntese com baixos teores de hidrogênio. Na presença de vapor, a taxa C/H da alimentação diminui e gás de síntese com taxas H₂/CO mais altas é processado. A mudança na composição da alimentação é refletida na quantidade de coque depositada no catalisador. Quando vapor é adicionado, a deposição de carbono ocorre em uma grande região do leito catalítico. Quando dióxido de carbono é adicionado, a quantidade de coque diminui rapidamente na primeira parte do

reator devido à reação de remoção pelo dióxido de carbono, que é muito rápida (inversa do desproporcionamento do monóxido de carbono - reação de Boudouard) [11].

Ensaio de Reação a Temperatura Programada feitos em catalisadores Rh/MgO mostraram que a reação, durante o aquecimento, apresenta ignição a 550°C, temperatura a partir da qual passa-se a obter monóxido de carbono e dióxido de carbono como produtos. Esta temperatura depende do catalisador, sendo observados 500°C para Pt/MgO e 620°C para Ru/MgO [6], também em aquecimento.

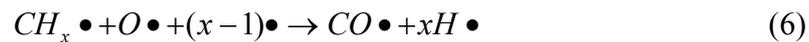
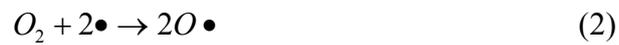
Em catalisadores Ni/ δ -Al₂O₃, com 10% em massa de níquel, com razão CH₄/O₂ igual a 2:1, a oxidação parcial se inicia a 230°C após a redução, o que indica que este é um catalisador muito eficiente para a reação [12].

2.3.1-2- Mecanismos da Reação

É sugerido pela literatura que a oxidação parcial do metano ocorra via um mecanismo de dois passos, no qual ocorre primeiro uma oxidação total de parte do metano a dióxido de carbono e vapor, seguida de reformas a vapor e seca do metano restante. No entanto, um mecanismo de oxidação parcial direta (mecanismo de um passo) também é sugerido quando atividades muito altas são observadas sob condições de alta velocidade espacial [6].

O mecanismo sugerido para a oxidação via um passo (assim como para as reformas seca e a vapor), envolve a dissociação do metano e a reação deste com átomos de oxigênio adsorvidos na superfície do catalisador [6].

O metano apresenta uma estrutura molecular estável, o que leva à necessidade de alta temperatura de reação na maioria dos casos. No entanto, metais nobres são eficientes na ativação do metano em temperaturas relativamente baixas. É verificado que, em torno de 200°C, hidrogênio é formado na quimissorção do metano, enquanto CH_x ($x = 1, 2, 3$) permanece na superfície, o que implica no fato do H se combinar e desorver da superfície do catalisador mais facilmente que o CH_x . Entre os metais nobres, verifica-se que a seqüência de atividade para a quimissorção do metano é $\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pt} > \text{Pd}$. Nesta quimissorção, o CH_x remanescente na superfície se encontra pronto para recombinar com H adsorvido ou com outro grupo de átomos ou moléculas, para formar uma nova molécula. Se esta molécula a ser formada for estável, esta reação será termodinamicamente possível. Desta forma, não há dúvida que, para a formação de gás de síntese, o oxigênio adsorvido (O_{ads}) é a espécie mais indicada para reagir com o grupo $(\text{CH}_x)_{\text{ads}}$. Neste caso, se O_{ads} estiver presente em quantidade suficiente, gás de síntese será produzido. No caso das reformas seca e a vapor, o dióxido de carbono e o vapor de água são responsáveis pelo fornecimento desta espécie, o que será discutido nas próximas seções. Na reação de oxidação parcial, o O_{ads} provém da dissociação do oxigênio [6]. Desta forma, a reação procede pelo seguinte mecanismo [6]:

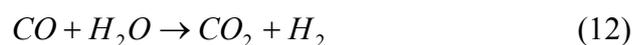
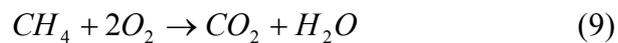


A reação 2 consiste na decomposição do oxigênio. As reações 3, 4 e 5 representam a ativação do metano. A reação 6 consiste na recombinação das espécies adsorvidas e, por fim, as reações 7 e 8 são as de dessorção dos produtos. Este processo de oxidação a um passo é muito similar aos processos de reforma a vapor e seca, como será visto adiante [6].

Segundo a literatura, a intensidade de ligação O-Metal está envolvida na etapa determinante da reação. Isso porque o O_{ads} pode se dessorver da superfície, formando O gasoso atômico, o qual é muito mais reativo e menos seletivo que o O_{ads} , e é, portanto, responsável pela oxidação total do metano, produzindo dióxido

de carbono e vapor de água. Desta forma, é de se esperar que a oxidação proceda por ambos os mecanismos: via um passo e via dois passos (oxidação + reforma seca e a vapor), sendo que a predominância entre os dois mecanismos se dá de acordo com a intensidade da ligação O-Metal [6].

A reação de oxidação via dois passos ocorre da seguinte forma: combustão do metano (9), que fornece dióxido de carbono e vapor de água, seguida pelas reformas do metano com vapor de água (10) e dióxido de carbono (11), além da reação de deslocamento gás-água (*water-gas shift*) que acompanha as reações de reforma (12) [4, 8, 9, 10, 11].



Desta forma, se torna visível que a oxidação parcial via dois passos depende do progresso da oxidação total e das reformas para a produção do hidrogênio.

Neste processo, a deposição de carbono pode se dar pela desidrogenação total do metano (reação 13) e desproporcionamento do monóxido de carbono, ou reação de Boudouard (reação 14), como nas reformas [11]:



O esquema dos mecanismos da reação de oxidação parcial está ilustrado na figura 2.1, onde se verifica que a partir da mistura entre o metano e o oxigênio pode-se formar diretamente monóxido de carbono e hidrogênio (segundo à esquerda na figura) ou dióxido de carbono e água, que se reagirão com o metano novamente formando monóxido de carbono e hidrogênio (segundo a direita na figura).

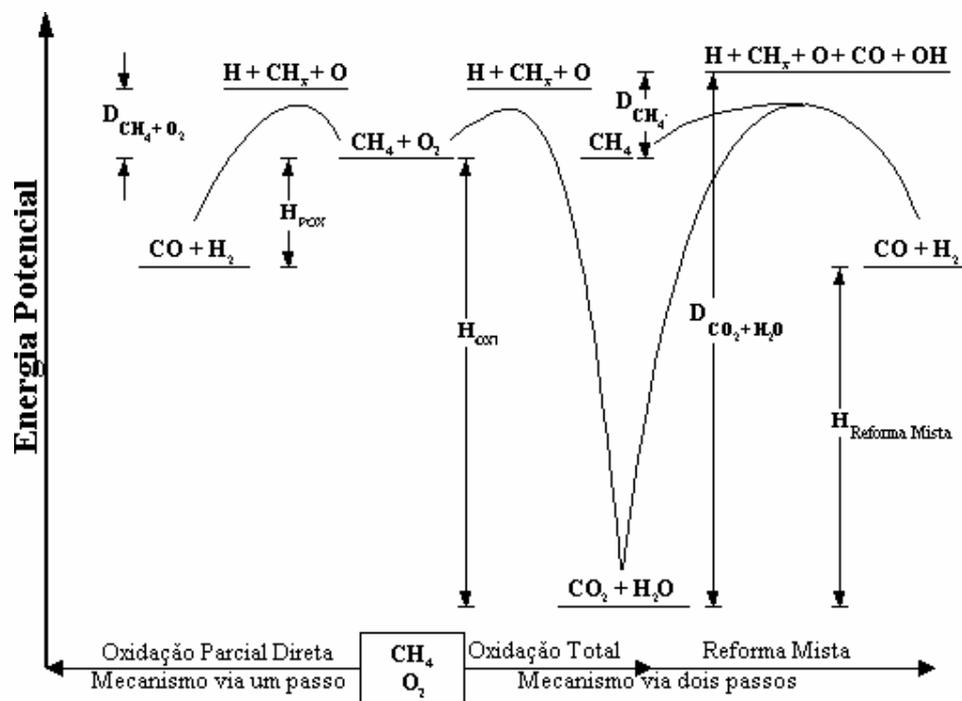


Figura 2.1: esquema para os mecanismos de reação para oxidação parcial do metano. D, energia de decomposição; H, variação de entalpia da reação [6].

Foi verificado, em catalisadores de Ni, que a oxidação parcial envolve a adsorção tanto do metano quanto do oxigênio, sendo que espécies de oxigênio participam diretamente na ativação do metano. Além disso, verificou-se também que a dissociação do metano quimissorvido é a etapa importante nesta reação [12].

2.3.1-3- Catalisadores

Os catalisadores utilizados na oxidação parcial, assim como os da reforma e os da oxidação total, são os metais das colunas VIII-B da tabela periódica: os nobres Pd, Rh, Ru, Pt, Ir e os não nobres Ni, Co e Fe [12, 13]. Em espécies de níquel, apenas o Ni^0 é ativo para a oxidação parcial, sendo os óxidos NiO e o NiAl_2O_4 ativos apenas para a oxidação total. Também é observado que a adição de metais nobres ao sistema $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ pode promover a redução a Ni^0 em temperaturas mais baixas. No entanto, o maior problema dos catalisadores de Ni é a deposição de coque. Por outro lado, verifica-se que catalisadores de Ir/ TiO_2 garantem alta atividade e seletividade a gás de síntese na oxidação parcial do metano sem deposição de carbono [9].

Como citado na seção 3.1-2, o catalisador exerce uma influência determinante no caminho seguido pela reação, de acordo com a ligação O-metal. Verifica-se que em catalisadores de Pd e Pt, os quais apresentam fraca ligação O-metal e, por isso, formam altas concentrações de O atômico gasoso, o mecanismo predominante é o de dois passos, o que é evidenciado por baixas seletividades a monóxido de carbono observadas para catalisadores Pd/MgO e Pt/MgO em

relação a dióxido de carbono. Catalisadores de Rh, Ru e Ir, no entanto, apresentam ligações O-Metal mais fortes, apresentando predominantemente oxidação via um passo e, conseqüentemente, alta seletividade a monóxido de carbono, como verificado em amostras Rh/MgO, Ru/MgO e Ir/MgO [6].

Em catalisadores de níquel suportado, verifica-se que a tendência para a oxidação parcial é a do mecanismo via dois passos, observando-se no leito catalítico a presença de duas regiões térmicas distintas durante a reação: uma região exotérmica no início do leito, atribuída à combustão (ou oxidação total) do metano, e uma região endotérmica subsequente, atribuída às reformas seca e a vapor do metano. Além disso, observa-se também que em catalisadores de níquel suportados em mulita, a formação de hidrogênio e monóxido de carbono exige que o níquel esteja na forma reduzida, que é obtida em situação deficiente em oxigênio. Neste caso, a velocidade do processo é limitada pela taxa de difusão do oxigênio até o interior dos poros, sendo a concentração deste gás na superfície do catalisador durante a reação essencialmente zero, permitindo assim a permanência do níquel no seu estado de oxidação zero [3, 14].

Ensaio de oxidação parcial do metano foram realizados em catalisadores comerciais de níquel (25% do metal em massa), manufaturados pela United Catalyst Co. para a reforma a vapor de hidrocarbonetos leves. O suporte era constituído de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{CaO}$ na razão 7:2:1 em alimentação $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ igual a 1,78:1:25 (deficiente em oxigênio) e o níquel foi reduzido em atmosfera de hidrogênio e oxidado posteriormente com oxigênio a NiO e NiAl_2O_4 antes da

reação. Nestes ensaios, na temperatura inicial de 550°C, a conversão do metano era baixa (6%) e os produtos da reação eram essencialmente dióxido de carbono e vapor de água. O aumento da temperatura até 750°C elevou apenas a conversão, não ocorrendo produção de monóxido de carbono. No entanto, em temperaturas acima de 750°C, verificou-se tanto um aumento brusco na conversão quanto a formação de monóxido de carbono com 95% de seletividade, devido à redução do níquel no interior do leito. Além disso, nessas condições, a temperatura nos primeiros milímetros do leito era cerca de 50°C maior do que a observada nas regiões subsequentes do leito, o que evidencia o mecanismo via dois passos para este catalisador. Análises do catalisador durante esta reação mostraram que na região onde a temperatura era mais alta, o níquel permaneceu em fase oxidada, como NiO/ α -Al₂O₃. Na região endotérmica, subsequente à região exotérmica, verificou-se que o níquel estava na fase metálica, como Ni/ α -Al₂O₃. Deve-se ressaltar que a redução da temperatura leva à oxidação do níquel metálico a NiO [14].

Resultados semelhantes de divisão de leito foram observados em catalisadores Ni/Al₂O₃, analisados por XPS e DRX. Nestes ensaios, pode ser verificada a presença de NiAl₂O₄ na superfície de contato inicial do leito com os reagentes, fase esta que apresentava atividade moderada para a oxidação total do metano. Logo abaixo desta região, a fase predominante era NiO+Al₂O₃, onde a completa oxidação do metano a dióxido de carbono e vapor de água ocorria, resultando em altas temperaturas nesta seção e em total consumo do oxigênio. Na

região de ausência de oxigênio, após a oxidação do metano, a fase predominante do catalisador era Ni/Al₂O₃, onde a temperatura do leito era mais baixa, sendo esta a região onde ocorriam as reformas seca e a vapor do metano remanescente. Nos mesmos ensaios também foi verificado que, se o tempo de contato dos gases com o catalisador é muito curto, oxigênio não reagido causa a oxidação de todo níquel metálico à fase inativa NiAl₂O₄ [3].

Vários óxidos, tais como CeO₂, γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃, La₂O₃, MgO, CaO, Silicalita-I (ZSM-5 com alto teor de sílica tendo quase nenhuma capacidade de troca de cátion ou acidez), AlPO-5, TiO₂, ZrO₂, mulita, PrO₂, Dy₂O₃, etc. já foram usados como suporte [3, 6, 8, 9, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18]. Para catalisadores monometálicos de Ir ou Ni, verifica-se que a ordem de atividade quanto ao suporte decresce da forma TiO₂>La₂O₃>Y₂O₃, ZrO₂>Al₂O₃>MgO>SiO₂. Não foi observada deposição de carbono em TiO₂ e La₂O₃, sendo que estes suportes também apresentaram as maiores seletividades a monóxido de carbono e hidrogênio, fornecendo razão H₂/CO=2 [9]. Já para catalisadores bimetálicos de Ir-Ni, a ordem de atividade catalítica passa a ser La₂O₃>Y₂O₃>ZrO₂>Al₂O₃>TiO₂>MgO>SiO₂, sendo que, a 600°C, não foi verificada atividade em catalisadores suportados nestes dois últimos óxidos nas reações de oxidação parcial e total do metano [9]. Em SiO₂, verificou-se que, apesar da Pt apresentar atividade para a formação de gás de síntese, o Pd mostra baixa atividade e tende a formar coque em altas temperaturas, enquanto que o Fe e o Co produzem apenas dióxido de carbono e vapor de água. Já em Al₂O₃, o Pd se

apresenta bem ativo para a oxidação parcial, obtendo 80% de conversão do metano a 500°C e razão CH₄/O₂ de 1,5 [3].

2.3.2- Refoma a Vapor do Metano:

2.3.2-1- A Reação:

A reforma a vapor do metano é o principal processo industrial de produção de hidrogênio e gás de síntese [19]. Consiste em uma reação química entre o vapor de água e o gás natural, para a formação da mistura hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano. Sendo assim, as principais reações que ocorrem no processo são a conversão do metano em monóxido de carbono e hidrogênio, ou seja, a reforma a vapor propriamente dita (eq.1), e a reação de deslocamento gás-água (*WGS – water gas shift*) (eq.2) [20].



Enquanto a reação 1 é endotérmica e, portanto, favorecida a temperaturas altas, a reação 2 é exotérmica e favorecida a temperaturas baixas. No entanto, ambas as reações ocorrem simultaneamente no reator de reforma [20].

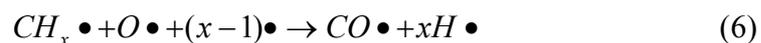
O processo de reforma a vapor tem sido utilizado por muitas décadas, desde seu desenvolvimento, em 1926, e durante todos esses anos muitos avanços na tecnologia do processo têm sido alcançados. Em um processo típico, o gás

natural reage com vapor sobre catalisador de Ni/ α -Al₂O₃ para produzir hidrogênio e monóxido de carbono com razão H₂:CO 3:1 [3].

A reação é tipicamente feita em um forno tubular a 900°C a pressões de até 30atm. Excesso de vapor é utilizado para prevenir a formação de carbono no catalisador, sendo que a razão molar de H₂O/CH₄ na alimentação varia de 2 a 6, dependendo da utilização do gás de síntese da saída. Compostos de potássio ou outros óxidos básicos (CaO e MgO, por exemplo) são tipicamente usados para acelerar as reações de remoção de carbono [3].

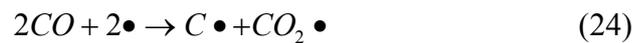
2.3.2-2- Mecanismo da Reação

Propõe-se o seguinte modelo para o mecanismo da reforma a vapor [6, 20]





Também pode ocorrer:



Estas reações estão envolvidas no processo de formação de carbono-coque. Este carbono deposita-se sobre o catalisador, levando à obstrução dos poros e conseqüentemente à desativação do catalisador [20].

A formação deste carbono se dá na superfície do catalisador através da dissociação do metano sobre a superfície do metal, produzindo espécies altamente reativas, que são provavelmente carbono atômico. No entanto, parte deste não reage, convertendo-se em espécies menos reativas, por polimerização ou rearranjo atômico, espécies estas que podem ser gaseificadas, dissolverem-se nos cristais metálicos ou serem encasulados à superfície. O carbono dissolvido difunde-se através do metal, precipitando-se na interface metal-suporte, onde formará filamentos de carbono do tipo “whisker”, que deslocam os cristais metálicos da superfície do suporte, resultando mais tarde no desprendimento da partícula metálica do suporte [20].

Existem dificuldades em eliminar a formação de carbono sobre o catalisador, sendo realizados muitos esforços para diminuí-la. Atualmente, nas indústrias, contorna-se o problema através da alimentação de excesso de vapor,

que remove o carbono. No entanto, existe uma tendência a se diminuir a razão de alimentação H_2O/CH_4 para diminuir-se o consumo de vapor e, conseqüentemente o de energia. Para isso, é evidente a necessidade de desenvolvimento de catalisadores mais estáveis para o processo [20].

2.3.3- A Reforma Seca do Metano

2.3.3-1- A Reação:

A Reforma Seca do Metano consiste na reação do metano com o dióxido de carbono, resultando em hidrogênio e monóxido de carbono [21]:



Devido à razão de produtos H_2/CO de 1:1, esta reação tem um papel importante na indústria, em associação com a reação de reforma a vapor, para a geração de gás de síntese com razão mais apropriada para diversas reações, tais como síntese de metanol, síntese de Fischer-Tropsch, etc [21]. Esta reação é acompanhada pela reação inversa do deslocamento gás-água (*Reverse Water-Gas Shift – RWGS* – Reação 26), o que causa desvios da razão H_2/CO de 1:1 [22]:



2.3.3-2- Mecanismo da Reação:

A ativação do metano se procede como na reforma a vapor:



Esta ativação deve ser simultânea à ativação do dióxido de carbono:



Verifica-se que o oxigênio adsorvido resultante da dissociação do dióxido de carbono facilita a dissociação do metano, ao mesmo tempo que a presença do hidrogênio adsorvido e possivelmente outros resíduos CH_x estimulam a dissociação do dióxido de carbono [22]. Assim se desenvolve a reforma seca, da mesma forma que a reforma a vapor:



É necessária a sincronia entre a ativação do metano e do dióxido de carbono, pois caso isso não ocorra, haverá acúmulo de espécies carbonáceas indesejáveis no sítio ativo, o que por impedir a adsorção dos reagentes, diminuirá o rendimento da reação [22].

Existem sugestões também de que a reforma seca ocorra através da conversão do dióxido de carbono a monóxido de carbono e vapor de água através da reação reversa do deslocamento gás-água (reação 26) e subsequente reforma a vapor, embora seja uma sugestão controversa [6].

É verificado que, devido à grande semelhança entre os mecanismos de reforma a vapor e reforma seca, que se diferenciam basicamente apenas na fonte de oxigênio adsorvido, os dados cinéticos dos dois processos sob condições similares são os mesmos [6].

2.3.3-3- Catalisadores

Em geral os catalisadores constituídos de metais de transição da família VIII-B são razoavelmente ativos para a reação de reforma seca, entre eles os nobres Pt, Ru, Pd, Ir, Rh, e os não nobres Cu, Co e Ni. Não se observa, na verdade, boa atividade somente para o Fe. É observada atividade também para o Mo_2C e o WC [22].

O desempenho do catalisador de níquel depositado em diversos suportes cerâmicos já foi bastante estudado, obtendo-se bons resultados. Dentre os

diversos, deve se destacar a grande resistência à desativação mostrada pela magnésia, e a alta conversão oferecida pela alumina, embora este apresente alta instabilidade [22].

2.3.4- A Reforma Mista

2.3.4-1- A Reação

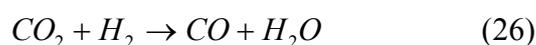
A reforma mista consiste no processo de reforma do metano onde são alimentados ao reator metano, dióxido de carbono e vapor de água simultaneamente. Este processo se aplica quando se deseja um maior controle da relação H_2/CO [22]. Os catalisadores para o processo podem ser os mesmos utilizados para ambas as reformas. No processo autotérmico, como visto nas seções anteriores, devido ao mecanismo via dois passos da oxidação parcial, a reforma mista ocorre e, por isso, é importante seu entendimento.

Ensaio de reação a temperatura programada mostraram que, em catalisadores de Rh/MgO, a ignição do processo de reforma mista se dá a 570°C com a ocorrência simultânea de ambas as reformas, seca e a vapor (reações 15 e 25). Também foi observado nestes ensaios um comportamento bastante semelhante ao da oxidação parcial, o que indica mecanismos semelhantes, como também já descrito em seções anteriores [6].

Verifica-se que a atividade dos catalisadores metálicos nobres varia na ordem $Ru > Rh > Ir > Pt, Pd$ [6].

2.3.4-2- Mecanismo das reações

Experimentos com dióxido de carbono marcado $^{13}\text{CO}_2$ na reforma mista em catalisadores Rh/MgO resultaram em produtos CO e ^{13}CO , assim como efluentes $^{13}\text{CO}_2$ e CO_2 o que indica que durante a reação existe recombinação dos átomos de carbono, provenientes do metano e do dióxido de carbono, com oxigênio adsorvido. Desta forma, o ^{13}CO poderá ter vindo da reforma do metano com $^{13}\text{CO}_2$, o CO_2 não marcado poderá ter vindo da reação de Boudouard (reação 14) e o monóxido de carbono não marcado, da reação reversa de deslocamento gás-água (reação 26).



Além disso, um evento também importante, que se evidencia, é a troca de oxigênio entre monóxido de carbono e dióxido de carbono, a qual deve ser muito rápida no suporte óxido a alta temperatura [6].



Dióxido de carbono e monóxido de carbono se adsorvem e decompõem-se na superfície metálica através das reações 27, 28 e reversa da 22 da seguinte forma [6]:



Se monóxido de carbono e o dióxido de carbono, reagentes nas reações acima, forem marcados com ^{13}C , teremos como produto ^{13}C adsorvido. Desta forma, é de se esperar que, como previsto nos mecanismos de reforma seca e a vapor, mais especificamente nas reações reversas da 18, 19 e 20, exista a formação de fragmentos $^{13}CH_x$. No entanto, nestes experimentos não se observou a formação de tais espécies, o que indica que o carbono formado da decomposição do dióxido de carbono e do monóxido de carbono é menos ativo do que o proveniente da decomposição do metano [6].

Os ensaios de reação a temperatura programada em catalisadores Rh/MgO mostraram que as reformas seca e a vapor se iniciam ao mesmo tempo, o que indica que ambas dividem os mesmos intermediários, ou seja, espécies CH_x adsorvidas e O adsorvido, como visto nos mecanismos de cada reforma descrito nas seções anteriores, diferenciando-se na fonte deste oxigênio. Este mecanismo também é válido para catalisadores de Ni. Desta forma, como ambas as reformas apresentam mecanismos semelhantes, suas cinéticas são semelhantes também e, assim como na oxidação parcial a um passo, a atividade dos catalisadores é determinada pela taxa de ativação de metano e na estabilidade relativa da ligação oxigênio-metal [6].

Também é observado, neste processo, a inibição da reação pela presença do dióxido de carbono e vapor de água simultaneamente, uma vez que, para catalisadores de Rh/MgO e Ru/MgO a atividade para cada reforma individualmente foi maior do que na reforma mista, o que pode estar associado a um bloqueio dos sítios ativos por estes reagentes, dificultando a dissociação do metano [6].

2.3.5- A Oxidação Total do Metano

2.3.5-1- A Reação

A Oxidação Total do Metano, ou seja, sua combustão, consiste na reação abaixo:



A importância da oxidação total do metano catalisada se dá, entre outros motivos, pela temperatura de ignição mais baixa quando comparada com a combustão não catalisada. Estudos mostram que, para a combustão do metano não catalisada, a ignição ocorre na temperatura de 615°C, caindo para 400°C quando catalisada [23].

Uma das propriedades críticas da combustão catalítica é a estabilidade do catalisador, porque a desativação deste leva a uma combustão incompleta. Parte da desativação se deve a um decaimento da área superficial específica do suporte, uma vez que geralmente se usa alumina para este papel, material este que se

sinteriza apreciavelmente durante a transição de suas fases meta-estáveis até a fase estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [24].

2.3.5-2- Catalisadores

Os catalisadores capazes de promover a combustão do metano podem ser divididos em dois grupos: metais nobres, sobre os quais a reação começa em temperaturas baixas, as vezes chegando à ambiente; e os óxidos de metais de transição, que são menos eficientes, mas muito mais resistentes a temperaturas altas. Entre os catalisadores mais comumente usados estão os bimetálicos Pt-Pd, devido à sua alta atividade [24].

Estudos apontam catalisadores de metais nobres como Pt, Pd, Rh ativos para a oxidação total do metano [25]. Verifica-se que catalisadores de Pd são mais ativos do que de Pt, e que quando estes catalisadores estão juntos no mesmo suporte, a atividade é maior [24]. Existem estudos que verificam a eficiência de Pd/NiO para esta reação [26].

2.4- Deposição de Carbono

Desativação de catalisadores baseados em níquel, principalmente atribuído à coqueificação, ou deposição de carbono, é o maior problema na aplicação destes catalisadores. Este depósito de carbono ocorre de várias formas: carbono atômico adsorvido, que é altamente reativo; carbono amorfo; carbono filamentosos e carbetos [22].

O carbono atômico adsorvido é aquele cuja quantidade formada não varia com o tempo de reação, sendo proporcional à atividade da reforma, o que sugere sua participação como intermediário da reação [22].

O carbono amorfo é formado encapsulando a partícula metálica, resultando em desativação. Sua deposição ocorre através da formação de um polímero $\text{—CH}_2\text{—}$, o qual é lentamente transformado em depósitos poliaromáticos menos reativos, tendendo a grafite [22].

O carbono filamentosos (também chamado de carbono Whisker) é formado no processo de dissociação de hidrocarbonetos. Esta dissociação ocorre de um lado do cristal do metal, enquanto sua nucleação ocorre no lado oposto, o que ocasiona o crescimento de uma fibra de carbono sem desativação do sítio. No entanto, esta fibra pode crescer e se romper, causando a remoção da partícula metálica do catalisador [22].

A fase carbeto surge da reação do carbono com o metal, arrastando-o para fora da estrutura, provocando corrosão por "pitting" [22].

O mecanismo de formação de carbono consiste em dois passos. O primeiro é a formação de átomos de carbono por um composto intermediário tipo carbeto. O segundo passo é a formação de uma fase gráfitica [27]. O hidrocarboneto deverá se dissociar para a produção do carbono monoatômico do tipo carbeto, também chamado C_α , que é facilmente gaseificado e, por isso, é um intermediário da reação. No entanto, se existe excesso desta espécie de carbono, a

polimerização é favorecida, formando-se a fase grafítica, ou C_{β} , que é muito menos reativa que a fase carbeto, o que levará ao seu acúmulo e a dissolução no níquel [19].

O crescimento de filamentos de carbono se inicia em partículas de metal de 50 a 500 Å de diâmetro. O passo principal do crescimento do filamento é a difusão do átomo de carbono através da partícula. As faces do cristal de níquel apresentam propriedades e funções diferentes na formação de carbono: as faces (100) e (110) iniciam cataliticamente a geração de átomos de carbono a partir do metano, enquanto que a face (111) é responsável pela construção da estrutura grafítica [27].

A face (100) no Ni é orientada na direção do crescimento do filamento. A face (111) forma uma pirâmide com um vértice oposto à direção do crescimento do filamento. Desta forma, o filamento de carbono consiste de lâminas de grafite em forma de cones coaxiais, as quais são alinhadas paralelamente à direção da interface metal-carbono. A forma da partícula metálica é geralmente plana e bem pronunciada. O diâmetro desta partícula excede o do filamento. A face (111), que é a face mais desenvolvida na estrutura do metal, é perpendicular à direção do crescimento do filamento e apresenta contato com os planos (002) do grafite. O lado desocupado das faces (100), que não tem contato com o carbono, aparenta ser o centro para a decomposição do metano [27]. A figura 2.2 apresenta uma micrografia de filamentos de carbono formado em catalisadores de níquel, onde se observa a descrição feita acima.

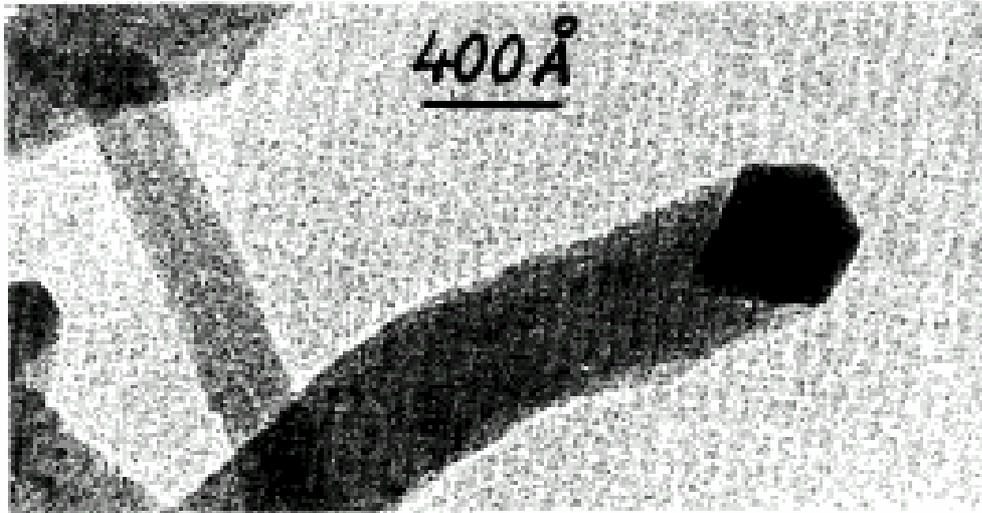


Figura 2.2: micrografia de filamentos de carbono obtidos do metano em Ni/MgO a 550°C [27].

O gradiente de concentração garante a difusão de carbono através do cristal de níquel. A concentração de carbono nas faces frontais das partículas de níquel são próximas ao Ni_3C , enquanto que a concentração de carbono nas faces (111) no lado oposto da partícula é próxima à solução saturada de carbono no níquel. Deve-se observar que quando a velocidade de formação do filamento é baixa, o processo é mais ordenado [27].

Em ligas de Ni-Cu, o carbono se forma simultaneamente em duas faces opostas (111) da partícula da liga, levando à formação de filamentos em forma de anéis com inclusão do metal. Em alguns casos, o carbono se forma em três faces (111) da liga Ni-Cu e inicia a formação de filamentos de carbono nas três direções, como se observa na figura 2.3 [27].

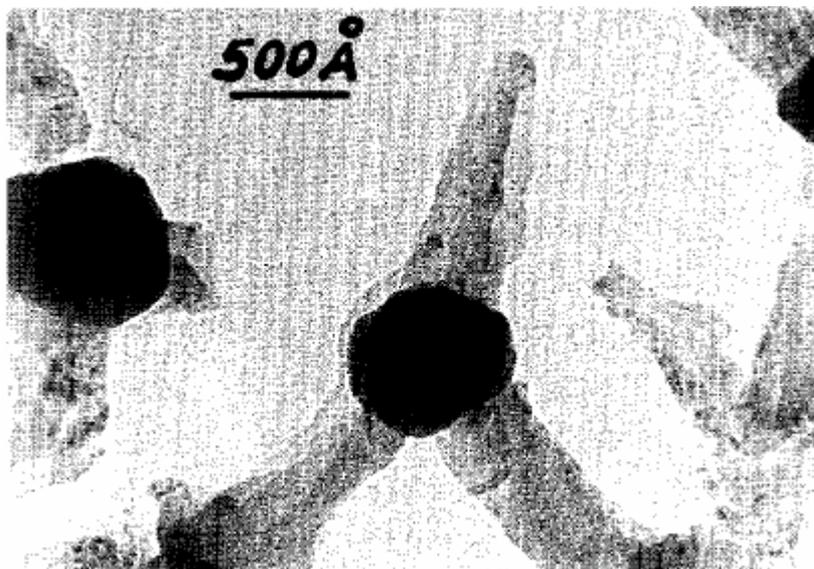


Figura 2.3: crescimento simultâneo de filamentos de carbono em muitas faces (111) da liga Ni-Cu [27].

A dissociação do metano (reações 3, 4 e 5) e a reação de Boudouard (reação 14), são, provavelmente, as duas rotas da deposição do carbono [28].

Em ensaios de reforma seca do metano sobre catalisadores de níquel suportados em alumina, com razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$, verificou-se que o aumento do teor de níquel resultou em drástico aumento da quantidade de carbono depositada. Além disso, para catalisadores com 5% em massa de níquel suportados em alumina, o aumento da temperatura também elevou a taxa de coqueificação [28].

Também em catalisadores 5%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reforma seca, quando se aumenta a razão $\text{CH}_4:\text{CO}_2$, a quantidade de carbono depositado aumenta, ao contrário do que ocorre quando se aumenta a concentração de dióxido de carbono

na alimentação. Neste caso, observa-se uma diminuição da quantidade de carbono depositada, o que indica que a taxa de coqueificação apresenta uma relação positiva com a pressão parcial de metano, e negativa com a pressão parcial do dióxido de carbono. Isto mostra que o dióxido de carbono inibe a deposição de carbono, sugerindo que a decomposição do metano pode ser a principal rota para a deposição de carbono [28].

Na reforma a vapor verifica-se também a formação de carbono pirolítico, originário de processos com radicais livres, através do craqueamento do metano (possível a temperaturas acima de 600°C), uma vez que nas condições deste processo, é possível a ocorrência de reações homogêneas na fase gasosa. Ela ocorre a partir da condensação de material polimérico de alto peso molecular em superfícies relativamente frias, tanto no catalisador como nas paredes do reator. Desta forma, como esta reação ocorre em fase gasosa devido à temperatura, a minimização do espaço aquecido e a diluição dos radicais livres no próprio vapor (para impedir a polimerização homogênea) são métodos bons para evitar este tipo de depósito [19].

2.5- Os Catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃, e Bi-Metálicos Metal Nobre-Ni/ γ -Al₂O₃

Como observado nas seções anteriores, catalisadores de níquel são ativos para todas as reações envolvidas no processo de conversão autotérmica do metano, apesar de serem susceptíveis à forte deposição de carbono em todas as reações citadas, e à oxidação a NiO e fases de forte interação com o suporte como

o NiAl_2O_4 , no caso da oxidação parcial do metano. Desta forma, para este processo, é importante que o catalisador de níquel apresente resistência a estas formas de desativação. Também é desejável que o catalisador apresente alta estabilidade térmica e seja facilmente ativado, uma vez que a temperatura Tamman, acima da qual a sinterização do níquel é esperada, é de 590°C , menor do que a temperatura normal de operação do reator para os processos de reforma (cerca de 800°C a 900°C) [19].

Existem vários estudos visando aumentar a estabilidade à coqueificação de catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reforma seca, devido à alta conversão oferecida por este suporte [22, 23, 29]. O aumento da resistência do catalisador, tanto estruturalmente, quanto à oxidação e à deposição de carbono se dá com a adição de promotores, que são elementos ou compostos que atuam no mecanismo da reação ou na estrutura do catalisador.

Alguns mecanismos de atuação de promotores na diminuição da desativação por coque de catalisadores de níquel são descritos abaixo [19]:

O primeiro mecanismo é o de controle de tamanho de partícula exposta. É claro, a partir das reações 18, 19 e 20, que as reações de reforma (e oxidação) requerem a adsorção e dissociação do metano para formar intermediários carbonáceos. Também é claro que o coque se origina destes mesmos intermediários. Portanto, pode-se concluir que a formação do coque requer partículas de metal maiores que o requerido pelos processos de reforma, pois, para a deposição do coque é necessário a polimerização deste carbono, o que requer

que vários átomos de carbono adsorvidos estejam próximos o suficiente para se ligarem, enquanto que a gaseificação deste, que é o caminho natural das reformas e oxidação (reação 6) requer apenas um átomo. Desta forma, a polimerização do carbono deverá necessitar de mais de um sítio. Assim, pode-se limitar a coqueificação limitando-se o número de sítios disponíveis em uma partícula, diminuindo-se assim a quantidade de carbono atômico próximos e a polimerização destes. Através da adsorção controlada de enxofre, por exemplo, pode-se delimitar conjuntos de sítios, através de sua forte ligação com metais, reduzindo-se assim a coqueificação no processo [19]. O rutênio, quando adicionado a catalisadores de Ni/SiO₂ também age desta forma através da diminuição das partículas e do aumento da dispersão do níquel [30].

Outro mecanismo de controle é baseado na idéia de prevenção da formação de carbeto. Como visto na seção anterior, o carbeto é um intermediário essencial na formação do coque. Desta forma, a prevenção da sua formação pode diminuir a coqueificação. Sabe-se que a estrutura eletrônica do carbono é muito semelhante à dos metais tetra e penta-valentes *p*, tais como Ge, Sn e Pb, ou As, Sb e Bi, e o próprio enxofre. Estes elementos apresentam elétrons *p* livres próximo ao orbital estável *s*. O carbeto de níquel é formado da interação dos elétrons *2p* do carbono e *3d* do níquel. Portanto é possível que os metais tetra ou penta-valente *p* possam também interagir com o níquel através dos mesmos tipos de elétrons, reduzindo-se assim a formação de carbeto por concorrência. Verifica-se, através deste efeito, que a adição de pequenas quantidades de estanho reduzem

significativamente a formação de coque, não tendo quase nenhum efeito na reforma a vapor [19].

Uma outra possibilidade de minimização do coque é acelerar a sua gaseificação, o que é verificado na ação de óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e terras-raras, esses últimos sendo muito focados nos anos mais recentes. Pode-se citar o efeito da céria, por exemplo, na reforma seca, onde esta atua adsorvendo dióxido de carbono e na reforma a vapor, onde adsorve água, aumentando a gaseificação do carbono [19].

São verificadas aplicações industriais para catalisadores Ni/Al₂O₃ promovidos com hidróxido de potássio, magnésia e urânia, pela ICI, Haldor Topsoe e British Gas, respectivamente, para a redução da desativação por coque. No entanto, verifica-se que o hidróxido de potássio, apesar de favorecer a gaseificação do coque, diminui a atividade catalítica, e a magnésia, a baixas temperaturas (aproximadamente 450°C) se hidrata formando hidróxido de magnésio, o que causa a diminuição da resistência estrutural do catalisador [19].

Quando o suporte γ -Al₂O₃ é impregnado com íons Ni²⁺ e aquecido a 600°C, duas reações concorrentes ocorrem na superfície da alumina: uma produz um composto como NiAl₂O₄ e outra segrega óxido de níquel livre NiO. O óxido de níquel suportado apresenta fraca interação com a alumina, sendo facilmente reduzido em temperaturas entre 350°C e 700°C. Já o NiAl₂O₄ (aluminato de níquel) apresenta uma forte interação, e é dificilmente reduzido em temperaturas

abaixo de 700°C em hidrogênio. Também deve-se destacar que a proporção de aluminato de níquel em relação ao óxido de níquel livre aumenta com o aumento da temperatura de calcinação e pode diminuir com a adição de outros íons metálicos antes do níquel na superfície da alumina [22, 31]. Desta forma, quando suportado em alumina, a reducibilidade do níquel é fortemente afetada pela interação níquel-suporte [22, 31] e a dispersão do níquel metálico é essencialmente determinada pela dispersão do Ni^{2+} antes da redução [31].

Similarmente ao níquel, um cátion promotor, tal como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ce^{4+} e La^{3+} também pode interagir com a superfície da alumina durante o tratamento térmico da amostra contendo nitratos destes metais, desde que o óxido metálico formado da decomposição deste nitrato tenha propriedades básicas e vá reagir com os grupos ácidos de hidroxila na superfície da alumina para produzir um composto de superfície [31]. Desta forma, a adição destes óxidos básicos, assim como outros óxidos de terras-raras com caráter básico, principalmente o La_2O_3 , resulta na diminuição da interação níquel-suporte, promovendo sua redução [22, 31].

Óxidos de metais básicos, no entanto, reduzem a habilidade de decomposição do metano através do aumento da densidade eletrônica da fase metálica [19, 22, 23], e é de concordância geral que nos processos de reforma e oxidação, esta etapa de decomposição do metano (reações 18, 19 e 20) é a etapa limitante do processo [19]. É observado porém, nos catalisadores bimetálicos com metal nobre e níquel aplicados à reação de reforma seca, que o metal nobre

promove a adsorção e esta dissociação do metano, deslocando a etapa limitante do processo à dissociação do dióxido de carbono (reações 27 e 28) e à oxidação das espécies CH_x (reação 6) [32]. Desta forma, é bem conhecido que catalisadores bimetálicos podem apresentar atividade, seletividade e estabilidade maiores que catalisadores monometálicos para a reforma seca [30].

Além disso, a promoção da redução do níquel pela platina é constatada através de ensaios de redução a temperatura programada de catalisadores Ni/SiO₂, onde se verificou que a taxa de redução do níquel aumentou e a temperatura de pico de redução diminuiu pela presença do metal nobre, tanto puro como em liga NiPt, o que é atribuído ao fenômeno de *spillover* do hidrogênio dissociado na fase metálica. No entanto, para isso é necessário que a distância entre as partículas reduzidas e não reduzidas seja curta. Desta forma, este efeito é mais pronunciado em catalisadores onde os dois metais são impregnados, do que em catalisadores obtidos a partir de mistura mecânica entre precursores dos dois metais [33].

Catalisadores à base de solução sólida Ni_{0,03}Mg_{0,97}O apresentam altas atividade e estabilidade para a reforma seca em altas temperaturas, embora a baixas temperaturas, tanto a atividade quanto a estabilidade são bem reduzidas para a reforma seca e a vapor. Isso se atribui à oxidação da fase ativa pelo dióxido de carbono ou pelo vapor de água nestas temperaturas mais baixas, onde a baixa conversão não torna a atmosfera com caráter redutor tão forte quanto ao apresentado pela mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, em contraste com o que ocorre em altas temperaturas, quando estes compostos estão presentes em

maior quantidade. Nos mesmos estudos, foi verificado que a adição de metais nobres, no caso Pt, Pd e Rh, aumentaram tanto a estabilidade do catalisador quanto a conversão dos reagentes nas mesmas baixas temperaturas. Além disso, verificou-se que estes metais promoveram a redução do Ni e estabilizaram o seu grau de redução durante a reação de reforma. Isso também se deveu provavelmente ao efeito *spillover* do hidrogênio adsorvido sobre o sítio de metal nobre à superfície do níquel. Também foi verificado nestes estudos a formação de uma liga Ni-Pt [32]. A adição de rutênio em catalisadores de níquel suportados em sílica também resultou em aumento notável do seu desempenho na reforma seca do metano, em comparação com catalisadores monometálicos destes metais, excluindo um possível efeito aditivo dos dois metais [30].

Estudos cinéticos na reforma seca mostraram que a adição de metais nobres em catalisadores de níquel provoca decréscimo da ordem de reação com respeito ao metano e a aumenta levemente em relação ao dióxido de carbono. Geralmente, a adsorção dissociativa do metano ocorre mais facilmente em metais nobres que sobre níquel. Em contraste, a dissociação do dióxido de carbono ocorre facilmente na superfície do níquel, favorecendo a desativação por oxidação. Desta forma, a adição de metais nobres promove a dissociação do metano, aumentando a resistência à oxidação [32].

Além disso, a introdução de metais nobres não levou a alterações na área B.E.T. do catalisador de níquel, mas levou a uma menor dispersão das partículas de níquel devido à maior redução deste metal [32].

Existem também estudos sobre a oxidação parcial do metano com aplicação de bimetálicos, envolvendo o níquel com metais nobres como o Ir para diminuir o teor destes metais nobres, que são caros, e aumentar a estabilidade do Ni à desativação. Nestes catalisadores bimetálicos se observa que a eventual oxidação do Ni⁰ a NiO será reduzida pelo hidrogênio ou monóxido de carbono formados na reação, sobre os sítios ativos de irídio metálico. Além disso, nestes catalisadores, o aumento do teor de Ni além de 0,5% não leva a um aumento muito grande no rendimento da produção de gás de síntese, aumentando a quantidade de carbono formada. Também é notável a conversão de metano observada sobre catalisadores bimetálicos se comparados com os monometálicos. Catalisadores Ir(0,25%)-Ni(0,5%)/La₂O₃ foram bastante ativos para geração de gás de síntese, com uma pequena quantidade de carbono depositado, enquanto os catalisadores monometálicos Ni(0,5%)/La₂O₃ e Ir(0,25%)/La₂O₃ não produzem gás de síntese, o que pode ser atribuído ao aumento da resistência dos sítios metálicos à oxidação oferecida pelos bimetálicos [9].

Outro fato verificado nos metais nobres é a não dissolução de carbono em sua superfície, como ocorre no níquel, evitando a formação do coque na reforma seca. O paládio é o único metal nobre que forma carbono devido provavelmente à formação de uma solução sólida intersticial deste carbono no metal. Outro comportamento que se nota no paládio é a não interação com o níquel, sendo que quando juntos no suporte, formam agregados separados. Já o rutênio e a platina interagem com o níquel, sendo que as partículas bimetálicas

níquel-platina e níquel-rutênio apresentam suas superfícies enriquecidas com níquel [30].

2.6- Sensibilidade à Estrutura

O conceito de centros ativos foi primeiramente proposto por Hugh Stott Taylor, em 1925, vindo da observação de que os catalisadores poderiam ser envenenados por um número de moléculas insuficiente para cobrir toda a sua superfície e que, portanto, existem algumas localizações na superfície que possuem toda a atividade apresentada por eles. Ele especulou que estes centros ativos poderiam consistir em átomos com baixos números de coordenação e generalizou o conceito afirmando que “a fração da superfície que é ativa depende da reação a ser catalisada”, o que incidia no fato de algumas reações poderem usar toda a superfície para reações, enquanto outras necessitarem de locais altamente específicos e, portanto, utilizarem apenas frações pequenas desta superfície. Mais tarde, Michel Boudart introduziu os termos *facile* e *demanding* para descrever estas duas situações, palavras estas que foram substituídas pelos termos insensível à estrutura e sensível à estrutura [34].

Atualmente a reação é dita como sensível à estrutura quando sua taxa (ou TOF – *Turnover Frequency*) é altamente dependente do tamanho de partículas metálicas, no caso de catalisadores monometálicos, da composição da superfície, no caso de ligas, ou da estrutura cristalográfica da superfície exposta. Estas dependências são classificadas respectivamente como sensibilidade ao tamanho de

partículas, sensibilidade ao tamanho do conjunto e sensibilidade à estrutura do plano. No entanto, mesmo esta classificação ultimamente se mostra inadequada para alguns processos. De qualquer forma, a constatação de que o TOF da reação é sensível à estrutura pode significar que algumas geometrias específicas dos centros ativos são necessárias, e que é improvável que tais sítios sejam encontrados em partículas grandes ou pequenas [34].

A base geométrica para a sensibilidade ao tamanho de partículas tem sido questionada e necessita de estudos mais aprofundados. Primeiramente, existe a possibilidade de que a mobilidade superficial torne mais suaves os efeitos geométricos e estruturais em partículas pequenas em condições de reação, especialmente se a temperatura é alta ou se a reação é muito exotérmica. A temperatura de fusão da superfície pode ser muito menor que os valores do material inteiro e, partículas pequenas são quase que totalmente formadas por átomos superficiais. Em segundo lugar, os efeitos de tamanho podem ser uma consequência da mudança nas estruturas eletrônicas dos átomos que formam a partícula, pois para partículas muito pequenas, as propriedades dos átomos superficiais se aproximam das propriedades de átomos livres [34].

O valor de TOF pode aumentar ou diminuir com o tamanho de partículas, dependendo da forma de sensibilidade. Para o entendimento de cada caso, deve-se distinguir dois tipos de efeitos diferentes: os efeitos intrínsecos e os efeitos induzidos. Os efeitos intrínsecos são causados pelas propriedades das partículas por si somente; exemplos disso seriam a maior fração de átomos de baixo número

de coordenação em partículas pequenas, nas quais é difícil a formação de múltiplas ligações Metal-C, e a maior probabilidade de encontrar grandes conjuntos de sítios, quando estes são requeridos, em partículas maiores. Os efeitos induzidos são consequências secundárias do tamanho e podem incluir, por exemplo, a menor chance de desativação por deposição de carbono em partículas menores, ou a maior tendência a se oxidarem apresentada por estas partículas. No entanto, estes efeitos não são facilmente distintos [34].

O conceito de sensibilidade à estrutura para metais ou óxidos consiste no coração do entendimento de catálise heterogênea. Uma vez que se estabelece uma ligação entre a estrutura do catalisador e suas propriedades catalíticas, a possibilidade de melhora destas propriedades se torna dramaticamente aumentada [35].

Em reações de oxidação alguns estudos já foram feitos. Geralmente, partículas grandes aparentam ser mais efetivas do que as pequenas, provavelmente porque estas últimas são mais propensas a sofrerem oxidação completa [34]. No entanto, no caso de reações de reforma, apenas em catalisadores com diâmetros de partículas metálicas muito pequenos, a sensibilidade à estrutura se torna significativa pela necessidade de alguns conjuntos de sítios para as decomposições do metano e do dióxido de carbono ou da água. Mesmo assim, nem mesmo em catalisadores preparados a partir de soluções sólidas de óxidos de níquel e magnésio, de onde se obtém partículas razoavelmente pequenas, a reação se

mostra sensível à estrutura, tendo sua conversão variando linearmente com a área metálica [36].

3- Materiais e Métodos

3.1- Reagentes Utilizados

Para a preparação das amostras, análises e ensaios catalíticos, os seguintes reagentes foram utilizados:

- mistura de gases 5% H₂/N₂ (White Martins)
- Ácido Hexacloroplatínico Dihidratado (Aldrich Chem. Co.)
- Alumina em *pellets* esféricos de 5mm (Degussa)
- Ar Sintético (AGA)
- Hélio (AGA)
- Hidrogênio (AGA)
- Metano (AGA)
- Nitrato de Níquel Hexahidratado (Aldrich Chem. Co.)
- Nitrogênio (AGA)

3.2- Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados por impregnações sucessivas dos íons via úmida. Para isso, a alumina recebida do fabricante na forma de *pellets* foi moída e submetida a seleção granulométrica, na faixa 115-150 mesh, e calcinada a 550°C por 5 horas, com rampa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar sintético de cerca de 80ml/min, para ativação.

Uma determinada massa de nitrato de níquel hexahidratado foi pesada e dissolvida em água deionizada, obtendo-se ao fim 100ml de solução, com concentração de aproximadamente 0,3 mol/l de níquel. A alumina ativada foi colocada em contacto com esta solução e mantida em rota-evaporador, com temperatura controlada em 60°C, até a total evaporação do solvente. Na sequência, a alumina impregnada com o sal de níquel foi calcinada a 550°C por 5h, com rampa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar de 80ml/min. Foi utilizada quantidade de nitrato de níquel suficiente para obter-se um teor de 15% de níquel em massa no fim do processo, considerando-se todo o níquel na forma de NiO suportado em alumina (NiO/Al₂O₃). Ao fim deste processo, o composto obtido foi separado em 3 porções para realização das impregnações de platina. Destas 3 amostras, uma delas foi separada como amostra NiAl (sem promotor) e calcinada a 600°C por 5h, com rampa de 10°C/min e injeção de ar a um fluxo de 80ml/min. Esta temperatura foi determinada pela literatura, sendo a temperatura máxima do leito na conversão autotérmica do metano nas condições desejadas [7], para que durante o processo catalítico não ocorra nenhuma alteração estrutural da amostra. Esta amostra foi denominada NiAl.

Para a impregnação de platina, considerando os teores de platina finais desejados de 0,1% e 0,3% em massa, pesaram-se massas de ácido hexacloroplatínico de forma a obter-se soluções aquosas de platina com concentração de 0,3 mol/l, como na impregnação do níquel. Nestas soluções foram colocadas as porções de NiO/Al₂O₃ calcinadas a 550°C e as impregnações

foram realizadas em rota-evaporador nas mesmas condições da impregnação do níquel. Ao fim desta etapa, as amostras foram novamente calcinadas, agora a 600°C por 5h, com rampa de 10°C/min, em fluxo de 80ml/min de ar. Estas amostras foram denominadas I-PtNiAl e II-PtNiAl, de acordo com o teor de platina existente.

3.3- Caracterizações

3.3.1- Análise Química

Para a determinação dos teores totais de platina e níquel foi realizada análise química dos catalisadores. Neste processo, 50mg de cada amostra já calcinada foi dissolvido em cadinho de teflon, adicionando-se 5ml de HF concentrado e gotas de H₂SO₄. A solução assim formada foi seca a 80°C e ressuspensa em HCl concentrado. Esta solução foi diluída em água deionizada até um volume de 50ml.

As soluções foram analisadas por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente, em Espectrometro Mod. Atomscan 25, de marca Thermo JarrellAsh.

3.3.2- Difração de Raios-X (DR-X)

Para a verificação das fases dos compostos formados durante a calcinação, estes foram submetidos à análise de difração de raios-X no equipamento Rigaku Miniflex (30kV – 10mA), com velocidade de varredura de 2°/min e radiação CuK α , com filtro de níquel.

A identificação dos compostos foi realizada por comparação com os dados constantes nos arquivos JCPDS – International Center of Diffraction Data, Pensilvania, EUA (1994) [37].

3.3.3- Área Superficial Específica (B.E.T.)

Para determinação da área superficial específica dos catalisadores utilizou-se o método de B.E.T e dados experimentais obtidos em um equipamento Quantachrome NOVA modelo 1200.

Neste ensaio, uma massa precisamente determinada de cada amostra foi previamente ativada a 300°C em atmosfera de nitrogênio e levada a temperaturas próximas à condensação do nitrogênio (próximas a 77K), onde se dá a adsorção do gás sobre o sólido, obtendo-se a isoterma de adsorção através de medida de volume adsorvido a cada valor de pressão aplicada.

Admitindo-se válidas as hipóteses de B.E.T., verifica-se que a adsorção é regida pela seguinte equação, a baixos valores de pressão parcial (onde não exista condensação capilar):

$$\frac{P}{V \cdot (P^{sat} - P)} = \frac{1}{c \cdot Vm} + \frac{(c-1)P}{Vm \cdot c \cdot P} \quad (32)$$

Onde: P é a pressão de operação;

V é o volume de gás adsorvido;

P^{sat} é a pressão de saturação do gás;

c é uma constante que envolve entalpias de adsorção e condensação;

V_m é o volume da monocamada de adsorção por massa de catalisador.

Desta forma, a partir de um gráfico $\frac{P}{V \cdot (P^{sat} - P)} \times \frac{P}{P^{sat}}$ com os dados de adsorção (válido apenas para $P/P^{sat} < 0,3$) encontra-se, através de um ajuste linear, os valores de c e V_m .

Através do valor de V_m , calcula-se o número de moléculas de gás adsorvidas na superfície, através da equação:

$$n = \frac{V_m \cdot N_A}{V_M} \quad (33)$$

Onde: n é o número de moléculas adsorvidas;

N_A é o número de avogadro;

V_M é o volume molar de do gás nas condições de medida do volume (CNTP).

Assim, conhecendo-se a área ocupada por cada molécula (no caso do nitrogênio, $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ a -195°C), calcula-se a área superficial específica do catalisador.

3.3.4- Raio Médio e Volume Total de Poros

O volume total de poros foi calculado com valores experimentais obtidos no mesmo equipamento utilizado para medida da área B.E.T., a partir da quantidade de nitrogênio necessária para preenchimento total dos poros, ou seja, em valores de P/P^{sat} próximos de 1. Assim, desprezando-se a quantidade de gás adsorvida na superfície externa do catalisador, considerando que a quantidade condensada nos poros é muito maior, determina-se o volume total de poros como sendo igual a este volume condensado. Desta forma, o raio médio dos poros, assumindo poros de geometria cilíndrica, pode ser determinado pela equação:

$$r = \frac{2 \cdot V_p}{S} \quad (34)$$

3.3.5- Redução a Temperatura Programada (TPR)

Ensaio de redução a temperatura programada foram realizados em um equipamento Micromeritics Pulse ChemSorb 2705 equipado com detector de condutividade térmica, sendo a redução executada através da passagem de uma mistura gasosa de 5% de H_2/N_2 sobre a amostra em aquecimento.

Foram realizadas duas séries de análise de TPR: uma contínua até $1000^\circ C$ para verificação das possíveis reações de redução, e outra com aquecimento até $600^\circ C$ e patamar nesta temperatura por 3h, para simulação das condições de redução pré-ensaio catalítico e cálculo dos graus de redução das amostras.

Para as análises contínuas, 50mg de cada amostra foi submetida a redução através do aquecimento a partir da temperatura ambiente em rampa de 10°C/min com fluxo de 30ml/min de mistura 5% H₂/N₂. Nas análises com patamar, 100mg de cada amostra foi submetida a aquecimento a velocidade de 10°C/min até 600°C, permanecendo nesta temperatura por 3h, com passagem de mistura 5% H₂/N₂ na vazão de 80ml/min.

3.3.6- Dessorção de Hidrogênio a Temperatura Programada – TPD-H₂ – Área Metálica

Para cálculo de área metálica específica, ensaios de TPD-H₂ foram executados. Para tal, utilizando-se do mesmo equipamento do ensaio de TPR, 100mg de cada amostra foi pesada e analisada.

As amostras foram reduzidas nas mesmas condições utilizadas nos ensaios catalíticos, ou seja, aquecimento a 10°C/min até 600°C em atmosfera de 5% H₂/N₂ com vazão da mistura de gases de 80ml/min. Após 3h de redução nesta temperatura, a amostra foi resfriada em argônio até a temperatura ambiente, onde o gás foi trocado para hidrogênio puro e mantido nestas condições, para quimissorção, por 1h. Deve-se notar que o resfriamento não deve ser feito em atmosfera contendo hidrogênio para que não se formem compostos de Ni-alumina hidrogenados, como hidroaluminato de níquel [38].

Após a quimissorção, a alimentação foi trocada novamente para argônio, em 30ml/min, para o ensaio de dessorção a temperatura programada. Neste processo, o equipamento acusa a liberação de hidrogênio, ao invés do seu

consumo como no ensaio de TPR. O experimento foi realizado com velocidade de aquecimento de 10°C/min até 600°C.

Determinada a quantidade de hidrogênio liberada no processo de dessorção, através da integração da curva de dessorção e comparação com valores de calibração, calculou-se o número de sítios de Ni expostos na superfície do catalisador, sabendo-se que cada molécula de hidrogênio se adsorve em 2 sítios de Ni (adsorção dissociativa). Desta forma, considerando que cada sítio de Ni apresenta área de $6,5\text{Å}^2$ [36], calcula-se a área metálica exposta do catalisador ativo.

3.3.7- Espectroscopia na Região do Infra-Vermelho de Reflectância Difusa por Transformada de Fourier (DRIFT)

Para verificação de influência da presença de platina nas propriedades eletrônicas do catalisador, análises de DRIFT foram realizadas em um equipamento Magna – IR Spectrometer 750 Nicolet. Para esta análise, 50mg de cada amostra foi reduzida no mesmo equipamento utilizado para as análises de TPR e TPD, nas mesmas condições de W/F e temperatura da ativação pré-ensaios catalíticos, ou seja, com passagem de 40ml/min de mistura 5% H₂/N₂, em rampa de 10°C/min até 600°C, e patamar de 3h nesta temperatura. Após a ativação, a amostra foi resfriada a -60°C em 30ml/min de argônio, onde a alimentação foi trocada para 30ml/min de 1% O₂/N₂, permanecendo assim por 30min para efetivação da passivação. Feita a passivação, a alimentação foi trocada para argônio novamente e a amostra aquecida até a temperatura ambiente, para a transferência para o porta-amostras do DRIFT.

Após a transferência, já no equipamento de análise por radiação na faixa do infra-vermelho, a amostra foi reaquecida em fluxo de 100 ml/min de hidrogênio puro até 500°C para reativação, permanecendo nesta temperatura por 2h. Em seguida a este tratamento, a atmosfera foi trocada para 40 ml/min de argônio puro e a amostra resfriada à temperatura ambiente para realização das análises.

Numa primeira etapa (adsorção de monóxido de carbono), pulsos de 12 torr de monóxido de carbono foram injetados sobre a amostra, coletando-se espectros 5 minutos após cada pulso, até a saturação da superfície (observada quando os picos não se alteravam mais). Na etapa seguinte do processo (dessorção do monóxido de carbono previamente adsorvido), a partir da amostra saturada na temperatura ambiente, em atmosfera de argônio, elevou-se a temperatura em intervalos de 25°C, mantendo-se a amostra durante 5 minutos em cada temperatura antes da coleta de cada espectro.

3.4- Ensaios Catalíticos

Os ensaios catalíticos foram executados com alimentação de metano, nitrogênio, ar comprimido e hidrogênio e vapor d'água. A vazão de gases foi controlada por um controlador de fluxo mássico MKS – Instruments – modelo 247 com 4 canais, sendo que o ar comprimido compartilhava um canal com o nitrogênio, selecionado-se um dos dois gases por meio de uma válvula de 3 vias. A água líquida foi alimentada a um vaporizador por uma bomba dosadora a pistão, de alta pressão, com controle digital de vazão.

Os ensaios catalíticos foram realizados variando-se a temperatura em patamares com intervalos de 50°C, com medida de conversão dos reagentes em produtos a cada patamar de temperatura.

Foram realizadas três séries de ensaios catalíticos: a reforma a vapor, a oxidação parcial do metano e a combinação de ambas as reações, todas em microreatores construídos em quartzo, de 0,9mm de diâmetro interno, com uma bainha também de quartzo posicionada na posição central que possibilitava a determinação direta da temperatura do leito catalítico através de termopar. O reator era montado da seguinte forma: sobre um leito de lã de quartzo posicionado no centro do reator colocava-se alumina previamente calcinada a 950°C em ar por 5h, com granulometria 150 mesh ou mais fina, para que o leito ficasse plano. Sobre a alumina depositava-se 100mg de cada amostra de catalisador. O esquema de montagem do reator está na figura 3.1.

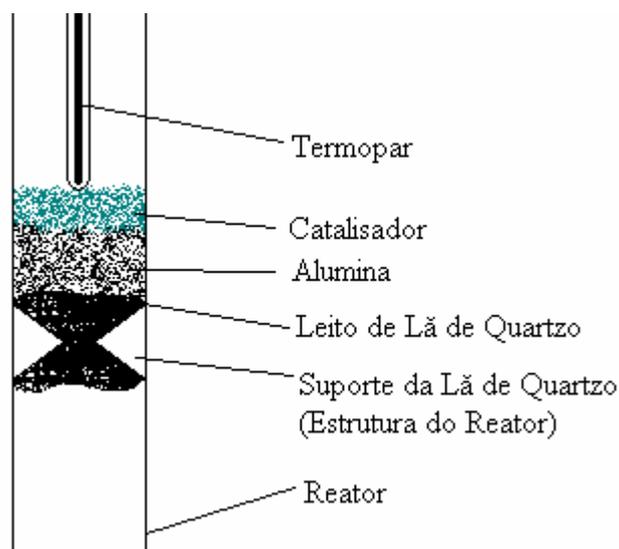


Figura 3.1: esquema da montagem do reator para ensaios catalíticos

O catalisador era reduzido em fluxo de 80ml/min de mistura 5% H_2/N_2 sob aquecimento a 10°C/min até o patamar de 600°C, no qual permanecia por 3h.

Os ensaios reacionais foram realizadas em pressões próximas à ambiente, sendo que as condições de vazão das reações estão descritos mais adiante. Os produtos das reações foram analisados por cromatografia gasosa em cromatógrafo Varian 3800, após separação de água por condensação. Realizava-se também filtração dos gases após a condensação, para retirada de traços de umidade, em filtro de peneira molecular, em temperatura ambiente.

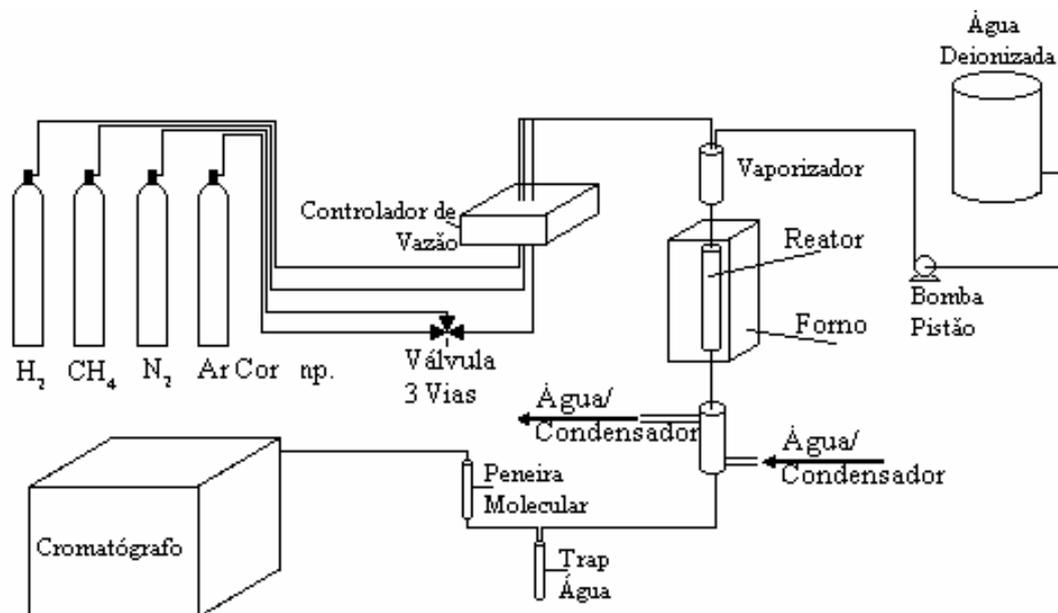


Figura 3.2: fluxograma da linha de reação

As análises cromatográficas foram realizadas com injeção direta dos gases através de uma válvula de 10 vias e uma de 6 vias que alternavam o caminho dos gases a serem analisados. Estes eram separados através de duas colunas empacotadas de peneira molecular 13X (uma com granulometria 45/60, 6'x 1/8" em aço inox, e outra com granulometria 80/100, 1,8 m x 1/8" em aço inox) e uma coluna empacotada PORAPAK-N (granulometria 80/100, 12'x 1/8" em aço inox), operando a 30°C. Os efluentes eram encaminhados a dois detectores de condutividade térmica, um com He como gás de arraste a 25ml/min, para análise de metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrogênio e oxigênio, separados em uma coluna 13X em série com a PORAPAK-N, e o outro com nitrogênio como gás de arraste, a 25ml/min, para análise de hidrogênio,

através de outra coluna 13X. O esquema da montagem das colunas e das válvulas está ilustrado abaixo [39].

Inicialmente, o sistema em posição de repouso (figura 3.3) permite a passagem dos gases de análise pelos *loop* 1 e 2, enquanto os gases de arraste He e nitrogênio passam pelos fornos EFC, pelas colunas e pelos detectores.

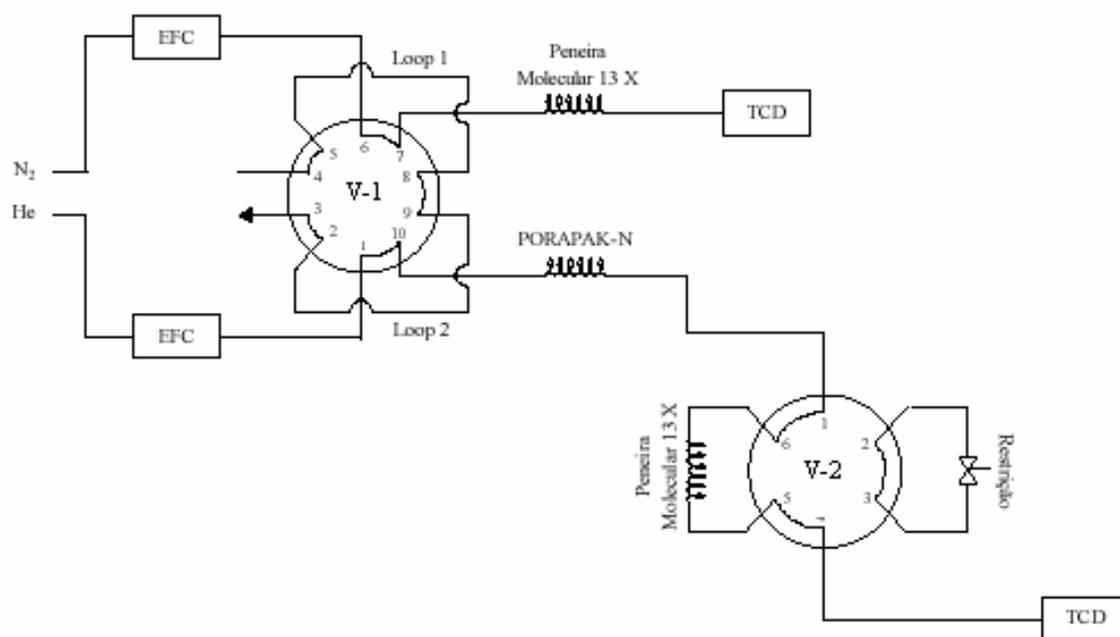


Figura 3.3: sistema de injeção do cromatógrafo na posição de repouso.

O ato de injetar o gás para análise consiste na no giro da válvula V-1 em um deslocamento de uma posição no esquema, no sentido horário, assumindo a posição de injeção (figura 3.4), de forma que os gases de arraste He e nitrogênio empurrem os volumes dos *loop* em direção às colunas e aos detectores. Nesta

posição, os gases hidrogênio e metano ficarão retidos na coluna de peneira molecular 13X logo após o *loop* 1, saindo de acordo com seu tempo de residência, sendo detectados no TCD na seguinte ordem: 1.º hidrogênio; 2.º metano. Neste canal não se detecta monóxido de carbono ou dióxido de carbono pelo fato destes não apresentarem suficiente diferença de condutividade térmica em relação ao nitrogênio, que é o gás de arraste. Enquanto isso, na sequência do loop 2, os gases analisados, arrastados pelo He, encontram a coluna PORAPAK-N, que reterá o dióxido de carbono, deixando passar os outros gases. Estes passarão pela peneira molecular 13X na sequência, separando-se em oxigênio, nitrogênio, metano e monóxido de carbono, que serão analisados pelo TCD.

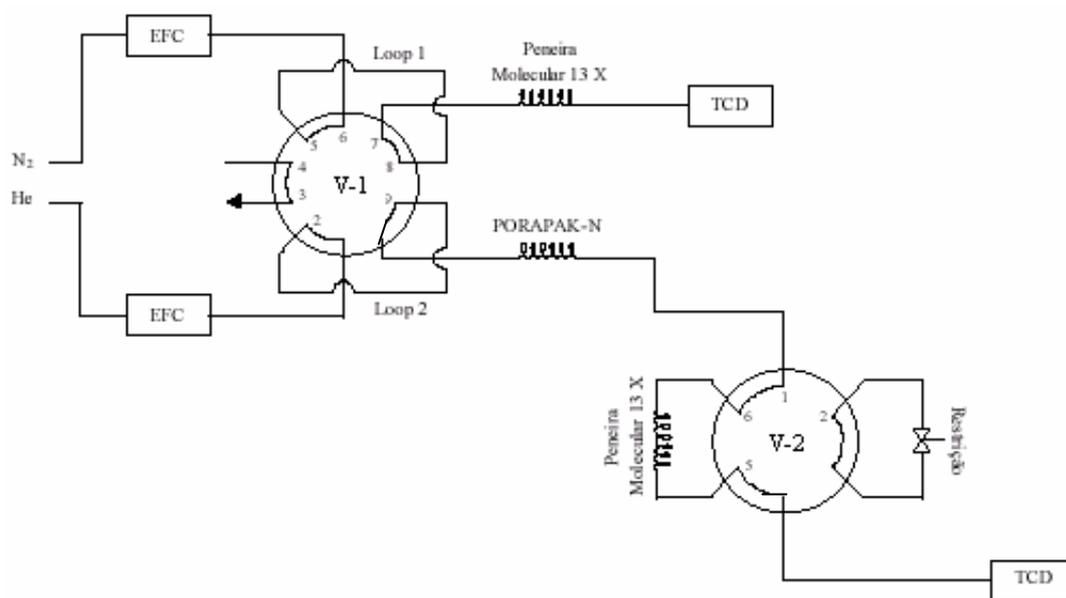


Figura 3.4: sistema de injeção do cromatógrafo na posição de injeção.

Após a análise do monóxido de carbono, que nas condições de ensaio terminava em 9,90min, ocorre a virada da válvula V-2 em uma posição para o sentido horário do esquema, até a posição de virada da V-2, esquematizada na figura 3.5, para a análise de dióxido de carbono, que se desorverá da coluna PORAPAQ-N em cerca de 10,5min e, nesta posição, não passará pela coluna de peneira molecular 13X, sendo analisado diretamente no TCD.

Através do software adequado calculou-se as áreas referentes a cada gás do cromatograma.

O cromatógrafo foi calibrado antes das reações através da injeção de gases puros e de mistura-padrão com composição conhecida, com integração dos cromatogramas e ajuste da área correspondente a cada composto com o seu teor no gás analisado. Assim, através das área obtidas na análise e do fator de calibração se obteve a concentração de gases efluentes.

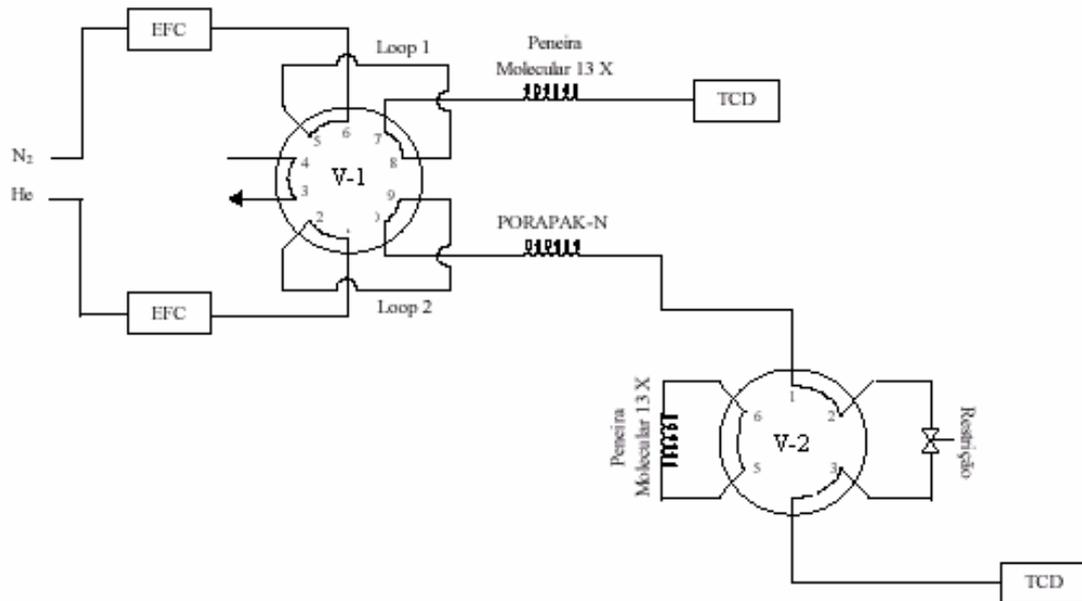


Figura 3.5: sistema de injeção do cromatógrafo na posição da virada da V-2.

Após a análise dos gases efluentes, através de balanços de massa de oxigênio e hidrogênio, calculou-se a quantidade de vapor de água efluente do reator, uma vez que esta não era analisada pelo cromatógrafo. Assim, com a composição de entrada e de saída bem definidas, realizou-se o balanço de energia dos processos.

Foram obtidos também os dados de equilíbrio químico através do simulador de processos químicos *Aspen Plus v.10* (Aspen Technology Inc.). Para tal utilizou-se das equações de estado NRTL para o vapor de água e gás ideal para os gases restantes. Para o processo de reforma a vapor, foram consideradas as reações de reforma propriamente dita (15) e o deslocamento gás-água (16). Para os processos de oxidação parcial e reforma oxidativa, utilizou-se das reações de oxidação total (25), reforma a vapor (15) e deslocamento gás-água (16).

3.4.1- Reforma a Vapor

Ensaio de reforma a vapor foram efetuados com alimentação de metano puro a uma vazão de 40ml/min (medido a 23,5°C e 1atm), correspondente a $1,64 \times 10^{-3}$ mol/min e razão W/F igual a 12,16g.min/mol. A razão H₂O:CH₄ utilizada nos experimentos foi igual a 4:1 para garantir estabilidade do catalisador à deposição de carbono, o que levou à vazão de $6,58 \times 10^{-3}$ mol/min de água, equivalente a 7,10g/h de água líquida bombeada ao sistema reacional. Como estas vazões eram controladas por controlador mássico ou bomba dosadora, os *set-point* dos controladores foram mantidos constantes para todos os experimentos.

Os catalisadores, após redução, foram submetidos a um aumento de temperatura a uma velocidade de 10°C/min da temperatura ambiente até 600°C, em fluxo de nitrogênio. Atingida esta temperatura, iniciava-se o bombeamento de água, mantendo-se alimentação de água e nitrogênio por alguns minutos até se garantir que o vapor tivesse chegado ao leito catalítico. Após a chegada do vapor ao leito, iniciava-se a alimentação de metano para o início da reação, observando-se um resfriamento no reator. Após a estabilização da temperatura, novamente aquecia-se o reator até 600°C. As análises dos gases efluentes começavam a ser realizadas alguns minutos após o reaquecimento, para acompanhar a nova etapa de estabilização do sistema.

A temperatura da reação foi variada no sentido decrescente, desde 600°C até 350°C, em intervalos de 50°C sendo que, em cada temperatura, foram

realizadas análises de efluentes em triplicata, após aguardar o tempo necessário para estabilização das condições de reação.

O cálculo de conversão total do metano foi realizado sem considerar ocorrência de acúmulo de carbono sobre o catalisador, devido às condições de estabilidade observadas. Desta forma, o cálculo se baseou em balanço de carbono no reator, no qual todo o carbono admitido ao sistema como metano, dele saia como dióxido de carbono, monóxido de carbono ou metano não reagido, o que leva à fórmula de conversão abaixo:

$$X\% = \frac{CH_4^0 - CH_4^s}{CH_4^0} \times 100\% \quad (35)$$

Onde: $X\%$ é a conversão em porcentagem;

CH_4^s é a quantidade de metano que sai do reator;

CH_4^0 é a quantidade de metano admitida no reator, que por balanço de carbono, pode ser determinada pela equação 36:

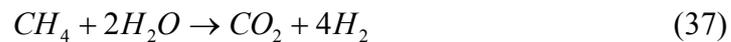
$$CH_4^0 = CH_4^s + CO^s + CO_2^s \quad (36)$$

Onde: CO^s é a quantidade de monóxido de carbono que sai do reator;

CO_2^s é a quantidade de dióxido de carbono que sai do reator.

Sabe-se que a reforma a vapor é acompanhada por uma reação em série denominada deslocamento gás-água (Water-Gas Shift – WGS), como descrito na

seção de revisão bibliográfica. Desta forma, descreve-se o processo em duas reações: a reforma propriamente dita e a reforma seguida do deslocamento gás-água:



Desta forma também foi calculada a conversão do metano a cada reação separadamente: a resultante da reforma sozinha (conversão do metano a monóxido de carbono) e a conversão resultante da deslocamento gás-água (conversão do metano a dióxido de carbono), da seguinte forma:

$$X_{CO}\% = \frac{CO^s}{CH_4^0} \quad (38)$$

$$X_{CO_2}\% = \frac{CO_2^s}{CH_4^0} \quad (39)$$

Onde: $X_{CO}\%$ e $X_{CO_2}\%$ são conversões relacionadas à reforma e deslocamento gás-água respectivamente.

3.4.2- Oxidação Parcial

Os ensaios de oxidação parcial foram realizadas com alimentação de metano puro (23,5°C e 1atm) a uma vazão de 40ml/min, correspondendo a $1,64 \times 10^{-3}$ mol/min e de 107,5ml/min de ar comprimido (23,5°C e 1atm),

correspondendo a $0,82 \times 10^{-3}$ mol/min de oxigênio, resultando em W/F de 16,49g.min/mol. A razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{O}_2$ adotada foi de 2:1.

Após a redução, as amostras foram aquecidas até 500°C, a 10°C/min, em nitrogênio. Nesta temperatura, a alimentação foi trocada para hidrogênio puro com fluxo de 50ml/min, mantendo-se assim por alguns minutos para que toda atmosfera do reator fosse trocada para hidrogênio e o catalisador estivesse protegido de contacto com oxigênio. Após estes minutos, adicionou-se ar à alimentação do reator, mantendo-o nestas condições alguns minutos novamente, para que a vazão de ar se estabilizasse. Finalmente, admitiu-se a entrada de metano e esperou-se até que a temperatura do reator ficasse constante, quando a alimentação de hidrogênio foi interrompida e a temperatura do reator elevada a 600°C, aguardando-se novamente a estabilização do sistema antes de realização das análises.

O ensaio de oxidação, assim como na reforma a vapor, se deu resfriando o reator em intervalos de 50°C, agora de 600°C até 200°C, fazendo-se 3 injeções para análise a cada temperatura, após alguns minutos de estabilização.

O cálculo de conversão do metano em produtos, durante a reação de oxidação parcial, foi realizado de forma semelhante ao da reforma a vapor.

3.4.3- Reforma Oxidativa do Metano.

Os ensaios de Reforma oxidativa do metano foram realizados com alimentação de 20ml/min de metano, 53,4 ml/min de ar comprimido (23,5°C, 1bar) e 3,6g/h de água, correspondendo a $8,220 \times 10^{-3}$, $2,210 \times 10^{-3}$ e $3,289 \times 10^{-3}$ mol/min de metano, ar e água respectivamente ($\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$ 1:4 e $\text{CH}_4:\text{O}_2$ 2:1), correspondendo a W/F (massa de catalisador/vazão molar reagentes) de 15,82 g.min/mol. O processo teve início com o aquecimento da amostra em nitrogênio a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min até 500°C, onde a alimentação foi trocada para 50ml/min de hidrogênio puro, aguardando-se alguns minutos até admitir a entrada de ar e, após mais alguns minutos, de metano. Novamente após a estabilização da temperatura, iniciou-se o bombeamento da água e, após alguns minutos encerrou-se a alimentação de hidrogênio e ajustou-se a temperatura em 600°C.

Os ensaios de reforma oxidativa foram realizados, assim como os outros, com temperaturas do reator desde 600°C até 350°C em intervalos de 50°C, fazendo-se também análises cromatográficas em triplicata em cada patamar de temperatura, sempre após aguardar alguns minutos para estabilização do sistema reacional.

Os cálculos de conversão do metano foram realizados de forma semelhante aos dos ensaios anteriores.

4- Resultados e Discussões

4.1- Caracterizações

4.1.1- Análise Química

Após a preparação, os catalisadores foram submetidos a análises químicas, para verificação dos teores de metais adicionados na alumina, obtendo-se os resultados citados na tabela 4.1:

Tabela 4.1: resultados da análise química

Amostra	Teor Real de Níquel (% em massa)	Teor Real de Platina (% em massa)
NiAl	12,07	0
I-PtNiAl	14,41	0,0469
II-PtNiAl	14,19	0,2671

4.1.2- Difração de Raios-X

Os resultados de análises de difração de raios-X, realizadas para identificar as fases dos compostos metálicos formados e do suporte após as calcinações finais estão ilustrados na figura 4.1:

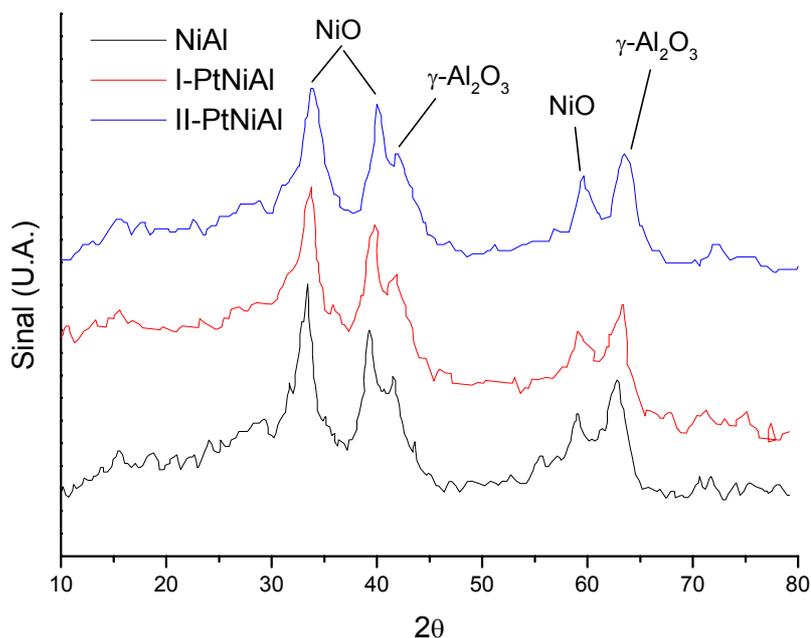


Figura 4.1: difração de raios-X das amostras.

Através destes resultados, pode-se concluir que o precursor do catalisador (catalisador não reduzido) consiste, basicamente de NiO e Al_2O_3 , e que a adição de platina não altera sua composição de forma sensível à medida de difração de raios-X.

4.1.3- Área Superficial (B.E.T.), Volume Total de Poros e Raio Médio de Poros

As análises texturais realizadas com as amostras sem platina (NiAl) e com teor máximo de platina (II-PtNiAl), mostraram que a adição deste teor de platina não provocou interferência nas propriedades texturais do catalisador NiAl. Os resultados são apresentados na tabela 4.2:

Tabela 4.2: resultados das análises texturais

Amostra	Área Superficial Específica (m ² /g)	Volume Total de Poros (cm ³ /g)	Raio Médio dos Poros (Å)
NiAl	137,2	0,3204	44,80
II-PtNiAl	139,2	0,3308	45,34

Estes resultados mostram que o catalisador apresenta superfície razoavelmente porosa, com predominância de mesoporos.

4.1.4- Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os catalisadores foram submetidos a ensaios de redução a temperatura programada para verificação do efeito, na etapa de redução, da adição de platina.

Os resultados da análise contínua para a amostra sem platina encontram-se na figura 4.2. Pode-se perceber a existência de 4 espécies de níquel com diferentes interações com o suporte, neste caso predominando a redução a cerca de 718°C. Os picos em temperaturas mais baixas correspondem a redução de óxido de níquel com fraca interação com o suporte, sendo que quanto maior a temperatura, maior esta interação [37]. Estas diferentes forças de interação entre o níquel e o suporte devem-se às reações de superfície que ocorrem em altas temperaturas entre o níquel adicionado e a alumina, como descrito na seção de revisão bibliográfica.

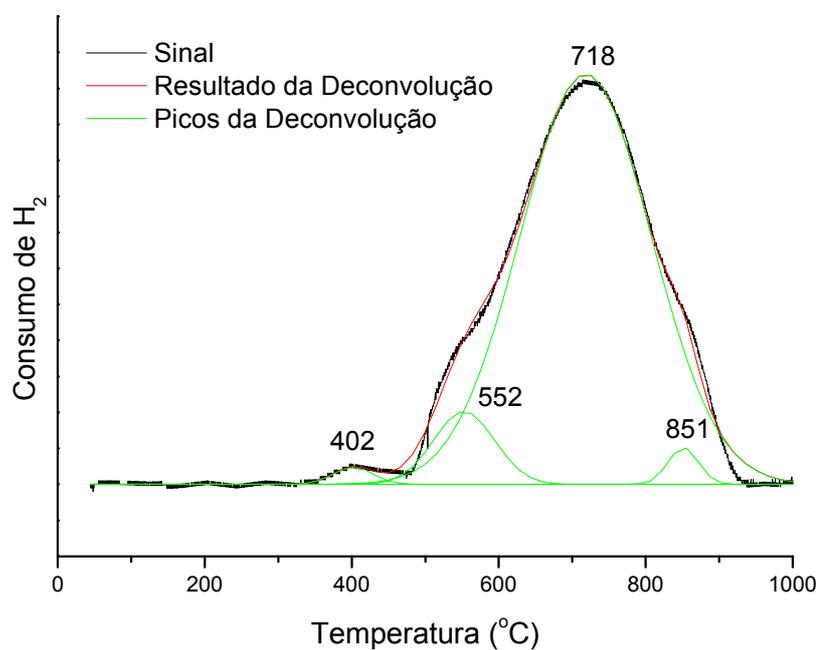


Figura 4.2: redução a temperatura programada da amostra NiAl

A adição de platina ao catalisador leva a uma modificação no perfil de redução. Com a incorporação de apenas 0,047% (em massa) de Pt, verifica-se já uma diferença significativa no perfil da curva de TPR, como visto na figura 4.3, onde pode-se observar que, além de ter havido um aumento expressivo do segundo pico em relação à amostra sem platina, houve também um deslocamento da posição dos picos para valores de temperatura mais baixos.

temperaturas próximas à ambiente [33]), já estaria presente no catalisador na fase metálica, possivelmente tendo sido reduzida durante a etapa de calcinação.

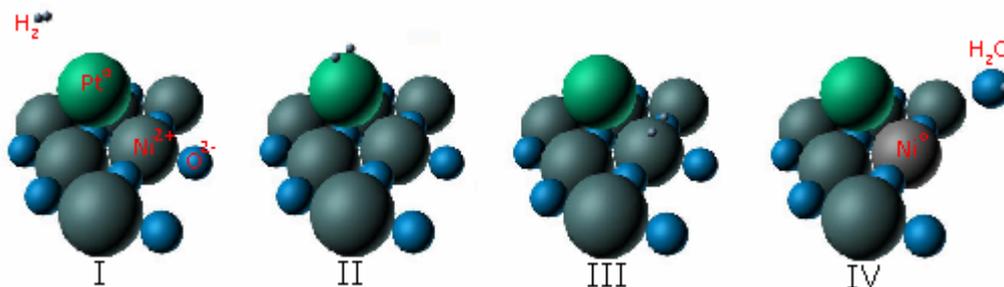


Figura 4.4: *spillover* do hidrogênio sobre a platina.

O processo de quimissorção e *spillover* do hidrogênio também ocorre sobre o níquel, sendo que este, na fase reduzida, também favorece a redução de sítios vizinhos, resultando na diminuição da temperatura de redução das espécies. Desta forma, o deslocamento dos picos de redução também se deve à maior presença de Ni^0 , promovida pela presença da Pt^0 .

A análise dos catalisadores com adição de 0,27% de platina confirma este comportamento, como visto na figura 4.5, onde a mesma tendência à diminuição das temperaturas de redução com o aumento do teor de platina é observada, comportamento este que também pode ser atribuído ao fenômeno de *spillover*, descrito acima.

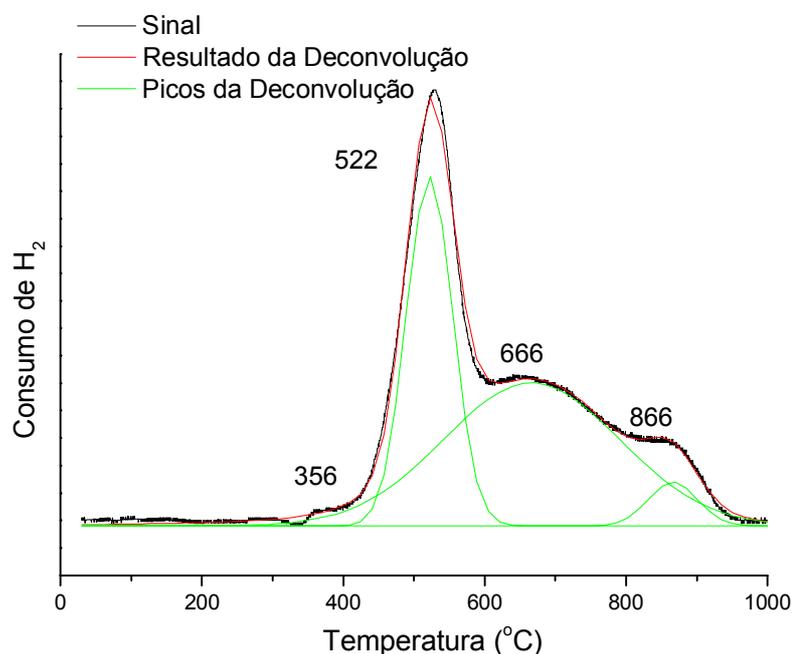


Figura 4.5: redução a temperatura programada da amostra II-PtNiAl

Deve-se ressaltar que a análise de redução a temperatura programada fornece uma aproximação qualitativa das fases redutíveis presentes no catalisador. No entanto, devido à multiplicidade de efeitos associados, entre eles, diferentes estados de oxidação, condições experimentais utilizadas, mudanças de mecanismo de redução durante a própria redução e mudanças estruturais do próprio suporte durante a análise, não é aconselhável a atribuição dos picos a espécies definidas de níquel, como óxido livre e aluminato, sendo possível apenas verificar a presença de diferentes fases de níquel com diferentes interações com o suporte [40].

Os resultados estão agrupados, em escala, na figura 4.6, onde se observa que as espécies a serem reduzidas são sempre as mesmas (picos sempre na mesma região), sendo que o que difere uma amostra da outra é apenas a intensidade de redução em cada temperatura, o que ressalta o fato de ter havido diferenças estruturais resultantes da adição de platina no catalisador.

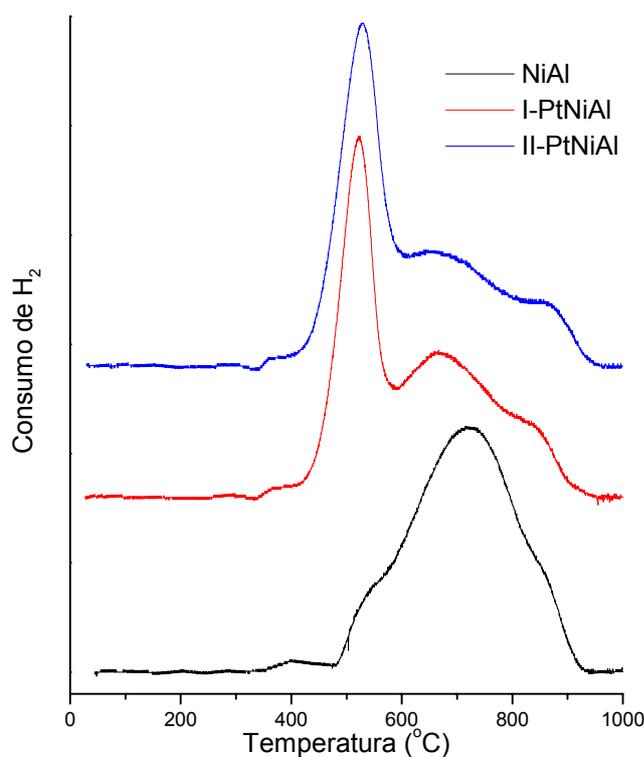


Figura 4.6: redução a temperatura programada das amostras.

Através desta análise também é possível concluir que a 600°C será possível a redução do óxido de níquel ao estado metálico.

Para o cálculo do grau de redução, monitorou-se a redução nas condições definidas para os ensaios catalíticos, ou seja, a 600°C por 3h, após rampa de aquecimento de 10°C/min. Os resultados destes ensaios estão na figura 4.7, que mostra a redução do catalisador em rampa de 10°C/min até 600°C, onde a escala passa a ser de tempo, monitorada até 30min de redução. Pode-se verificar que após 20 minutos a 600°C todo o processo de redução já está concluído, sendo que o tempo restante nesta temperatura causará apenas a estruturação do metal no suporte. Pode-se também afirmar, de acordo com as figuras 4.2, 4.3, 4.5 e 4.6, que quanto maior o teor de platina, uma maior intensidade de redução do catalisador é observada.

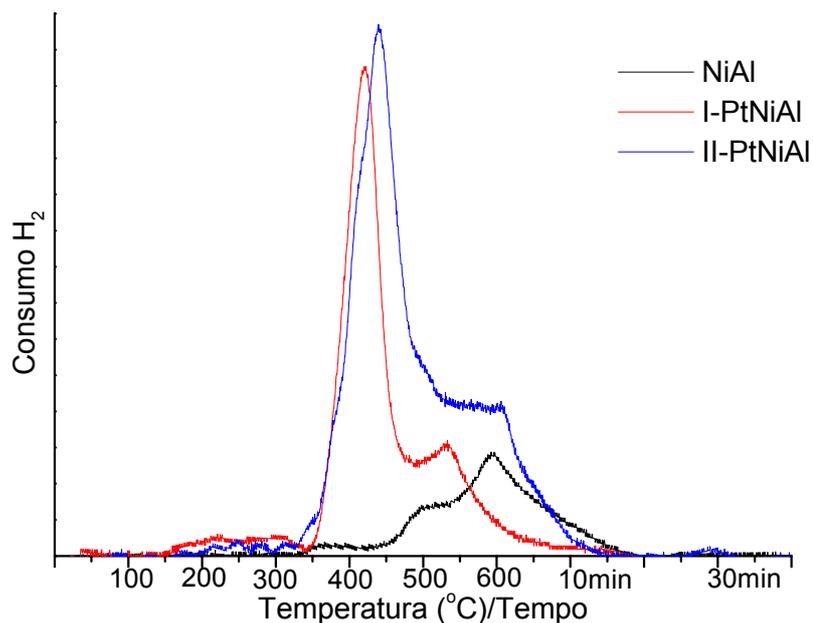


Figura 4.7: ensaios de redução a temperatura programada com patamar a 600°C

Através da figura 4.7 também foram determinados os valores de grau de redução das amostras, apresentados na figura 4.8:

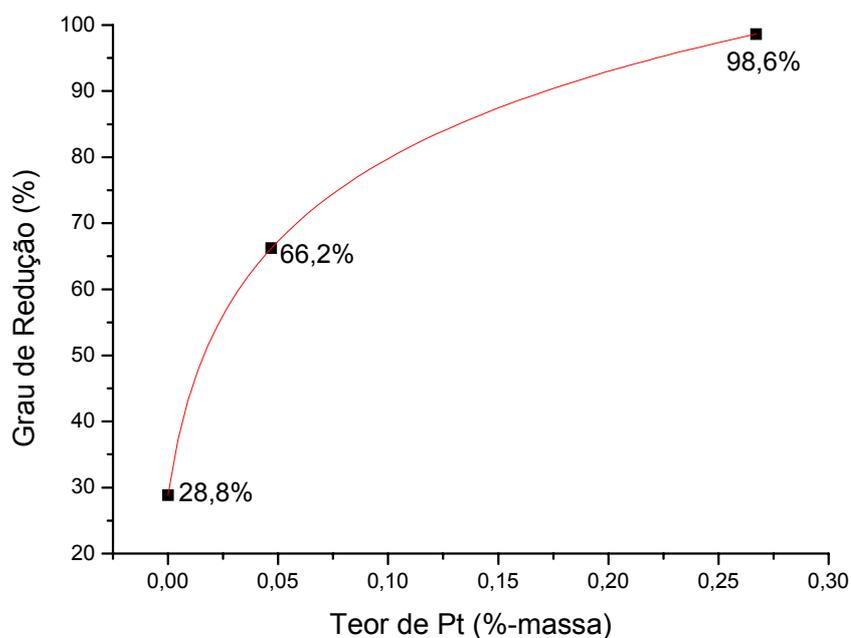


Figura 4.8: grau de redução do níquel em função do teor de platina

Pode-se verificar um aumento bastante expressivo do grau de redução do catalisador em função do aumento do teor de platina, evidenciando o fenômeno de *spillover* do hidrogênio da platina ao níquel, que permite a redução de maior quantidade de níquel em temperaturas mais baixas.

4.1.5- Dessorção de Hidrogênio a Temperatura Programada – Área Metálica

A quimissorção de gases que se adsorvem seletivamente em metais tem sido o método mais aplicado para a determinação de área metálica de

catalisadores. Para determinação da área metálica do níquel, quimissorções de oxigênio e de monóxido de carbono já foram propostas e usadas em grande extensão, mas o uso de oxigênio pode implicar em muitas modificações da superfície do níquel em consequência da oxidação, e o valor de área obtido por adsorção de monóxido de carbono pode ser influenciado pelas diferentes formas adsorção deste gás sobre níquel [36].

O hidrogênio tem sido mais largamente usado para caracterizar catalisadores de níquel, embora também existam complicações no sistema níquel-hidrogênio [36].

Estudos comparativos entre quimissorção de hidrogênio no níquel e medidas de área BET indicam que o hidrogênio se quimissorve com estequiometria de 1 átomo por átomo de níquel na superfície, sendo a área de cada sítio de adsorção de $6,5 \text{ \AA}^2$, mas este dado é muito contestado, tendo sido obtidos outros valores para a estequiometria de adsorção. Até agora não se chegou a conclusão exata sobre a análise de TPD- H_2 para a medida de área metálica, sendo que, no entanto, esta é uma medida proporcional ao valor da área, não fornecendo seu valor de forma totalmente absoluta [36]. Neste ensaio, considerou-se a estequiometria de 1 átomo de hidrogênio por átomo de níquel, sendo a área de cada sítio de $6,5 \text{ \AA}^2$.

A figura 4.9 mostra os resultados de dessorção de hidrogênio a temperatura programada (TPD- H_2), onde utilizou-se escala Temperatura/Tempo idêntica à da figura 4.7.

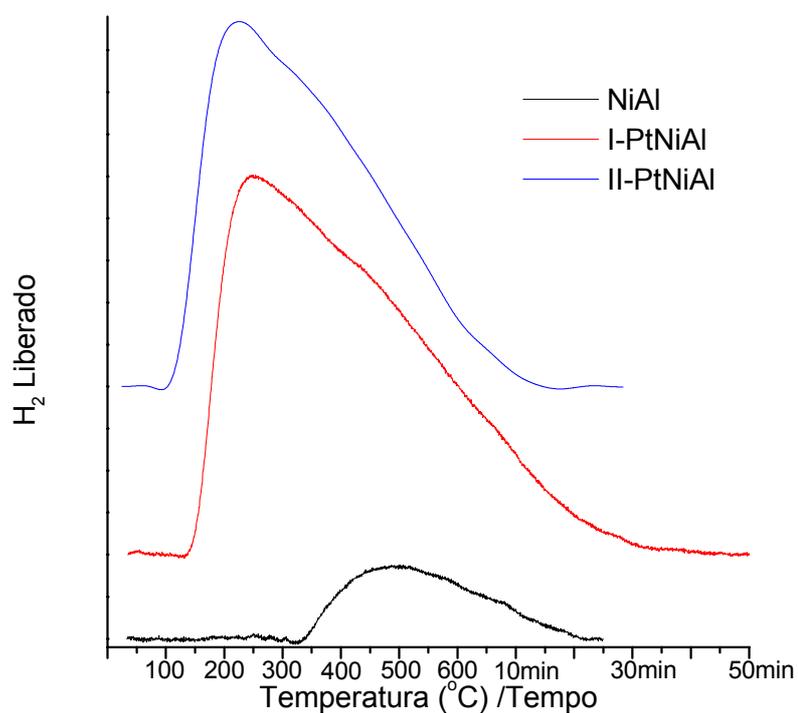


Figura 4.9: TPD-H₂ para as amostras

Pode-se verificar que as figuras são semelhantes, diferindo na área sob as curvas que é proporcional à área metálica do catalisador. A figura, entretanto, apresenta pico a uma temperatura relativamente alta para dessorção, o que pode ser devido a interferências de transferência de massa ou de fenômenos químicos como re-adsorção, durante a análise.

Através do cálculo de área destas curvas, utilizando-se do fator de conversão, determina-se a área metálica de cada amostra de catalisador, com ilustrado na figura 4.10, em função do teor de platina. Nesta figura, verifica-se que a área metálica aumenta com a adição de platina acompanhando o grau de redução

até o teor de 0,05%, quando começa a cair, mas mantém-se maior que a área do catalisador não reduzido.

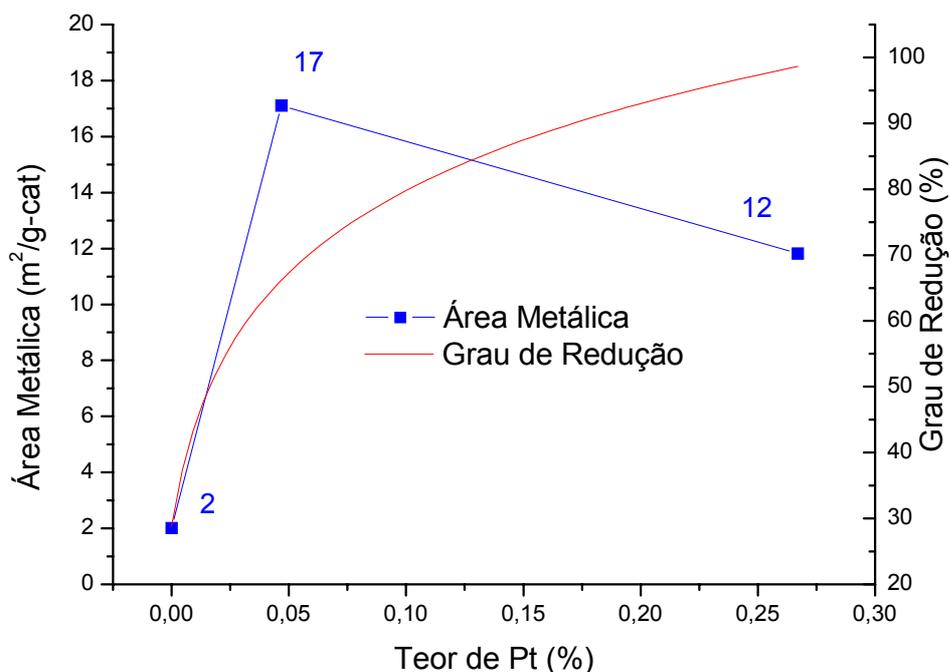


Figura 4.10: área metálica das amostras

O aumento da área com o aumento do teor de platina se deve mesmo ao aumento do grau de redução, pois novos sítios de níquel se reduzem pelo fenômeno de *spillover* do hidrogênio. A posterior diminuição da área metálica em função do teor de platina pode ser atribuído a algum tipo de aglomeração do níquel em partículas maiores após a redução [34].

Na figura 4.11 pode-se perceber a variação do tamanho médio característico das partículas em função do teor de platina. Verifica-se que a adição

de 0,05% leva à diminuição deste tamanho médio, pois os sítios extras a serem reduzidos são sítios com interação maior com o suporte, estando mais dispersos por formarem estruturas espinélicas e pseudo-espinélicas [40]. Estas estruturas com maior interação apresentam partículas de níquel menores que o óxido livre, fazendo com que o tamanho das partículas diminuam com sua redução.

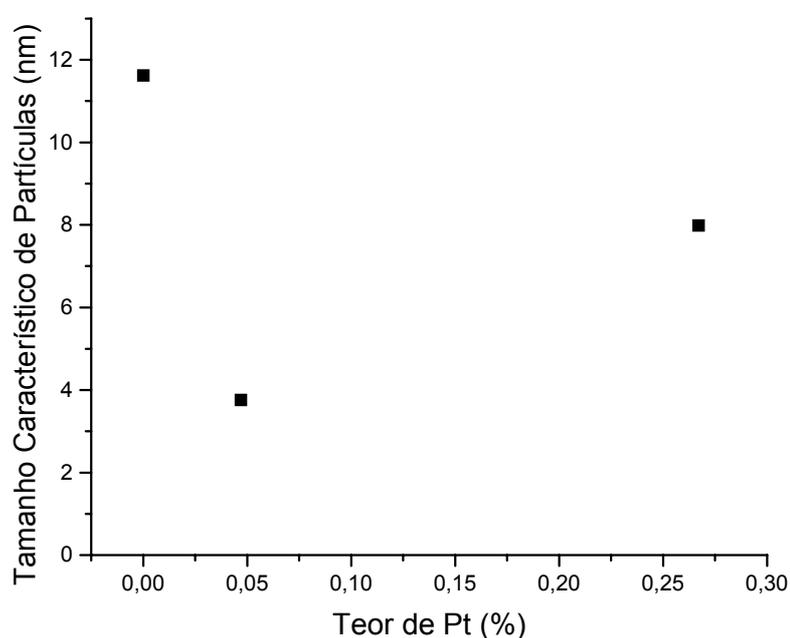


Figura 4.11: tamanho característico das partículas em função do teor de Pt

O aumento do tamanho de partículas no catalisador com 0,27% de Pt pode ser atribuído a alguma aglomeração do metal devido à platina, possivelmente por formação de liga entre este metal e o níquel através da nucleação em torno da platina e crescimento pela deposição do níquel [34].

4.1.6- Espectroscopia de Reflectância Difusa por Transformada de Fourier na Região do Infra-Vermelho

4.1.6-1- Amostra NiAl

Os resultados dos ensaios de adsorção de monóxido de carbono na amostra NiAl, na região de adsorção do níquel metálico, estão apresentados na figura 4.12, onde se verifica a formação de picos a partir de 24 torr, todos característicos de interação do monóxido de carbono com o níquel metálico. Esses picos são atribuídos a subcarbonilos, em 2059cm^{-1} ; monóxido de carbono linear, em 2034cm^{-1} ; monóxido de carbono ponte, em 1947cm^{-1} ; e monóxido de carbono muticentrado, em 1915cm^{-1} [41].

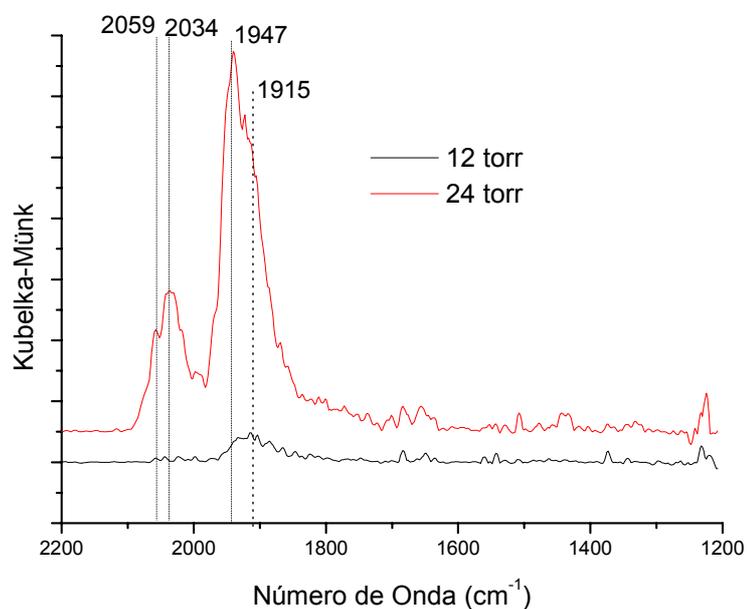


Figura 4.12: espectros infra-vermelho de adsorção de monóxido de carbono na amostra NiAl em 12 a 24 torr de pressão parcial de monóxido de carbono na região do espectro do Ni^0

Além da presença destes picos, neste ensaio verificou-se que a 24 torr, a região do níquel atinge o máximo em intensidade dos picos, passando a diminuir simultaneamente com o aparecimento e crescimento de picos na região de carbonatos, até que praticamente desaparece em 36 torr, observando-se nesta pressão parcial apenas os sinais referentes a carbonatos, como mostram as figuras 4.13 e 4.14 [42].

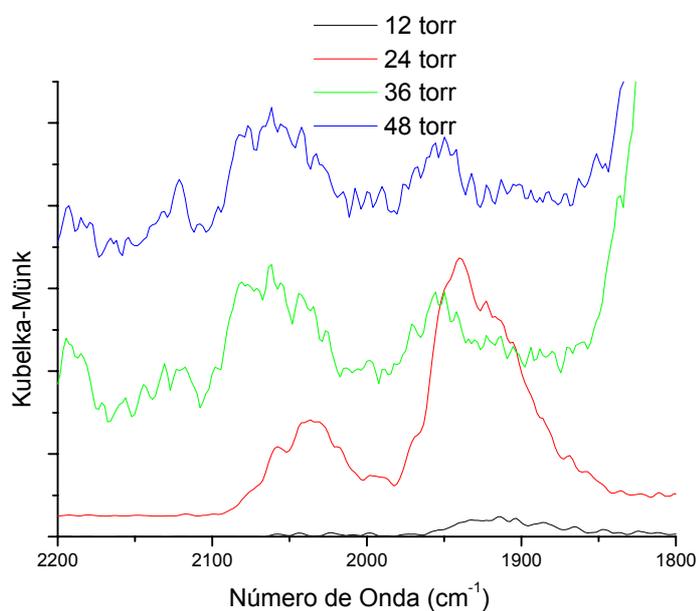


Figura 4.13: espectros infra-vermelho de adsorção de monóxido de carbono na amostra NiAl em 12 a 48 torr de pressão parcial de monóxido de carbono na região do Ni⁰.

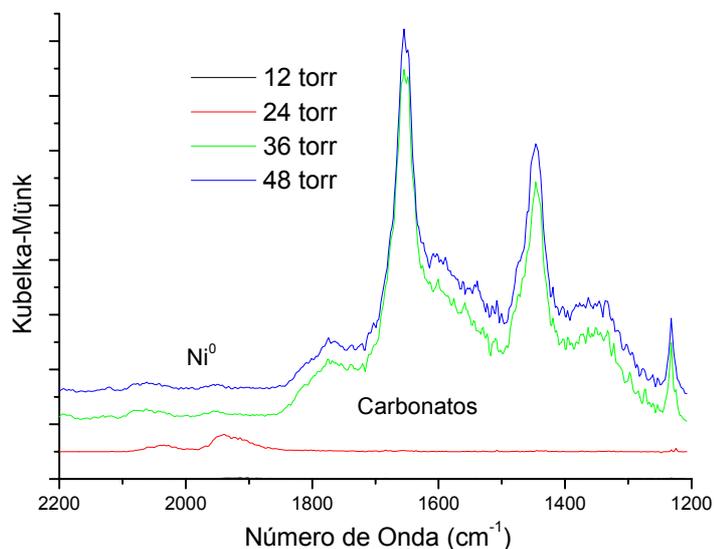


Figura 4.14: espectros infra-vermelho de adsorção de monóxido de carbono na amostra NiAl em 12 a 48 torr de pressão parcial de monóxido de carbono em todo o espectro analisado.

Isso sugere que o níquel esteja promovendo a decomposição do monóxido de carbono através da reação de Boudouard (reação 14), formando dióxido de carbono e C. O dióxido de carbono formado sofre *spillover* até a superfície da alumina, formando os carbonatos, e o C se deposita no sítio de níquel, impedindo adsorção de monóxido de carbono. Também é verificado que os picos correspondentes aos monóxido de carbono ligados como ponte ou como multicentrado são os que sofrem maior decréscimo de intensidade. Isso pode ser atribuído ao fato de, como citado na revisão bibliográfica, o carbono se acumular preferencialmente em partículas de tamanho grande, que são as que adsorvem mais monóxido de carbono nestas duas formas. Devido ao fato de praticamente todo o monóxido de carbono ser consumido durante este processo, não resta

monóxido de carbono adsorvido no Ni após o ensaio de adsorção e, portanto, não foi possível acompanhar a dessorção do monóxido de carbono deste metal.

4.1.6-2- Amostra II-PtNiAl

Os resultados dos ensaios de adsorção de monóxido de carbono na amostra II-PtNiAl na região do Ni^0 são apresentados na figura 4.15, onde se verifica a presença dos picos característicos do níquel metálico, como na amostra anterior.

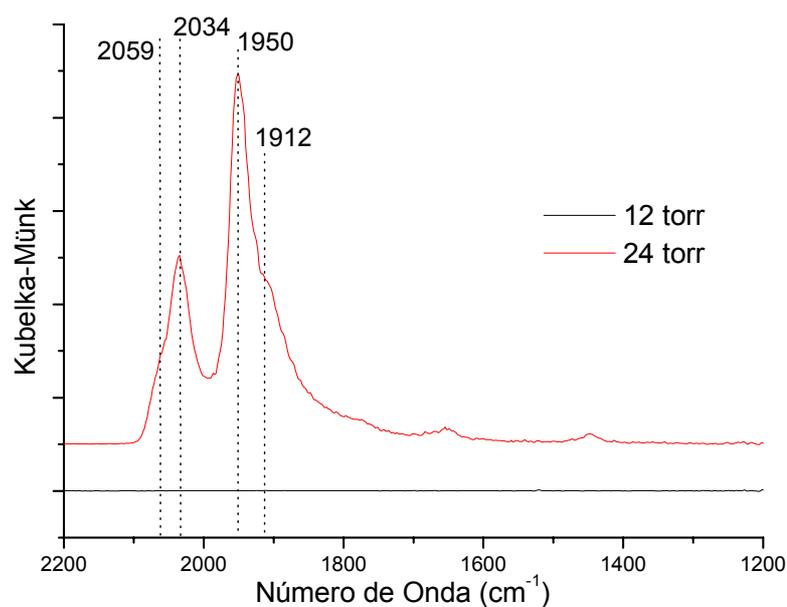


Figura 4.15: espectros infra-vermelho de adsorção de monóxido de carbono na amostra II-PtNiAl em 12 a 24 torr de pressão parcial de monóxido de carbono na região do espectro do Ni^0

Nesta amostra também se verifica, a exemplo do observado com a amostra NiAl que, com o aumento da pressão parcial do monóxido de carbono, os

picos característicos de níquel decrescem ao mesmo tempo que os picos característicos de carbonato aumentam. No entanto, em pressões acima de 24 torr, os picos de monóxido de carbono adsorvidos em Ni^0 não desaparecem como na amostra anterior, permanecendo até o fim do processo, da mesma forma que os da região de carbonatos não aumentam tanto em relação à região do níquel, quando comparados com o mesmo fenômeno sobre a amostra NiAl, como mostram as figura 4.16 e 4.17. Isso sugere que este catalisador, por conter platina, possa apresentar maior estabilidade à deposição de carbono. No entanto, mais estudos ainda deverão ser realizados para obtenção de informações mais conclusivas sobre a estabilidade destas amostras.

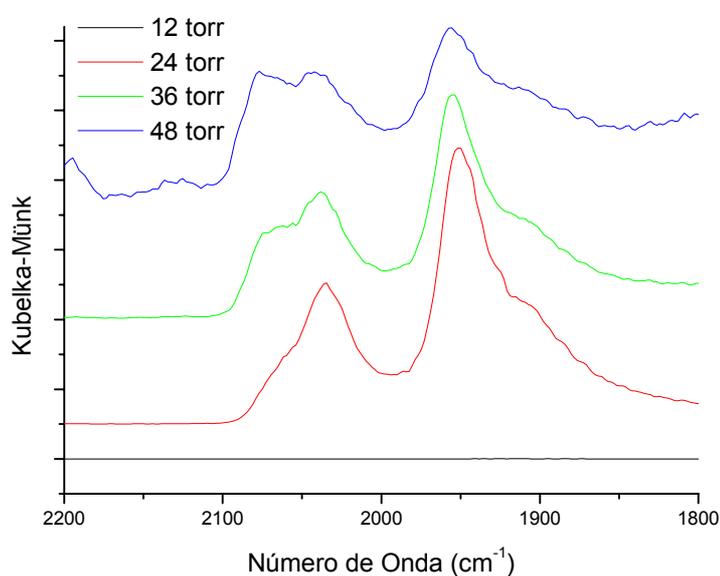


Figura 4.16: espectros infra-vermelho de adsorção de monóxido de carbono na amostra II-PtNiAl em 12 a 48 torr de pressão parcial de monóxido de carbono na região do Ni^0 .

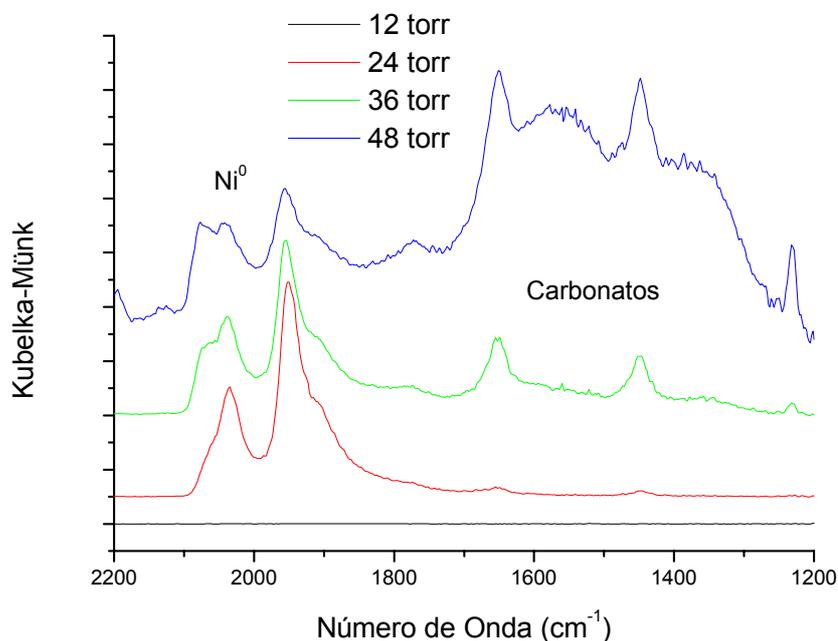


Figura 4.17: espectros infra-vermelho de adsorção de monóxido de carbono na amostra II-PtNiAl em 12 a 48 torr de pressão parcial de monóxido de carbono em todo o espectro analisado.

Também nesta amostra, a exemplo do observado na amostra NiAl, pode-se verificar que os picos correspondentes às formas de interação de monóxido de carbono com a superfície dos tipos ponte e multicentrado, que são característicos de partículas maiores, são os que mais decrescem com o aumento da pressão parcial de monóxido de carbono, sugerindo que a deposição de carbono ocorre predominantemente sobre estas partículas maiores.

Os resultados do processo de dessorção de monóxido de carbono da superfície catalisador II-PtNiAl, na região do espectro de Ni⁰, provocado por aquecimento da amostra, estão apresentados na figura 4.18. Pode-se perceber que a primeira região do gráfico a desaparecer é a correspondente ao monóxido de

carbono múltiplo seguido pelos monóxido de carbono multicentrado e ponte e, por último, o linear.

Já na figura 4.19, onde estão os resultados de dessorção da amostra II-PtNiAl, observa-se que a dessorção de monóxido de carbono sobre o Ni^0 ocorre simultaneamente à decomposição do carbonato, provavelmente sobre o suporte alumina.

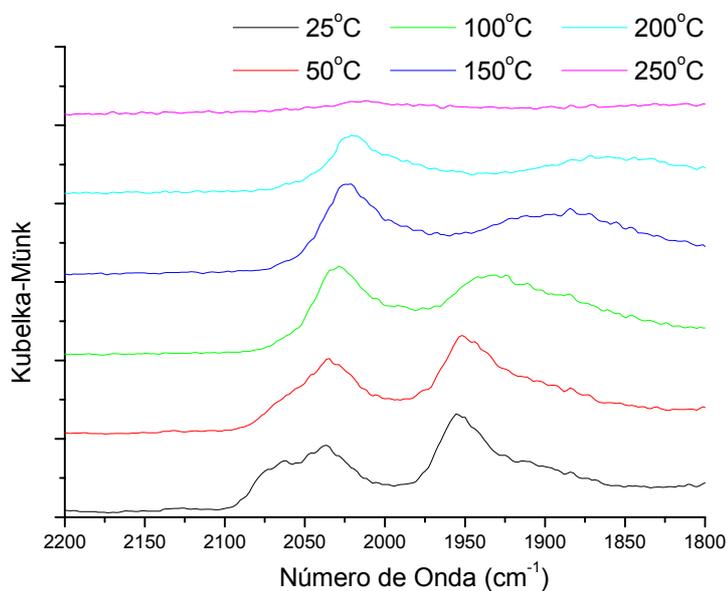


Figura 4.18: espectros infra-vermelho de dessorção de monóxido de carbono na amostra II-PtNiAl em 25°C a 250°C na região do Ni^0

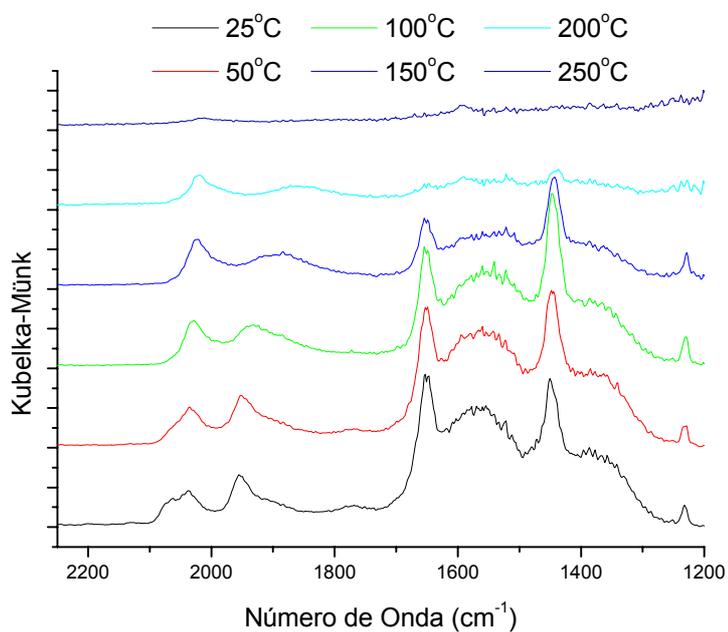


Figura 4.19: espectros infra-vermelho de dessorção de monóxido de carbono na amostra II-PtNiAl em 25°C a 250°C em todo o espectro analisado.

4.1.6-3- Comparação das amostras

Devido à forte tendência da formação de carbonato a partir do monóxido de carbono adsorvido apresentada por estas amostras, a comparação entre elas só foi possível em pressões parciais de monóxido de carbono de 24 torr. Os resultados estão na figura 4.20.

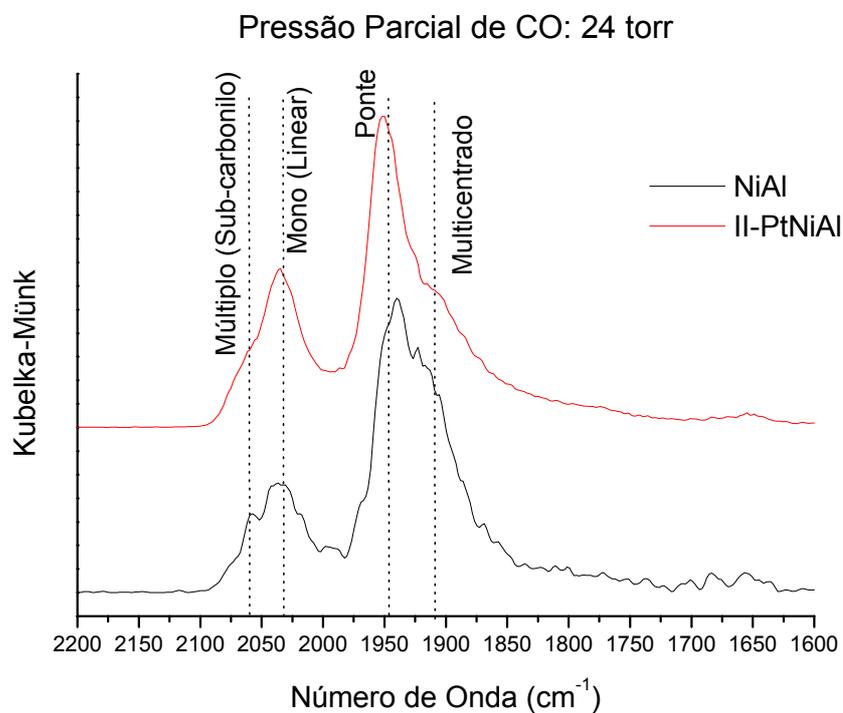


Figura 4.20: espectros infra-vermelho de monóxido de carbono adsorvidos a 24torr nas amostras NiAl e Pt-NiAl.

Pode-se verificar nesta figura que o perfil do monóxido de carbono é praticamente o mesmo, com os picos de adsorção nos mesmos lugares, o que indica que não há alteração sensível na adsorção do monóxido de carbono e, portanto, na estrutura eletrônica do níquel em consequência da presença de platina, quando esta é adicionada nos teores utilizados neste trabalho. O fato do pico em torno de 1910 cm^{-1} , correspondente a monóxido de carbono multicentrado, ser mais alto na amostra NiAl pode sugerir que esta amostra apresenta predomínio de partículas grandes, uma vez que este tipo de adsorção de monóxido de carbono requer vários sítios de níquel próximos para se formar.

4.2- Ensaios Catalíticos

4.2.1- Reforma a vapor do metano

4.2.1-1- Resultados das amostras NiAl, I-PtNiAl e II-PtNiAl

Os resultados do ensaio de reforma a vapor utilizando como catalisador a amostra NiAl estão ilustrados na figura 4.21. Pode-se verificar nesta figura que o valor de conversão da reação global está longe do equilíbrio termodinâmico, o que mostra que é o catalisador quem está controlando o processo.

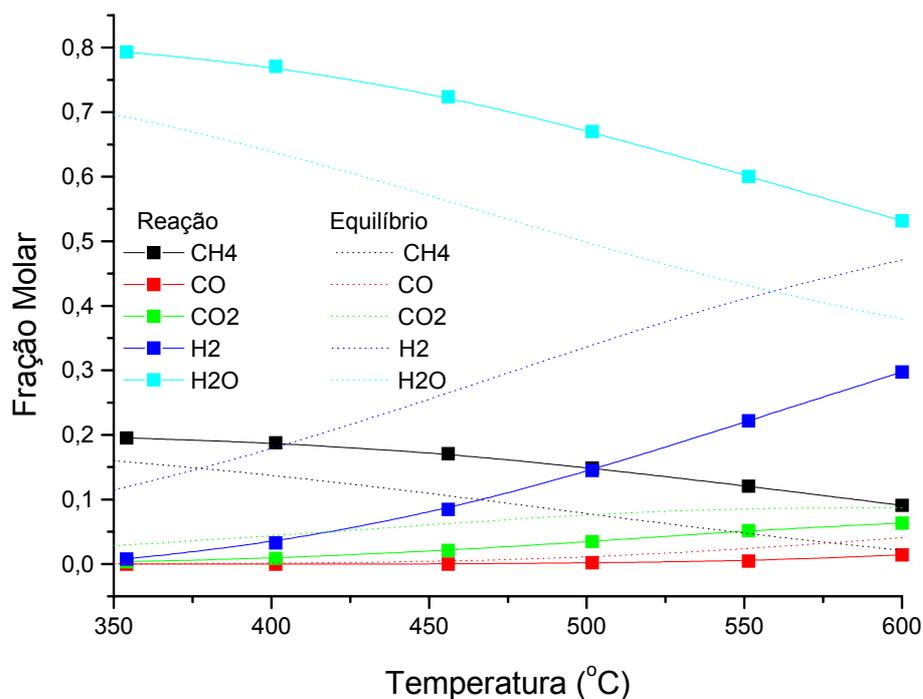


Figura 4.21: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra NiAl durante reforma a vapor.

O mesmo ocorre com as amostras I-PtNiAl e II-PtNiAl, como mostrado nas figuras 4.22 e 4.23:

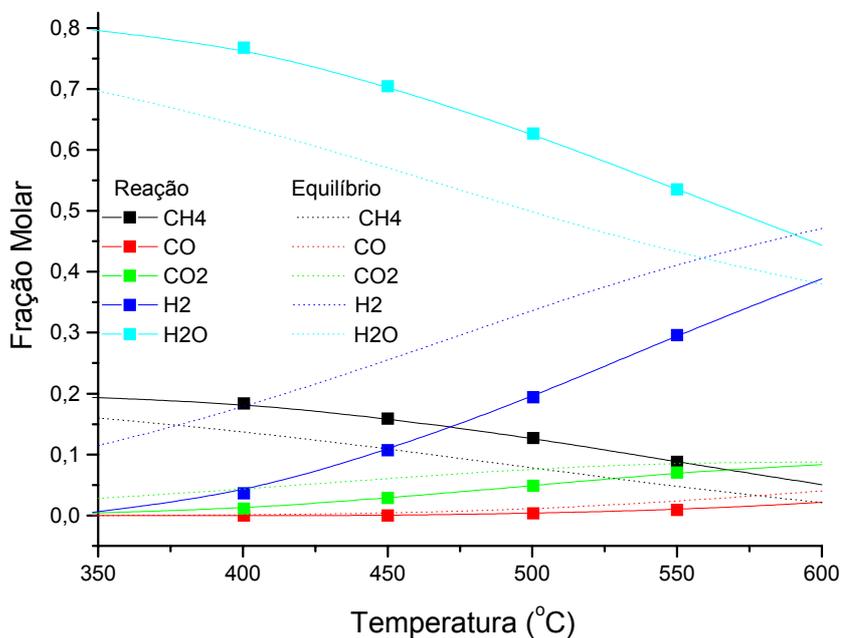


Figura 4.22: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra I-PtNiAl durante reforma a vapor.

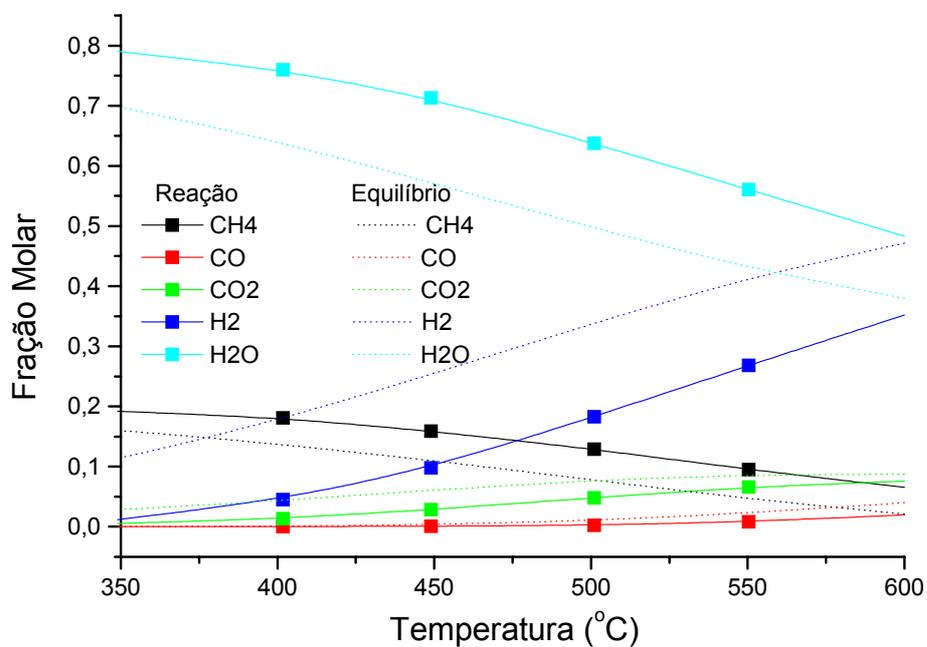


Figura 4.23: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra II-PtNiAl durante reforma a vapor.

Sabe-se que nestas condições, as reações de reforma a vapor propriamente dita (equação 15) e a de deslocamento gás-água (equação 16) estão presentes no processo, o que justifica a formação de dióxido de carbono. Além disso, a formação deste composto é mais favorecida termodinamicamente do que a formação de monóxido de carbono, pelo excesso de água alimentado, que é um dos reagentes da reação de deslocamento, e pela baixa temperatura.



Este fenômeno é mais visível nas figuras 4.24, 4.25 e 4.26 onde são apresentadas as conversões de metano a monóxido de carbono e a dióxido de carbono, separadamente. Pode-se observar que, nestas condições, praticamente todo o monóxido de carbono passa a dióxido de carbono, sendo que o monóxido de carbono só começa a ser detectado em temperaturas acima de 500°C. Isso porque quando a reação de deslocamento gás-água (reação 16) começa a se aproximar do equilíbrio termodinâmico, sua conversão tende a cair com o aumento de temperatura, por ser levemente exotérmica, o que fará com que monóxido de carbono, não convertido, permaneça no efluentes do reator. Esta aproximação do equilíbrio, que é mais visível nas figuras 4.27, 4.28 e 4.29, faz com que nestas temperaturas a velocidade de aumento da conversão com a temperatura comece a diminuir. Em algumas figuras, é importante perceber que

não se tem o valor da constante de reação em temperaturas menores que 500°C pelo fato da quantidade de monóxido de carbono produzido ser indetectável.

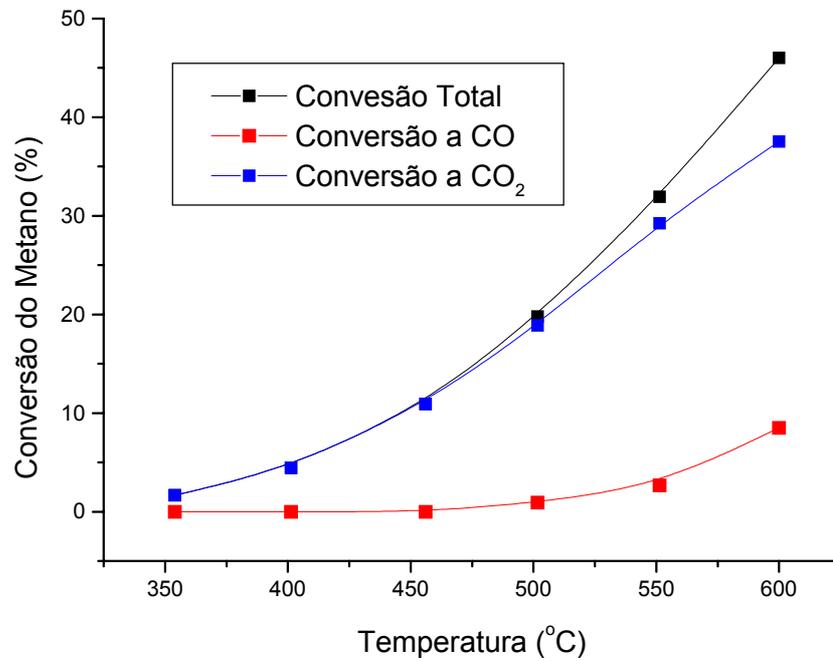


Figura 4.24: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para NiAl durante reforma a vapor.

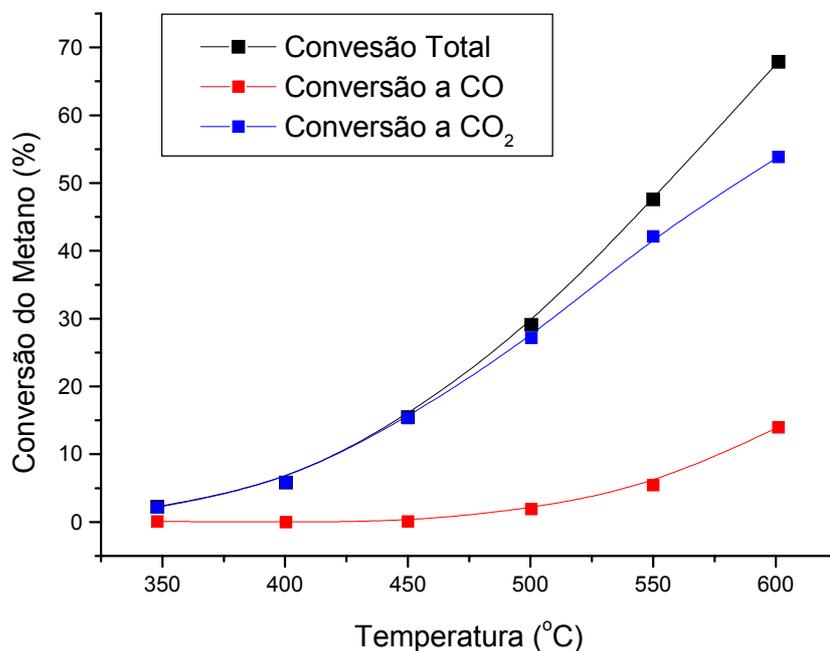


Figura 4.25: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para I-PtNiAl durante reforma a vapor.

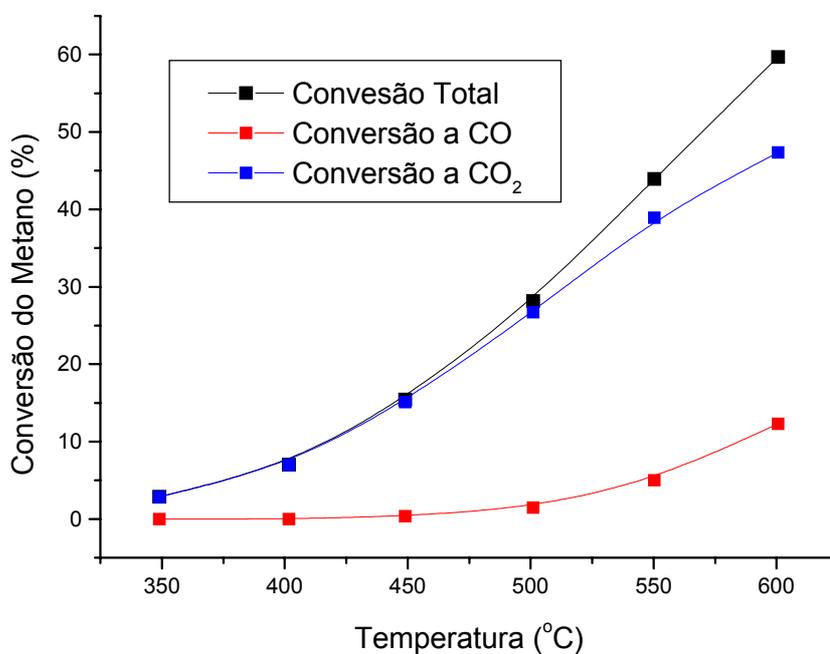


Figura 4.26: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para II-PtNiAl durante reforma a vapor.

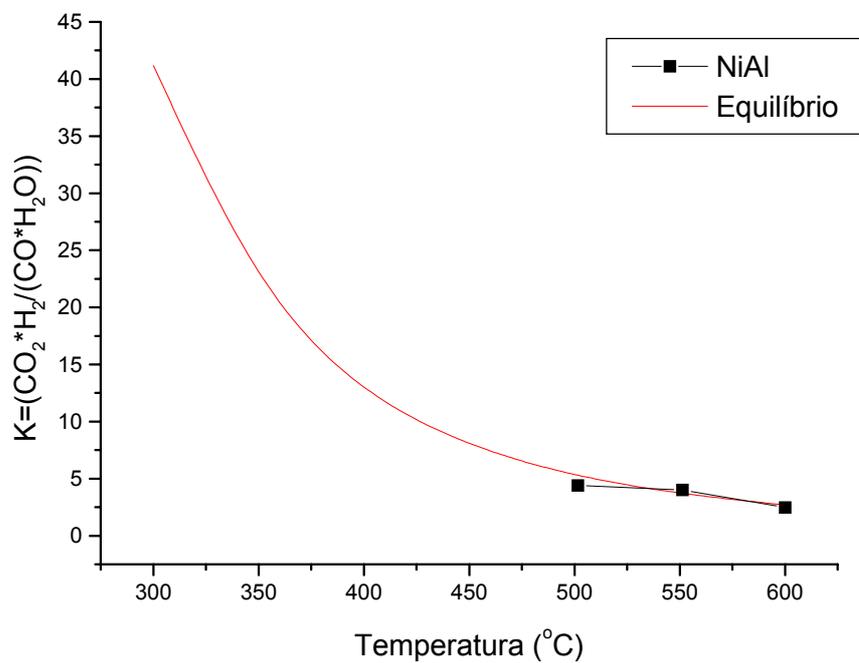


Figura 4.27: constante de reação deslocamento gás-água em função da temperatura para amostra NiAl na reforma a vapor

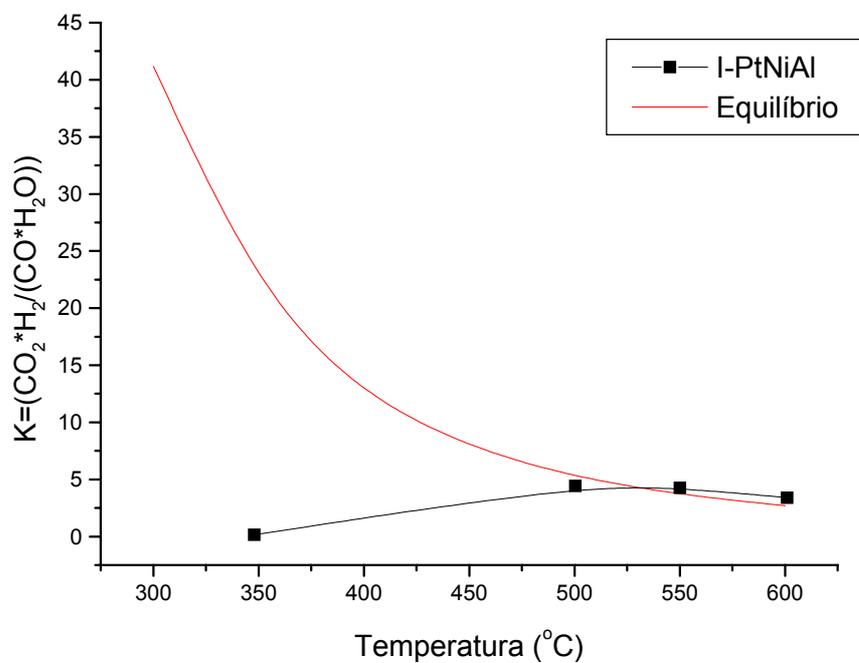


Figura 4.28: constante de reação deslocamento gás-água em função da temperatura para amostra I-PtNiAl na reforma a vapor

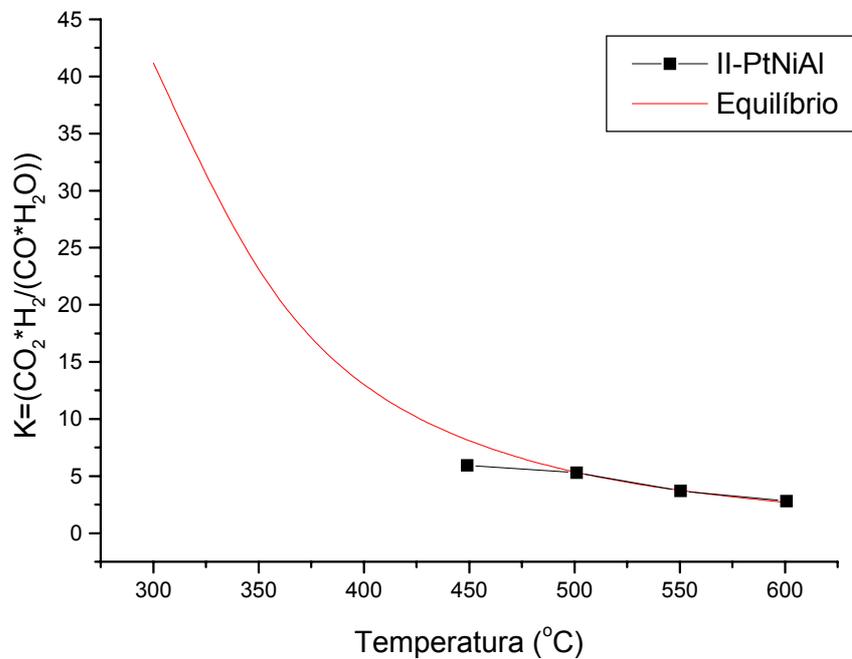


Figura 4.29: constante de reação deslocamento gás-água em função da temperatura para amostra II-PtNiAl na reforma a vapor

As figuras 4.30, 4.31 e 4.32 mostram os valores de entalpia, obtidos do balanço de energia do processo de reforma a vapor com catalisadores NiAl, I-PtNiAl e II-PtNiAl. Nelas pode ser verificado que o valor de ΔH da reação aumenta com o aumento de temperatura, o que é evidente pelo fato de a reforma ser fortemente endotérmica.

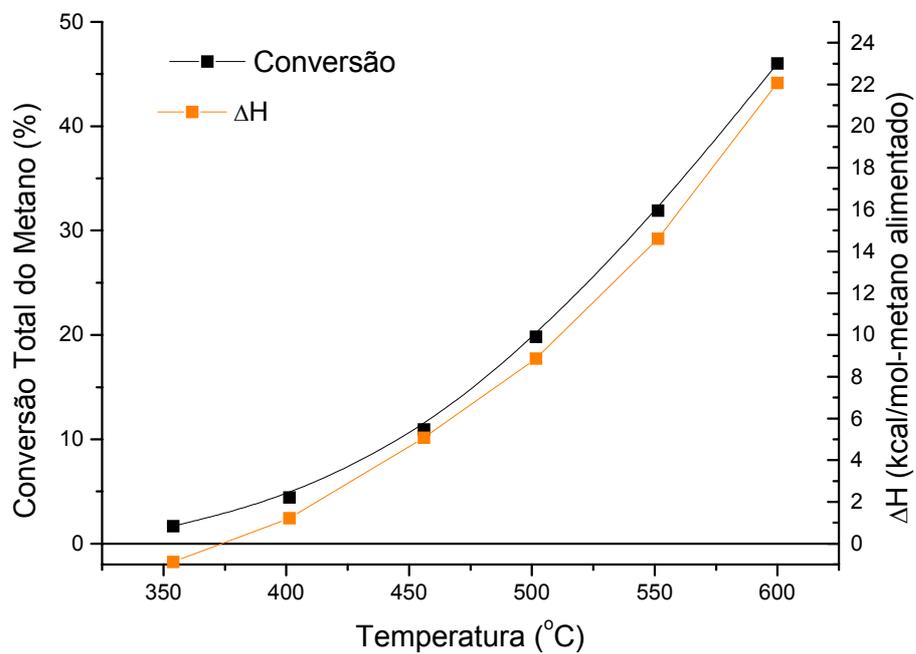


Figura 4.30: balanço de energia e conversão da reforma a vapor para o catalisador NiAl.

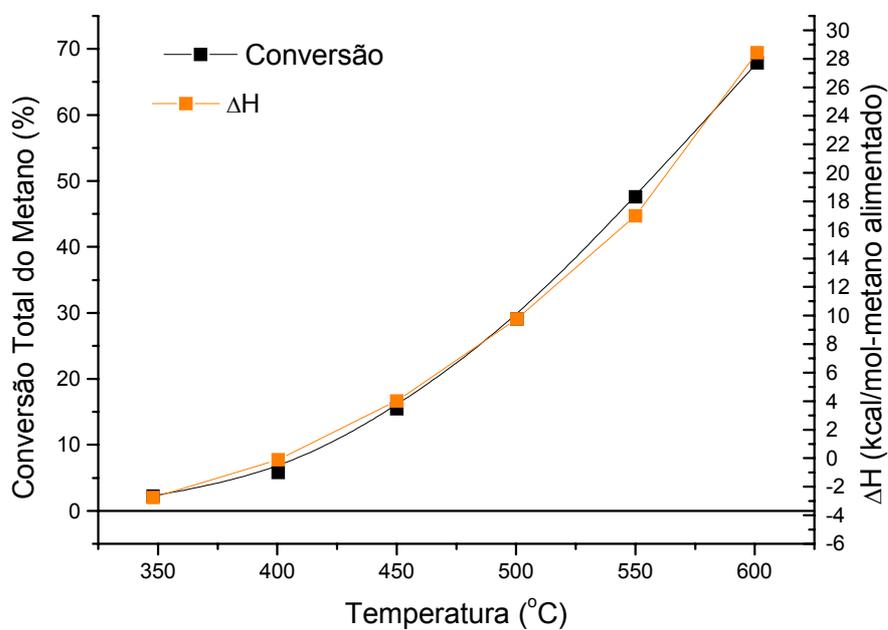


Figura 4.31: balanço de energia e conversão da reforma a vapor para o catalisador I-PtNiAl.

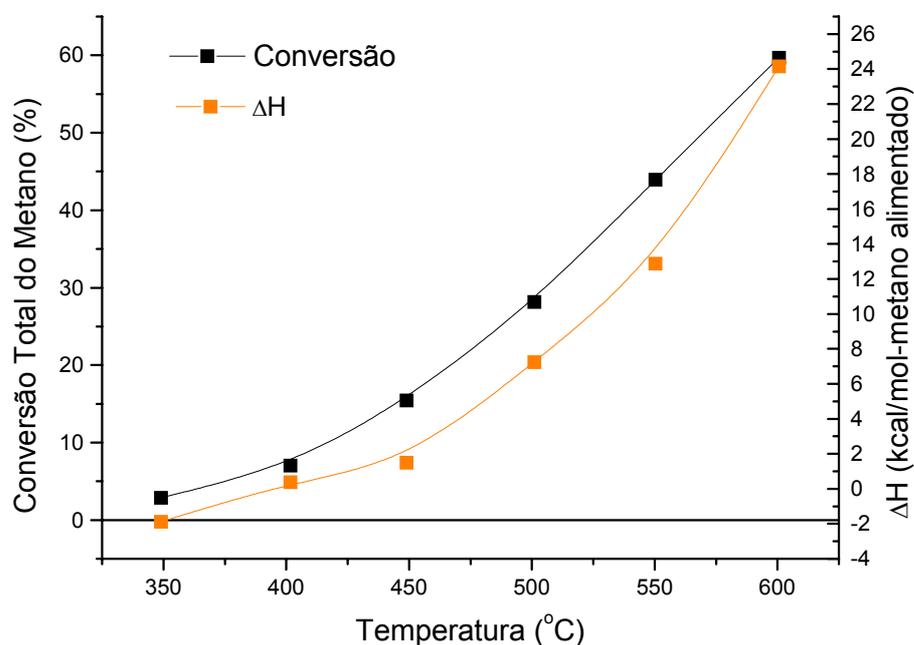


Figura 4.32: balanço de energia e conversão da reforma a vapor para o catalisador II-PtNiAl.

4.2.1-2- Estudo Comparativo das Amostras para a Reforma a Vapor

A figura 4.33 mostra os resultados de conversão total de metano em produtos na reação de reforma a vapor, para cada amostra. Pode-se verificar que a adição de platina leva, principalmente nas temperaturas mais altas, a um aumento na conversão do metano, passando por um máximo na amostra I-PtNiAl, com pequeno decréscimo para a amostra com teor de platina mais alto. Esta alteração no valor de conversão pode ser devido a diversos fatores, como mudança no mecanismo devido a alterações eletrônicas dos sítios ativos causadas pela platina, pela maior exposição dos sítios ativos, ou também pela diferença no tamanho das partículas, caso a reação seja sensível a estrutura.

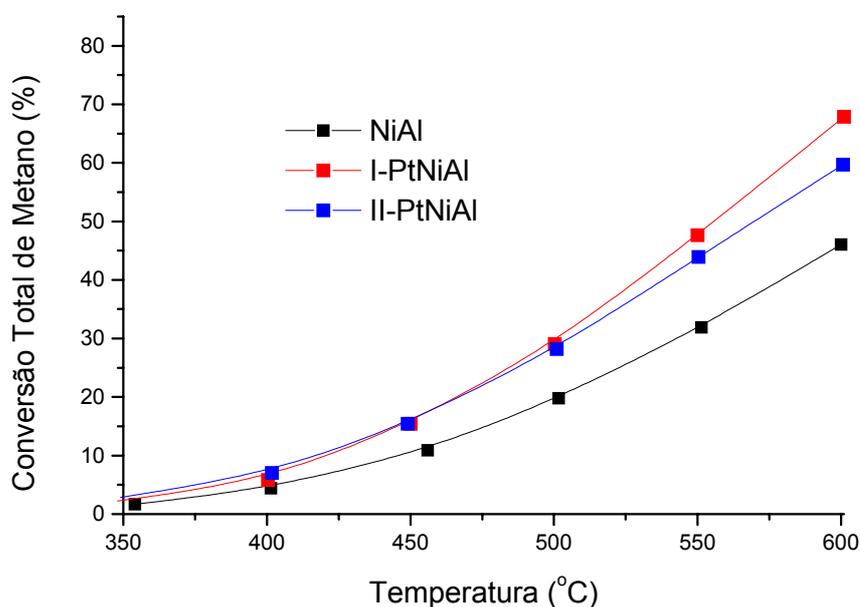


Figura 4.33: conversões totais do metano durante a reforma a vapor.

É de se esperar que, caso haja alteração significativa no mecanismo da reação pela adição de platina ao catalisador, o rendimento a alguns produtos seja sensível a esta diferença de teor. Para verificar isso, o rendimento em hidrogênio para cada catalisador foi analisado na figura 4.34, não se verificando alteração muito significativa em cada catalisador. Isso é um indicativo de que a platina, nestes teores, não está alterando significativamente o mecanismo da reação, o que será confirmado através da figura 4.35, que mostra o rendimento em dióxido de carbono de cada catalisador:

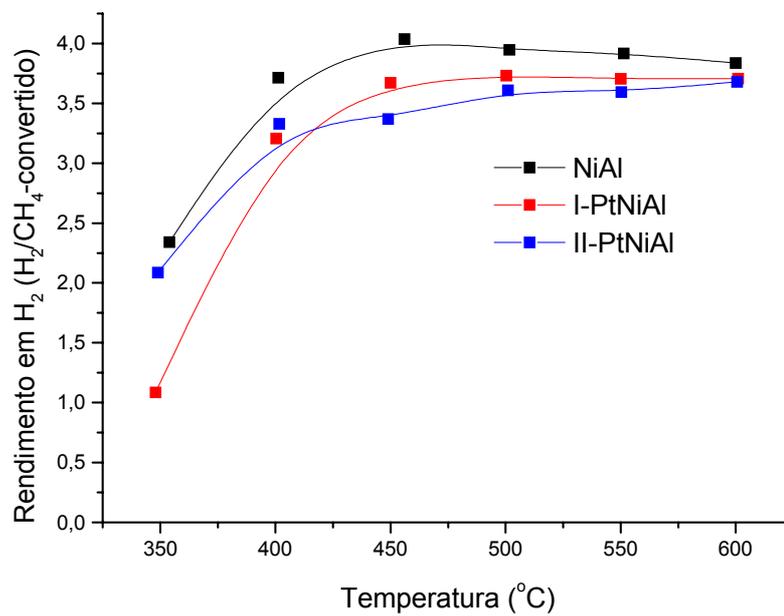


Figura 4.34: rendimento em hidrogênio para a reação de reforma a vapor em cada catalisador.

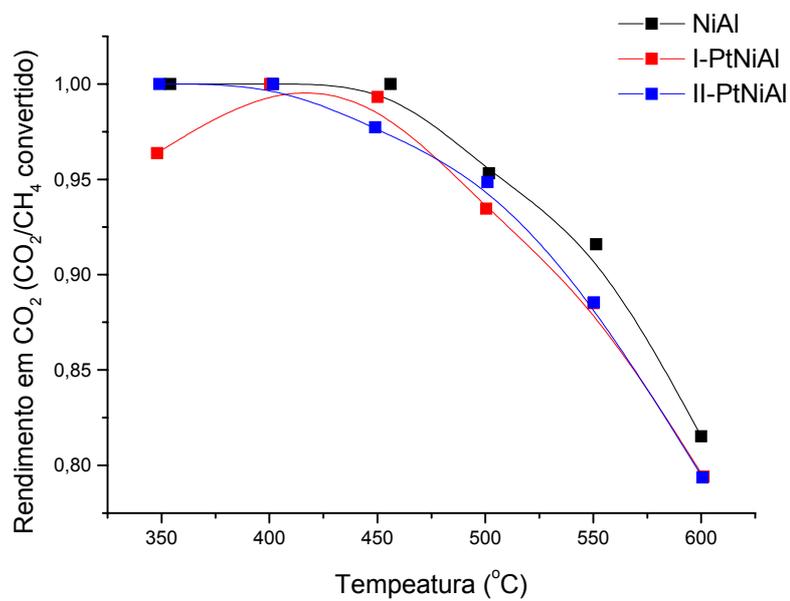


Figura 4.35: rendimento em dióxido de carbono para a reação de reforma a vapor em cada catalisador.

Pode-se verificar nesta figura, portanto, que o rendimento em dióxido de carbono, assim como em hidrogênio, não varia com a adição de platina, o que vem a reforçar a hipótese de que a platina nestes teores não altera significativamente o mecanismo da reação de reforma.

Esta não alteração do mecanismo da reação, com a adição destes teores de platina ao catalisador, pode incidir no fato de que não se ter mudanças na adsorção de cada gás nos sítios ativos, confirmando o fato de não haver alteração eletrônica do níquel, verificada na análise de DRIFT. Desta forma, a variação da conversão do catalisador pode ser devido à mudanças na exposição ou na estrutura dos sítios ativos. Para verificar a influência de uma maior exposição destes sítios ativos, procurou-se relacionar a variação da conversão do catalisador a 600°C em relação a área metálica através da figura 4.36:

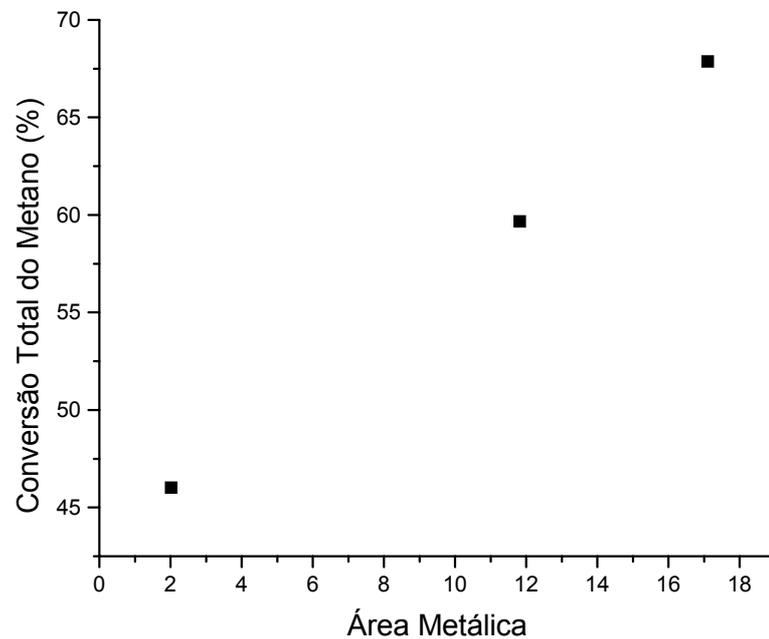


Figura 4.36: conversão total do metano na reforma a vapor em função da área metálica

Pode-se verificar assim, nesta figura, que a conversão aumenta linearmente com a área metálica do catalisador, o que é característico de reforma de hidrocarbonetos em catalisadores monometálicos, devido ao fato de esta reação não ser sensível à estrutura, em catalisadores com partículas não muito pequenas, como é característica de catalisadores impregnados [36]. Isso indica que o aumento de conversão causado pela adição de platina está ligado exclusivamente ao aumento da área metálica resultante desta incorporação. Desta forma, para a reação de reforma a vapor, o efeito da adição de platina nestes teores é observado somente no aumento da área superficial do catalisador.

4.2.2- Oxidação Parcial do Metano

O estudo termodinâmico desta reação, apresentado na figura 4.37, mostra que no intervalo de temperaturas considerado, para esta relação de alimentação de metano e oxigênio, a conversão do metano é da ordem de 100%, não variando com a temperatura, o mesmo acontecendo com as composições. Sendo assim, a seletividade a hidrogênio e monóxido de carbono do processo independente da temperatura e está próxima a 100%.

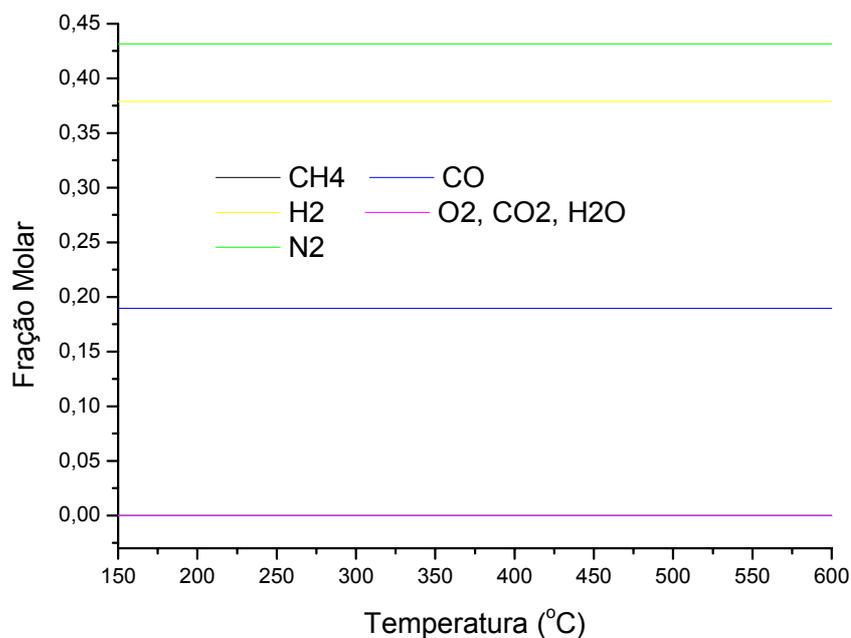


Figura 4.37: equilíbrio termodinâmico para a oxidação parcial a 1bar, com alimentação 2:1 CH₄:O₂ e ar como fonte de oxigênio.

Visto isso, pode-se assumir que todas as alterações no produto da reação dos experimentos são atribuídas aos catalisadores.

4.2.2-1- Amostra NiAl

O resultado dos ensaios catalíticos com a amostra NiAl em termos de composição dos efluentes do reator está apresentado na figura 4.38.

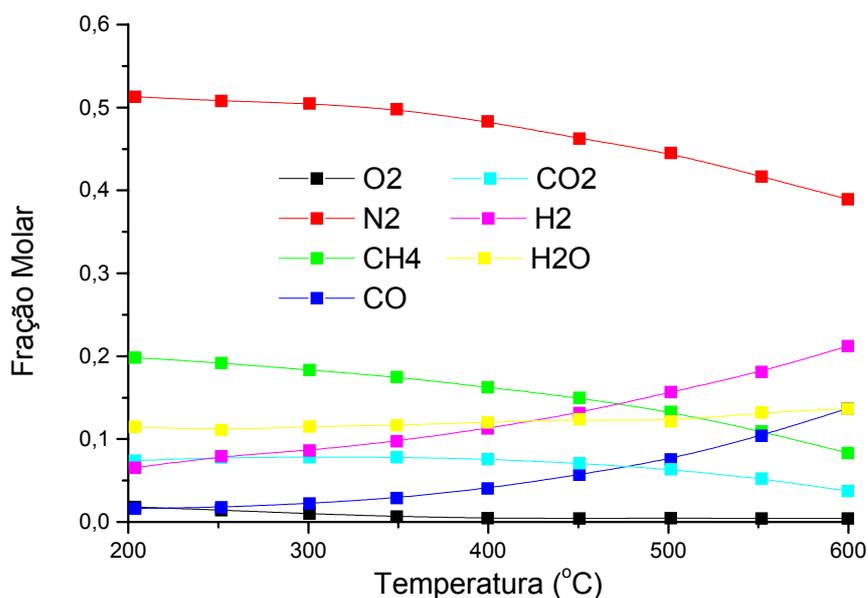
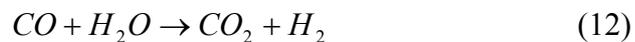
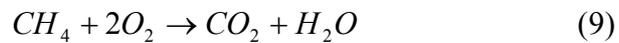


Figura 4.38: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra NiAl durante oxidação parcial.

A figura 4.38 mostra que a produção de hidrogênio e de monóxido de carbono aumentam com a temperatura como é de se esperar pelo fato do processo estar longe do equilíbrio, sendo determinado pelo catalisador. O que deve ser notado é que, apesar de ser aceita a hipótese do mecanismo da reação de oxidação parcial se dar através de oxidação total (equação 9) seguida de reformas a vapor e seca (equações 10 e 11), a corrente efluente apresenta hidrogênio mesmo a

temperaturas mais baixas que 350°C que é, como visto na seção anterior, a temperatura de início da reforma. Isso pode indicar a presença de pontos quentes no interior do leito catalítico que apresentam temperaturas suficientemente altas para formar hidrogênio e monóxido de carbono. Este monóxido de carbono produzido reage então com a água gerada na oxidação total através da reação de deslocamento gás-água (reação 12), formando dióxido de carbono.



Para melhor visualização do comportamento das conversões do metano total e a monóxido de carbono ou dióxido de carbono, estes são apresentados na figura 4.39.

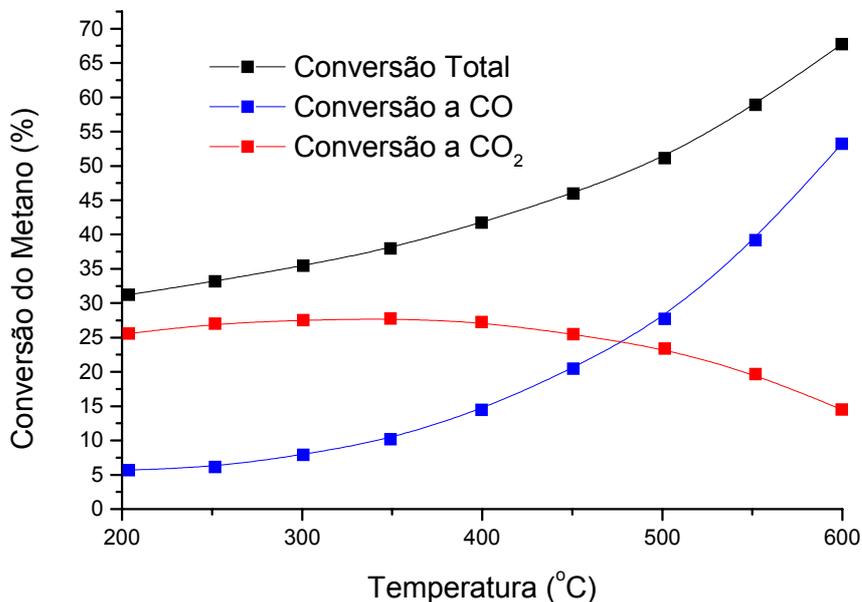


Figura 4.39: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para NiAl durante oxidação parcial.

Verifica-se, como esperado de um processo operando longe do equilíbrio termodinâmico e, portanto, controlado pelo catalisador, que o aumento da temperatura leva ao aumento da conversão de metano. No entanto, acima de 350°C um aumento da temperatura leva ao aumento da conversão a monóxido de carbono e diminuição da conversão a dióxido de carbono. Esta temperatura, como visto nas seções anteriores, é a de início da reação de reforma a vapor para estes catalisadores, o que evidencia o fato de a oxidação parcial ser resultado da oxidação total seguidas das reformas seca e a vapor. Pode-se sugerir que a oxidação total, mesmo a baixas temperaturas, praticamente atinge seu equilíbrio, pois não se observa variação significativa na fração molar de oxigênio na saída do

reator, sendo este totalmente consumido, em qualquer temperatura estudada. Ocorre aumento da conversão do metano por volta de 350°C, devido à ignição das reformas à vapor e seca, podendo-se observar um aumento das frações molares de monóxido de carbono e hidrogênio, produtos destas reações. No entanto, nada pode ser dito sobre o valor absoluto de conversão de cada reação (oxidação total, reforma seca, reforma a vapor, deslocamento gás-água) devido à complexidade do processo.

A figura 4.40 mostra os valores de entalpia obtidos do balanço de energia para o processo de oxidação parcial utilizando a amostra NiAl como catalisador.

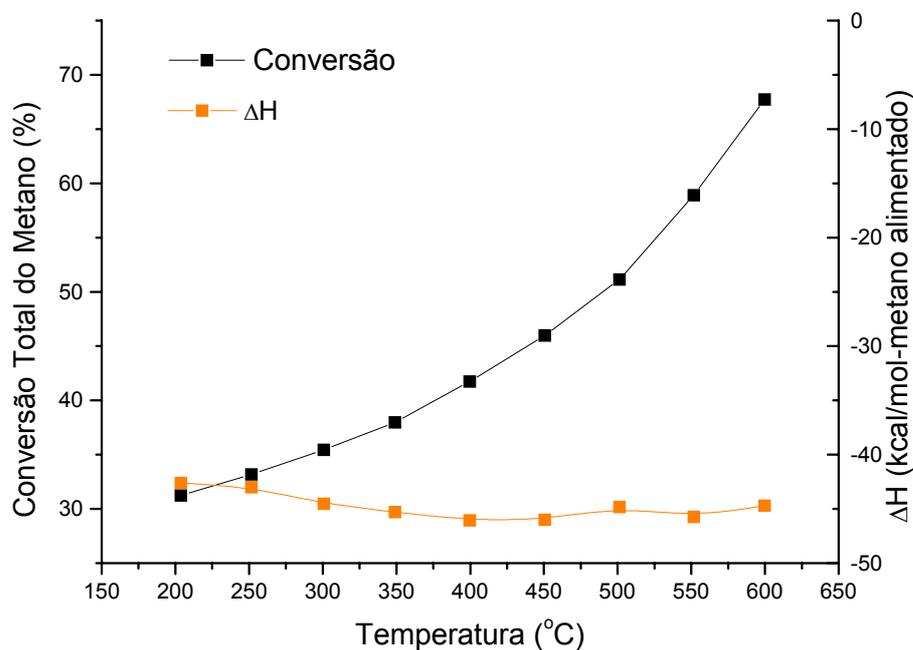


Figura 4.40: balanço de energia e conversão da oxidação parcial para o catalisador NiAl.

Na figura 4.40 pode-se notar um comportamento diferente da oxidação parcial em relação à reforma a vapor: verifica-se que, embora a conversão do metano se altere, aumentando com a temperatura, o valor de ΔH é praticamente constante. Para explicar isso, pode-se sugerir o fato de a oxidação do metano a dióxido de carbono, que ocorre durante todo o intervalo de temperaturas, com conversão de oxigênio de 100%, liberar muito mais energia do que consome a formação de monóxido de carbono a partir do metano e este dióxido de carbono e vapor de água formados na oxidação. Em outras palavras, para que o metano se converta a monóxido de carbono, através das reações de reforma, ele consome parte de energia fornecida na conversão a dióxido de carbono. No entanto, a energia liberada na oxidação total é muito maior do que a consumida nas reações de reforma, o que faz com que, mesmo com o aumento da temperatura e da conversão do metano a monóxido de carbono, o valor de ΔH não se altere significativamente.

4.2.2-2- Amostra I-PtNiAl

A figura 4.41 mostra as composições de saída do reator em função da temperatura para a amostra I-PtNiAl. Nesta figura, a exemplo do observado com o catalisador NiAl, também ocorrem aumentos nas frações molares de monóxido de carbono e hidrogênio com o aumento da temperatura, pelo fato de se estar distante do equilíbrio químico, sendo o processo limitado pela cinética da reação e, portanto, dependente do catalisador. Também aqui se verifica a produção de

monóxido de carbono e hidrogênio em temperaturas abaixo de 350°C, sugerindo a presença de pontos quentes no interior do leito catalítico também nestas amostras.

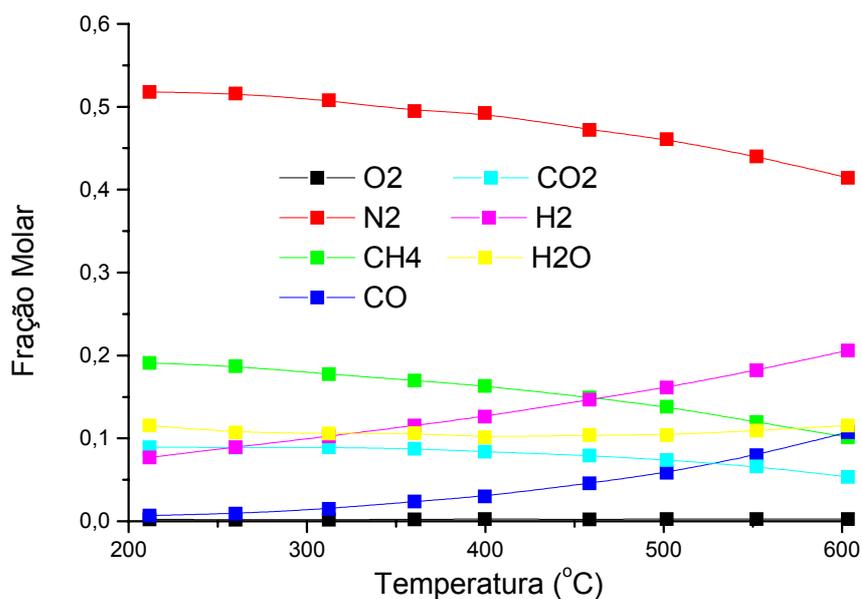


Figura 4.41: composição dos gases efluente em função da temperatura para amostra I-PtNiAl durante oxidação parcial.

A figura 4.42 mostra as conversões do metano a monóxido de carbono e a dióxido de carbono para cada temperatura na reação de oxidação parcial. Assim como na amostra NiAl, verifica-se aumento da conversão do metano a monóxido de carbono e queda da conversão do metano a dióxido de carbono com o aumento da temperatura, sendo que isso é mais evidente a temperaturas acima de cerca de 350°C, que é a temperatura de início da reforma a vapor vista nas seções anteriores, evidenciando o mecanismo da oxidação parcial via dois passos.

Novamente deve ser salientado o fato da impossibilidade da análise das conversões individuais de cada reação envolvida, devido à complexidade do processo.

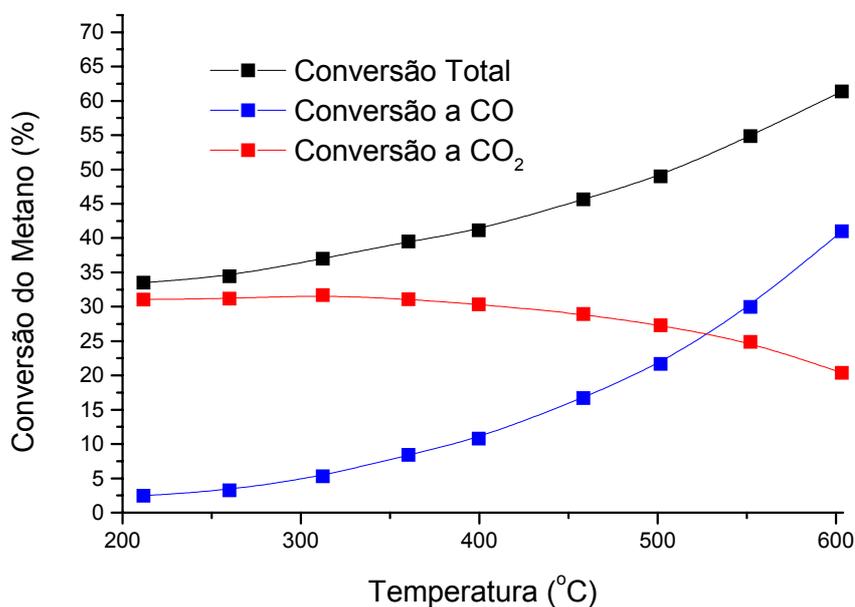


Figura 4.42: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para I-PtNiAl durante oxidação parcial.

A figura 4.43 mostra o balanço de energia do processo de oxidação parcial para a amostra I-PtNiAl que, de modo semelhante ao observado com o catalisador NiAl, apresenta valores de ΔH constantes com o aumento da temperatura e da conversão, o que pode ser atribuído ao fato de a oxidação liberar significativamente mais energia do que as reações de reforma irão absorver no processo de oxidação parcial via dois passos.

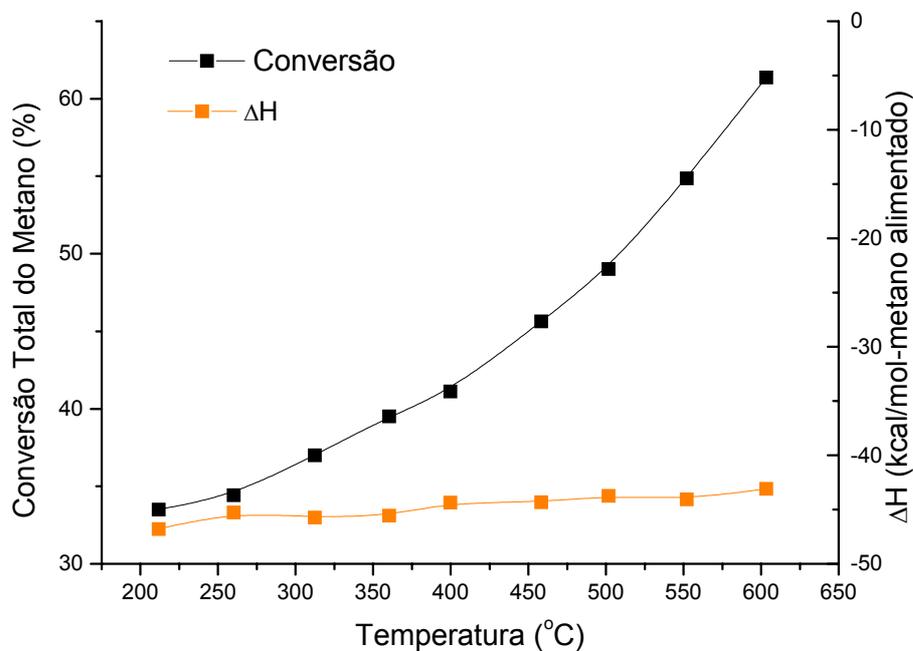


Figura 4.43: balanço de energia e conversão da oxidação parcial para o catalisador I-PtNiAl.

4.2.2-3- Amostra II-PtNiAl

A figura 4.44 mostra os resultados das análises dos gases efluentes do reator a cada temperatura durante o processo de oxidação parcial do metano sobre o catalisador II-PtNiAl. Da mesma forma que as amostras NiAl e I-PtNiAl, esta também apresenta aumento dos teores de hidrogênio e monóxido de carbono com o aumento da temperatura do reator, devido à distância do equilíbrio. Além disso, também como nas amostras anteriores, verifica-se a formação de hidrogênio em

temperaturas menores que 350°C, sugerindo a presença de pontos quentes no leito catalítico.

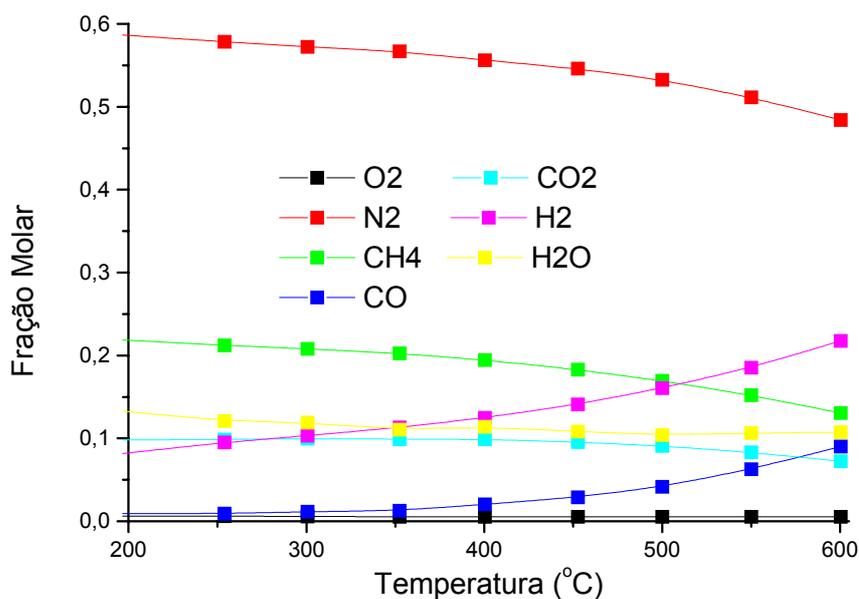


Figura 4.44: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra II-PtNiAl durante oxidação parcial.

Na figura 4.45 verifica-se a conversão do metano a monóxido de carbono e a dióxido de carbono durante o processo de oxidação parcial. Assim como nas amostras NiAl e I-PtNiAl, constata-se o aumento da conversão a monóxido de carbono e a diminuição da conversão a dióxido de carbono com o aumento da temperatura, sendo mais evidente este fenômeno em temperaturas acima de 350°C, início da reforma a vapor.

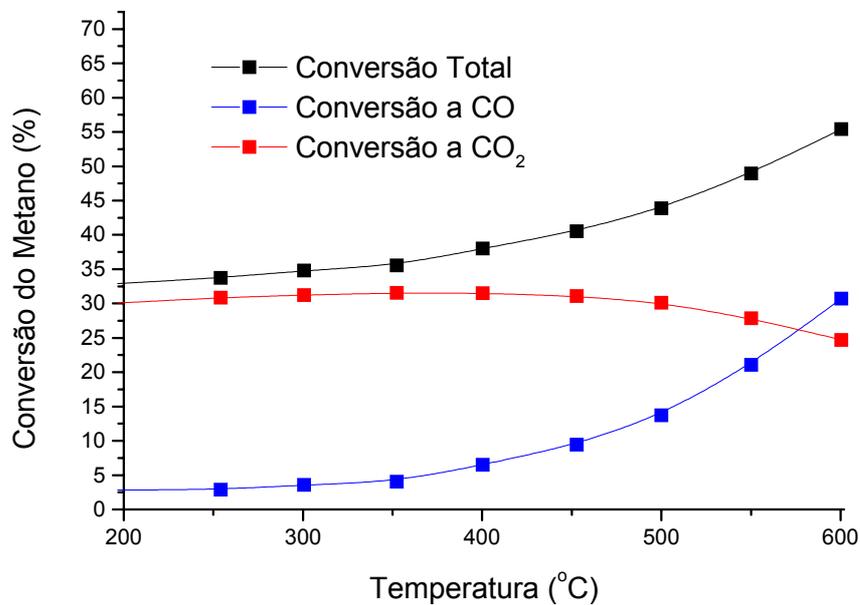


Figura 4.45: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para II-PtNiAl durante oxidação parcial.

A figura 4.46 mostra os resultados do balanço de energia para o processo de oxidação parcial no catalisador II-PtNiAl. Também verifica-se nesta amostra, como nas anteriores, que o valor de ΔH praticamente não varia com a temperatura, devido ao fato da oxidação total liberar muita energia em relação à energia consumida pelas reformas.

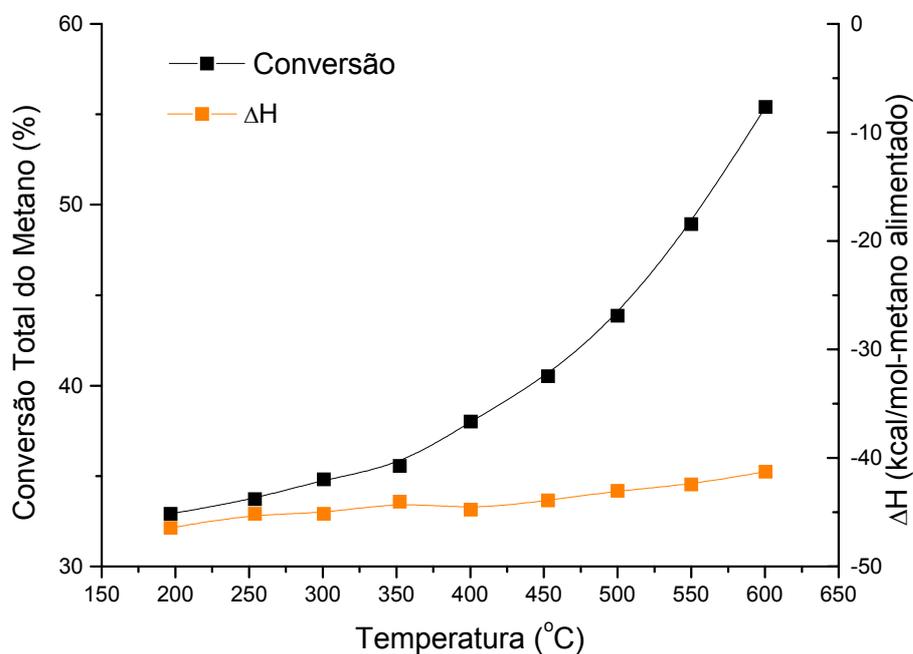


Figura 4.46: balanço de energia e conversão da oxidação parcial para o catalisador I-PtNiAl.

4.2.2-4- Estudo Comparativo das Amostras para a Oxidação Parcial

A figura 4.47 mostra a comparação entre as amostras NiAl, I-PtNiAl e II-PtNiAl durante a oxidação parcial. Nesta figura pode-se verificar que o aumento do teor de platina adicionada ao catalisador leva a uma diminuição da conversão total do metano em produtos, que pode ser atribuída à mudança de mecanismo devido a alterações estruturais dos sítios de níquel, ou simplesmente à maior exposição dos sítios ativos aos reagentes, entre outros possíveis fatores.

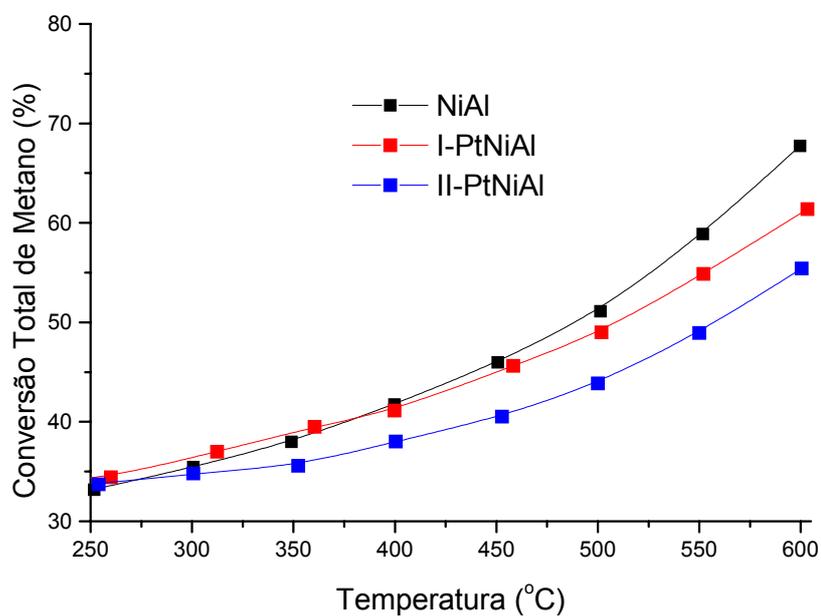


Figura 4.47: conversões totais para a oxidação parcial.

Para averiguar a ocorrência de alterações nos mecanismos da reação, deve-se observar os rendimentos a hidrogênio (figura 4.48) e a dióxido de carbono (figura 4.49), pois caso estejam ocorrendo alterações nos mecanismos, estas se refletirão nos valores de seletividade observados para estes dois produtos.

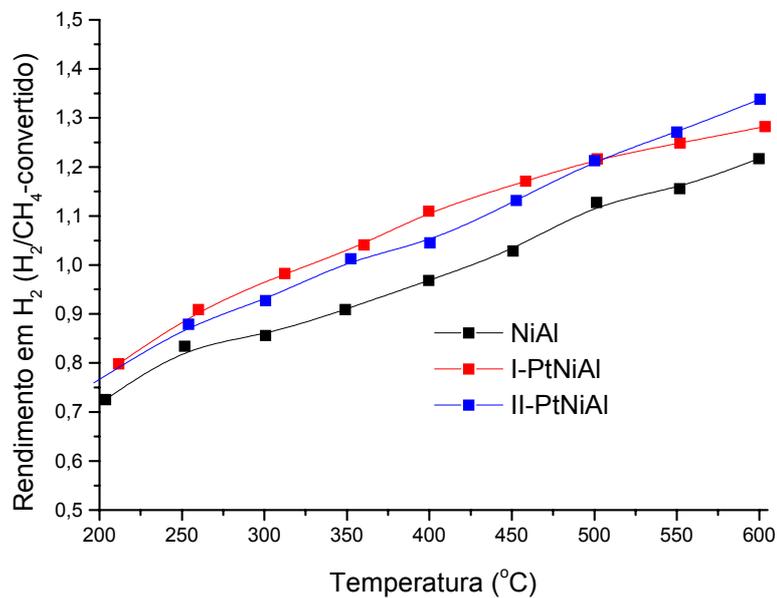


Figura 4.48: rendimento em hidrogênio para a reação de oxidação parcial em cada catalisador

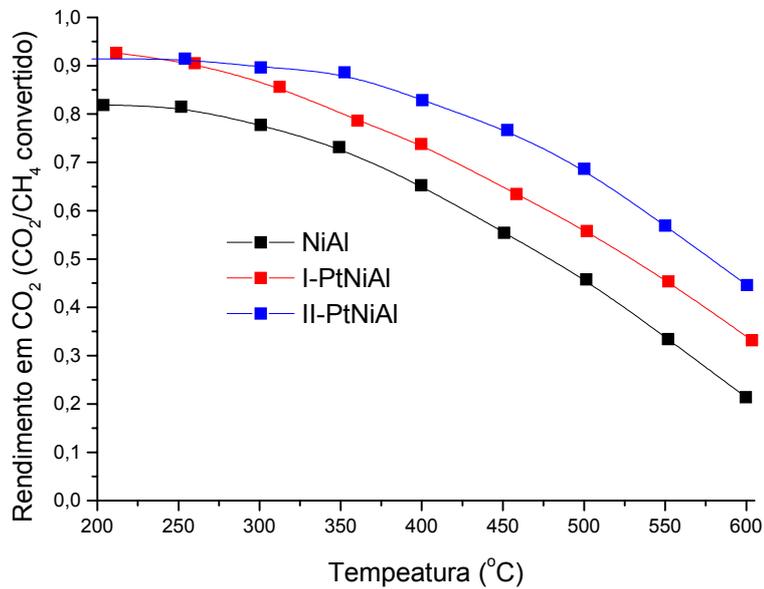


Figura 4.49: rendimento em dióxido de carbono para a reação de oxidação parcial em cada catalisador.

Pode-se observar apenas pequenas alterações no rendimento a hidrogênio e dióxido de carbono com o teor de platina, que podem ser atribuídas a variações dentro da faixa do erro experimental, não permitindo conclusões a respeito de possíveis alterações no mecanismo das reações e na adsorção dos gases.

A figura 4.50 mostra a variação da conversão total de metano, a 600°C, em relação à área metálica específica. Não há uma tendência definida, o que indica que a conversão depende não só da quantidade, mas também do tipo de sítio ativo que o catalisador apresenta, confirmando que as reações de oxidação são sensíveis à estrutura, sendo que sua eficiência é maior em catalisadores com partículas grandes [34].

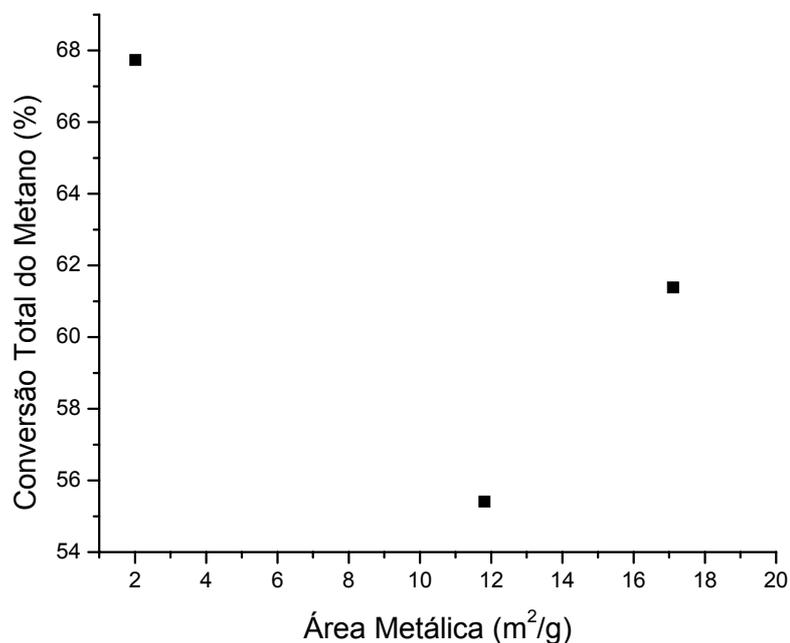


Figura 4.50: conversão total do metano na oxidação parcial em função da área metálica

A figura 4.51 traz a conversão específica (conversão/área) total do metano a produtos, a 600°C, para cada catalisador na reação de oxidação, em função do tamanho característico das partículas, para verificar a influência da sensibilidade à estrutura no desempenho do catalisador. Pode-se observar que realmente o aumento do tamanho característico das partículas leva ao aumento da conversão específica do catalisador, exatamente como esperado para catalisadores monometálicos em oxidação, onde somente o tamanho de partículas é variável [34].

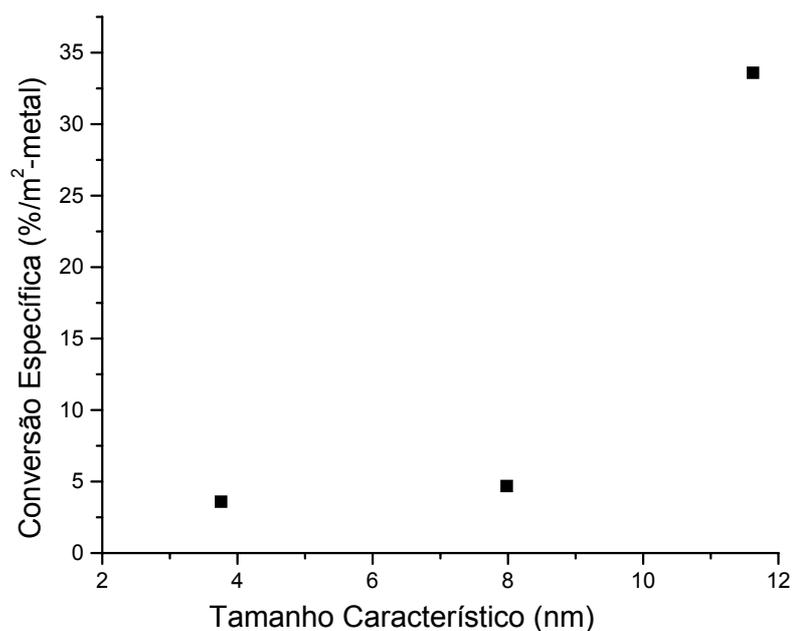


Figura 4.51: conversão total específica do metano na oxidação em função do tamanho de partículas.

Assim, associado ao fato de que a platina não provoca alteração eletrônica no níquel, conforme verificado nos ensaios de espectroscopia infra-

vermelho, pode-se concluir que o único efeito sensível da adição de platina nestes teores no catalisador de níquel, aplicado à oxidação parcial do metano, é a alteração do tamanho de partículas, mostrando que esta é uma reação sensível ao tamanho de partículas, sendo que quanto maiores as partículas, maior é a conversão específica.

Deve-se analisar os resultados das análises de rendimento a hidrogênio e a dióxido de carbono com muita cautela, pois além da oxidação, pode ocorrer também a reação de deslocamento gás-água que, como a oxidação, produz hidrogênio e monóxido de carbono e é sensível à estrutura, mas de forma inversa à oxidação: quanto menor a partícula, mais ativa é a superfície [34]. Diferentemente da reforma, que foi estudada em condições onde a reação de deslocamento gás-água e sua reversa estavam em equilíbrio termodinâmico (seção 4.2.1-4), aqui ela não está, o que faz com que sua cinética e, portanto, a natureza do catalisador, influencie no resultado final. Isso torna a análise destes produtos, nesta situação de diferenças tão sutis de rendimentos, extremamente complexa.

4.2.3- Reforma Oxidativa do Metano

Este processo é a combinação da oxidação parcial com a reforma a vapor.

A figura 4.52 mostra o diagrama termodinâmico da reação.

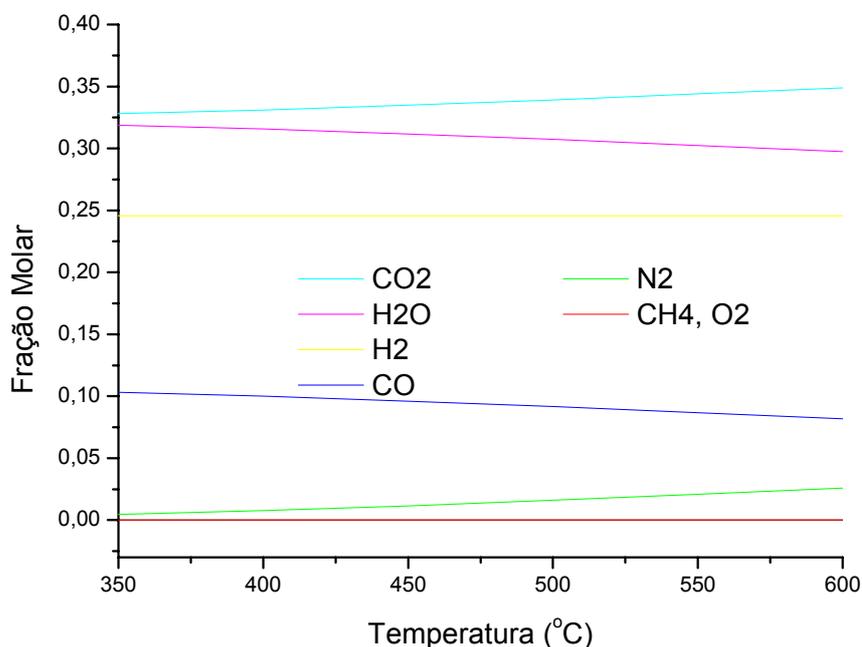


Figura 4.52: equilíbrio termodinâmico para a reforma oxidativa a 1bar, com alimentação 1:4 CH₄:H₂O, 2:1 CH₄:O₂ e ar como fonte de oxigênio.

Pode-se perceber que, como na oxidação parcial, para qualquer temperatura no intervalo estudado, a conversão do metano é de 100% (a fração molar de metano é nula). No entanto, devido à alimentação de vapor d'água, existe uma forte influência da reação de deslocamento gás-água, convertendo praticamente todo o monóxido de carbono em dióxido de carbono, principalmente

nas temperaturas mais baixas, onde o rendimento em hidrogênio também é maior, pelo mesmo motivo.

4.2.3-1- Amostra NiAl

Os resultados da análise da composição de saída do reator são apresentados na figura 4.53.

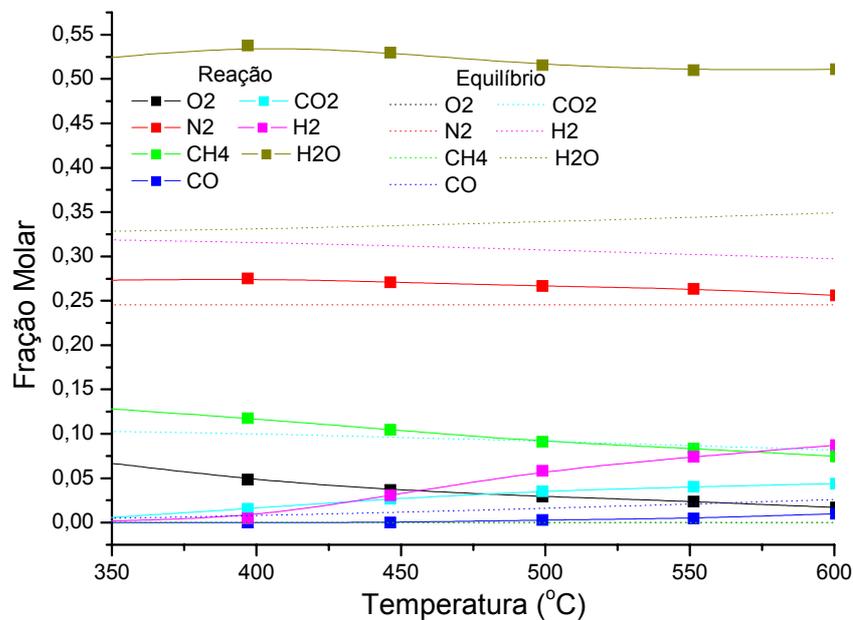


Figura 4.53: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra NiAl durante reforma oxidativa.

Pode-se verificar por esta figura que o reator está operando distante das condições de equilíbrio termodinâmico, o que mostra que o catalisador é o fator determinante do processo. Verifica-se também que praticamente todo o carbono

convertido está presente na forma de dióxido de carbono, sendo bem baixa a fração molar de monóxido de carbono na saída do reator, o que leva a uma alta razão H_2/CO , muito desejada quando o hidrogênio for destinado à alimentação de algumas células a combustível para geração de energia elétrica, nas quais a presença de monóxido de carbono pode provocar a desativação, por quimissorção, do eletrodo do sistema de eletrocatalise. Esta grande predominância de dióxido de carbono na corrente de efluentes do reator deve-se ao excesso de água que existe no processo, o que favorece a reação de deslocamento gás-água.

A figura 4.54 ilustra o comportamento da conversão total do metano, bem como da conversão a monóxido de carbono e a dióxido de carbono separadamente, com a variação da temperatura do reator. Pode-se observar que estas conversões aumentam com a temperatura, mostrando, assim como o diagrama termodinâmico da figura 4.53, que o processo é determinado pela cinética da reação e depende do catalisador. Além disso, é importante observar que monóxido de carbono só passa a ser gerado na reação em temperaturas acima de $450^\circ C$, sendo que sua conversão aumenta a partir daí, associada a uma queda da taxa de aumento da conversão a dióxido de carbono com o aumento da temperatura. Esta mudança é um indício de que a reação de deslocamento está próxima do equilíbrio termodinâmico. Isso é observado na figura 4.55, onde estão ilustradas as variações da constante de reação e da constante de equilíbrio da reação de deslocamento gás-água em função da temperatura.

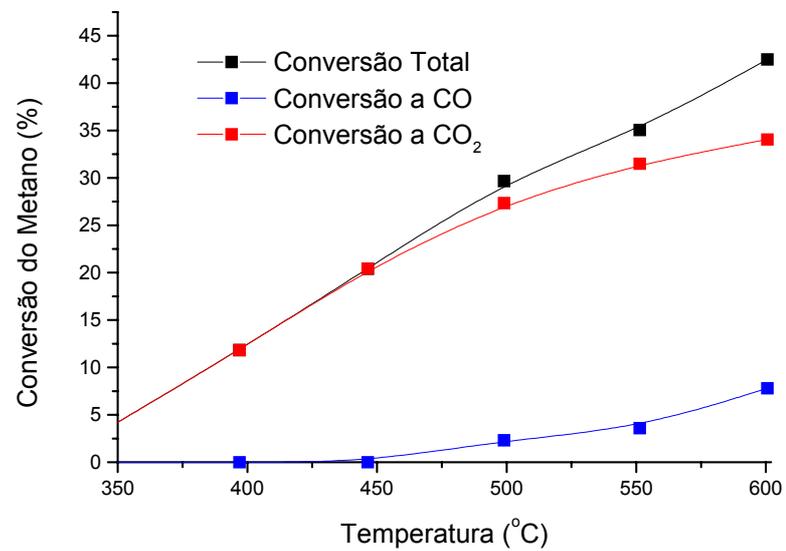


Figura 4.54: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para NiAl durante reforma oxidativa.

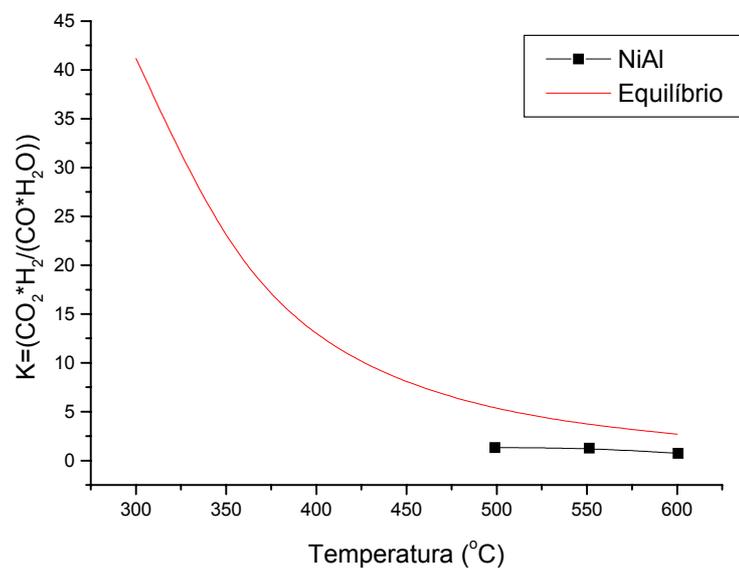


Figura 4.55: constante de reação deslocamento gás-água em função da temperatura para amostra NiAl.

A figura 4.56 mostra os valores de entalpia da reação, obtidos do balanço de energia, para a reforma oxidativa do metano sobre o catalisador NiAl. Pode-se

verificar o caráter exotérmico do processo, indicando não ter sido obtida a situação de reação autotérmica, na qual todo o calor gerado na reação exotérmica é consumido pela endotérmica. Também observa-se que a 450°C a curva de entalpia muda de inclinação, exatamente no mesmo ponto onde o monóxido de carbono começa a ser gerado. Isso ocorre em decorrência da reação de deslocamento gás-água, que é exotérmica, começar a se aproximar do equilíbrio, não aumentando mais sua taxa tão rápido quanto as reações que estão distantes do equilíbrio.

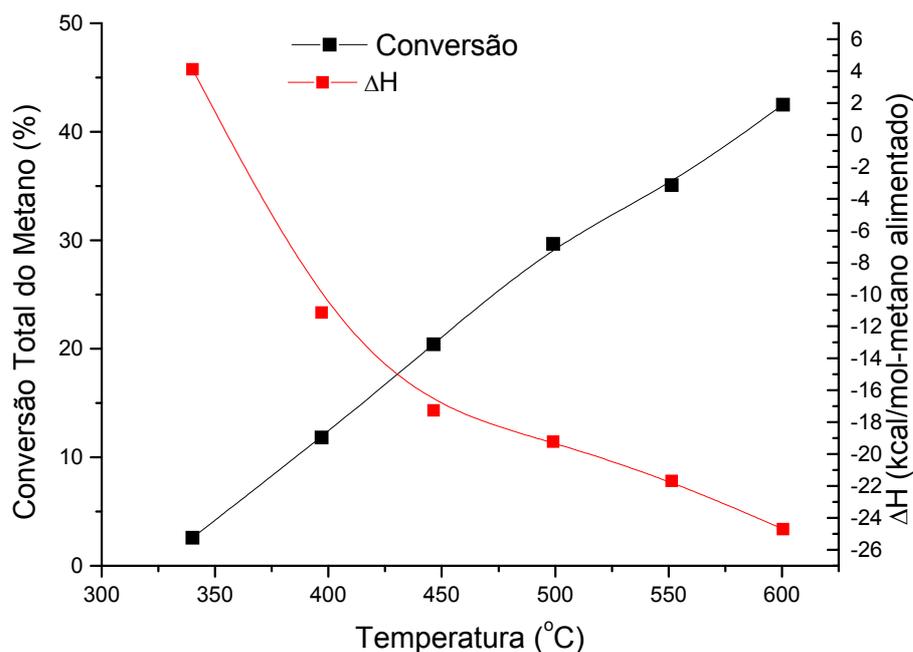


Figura 4.56: balanço de energia e conversão da reforma oxidativa do metano para o catalisador NiAl.

4.2.3-2- Amostra I-PtNiAl

A composição dos efluentes do reator operado com o catalisador I-PtNiAl são apresentados na figura 4.57. Verifica-se que o processo não está mais tão longe do equilíbrio como foi observado com o catalisador NiAl, levando a altos teores de hidrogênio associados a uma baixa concentração de monóxido de carbono na saída, mostrando que grande parte deste monóxido de carbono é transformado em dióxido de carbono pela reação de deslocamento gás-água. Tanto a conversão total de metano quanto a conversão deste a monóxido de carbono e a dióxido de carbono estão ilustrados na figura 4.58, onde se observa que este catalisador é responsável por altíssimas conversões em temperaturas próximas a 600°C para a reforma oxidativa do metano. Também nesta figura pode-se observar que a reação de deslocamento gás-água se aproxima do equilíbrio através da mudança de inclinação da curva de conversão de metano a dióxido de carbono, principalmente a partir de 500°C. Essa proximidade ao equilíbrio é mostrada na figura 4.59, onde se observam os valores da constante desta reação.

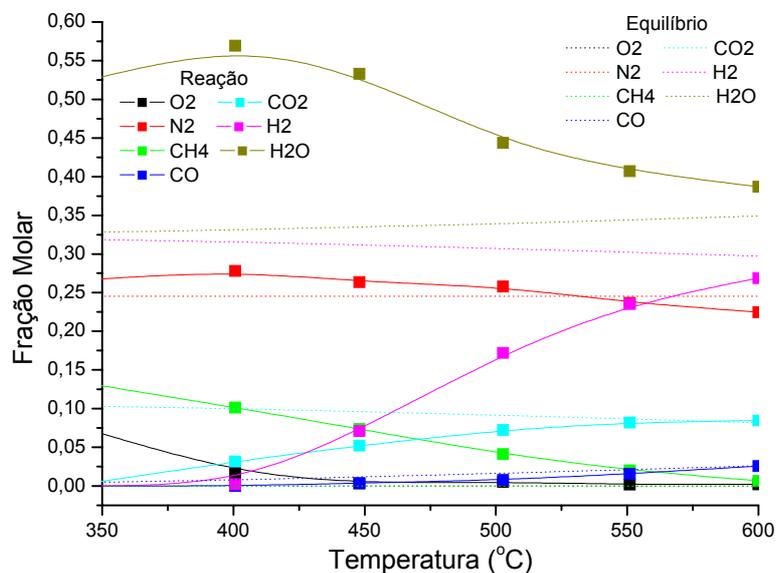


Figura 4.57: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra I-PtNiAl durante reforma oxidativa.

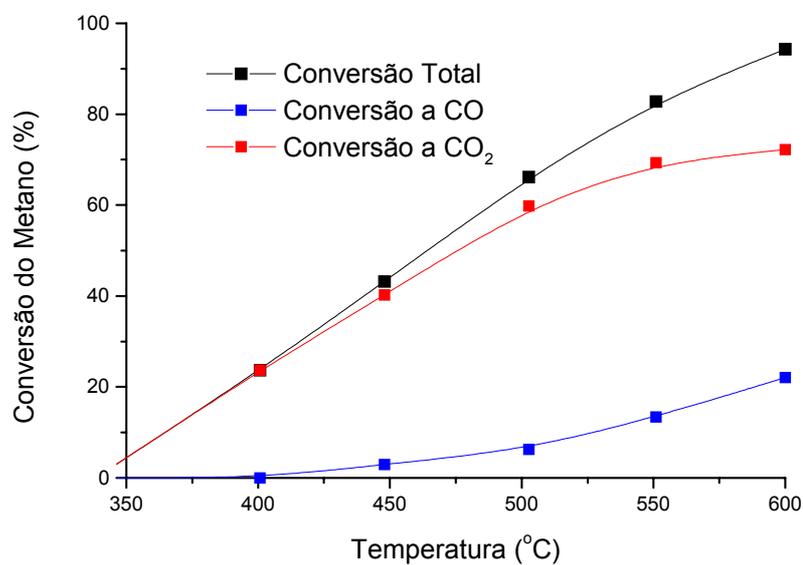


Figura 4.58: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para I-PtNiAl durante reforma oxidativa.

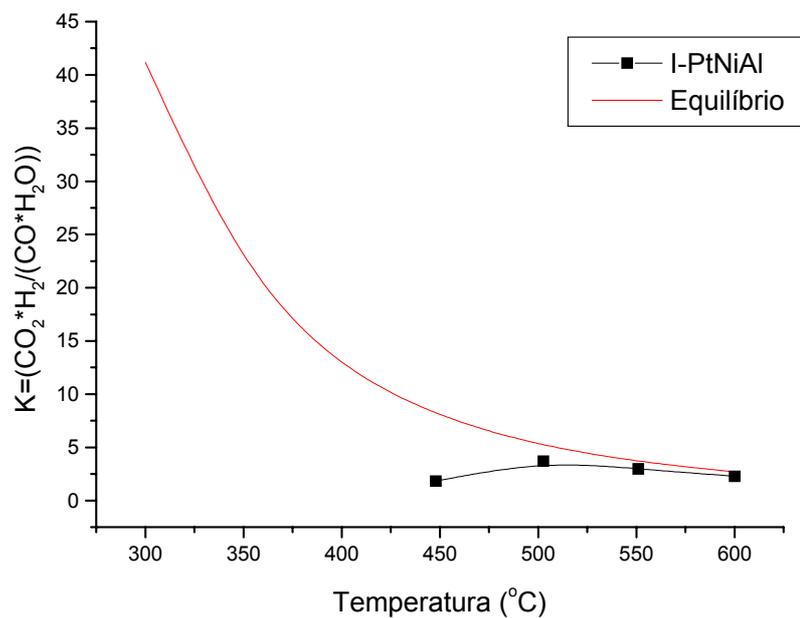


Figura 4.59: constante de reação deslocamento gás-água em função da temperatura para amostra I-PtNiAl.

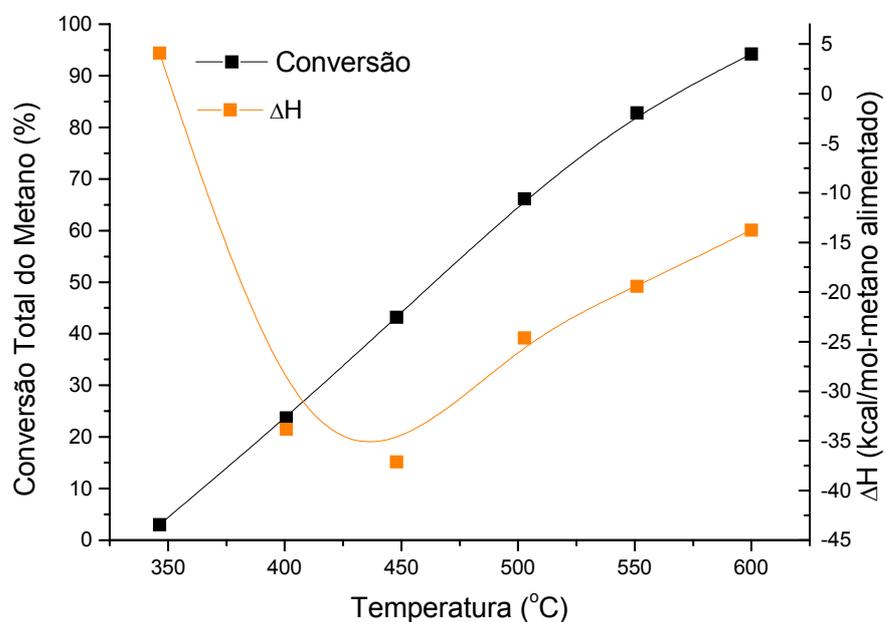


Figura 4.60: balanço de energia e conversão da reforma oxidativa do metano para o catalisador I-PtNiAl.

A figura 4.60 mostra a variação da entalpia com a temperatura, obtida do balanço de energia, para a reação de reforma oxidativa do metano sobre o catalisador I-PtNiAl. A exemplo do observado com o catalisador NiAl, verifica-se mudança de inclinação da curva de ΔH em função da temperatura a partir de 450°C, mas com este catalisador esta diferença é mais intensa. Isso é resultado dos valores mais altos de conversão, que leva à formação de maior quantidade de monóxido de carbono que é convertido a dióxido de carbono em temperaturas mais baixas que esta, através da reação de deslocamento gás-água, que é exotérmica. Em temperaturas acima de 450°C, a reação de deslocamento gás-água começa a se aproximar do equilíbrio e, portanto, passa a não se acelerar tanto com o aumento de temperatura como a reação de reforma, que produz monóxido de carbono e consome energia por ser endotérmica, o que faz com que o processo como um todo passe a ser menos exotérmico.

4.2.3-3- Amostra II-PtNiAl

A composição dos gases efluentes do reator, em função da temperatura de reação, para o sistema operado com o catalisador II-PtNiAl, é apresentada na figura 4.61. Pode-se observar uma situação intermediária quando comparada com os resultados já apresentados e obtidos com os catalisadores NiAl e I-PtNiAl. É de se observar também nesta figura que praticamente todo o carbono do metano converte-se em dióxido de carbono, mostrando grande influência da reação de deslocamento gás-água, como é mostrado também na figura 4.62, onde se observa a conversão do metano a monóxido de carbono e a dióxido de carbono

separadamente. Além disso, as figuras 4.61 e 4.62 mostram também que a conversão do metano em produtos, em temperaturas próximas a 600°C, está acima de 95% e que o consumo de oxigênio é praticamente total durante todo o processo.

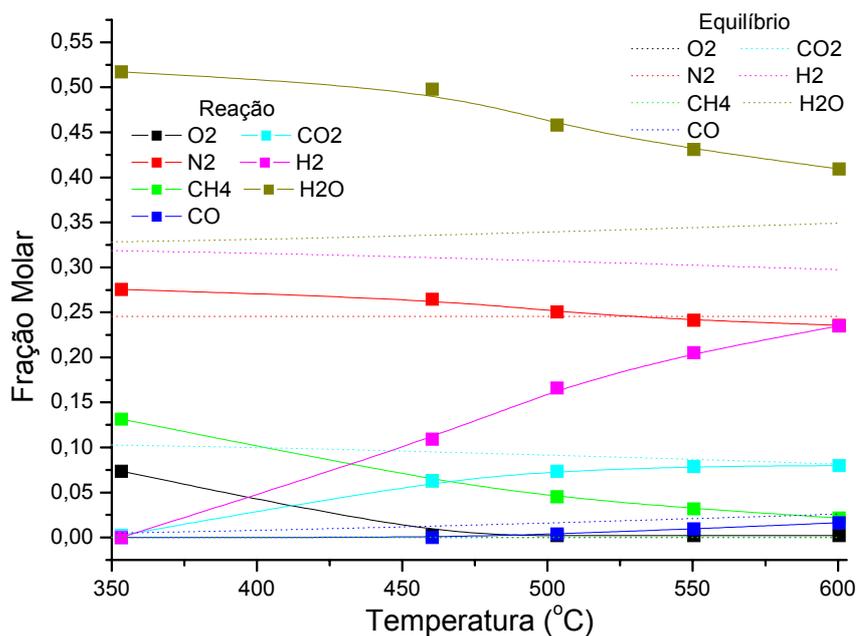


Figura 4.61: composição dos gases efluentes em função da temperatura para amostra II-PtNiAl durante reforma oxidativa.

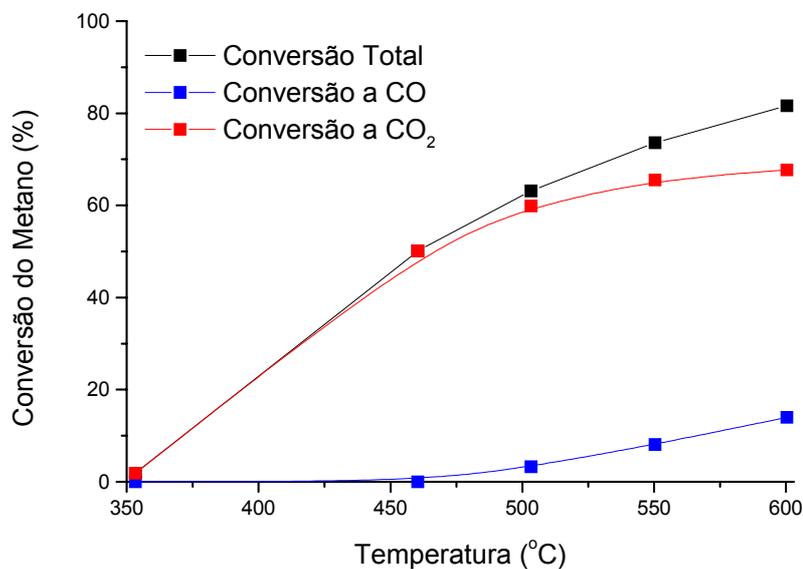


Figura 4.62: conversões do metano a monóxido de carbono, dióxido de carbono e total em função da temperatura para II-PtNiAl durante reforma oxidativa

A figura 4.62 apresenta a conversão total do metano em produtos e as conversões em monóxido de carbono e a dióxido de carbono, separadamente, em função da temperatura de reação. Também com este catalisador a taxa de aumento da conversão do metano a dióxido de carbono muda acima de 500°C, temperatura acima da qual começa-se a detectar a presença de monóxido de carbono nos efluentes do reator, em valores que aumentam com a temperatura. Isso indica que a partir de 500°C a reação de deslocamento gás-água, que converte o monóxido de carbono a dióxido de carbono, se aproxima do equilíbrio. Esse fato é mais visível na figura 4.63, onde são apresentados os valores das constantes de reação e de equilíbrio para a reação de deslocamento gás-água nestas condições.

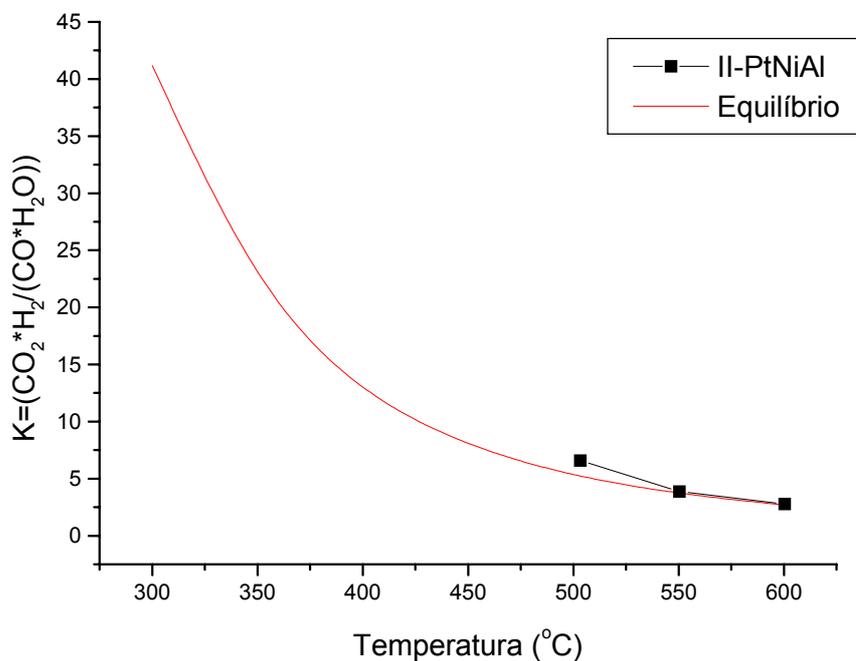


Figura 4.63: constante de reação deslocamento gás-água em função da temperatura para amostra II-PtNiAl.

Na figura 4.64 são apresentados os valores de entalpia em função da temperatura, obtidos do balanço de energia, para a reação de reforma oxidativa do metano sobre o catalisador II-PtNiAl. Observa-se, como nas amostras anteriores, o caráter exotérmico do processo, sendo que a taxa de variação do ΔH com a temperatura, assim como na amostra anterior, sofre uma mudança em torno de $500^{\circ}C$, na qual a reação de deslocamento gás-água se aproxima do equilíbrio.

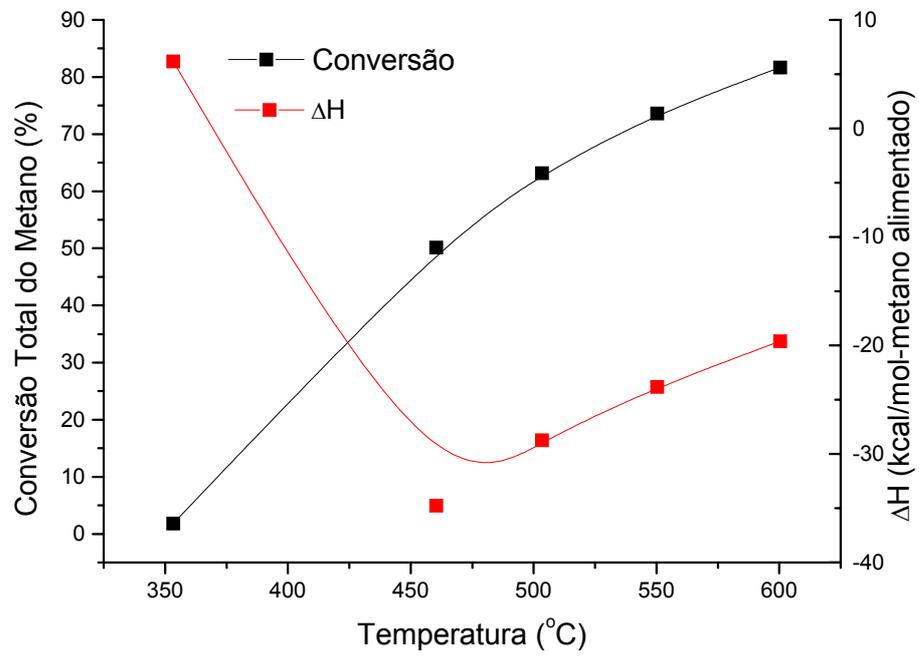


Figura 4.64: balanço de energia e conversão da reforma oxidativa do metano para o catalisador II-PtNiAl.

4.2.3-4- Estudo Comparativo das Amostras para a Reforma Oxidativa do Metano

A figura 4.65 mostra a comparação entre as conversões totais do metano a produtos oferecidas pelas amostras NiAl, I-PtNiAl e II-PtNiAl:

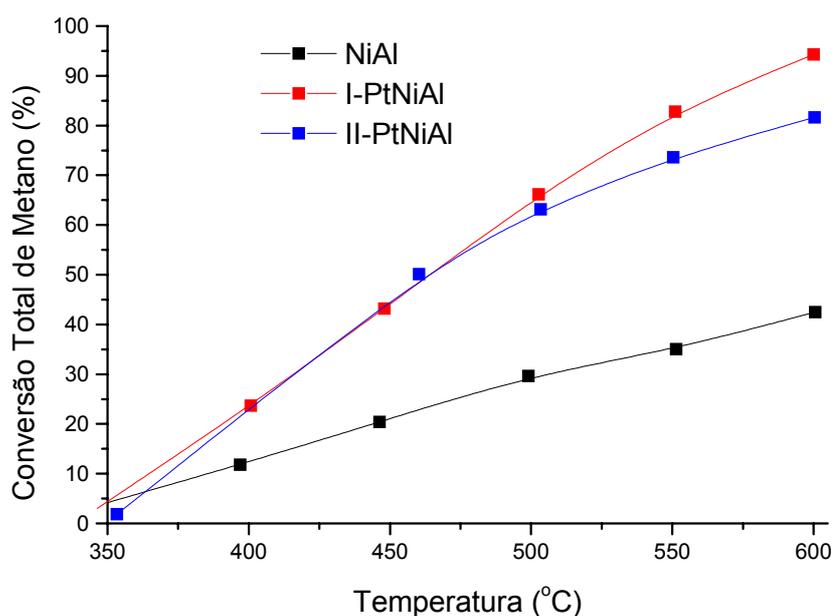


Figura 4.65: conversões totais para a reforma oxidativa do metano.

Esta figura mostra que a adição de platina melhora visivelmente a conversão do metano a produtos, sendo que a 600°C, a amostra com 0,27% de platina apresenta conversão maior que o dobro da apresentada pela amostra sem platina, sendo que o máximo de conversão ocorre em 0,05%. Este comportamento é semelhante ao apresentado pela reforma a vapor do metano, sendo que a conversão total do metano passa por um valor máximo no teor intermediário de platina, o que sugere que, assim como para a reforma, para este processo o efeito

da platina no catalisador é o de aumentar a área exposta, o que é bem visível na figura 4.66, onde se verifica que o aumento da conversão a 600°C apresenta variação praticamente linear com o aumento da área metálica. Isso indica que o processo de reforma oxidativa do metano, embora envolva a oxidação parcial, que é uma reação sensível à estrutura sendo favorecida pela presença de partículas grandes de metal é, nestas condições, predominantemente insensível à estrutura, o que sugere que o processo é limitado pela reforma à vapor.

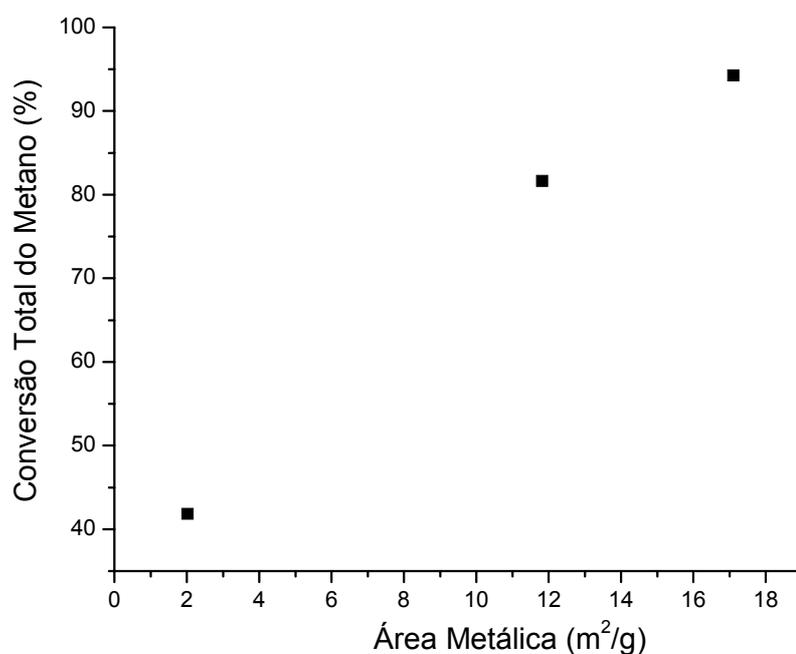
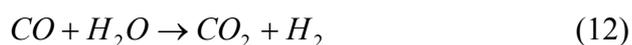


Figura 4.66: conversão total do metano na reforma oxidativa em função da área metálica

As figuras 4.67, 4.68 e 4.69 apresentam os resultados dos rendimentos do metano a hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono,

respectivamente, observados para cada um dos catalisadores. Nestas figuras verifica-se que a presença de platina não afeta o rendimento a dióxido de carbono e a monóxido de carbono, enquanto que aumenta significativamente o rendimento a hidrogênio. Foi visto, nas figuras 4.55, 4.59 e 4.63, que a reação de deslocamento gás-água (reação 12) se aproxima do equilíbrio termodinâmico por volta de 500°C. Como esta reação exerce uma influência significativa no rendimento a hidrogênio e dióxido de carbono, o fato de estar em equilíbrio diminui seu poder de influência sobre o rendimento a hidrogênio.



Desta forma, espera-se que apenas a reforma a vapor propriamente dita (reação 10) influencie neste rendimento a hidrogênio, uma vez que, por sua estequiometria, produz três moléculas de hidrogênio para cada de metano consumido.



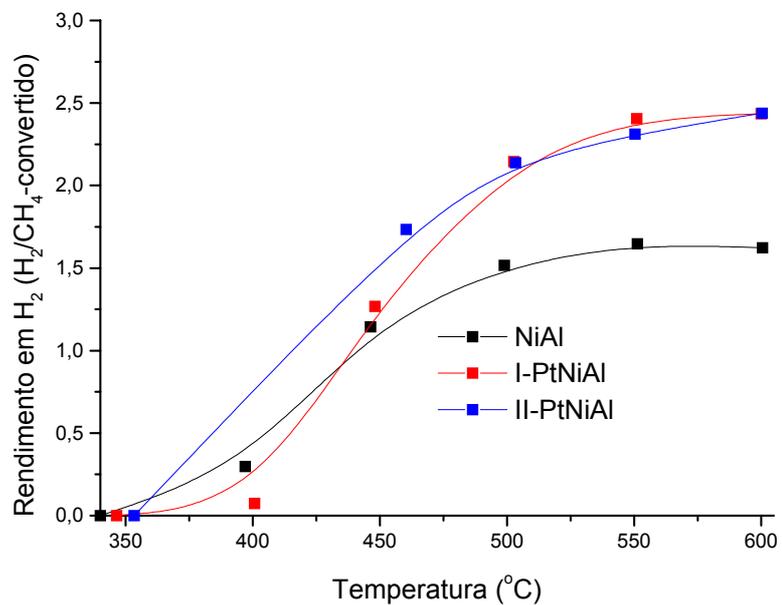


Figura 4.67: rendimento em hidrogênio para a reação de reforma oxidativa em cada catalisador.

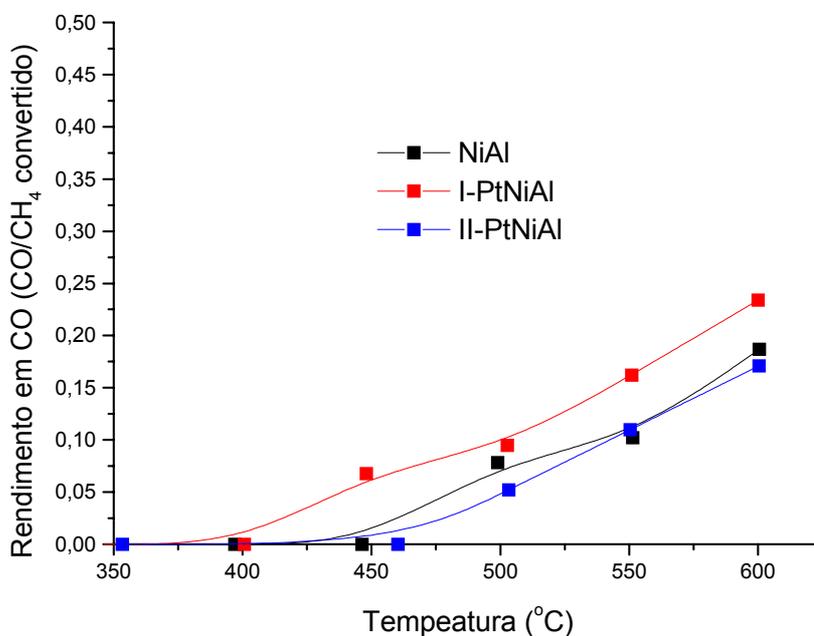


Figura 4.68: rendimento em monóxido de carbono para a reação de reforma oxidativa em cada catalisador.

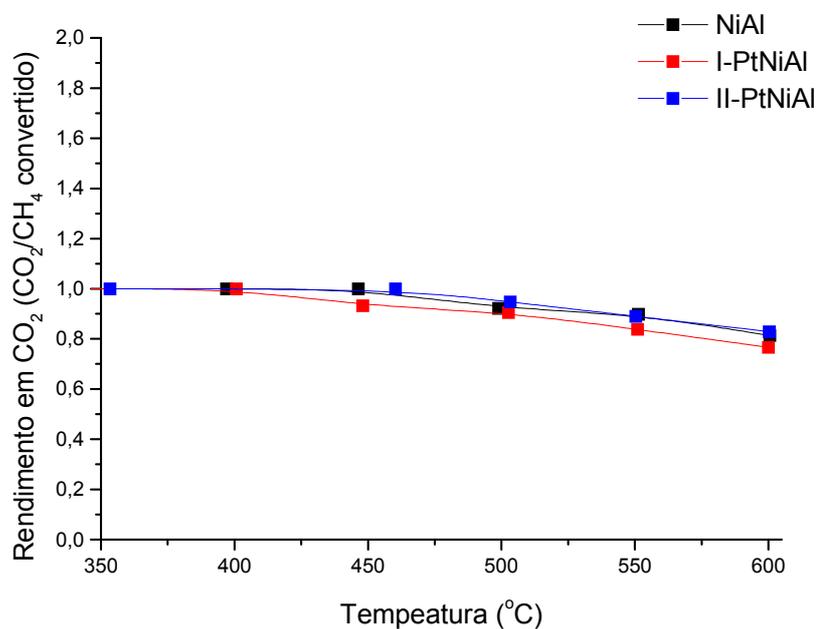


Figura 4.69: rendimento em dióxido de carbono para a reação de reforma oxidativa em cada catalisador.

O fato da reforma a vapor ser a responsável pelo aumento do rendimento em hidrogênio está em concordância com o comportamento da reação em relação ao aumento da área metálica, observando-se aumento da conversão com esta área para ambos os processos: reforma a vapor e reforma oxidativa do metano.

4.2.4- Comparação entre os Processos

Para se comparar os processos, analisou-se o comportamento da amostra I-PtNiAl quanto ao aproveitamento do metano na produção de hidrogênio.

Para tal, deve-se observar que o calor gerado para a reação de reforma a vapor é proveniente da queima do metano externamente ao reator [2]. Apesar de todas as reações neste trabalho terem sido feitas em forno elétrico, para comparação entre os processos para aplicação industrial, este calor deve ser acrescentado. Para tal, é verificado na literatura que para cada tonelada de hidrogênio gerada, é consumido 178 GJ de energia [43]. No entanto, esta energia é utilizada tanto para a reação quanto para o aquecimento do reator, processo este que é comum à oxidação parcial e à reforma oxidativa do metano e não deve entrar nos cálculos comparativos. Desta forma, é necessária a computação de apenas a energia consumida na reação de reforma, que é cerca de 60% do calor total consumido no processo [2]. Considerando, desta forma, a reação 25 como responsável pela geração energia, têm-se que se gera 802kJ/mol de metano e pode-se calcular a quantidade de metano queimada para converter cada mol de metano na reação e, assim, calcular o novo rendimento de metano em hidrogênio para a reforma a vapor.

Utilizando-se destes dados, pode-se verificar na figura 4.70 que a reforma oxidativa apresenta o maior rendimento em hidrogênio entre os processos em temperaturas acima de 500°C, seguido pela reforma a vapor e pela oxidação parcial, nesta ordem, o que coloca a reforma oxidativa em vantagem sobre os

outros processos para a produção de hidrogênio. Isso ocorre porque, quando se faz a reforma a vapor, o metano queimado externamente gera dióxido de carbono e água, que será liberado, sendo que, durante a reforma oxidativa, estes dois produtos da combustão reagirão com metano formando mais hidrogênio, melhorando o processo. No entanto, esta sequência de reações leva também à formação de monóxido de carbono, o que diminui a relação hidrogênio/monóxido de carbono da reforma oxidativa do metano em relação à reforma a vapor, como visto na figura 4.71. A oxidação parcial, como esperado, apresenta a menor razão hidrogênio/monóxido de carbono.

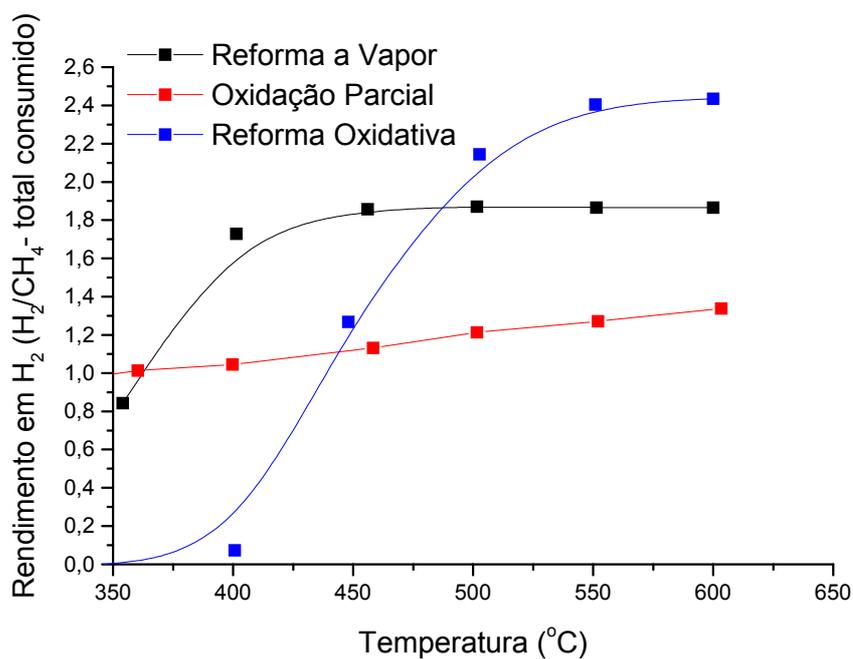


Figura 4.70: rendimento em hidrogênio para cada processo

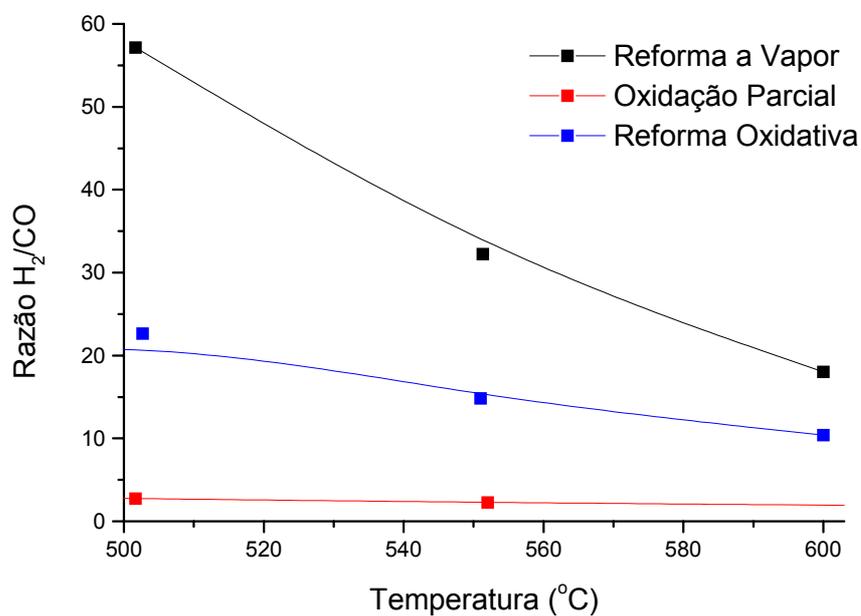


Figura 4.71: razão hidrogênio/monóxido de carbono para cada processo

Assim, verifica-se que, mesmo se produzindo mais hidrogênio por metano consumido, a reforma oxidativa ainda demanda um processo de remoção do monóxido de carbono a níveis toleráveis para células combustíveis usuais, o que pode ser obtido pelo processo shift de baixa (processo baseado na reação catalisada de deslocamento gás-água a baixa temperatura), que converterá o monóxido de carbono a dióxido de carbono.

5- Conclusões

A partir dos resultados obtidos e das condições experimentais utilizadas neste trabalho pode-se concluir:

-quanto ao efeito de adição de platina na estrutura e textura dos catalisadores de níquel:

Nos teores utilizados, a platina não provocou modificações na estrutura cristalina do precursor do catalisador, apresentando-se este predominantemente como uma mistura de alumina com óxido de níquel. Nestes teores, a platina também não interferiu nas propriedades texturais do catalisador, sendo que tanto a área superficial específica quanto o volume total e o raio médio de poros são praticamente iguais nos catalisadores com e sem platina.

-quanto ao efeito da adição de platina sobre a redutibilidade dos catalisadores:

A platina se mostra como excelente promotor à redução do níquel, favorecendo a redução a temperaturas menores e, portanto, aumentando o grau de redução do catalisador na temperatura de ensaio catalítico. Além disso, esses teores de platina foram suficientes para promover um sensível aumento da área metálica do catalisador, associado à diminuição do tamanho das partículas, provavelmente devido à maior redução de partículas pequenas.

-sobre as propriedades de adsorção de CO:

Não se observou mudança na adsorção de monóxido de carbono devido à adição de platina no catalisador, o que levou à conclusão de que a platina, nestes teores, não causou alteração eletrônica dos sítios metálicos.

-quanto ao efeito da adição de platina sobre o desempenho dos catalisadores nos sistemas reacionais:

Durante os ensaios de **reforma a vapor**, verificou-se que a platina aumenta a conversão do metano a produtos, mas esse aumento mostrou-se linear com o aumento da área metálica, o que, associado ao fato da não alteração eletrônica dos sítios metálicos, mostra que o efeito destes baixos teores de platina no catalisador está limitado ao aumento da área metálica exposta para a reação.

Nos ensaios de **oxidação parcial** observou-se que a adição de platina levou à diminuição da conversão do metano, o que foi atribuído à diminuição do tamanho das partículas, uma vez que a oxidação é uma reação sensível à estrutura, sendo favorecida por partículas grandes. Assim o papel da platina nesta reação foi de promover alteração do tamanho das partículas.

Os ensaios de **reforma oxidativa do metano** mostraram comportamento semelhante à reforma a vapor, com relação entre o aumento da conversão e o aumento do tamanho de partículas, mostrando que o efeito da platina neste processo também está relacionado com alteração da área exposta. Também nesta reação, devido ao aumento da conversão do metano, a adição de platina também

provocou aumento do rendimento do metano a hidrogênio, por favorecer a reação de deslocamento gás-água através da produção de monóxido de carbono e do excesso de água adicionada.

Comparando-se os processos para o catalisador com melhor desempenho nas reações, verifica-se que a reforma oxidativa do metano apresenta o melhor rendimento do metano em hidrogênio, mostrando-se um bom processo para a produção deste gás para aplicação em geração de energia.

6- Sugestões de continuidade

Para melhor entendimento dos resultados obtidos no trabalho, sugere-se:

- Análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) *in situ*, para que se pudesse verificar a variação no tamanho real das partículas metálicas.
- Análises de espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) para observar a localização da platina no catalisador: se segregada na superfície ou agregada ao níquel, e caso ocorra agregação, sugere-se também EXAFS para se determinar a distância entre a platina e o níquel e, com isso, verificar a possibilidade de formação de ligas entre estes dois metais.
- Para melhor entendimento do processo de reforma oxidativa do metano, sugere-se ensaios com variações nas composições dos gases de entrada. Além disso, também são necessários ensaios de estabilidade destes catalisadores para verificar eventual deposição de carbono.

Também pode ser sugerido, para trabalhos futuros:

- verificação do efeito da adição de Pd e Ir, também em baixas concentrações, em catalisadores Ni/Al₂O₃, pois também são citados efeitos promotores destes metais em catalisadores bi-metálicos;
- adição de La₂O₃ ao suporte para teste de estabilidade, pois é citado na literatura que este óxido promove a estabilidade do catalisador em relação a coque.

7- Referências Bibliográficas

- [1] DICKS, A. L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. *Journal of Power Sources*, n.º 61, p. 113-124, 1996.
- [2] DYBKÆR, I. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas – an overview of available process. *Fuel Processing Technology*, n.º 42, p. 85-107, 1995.
- [3] BHARADWAJ, S.S.; SCHMIDT, L.D. Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. *Fuel Processing Technology*, n.º 42, p. 109-127, 1995.
- [4] CRISTENSEN, T.S.; PRIMDAHL, I.I. Improve syngas production using autothermal reforming. *Hydrocarbon Processing*, p. 39-46, mar. 1994.
- [5] POIRIER, M.G.; SAPUNDZHIEV, C. Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.22, n.º 4, p. 429-433, 1997.
- [6] QIN, D.; LAPSZEWICZ, J.; JIANG, X. Comparison of partial oxidation and steam-CO₂ mixed reforming of CH₄ to syngas on MgO-supported metals. *Journal of Catalysis*, n.º 159, p. 140-149, 1996.
- [7] MA, L.; TRIMM, D.L. Alternative catalyst bed configurations for the autothermic conversion of methane to hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, n.º 138, p. 265-273, 1996.
- [8] HEITNES, K.; LINDBERG, S.; ROKSTAD, O.A.; HOLMEN, A. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catalysis Today*, n.º 24, p. 211-216, 1995.
- [9] PRABHU, A.K.; RADHAKRISHNAN, R.; OYAMA, S. T. Supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane in plug flow and membrane reactors. *Applied Catalysis A: General*, n.º 183, p. 241-252, 1999.
- [10] KRYLOV, O.V. Catalytic reactions of partial methane oxidation. *Catalysis Today*, n.º 18, p. 209-302, 1993.
- [11] DE GROOTE, A.M.; FROMENT, G.F. The role of coke formation in catalytic partial oxidation for synthesis gas production. *Catalysis Today*, n.º 37, p. 309-329, 1997.
- [12] CHEN, Y.; HU, C.; GONG, M.; ZHU, X.; CHEN, Y.; TIAN, A. Chemisorption of methane over Ni/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, n.º 152, p. 237-244, 2000.

- [13] MIAO, Q.; XIONG, G.; SHENG, S.; CUI, W.; XU, L.; GUO, X. Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide. *Applied Catalysis A: General*, n.º 154, p. 17-27, 1997.
- [14] DISSANAYAKE, D.; ROSYNEK, M.P.; KHARAS, K.C.C.; LUNSFORD, J.H. Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over Ni/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis*, n.º 132, p. 117-127, 1991.
- [15] LU, Y.; XUE, J.; YU, C.; LIU, Y.; SHEN, S. Mechanistic investigations on the partial oxidation of methane to synthesis gas over a nickel-on-alumina catalyst. *Applied Catalysis A: General*, n.º 174, p. 121-128, 1998.
- [16] CASELLA, M.L.; NICHIO, N.N.; GONZÁLEZ, M.G.; FERRETTI, O.A. Study of different support and precursor compounds for supported nickel oxyreforming catalysts. *Material Letters*, n.º 37, p. 290-293, 1998.
- [17] CHOUDHARY, V.R.; UPHADE, B.S.; MAMMAN, A.S. Partial oxidation of methane to syngas with or without simultaneous CO₂ and steam reforming reactions over Ni/AlPO₄. *Microporous and Mesoporous Materials*, n.º 23, p. 61-66, 1998.
- [18] XU, H.; SHI, K.; SHANG, Y.; ZHANG, Y.; XU, G.; WEI, Y. A study on the reforming of natural gas with steam, oxygen and carbon dioxide to produce syngas for methanol feedstock. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, n.º 147, p. 41-46, 1999.
- [19] TRIMM, D.L. Catalyst for the control of coking during steam reforming. *Catalysis Today*, n.º 49, p. 3-10, 1999.
- [20] MALUF, S.S. Reforma a vapor do metano: preparação de catalisadores de níquel/alumina com promotores e ensaios catalíticos. *Dissertação de Mestrado*, São Carlos-SP, IQSC-USP, 2001.
- [21] DIAS, J.A.C.; ASSAF, J.M. Catalisadores Ni/CaO/Al₂O₃ para a reforma do metano com CO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 11 / CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 1, Bento Gonçalves-RS, 2001, *Anais v.1*, p. 62-67.
- [22] DIAS, J.A.C. Influência do íon cálcio em catalisadores de níquel suportados em γ -alumina para a reforma seca do metano. *Trabalho de Graduação*, São Carlos-SP, DEQ-UFSCar, 2000.

- [23] HORIUCHI, T.; SAKUMA, K.; FUKUI, T.; KUBO, Y.; OSAKI, T.; MORI, T. Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, n.º 144, p. 111-120, 1996.
- [24] PIECK, C.L.; PEIROTTI, E.M.; YORI, J.C.; VERA, C.R.; D'AMATO, M.A. Efecto del vapor de agua sobre la actividad de catalizadores Pt-Pd/Al₂O₃ para combustión de CH₄. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 11 / CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 1, Bento Gonçalves-RS, 2001, *Anais v.1*, p. 426-431.
- [25] MA, L.; TRIMM, D.L.; JIANG, C. The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen I. The kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, n.º 138, p. 275-283, 1996.
- [26] SEO, Y.-S.; KANG, S.-K.; HAN, M.-H.; BAEK, Y.-S. Development of a catalytic burner with Pd/NiO catalysts. *Catalysis Today*, n.º 47, p. 421-427, 1999.
- [27] CHESNOKOV, V.V.; ZAIKOVSKII, V.I.; BUYANOV, R.A.; MOLCHANOV, V.V.; PLYASOVA, L.M. Morphology of carbon from methane on nickel-containing catalysts. *Catalysis Today*, n.º 24, p. 265-267, 1995.
- [28] WANG, S.; LU, G.Q. Thermogravimetric analysis of carbon deposition over Ni/γ-Al₂O₃ catalysts in carbon dioxide reforming of methane. *Energy & Fuels*, n.º 12, p. 1235-1240, 1998.
- [29] WANG, S.; LU, G.Q. Catalytic activities and coking characteristics of oxides-supported Ni catalysts for CH₄ reforming with carbon dioxide. *Energy & Fuels*, n.º 12, p. 248-256, 1998.
- [30] CRISAFULLI, C.; SCIRÈ, S.; MAGGIORE, R.; MINICÒ, S.; GALVAGNO, S. CO₂ reforming of methane over Ni-Ru and Ni-Pd bimetallic catalysts. *Catalysis Letters*, n.º 59, p. 21-26, 1999.
- [31] CHENG, Z.; WU, Q.; LI, J.; ZHU, Q. Effect of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, n.º 30, p. 147-155, 1996.
- [32] CHEN, Y.-G.; TOMISHIGE, K.; YOKOYAMA, K.; FUJIMOTO, K. Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the Ni_{10,03}Mg_{0,97}O solid solution catalyst for the reforming of CH₄ with CO₂. *Applied Catalysis A: General*, n.º 165, p. 335-347, 1997.

- [33] RAAB, C.; LERCHER, J. A.; GOODWIN JR., J.G.; SHYU, J.Z. Preparation and characterization of silica-supported Ni/Pt catalyst. *Journal of Catalysis*, n.º 122, p. 406-414, 1990.
- [34] PONEC, V.; BOND, G.C. Studies in surface science and catalysis v.95: Catalysis by metals and alloys. Amsterdã, Holanda, Elsevier, 1995.
- [35] BENNETT, C.O.; CHE, M. Some geometric aspect of structure sensitivity, *Journal of Catalysis*, n.º 120, p. 293-302, 1989.
- [36] ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Steam Reforming Catalysts. Copenhagen, Dinamarca, Teknisk Forlag A/S (Danish Technical Press Inc.), 1975.
- [37] BRAVO, C.A.F. Preparação e caracterização de catalisadores de níquel suportados em alumina com adição de promotores lantânio e cério para a reforma do CH₄ com CO₂. *Dissertação de Mestrado*, São Carlos-SP, UFSCar, 1999.
- [38] SMEDS, S.; SALMI, T.; LINDFORS, L.P.; KRAUSE, O. Chemisorption and TPD studies of hydrogen on Ni/Al₂O₃, *Applied Catalysis A: General*, n.º 144, p. 177-194, 1996.
- [39] DE LIMA, S. M. Preparação e caracterização de perovskitas LaNi_(1-x)Fe_xO₃ para reforma do metano com CO₂. *Dissertação de Mestrado*, São Carlos-SP, UFSCar, 2002.
- [40] CORDERO, R.L. Caracterización de catalizadores por TPR, TPO y TPS. In : 2.º CURSO IBERO AMERICANO SOBRE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES E ADSORVENTES, São Carlos-SP, 2001. *Anais*, p. 307-327.
- [41] HU, C.; CHEN, Y.; LI, P.; MIN, H.; CHEN, Y.; TIAN, A. Temperature-programmed FT-IR study of the adsorption of CO and co-adsorption of CO and H₂ on Ni/Al₂O₃. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, n.º 110, p. 163-169, 1996.
- [42] BINET, C.; DATURI, M.; LAVALLEY, J.-C. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidized and reduced states. *Catalysis Today*, n.º 50, p. 207-225, 1999.
- [43] ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Catalytic Steam Reforming. Berlin, Alemanha, Springer-Verlag, 1984.