

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

**REFORMA A VAPOR DO METANO SOBRE
CATALISADORES DE Pt-Ni/ α -Al₂O₃: EFEITO DAS
CONDIÇÕES DE SÍNTESE E DO TEOR DA Pt NAS
PROPRIEDADES DE OXI-REDUÇÃO, ESTRUTURAIS E
CATALÍTICAS**

Vivian Passos de Souza

São Carlos – SP, Brasil.

2011

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

**REFORMA A VAPOR DO METANO SOBRE
CATALISADORES DE Pt-Ni/ α -Al₂O₃: EFEITO DAS
CONDIÇÕES DE SÍNTESE E DO TEOR DA Pt NAS
PROPRIEDADES DE OXI-REDUÇÃO, ESTRUTURAIS E
CATALÍTICAS**

Vivian Passos de Souza

Exame de Defesa de Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos na área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Maria Correa Bueno

São Carlos – SP, Brasil

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S729rv

Souza, Vivian Passos de.

Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Pt-Ni/ α -Al₂O₃ : efeito das condições de síntese e do teor da Pt nas propriedades de oxi-redução, estruturais e catalíticas / Vivian Passos de Souza. -- São Carlos : UFSCar, 2012. 176 f.

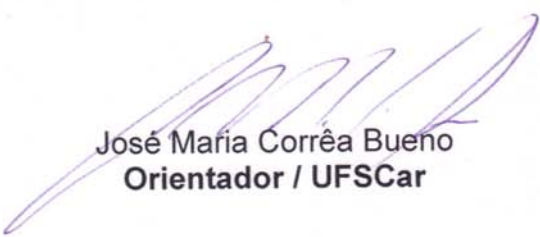
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Catalisadores. 2. Redução (Química). 3. Coque. I. Título.


CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **VIVIAN PASSOS DE SOUZA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 29 DE JUNHO DE 2011.


BANCA EXAMINADORA:



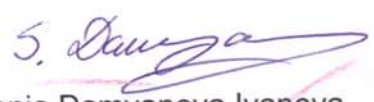
José Maria Corrêa Bueno
Orientador / UFSCar




Fábio Barboza Passos
UFF



Carlos Rene Klotz Rabello
PETROBRAS



Sonia Damyanova Ivanova
IC/Academia Búlgara de Ciências



João Batista Oliveira dos Santos
UFSCar

O importante é não parar de questionar.
Albert Einstein

Dedico esse trabalho às pessoas mais importantes da minha vida: minha família. Meus pais Vicente e Mary que me apoiaram desde o início. Das primeiras palavras até o doutorado e além. Ao meu maravilhoso marido Carlos que passou por tudo junto comigo e me deu forças para persistir. Vocês fazem a vida valer a pena.

Agradecimentos

Tenho tanto a agradecer. Primeiramente a Deus, sem ele nada disso seria possível.

Ao Prof. Dr. José Maria Correa Bueno pela orientação dessa tese e por todo o apoio, sugestões e principalmente por ter compreendido as dificuldades de se realizar uma tese à distância e com a velocidade que permitiam os compromissos do trabalho.

A Petrobras por ter permitido e incentivando a realização dessa tese. Ao Gerente Executivo do CENPES, Carlos Tadeu da Costa Fraga, ao Gerente Geral do PDAB, Alípio Ferreira Pinto Junior, pela confiança. Ao meu ex-gerente, Fernando Antônio Santiago, hoje gozando merecida aposentadoria, que acompanhou toda essa jornada, oferecendo sempre sua experiência e sábios conselhos e a minha nova gerente Raquel pela compreensão e apoio nos últimos estágios da tese.

Aos meus pais que estiveram ao meu lado durante todos os momentos. Por me permitirem e incentivarem a estudar e ir além do que eles mesmos foram. Eu devo o que eu sou e o que eu tenho em grande parte a vocês.

Ao meu marido Carlos com quem partilhei todos os passos do doutorado e todas as dificuldades de estudar em São Carlos e morar e trabalhar no Rio de Janeiro. Viajar toda a semana, sem ceder ao cansaço e mantendo o melhor desempenho possível no trabalho e na universidade, não foi uma tarefa fácil. Sua força e suas sugestões técnicas foram indispensáveis, mas agradeço mesmo pelo seu amor. Sem você nada disso teria sentido e por você o doutorado vale a pena.

Aos meus sogros Alberto e Rosa e ao meu cunhado Marcio por me receberem na sua família e por terem contribuído para o meu marido ser a pessoa maravilhosa que ele é.

A minha enorme, barulhenta e dramática família. Em especial as minhas tias queridas, Didi, Ila, Dalva, Linda e Wanda.

Ao Flamel e ao Thor pela companhia de leitura e estudo durante a faculdade e o doutorado e por serem ótimos para espalhar alegria, amor e aliviar a tensão.

Quero agradecer especialmente a querida amiga Adriana que partilhou conosco essa difícil jornada. Viajar junto é uma ótima maneira de conhecer as pessoas e você mostrou tranquilidade, companheirismo e sempre foi ótima companhia.

Eu devo os resultados dessa tese a duas “Denises”, uma Amanda e um Gabriel. A Denise Filgueiras que sofreu na operação da unidade comigo, me ensinou muita coisa e fez sempre o melhor. A Denise Costa que realizou a maior parte dos ensaios de caracterização apresentados, sempre indo além e demonstrando toda a sua capacidade e boa vontade. Sua ajuda foi maior do que as palavras podem expressar. A Amanda que desenvolveu e operou o ATG e a unidade de avaliação. Tudo era novo para nós nesse laboratório e sem você nada estaria operando e fornecendo resultados tão rápido quanto ocorreu. Nossas discussões de resultados foram imprescindíveis e seu apoio foi inestimável. Ao Gabriel Jorge, por toda ajuda na realização dos testes durante seu excelente estágio, e por se tornar em um grande amigo.

A Dayse, Anilza e Anderson do laboratório de preparo de catalisadores do HPE por toda a ajuda durante o início dessa jornada.

Ao professor Fabio Passos e a Carla da UFF, pelos testes de desidrogenação de ciclohexano.

A Paula da PUC pelas análises de Microscopia de Transmissão.

A Daniela Coelho do LNLS, pelas análises de XPS.

Aos alunos do curso de pós-graduação, professores e demais colegas da UFSCAR, principalmente ao Vitor pelos resultados de Microscopia de Varredura e a Isabela pelas análises de DRIFTS.

A gerência Química pelas análises. Principalmente ao Álvaro, Alexandre e Felipe pelas análises de DRX e Alessandra, Selma e Flavia pelas análises de ATG.

Ao pessoal do laboratório 628, Rene, Marlito, Bernardo, Rafael, Gisele e Jackson por me permitirem partilhar seu espaço, por toda a ajuda e confiança e por fazerem com que eu me sentisse sempre bem-vinda.

A turma do “embromer”, Bauer, Rafael e KK pelo alívio das preocupações com diversão garantida.

A todos da Petrobras que contribuíram, seja tecnicamente ou com apoio e palavras de incentivo, Vinicius, Bruno, Sandra, Zotin, Claudio, Tamara, Maurício do HPE, Cristiane, Fernando, Erica da TP e ao Rangel e Alex da CB.

A minha sempre amiga Kelling pelos conselhos de quem já passou por isso e por ser um “ombro amigo” para ouvir as minhas reclamações. Ao Marcelo, Keila, Fabiana, Carmen, Natalia, Ida, Patrícia e Rita por serem meus amigos.

Eu vim, vi e sobrevivi. Se venci ou não, só quem avaliar vai poder dizer.

RESUMO

Nas refinarias da Petrobras, a demanda por hidrogênio tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, devido à necessidade de implantação de processos de hidrotratamento de frações de petróleo para atender às novas legislações ambientais.

A reforma a vapor é o processo mais usado para produzir hidrogênio e gás de síntese. Os catalisadores usados nesse processo têm níquel como fase ativa e são suportados em material refratário, tal como alfa-alumina. Estes catalisadores possuem melhor relação custo/benefício frente a outros mais ativos. Por outro lado a promoção dos mesmos com pequenas quantidades de metal nobre pode fornecer características interessantes sem afetar consideravelmente o custo final do catalisador.

O catalisador do topo do reformador é mais propenso à oxidação, seja em situações de paradas não programadas ou mesmo na condição de operação normal, na ausência de hidrogênio. O uso da Pt como promotor tem sido estudado na literatura e os resultados mostram seu efeito na diminuição da temperatura de redução dos catalisadores a base de níquel.

Adicionalmente, os catalisadores da região superior do reformador (entre 20-40%) são mais suscetíveis ao coqueamento.

O objetivo desse trabalho é avaliar como as condições de preparo e o teor de platina afetam os catalisadores de níquel suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, quanto às propriedades de redução, oxidação, atividade, estabilidade e formação de coque. Os catalisadores foram avaliados nas condições de topo de um reformador industrial.

Dessa forma, foram preparados catalisadores com diferentes teores de platina, 0,01% e 0,3%p/p e diferentes temperaturas de calcinação após as etapas de impregnação do níquel e da platina.

Observou-se que a Pt aumenta a redutibilidade do catalisador com 10%p/p de níquel, calcinado a 600 e 800°C, desde que o catalisador final, após a impregnação da platina, seja calcinado em baixa temperatura. Em temperaturas maiores, ocorre a sinterização da Pt e a supressão do seu efeito.

O aumento da temperatura de calcinação do catalisador NiO/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 600 para 800°C não causa uma diminuição considerável do efeito da Pt na redução do Ni. Quando o catalisador NiO/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é calcinado a 1000°C, o efeito da Pt se torna não significativo.

A Pt aumenta a redutibilidade do catalisador mesmo em teores tão baixos como 0,01%p/p, porém seu efeito é maior quando maiores teor são usados na promoção. Esse comportamento é observado para a redução com H_2 , $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ e $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}(\text{v})$.

A redução com metano e vapor de água ocorre em maior temperatura, porém mais rapidamente. Propõe-se que isso se deva a proximidade dos átomos de Ni^o gerados o que facilitaria a difusão superficial dos mesmos através da superfície do suporte e a sua nucleação em *clusters* metálicos de níquel.

A presença da Pt minimiza a formação de espécies com maior interação com o suporte, mesmo quando o catalisador final é submetido a oxidação em altas temperaturas(900°C).

A promoção com 0,3%p/p de Pt desfavoreceu a formação de coque. Esse comportamento é atribuído a mudanças na estrutura superficial do catalisador ou na velocidade das etapas da reação de formação de coque. Aparentemente, para o catalisador

com 0,01%p/p de platina, a pequena quantidade utilizada deste promotor seria insuficiente para ocasionar mudanças estruturais no mesmo ou alterar a taxa de reação. Esse comportamento foi encontrado tanto nos testes em condições que favorecem a formação de coque, quanto nas avaliações catalíticas em condições normais.

Conforme demonstrado pela avaliação catalítica com etapa de redução com H_2 e $CH_4 + H_2O(v)$ e pelos testes de formação de coque no analisador termogravimétrico, a promoção com a platina propiciará maior atividade para o catalisador de níquel nos sistemas ou condições de teste em que reduzir o catalisador e/ou mantê-lo no estado reduzido seja um fator determinante.

Palavras-chaves: Catalisadores de Pt-Ni/ α - Al_2O_3 , Redução, Reforma a vapor, coque.

ABSTRACT

In recent years, the demand for hydrogen has increased considerably in Petrobras' refineries, due to the installation of fuel hydrotreating units. These units are necessary to meet new quality standards, which are imposed by environmental concerns.

Steam reforming is the most common process to produce hydrogen and synthesis gas. The catalyst used in this process has nickel as the active phase, supported in refractory material, such as alpha-alumina. These catalysts are most cost-effective, when compared to others with higher activity. On the other hand, the promotion of them with small amounts of noble metal can provide interesting characteristics, without greatly affecting their final cost.

The catalyst at the top of the reformer is easily oxidized, either during unplanned shutdowns, or even during normal operation, if hydrogen is absent. The use of Pt as a promoter has been studied in the literature, and the results show its effect in decreasing the reduction temperature of nickel catalysts.

Additionally, the catalysts at the top of the reformer (20-40%) are more prone to coking. The objective of this study is to evaluate how preparation conditions and platinum content affect the Ni/ α -Al₂O₃ catalysts, regarding reduction and oxidation of the catalysts, and also their activity, stability and coke formation. The catalysts were evaluated under conditions which are characteristic of the top region of an industrial reformer.

The catalysts were prepared with different contents of platinum, 0.01% and 0.3% wt, at different calcination temperatures after impregnation of nickel and platinum.

It was observed that Pt increases the reducibility of catalysts with 10% wt of Pt, calcined at 600 and 800°C, as long as the final catalyst, after Pt impregnation, was calcined at low temperature. At higher temperatures, sintering of Pt takes place, suppressing its effect.

An increase of calcination temperature of the NiO/ α -Al₂O₃ catalyst from 600 to 800°C does not cause a considerable decrease of the Pt effect on the reduction. When the NiO/ α -Al₂O₃ catalyst was calcined at 1000°C, the effect of Pt became insignificant.

The Pt increases the reducibility of the catalyst even at levels as low as 0.01%wt, although its effect is greater when a higher content is used. This behavior is observed for the reduction, using H₂ as well as H₂ + H₂O (v) or CH₄ + H₂O (v).

The reduction with methane and steam occurs at higher temperature, but faster. In this case, it is assumed that as the Ni^o atoms are generated at short distances from each other, diffusion over the support surface is easier, enhancing their nucleation into nickel metal clusters.

The presence of Pt also minimizes the formation of species with greater support interaction, even when the final catalyst is subjected to oxidation at high temperatures (900°C).

The promotion with 0.3% wt of Pt minimizes coke formation. This behavior is attributed to changes in the surface structure of the catalyst or in the reaction rate of coke formation. Apparently, for the catalyst with 0.01% wt of Pt, this small amount of Pt would be insufficient to cause any structural changes or variation in the rate of coke formation. This behavior was found in tests under conditions that enhance coke formation and also under normal conditions of catalytic evaluation.

The catalytic evaluation including a reduction step with H₂ and CH₄ + H₂O (v) and the thermogravimetric analysis for assessment of coke formation, demonstrated that the promotion with platinum leads to a greater activity of the nickel catalyst in the catalytic systems or test conditions where reducing the catalyst and/or the ability to keep it in the reduced state is a determinant factor.

Keywords: Pt-Ni/ α -Al₂O₃ catalysts, Reduction, Steam Reforming, coke.

Sumário

1 -	INTRODUÇÃO.....	1
2 -	ESTADO DA ARTE	4
2.1 -	Reforma a Vapor	4
2.2 -	Catalisadores Usados no Processo de Reforma a Vapor.....	9
2.3 -	Redução dos Catalisadores de Reforma a Vapor	12
2.4 -	Notas Sobre Suportes dos Catalisadores de Reforma a Vapor.....	18
2.5 -	Formação de Coque.....	20
2.6 -	Estratégias para Minimizar a Formação de Coque.....	30
2.7 -	Catalisadores de Níquel Promovidos com Platina	41
3 -	OBJETIVOS GERAIS	60
4 -	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	61
5 -	MATERIAS E MÉTODOS	62
5.1 -	Reagentes Utilizados no preparo dos catalisadores	62
5.2 -	Gases utilizados nos ensaios e nas reações dos catalisadores	63
5.3 -	Preparo dos catalisadores Ni/ α -Al ₂ O ₃ e Pt-Ni/ α -Al ₂ O ₃	64
5.4 -	Técnicas de Caracterização dos Catalisadores	65
5.4.1	Redução em Temperatura Programada - RTP.....	65
5.4.2	Redução em Temperatura Programada com Patamar Isotérmico	65
5.4.3	Ciclos de Redução em Temperatura Programada e Oxidação em Temperatura Programada – Ciclo ReOx.....	66
5.4.4	Ensaio de Redução com Análise Termogravimétrica - ATG	66
5.4.5	Quimissorção de H ₂	67
5.4.6	Difração de Raio X - DRX	68
5.4.7	Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET	68
5.4.8	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X - XPS.....	69
5.5 -	Cálculo do equilíbrio químico das reações	69
5.6 -	Avaliação de Atividade e Estabilidade para a reação de reforma a vapor	70
5.7 -	Caracterização do Coque formado durante a avaliação catalítica.....	72
5.7.1	Análise Termogravimétrica em vazão de H ₂	72
5.7.2	Oxidação em Temperatura Programada	72

5.8 -	Ensaio de Formação de Coque no ATG e identificação do tipo de coque formado	73
5.8.1	Formação de coque no ATG em função da temperatura.....	73
5.8.2	Formação de coque no ATG em temperatura fixa	74
5.8.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	74
6 -	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
6.1 -	Estudo do efeito da temperatura de calcinação nas propriedades dos catalisadores Pt-Ni/ α -Al ₂ O ₃	76
6.1.1	Conclusões Parciais	88
6.2 -	Estudo do efeito do teor de platina nas propriedades dos catalisadores Pt-Ni/ α -Al ₂ O ₃	89
6.2.1	Conclusões parciais	119
6.3 -	Estudo da estabilidade dos catalisadores de Ni e Pt-Ni/ α -Al ₂ O ₃ em condições de oxidação e quanto à formação de coque.....	120
6.3.1	Avaliação da estabilidade dos catalisadores de Ni e Pt-Ni em condições de oxidação.....	120
6.3.2	Avaliação da estabilidade dos catalisadores de Ni e Pt-Ni/ α -Al ₂ O ₃ em condições de formação de coque	125
6.3.3	Conclusões parciais	138
6.4 -	Avaliação catalítica em condições reacionais padrão	139
6.4.1	Catalisadores reduzidos com hidrogênio.....	141
6.4.2	Catalisadores reduzidos com metano e vapor.....	152
6.4.3	Conclusões Parciais	157
7 -	CONCLUSÕES FINAIS	159
8 -	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	161
9 -	ANEXO	162
10 -	REFERÊNCIAS	169

1 - INTRODUÇÃO

Todas as previsões apontam para que o hidrogênio se torne o maior recurso energético no futuro. Nos últimos anos, cresceu o interesse na produção do mesmo, seja para o uso em células combustíveis ou ainda associado a monóxido de carbono, como gás de síntese, para obtenção de combustíveis sintéticos, que possuem um alto valor agregado devido ao elevado número de cetano na fração diesel ou octano na fração nafta, e serem livres de enxofre [1,2].

Há ainda outras necessidades a serem supridas. As refinarias, que antes podiam ser consideradas fontes de hidrogênio, viram sua demanda crescer drasticamente com a necessidade de reduzir a poluição causada pela queima de combustíveis fósseis e atender as leis de proteção ao meio ambiente [1].

Essa tendência também é observada nas refinarias da Petrobras. A demanda por hidrogênio tem aumentado consideravelmente nos últimos anos devido à necessidade de implantação de processos de hidrotreatamento de frações de petróleo para atender às novas legislações ambientais.

Depois de um período razoável sem novos empreendimentos, várias unidades de geração de hidrogênio pelo processo de reforma a vapor iniciaram a operação no período de 2004-2005 e muitas outras estão sendo projetadas ou construídas atualmente. Uma lista parcial das novas unidades é apresentada na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Unidades de geração de hidrogênio pelo processo de reforma a vapor da Petrobras. Adaptado de [3,4].

Unidade	Refinaria	Capacidade (Nm ³ /d de H ₂)	Estágio
U-209	REGAP	360.000	em operação
U-2600	REPAR	270.000	em operação
U-241A	REPLAN	750.000	em operação
U-3900	REDUC	550.000	em operação
U-702	REFAP	550.000	novas
-	REVAP	1.200.000	em operação
-	REPAR	1.600.000	novas
U-309	REGAP	330.000	novas
U2311	RECAP	550.000	novas
U-34	RLAM	260.000	novas
U-35 e U-36	RNEST	3.000.000	novas

Para fazer frente a essa crescente demanda vários países no mundo tem desenvolvido políticas nacionais de hidrogênio. Em 2003, o presidente dos EUA anunciou a *Hydrogen Fuel Initiative*, com o investimento de 1,2 bilhões de dólares nos anos subseqüentes para acelerar a pesquisa sobre o tema. Dentro da mesma iniciativa, o programa nacional de hidrogênio, gerenciado pelo DOE - *Department of Energy*, fomenta pesquisas sobre tecnologias de produção do mesmo e tem como umas das metas que, em 2025, o hidrogênio contribua com 8-10% do mercado total de energia nos EUA [1, 6].

No Brasil, coordenada pelo Ministério de Minas e Energia, foi concluída em 2004 a elaboração da Política Brasileira do Hidrogênio, que tem como objetivo estruturar o mercado brasileiro para 2020. Esta política trata de vários temas, entre eles a produção e a logística da distribuição do hidrogênio [7, 8].

Existem várias tecnologias associadas à produção de hidrogênio. As principais são: reforma a vapor, reforma autotérmica, oxidação parcial e gaseificação. Há ainda outros processos menos difundidos como decomposição do metano, decomposição do H₂S, foto eletroquímica, eletrólise ou ainda a produção a partir da energia nuclear, entre outros. São apresentadas na tabela 1.2 informações de matéria-prima, eficiência e maturidade tecnológica de algumas das principais tecnologias para produção de hidrogênio

Tabela 1.2: Tecnologias para a produção de hidrogênio, sua eficiência e grau de maturidade tecnológica [5].

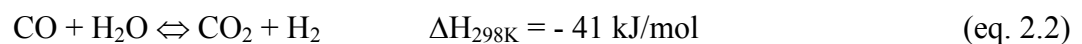
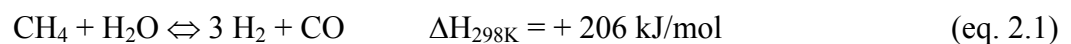
Tecnologia	Matéria-prima	Eficiência	Maturidade da tecnologia
Reforma a vapor	Hidrocarbonetos	70-85%	Comercial
Oxidação parcial	Hidrocarbonetos	60-75%	Comercial
Reforma autotérmica	Hidrocarbonetos	60-75%	Curto prazo
Reforma por plasma	Hidrocarbonetos	9-85%	Longo prazo
Reforma em fase aquosa	Carboidratos	35-55%	Médio prazo
Reforma de amônia	Amônia	ND	Curto prazo
Gaseificação de biomassa	Biomassa	35-50%	Comercial
Fotólise	Água + energia solar	0,5%	Longo prazo
Fermentação anaeróbica	Biomassa	60-80%	Longo prazo
Foto fermentação	Biomassa + energia solar	0,1%	Longo prazo
Células eletrolíticas microbiais	Biomassa + eletricidade	78%	Longo prazo
Eletrólise alcalina	Água + eletricidade	50-60%	Comercial
Células com membrana (PEMFC)	Água + eletricidade	55-70%	Curto prazo
Eletrólise de óxidos sólidos	Água+eletricidade+calor	40-60%	Médio prazo
Hidrólise termoquímica	Água + calor	ND	Longo prazo
Hidrólise fotoelétrica	Água + energia solar	12,4%	Longo prazo

2 - ESTADO DA ARTE

2.1 - Reforma a Vapor

O processo de reforma a vapor converte hidrocarbonetos em misturas de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano [9].

A reação principal de conversão do gás natural, representado pelo seu principal constituinte o metano, é fortemente endotérmica (eq. 2.1). Ainda ocorre a reação de deslocamento de água (eq. 2.2) em menor extensão, sendo esta exotérmica. [9, 10]:



Hidrocarbonetos de cadeia maior, presentes no gás natural, componentes do gás liquefeito de Petróleo (GLP) ou hidrocarbonetos líquidos reagem de maneira semelhante (eq. 2.3):



Diversas cargas podem ser usadas no processo de reforma a vapor, como gás natural, GLP, nafta ou gás de refinaria, sendo que o gás natural é a carga mais utilizada. Compostos com peso molecular mais alto que o metano, caso estejam presentes na carga, aumentam a tendência à formação de coque [12].

A conversão do metano é restringida pela termodinâmica das reações de reforma. As mesmas devem ocorrer em alta temperatura e baixa pressão para alcançar a máxima conversão. Considerando o metano como principal componente do gás natural, o que é verdade para a maior parte das fontes do mesmo, na figura 2.1 é apresentada a variação da

energia livre de Gibbs (ΔG) em função da temperatura para as principais reações que podem ocorrer no processo de reforma a vapor do metano. Conforme esperado, visto que as reações de ativação do metano são consideravelmente endotérmicas, é favorável que as mesmas ocorram em altas temperaturas[32].

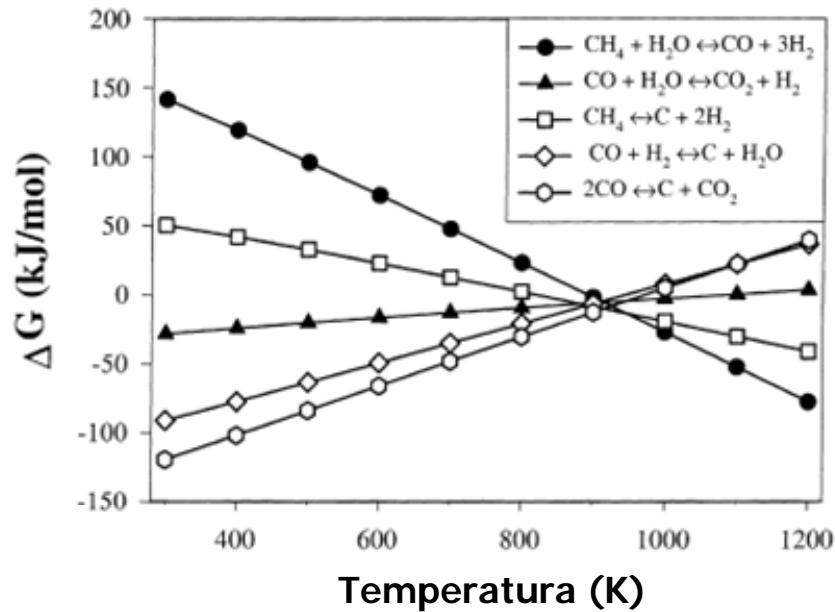


Figura 2.1 – Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para as principais reações que podem acontecer na reforma a vapor [32].

Outro parâmetro a ser considerado nas reações de reforma a vapor é a quantidade de vapor de água que deve ser adicionado. Embora pela estequiometria apenas um mol de água seja necessário para reagir com um mol de metano, adiciona-se água em excesso para proteger o catalisador da formação de coque, como será discutido nas seções subsequentes. A quantidade de vapor de água adicionado é controlada pela relação vapor/carbono (RVC), conforme definido pela equação 2.4.

$$RVC = \frac{W_{vapor}}{W_{gs} * \sum_1^m (X_n * n_c)} \quad (\text{eq. 2.4})$$

Onde:

W_{vapor} – vazão de vapor (kmol/h)

W_{gs} – vazão de gás seco (kmol/h)

X_n – fração molar do componente

n_c – número de átomos de carbonos do componente

As plantas modernas de produção de hidrogênio são normalmente projetadas para operar com baixa RVC, apesar de valores mais altos, entre 4 e 5, proporcionarem uma maior conversão dos hidrocarbonetos. Por outro lado, o uso de uma RVC mais baixa permite a redução do tamanho dos equipamentos e geralmente demanda menores investimentos, além de proporcionar plantas com maior eficiência energética e menor custo operacional. Embora, em princípio, o uso de menores razões aumente a porcentagem de metano não convertido, isso poderia ser compensado por temperaturas maiores na saída do reformador [12].

Industrialmente, as reações de reforma ocorrem em um forno, chamado reformador, na presença de catalisadores contendo níquel como fase ativa. O primeiro reformador industrial foi instalado em Baton Rouge pela Standard Oil de New Jersey em 1930. Atualmente, a reforma a vapor é o processo mais usado para produzir hidrogênio e gás de síntese, sendo o efluente obtido com uma relação H_2/CO próxima de três [9, 11].

Nesse processo, os catalisadores são acondicionados dentro de uma série de tubos dispostos em fileiras ao longo do forno, mostrado na figura 2.2. O diâmetro externo dos tubos varia entre 100-150 mm e o comprimento entre 10-13 m. Representações esquemáticas dos tubos do reformador com queimador no topo são apresentadas na figura 2.3. As temperaturas de entrada típicas se situam entre 450-650°C e o produto gasoso deixa o reformador a 800-950°C [12].



Figura 2.2 – Forno reformador com queimador no topo de unidade industrial de geração de hidrogênio

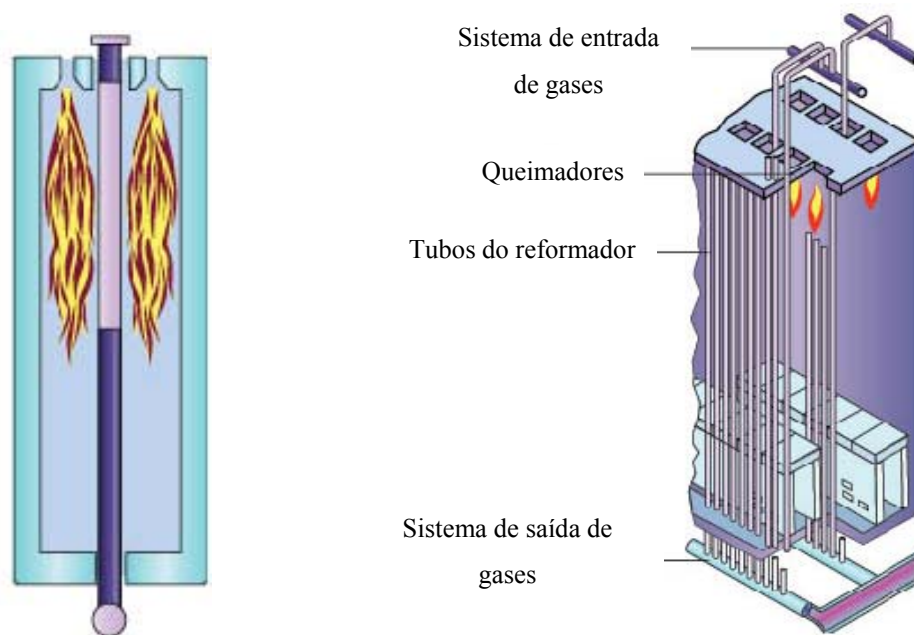


Figura 2.3 – Representações esquemáticas do tubo de um forno reformador(à esquerda) e dos internos de um reformador (à direita) ambas de um equipamento com queimador no topo [13].

Além do forno com queimador no topo existem três outros diferentes tipos de fornos reacionais, com queimadores no fundo, lateral e em terraço. Os tipos de forno, geralmente, são característicos dos projetistas.

O forno com queimador de topo, projetado pela KTI e Lummus possui fileiras de queimadores de cada lado das colunas de tubos e tem um número menor de queimadores que outros tipos de fornos, o que permite um equipamento mais compacto. Além disso, este possui alta eficiência na seção de radiação (região da chama) e por outro lado um controle de temperatura mais difícil [9, 11, 14].

O forno com queimador no fundo é pouco usado atualmente. O mesmo possui baixa eficiência térmica e alta temperatura de parede, o que não é desejado [9, 11, 14].

O forno com queimadores lateral possui os queimados na posição horizontal fixados na parede de refratários tendo entre as paredes uma ou duas colunas de tubos. Esse tipo pode propiciar melhor distribuição de calor, principalmente quando se opera com variação de vazão de carga. Por outro lado seu maior número de queimadores e a complexidade da distribuição de ar e combustível limitam a sua capacidade. São geralmente projetados pela KTI e pela Haldor Topsoe [9, 11, 14].

O forno do tipo terraço possui queimadores em diferentes estágios e, da mesma maneira do anterior, permite um melhor ajuste para diferentes vazões de carga [9, 11, 14].

A figura 2.4 apresenta os quatro tipos de fornos reformadores.

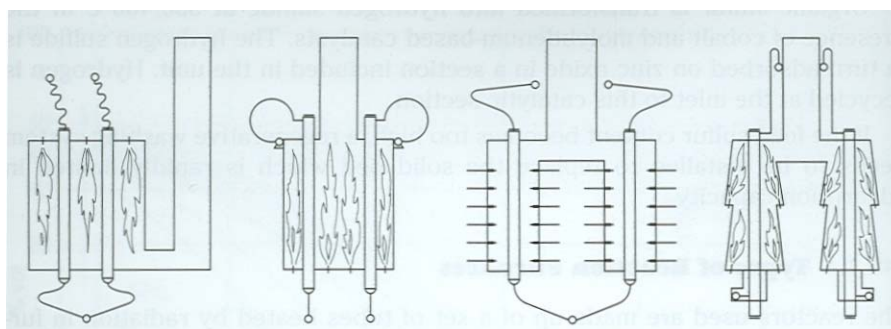


Figura 2.4 – Tipos de forno reformador, classificados de acordo com o tipo de queimador. Da esquerda para direita, queimador no topo, no fundo, lateral e em terraço [14].

Apesar da reforma a vapor se tratar de um processo estabelecido, algumas oportunidades de melhorias têm sido apontadas ao longo dos anos. AASBERG-PETERSEN e ROSTRUP-NIELSEN e colaboradores em dois artigos [2, 9], estabelecem que, em relação ao catalisador, devem ser empreendidos esforços para estudar a sinterização do níquel e seu efeito no desempenho do catalisador; o efeito dos promotores alcalinos; um melhor controle dos limites do coqueamento e dos mecanismos de formação do carbono; o envenenamento por enxofre e como o mesmo atua na formação de carbono.

O entendimento dos mecanismos de formação do carbono permitiria o estabelecimento de critérios de operação mais específicos o que tornaria possível a operação em menores razões vapor/carbono [2] e, conseqüentemente, com menores custos de operação. Analogamente, o desenvolvimento de catalisadores mais resistentes à formação de coque propiciaria uma maior flexibilidade de carga ao processo.

2.2 - Catalisadores Usados no Processo de Reforma a Vapor

Vários metais de transição como Co, Pd, Pt, Ru, Rh, Ir [11] e Ni podem ser usados para reação de reforma, sozinhos ou associados a um segundo metal, como Au, Ag, Pt, Pd, Rh, entre outros. Quanto aos suportes, pode-se usar alumina, sílica, sílica-alumina, associadas ou não a terras raras ou ainda a óxidos alcalinos. Alguns catalisadores de metais nobres estão sendo apresentados na literatura como mais ativos, porém ainda persistem dúvidas quanto ao seu custo/benefício e à disponibilidade dos mesmos [1, 15].

A atividade do catalisador não é geralmente um fator limitante. A conversão de equilíbrio é alcançada mesmo em altas velocidades espaciais (10^6 vol. CH_4 /vol. catalisador/h) e o catalisador é ativo mesmo em baixas temperaturas (próximas de 500°C) [15, 39, 63]. Por outro lado, a efetividade do catalisador é muito baixa, menor que 10%, devido a restrições de transporte. Assim sendo, a atividade passa a ser aproximadamente proporcional a área externa do catalisador e o formato do mesmo é aperfeiçoado para alcançar a máxima atividade com a mínima perda de carga [15].

Industrialmente, os catalisadores usados no processo de reforma a vapor têm geralmente níquel como fase ativa, com teores entre 12-20% como óxido de níquel. São

suportados em material refratário, tal como alfa-alumina, o que lhes confere resistência mecânica e estabilidade [1, 15].

As propriedades do catalisador são ditadas pela severidade das condições de operação, que incluem temperaturas entre 450-950°C e pressões de 30 bar.

A atividade catalítica depende da área superficial do níquel. Devido às severas condições de operação, pode-se esperar ao longo do tempo de campanha a sinterização do metal. Assim sendo, as partículas de níquel metálico são geralmente grandes (200-1000Å) se comparadas com outros catalisadores. Isso significa que a área metálica é relativamente pequena, 1 a 10m²g⁻¹ [12, 20].

A formação de coque e o envenenamento por enxofre são os dois maiores problemas associados aos catalisadores de níquel [15].

HOU e HUDGES [62] estudaram a cinética das reações de reforma a vapor e deslocamento de vapor de água (*shift*) para um catalisador comercial de Ni/ α -Al₂O₃, cedido pela ICI Katalco, denominado ICI57-4, com teor de NiO entre 15-17%. O reator foi carregado com 0,3 g do catalisador para o estudo da reação de reforma a vapor. A secagem foi realizada a 400°C, na taxa de 3°C/min em fluxo de N₂ por 1 hora. A redução ocorreu na mesma temperatura com H₂ por 2 horas, sendo completada ao final desse período com o aquecimento até 600°C na taxa de 2,5°C/min, permanecendo nessa temperatura por 1 hora ainda em fluxo de H₂. A estabilidade do catalisador ao longo do tempo foi avaliada nas condições apresentadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Condições usadas nos testes de estabilidade, adaptado de [62]

Identificação	Temperatura (°C)	Pressão (kgf/cm ²)	W/FCH ₄ (kg cat.s/kmol)	H ₂ O:CH ₄ :H ₂
r1	550	1,2	13356	3:1:0
r3, r5	525	1,2	13356	5,5:1:1
r4, r7	550	1,2	13356	5,5:1:1

Como pode ser visto na figura 2.5, o teste realizado sem a presença de hidrogênio na alimentação r1, mostra uma queda rápida na atividade do catalisador. Os autores atribuem esse comportamento a utilização de pequenos grãos de catalisador, o que

levaria a rápida desativação devido a reações de formação de coque que ocorreriam no seu interior. Por outro lado, o uso dessas dimensões reduzidas é necessário para minimizar os efeitos difusionais. Assim sendo, ainda segundo os autores, como a principal reação responsável pela formação de coque seria a decomposição de metano, a presença de hidrogênio na alimentação inibiria essa reação, sem a necessidade de alterar as condições reacionais. Os testes subsequentes, r3, r4, r5, r7 contemplam essa solução.

Mesmo nos testes em presença de hidrogênio, a atividade decresce consideravelmente nas primeiras 250 horas, atingindo após isso uma relativa estabilidade até o final do teste. Apesar dos autores não comentarem, além da introdução de hidrogênio no fluxo de entrada do reator, a relação vapor/carbono foi aumentada, o que, como é de conhecimento geral, contribui para a redução da formação de coque. É interessante comentar que o hidrogênio adicionado à carga poderia reduzir a formação de coque e a consequente desativação apenas por manter o catalisador no estado reduzido, da mesma forma que nos reatores industriais. Esse comportamento será discutido em maiores detalhes na seção subsequente.

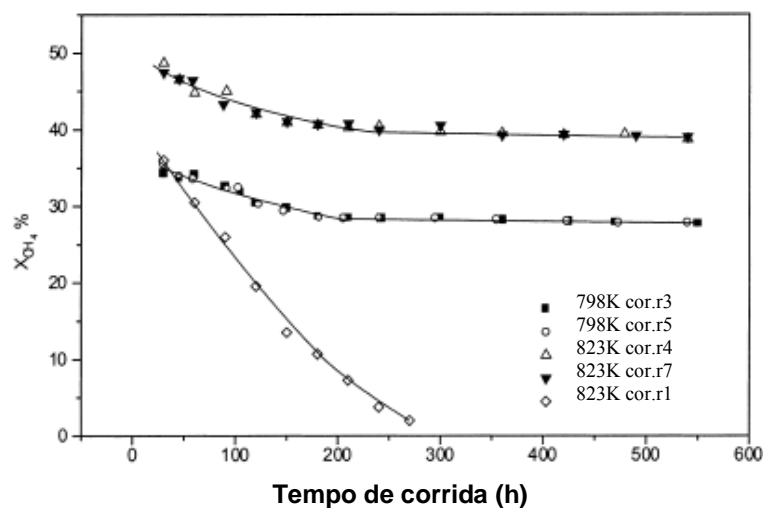


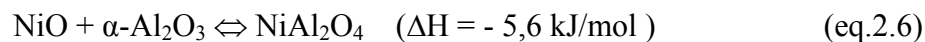
Figura 2.5: Resultados dos testes de estabilidade, adaptado de [62]

2.3 - Redução dos Catalisadores de Reforma a Vapor

O catalisador usado no processo de reforma a vapor é fornecido na forma oxidada, sendo necessária sua ativação. Vários agentes redutores podem ser utilizados, tais como, hidrogênio, metanol, amônia e hidrocarbonetos, juntamente com a adição de vapor. A reação de redução com hidrogênio é apresentada na equação 2.5 [9, 15].



O níquel, presente no catalisador, pode interagir com a alumina do suporte, mesmo sendo este $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, formando aluminato de níquel, em temperaturas próximas de 700°C . Esse aluminato formado possui uma cor azul bastante característica. A reação está apresentada a seguir:



A redução dessa espécie ocorre em temperaturas mais altas que o NiO, porém de forma análoga:



Nas plantas industriais, a redução é feita usualmente com hidrocarboneto e vapor em uma alta relação vapor/carbono.

O hidrocarboneto alimentado sofre um craqueamento térmico resultando em hidrogênio e carbono que agem como iniciadores para o processo de redução. A partir do momento em que o níquel metálico é formado, a reação de reforma produzirá hidrogênio suficiente para reduzir o catalisador restante rapidamente. A ativação inicia-se na parte mais

quente do tubo e a “zona de ativação” move-se para a parte mais fria do início do tubo, provavelmente por difusão do H_2 de um pellet ativo para outro inativo próximo a este [9, 15].

O ideal é que o gás utilizado para a redução contenha hidrogênio, caso isso não seja possível, pode-se reciclar o gás de redução. De outra forma, o topo do leito catalítico não se reduzirá, tendo assim menor volume de catalisador disponível para a reação e maior quantidade de carbono formado nesta região. Outra possibilidade é se usar um catalisador pré-reduzido nessa região do tubo do reformador [9, 15].

Um procedimento adaptado e geral de redução utilizado industrialmente é descrito a seguir. O sistema deve ser purgado com inerte, tipicamente N_2 e aquecido acima da temperatura de condensação do vapor na pressão de operação. Inicia-se a injeção de vapor e se eleva a temperatura de saída do forno até 700-750°C. O gás natural, livre de contaminantes, deve ser introduzido lentamente até se atingir uma relação vapor/carbono (mol/mol) alta, tipicamente 7. Essas condições são mantidas por um período longo, aproximadamente 10 horas, para que a reação se complete. Deve-se acompanhar o processo pelo teor de metano na saída e o aspecto e temperatura dos tubos do reformador. Os mesmos devem apresentar cor uniforme sem a presença de pontos claros, que significam pontos quentes onde o catalisador ainda não foi reduzido [9, 11].

Após a etapa de redução, a vazão de gás natural deve ser elevada até atingir a condição de projeto, com uma RVC com valores entre 3,0 – 4,0, na maioria dos casos.

Durante a redução, a entrada do tubo deve ser mantida na temperatura mais alta possível para promover a redução dos catalisadores do topo do reformador [9].

Se o catalisador de níquel após a redução for submetido às condições de temperatura e pressões usuais das reações de reforma, em presença de vapor, porém sem hidrogênio, o mesmo retornará a forma oxidada. Nesse caso, ele deverá ser reduzido novamente para recuperar a atividade. O procedimento é o mesmo apresentado acima, porém com uma duração menor, entre 2-4 horas [9, 16].

A ausência de hidrogênio ocorre no topo dos reformadores que operam sem reciclo do mesmo. A atividade não retornará até que o catalisador seja novamente reduzido [11]. Por esse motivo é recomendado manter um reciclo de 5% mol de H_2 na corrente de entrada do reformador. Se durante a operação normal esse reciclo não for mantido, o catalisador do topo permanecerá na forma oxidada até que se atinja a região do tubo em que a reação de reforma ou craqueamento da carga ocorra, produzindo H_2 . Este catalisador será mais suscetível à formação de coque [9].

RODRIGUEZ e colaboradores [51] estudaram o mecanismo de redução de óxidos de níquel. Experimentos com cristais de NiO com plano cristalino (1 0 0) e NiO na forma de pó, mostraram que a redução ocorre em pressão atmosférica e temperaturas entre 250-350 °C, porém apenas após um período de indução.

Por outro lado a redução é mais acelerada para o filme de níquel do que para o cristal, provavelmente devido à presença de defeitos na superfície do mesmo. Para explicar o papel dos defeitos na redução do NiO, foi criado um modelo teórico da sua superfície, apresentado na figura 2.6.

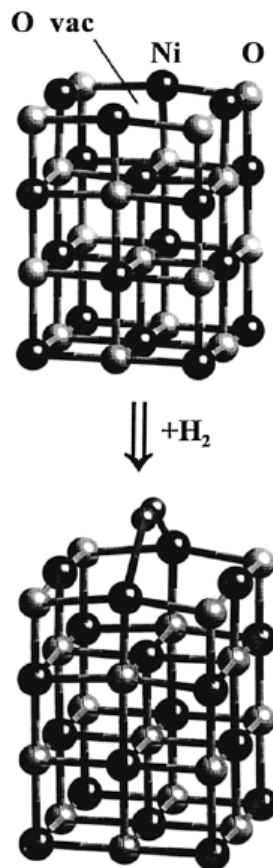


Figura 2.6 – Modelo esquemático da superfície do NiO . Os átomos de Ni e O são representados como esferas pretas e cinza respectivamente [51].

Aparentemente o tempo de indução é devido à necessidade de criação de defeitos com alta eficiência para a dissociação de H_2 [51].

Como a dissociação de H_2 é um processo endotérmico, tanto para dois átomos de Ni vizinhos, quanto para um átomo de Ni adjacente a um átomo de O, em uma superfície livre de defeitos a dessorção de H_2 é mais favorável que a sua dissociação. Por outro lado, a presença de vacâncias de O reduz a barreira de energia para a quebra da ligação H-H. Dessa forma, a dissociação do H_2 em dois sítios de Ni passa a ser um processo exotérmico, quando estes estiverem próximos a vacâncias de O. A presença de H_2 adsorvido também pode induzir a migração das vacâncias de O do seio para a superfície do óxido. Pode-se concluir, então, que há uma relação entre a concentração de vacâncias no óxido de níquel e a sua taxa de redução[51].

Foram feitos testes com NiO em pó, para avaliar a semelhança do comportamento discutido anteriormente para os cristais de Ni (1 0 0), através de ensaios de DRX.

Aparentemente também se observa o tempo de indução para a redução do NiO em pó. Como pode ser visto na figura 2.7, durante os primeiros 50 minutos ocorre a mudança na intensidade do pico de NiO e, após esse tempo, inicia-se o desaparecimento das partículas de óxido e a formação das partículas de níquel metálico. Além disso, é possível observar a direta transformação de NiO em Ni^0 , sem o aparecimento de intermediários [51].

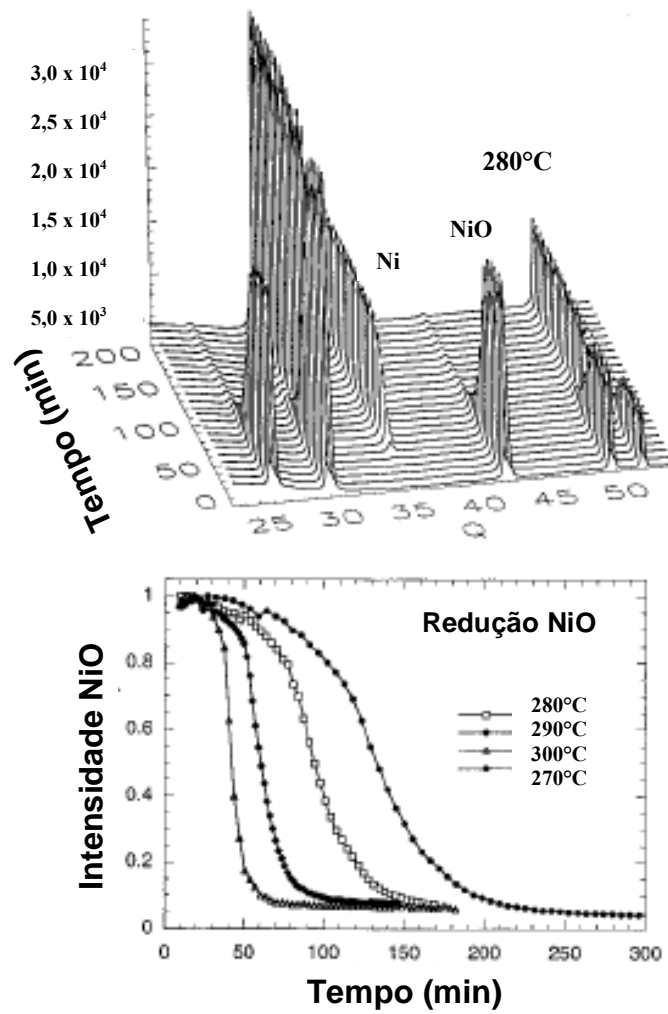


Figura 2.7 – Resultados de DRX dinâmico para uma redução no modo isotérmico para NiO na forma de pó a 280°C, em fluxo de $15\text{cm}^3/\text{min}$ de 5% H_2 em He [51].

Esse comportamento também foi observado por RICHARDSON e colaboradores [64] em um estudo com um catalisador com 11,5% de NiO suportado em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, figura 2.8.

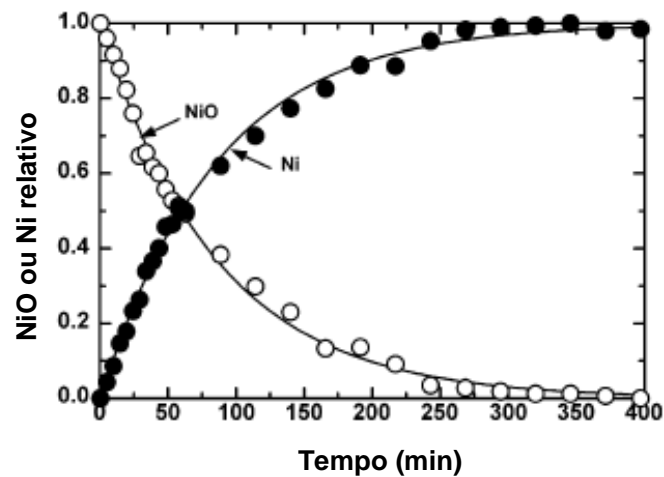


Figura 2.8 – Resultados de DRX dinâmico para uma redução no modo isotérmico um catalisador de 11,5%NiO/ α -Al₂O₃ a 200°C, em fluxo de 200cm³/min de 20%H₂ em N₂ [64].

Foi proposta uma sequência de passos que ocorrem na redução dos catalisadores de Ni/ α -Al₂O₃ [64]:

- 1) Dissociação de H₂, inicialmente pelo NiO no período de indução, e após a sua formação, na superfície dos *clusters* metálicos de níquel.
- 2) Ruptura das ligações Ni-O pelos átomos de hidrogênio e produção dos átomos de Ni⁰ e moléculas de H₂O.
- 3) Difusão superficial dos átomos níquel através da superfície do suporte a partir dos centros de redução. A presença de água na superfície retarda o processo de nucleação limitando a difusão.
- 4) Nucleação dos átomos de Ni⁰ em *clusters* metálicos de níquel, após um período de indução caso a taxa total da reação de redução seja baixa (em baixas temperaturas, por exemplo).
- 5) Crescimento de *clusters* de níquel em cristalitos metálicos (grandes o suficiente para serem detectados por DRX).

A presença de moléculas de água adsorvidas, oriundas do vapor de água adicionado ao gás de redução ou formadas na reação, aumentam o período de indução e reduzem a taxa de redução. A figura 2.9 mostra a redução do mesmo catalisador com e sem a

adição de vapor de água, em modo isotérmico de redução em menor temperatura, a 175°C. Pode-se observar uma queda considerável na taxa de redução na presença de água.

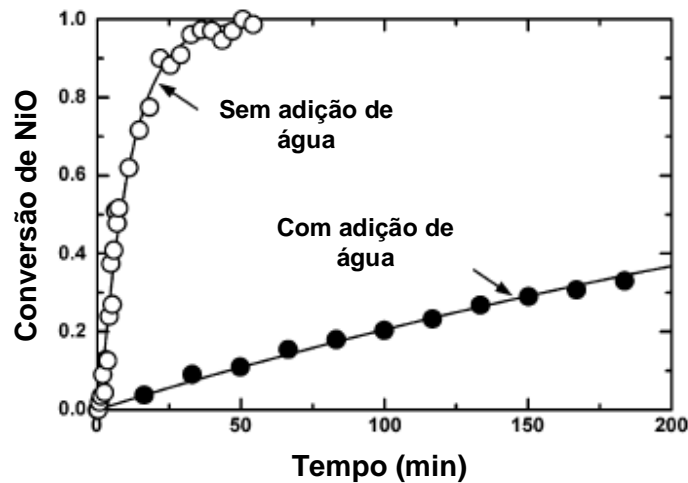


Figura 2.9 – Resultados de DRX dinâmico para a redução no modo isotérmico de um catalisador de 11,5%NiO/ α -Al₂O₃ a 175°C, em fluxo de 200cm³/min de 20%H₂ em N₂, com a adição de 2,2 x 10⁻² atm de água. [64].

2.4 - Notas Sobre Suportes dos Catalisadores de Reforma a Vapor

Conforme citado anteriormente, os catalisadores para o processo de reforma a vapor devem ser capazes de manter a atividade nas condições de reação. Um importante parâmetro para manter atividade nos prolongados períodos de operação é a natureza do suporte [11].

Suportes de alta área superficial, como γ -Al₂O₃, tendem a sofrer sinterização e fragilização em temperaturas maiores que 500°C, principalmente na presença de altas pressões parciais de vapor [15]. Na figura 2.10 é apresentado um gráfico com as temperaturas de transição de fases das aluminas.

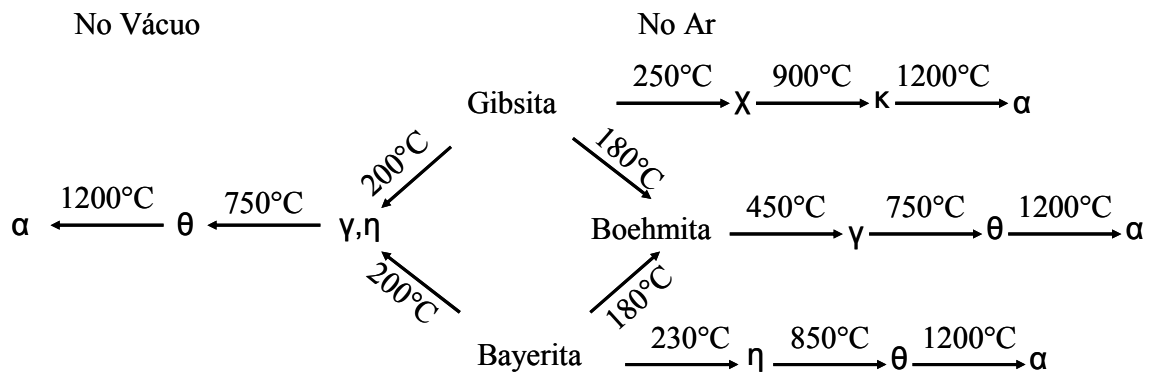


Figura 2.10 – Esquema de transição de fases das aluminas. Adaptado de [15, 16]

Como pode ser visto na figura 2.10, entre as diferentes espécies de alumina, a fase mais estável é a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, também conhecida como *corundum*. Esse suporte é quimicamente inerte, termicamente estável e resistente [15]; essas características o tornam adequado para o uso como suporte dos catalisadores de reforma a vapor.

A alfa alumina, apesar de ser muito estável, possui área superficial consideravelmente baixa, com valores típicos entre 0,01 a 1,0m²/g. A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocorre na natureza e pode ser produzida sinteticamente de várias maneiras. A partir de *bayerita* ou *boehmita* calcinadas em temperaturas acima de 1200°C e em temperaturas mais baixas a partir de *bayerita* pura. Também é possível obter alfa alumina a partir de diáspora, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em temperaturas tão baixas como 300°C, porém apenas com o uso de diáspora com alta pureza [15, 17].

Nos catalisadores comerciais podem ser encontrados como suportes principalmente a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, promovida com La_2O_3 ou SiO_2 e o aluminato de cálcio. Sua escolha depende do fabricante, da posição do catalisador nos tubos do reformador e da carga que será utilizada.

Com a mistura de alumina com cimento hidráulico, processado para formar aluminato de cálcio poroso, é obtido um suporte menos ácido que a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e, portanto menos suscetível a formação de coque pela reação de craqueamento de hidrocarbonetos (equação 2.11 da seção 2.5 a seguir) [9, 15].

A presença de sílica, por outro lado, aumenta a resistência do suporte, porém é volátil em presença de vapor em altas temperaturas. Assim sendo, só pode ser usada em

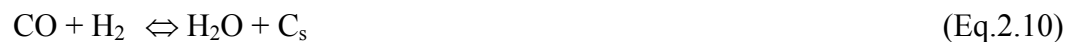
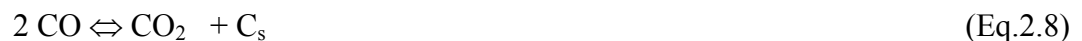
pequenas quantidades, a não ser para a reforma a vapor tendo nafta como carga, em que é associada ao potássio [9, 15].

Magnésio também pode ser usado, porém em condições específicas e controladas em que não sofra hidratação, enfraquecendo, dessa forma, o suporte. O maior risco de ocorrência desse problema é durante as partidas e paradas das unidades onde o mesmo é submetido apenas à presença de vapor [9, 15].

2.5 - Formação de Coque

Coque e carbono são tratados muitas vezes sem distinção. Na verdade pode-se definir, segundo BARTHOLOMEW [21] e FORZATTI [22], carbono como o produto do desproporcionamento do CO e coque como o produto da decomposição ou condensação de hidrocarbonetos sobre a superfície catalítica, sendo tipicamente um produto da polimerização dos hidrocarbonetos.

As quatro principais reações envolvidas na formação de carbono estão apresentadas nas equações 2.8 à 2.11.



A variação do ΔG para as três primeiras reações de formação de coque foi apresentada na figura 2.1(página 4). Pode-se observar nesse gráfico, que para toda a faixa de temperatura estudada, ao menos uma das reações tem sempre baixa ou negativa energia livre de Gibbs, sendo conseqüentemente favorável do ponto de vista termodinâmico.

A reação mostrada na equação 2.8 é chamada de reação de *Boudouard* e a apresentada na equação 2.9 é a reação de decomposição do metano. Estas reações seriam as

principais responsáveis pela deposição do carbono/coque e desativação do catalisador. Como as reações 2.8, 2.9, e 2.10 são reversíveis, as mesmas permitem a eliminação do carbono/coque pela reação de gaseificação. A última reação (eq.2.11) ocorre caso estejam presentes na carga hidrocarbonetos com cadeia maior que o metano e apresenta caráter irreversível [1, 23, 24].

A reação 2.8 é exotérmica, sendo favorecida em baixas temperaturas (encontradas nos primeiros metros dos tubos do reformador) e altas concentrações de CO (que não estão presentes nessa região). Já a reação 2.9 é endotérmica, sendo favorecida por altas temperaturas (encontradas na região final dos tubos do reformador) e altas concentrações de CH₄ (que estão presentes apenas na região inicial do mesmo). Assim sendo, há uma região compreendida, aproximadamente entre 20-40% do comprimento do tubo do reformador, que está mais sujeita a formação de coque. É nessa região que é aconselhada a adição de promotores alcalinos ao catalisador, o que embora reduza a atividade do mesmo, aumenta a resistência à formação de coque, o que será discutido mais detalhadamente adiante.

MENON [25], por outro lado, afirma que a estrutura e a localização do carbono são mais importantes que a quantidade do mesmo quando se trata de afetar a atividade catalítica. Os efeitos da localização do carbono estão ilustrados na figura 2.11.

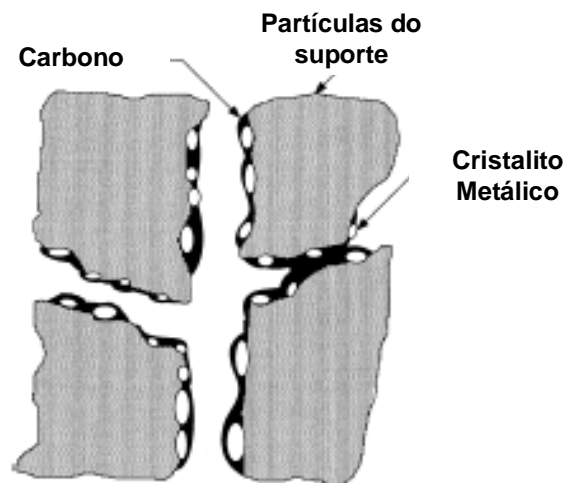


Figura 2.11: Modelo conceitual de bloqueio, encapsulamento de cristais e obstrução dos poros, devido à deposição de carbono sobre um catalisador metálico suportado. [21]

Assim o carbono ou coque poderia [21]:

- Quimissorver fortemente em uma monocamada ou fisissorver em multicamadas e, nesse caso, bloquear o acesso dos reagentes ao sítio metálico;
- Encapsular totalmente a partícula metálica desativando-a completamente;
- Obstruir os micros e mesoporos bloqueando o acesso dos reagentes aos cristalitos dentro dos poros;

São três os principais tipos de carbono ou coque que se formam sobre o catalisador de níquel: encapsulante, pirolítico e filamentosos. O tipo de carbono formado depende da carga e da temperatura, de acordo com a tabela 2.2.

Tabela 2.2: Espécies de carbono formadas na reforma a vapor de hidrocarbonetos sobre catalisadores de níquel, adaptado de [21].

	Encapsulante	Filamentosos	Pirolítico
Formação	Polimerização lenta de radicais C_nH_m sobre a superfície do Ni, como um filme encapsulante	Difusão de C através do cristal de Ni, nucleação e crescimento de um filamento com o cristal de Ni no topo	Craqueamento térmico de hidrocarbonetos; deposição de precursores de C sobre o catalisador
Efeito	Desativação progressiva	não há desativação na superfície do níquel; quebra do catalisador e aumento da perda de carga	Encapsulamento da partícula do catalisador, desativação e aumento de perda de carga.
Temperatura (°C)	<500	>450	>600
Parâmetros críticos	Baixa temperatura, baixa relação vapor/carbono, baixa relação H_2 /carbono, carga aromática	Alta temperatura, baixa relação vapor/carbono, baixa atividade, carga aromática	Alta temperatura, alta fração de vazios, baixa relação vapor/carbono, alta pressão, catalisadores ácidos

O carbono do tipo encapsulante é formado principalmente por desidrogenação e polimerização de hidrocarbonetos a relativamente baixas temperaturas. O carbono do tipo pirolítico é formado em altas temperaturas. O último tipo é formado por filamentos de carbono. Estes consistiriam planos de grafite desordenados curvados formando cones empilhados ou tubos concêntricos. O diâmetro dos filamentos é determinado pelo diâmetro da partícula a partir da qual é formado [21, 22, 32].

Na figura 2.12 são apresentados resultados de microscopia eletrônica que permitem visualizar esses três tipos de carbono formados sobre um catalisador Ni/MgAl₂O₄ [20].

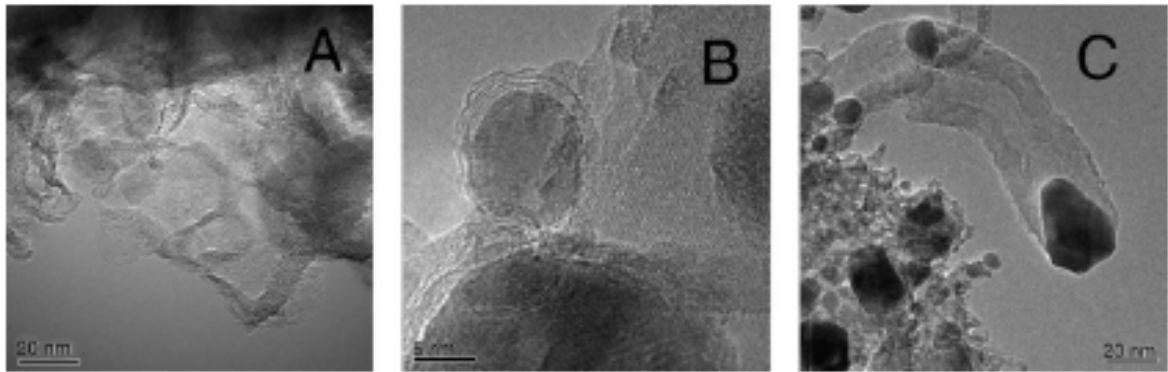


Figura 2.12 – Microscopia Eletrônica de transmissão mostrando carbono pirolítico(A), encapsulante(B) e Filamentoso (C), sobre catalisador de Ni/MgAl₂O₄ [20].

Em casos extremos, carbono filamentoso pode ser formado nos poros do catalisador estressando-o e fraturando o suporte, causando, em última instância, a desintegração do pellet e obstruindo o reator [15, 21, 23].

Esse tipo de carbono forma-se por decomposição de átomos de carbono na superfície metálica oriundos do gás de reação, migração desses átomos para o seio do catalisador, supersaturação de carbonos no seio e segregação dos átomos de carbono em conformação adequada para o crescimento do grafite. A precipitação do carbono dissolvido na base dos cristalitos metálicos causa o deslocamento das partículas metálicas do suporte. Esse processo ocorre em temperaturas intermediárias, na faixa de 375-650°C [15, 21, 23, 32].

A formação de filamentos pode ser constante e se manter indefinidamente ou cessar. Se a taxa de reação superficial para formação dos átomos de carbono é maior do que a difusão dos mesmos para o seio, o crescimento dos filamentos cessa, quando se acumula carbono suficiente sobre a superfície para causar o encapsulamento da mesma por uma camada de carbono. Se por outro lado o suprimento de átomo de carbono do gás é lento, quando comparado à difusão dos mesmos para o seio do catalisador, então o crescimento dos filamentos de carbono continua indefinidamente [15, 21, 23, 32].

Esse fenômeno não causa necessariamente perda de atividade, a não ser que a quantidade de carbono formada seja suficiente para obstruir os poros ou que ocorra a perda do metal ao se remover as fibras de carbono durante a regeneração do catalisador. Quando o crescimento dos filamentos causa o bloqueio do reator e/ou a destruição do catalisador, poderá ocorrer a formação de pontos quentes nos tubos, visto que o catalisador não estará disponível para a reação endotérmica de reforma a vapor que absorveria o calor suprido. A figura 2.13 mostra um esquema da formação de carbono filamentosso [15, 21, 23, 32].

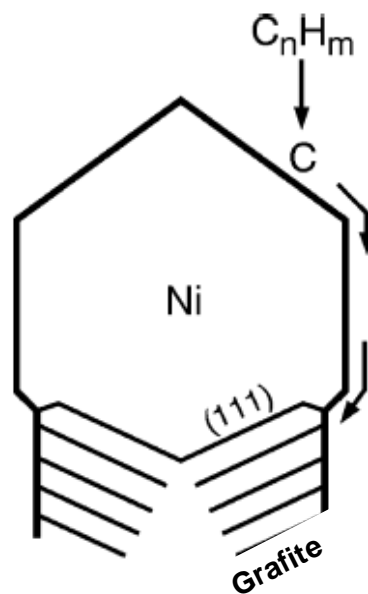


Figura 2.13: Ilustração esquemática do processo de crescimento de carbono filamentosso sobre as partículas de níquel na reforma a vapor. [20]

Recentemente cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e microscopia eletrônica *in situ* mostraram, como pode ser visto na figura 2.14, que os sítios do tipo degrau são os principais tipos de sítios ativos para os catalisadores de níquel. Observando os dois tipos de sítios ativos, degrau e terraço, vê-se que as menores barreiras de energia são encontradas nos primeiros, sugerindo que esses são os sítios dominantes para as reações de reforma. Pode-se observar também que o carbono atômico adsorvido é muito mais estável em

sítios do tipo degrau do que em sítios do tipo terraço, conseqüentemente os primeiros são mais favoráveis para nucleação de carbono [20].

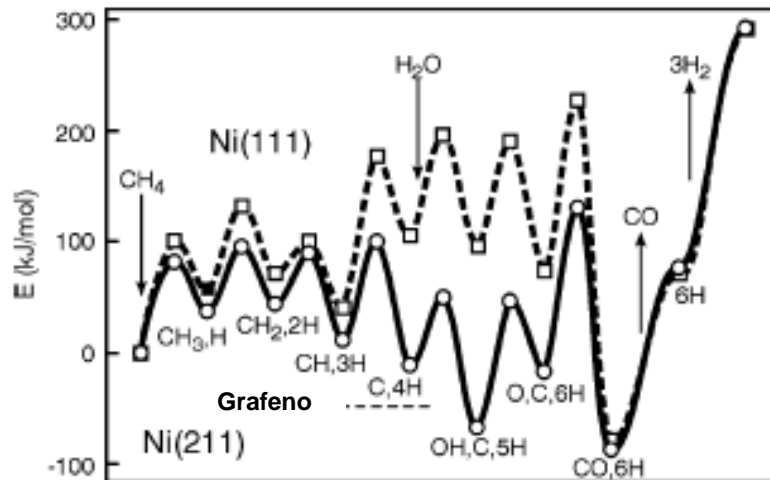


Figura 2.14: Energias calculadas durante a reação de reforma a vapor sobre as superfícies Ni(111) e Ni(211) [20].

Quando átomos de carbono cobrem um sítio do tipo degrau, uma camada de grafeno (que é uma única camada de grafite) pode crescer a partir do mesmo, como mostrado na figura 2.15 [20].

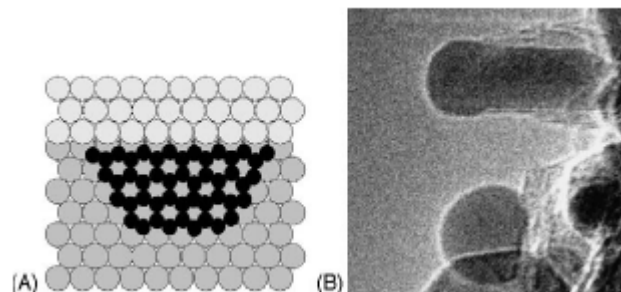


Figura 2.15: (A) Ilustração de uma ilha de grafeno nucleada a partir de um sitio degrau, Ni(211), para uma superfície Ni(111);(B) deslocamento das partículas de níquel do suporte devido à formação de carbono filamentosos [20].

Embora a maior parte dos testes realizados em plantas piloto use metano como gás de reação, o gás natural utilizado nas plantas industriais é uma mistura de componentes e usualmente apresenta compostos com maior peso molecular em sua constituição, embora normalmente em pequena quantidade. Sabe-se que os compostos com maior peso molecular aumentam a tendência de formação de coque. Em linhas gerais a taxa de formação de coque decresce na seguinte ordem: acetilenos, olefinas, parafinas [9].

Na tabela 2.3 são apresentados alguns resultados de energia de ativação para a taxa de formação de coque pela reação de decomposição de parafinas e olefinas [9]. Seus resultados são coerentes com o descrito no parágrafo anterior. Observa-se que a menor energia de ativação é encontrada para o propeno, ou seja, o composto olefinico tem maior tendência a formação de coque quando comparado aos compostos parafínicos. O etano, por outro lado, possui o maior valor de energia de ativação devido ao seu menor peso molecular em relação ao hexano.

Tabela 2.3: Energia de ativação para formação de coque pela decomposição de hidrocarbonetos sobre catalisadores de níquel, adaptado de [71].

Carga	Catalisador	T (°C)	Ea (kJ/mol)
Etano (C ₂ H ₆)	Ni/Al ₂ O ₃	350-475	199
Hexano (C ₆ H ₁₄)	Ni/Al ₂ O ₃	350-525	139
Propeno (C ₃ H ₆)	Ni/Al ₂ O ₃	350-450	125±8

DUPREZ [70] preparou catalisadores suportados em δ -alumina com diferentes teores de níquel e diferentes temperaturas de calcinação, com o objetivo de avaliar a influência da interação com o suporte e propriedades superficiais na formação de coque a partir das reações com ciclopentano e hidrogênio ou nitrogênio, entre 300-500°C. Esse reagente foi escolhido por fornecer taxas significativas de formação de coque em baixas temperaturas. Para todos os catalisadores e condições do estudo, observou-se que acima de uma determinada temperatura, diferente para cada catalisador, a taxa de formação de coque aumenta drasticamente.

Esse ponto parece estar relacionado à formação de coque filamentoso. Pode-se observar nos resultados de microscopia de varredura, para um catalisador com 10% de níquel, que abaixo desse ponto de ruptura não há a formação de filamentos de carbono, (figura 2.16.A) porém estes aparecem na temperatura imediatamente superior a esse ponto (figura 2.16.B) [70].

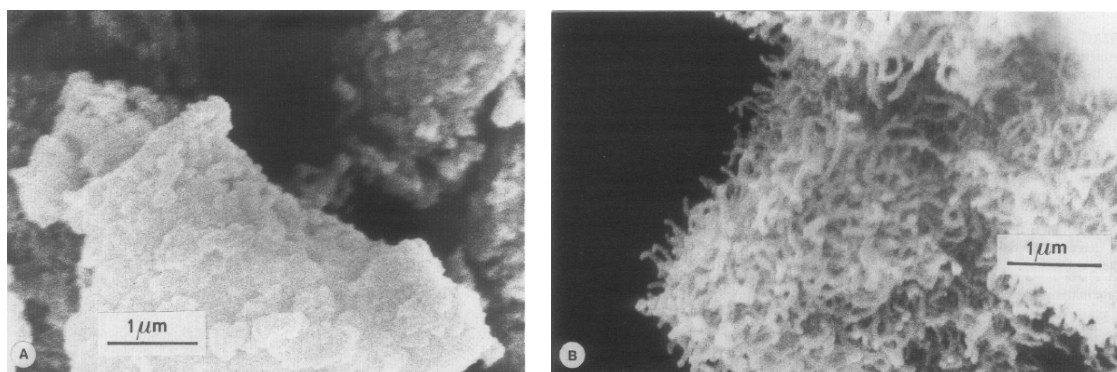


Figura 2.16: Resultados de microscopia de varredura do coque formado sobre o catalisador com 10% de níquel calcinado a 400°C, avaliado na condição de teste (A) antes do ponto de ruptura, 430°C; (B) após o ponto de ruptura, 450°C, por 1 hora, adaptado de [70].

Foram realizados ensaios de oxidação a temperatura programada desse mesmo catalisador avaliados nas duas temperaturas anteriores, antes e após o ponto de ruptura a 430°C e 450°C, respectivamente e em uma temperatura maior, acima do ponto de ruptura a 460°C. Os resultados dos ensaios de oxidação desses catalisadores são apresentados na figura 2.17. No teste em temperatura mais baixa observa-se a formação de coque mais reativo, tipo I, com uma temperatura de pico de oxidação de $350 \pm 20^\circ\text{C}$, sendo atribuído a coque ou carbono depositado sobre o níquel. Na reação em maior temperatura, forma-se principalmente coque do tipo III, com temperatura de pico de oxidação de $650 \pm 50^\circ\text{C}$, este seria um carbono grafítico, como o que constitui a camada externa dos filamentos de carbono. Na temperatura de reação imediatamente após o ponto de ruptura, a principal espécie de coque formado seria do tipo II, com temperatura de pico de oxidação de $450 \pm 20^\circ\text{C}$. Essa forma intermediária estaria associada à migração dos átomos de carbono do metal para o suporte, processo responsável pela formação do coque filamentoso [70].

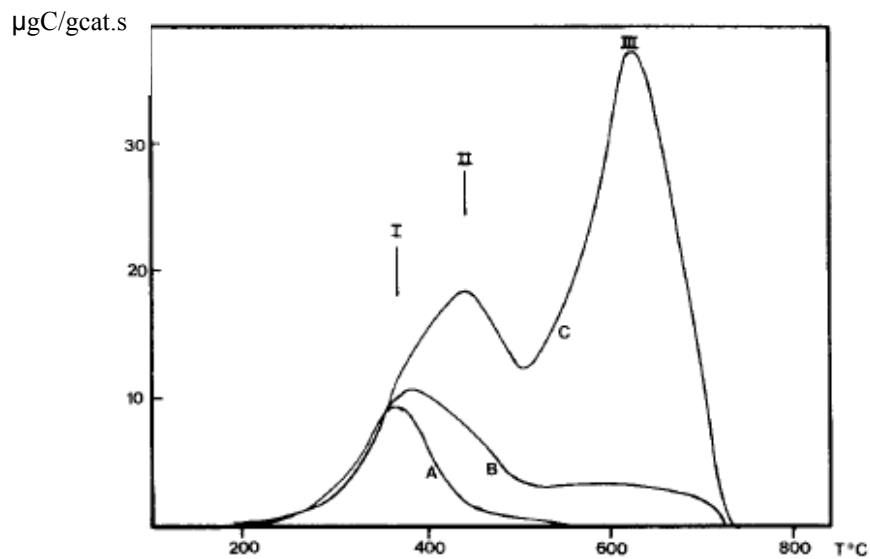


Figura 2.17: Perfis de OTP do coque formado sobre o catalisador com 10%p/p de níquel calcinado a 400°C, avaliado nas condições de teste (A) antes do ponto de ruptura, 430°C, (B) imediatamente após o ponto de ruptura, 450°C e (C) em uma condição mais distante do ponto de ruptura, 460°C, por 1 hora [70].

ROSTRUP-NIELSEN [73] estudou a formação de coque na reforma a vapor de n-heptano em um analisador termogravimétrico (ATG) em diferentes relações vapor/carbono. Na figura 2.18, são apresentados os resultados do teste para um catalisador com 25%p/p de Ni suportado em magnésio contendo aproximadamente 6%p/p de Al, avaliado em três diferentes RVC, na temperatura de 500°C.

Pode-se notar que há um período de indução (t_0) em que não há praticamente aumento de massa e após isso, a formação de coque ocorre de maneira acelerada e com um perfil linear. Nota-se também, que a relação vapor/carbono influencia o tempo de indução para a formação de coque, de modo que quanto maior a quantidade de vapor de água adicionado, maior o tempo de indução observado.

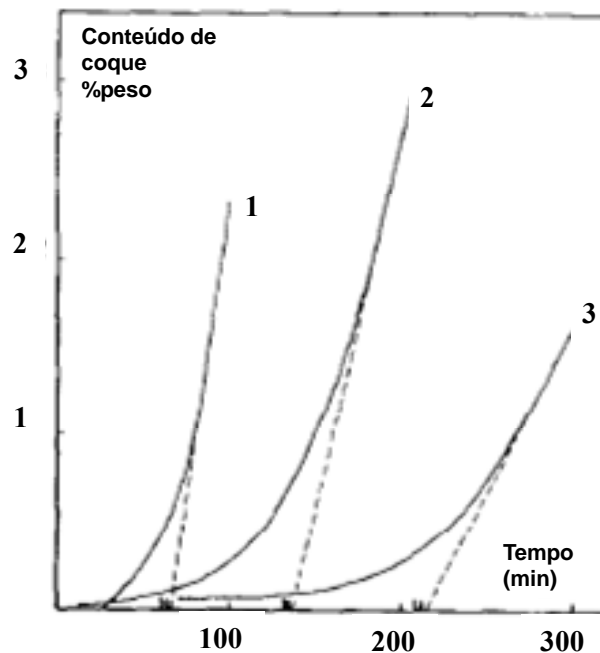


Figura 2.18: Conteúdo de coque formado sobre o catalisador a 500°C, 1º experimento $H_2O/C=1,3$, 2º experimento $H_2O/C=1,5$ e 3º experimento $H_2O/C=2,0$. Adaptado de [73].

Outros resultados do autor mostram que o método de preparo, a temperatura de calcinação e o procedimento de ativação afetam significativamente a formação de coque. O mesmo catalisador, cujos testes foram descritos no parágrafo anterior, foi reduzido em H_2 e em uma mistura de H_2 e H_2O . Esse último procedimento de ativação acarretou uma maior taxa de formação de coque e menor tempo de indução [73].

Outros sistemas catalíticos foram avaliados. Catalisadores formados por uma liga de Ni-Cu ou Co, com o mesmo suporte a base de magnésio não apresentaram formação de coque. Catalisadores suportados em alumina contendo Pt, Ru e Rh não apresentaram formação de coque mesmo quando a RVC foi reduzida para valores próximos de 0,6-0,3. Vale observar que os catalisadores tendo como fase ativa Ni-Cu, Co e Pt também foram avaliados na reforma a vapor do etano e mostraram menor atividade [73].

2.6 - Estratégias para Minimizar a Formação de Coque

A taxa de formação de coque ou carbono pode variar significativamente com a estrutura do catalisador incluindo, o tipo do metal, o tamanho dos cristais metálicos, a presença de promotores e o suporte. Além disso, pode-se considerar que há uma tendência ao aumento da formação do coque com o aumento das insaturações, do peso molecular e da aromaticidade da carga. Alguns exemplos de estratégias adotadas para se evitar ou minimizar a formação de coque são apresentadas a seguir [1, 21, 33].

- Definir os limites de operação – as reações de formação de coque anteriormente apresentadas, equações 2.8, 2.9 e 2.10, são reversíveis e, portanto, pode-se calcular os limites de operação, baseados na relação vapor/carbono e operar as unidades em regiões onde o coque não seria formado. Para o carbono filamentosos é importante ter ainda maior atenção às condições de operação, porque uma vez iniciado o processo de formação do mesmo, a taxa de reação é suficientemente alta para causar a obstrução crítica dos poros e a falha do catalisador em poucas horas ou dias [1, 21, 23].
- Acelerar a gaseificação do coque pelo uso de metais alcalinos e alcalinos terrosos como, por exemplo, K ou Ca [1, 22, 23, 26-29].
- Usar catalisadores alternativos, como Ru, Rh e Pt, que possuem um mecanismo diferente de formação de carbono. Com catalisadores a base de níquel, um dos maiores problemas de coqueamento é atribuído ao mecanismo de formação, difusão e dissolução de carbono neste metal. Por outro lado, com catalisadores de metal nobre ocorreria a redução da mobilidade ou da solubilidade do coque ou carbono e, como resultado, o processo de nucleação do mesmo seria retardado [1, 21, 23].
- Aumentar a dispersão dos catalisadores - a tendência de formação do grafeno diminui com a maior dispersão do níquel. Foi observado que o tamanho do conjunto de átomos necessário para dissociação do metano é menor que para formação desse estrutura de carbono [21].

- Controlar a superfície da reação, o que poderia ser feito pela adição de enxofre ou de metais. No processo SPARG da Haldor Topsoe, discutido em maiores detalhes posteriormente, a adição de enxofre reduz a formação de coque. Quanto à adição de metais, há uma suposição que o carvão de níquel seja um intermediário na dissolução do carbono sobre o níquel. Se isto for verdade, minimizando-se a formação do mesmo, reduz-se o coqueamento do catalisador. TRIMM e EL-HAQUE sugeriram que vários metais multi-valentes teriam a estrutura eletrônica similar ao carbono e, portanto, bloqueariam a dissolução do carvão. A adição do bismuto, por exemplo, reduz a atividade para a reforma, mas também reduz a formação do coque. A adição de cobre ao catalisador de Ni, também retardaria a formação de carbono na reforma a vapor. Testes feitos com catalisador de 16%Ni/MgAl₂O₄, promovidos com 0,3%p/p de Au, mostraram que o catalisador não perdeu sua atividade após 4000h de teste para a reação de reforma a vapor do n-butano. Sem a adição do Au os catalisadores perderam 5% de atividade [21, 29].
- A minimização do coque também pode ser conseguida através da atuação no suporte do catalisador. A atenção tem sido focada no uso de terras raras [21, 23, 31, 33]. Aparentemente a presença de óxidos de terras raras aumenta a gaseificação do coque formado. Cério, por exemplo, é inativo para a reação de reforma, mas a combinação deste com níquel aumenta consideravelmente a resistência à formação de coque. O efeito deve-se parcialmente ao aumento da adsorção de água pelo suporte de cério e a maior gaseificação do carbono. OLSBYE e colaboradores [44] estudaram o efeito da adição de lantânio nos catalisadores de níquel na resistência à formação de coque. Os catalisadores promovidos apresentaram maior estabilidade.

Algumas dessas abordagens para minimizar a formação de coque no processo de reforma a vapor serão discutidas em maiores detalhes a seguir.

Durante a reação de reforma, tende-se a alcançar um equilíbrio entre a taxa de produção de coque e a taxa de remoção do mesmo por agentes gaseificantes como H₂, H₂O e O₂, que removem o coque na forma de CH₄, CO e CO_x, respectivamente. Assim sendo,

atinge-se certo nível de coque em estado estacionário [1]. É necessário comentar que o autor deve estar de referindo a CO_2 onde aparece CO_x .

Nos testes realizados em laboratório, geralmente com duração de horas ou dias, o tempo não é suficiente para se observar a formação de carbono ou coque. Logo, novos catalisadores têm sido avaliados por meses em condições simuladas de processo e configurações de reator. Pode-se, por exemplo, empregar pressões mais altas (>10 atm), já que a pressão causaria impacto na deposição do coque [1].

Como já foi descrito anteriormente nessa seção, para uma dada temperatura e composição da carga (razão atômica O/C e H/C), o carbono será formado abaixo de uma relação vapor/carbono crítica, indicada na figura 2.19, como ponto A. Esse valor crítico aumenta com a temperatura, porém através do uso de algumas estratégias é possível ampliar esse limite de operação. O limite pode ser deslocado para o ponto B, por exemplo, pelo uso de catalisadores com menores cristais de níquel, operando assim em condições que antes não eram possíveis. Usando metais nobres e apassivação com enxofre é possível operar no ponto C ou D [12].

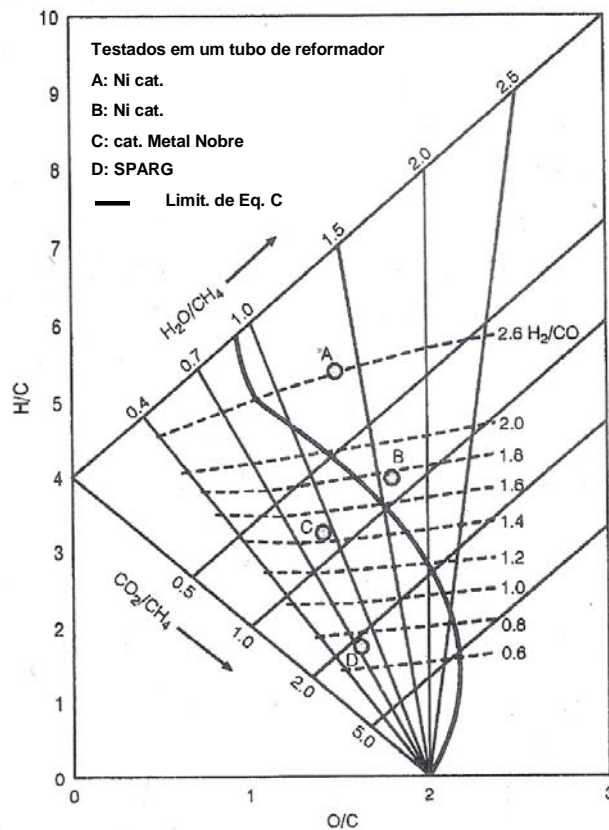


Figura 2.19: Diagrama de equilíbrio da formação de carbono, $P=2,5\text{bar}$. Os dados de crescimento de carbono filamentosos foram obtidos com partículas de níquel com diâmetro de 250 nm [12].

A passivação com enxofre é utilizada no processo SPARG (*Sulfur PAssivated Reforming*), desenvolvido por Rostrup-Nielsen e colaboradores para Haldor-Topsoe. Esse processo deriva da idéia de que um conjunto maior de átomos superficiais ativos de níquel é necessário para a formação de carbono filamentosos do que para a reação de reforma. Esse é o conceito do controle de conjunto ou estrutura (*ensemble control*) que significa que os átomos superficiais para formação de carbono são bloqueados, enquanto átomos suficientes para a reação de reforma são mantidos [12, 32].

Existem desvantagens na escolha desse processo. Como o enxofre adsorvido é hidrogenado e removido do catalisador, pequenas quantidades do mesmo devem ser adicionadas continuamente à carga do processo, para manter a cobertura na superfície do catalisador. Outra questão é que o enxofre deve ser removido do produto, já que os catalisadores das etapas subsequentes são, em geral, bastante sensíveis a sua presença. Assim,

o desejado é encontrar uma maneira de modificar a superfície do catalisador de modo permanente [32].

Entre as várias abordagens para se resolver esse problema está a adição de potássio ao catalisador. O efeito do potássio estaria relacionado ao aumento das reações de oxidação do carbono que já tenha se formado sobre o catalisador. Por outro lado, investigações mais recentes mostraram que este se ligaria aos sítios do tipo degrau. Conforme discutido anteriormente, é sugerido na literatura que os sítios do tipo degrau existentes na superfície do níquel, têm grande importância para as reações de reforma. Recentes estudos por DFT têm demonstrado que os sítios do tipo degrau são mais ativos do que os sítios do tipo terraço, tanto para reação de reforma quanto para formação de coque. Dessa forma, para se prevenir a nucleação do coque, uma fração dos sítios ativos deve ser bloqueada. Assim, o efeito do potássio estaria ligado ao bloqueio desses sítios [12].

Uma maneira de se determinar os sítios do tipo degrau é através da adsorção com nitrogênio. Em temperatura ambiente essa adsorção ocorreria apenas sobre os sítios degrau e não sobre os sítios de Ni(111). Os resultados são semi-quantitativos, devido à presença de sítios não ocupados e de nitrogênio fisissorvido. É estimado que o número de sítios do tipo degrau esteja entre 1-2 vezes o número de moléculas de nitrogênio adsorvidas. Um exemplo desse comportamento pode ser observado na tabela 2.4, onde o catalisador denominado C3 foi produzido através da promoção do catalisador C10 com potássio. Os dados obtidos mostram que a adição de potássio não altera a área superficial total da fase ativa ou a área BET, mas tem efeito na adsorção de nitrogênio, indicando que o potássio afetaria o número de sítios do tipo degrau [12].

Tabela 2.4: Dados dos catalisadores promovidos com potássio. Adaptado de [12]

Catalisador	Área Superficial do Ni (m ² /g)	BET (m ² /g)	Capacidade de Adsorção de N ₂ (ml/kg)
C3	3,62	71,1	196
C10	4,19	76,4	13

Nota: Os dois catalisadores são suportados em γ -Al₂O₃ com 20%p/p de níquel. O catalisador C10 foi preparado a partir do catalisador C3 com a adição de 2,1%p/p de potássio.

JUAN-JUAN e colaboradores [26, 27] estudaram, para um catalisador de níquel, o efeito do conteúdo de potássio na estrutura e propriedades da fase ativa e na atividade e seletividade do catalisador para a reação da reforma a seco do metano.

O catalisador foi preparado por impregnação com excesso de solução, obtendo-se concentrações de potássio, como K_2O , entre 0,2-5%p/p e de níquel na faixa de 10%p/p (nominal).

A atividade catalítica para a reação de reforma a seco foi avaliada em testes com 6 e 24h de duração, com uma relação de $CH_4: CO_2$ de 50:50. É interessante observar que os catalisadores não foram reduzidos antes da reação.

Na figura 2.20 são apresentados os resultados de conversão e formação de coque após seis horas de operação. É observado um decréscimo na conversão com o aumento do teor de potássio.

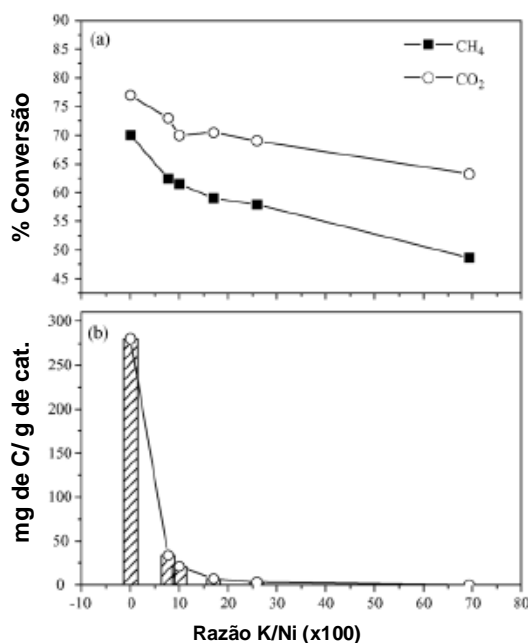


Figura 2.20: Efeito da razão K/Ni sobre a conversão de CH_4 e CO_2 a 973K (a) e quantidade de coque depositada na mesma temperatura (b) [26].

Supõe-se que uma fração do potássio migraria do suporte para a superfície do níquel e se localizaria preferencialmente nos sítios do tipo degrau. Como os sítios mais ativos

são bloqueados primeiro, uma pequena quantidade de potássio causa uma grande queda na conversão. Por outro lado, quantidades adicionais de potássio bloqueariam os sítios menos ativos, causando um menor decréscimo na conversão.

O potássio então bloquearia os sítios ativos para a reação de decomposição de metano e aumentaria a gaseificação do coque. Esse último efeito pode ser observado pela menor redução da conversão do CO₂ em relação à conversão do metano, já que com a gaseificação do carbono ocorre o aumento da formação de CO₂ [26, 27].

HADEN [72] estudou o efeito da presença do potássio na formação de coque durante a decomposição do propano sobre um catalisador comercial de α -Al₂O₃ com aproximadamente 10%p/p de níquel, dopado ou não com 5,7%p/p de potássio. Segundo resultados de microscopia de transmissão, não apresentados pelos autores, ambos os catalisadores submetidos à reação em alta temperatura, 375-500°C, produziram filamentos ocos de carbono com 100-900Å de diâmetro e com cristais de níquel no topo. Além disso, a presença do K reduziu a atividade para a decomposição do propano. Durante os testes com o catalisador não promovido, na temperatura de 375°C, foram obtidos três diferentes quantidades de coque, que foram então gaseificados com oxigênio em ensaios de OTP. Observou-se que todos iniciavam a oxidação na mesma temperatura, aproximadamente 300°C, porém o catalisador com maior teor de carbono tinha seu pico de máxima intensidade deslocado para uma maior temperatura, de 430 para 470°C. Foi encontrado como produto da reação apenas CO₂. Também foram realizados ensaios de TPD de água. A mesma foi adsorvida nos catalisadores na temperatura ambiente e nos resultados de TPD foram observados dois picos de dessorção, localizados para o catalisador não promovido nas temperaturas de 60 e 180°C e para o catalisador promovido a 120 e 200°C.

Por último foram realizados ensaios de gaseificação com água do coque formado pela mesma reação de decomposição do propano, porém a 500°C, para o catalisador promovido e não promovido. São esperadas duas diferentes reações, representadas pelas equações 2.12 e 2.13:



Apesar do total de carbono formado para os dois catalisadores ser próximo, a razão dióxido de carbono e monóxido de carbono produzido é diferente. O catalisador promovido por potássio produz CO_2 preferencialmente, ou seja, a reação apresentada na equação 2.12 ocorre em maior proporção. Observou-se, também, que quanto maior o teor de água utilizada na gaseificação, maior a seletividade para a formação de CO_2 . Segundo o autor, ocorreria a formação de CO pela reação 2.13 e, dependendo da disponibilidade de água na superfície do catalisador, o CO reagiria com a mesma formando CO_2 [72].

Assim sendo, o potássio também aumenta a taxa de gaseificação do carbono acompanhada por um aumento da cobertura de água na superfície do catalisador, como indicado pelo resultado de TPD de água. As desvantagens dos catalisadores promovidos com potássio são a atividade mais baixa e a mobilidade dos metais alcalinos, que faz com que os mesmos migrem e evaporem durante a operação do reformador [11, 32]. O conteúdo de potássio seria liberado lentamente como K_2CO_3 , o qual é hidrolisado, produzindo KOH. Este último é bastante móbil sobre a superfície catalítica e um agente de remoção de carbono bastante eficaz. Em experimentos de laboratório, essa perda de potássio não é geralmente observada [11, 26].

Os resultados de DFT indicam que além do potássio, o enxofre e o ouro também estão preferencialmente localizados nos sítios do tipo degrau e, assim sendo, teriam o mesmo efeito de reduzir a formação de coque [20]. Porém, o último não possui os mesmos problemas para a sua utilização, como discutido até o momento.

Na patente US 5,997,835 foi descrito o preparo de uma série de catalisadores com 17%p/p de níquel e entre 0,01-30%p/p de ouro em relação ao conteúdo de níquel, obtidos por impregnação seqüencial com nitrato de níquel e tetraminotrinitrato de ouro. A atividade foi avaliada na reação a 550°C , com um gás de reação contendo 4,0NL/h CH_4 , 16,0NL/h H_2O e 1,6NL/h H_2 . Os resultados mostram que a atividade do catalisador promovido com 1,85%p/p de ouro é 45% menor do que a do catalisador não promovido.

A taxa de deposição de carbono foi medida gravimetricamente para esses mesmos catalisadores em temperaturas entre 450 - 550°C , passando sobre o catalisador um fluxo total de 21,82NL/h, composto de butano, vapor, hidrogênio e nitrogênio nas porcentagens volumétricas de 3,76%, 22,91%, 4,58% e 68,74%, respectivamente. Como pode ser visto na figura 2.21 a presença de ouro aumenta a resistência à formação de coque [34].

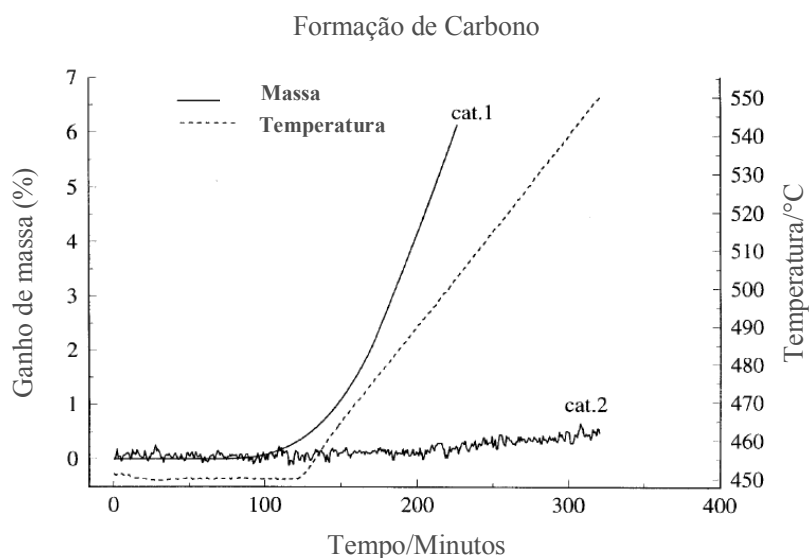


Figura 2.21: Resultados de análise termogravimétrica, cat.1, não promovido e cat.2, promovido com 1,85%p/p de Au, adaptado de [34].

Nos catalisadores de níquel promovidos com ouro é dito que o último não se mistura no seio do catalisador, mas forma uma liga estável que permanece na superfície. Como resultado é possível controlar a cobertura superficial e eliminar a formação de carbono, como pode ser visto nos resultados de ATG apresentados na figura 2.21 [12, 34, 69].

Segundo estudos de *scanning tunneling microscopy* (STM), quando o Au é depositado sobre uma superfície de Ni (1 1 1) uma liga superficial é formada, os átomos de Au substituem os átomos de níquel na rede cristalina e não migram para o seio. Os átomos de níquel na superfície tem um menor número de coordenação do que os átomos do seio do catalisador. Os átomos de Au, por outro lado, têm densidade eletrônica mais alta que os átomos de níquel e, quando formam uma liga com este último na camada superficial, os átomos de níquel vizinhos terão uma maior densidade eletrônica ou de outra forma um maior número de coordenação. Assim sendo, os átomos de Au ao formarem uma liga com o níquel abaixam a energia superficial do mesmo. Segundo cálculos de DFT, os átomos de níquel com ouro nas vizinhanças tem uma maior barreira de energia para a ativação do metano. Adicionalmente, há também uma menor tendência da superfície em se ligar ao carbono e formar grafite [69].

É conhecido que sistemas bimetálicos têm propriedades superiores com respeito à reatividade em relação a metais puros. É de grande importância avaliar a

estabilidade dessa liga formada, já que seria muito dispendioso usar ouro ou outros metais como promotor se os mesmos migrassem para o seio do catalisador. Para se estudar a composição da superfície desses sistemas, duas características devem ser levadas em consideração [12, 32]:

- Energia de segregação (e_{segr}) – que vem a ser a mudança na energia da superfície livre com a cobertura de um adsorbato. Se $e_{segr} > 0$, a energia livre da superfície irá aumentar com a adição de um componente na camada superficial, criando uma configuração energeticamente desfavorável. Se a energia é negativa, a situação será energeticamente favorável com a adição do componente.
- Energia de mistura (e_{mist}) - que é a energia ganha ao se formar uma ligação entre diferentes tipos de átomos. Considerando a mistura de dois componentes, essa energia será a diferença da energia total da camada superficial para as fases completamente separadas e para uma liga formada na camada de topo. Se $e_{mist} > 0$, se ganha energia pela formação das ligações da mistura. Se a energia é negativa, os componentes permanecerão separados.

Essas situações são apresentadas esquematicamente na figura 2.22.

		Mistura	
		$e_{mist} > 0$ Formação de Liga	$e_{mist} < 0$ Separação de fase
Segregação	$e_{segr} < 0$ Átomos do adsorbato na superfície		
	$e_{segr} > 0$ Átomos do adsorbato migram para o bulk		

Figura 2.22: Comportamento de sistemas bimetálicos agrupados em relação a energia de mistura (e_{mist}) e energia de segregação (e_{segr}) calculadas, adaptado de [32].

Na figura 2.23 são apresentados os comportamentos para diferentes pares de metais de transição [32]. O comportamento desejado é o que corresponde ao primeiro quadrante, com a formação de liga na superfície.

		Mistura	
		$e_{mist} > 0$ Formação de liga	$e_{mist} < 0$ Separação de fase
Segregação	$e_{segr} < 0$ Átomos de adsorbato na superfície	Co, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au/Fe Rh, Pd, Ag, Pt, Au/Co Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au/Ni Pd, Ag, Pt, Au/Cu Fe, Co, Ni, Pt, Au/Ru Fe, Ni, Pt, Au/Rh Au/Pd	Ni, Cu/Fe Fe, Ni, Cu/Co Cu, Rh, Pd, Ag/Ru Cu, Pd, Ag/Rh Ag/Pd Ag, Au/Pt
	$e_{segr} > 0$ Átomos de adsorbato migram para o seio	Ru/Co Fe, Co, Ru/Ni Ni/Cu Co/Rh Fe, Co, Ni, Cu/Pd Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Pt, Au/Ag Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd/Pt Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Pt/Au	Fe, Co, Ru, Rh/Cu Ru/Rh Ru, Rh, Pt/Pd Fe, Ru/Ag Ru/Au

Figura 2.23: Comportamentos de diferentes sistemas bimetálicos, adaptado de [32].

Como o interesse está na utilização de metais que permaneçam na superfície, para o níquel estes seriam Au, Pt, Ag, Pd, Rh.

A presente proposta de trabalho contempla um estudo do efeito da adição de Pt em diferentes teores sobre os catalisadores de níquel. Há vários trabalhos disponíveis na literatura sobre o uso desse metal como catalisador para os processos de reforma [35-37, 59, 60], porém um número menor de trabalhos trata do uso da Pt como promotor. Na seção 2.7 serão apresentados alguns trabalhos de interesse com catalisadores compostos por esses dois metais.

2.7 - Catalisadores de Níquel Promovidos com Platina

PARIZOTTO [50] preparou diferentes catalisadores para o estudo da reforma do metano, reforma autotérmica e oxidação parcial. Entre eles, foram preparados, utilizando o método de impregnação sucessiva, catalisadores com 15%p/p em massa de níquel suportados em γ -Al₂O₃, promovidos ou não com 0,05% p/p de platina, denominados respectivamente 15NiAl e 0,05PtNiAl. O autor não realizou ensaios de avaliação catalítica para as reações de reforma a vapor de metano, para esses dois catalisadores. Os resultados de caracterização, por outro lado, apresentam informações interessantes sobre esse sistema. Não foi possível detectar qualquer pico relativo a presença da Pt nas análises de DRX. Utilizando-se a largura a meia altura das reflexões 43,3 e 44,5°, para NiO e Ni^o respectivamente, foi possível determinar o tamanho médio das partículas metálicas. Esses resultados, juntamente com a dispersão metálica obtida por dessorção a temperatura programada (DTP) de H₂ estão resumidos a seguir.

Tabela 2.5: Tamanho médio das partículas de NiO e Ni⁰, estimado pela equação de Scherrer e dispersão metálica calculada por DTP-H₂, adaptado de [50]

Amostra	Tamanho estimado de partícula (nm)		Dispersão Ni (%)
	NiO	Ni	
15NiAl	4,1	9,2	2
0,05Pt15NiAl	4,0	4,9	4

Foi observado um aumento das dimensões das partículas após a redução, porém esse aumento é pequeno para a amostra promovida com Pt, mostrando que a mesma exerce influência no tamanho das partículas de níquel. Além disso, é possível observar pelos resultados de dispersão que a amostra promovida com Pt apresentou o dobro da dispersão metálica da não promovida [50].

Os resultados de RTP para as amostras mostram, como esperado, a redução em menor temperatura da amostra promovida com platina (delta de 21°C) [50].

Foram coletados espectros na região de XANES para a borda K do Ni, para essas amostras, durante tratamento térmico em fluxo de uma mistura CH₄/N₂. A partir dessas análises foi possível observar que a redução com metano também é alterada pela presença da Pt, figura 2.24. Para o catalisador 15NiAl (A) observa-se um decréscimo na banda a 8350 eV relativa a presença de NiO e o aparecimento da banda a 8330 eV, relativo ao Ni⁰ a 700°C, porém não ocorre a redução completa da amostra. Já para a amostra 0,05Pt15NiAl (B), a queda da intensidade da borda de absorção a 8350 eV ocorre em temperatura mais baixa, 440°C e o aparecimento da borda relativa a formação do Ni⁰ é observado claramente com a evolução da temperatura. Esse comportamento da amostra promovida com platina deve-se principalmente ao fenômeno do derramamento de H₂ [50].

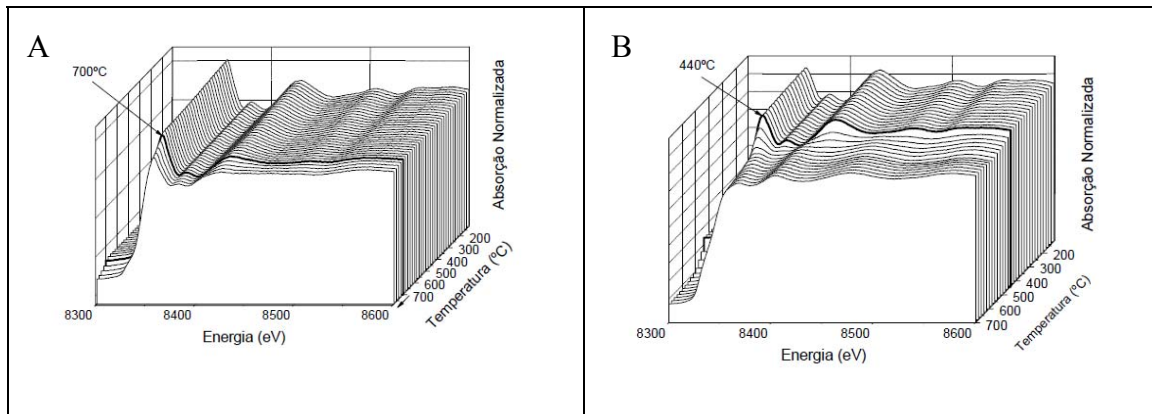


Figura 2.24: Espectros de XANES para a borda K do Ni para as amostras 15NiAl(A) e 0,05Pt15NiAl (B) [50]

DIAS [49] preparou diversos catalisadores para o estudo da reforma autotérmica do metano, entre eles catalisadores contendo 15%p/p de níquel, suportados em γ - Al_2O_3 promovidos com 0,1 e 0,3% p/p de platina, por impregnações sucessivas. Os resultados de RTP para esses catalisadores são apresentados a seguir. Os catalisadores promovidos com Pt se reduzem em temperatura mais baixa, porém não é observada variação do perfil da análise com os diferentes teores deste promotor, 0,1% p/p (I-PtNiAl) e 0,3% p/p (II-PtNiAl).

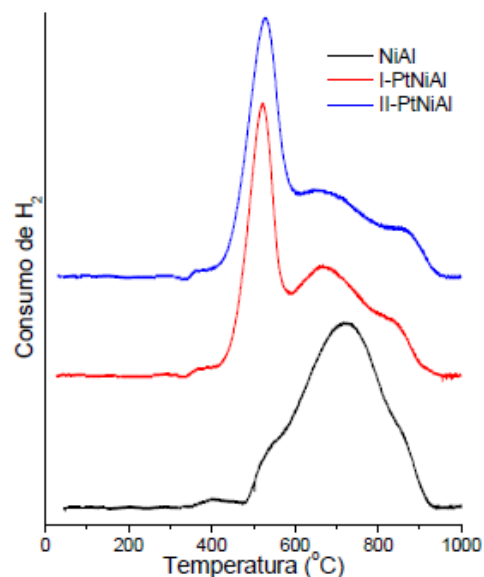


Figura 2.25: Perfis de redução a temperatura programa dos catalisadores, NiAl, não promovido, I-PtNiAl, com 0,1%p/p de platina e II-PtNiAl, com 0,3%p/p de platina [49].

O autor realizou ensaios de redução a temperatura programada com patamar isotérmico para esses catalisadores. Os mesmos foram submetidos a aquecimento na taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 600°C , permanecendo nessa temperatura por 3 horas. A partir da integração das curvas obtidas foi calculado o grau de redução dos catalisadores. Nesse caso, observou-se um aumento do grau de redução com o aumento do teor de Pt, sendo a redução praticamente completa para a amostra com maiores teores, como pode ser observado na figura 2.26 [49].

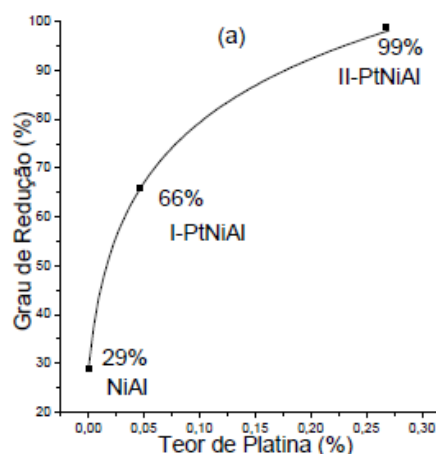


Figura 2.26: Grau de redução dos catalisadores I-PtNiAl, com 0,1%p/p e II-PtNiAl, com 0,3%p/p de platina [49].

Os catalisadores mono e bimetálicos foram reduzidos a 600°C , em fluxo de $5\% \text{H}_2/\text{N}_2$ por 3 horas e avaliados para a reação de reforma a vapor de metano na faixa de temperatura entre $350\text{-}600^{\circ}\text{C}$, com relação vapor/carbono de 4 e pressão de 1 bar [49].

Como pode ser observado na figura 2.27, a presença de Pt aumenta a conversão do metano na reação de reforma a vapor, principalmente para as mais altas temperaturas avaliadas. Segundo o autor, esse efeito não poderia ser atribuído ao fornecimento pela Pt de sítios adicionais para reação ou o efeito seria constante, independente da temperatura de reação e proporcional ao teor deste metal [49].

Nota-se, então, que os resultados de conversão não são proporcionais ao teor de Pt, já que na temperatura de teste de 600°C , o catalisador que apresenta a maior conversão possui o menor teor deste promotor. Análises de DRIFTS de CO adsorvido também indicaram que a maior atividade desses catalisadores não seria devida à cobertura das partículas de

níquel pela platina. Com base nos resultados de caracterização obtidos, o autor atribuiu o aumento da atividade a maior área metálica dos catalisadores promovidos [49].

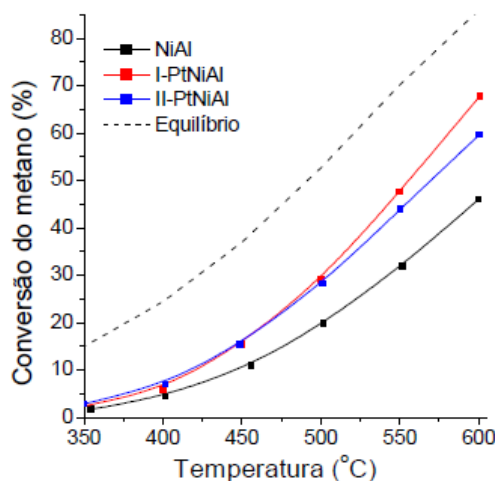


Figura 2.27: Comparação dos resultados de conversão de metano na reforma a vapor para os catalisadores NiAl, não promovido, I-PtNiAl promovido com 0,1% e II-PtNiAl, com 0,3% de platina [49].

A patente WO20070156/20 de 2007 [63] trata da síntese de um catalisador de níquel promovido com 0,001 a 1%p/p de platina, rutênio ou ainda uma combinação de ambos, para reação de reforma a vapor do metano, GLP, nafta, gasolina, diesel ou uma mistura dos mesmos. Esse catalisador não precisaria ser reduzido previamente e apresenta atividade em temperaturas tão baixas quanto 380-400°C.

É indicado o preparo por qualquer método de impregnação tradicional, tendo como base um catalisador contendo níquel, tipicamente usado para reforma a vapor, seja ele suportado em aluminato, tendo ou não potássio em sua formulação, na forma de pellet, pó ou monólito. É sugerido que os catalisadores sejam reduzidos pela geração *in situ* de hidrogênio através da introdução do hidrocarboneto juntamente com vapor [63].

A seguir são apresentados alguns exemplos de preparo e avaliação catalítica descritos na patente [63].

O catalisador de níquel-alumina usado em todos os exemplos é comercial, com 10% p/p de níquel, porém não são fornecidas informações sobre o fabricante ou qualquer outro detalhe adicional. O exemplo 1 dessa patente trata desse catalisador moído e impregnado com uma solução aquosa de Ru para se atingir o teor total de 0,1% p/p em relação ao catalisador. Após a impregnação, o precursor foi seco a 120°C por 4 horas e então calcinado a 900°C por 9 horas. O exemplo 2 segue o mesmo método, para impregnação com uma solução aquosa de Platina, atingindo o teor de 0,025% p/p da mesma no catalisador final [63].

São ainda apresentados três exemplos comparativos. O exemplo comparativo 1 trata do catalisador comercial pré-reduzido em fluxo de 10% H₂/N₂ por 4 horas a 600°C e mantido em ambiente inerte até a sua utilização. O exemplo comparativo 2 trata do catalisador comercial sem prévia redução e o exemplo comparativo 3 trata do mesmo procedimento de preparo utilizado nos exemplos 1 e 2, porém tendo como objetivo atingir um teor de 0,025% de Irídio [63].

Todos esses catalisadores foram submetidos a ensaios de avaliação catalítica em um reator de quartzo. Foram carregados 1,5g de catalisador, para reação em fluxo de vapor e metano na razão de 5:1, com vazão total de gás de 1200cm³/min. A temperatura foi variada desde ambiente até 850°C e a atividade foi quantificada durante a elevação da mesma. A tabela 2.6 resume os resultados dos testes [63].

Tabela 2.6: Conversão em função da temperatura, adaptado de [63]

Temp (°C)	Taxa de Conversão de CH ₄ (%)				
	Ex.1	Ex.2	C.Ex.1	C.Ex.2	C.Ex.3
400	8	0	0	0	0
450	15	0	0	0	0
500	24	2	17	0	0
550	35	24	30	0	0
600	45	51	43	0	0
650	59	64	54	0	0
700	77	80	70	0	82
750	86	88	83	0	92
800	92	93	92	0	94
850	98	97	98	89	96

Nota: Ex.1-catalisador comercial com 10%p/p de Ni impregnado com 0.1%p/p de Ru, não reduzido, Ex.2-catalisador comercial com 10%p/p de Ni impregnado com 0,025%p/p de Pt, não reduzido, C.Ex.1-catalisador comercial com 10%p.p de Ni, previamente reduzido, C.Ex.2-catalisador comercial com 10%p/p de Ni, não reduzido, C.Ex.3- catalisador comercial com 10%p/p de Ni impregnado com 0,025% p/p de Ir, não reduzido.

O catalisador promovido com Ru (Ex.1) apresenta atividade em temperatura mais baixa. O catalisador promovido com Pt (Ex.2) por outro lado, apresenta atividade inicial na mesma temperatura que o catalisador não promovido reduzido (C.Ex.1), porém com conversão mais baixa até a temperatura de 550°C. A partir dessa condição, este passa a ser o catalisador mais ativo, provavelmente devido à redução ser completa nesta temperatura para o catalisador promovido com Pt (Ex.2) e não previamente reduzido. Não são considerados os diferentes conteúdos metálicos dos catalisadores na discussão e tampouco há qualquer indicação de avaliação do erro das medições, que permita avaliar quão significativa é essa diferença encontrada [63].

O catalisador não reduzido (C. Ex.2) só apresenta atividade na temperatura de 850°C que provavelmente é a temperatura de redução nas condições desses testes. O catalisador de irídio (C. Ex.3) também necessita de uma temperatura mais alta, 700°C, para a sua ativação [63].

Na verdade, a condição de reação é também uma condição de redução, lembrando que, conforme já descrito anteriormente, a redução nos processos industriais se realiza, geralmente, com vapor e metano na relação de 7:1. O valor escolhido pelos autores, RVC igual a 5,0, é ligeiramente superior ao utilizado nas condições de reação industriais que se situa entre 3,0-3,5, porém inferior às condições de redução, o que poderia significar que uma maior quantidade de coque se depositaria no catalisador no início da operação. Outra consideração que pode ser feita é que a vantagem em se ter um catalisador que não necessitaria ser reduzido reside principalmente na utilização desse catalisador em todo o comprimento do tubo. De outra forma a etapa de redução não poderia ser eliminada.

AVCI e colaboradores [39] estudaram a reforma a vapor de n-butano sobre Ni/ δ -Al₂O₃ e Pt-Ni/ δ -Al₂O₃, na temperatura de 578-678K (305-405°C). Os catalisadores contendo 0,2% p/p de Pt e 15% p/p de Ni foram obtidos por impregnação ao ponto úmido e sequencial dos dois metais.

Os testes de estabilidade foram conduzidos em microreator de aço inox com 100mg de catalisador com granulometria entre 250-425 μ m. Os catalisadores foram reduzidos em 20 ml/min de H₂ a 500°C por 4 horas, após isso, o gás foi mudado para N₂ e então butano e água foram introduzidos, nas vazões de n-butano, vapor e nitrogênio de 1, 12 e 37 ml/min, respectivamente. Todos os testes foram realizados em pressão atmosférica [39].

Como pode ser visto na tabela 2.7, os catalisadores promovidos com Pt apresentaram conversão completa a 405°C (678K) enquanto os não promovidos alcançam apenas 67% de conversão nas mesmas condições [39].

Todos os ensaios foram realizados com uma relação vapor/carbono de 3,0 e, segundo os autores, não foi detectada a formação de coque nas condições de teste, embora nenhum resultado de caracterização tenha sido apresentado para corroborar essa afirmação [39].

Tabela 2.7: Variação da conversão de metano com a temperatura [39].

T (K)	Conversão (%)		Seletividade (rH ₂ :rCH ₄)	
	15%Ni	0,2%Pt-15%Ni	15%Ni	0,2%Pt-15%Ni
578	1,3	3,1	4,6	5,0
598	8,0	6,9	8,3	8,7
648	13,1	12,3	8,1	13,0
678	66,7	99,3	1,4	1,0

ÇAGLAYAN e colaboradores [40] estudaram o comportamento do mesmo catalisador bimetálico 0,2%Pt15%Ni/ δ -Al₂O₃, obtido pelo mesmo procedimento descrito no exemplo anterior, na oxidação parcial indireta do propano (IPOX). IPOX vem a ser a combinação da reforma a vapor (eq. 2.1), com a oxidação total (eq.2.14). Os resultados indicaram um desempenho superior dos catalisadores bimetálicos em comparação com os monometálicos reportados na literatura.



O catalisador previamente reduzido ou não foi analisado por *environmental scanning electron microscopy* (ESEM), DRX e *energy dispersive X-ray analysis* (EDAX). Os resultados de ESEM dos catalisadores não reduzidos indicam que o óxido de níquel, que

corresponde à região cinza da figura 2.28 (a), está bem distribuído sobre a superfície da alumina, que corresponde a região preta na imagem [40].

A figura 2.28(b) mostra que, para os catalisadores reduzidos, aglomerados de platina são formados sobre o níquel (região cinza no fundo), cobrindo a superfície da alumina quase completamente. Os pontos claros estariam ricos em platina e os resultados de EDAX mostram que essas regiões têm apenas pequenas quantidades de níquel. Resultados de EDAX e DRX não indicaram a formação de ligas, dessa forma o aumento da atividade catalítica é atribuído a um efeito sinérgico entre sítios distintos, porém muito próximos de Pt e Ni [40].

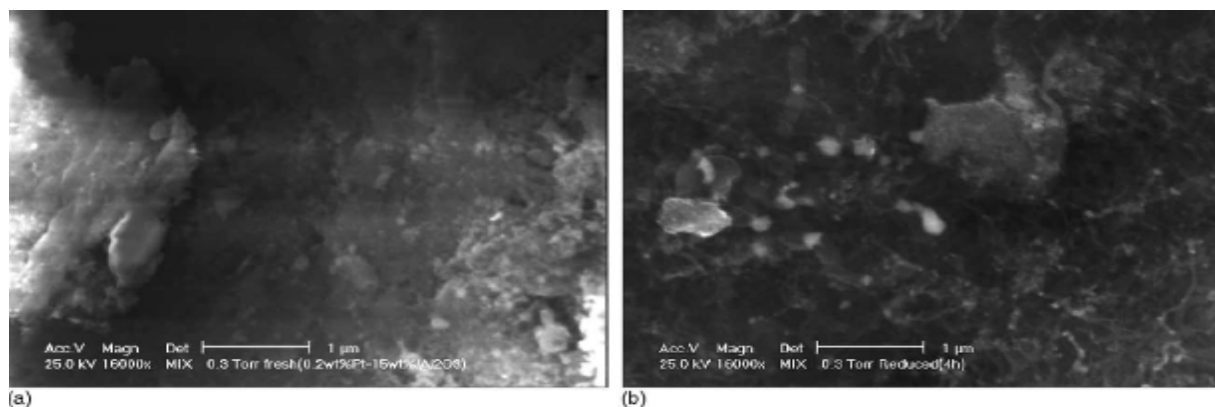


Figura 2.28: (a) óxido de níquel distribuído sobre a alumina. (b) pontos mais claros indicando a Pt [40]

LI e colaboradores [41] prepararam catalisadores bimetálicos de Ni promovidos com Pt, suportados em γ -Al₂O₃, por impregnação sucessiva e co-impregnação e avaliaram sua atividade e perfil de temperatura do leito para a reforma oxidativa do metano. A reforma oxidativa do metano é uma combinação da combustão catalítica e/ou oxidação parcial (eq.2.15) com a reforma a vapor (eq.2.1). Nesse processo, a energia necessária para a reação é suprida internamente e todos os reagentes, hidrocarboneto, vapor e oxigênio são alimentados ao mesmo tempo.



Foram feitas análises de DRX, RTP e adsorção de CO com Infravermelho. Os resultados do trabalho mostraram que o método de preparo influenciou consideravelmente as características do catalisador [41].

Os espectros de DRX não mostraram qualquer pico relativo à presença de platina no catalisador, porém pôde-se estimar o tamanho da partícula metálica do níquel. Não foram encontradas diferenças significativas, em relação ao tamanho das partículas, entre os diferentes catalisadores contendo níquel, seja o catalisador monometálico ou os catalisadores bimetalícos preparados das duas formas [41].

Os resultados de RTP (figura 2.29) mostram que para o catalisador preparado por co-impregnação com 0,1% p/p de Pt e 2,6% p/p de Ni o pico de redução começa em uma temperatura 40K inferior ao pico para o catalisador com apenas 2,6% Ni, indicando que a platina promove a redução do óxido de níquel [41].

Para o catalisador preparado por impregnação sequencial, com os mesmos teores de platina e níquel, observa-se um pico a 560K (287°C) diferente do encontrado para o catalisador com apenas níquel. O mesmo é associado às diferentes espécies de níquel encontradas nos catalisadores mono e bimetalícos. Após a impregnação do níquel, o precursor é reduzido, o que pode ter ocasionado mudanças na estrutura do metal. Com o objetivo de esclarecer a influencia da redução intermediária foi preparada uma referência, que seguiu a mesma seqüência de preparo, sendo calcinada a 573K (300°C) após a redução a 1123K (850°C), porém sem a adição da platina. Este catalisador apresenta um pico a 620K (347°C), em uma temperatura 60K mais alta que o catalisador promovido com Pt. Desta forma a redução de temperatura no RTP se deve realmente à presença da platina no catalisador [41].

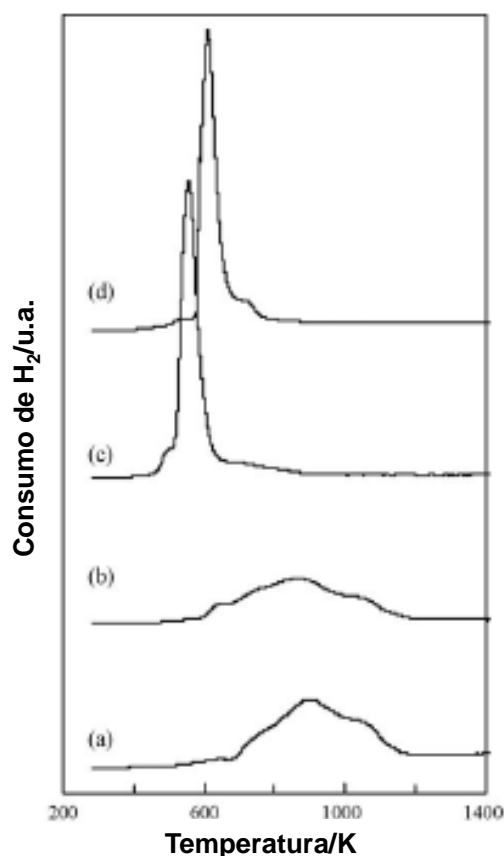


Figura 2.29: Resultados de RTP dos catalisadores virgens, (a) Ni(2,6); (b) Pt(0,1)+Ni(2,6); (c) Pt(0,1)/Ni(2,6); (d) Ni(2,6)-calcinado a 573K após a redução a 1123K. Os valores entre parênteses se referem ao teor dos metais, a notação Pt+Ni se refere aos catalisadores preparados por co-impregnação e Pt/Ni aos preparados por impregnação sequencial [41].

Os resultados de infravermelho desses catalisadores indicaram que há uma maior quantidade de platina na superfície quando o método de preparo usado é de impregnação sequencial, sendo este mais efetivo para modificar a superfície do catalisador, mesmo para pequenas quantidades deste promotor. Assim sendo, vê-se que o método de preparo pode aumentar a concentração de platina na superfície do catalisador, apesar das quantidades utilizadas nos dois métodos serem as mesmas. Isso pode ser explicado pelo fato da platina se reduzir mais facilmente que o níquel, sendo o último reduzido lentamente após a platina e cobrindo as partículas da mesma no método de co-impregnação, levando a uma baixa composição de Pt na superfície, o que não ocorre no método de impregnação sucessiva [41].

LI e colaboradores [48] realizaram um estudo semelhante ao anterior, com os mesmos métodos de preparo e também com o objetivo de avaliar o comportamento dos catalisadores na reforma oxidativa do metano. Adicionalmente nesse trabalho, realizaram também, uma avaliação catalítica nas condições de reforma a vapor. Os testes foram realizados na pressão atmosférica, em um reator de quartzo, com um carregamento de 0,08g de catalisador. O mesmo foi reduzido em vazão de 30mL/min de H₂ a 850°C, por 30 minutos. Após a redução os gases de reação CH₄/H₂O/Ar foram introduzidos no reator na relação 30/30/40 e a temperatura foi reduzida para a condição de testes de 750°C. A velocidade espacial (W/F) foi igual a 0,16g.h/mol, sendo W a massa do catalisador e F a vazão total dos gases da carga.

Como pode ser observado na tabela 2.8, os catalisadores PtNi preparados por co-impregnação teriam atividade semelhante ao catalisador de Ni monometálico. Já os catalisadores preparados por impregnação sequencial teriam atividade inferior ao catalisador monometálico. O catalisador menos ativo seria o catalisador à base de Pt, porém isso pode ser devido apenas ao menor conteúdo metálico.

Tabela 2.8: Variação da conversão de metano para os catalisadores monometálicos e bimetalicos. Os valores entre parênteses se referem ao teor dos metais, a notação Pt+Ni se refere aos catalisadores preparados por co-impregnação e Pt/Ni aos preparados por impregnação sequencial.

Catalisador	Conversão de CH ₄ (%)
Pt(0,1)/Ni(2,6)	41
Pt(0,1)+Ni(2,6)	55
Ni(2,6)	58
Pt(0,1)	32
Equilíbrio	87

Esses resultados são diferentes do observado pelo mesmo autor para a reforma oxidativa do metano. Neste processo, o catalisador de Ni promovido com Pt, preparado por impregnação sucessiva apresentou a maior atividade, conforme descrito anteriormente. Segundo o autor para a reação com oxigênio, esse catalisador teria, devido à presença de Pt, uma maior resistência a oxidação. Já no processo de reforma a vapor, em ausência de oxigênio, os catalisadores se manteriam no estado reduzido [48].

Apesar de essa hipótese poder ser válida para explicar a maior atividade observada para o processo de reforma oxidativa do metano, não esclarece a menor atividade do catalisador com Pt para as reações de reforma a vapor.

A maior redutibilidade do catalisador de níquel promovido com Pt é encontrada em diversos trabalhos na literatura, utilizando como gás de redução misturas contendo H₂ e CH₄. Por outro lado, o efeito da Pt na atividade do catalisador nas reações de reforma a vapor não é consensual. Isto pode ser notado nos resultados apresentados nos parágrafos anteriores.

A seguir, são resumidos os resultados de avaliação catalítica apresentados na literatura, sem considerar, a princípio, as possíveis diferenças de condições de preparo e testes catalíticos. Dias [49] observou maior atividade para os catalisadores promovidos a partir da temperatura de teste de 400°C, já na patente WO20070156/20 [63], a maior atividade para o sistema Pt/Ni ocorre a partir de 600°C. AVCI [39] por outro lado encontra maior atividade para os catalisadores com Pt a 305 e 405°C, porém menor atividade para os testes realizados a 325 e 375°C. Li [41] encontrou maior atividade para o catalisador não promovido, nos testes realizados a 750°C, embora dependendo do método de preparo do catalisador bimetálico os valores de conversão possam ser próximos. Em todos esses trabalhos são apresentados valores de conversão de hidrocarboneto e não medidas de TOF ou atividade.

WEI e IGLESIA em três artigos [35, 47, 65] discutem o mecanismo para a ativação do metano com catalisadores de 7% e 15% p/p de Ni suportados em MgO, 0,2-1,6% p/p de Pt suportada em Al₂O₃, ZrO₂ e ZrO₂-CeO₂ e 0,1-1,6% p/p de Rh suportado em Al₂O₃ e ZrO₂. Segundo seus resultados, a taxa de reação é proporcional à pressão parcial de metano e independe dos co-reagentes como H₂O, no caso da reforma a vapor e CO₂, no caso da reforma seca, sendo descrita pela equação 2.16.

$$r_f = k P_{CH_4} \quad (\text{Eq. 2.16})$$

Os autores reuniram nesse trabalho os resultados de *turnover rate* para vários catalisadores com diferentes suportes e observaram que a atividade aumenta com a dispersão metálica, independente do suporte utilizado. Segundo a teoria de que os co-reagentes não teriam influência na cinética é esperado que os mesmos não influenciem a taxa de reação, mesmo que o suporte catalise a ativação destes.

Como pode ser observado na figura 2.30, a Pt teria a maior reatividade para a ativação do metano. O autor não ignora que resultados anteriores apresentados na literatura mostram uma diferente ordem de reatividade, porém atribui-se esta diferença a comparação entre catalisadores com distintas dispersões e em várias condições de afastamento da condição de equilíbrio em diferentes conversões. Esses efeitos foram considerados nos resultados apresentados na figura 2.30 e, dessa forma, esta seria uma comparação mais rigorosa.

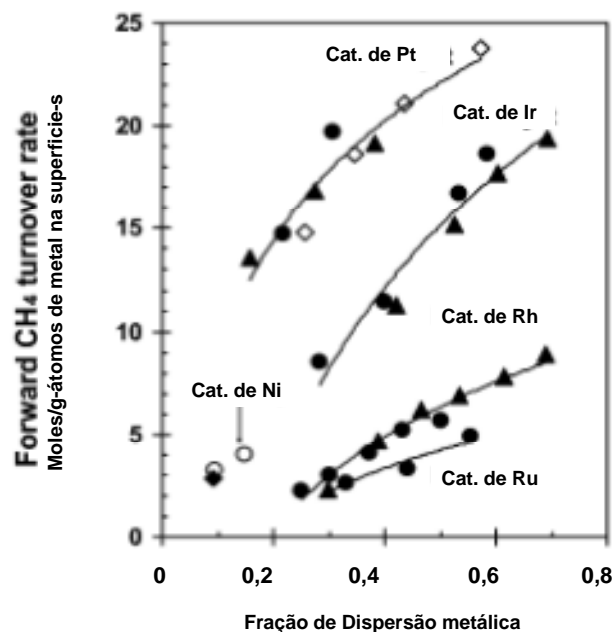


Figura 2.30: Resultados de *turnover rate* para reforma a vapor de metano para catalisadores com diferentes combinações de metais e suporte, conforme indicado na própria figura e na legenda. Testes realizados a 873K (600°C), 20kPa(2kgf/cm²) CH₄, (▲) ZrO₂, (●) γ-Al₂O₃, (◇) ZrO₂-CeO₂, (○)MgO-A, (◆)MgO-B[47].

JONES e colaboradores [66] realizaram um estudo baseado em cálculos teóricos e experimentos, com o intuito de esclarecer a ordem de reatividade dos diferentes metais para a reação de reforma a vapor, bem como o mecanismo de reação.

A figura 2.31 apresenta um diagrama energético da reação de reforma a vapor para alguns metais. Pode-se observar, caminhando da região dos reagentes para os produtos, ou seja, da esquerda para a direita na figura que a reação ocorre com aumento de energia, uma vez que está é endotérmica. Além disso, observa-se que nas condições de cálculo, sem a

contribuição da pressão e na temperatura de 773K (500°C), a adsorção e dissociação das moléculas de água é desfavorável sobre Pt e Pd.

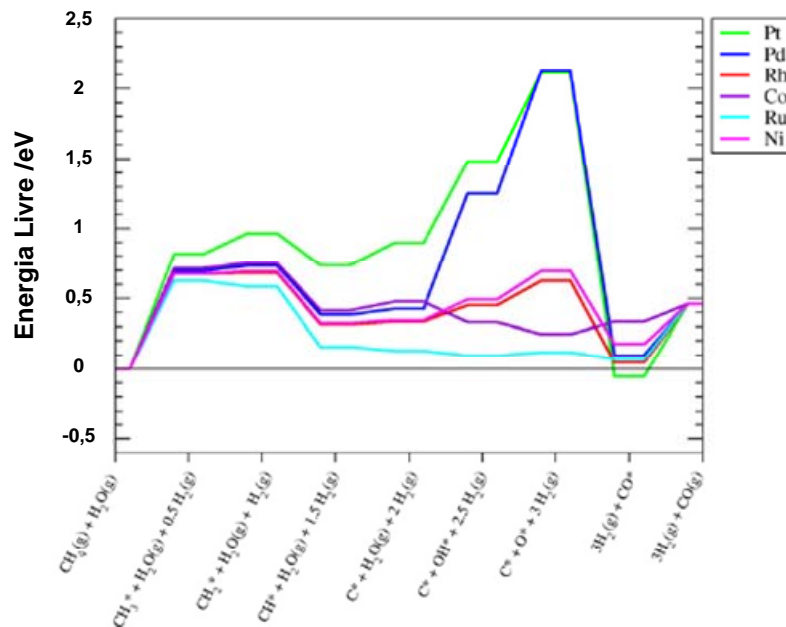


Figura 2.31: Resultados de energia livre para a reforma a vapor a 773K (500°C) calculados por dados teóricos, a partir de cálculos de DFT e relações de escala [66].

A figura 2.32 foi construída usando as mesmas condições da figura 2.31, porém, neste caso, considerando a contribuição da pressão (1bar). Pode-se através desse diagrama observar a estabilidade superficial das principais espécies envolvidas na reação de reforma a vapor sobre os diferentes metais. O Co adsorve O* e OH* mais fortemente que qualquer outro metal considerado, sendo razoável dizer que ele é envenenado por oxigênio. Além de Co, apenas Ru possui energia negativa para adsorção de O*. Por outro lado, Pt e Pd tem a mais alta energia para adsorção de O* e OH*. Além disso, Pt tem a maior energia para a adsorção de C*. Segundo o esquema, para reações de reforma proposto por WEI e IGLESIA [47], e, apresentado esquematicamente na figura 2.33, CH₄ se decompõe em carbono quimissorvido, C*, através de passos sequenciais de abstrações de H, que se tornam mais rápidos na medida em que mais átomos de H são abstraídos. Esses passos sequenciais levam a

uma baixa cobertura de CH_x^* e tornam o C^* o mais abundante intermediário contendo carbono. Esse carbono quimissorvido é removido por H_2O na reforma a vapor.

Ainda segundo WEI e IGLESIA [47], conforme comentado anteriormente, se os átomos de metais expostos (*) forem a mais abundante espécie superficial, apenas a taxa para ativação da primeira ligação C-H do CH_4 aparece na expressão da taxa e esta se torna de primeira ordem em relação ao metano e independente da presença da água como co-reagente.

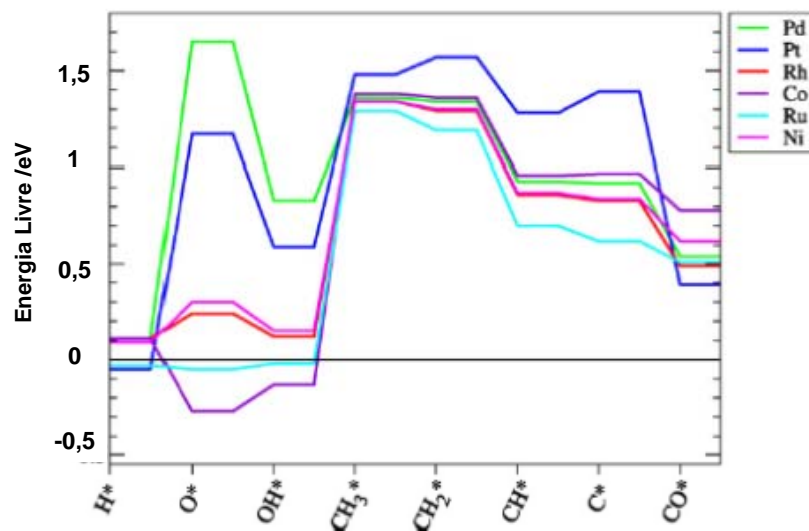


Figura 2.32: Resultados de energia livre para as espécies mais importantes envolvidas nas reações de reforma a vapor referenciadas a $\text{CO}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ e $\text{H}_2(\text{g})$ para a reforma a vapor a 773K (500°C), 1 bar e 10% de conversão e assumindo que a reação de deslocamento é equilibrada. Dados obtidos a partir de cálculos de DFT e relações de escala[66].

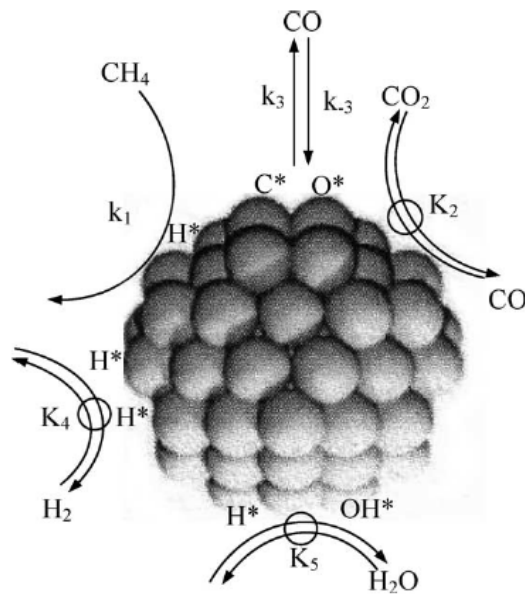


Figura 2.33: Representação esquemática das reações de reforma a vapor [47].

Por outro lado, JONES e colaboradores [66] consideraram uma única etapa para determinação da taxa de reação uma simplificação. Comparando o esquema de reação em diferentes temperaturas sobre o Ni, apresentado na figura 2.34, que inclui as barreiras de energia, e considerando que a etapa determinante é a que possui a maior barreira energética, observa-se que conforme a temperatura aumenta a barreira energética para a dissociação do CH_4 se torna mais significativa enquanto a barreira para a formação do CO decresce. Isso demonstra a importância das condições da reação para a determinação da taxa de reação. Considerando que a taxa de reação é determinada pela etapa com a maior barreira energética, conclui-se que em baixa temperatura a etapa determinante é a da formação do CO. Conforme a temperatura aumenta, passa-se por um regime onde não há uma única etapa determinante e ao se alcançar temperaturas da ordem de $1000\text{K}(727^\circ\text{C})$ a dissociação do metano passa a ser a etapa determinante. Essa diferença de comportamento com a variação de temperatura poderia explicar as conclusões de WEI e IGLESIAS [47] cujos experimentos foram realizados em temperaturas mais altas que as consideradas no trabalho de JONES et al [66].

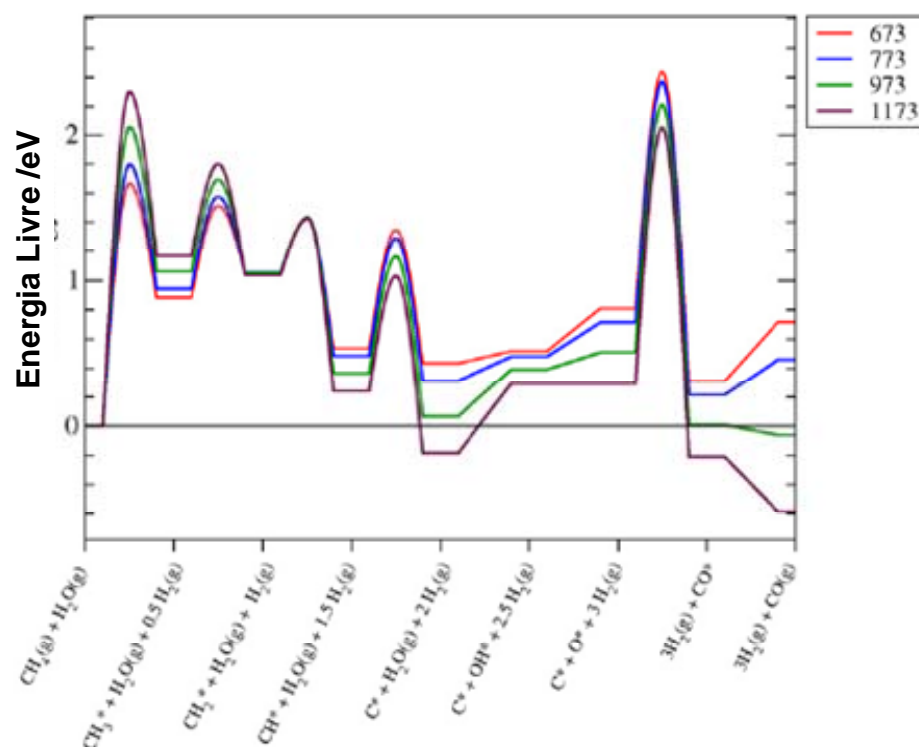


Figura 2.34: Esquema de reações ilustrando a dependência da temperatura nas reações de reforma a vapor sobre Ni em condições normais, as energias totais foram determinada a partir de cálculos de DFT [66].

Segundo os cálculos teóricos realizados por JONES e colaboradores [66], a ordem de atividade seria: $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Ir} > \text{Pt} \sim \text{Pd}$. Entretanto, nos experimentos realizados pelo autor a ordem encontrada foi $\text{Ru} \sim \text{Rh} > \text{Ni} \sim \text{Ir} \sim \text{Pt} \sim \text{Pd}$. Os resultados experimentais de *turnover frequency* (TOF) em função da dispersão são apresentados na figura 2.35. Pode-se observar uma dependência linear entre os resultados de TOF e a dispersão. Isso demonstra que a atividade está relacionada com a estrutura e que sítios com baixo número de coordenação são importantes na atividade observada na reforma a vapor. Obviamente é esperado que menores partículas metálicas propiciassem uma maior fração de sítios com menor número de coordenação, e conseqüentemente, maior dispersão, que partículas maiores.

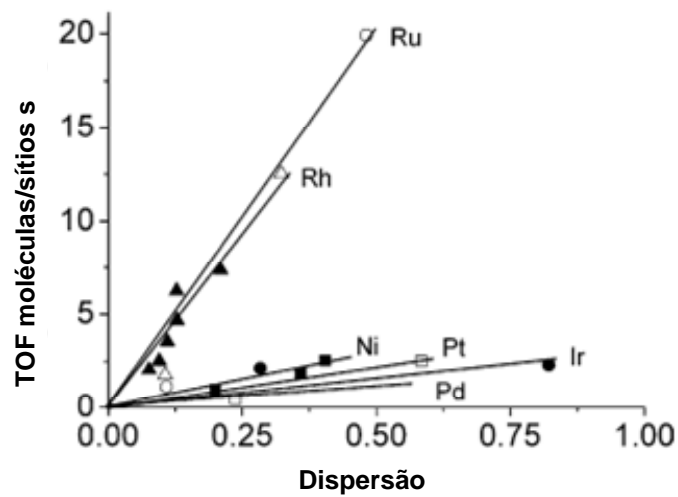


Figura 2.35: Taxa de reação em função da dispersão para reforma a vapor a 773K, com 0,19 bar de CH_4 , 0,74 bar de H_2O e 0,07 bar de H_2 . Ru (○), 5% p/p de Rh (▲), 1% p/p Rh (Δ), Ni (■), Pt (□), Ir (●) and Pd (◆) [66].

Neste trabalho serão abordados especificamente catalisadores de níquel promovidos com Pt. Apesar de ser conhecido que a adição desse metal aumenta a redutibilidade dos catalisadores, seu efeito ainda não foi testado em condições de redução industriais. Caso o seu efeito se mantenha nessas condições, este catalisador se torna interessante para o uso no topo dos reformadores industriais, onde a redução é mais difícil. Por outro lado, também é necessário determinar como a adição de Pt aos catalisadores de níquel em alfa alumina afeta a atividade e a formação de coque.

3 - OBJETIVOS GERAIS

Avaliar o efeito das condições de preparo e do teor de platina nos catalisadores de níquel suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, quanto às propriedades de redução, oxidação, estabilidade e atividade catalítica.

4 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- No preparo dos catalisadores Pt-Ni/ α -Al₂O₃, avaliar como a temperatura de calcinação usada, após as etapas de impregnação do níquel e da platina, afeta as propriedades estruturais, a redutibilidade e a atividade catalítica;
- Avaliar a influência do teor da platina no catalisador de Ni/ α -Al₂O₃, quanto à redutibilidade, oxidação e atividade catalítica.
- Avaliar a redução dos catalisadores em diferentes misturas reacionais, H₂, H₂+H₂O(v) e CH₄+H₂O(v).
- Avaliar a influência do teor da platina no catalisador de Ni/ α -Al₂O₃, quanto à formação de coque.
- Avaliar a atividade e a estabilidade desses catalisadores em condições mais próximas das industriais, levando em consideração a sua utilização preferencial no topo dos reformadores industriais. Em relação ao suporte, foi escolhida uma α -Al₂O₃, que é usada nos catalisadores comerciais, ao invés de outras aluminas com menor estabilidade térmica.

5 - MATERIAS E MÉTODOS

5.1 - Reagentes Utilizados no preparo dos catalisadores

Foi utilizada uma alfa alumina comercial A2G da Alcoa como suporte. Algumas das suas propriedades são apresentadas na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Propriedades da α -Al₂O₃ usada como suporte

Propriedades do suporte	
Area superficial BET (m ² /g)	1,9
Diâmetro médio dos poros por BET (Å)	34,4
Volume dos poros (cm ³ /g)	1,7x10 ⁻³
Composição por fluorescência de raio X (%)	99,6 de óxido de alumínio III, 0,4 de óxido de sódio

O resultado da análise de difração de raio X para essa alumina é apresentada no anexo I.

Para o preparo do catalisador foram usados como reagentes o nitrato de níquel hexahidratado da Vetec (Ni(NO₃)₂.6H₂O), com pureza de 97%p/p e o ácido hexacloroplatínico IV (H₂PtCl₆.6H₂O), com mínimo de 37,5% p/p de Pt, também da Vetec.

5.2 - *Gases utilizados nos ensaios e nas reações dos catalisadores*

Os gases utilizados nos ensaios de avaliação catalítica e nos ensaios de redução com $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ no ATG foram:

- CH_4 – gás metano com 99,99% de pureza da White Martins.
- H_2 – gás hidrogênio com 99,99% de pureza da White Martins.
- N_2 – gás nitrogênio com 99,99% de pureza da White Martins.

Os gases usados nos ensaios de quimissorção foram:

- He – gás hélio com 99,999% de pureza da White Martins.
- H_2 – gás hidrogênio com 99,999% de pureza da White Martins.

Os gases usados nos ensaios de RTP dinâmica e RTP com patamar isotérmico foram:

- Ar – gás argônio com 99,999% de pureza da White Martins.
- H_2 – gás hidrogênio com 99,999% de pureza da White Martins.
- Ar sintético – gás ar sintético com 99,997% de pureza da White Martins.
- Mistura Padrão – gás com 10,02% de H_2 em argônio da White Martins.

Os gases usados na redução antes dos ensaios de microscopia eletrônica de transmissão e varredura, XPS e nos ensaios de redução com H_2 e $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ no ATG foram:

- H_2 – gás hidrogênio com 99,99% de pureza da White Martins.
- He – gás hélio com 99,999% de pureza da White Martins.

Os gases usados nos testes de formação de coque no ATG foram:

- H_2 – gás hidrogênio com 99,99% de pureza da White Martins.
- He – gás hélio com 99,999% de pureza da White Martins.
- Mistura padrão – gás com 1% de butano em He da White Martins.

5.3 - Preparo dos catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ e Pt-Ni/ α -Al₂O₃

Antes de todos os preparos realizados, o suporte foi primeiramente aquecido até 550°C por 5h com rampa de aquecimento de 10°C/min, para a remoção de compostos voláteis parcialmente adsorvidos. Após isso foi feita a determinação do volume de poros da alumina e com essa informação foi determinado o volume de solução para a impregnação.

Os catalisadores monometálicos foram preparados por impregnação incipiente de uma solução aquosa de nitrato de níquel sobre o suporte de α -Al₂O₃, em duas etapas para atingir o teor final desejado de 10% de níquel como NiO.

A impregnação foi realizada colocando em um gral a quantidade desejada de suporte e adicionando-se a solução lentamente até que seja totalmente incorporada ao mesmo. Após isso o precursor é seco a 120°C por uma noite em estufa.

Para a incorporação do níquel o precursor é calcinado em forno na temperatura desejada, por 6 horas com rampa de 10°C/min. Antes da segunda impregnação foi realizada, após a calcinação, uma nova medida de volume de poros, que não mostrou diferenças significativas no resultado. A segunda etapa de impregnação do níquel seguiu os mesmos passos da primeira.

Após as duas impregnações do níquel, os catalisadores foram calcinados a 600, 800 e 1000°C.

Para os catalisadores bimetálicos foi realizada adicionalmente a impregnação com uma solução aquosa de ácido hexacloroplatínico, em uma etapa, para se atingir os teores de 0,01% e 0,3% em peso de Pt em relação ao suporte.

A secagem foi feita nas mesmas condições e a calcinação foi realizada a 300, 450 e 600°C com rampa de 10°C/min por 2 horas. Adicionalmente, para avaliar a possível sinterização da platina, os catalisadores também foram calcinados a 800°C após a impregnação da mesma.

O pH das soluções de impregnação foram medidos apenas para registro.

Os catalisadores foram identificados como APtY10NiAAIX, onde A corresponde ao conteúdo de Pt em %p/p, X é a temperatura de calcinação para o catalisador inicial Ni/ α Al₂O₃ e Y é a temperatura final de calcinação em °C após a impregnação com a Pt.

5.4 - Técnicas de Caracterização dos Catalisadores

5.4.1 Redução em Temperatura Programada - RTP

Os ensaios de redução dos catalisadores foram realizados no equipamento AutoChem II 2920 da Micromeritics. Nesta análise aproximadamente 300mg de catalisador são tratados durante a noite em estufa a vácuo a 120°C. A amostra é tratada *in situ* a 300°C por uma hora em fluxo de 30mL/min de ar sintético. Após a amostra ser resfriada à temperatura ambiente (aproximadamente 35°C) é pesada e este valor é considerado nos cálculos de consumo de hidrogênio. Para remover o ar sintético do sistema a amostra é mantida em fluxo de argônio por 15min. O catalisador é então reduzido com vazão de 50mL/min de uma mistura com 10% hidrogênio em argônio da temperatura ambiente até 1000°C com rampa de aquecimento de 10°C/min.

5.4.2 Redução em Temperatura Programada com Patamar Isotérmico

O procedimento é igual ao utilizado no ensaio de redução em temperatura programada, porém nesse caso o catalisador é reduzido com a mesma vazão de 50mL/min de uma mistura 10% hidrogênio em argônio da temperatura ambiente até 400°C, sendo então mantido nessa condição durante 4 horas, com rampa de aquecimento de 5°C/min.

5.4.3 Ciclos de Redução em Temperatura Programada e Oxidação em Temperatura Programada – Ciclo ReOx

Os ensaios de redução e oxidação dos catalisadores foram realizados no mesmo equipamento AutoChem II 2920 da Micromeritics. As amostras foram submetidas primeiramente a um procedimento de redução que segue os mesmos passos do procedimento de RTP já descrito no item 5.4.1. A única diferença reside na temperatura final de redução que passa a ser de 700°C e não 1000°C. Após isso o catalisador é resfriado novamente até 35°C e então oxidado em fluxo de 50mL/min de uma mistura 2% oxigênio em hélio, com rampa de temperatura de 10°C/min, até a temperatura final de oxidação. Foram realizados ensaios de oxidação em três temperaturas máximas, 300, 600 e 900°C. Novamente ao final da primeira oxidação o catalisador é resfriado até a temperatura de 35°C e passa pelo mesmo procedimento do primeiro RTP, com a mesma temperatura final de 700°C. Ao final deste segundo procedimento de RTP o catalisador tem novamente sua temperatura reduzida até 35°C e passa por um segundo procedimento de oxidação, idêntico ao primeiro.

5.4.4 Ensaios de Redução com Análise Termogravimétrica - ATG

Também foram realizados ensaios de redução dos catalisadores em um equipamento de análise termogravimétrica ATG/SDTA 851 da Mettler Toledo. Usou-se aproximadamente 100mg de amostra em cada experimento. Todos os catalisadores foram submetidos ao gás de redução na temperatura inicial do método de 50°C até 1000°C com taxa de aquecimento de 2,5°C/min. Foram realizados três diferentes procedimentos de redução, com H₂, H₂+H₂O(v) e CH₄+H₂O, conforme se segue:

- Procedimento de redução 1 – Foi utilizado uma mistura 3ml/min de H₂ com 200ml/min de He como gás de redução;

- Procedimento de redução 2- Foi utilizado 1ml/min H₂ e 200ml/min de He, alimentados via saturador. Este foi mantido em temperatura constante de 24°C, obtendo-se uma relação H₂/H₂O(v) próxima de 6-6,5;
- Procedimento de redução 3- Foi utilizado 1ml/min CH₄ e 200ml/min de He, alimentados via saturador. Este foi mantido em temperatura constante de 24°C, obtendo-se uma relação CH₄/ H₂O(v) próxima de 6-6,5.

A quantidade de hidrogênio utilizada no experimento foi ajustada, dentro das limitações do equipamento, para fornecer uma relação H₂/massa de amostra próxima da utilizada nos experimentos do RTP.

5.4.5 Quimissorção de H₂

A área metálica dos catalisadores foi determinada através de ensaios de quimissorção de H₂ em um equipamento ASAP 2010C da Micromeritics. Para tanto, aproximadamente 300 mg de amostra foram secos a 120°C durante a noite em estufa a vácuo. A amostra foi então instalada no equipamento, evacuada e tratada segundo procedimento a seguir:

- Secagem a 300°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, por uma hora em fluxo de He;
- Resfriamento até 35°C e purga com H₂ por 15 minutos;
- Aquecimento até 400°C com taxa de 10°C/min, em fluxo de H₂, sendo mantida nessa condição por duas horas para a redução do catalisador; A amostra é então evacuada e resfriada até 35°C;
- É realizado um teste de vazamento e após isso é iniciada a análise propriamente dita, com a adsorção de hidrogênio, introduzido no reator em quantidade conhecida;

Inicialmente é obtida uma isoterma correspondente à contribuição da adsorção total do hidrogênio (reversível e irreversível). Após isso o sistema é evacuado a 35°C por 5 minutos e as análises são repetidas. Desta forma obtém-se a segunda isoterma, correspondente apenas à adsorção irreversível. A quantidade quimissorvida, proporcional a área metálica, é obtida a partir da subtração das isotermas, resultando em uma reta de inclinação próxima de zero cujo intercepto corresponde ao volume adsorvido. Foi utilizada uma relação metal/H igual a 1.

5.4.6 Difração de Raio X - DRX

As análises de difração de Raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro PANalytical modelo X'Pert PRO, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre. Os difratogramas foram coletados na faixa de 2θ de 6 a 70° com passo de 0,002 °/s.

Foram obtidos os difratogramas de raios X das amostras oxidadas, após a etapa de calcinação.

5.4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

As amostras foram reduzidas antes da análise, segundo o procedimento abaixo.

- Secagem a 150°C, por uma hora em fluxo de Ar;
- Resfriamento em fluxo de Ar;
- Aquecimento até 400°C com taxa de 10°C/min, em fluxo de H₂. Ao alcançar essa temperatura a mesma é mantida por 2 horas. A amostra é resfriada então com fluxo de Ar, transferida para o recipiente dentro da câmara seca e mantida imersa em isoctano até o momento da análise;

- As análises foram realizadas em um microscópio Jeol, JEM-2010, operando a 220kV, com resolução ponto por ponto de 2.2Å.

5.4.8 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X - XPS

As amostras foram reduzidas previamente à análise de XPS seguindo o mesmo procedimento usado no pré-tratamento das amostras analisadas por microscopia eletrônica de transmissão.

Com o objetivo de avaliar os efeitos da temperatura de calcinação e redução sobre a superfície do catalisador, as amostras foram reduzidas em diferentes condições. Os catalisadores 10NiAAI600, 0,01Pt300/10NiAAI600, 0,3Pt300/10NiAAI600, 10NiAAI800, 0,01Pt300/10NiAAI800 e 0,3Pt300/10NiAAI800, foram reduzidos a 400°C. Os catalisadores 10NiAAI600 e 0,3Pt300/10NiAAI600 foram reduzidos também a 600°C.

As amostras foram analisadas utilizando-se a radiação Al K α (1486,6 eV). Os dados foram coletados utilizando-se um *channeltron* de 9 canais e energia passante constante de 20 eV. A pressão da câmara de análise permaneceu tipicamente abaixo de 10^{-8} mbar. Todas as energias de ligação foram referenciadas ao Al 2s (118,5 eV). As quantificações em porcentagem atômica foram determinadas pela razão das áreas dos picos e dos fatores de sensibilidade. Os dados foram analisados utilizando-se o software CasaXPS versão 2.3.13.

5.5 - Cálculo do equilíbrio químico das reações

Para os cálculos do equilíbrio das reações na condição do teste catalítico foi usado o simulador PROII, versão 5.61.

O reator de reforma foi simulado como um reator de *Gibbs* e o pacote termodinâmico escolhido foi Soave-Redlich-Kwong.

5.6 - Avaliação de Atividade e Estabilidade para a reação de reforma a vapor

Os ensaios de atividade e estabilidade nas condições da reação de reforma a vapor foram realizados em uma unidade de leito fixo, com reator constituído de uma liga metálica denominada Haynes, operando em fluxo descendente. A representação simplificada dessa unidade é apresentada na figura 5.1.

A temperatura do sistema é controlada por três termopares localizados na fornalha que estão em permanente contato com a parede do reator. Há ainda um termopar interno para indicação da temperatura que foi instalado no final do leito catalítico. A água é vaporizada em um pré-aquecedor localizado antes da fornalha.

Água deionizada é alimentada por uma bomba da marca Eldex e as vazões de metano, hidrogênio e nitrogênio são ajustadas por controladores de vazão da marca Brooks. O gás e o líquido deixando o reator entram no sistema de resfriamento e separação. O gás é analisado automaticamente a cada 30 minutos, em um cromatógrafo em linha e a água condensada é acumulada em um vaso de armazenagem. Em todos os testes foi usada a pressão de 2 kgf/cm².

Antes do carregamento, os catalisadores foram tratados em estufa a 150°C por 2 horas com rampa de 10°C/min. O reator foi carregado com 1,5 mL de catalisador diluído com *carborundum* na razão 1:2. A massa dos catalisadores também foi determinada, sendo suas densidades muito próximas a 1g/mL.

Após o carregamento os catalisadores foram secos *in situ* a 150°C por 1 hora com rampa de 2,5°C/min em fluxo de 583mL/min de N₂. Ao fim da secagem os mesmos foram reduzidos com 583mL/min de H₂ a 400°C por 2 horas com rampa de 2,5°C/min. Ao término da redução, a temperatura é elevada até 600°C na mesma taxa de 2,5°C/min em fluxo de N₂ com a mesma vazão usada na secagem. Ao se atingir a temperatura de reação, a H₂O(L) é introduzida na vazão de 1,45mL/min, CH₄ na vazão de 600mL/min e H₂ na vazão de 33ml/min. Assim, atinge-se uma relação vapor/carbono de 3,0 (neste caso mol de vapor dividido por mol de CH₄) e 5% mol/mol de reciclo de H₂ em relação ao CH₄. O tempo total de reação foi de aproximadamente 18 horas.

Adicionalmente, o catalisador 10NiAA1600 foi reduzido a 600°C. Nesse caso suprimiu-se a etapa de elevação de temperatura até a condição de reação, porém todas as outras condições foram mantidas.

Também foi avaliado o desempenho dos catalisadores reduzidos *in situ* com uma mistura de CH₄ e H₂O, com relação vapor/carbono igual a 7. Para tanto, foi utilizada uma vazão de CH₄ de 600mL/min e uma vazão de H₂O(L) de 3,33mL/min. Como discutido esta é uma condição mais próxima da utilizada industrialmente. A única alteração nesse procedimento em relação ao descrito anteriormente é a etapa de redução, todas as outras condições foram mantidas.

Os gases efluentes do reator foram analisados em um cromatógrafo em linha.

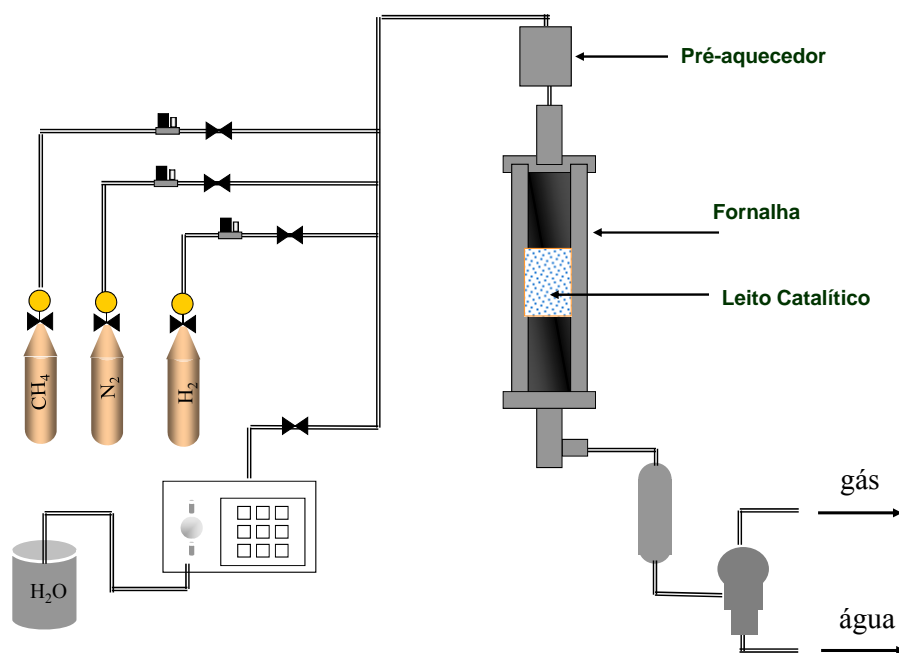


Figura 5.1 – Esquema da unidade usada nos testes catalíticos

5.7 - Caracterização do Coque formado durante a avaliação catalítica

Ao fim da avaliação catalítica a temperatura do reator é reduzida até aproximadamente 25-30°C em vazão de nitrogênio para manter a integridade do possível coque formado durante os testes. Os catalisadores usados foram submetidos a ensaios de análise termogravimétrica com vazão de hidrogênio e de oxidação em temperatura programada (OTP).

5.7.1 Análise Termogravimétrica em vazão de H₂

Para determinar a temperatura de queima do coque formado nos catalisadores gastos e, ao mesmo tempo, quantificá-lo através da variação de massa em função da temperatura, foram realizados ensaios de análise termogravimétrica com hidrogênio.

Foi utilizado o mesmo equipamento dos ensaios de redução. As amostras foram aquecidas da temperatura de 50 até 1000°C, na taxa de 20°C/min com vazão de 3mL/min de H₂ em 200mL/min de He.

5.7.2 Oxidação em Temperatura Programada

Os ensaios de oxidação dos catalisadores gastos foram realizados no equipamento AutoChem II 2920 da Micromeritics. Neste método aproximadamente 300mg de catalisador é seco *ex-situ* durante a noite em estufa a vácuo a 120°C. Após a instalação no equipamento, o catalisador é novamente seco até 150°C em fluxo de 30ml/min de He e mantido nessa condição por 1 hora, sendo então resfriado a 35°C. A oxidação é realizada em fluxo de 50mL/min de uma mistura 2% oxigênio em hélio com rampa de temperatura de 35 até 1000°C a 10°C/min.

Nos ensaios de oxidação foi acoplado ao equipamento um espectrômetro de massa modelo Omnstar 422 da Pfeiffer, para melhor acompanhamento dos produtos formados pela gaseificação do coque.

5.8 - Ensaios de Formação de Coque no ATG e identificação do tipo de coque formado

Foram realizados ensaios de formação de coque no ATG em fluxo de butano e em diferentes condições, como descrito nos itens 5.8.1 e 5.8.2. Alguns dos catalisadores obtidos nesses ensaios foram analisados por microscopia de varredura.

5.8.1 Formação de coque no ATG em função da temperatura

Os ensaios de formação de coque foram realizados no mesmo equipamento de análise termogravimétrica, ATG/SDTA 851 da Metler Toledo, usado nos ensaios de redução com diferentes gases e nos ensaios de queima de coque com H₂. Aproximadamente 100mg de amostra foi usada em cada experimento.

O procedimento de redução é tão próximo quanto possível do utilizado na avaliação catalítica na unidade de testes em leito fixo. Os catalisadores foram reduzidos com 1mL/min de H₂ e 200mL de He de 50°C até a temperatura máxima de redução, com taxa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nessa condição por 2 horas. Foram utilizadas duas temperaturas de redução, 400°C, cujo procedimento foi denominado CT1 e 600°C, denominado CT2.

Após o término da redução, o sistema foi resfriado até 50°C. Essa condição foi mantida por dez minutos para estabilização da linha base. Após isso, o gás foi alterado para a mistura de coqueamento e as amostras foram submetidas ao aquecimento na taxa de 10°C/min até 1000°C.

A vazão total de gás utilizada na etapa de coqueamento foi de 106 mL/min. A mistura é introduzida via saturador obtendo-se assim uma composição final de 0,75% C₄H₁₀, 95,29% de He, 3,02% de vapor de água, 0,94% de H₂.

Foi adicionada uma quantidade de hidrogênio superior à necessária para manter o catalisador no estado reduzido, devido a limitações do equipamento.

5.8.2 Formação de coque no ATG em temperatura fixa

A diferença entre esse ensaio e o anterior, descrito no item 5.8.1, reside no fato de que a etapa de coqueamento ocorre em temperatura constante. Foi utilizado o mesmo procedimento de redução do ensaio CT2 descrito no item 5.8.1.

A formação de coque foi avaliada em duas temperaturas, 550 e 750°C. No primeiro teste, denominado CI, após o término da redução o sistema foi resfriado de 600°C até 550°C e o gás foi alterado para a mistura de coqueamento, com mesma vazão total e composição dos gases do teste anterior. Essa etapa foi mantida por um tempo total próximo de 2 horas. No segundo teste, denominado CII, após a redução, o sistema foi aquecido de 600°C até 750°C, com a passagem de 150mL/min de He, quando então a mistura de coqueamento foi introduzida com a mesma vazão e composição dos testes anteriores. A condição também foi mantida por aproximadamente 2 horas.

5.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Após o término do teste de coqueamento dos ensaios CI e CII a temperatura foi reduzida em fluxo de He e os catalisadores foram enviados para análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Foi utilizado um microscópio Philips XL30 FEG. Todas as amostras foram metalizadas com Au antes da avaliação. Foram obtidas imagens com diferentes aproximações,

no modo BSE (imagens por elétrons retroespalhados) e SE (imagens por elétrons secundários). Alguns destes resultados serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 - Estudo do efeito da temperatura de calcinação nas propriedades dos catalisadores Pt-Ni/ α -Al₂O₃

Podem ser encontradas na literatura diferentes condições de preparo para os catalisadores bimetálicos de Pt-Ni. Como pode ser observado na tabela 6.1 e descrito em maiores detalhes no capítulo 2, a variabilidade destas condições é razoável. Além disso, o preparo desenvolvido no presente trabalho tem como suporte uma α -Al₂O₃ comercial, sendo encontrado um número menor de estudos com o uso da mesma na literatura. Na última coluna da tabela estão apresentadas para comparação as condições utilizadas no preparo de catalisadores deste trabalho.

Tabela 6.1: Resumo das condições de preparo de catalisadores bimetálicos Pt-Ni encontrados na literatura

Referência	LI [41,48]	DIAS [49]	PARIZOTTO [50]	AVCI [39] e ÇAGLAYAN [40]	Condições deste trabalho
Impregnação do Ni					
Secagem	110°C/12h	70°C/até a evaporação do solvente no rotavapor	100°C/12h	120°C/12h	120°C/durante a noite
Calcinação	500°C/3h	550°C/5h	450°C/3h	600°C/4h	600, 800, 1000°C/6h
Redução com H ₂ entre as impregnações	850°C/0,5h	-	-	-	-
Reagente utilizado	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
Impregnação da Pt					
Secagem	110°C/12h	70°C/até a evaporação do solvente no rotavapor	100°C/12h	120°C/12h	120°C/durante a noite
Calcinação	300°C/3h	600°C/5h	450°C/3h	500°C/4h	300, 450, 600°C/2h
Reagente utilizado	Pt(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ .H ₂ O	H ₂ PtCl ₆ .5H ₂ O	H ₂ PtCl ₆ .5H ₂ O	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂	H ₂ PtCl ₆ .5H ₂ O

Dessa forma, o objetivo dessa primeira etapa do trabalho é avaliar o efeito da platina com a temperatura de calcinação utilizada no preparo dos catalisadores de níquel promovidos com platina, suportados em α -Al₂O₃. Será avaliado principalmente o efeito na redutibilidade do catalisador final.

Foram preparados catalisadores com 10%p/p de Ni/ α -Al₂O₃, calcinados a 600, 800 e 1000°C, após a impregnação com o níquel, denominados série 600, 800 e 1000 respectivamente. Estes catalisadores foram promovidos com 0,3%p/p de platina e calcinados a 300, 450 e 600°C. A denominação destes catalisadores, bem como a composição dos mesmos e as temperaturas de calcinação utilizadas no preparo são resumidas na tabela 6.2.

Tabela 6.2: Denominação, composição nominal e temperaturas de calcinação utilizada no preparo dos catalisadores.

Codificação da Amostra	Teor de NiO (% em massa)	Teor de Pt (% em massa)	Temperatura de Calcinação após a Impregnação do Ni (°C)	Temperatura de Calcinação após a Impregnação da Pt (°C)
10NiAAI600	10	0	600	-
0,3Pt300/10NiAAI600	10	0,3	600	300
0,3Pt450/10NiAAI600	10	0,3	600	450
0,3Pt600/10NiAAI600	10	0,3	600	600
10NiAAI800	10	0	800	-
0,3Pt300/10NiAAI800	10	0,3	800	300
0,3Pt450/10NiAAI800	10	0,3	800	450
0,3Pt600/10NiAAI800	10	0,3	800	600
10NiAAI1000	10	0	1000	-
0,3Pt300/10NiAAI1000	10	0,3	1000	300
0,3Pt450/10NiAAI1000	10	0,3	1000	450
0,3Pt600/10NiAAI1000	10	0,3	1000	600

A seguir são representados os resultados de RTP para as três séries de catalisadores, 600, 800 e 1000, figuras 6.1, 6.2 e 6.3, respectivamente. Os resultados apresentados nessas figuras foram resumidos para facilitar a visualização, na tabela 6.3. Nesta são consideradas apenas as temperaturas correspondentes aos picos de redução com as maiores intensidades. Calculou-se o deslocamento da temperatura deste pico para os catalisadores promovidos, calcinados em diferentes condições, em relação ao catalisador não promovido.

Como pode ser observado na tabela 6.3 e nas figuras 6.1 e 6.2, para os catalisadores 0,3Pt450/10NiAA1600, 0,3Pt600/10NiAA1600, 0,3Pt450/10NiAA1800, 0,3Pt600/10NiAA1800, o efeito da presença da Pt no deslocamento da temperatura do pico de maior intensidade é marginal, estando incluído no erro das análises de RTP (3%).

Por outro lado, observando os resultados de RTP dos catalisadores 10NiAA1600 e 10NiAA1800 nota-se a presença de um ombro em temperatura mais alta (540°C e 569°C respectivamente) que pode ser atribuído a menores partículas de NiO. Os picos de maior intensidade observados a 444°C para o catalisador 10NiAA1600 e 472°C para o catalisador 10NiAA1800 são atribuídos as maiores partículas de NiO. As menores partículas de NiO apresentam as maiores temperaturas de redução atribuídas a interação química com o suporte [83]. Já as partículas maiores tem menor interface com o suporte e conseqüentemente menor interação com o mesmo, o que se traduz em menores temperaturas de redução [84, 85].

Esse ombro não é detectado nos catalisadores com a presença de platina. Mesmo os catalisadores 0,3Pt450 e 0,3Pt600 das séries 600 e 800 apresentam a supressão desse ombro, mostrando que apesar de não haver mudança significativa da temperatura do pico de maior intensidade com a adição da Pt, ainda ocorrem alterações estruturais e maior redutibilidade do catalisador.

Esse comportamento é atribuído a uma mudança no mecanismo de redução do NiO. A redução do NiO a Ni⁰ ocorre através da ativação do H₂ em vacâncias aniônicas presentes na superfície do NiO [51]. Para que a redução ocorra, o aspecto mais relevante é a produção de sítios ativos para a dissociação rápida do H₂. Para os catalisadores promovidos, com a redução inicial da platina, os sítios de Pt⁰ formados se tornam sítios para ativação do H₂ em H atômico que é então transferido para a superfície do NiO através de um mecanismo de derramamento do H⁺, sendo este reduzido a Ni⁰ em temperatura mais baixa [52].

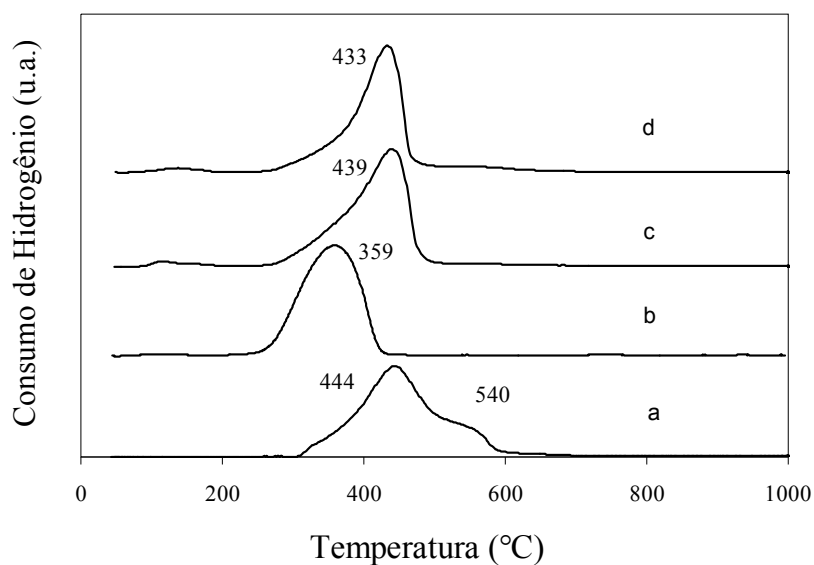


Figura 6.1: Perfis de redução a temperatura programa dos catalisadores 10NiAAL600 (a), 0,3Pt300/10NiAAL600 (b), 0,3Pt450/10NiAAL600 (c) e 0,3Pt600/10NiAAL600(d).

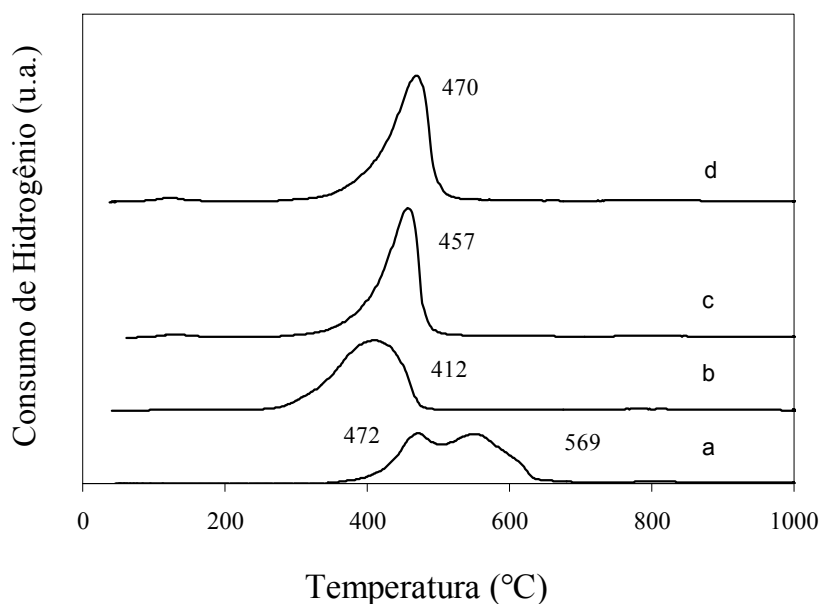


Figura 6.2: Perfis de redução a temperatura programa dos catalisadores 10NiAAL800 (a), 0,3Pt300/10NiAAL800 (b), 0,3Pt450/10NiAAL800 (c) e 0,3Pt600/10NiAAL800(d).

Por outro lado, com o aumento da temperatura de calcinação do NiO/ α -Al₂O₃ de 600 para 1000°C, tem-se a formação de NiAl₂O₄ de forma predominante. É conhecido na literatura que a redução das espécies de aluminato de níquel só ocorre em alta temperatura, na faixa de 800-1100°C [67, 68]. Assim sendo, com a formação dessa espécie, o efeito da adição de Pt na redução do catalisador tornou-se menor, com delta de temperatura entre 20 a 29°C.

Para os catalisadores da série 1000, o deslocamento na temperatura de redução passa a ser semelhante para todas as temperaturas de calcinação usadas após a impregnação com a Pt. Algumas considerações podem ser feitas a cerca desse comportamento. A redução do aluminato passaria a ser regida pela termodinâmica, e assim sendo, só ocorreria em alta temperatura. Desta forma, a presença da platina não teria como acelerá-la. Alternativamente, a ativação do H₂ em sítios de Pt⁰ não favoreceria a redução do Ni⁺² em uma estrutura NiAl₂O₄. Possivelmente, a ausência de vacâncias na superfície do NiAl₂O₄ formado em alta temperatura não permite a transferência de H⁺ a partir de sítio Pt-H através de um mecanismo de derramamento de H₂. Assim sendo, a redução do Ni somente é alcançada em alta temperatura. São necessários estudos complementares, incluindo cálculos termodinâmicos, para esclarecer o mecanismo de redução e os motivos do menor efeito da Pt com a formação do aluminato no catalisador.

Vale observar que, para os catalisadores da série 1000, ainda existem espécies de NiO remanescentes, como pode ser visto pelos pequenos picos de redução entre 322-394°C apresentadas na figura 6.3.

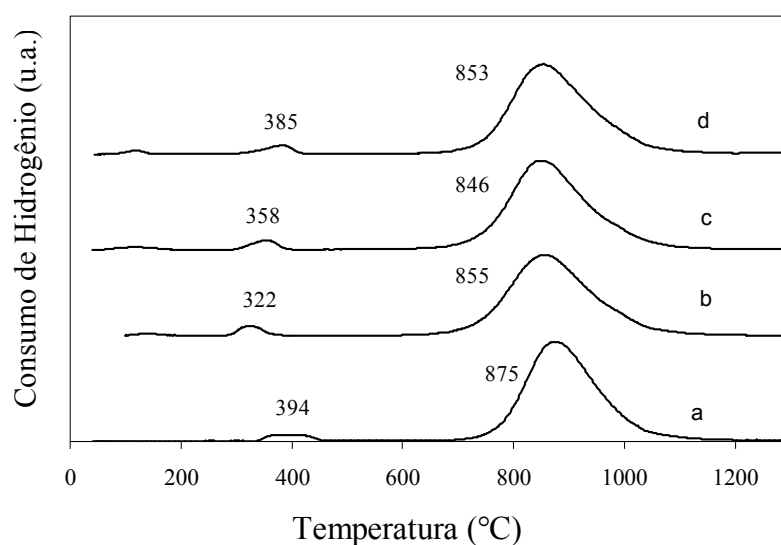


Figura 6.3: Perfis de redução a temperatura programa dos catalisadores 10NiAAL1000 (a), 0,3Pt300/10NiAAL1000 (b), 0,3Pt450/10NiAAL1000 (c) e 0,3Pt600/10NiAAL1000(d).

Tabela 6.3: Resumo dos resultados de redução a temperatura programada para todos os catalisadores

Codificação da Amostra	T de Redução (pico de máx Intensidade) (°C)	ΔT (°C)
10NiAAl600	444	0
0,3Pt300/10NiAAl600	359	-85
0,3Pt450/10NiAAl600	439	-5
0,3Pt600/10NiAAl600	433	-11
10NiAAl800	472	0
0,3Pt300/10NiAAl800	412	-60
0,3Pt450/10NiAAl800	457	-15
0,3Pt600/10NiAAl800	470	-2
10NiAAl1000	875	0
0,3Pt300/10NiAAl1000	855	-20
0,3Pt450/10NiAAl1000	846	-29
0,3Pt600/10NiAAl1000	853	-22

Os resultados de DRX para o catalisador monometálico e bimetálico da série 1000, calcinado a 300°C após a impregnação com a platina são apresentados nas figuras 6.4 e 6.5. É possível identificar os picos característicos do aluminato de níquel em ambos os

catalisadores e nenhum pico relativo a NiO remanescente. Tampouco é observado algum pico devido à presença da platina.

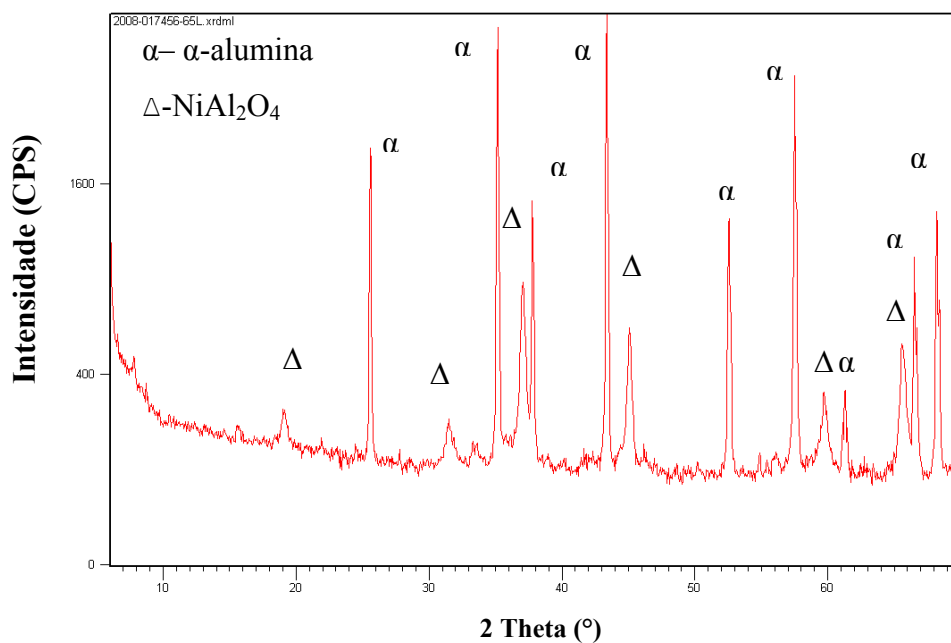


Figura 6.4: Resultados de Difração de Raio X do catalisador 10NiAA1000

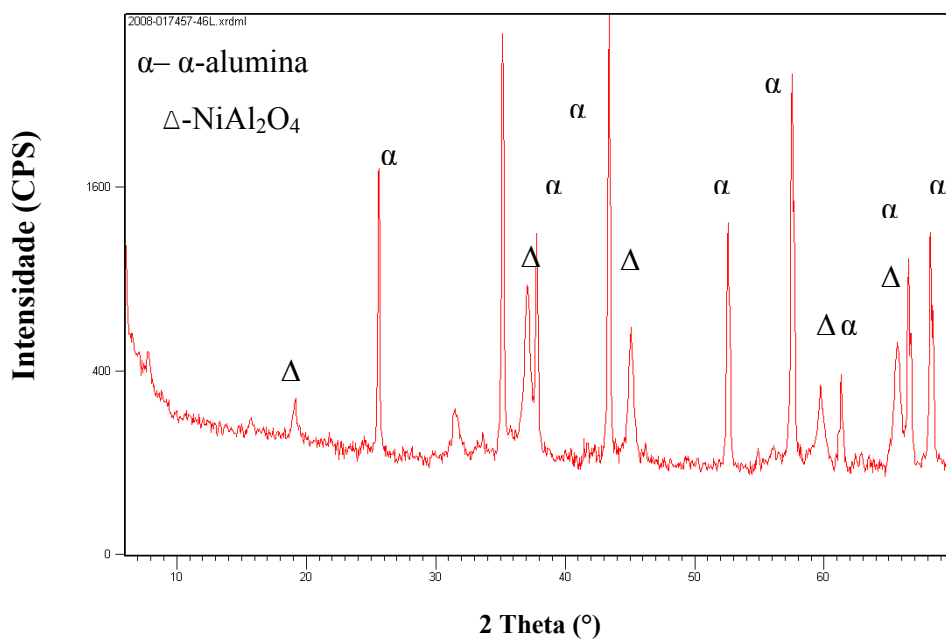


Figura 6.5: Resultados de Difração de Raio X do catalisador 0,3Pt300/10NiAA1000

Os resultados de redução mostraram que o aumento da temperatura de calcinação do NiO/ α -Al₂O₃ de 600 para 800°C não causa uma diminuição significativa do efeito da Pt na redução do Ni, desde que o catalisador final contendo Pt seja calcinado em baixa temperatura.

Também foram realizados ensaios de DRX para os catalisadores das séries 600 e 800. Analisando esses resultados, não se notam diferenças entre o catalisador monometálico (fig.6.6 e 6.8) e o catalisador bimetálico, quer seja o catalisador 0,3Pt30010NiAAL600 (fig. 6.7) ou o 0,3Pt30010NiAAL800 (fig. 6.9). Os picos que poderiam ser atribuídos à presença da platina tem baixa intensidade e se confundem com o ruído do difratograma. Podem-se observar claramente os picos relativos à alfa-alumina e ao óxido de níquel. Os resultados de DRX para os demais catalisadores da série são apresentados no anexo, porém eles não apresentam diferença em relação aos apresentados neste capítulo.

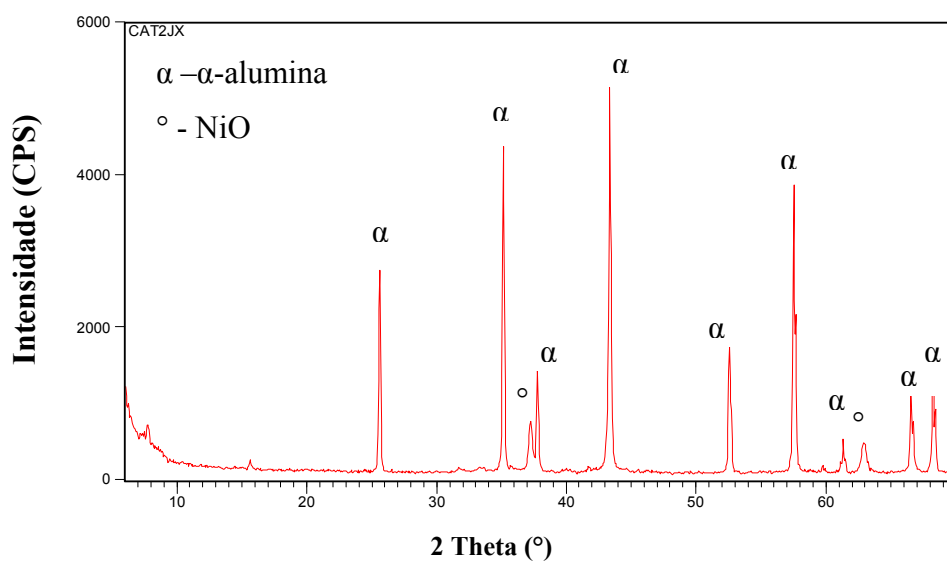


Figura 6.6: Resultados de Difração de Raio X do catalisador 10NiAA1600

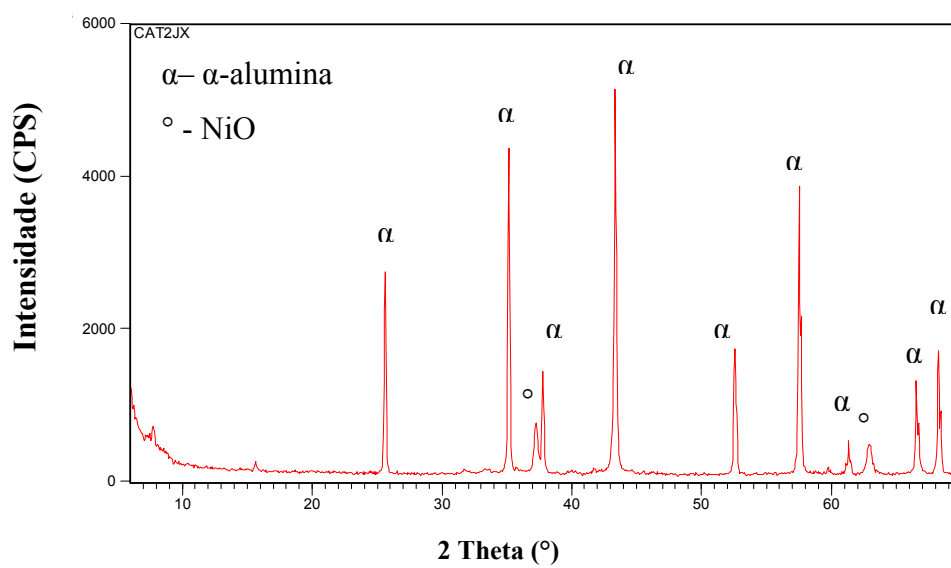


Figura 6.7: Resultados de Difração de Raio X do catalisador 0,3Pt300/10NiAA1600

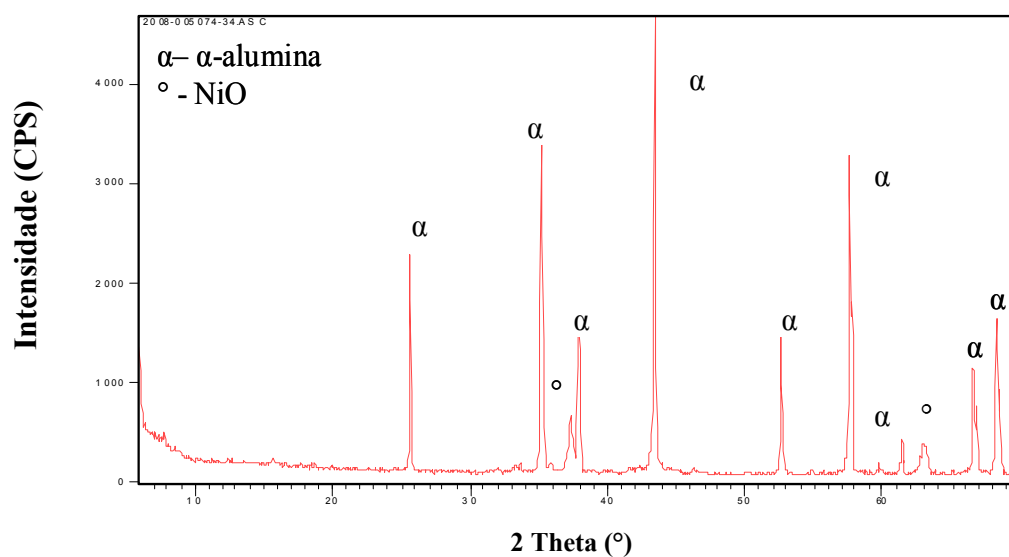


Figura 6.8: Resultados de Difração de Raio X do catalisador 10NiAAL800

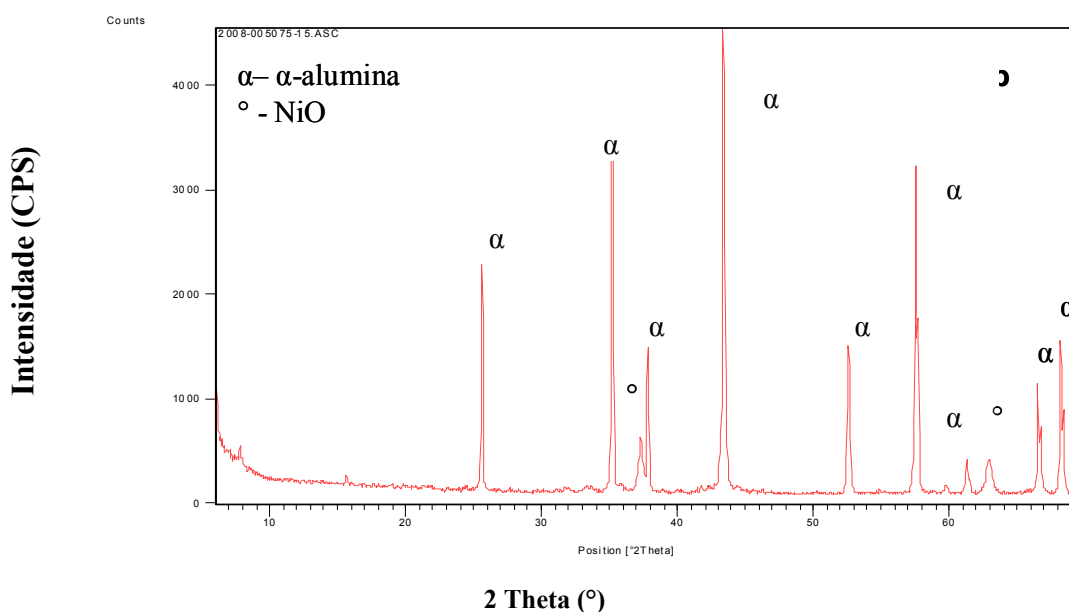


Figura 6.9: Resultados de Difração de Raio X do catalisador 0,3Pt30010NiAAL800

Conforme comentado anteriormente, analisando os resultados de RTP (figuras 6.1, 6.2 e tabela 6.3) é visto que com o aumento da temperatura de calcinação após a impregnação da Pt, ocorre um decréscimo significativo do efeito da mesma na diminuição da temperatura de redução do catalisador.

Na literatura é observado que com o aumento da temperatura de calcinação pode ocorrer a sinterização da platina, podendo resultar na supressão do seu efeito.

MILLER et al [59] estudaram o efeito das condições de preparo de um catalisador de platina suportado em sílica. Seus resultados demonstraram que o aumento da temperatura de calcinação causa um decréscimo linear na dispersão metálica. A calcinação acima de 525°C foi responsável pela formação de grandes partículas de Pt^o com baixa dispersão.

DAMYANOVA et al [60] prepararam catalisadores de Pt suportada em nanocristalinos mesoporosos de ZrO₂ e CeO₂-ZrO₂ para a reforma do metano com CO₂. Quando estes foram calcinados em altas temperaturas, como 800°C, ocorreu a sinterização da platina.

Conforme descrito em Materiais e Métodos, foram preparados os catalisadores

0,3Pt800/10NiAAl600 e 0,3Pt800/10NiAAl800, com o objetivo de avaliar a sinterização da Pt. Na figura 6.10 são apresentados os resultados de RTP para esses catalisadores, juntamente com o resultado dos catalisadores não promovidos, vistos anteriormente nas figuras 6.1(a) e 6.2 (a), com o objetivo de facilitar a comparação.

Da mesma forma que o observado nas figuras 6.1 e 6.2, para estes catalisadores a diferença da temperatura de redução do pico de maior intensidade é pequena, como pode ser visto para o catalisador 0,3Pt800/10NiAAl800. Para o catalisador 0,3Pt800/10NiAAl600 por outro lado, observa-se um pequeno aumento da temperatura do pico de maior intensidade, de 444°C para 456°C, em relação ao catalisador 10NiAAl600, porém essa variação situa-se dentro do erro de 3%.

Embora para o catalisador 0,3Pt800/10NiAAl600 não haja diminuição da temperatura de redução, pode-se observar um aumento de intensidade do pico a 456°C e uma redução de intensidade do ombro a 537°C, relacionado a espécies com maior interação com o suporte. Esse é mais um indicativo de que, mesmo nessa condição mais drástica, ainda há o efeito da Pt.

Conseqüentemente, mesmo para os catalisadores calcinados a 800°C após a impregnação com a Pt, ainda ocorre a supressão ou atenuação do ombro presente nos resultados de RTP dos catalisadores não promovidos.

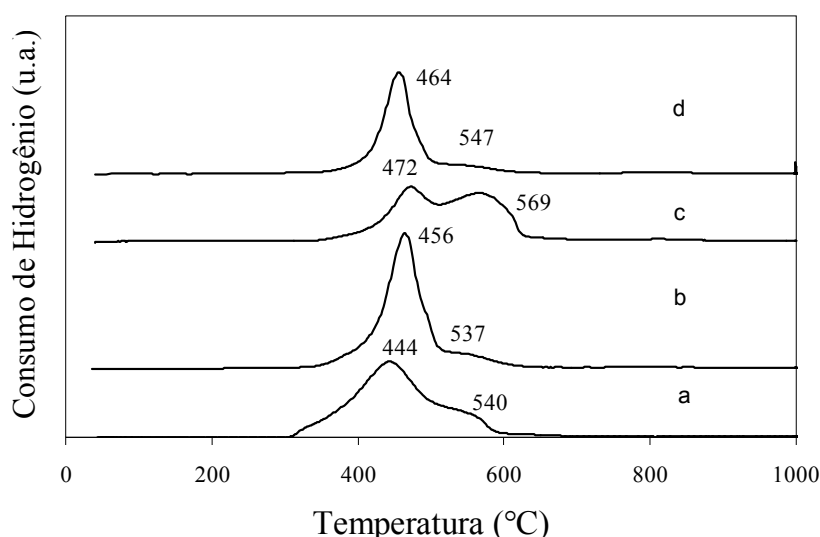


Figura 6.10: Perfis de redução a temperatura programa dos catalisadores 10NiAAl600 (a), 0,3Pt800/10NiAAl600 (b), 10NiAAl800 (c) e 0,3Pt800/10NiAAl800(d).

Comparando os resultados de DRX para os catalisadores 0,3Pt800/10NiAA1600 e 0,3Pt800/10NiAA1800, figuras 6.11 e 6.12, com os anteriores, figuras 6.7 e 6.9, é possível observar que nas amostras contendo Pt, quando submetidas à calcinação em altas temperaturas, os picos de difração da Pt⁰ tornam-se visíveis. Isto pode ser um indicativo que ocorre uma aglomeração das partículas de Pt e, conseqüentemente, uma diminuição da densidade dos sítios de Pt para ativação do H₂, tornando o efeito da mesma menor na redução do NiO.

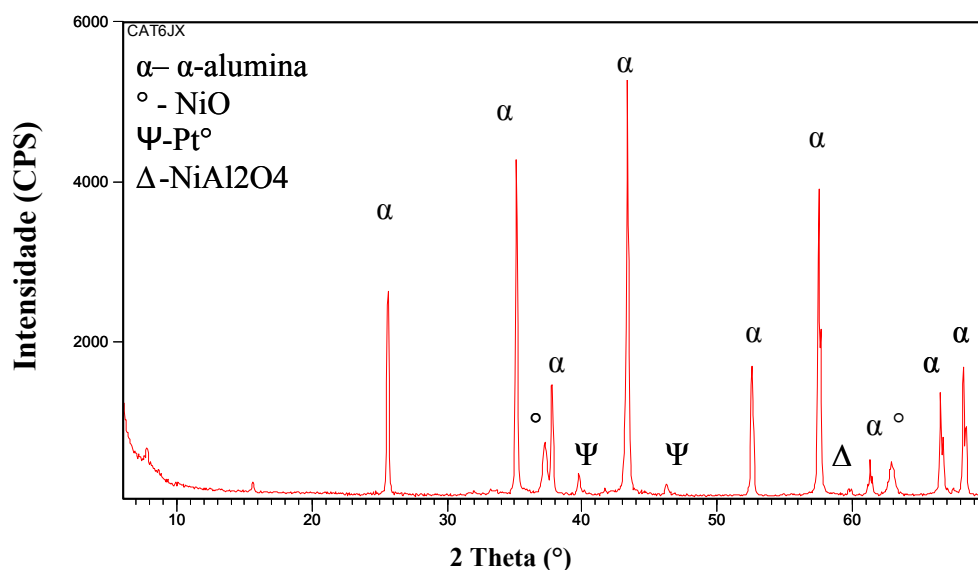


Figura 6.11: Resultados de Difração de Raio X do catalisador 0,3Pt800/10NiAA1600

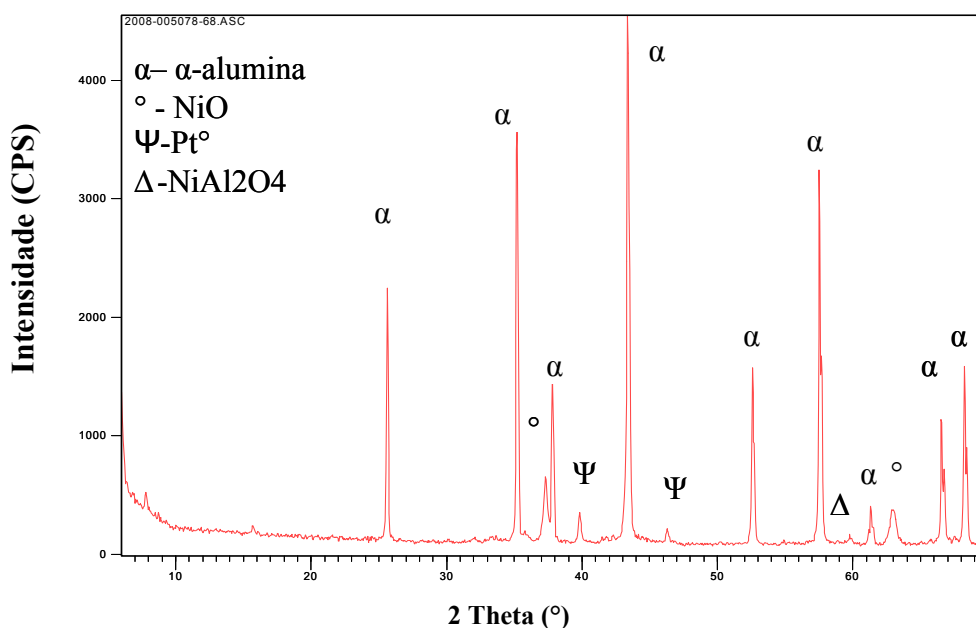


Figura 6.12: Resultados de Difração de Raio X do catalisador 0,3Pt80010NiAAL800

6.1.1 Conclusões Parciais

O efeito da Pt nas propriedades de redução do Ni^{+2} é significativo apenas quando este encontra-se em uma estrutura NiO com alta densidade de vacâncias aniônicas na superfície para recepção do H⁺ ativado em sítio de Pt°.

O aumento da temperatura de calcinação do NiO/ $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ de 600 para 800°C não causa uma diminuição considerável do efeito da Pt na redução do Ni, desde que o catalisador final contendo Pt seja calcinado em baixa temperatura. Em temperaturas mais altas ocorre a sinterização da platina e um conseqüente decréscimo do seu efeito.

A partir desses resultados foram decididas as condições de preparo para avaliar o efeito de diferentes teores de Pt nos catalisadores de Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Serão usadas as temperaturas de calcinação após a impregnação com níquel de 600°C e 800°C e após a impregnação da platina as amostras serão calcinadas na temperatura de 300°C para maximizar o seu efeito.

6.2 - Estudo do efeito do teor de platina nas propriedades dos catalisadores Pt-Ni/ α -Al₂O₃

As denominações, composições e temperaturas utilizadas no preparo, dos catalisadores com diferentes teores de Pt (0,01%p/p e 0,3%p/p), estão resumidas na tabela 6.4, para facilitar a visualização. As condições de preparo foram definidas a partir dos resultados obtidos na seção 6.1.

Tabela 6.4: Denominação, composição nominal e temperaturas de calcinação dos catalisadores preparados.

Codificação da Amostra	Teor de NiO (% em massa)	Teor de Pt (% em massa)	Temperatura de Calcinação após a Impregnação do Ni (°C)	Temperatura de Calcinação após a Impregnação da Pt (°C)
10NiAAI600	10	0	600	-
0,01Pt300/10NiAAI600	10	0,01	600	300
0,3Pt300/10NiAAI600	10	0,3	600	300
10NiAAI800	10	0	800	-
0,01Pt300/10NiAAI800	10	0,01	800	300
0,3Pt300/10NiAAI800	10	0,3	800	300

Como pode ser observado nas figuras 6.13 e 6.14, o custo da platina é bem superior ao do níquel. Utilizando os valores de 2009 estima-se que o custo do níquel corresponde a aproximadamente 0,03% do custo da platina. Dessa forma, o ideal é produzir um catalisador com as melhores propriedades, porém com os menores teores de platina e, conseqüentemente, os menores custos.

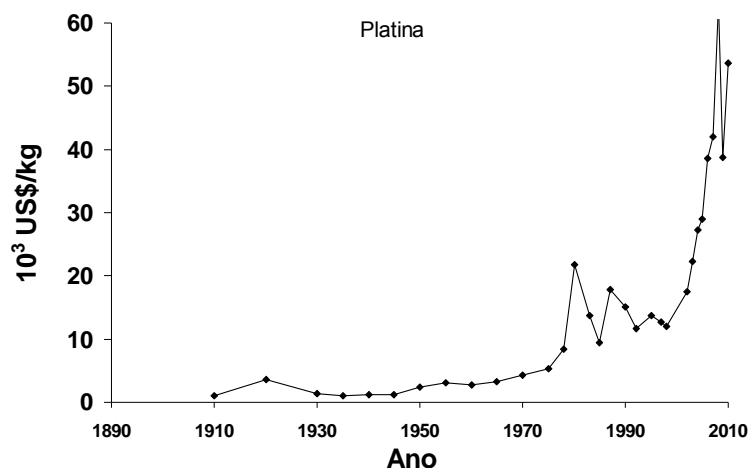


Figura 6.13: Evolução do custo da platina de 1910 até 2010. De 1910 até 2007 [53, 54]. Para 2009 e 2010 [56].

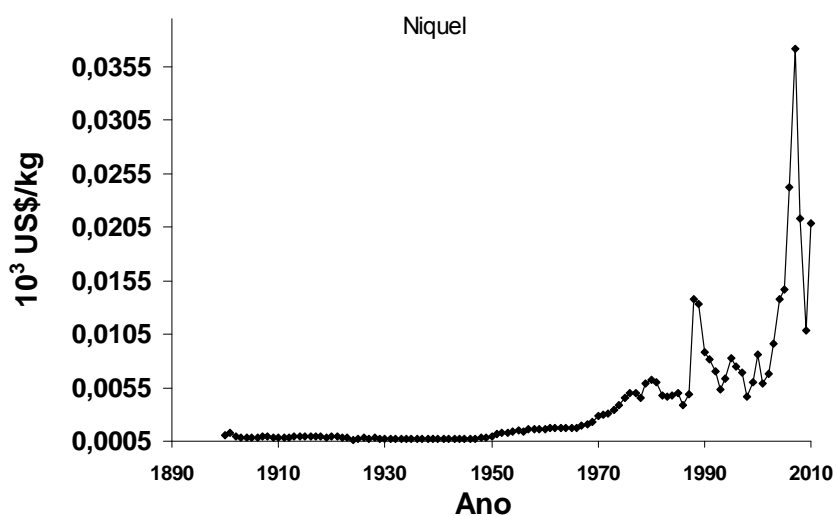


Figura 6.14: Evolução do custo do níquel de 1900 até 2009. De 1900 até 2008 [56]. Em 2009, [57] e 2010 [58].

Teores entre 0,5% - 1% p/p são comuns em catalisadores tendo platina como fase ativa e não como promotor [59, 60, 61]. Foram preparados catalisadores com o teor de 0,3%p/p de Pt. Esse teor é relativamente alto, o que pode permitir, com o uso de algumas técnicas ou condições especiais, avaliar a platina e não somente o efeito da mesma a partir da alterações observada no níquel. O outro teor escolhido, 0,01% p/p, é mais baixo e foi

selecionado para determinar o efeito da adição de quantidades mínimas de platina aos catalisadores de níquel.

Foram realizados ensaios de RTP desses catalisadores. Como já havia sido mostrado e discutido na seção 6.1, a platina diminui a temperatura de redução dos catalisadores de Ni/ α -Al₂O₃, calcinados a 600 e 800°C. Porém, o que pode ser observado nas figuras 6.15 e 6.16 é que mesmo para os catalisadores com teores tão baixos quanto 0,01%p/p de platina o efeito da mesma existe, mas a variação de temperatura obtida é menor.

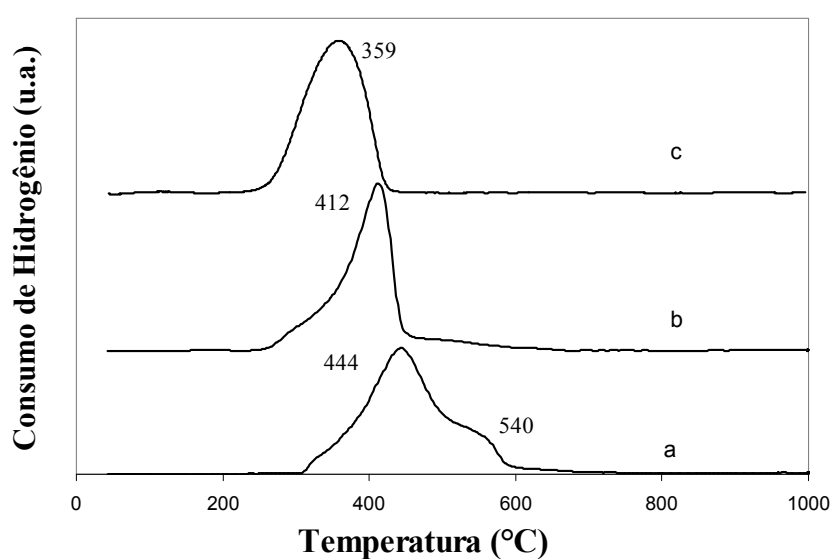


Figura 6.15: Perfis de redução a temperatura programa dos catalisadores 10NiAAL600 (a), 0,01Pt300/10NiAAL600 (b) e 0,3Pt300/10NiAAL600 (c).

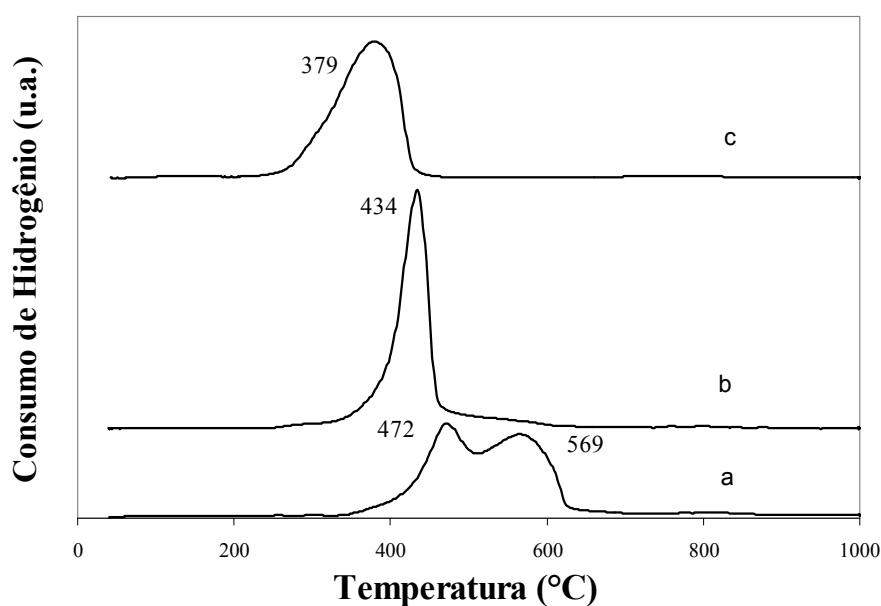


Figura 6.16: Perfis de redução a temperatura programa dos catalisadores 10NiAAL800 (a), 0,01Pt300/10NiAAL800 (b) e 0,3Pt300/10NiAAL800 (c).

DIAS [49], por outro lado, não observou diferenças nos resultados de RTP para os catalisadores com 15%p/p de níquel, suportados em γ -Al₂O₃ promovidos com 0,1 e 0,3%p/p de platina. Isso se deve, provavelmente, aos teores escolhidos serem mais próximos entre si do que os usados no presente trabalho.

Outra diferença que existe é que, no caso do presente trabalho, a adição da platina suprime espécies com maior interação com o suporte, o que pode ser observado pelo desaparecimento do ombro presente nos catalisadores de 10NiAAI600 e 10NiAAI800. Já nos resultados de DIAS [49], a presença da platina propicia o aparecimento de diferentes espécies. Pode-se atribuir essa diferença de comportamento às características dos suportes dos catalisadores.

Novamente, os resultados de redução a temperatura programada dessa série de catalisadores foram resumidos na tabela 6.5 para facilitar a visualização.

De acordo com os resultados das figuras 6.15 e 6.16 e da tabela 6.5 pode-se observar que quanto maior o teor de platina maior a variação de temperatura de redução observado, sendo essa conclusão válida para os catalisadores das séries 600 e 800. Também se pode notar que, mesmo em teores tão baixos quanto 0,01%p/p de Pt, ocorre a supressão do

ombro que corresponde às espécies com maior interação com suporte e conseqüentemente maior temperatura de redução.

Tabela 6.5: Resumo dos resultados de redução a temperatura programada todas as séries de catalisadores

Codificação da Amostra	T de Redução (pico de máx Intensidade) (°C)	Δ T (°C)
10NiAAI600	444	0
0,01Pt300/10NiAAI600	412	-32
0,3Pt300/10NiAAI600	359	-85
10NiAAI800	472	0
0,01Pt300/10NiAAI800	434	-38
0,3Pt300/10NiAAI800	379	-93

Conforme descrito no capítulo 5, nos ensaios catalíticos, durante a etapa de redução com H₂, os catalisadores são aquecidos até 400°C e mantidos nessa condição por duas horas. Para avaliar a redução em condições mais próximas a estas foram realizados ensaios de RTP com patamar isotérmico.

Ao contrário da unidade de avaliação catalítica, não foi possível realizar esses ensaios em fluxo de H₂ puro. O método não teve sensibilidade para detectar a redução, seja porque a quantidade de hidrogênio consumido no ensaio é muito pequena ou porque a redução é muito rápida.

Os resultados de RTP no modo isotérmico estão apresentados na figura 6.20. Como pode ser observado, os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ calcinados a 600°C e promovidos com platina, independentemente do seu teor, se reduzem quase completamente antes de chegar à temperatura estabelecida de 400°C. Os catalisadores 0,3Pt300/10NiAAI600 e 0,01Pt300/10NiAAI600 precisam, respectivamente, de 10 e 20 minutos aproximadamente nessa condição para alcançarem a máxima redução nessa condição. O catalisador não promovido, por outro lado, precisa de 2 horas e 20 minutos nessa temperatura para alcançar o máximo da redução a 400°C. No caso da serie a 800°C, o catalisador 0,3Pt300/10NiAAI800,

se reduz após 20 minutos, enquanto o 0,01Pt300/10NiAAI800, precisa de 50 minutos. O catalisador 10NiAAI800 apresenta a menor taxa de redução nas 4 horas de duração desse teste. Para facilitar a visualização esse catalisador é apresentado na figura 6.21.

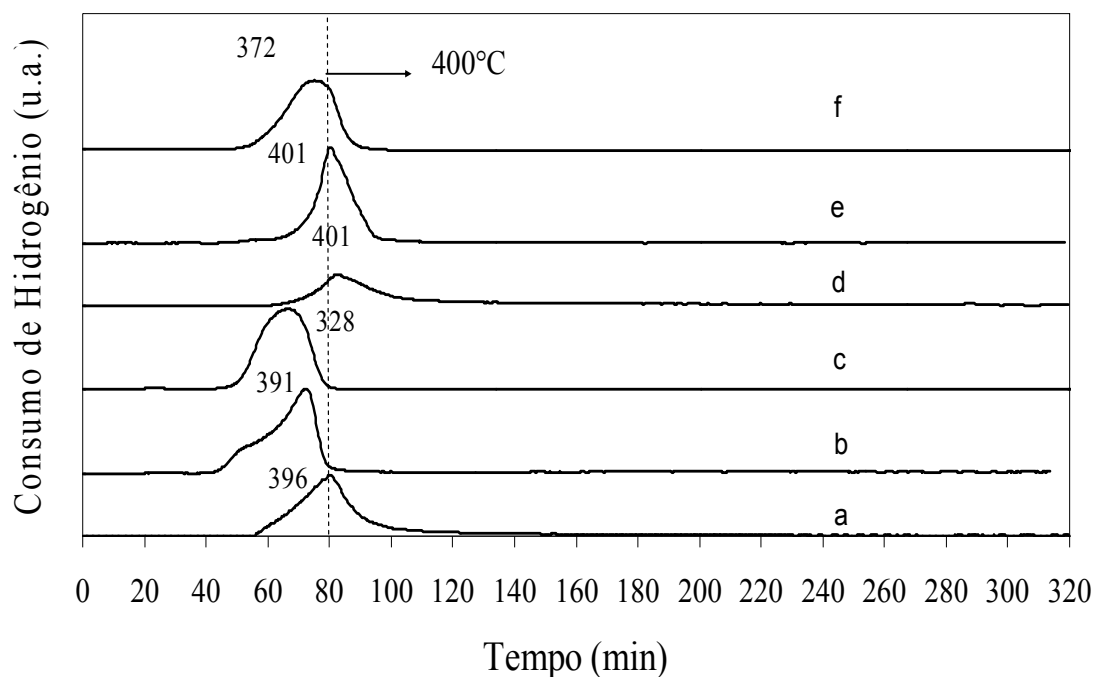


Figura 6.20: Perfis de redução a temperatura programa no modo isotérmico até 400°C dos catalisadores 10NiAAL600 (a), 0,01Pt300/10NiAAL600 (b) 0,3Pt300/10NiAAL600 (c), 10NiAAL800 (d), 0,01Pt300/10NiAAL800 (e), 0,3Pt300/10NiAAL800 (f).

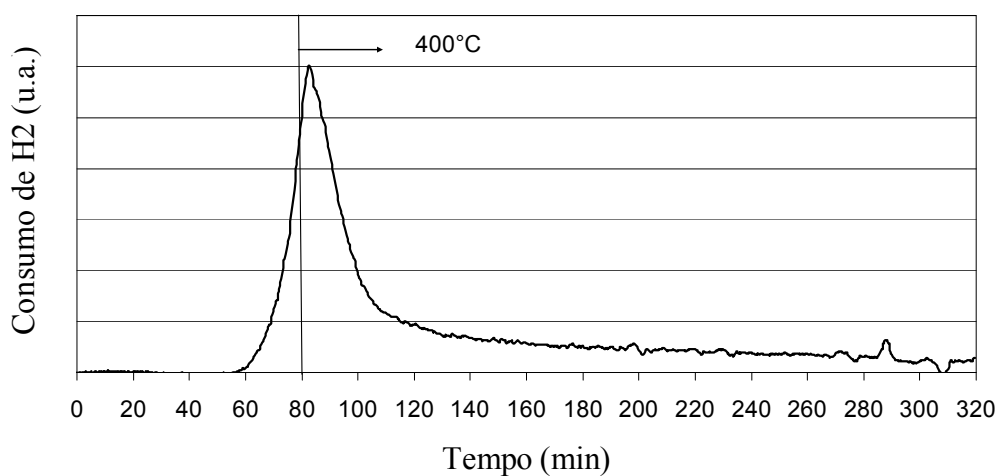


Figura 6.21: Perfil de redução a temperatura programa do catalisador 10NiAAI800.

Durante a análise de RTP tanto no modo dinâmico quanto isotérmico é determinado o consumo de H₂ para a redução do catalisador. Para fins de comparação, foi feito o cálculo teórico do consumo de H₂ baseado no teor teórico de metais do catalisador e nas reações de redução apresentadas a seguir. A reação 2.4 é bastante conhecida e foi discutida anteriormente; já a reação 6.1 é uma aproximação. As espécies formadas pela Pt após a impregnação com ácido hexacloroplatínico dependem de uma série de fatores, como a condição de calcinação, a natureza do suporte e da concentração da platina. Também pode-se encontrar números de oxidação de +2 e +4. [49]. Para os cálculos, esse último valor será considerado.



A tabela 6.6 resume os resultados de consumo teórico de H₂ e os valores obtidos nos ensaios de redução a temperatura programada, bem como as porcentagens de redução calculadas.

Devido aos baixos teores de Pt utilizados no preparo dos catalisadores promovidos, o consumo teórico de H₂ é praticamente o mesmo para todos os catalisadores.

Os resultados de consumo de hidrogênio obtidos nos ensaios de RTP possuem um erro associado de 12%. Considerando essa variação, os valores determinados durante as análises de RTP no modo dinâmico incluem os valores teóricos para o consumo de hidrogênio. Assim sendo, como nos ensaios de RTP a temperatura final é bastante alta, 1000°C, o catalisador é reduzido totalmente.

Para os ensaios de RTP no modo isotérmico os resultados são diferentes dos anteriores. Considerando o erro do método, apenas o catalisador 0,3Pt/10NiAAI600 teria um valor coincidente entre o consumo teórico e o encontrado durante o ensaio, podendo então alcançar 100% de redução no modo isotérmico a 400°C. Não por acaso, esse é o catalisador com a menor temperatura de redução. Pode-se observar através dos resultados obtidos, que no modo isotérmico, os catalisadores, com apenas uma possível exceção não foram

completamente reduzidos, permanecendo algumas espécies mais refratárias na forma oxidada. Para que a redução fosse completa a temperatura usada deveria ser maior que 400°C.

A figura 6.22 apresenta a porcentagem de redução calculada para os catalisadores da série 600 e 800 nos ensaios de RTP em modo isotérmico. Pode-se notar que a promoção com uma pequena quantidade de Pt, 0,01% em peso, apresenta um considerável efeito na redutibilidade do catalisador. Analisando os catalisadores de cada série, quanto maior o conteúdo de Pt, maior a porcentagem de redução nessa condição. Comparando as duas séries, os catalisadores calcinados a 800°C apresentam menor porcentagem de redução do que os catalisadores da série a 600°C.

Tabela 6.6: Resumo dos resultados de consumo de hidrogênio e porcentagem de redução nos ensaios de redução a temperatura programada no modo dinâmico e isotérmico. O grau de redução foi calculado em relação ao consumo teórico.

Codificação da Amostra	Consumo teórico de H ₂ (micromol de H ₂ /g de catalisador)	Consumo de H ₂ (micromol de H ₂ /g de catalisador) - RTP modo dinâmico	Redução em relação RTP dinâmico (%)	Consumo de H ₂ (micromol de H ₂ /g de catalisador)- RTP-modo isotérmico	Redução em relação RTP-modo isotérmico (%)
10NiAAI600	1339	1249	93	1086	81
0,01Pt300/10NiAAI600	1340	1291	96	1153	86
0,3Pt300/10NiAAI600	1370	1505	110	1229	90
10NiAAI800	1339	1407	105	773	58
0,01Pt300/10NiAAI800	1340	1262	94	1043	78
0,3Pt300/10NiAAI800	1370	1413	103	1160	85

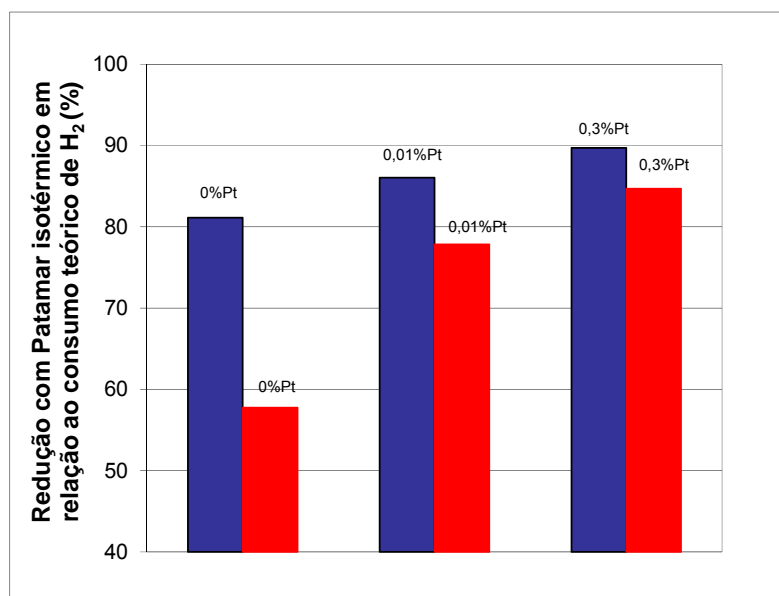


Figura 6.22: Porcentagem de redução observada no RTP modo isotérmico em relação ao consumo teórico versus porcentagem de Pt em massa. Série 600°C, em azul, série 800°C, em vermelho.

Foi realizado o mesmo procedimento de RTP em modo isotérmico para o catalisador 10NiAA1800, porém com a temperatura máxima de 600°C. O resultado é apresentado na figura 6.23. Observa-se, nesse caso, um perfil bastante semelhante ao do RTP dinâmico com a redução de espécies mais refratárias.

O catalisador 10NiAA1800 se reduz quase completamente antes de alcançar a temperatura de 600°C, obtendo um consumo de hidrogênio calculado de 1210 micromols de H_2/g de catalisador, valor próximo do teórico, considerando o erro da análise. Dessa forma o catalisador submetido ao teste no modo isotérmico a 600°C pode estar, considerando o erro do método, completamente reduzido, atingindo uma porcentagem de redução de cerca de 90%.

Como este é o catalisador que apresentava a menor porcentagem de redução no ensaio a 400°C, isso é um indicativo de que a 600°C todos os catalisadores se reduziram completamente.

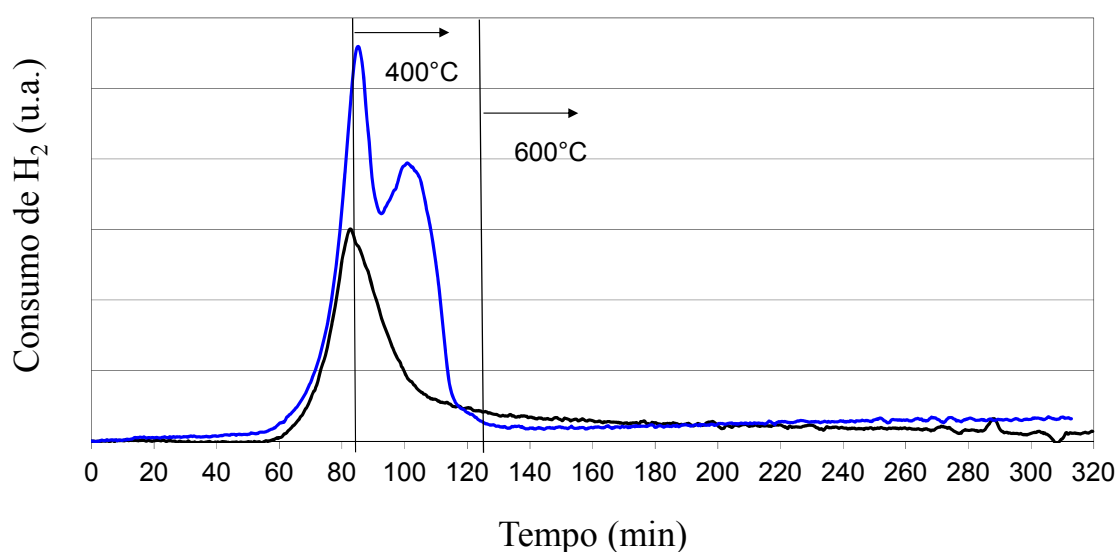


Figura 6.23: Perfil de redução a temperatura programa do catalisador 10NiAAL800, (—) isoterma a 400°C, (—) isoterma a 600°C.

Embora não seja possível fazer uma comparação direta com as condições de redução dos testes de estabilidade, a partir dos resultados anteriores foi escolhida a temperatura de 400°C para a redução dos catalisadores durante os testes catalíticos cujos resultados serão apresentados na seção posterior. Essa condição permite diferenciar os catalisadores quanto a sua redutibilidade e determinar em condições mais drásticas, nesse caso de menor temperatura de redução, qual seria o melhor catalisador para a seção do topo do reformador.

Conforme descrito no capítulo 2, a redução dos catalisadores de reforma a vapor pode ser realizada com o uso de diversos agentes redutores. O mais comum industrialmente é o uso de um hidrocarboneto, na grande maioria dos casos gás natural rico em metano, juntamente com vapor de água com alta relação vapor/carbono. Para estudar o efeito da Pt no aumento da redutibilidade, em condições mais próximas das observadas industrialmente foram realizados ensaios de redução em um ATG com H_2 , $H_2+H_2O(v)$ e $CH_4+H_2O(v)$, conforme descrito em detalhes no capítulo 5.

Inicialmente, foi realizado um experimento de redução do catalisador 10NiAAL600 com H_2 em triplicata para avaliar a reprodutibilidade do método. Este resultado

está apresentado em anexo. Observou-se uma variação de 2% da perda de massa e de 10°C da temperatura de máxima intensidade de redução obtida pela derivada entre as três determinações.

A seguir são apresentados resultados com os diferentes gases de redução para a série de catalisadores calcinados a 600°C e 800°C.

Observam-se nos gráficos 6.24 e 6.25 duas regiões distintas de perda de massa. Uma região inicial com pequena variação de massa, até aproximadamente 200-250°C, onde ocorre a perda de água, o que era esperado visto que esses catalisadores não foram previamente secos. Uma segunda região, com faixa de temperatura dependendo do catalisador analisado, onde ocorre significativa perda de massa atribuída à redução dos catalisadores.

Os perfis de redução com H₂ obtidos no ATG seguem a mesma tendência dos resultados de RTP, figuras 6.15 e 6.16. Os catalisadores promovidos com Pt se reduzem em temperatura mais baixa que os não promovidos. Adicionalmente, quanto maior o teor da Pt, menor a temperatura de redução. Essas observações são válidas tanto para a série de 600 quanto de 800°C.

Analogamente aos resultados de RTP, os catalisadores da série 600 tem a tendência de se reduzirem em temperatura mais baixa do que os catalisadores da série 800, embora a diferença seja pequena.

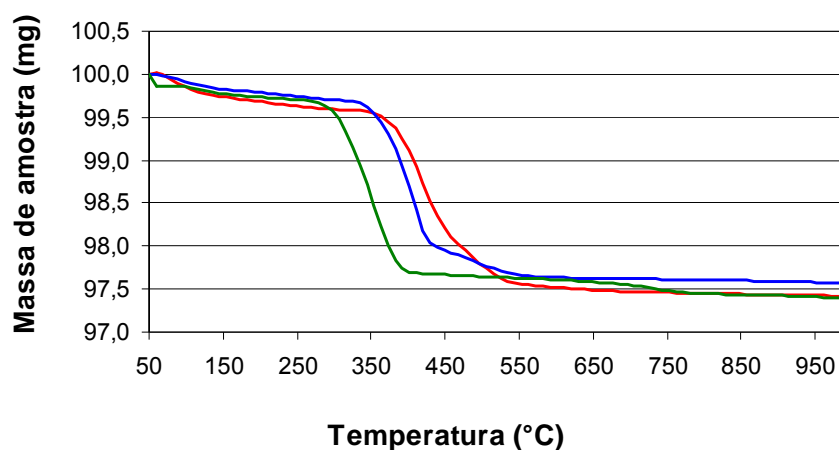


Figura 6.24: Perfil de redução no ATG com H₂ do catalisador 10NiAAL600 (—), 0,01Pt300/10NiAAL600 (—) e 0,3Pt300/10NiAAL600 (—).

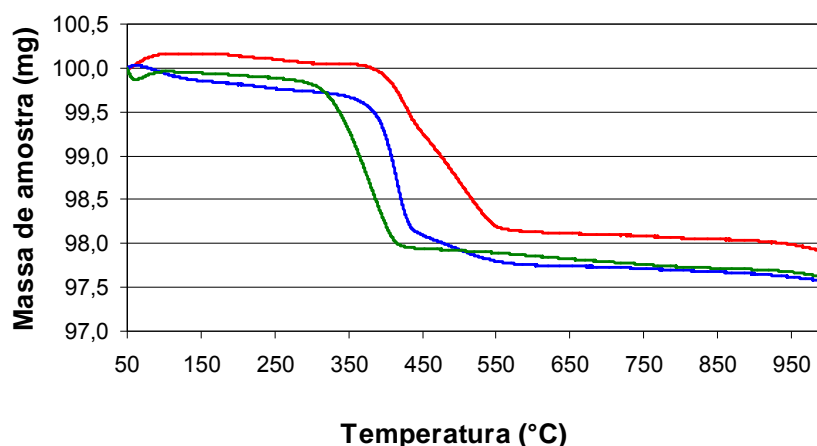


Figura 6.25: Perfil de redução no ATG com H₂ do catalisador 10NiAA1800 (—), 0,01Pt300/10NiAA1800 (—) e 0,3Pt300/10NiAA1800 (—).

A redução no ATG considera a perda de massa que ocorre com a redução do catalisador, principalmente NiO passando a Ni⁰ e a respectiva temperatura em que essa transição é observada. Já o método de redução em temperatura programada quantifica a redução pelo consumo de hidrogênio através de um detector de condutividade térmica. Dessa forma, as duas análises seguem metodologias diferentes. Ainda assim, os resultados de ambas estão sendo comparados na tabela 6.7.

Os resultados de RTP já haviam sido apresentados anteriormente nos gráficos 6.15 e 6.16, porém estão sendo repetidos aqui para facilitar a discussão. As temperaturas máximas de redução pelos dois métodos são muito próximas, a maior diferença sendo observada para o catalisador 10NiAA1800. O formato da curva de derivada obtida para os catalisadores 10NiAA1600 e 10NiAA1800 no ATG também é bastante semelhante ao do RTP. Ambos apresentam um ombro em temperatura mais alta de maneira similar a curva observada nos resultados de RTP.

A perda de massa no ATG situa-se ao redor de 2% para todos os catalisadores, sendo significativamente inferior ao esperado considerando o total de amostra utilizada no experimento. Esse comportamento era esperado visto que no ATG o fluxo de gás entra em contato apenas com a superfície exposta da amostra, ao contrário do RTP em que o gás passa através da amostra.

Considerando, para fins de simplificação, apenas a reação de NiO passando a Ni⁰, ter-se-ia uma variação de aproximadamente 21% de massa da amostra, logo nesses experimentos reduziu-se aproximadamente 9% da massa total. Essa diferença de porcentagem de redução não invalida o método, apenas devem-se observar as limitações do mesmo e considerar os resultados de modo comparativo. Assim sendo, a partir do exposto pode-se considerar essa metodologia como adequada para a avaliação da redução dos catalisadores com diferentes gases de redução.

Tabela 6.7: Resumo dos resultados redução com H₂ no ATG e comparação com os resultados de RTP.

Codificação da Amostra	ATG			RTP
	Perda de massa durante a etapa de redução (%)	Temperatura inicial e final da redução da amostra (°C)	Temperatura máxima da redução (°C) ^{*1}	T máxima de Redução (°C)
10NiAAI600	2,01	354/563	427/520	444/540
0,01Pt300/10NiAAI600	2,05	316/580	410	412
0,3Pt300/10NiAAI600	2,03	240/411	350	359
10NiAAI800	1,90	366/584	430/510	472/569
0,01Pt300/10NiAAI800	1,96	320/583	418	434
0,3Pt300/10NiAAI800	1,93	270/454	380	379

*1-A temperatura máxima de redução é obtida através da derivada da curva de massa em função da temperatura no ATG.

Nas figuras 6.26 e 6.27 são apresentados os resultados de redução dos catalisadores com a mistura H₂+H₂O(v). Com esses resultados pode-se avaliar a influência da água na redução de forma isolada. Além disso, mesmo que haja hidrogênio disponível para a redução dos catalisadores nas unidades industriais, recomenda-se a adição de vapor de água para se obter adequada transferência de calor e controle de temperatura durante a etapa de redução.

As temperaturas de redução na presença de vapor são superiores às encontradas na redução com hidrogênio para as duas séries de catalisadores, sejam promovidos ou não com platina. Dessa forma pode-se notar que o vapor retarda a redução do catalisador. Esses resultados corroboram o mecanismo proposto para a redução dos catalisadores de Ni/ α -Al₂O₃ [64]. Após a formação de átomos de Ni⁰, estes devem difundir através da superfície do

suporte para formar *clusters* de níquel metálico. Caso a água esteja presente na superfície, sendo formada durante a redução ou adicionada ao gás redutor, o processo de nucleação do níquel será atrasado e a taxa de redução será reduzida.

Considerando isoladamente a série de catalisadores calcinados a 600°C após a impregnação do níquel, figura 6.26, pode-se notar inicialmente, apesar da presença de água no gás de redução, uma pequena perda inicial de massa, na mesma região de baixa temperatura atribuída a secagem do catalisador.

Nota-se também que a presença de platina favorece a redução em menor temperatura, porém, nesse caso, o início da redução passa a ser mais próximo para os catalisadores 0,01Pt300/10NiAAl600 e 0,3Pt300/10NiAAl600 com temperaturas de 401°C e 392°C respectivamente. Por outro lado, o perfil obtido para o catalisador com menor teor de Pt é ligeiramente diferente. Este tem a velocidade de redução acelerada no início, embora a temperatura final seja maior, 762°C, quando comparado com o catalisador com 0,3%p/p de Pt, cuja temperatura final é igual a 686°C.

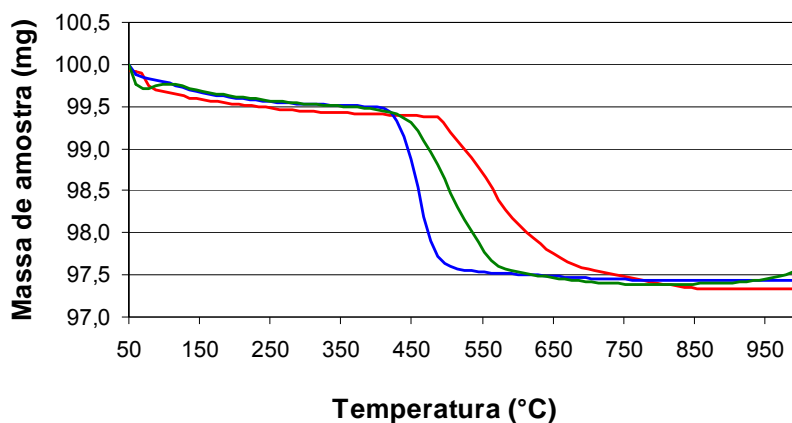


Figura 6.26: Perfil de redução no ATG com H₂ e H₂O do catalisador 10NiAAl600 (—), 0,01Pt300/10NiAAl600 (—) e 0,3Pt300/10NiAAl600 (—).

O perfil dos catalisadores da série a 800°C, figura 6.27, segue a mesma tendência. Novamente estes catalisadores são reduzidos em temperatura superior aos da série 600. A perda de massa de todos os catalisadores é bastante próxima, em torno de 2%.

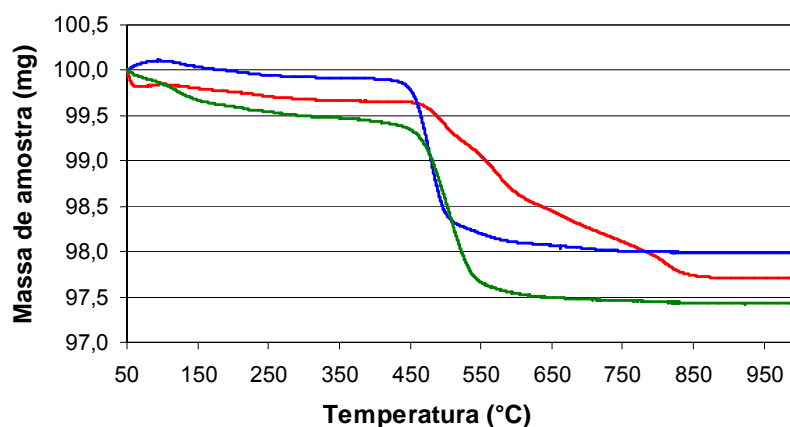


Figura 6.27: Perfil de redução no ATG com H_2 e H_2O do catalisador 10NiAAL800 (—), 0.01Pt300/10NiAA1800 (—) e 0.3Pt300/10NiAA1800 (—).

Como discutido no capítulo 2, o metano adicionado para a redução do catalisador sofre um craqueamento térmico produzindo H_2 e C que agiriam como iniciadores [9, 15]. O carbono poderia se depositar como coque sobre o catalisador, porém adiciona-se excesso de vapor de água para reagir com o mesmo, produzindo CO e mais H_2 ou ainda CO_2 e H_2 .

Analisando os gráficos 6.28 e 6.29, pode-se concluir que a ativação do metano não é puramente térmica, caso contrário o processo se iniciaria, independente do catalisador, na mesma temperatura. Nota-se também que, analogamente aos testes de redução com H_2 e $H_2+H_2O(v)$, os catalisadores promovidos com Pt se reduzem mais facilmente que os não promovidos.

Por outro lado, a cinética de redução com CH_4+H_2O parece ser diferente da observada nos testes com H_2 e H_2+H_2O . A redução é bastante rápida, com um perfil bastante acentuado. Podem-se considerar diferentes motivos para esse comportamento.

Nestes testes, não há a disponibilidade do hidrogênio para redução dos catalisadores até que haja a ativação do metano. Por outro lado, a temperatura é suficientemente alta para que a redução ocorra, conforme demonstrado nos testes com H_2 . Dessa forma, quando se inicia a produção de H_2 a redução é rápida. Como comentado anteriormente, quando se inicia a formação de Ni^0 , o H_2 passa a ser produzido pela reação de reforma a vapor, reduzindo o catalisador rapidamente.

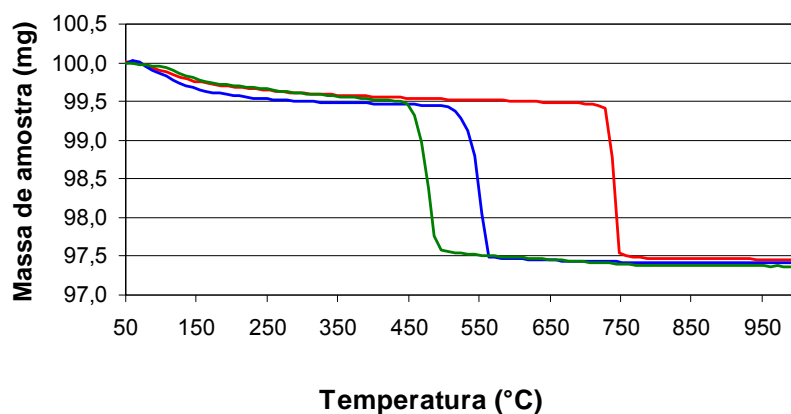


Figura 6.28: Perfil de redução no ATG com CH_4 e H_2O do catalisador 10NiAAL600 (—), 0,01Pt300/10NiAAL600 (—) e 0,3Pt300/10NiAAL600 (—).

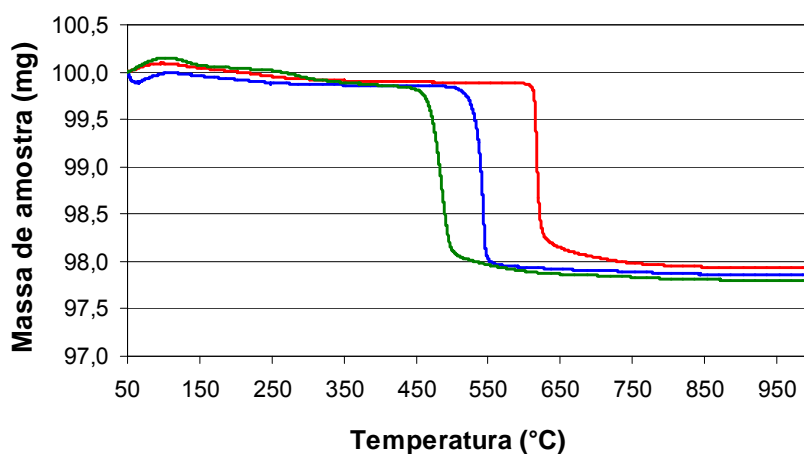


Figura 6.29: Perfil de redução no ATG com CH_4 e H_2O do catalisador 10NiAAL800 (—), 0,01Pt300/10NiAAL800 (—) e 0,3Pt300/10NiAAL800 (—).

A maior rapidez da redução neste caso não deve ser atribuída a uma maior disponibilidade de H_2 ou C para a reação, visto que a vazão de H_2 usada nos testes foi (3mL/min) três vezes maior do que a vazão de CH_4 (1mL/min), com aproximadamente a mesma massa de catalisador.

A figura 6.30 apresenta uma representação simplificada da redução com hidrogênio e $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{v})$ em uma superfície idealizada do catalisador com apenas níquel como fase ativa.

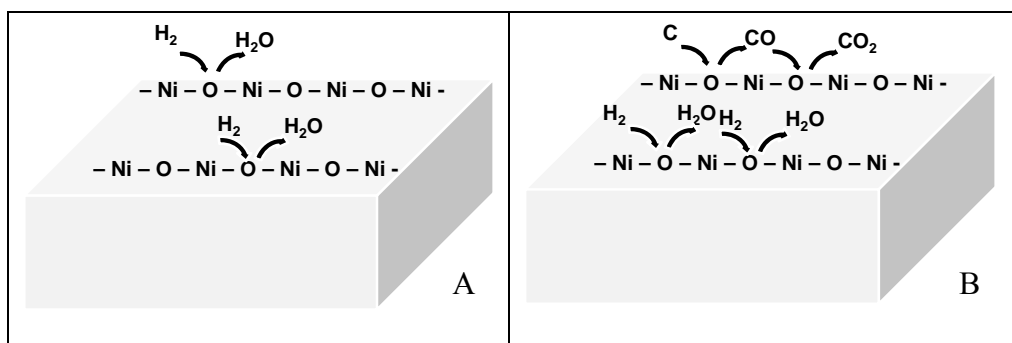


Figura 6.30: Representação simplificada da redução com H_2 (A) e com $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (B).

O metano se decompõe produzindo 2 moléculas de H_2 que, por sua vez, reduziriam duas espécies de NiO a Ni° . O C formado poderia reagir sequencialmente com o NiO, produzindo primeiramente CO e depois CO_2 e, assim, mais uma ou duas espécies de NiO seriam reduzidas. Se por outro lado o C formado reagisse com o vapor de água, ainda assim seriam geradas uma ou duas moléculas de hidrogênio, caso a reação formasse CO ou CO_2 e conseqüentemente mais duas moléculas de NiO seriam reduzidas.

Não há motivos para acreditar que essa seqüência de reações ocorreria em sítios distantes na superfície do catalisador. Assim sendo, considerando a seqüência de passos para a redução propostos para os catalisadores de Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [64], a difusão superficial dos átomos níquel através da superfície do suporte a partir dos centros de redução e a sua nucleação em *clusters* metálicos de níquel seria facilitada pela proximidade dos átomos de Ni° formados na redução com $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{v})$. Dessa forma, a reação ocorreria mais rapidamente.

Independente da discussão do mecanismo, os resultados obtidos indicam que na redução com $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{v})$, condição geralmente usada industrialmente, a promoção com a platina aumenta a redutibilidade do catalisador. Assim sendo, com a Pt, o catalisador se reduz em menor temperatura, sendo seu efeito proporcional ao teor de platina adicionado ao catalisador de Ni/ $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

Como já foi dito, espera-se que a Pt usada na promoção de catalisadores a base de níquel permaneça na superfície e forme liga com o mesmo [32].

Como apresentado no capítulo 2, figura 2.28, ÇAGLAYAN[40] e AVCI [39] prepararam catalisadores de Ni/ δ -Al₂O₃ e Pt-Ni/ δ -Al₂O₃, com 0,2%p/p de Pt e 15%p/p de Ni, por impregnação úmida e sequencial dos dois metais. Observou-se por análises de SEM que nos catalisadores reduzidos, aglomerados de platina são formados sobre o níquel reduzido, cobrindo a superfície de alumina quase completamente. Também foram encontradas regiões mais ricas em Pt do que outras. Nenhum dos resultados desses autores indica a formação de ligas. Dessa forma, o aumento da atividade catalítica seria devido a um efeito sinérgico entre sítios distintos, porém muito próximos de Pt e Ni.

LI e colaboradores [41] prepararam catalisadores de Pt-Ni suportados em γ -Al₂O₃ por co-impregnação e impregnação sucessiva e observaram que o método de preparo influencia grandemente as características do catalisador. Os resultados de infravermelho indicaram que havia uma maior quantidade de platina na superfície quando o método de preparo usado é de impregnação sequencial, sendo este mais efetivo para modificar a superfície do catalisador, mesmo para pequenas quantidades de platina.

Com o objetivo de avaliar a localização da Pt, além do efeito das diferentes temperaturas de calcinação na superfície dos catalisadores, foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de Transmissão, associada com EDS, para os catalisadores 0,3Pt300/10NiAA1600 e 0,3Pt300/10NiAA1800. Os mesmos foram reduzidos *ex-situ* antes das análises, como descrito no capítulo 5.

Para todas as imagens analisadas há sempre um pequeno pico de Pt, detectado pelo EDS associado às partículas de Ni. Não parece haver segregação da mesma, como pode ser visto na figura 6.31. Analisado as regiões sem a presença de partículas, não aparecem picos de Pt ou Ni isolados reforçando a observação anterior. As outras imagens são apresentadas no anexo.

A distribuição de tamanho de partículas é bastante heterogênea, o que pode ser notado nas figuras 6.31 e 6.32 e nas demais imagens apresentadas no anexo, capítulo 9.

Novamente pode ser visto na figura 6.32, que mesmo nas regiões com partículas de menores dimensões, a Pt também é encontrada em associação com o Ni, sem qualquer indicativo de segregação. Aparentemente, nas regiões com menores partículas existe uma maior concentração de Pt em relação ao Ni do que na regiões com partículas maiores.

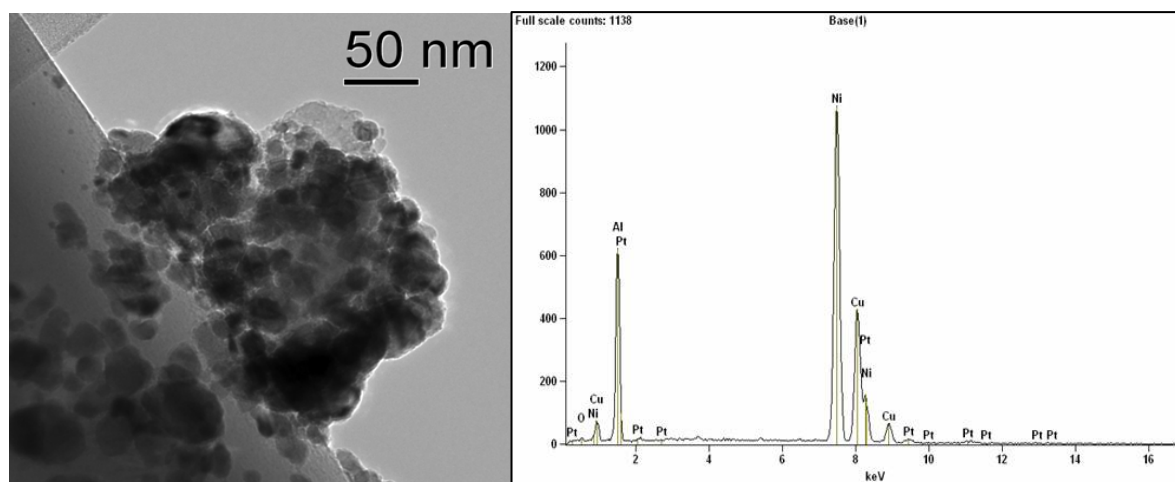


Figura 6.31 – Resultados de MET-EDS para o catalisador 0,3Pt300/10NiAA1600

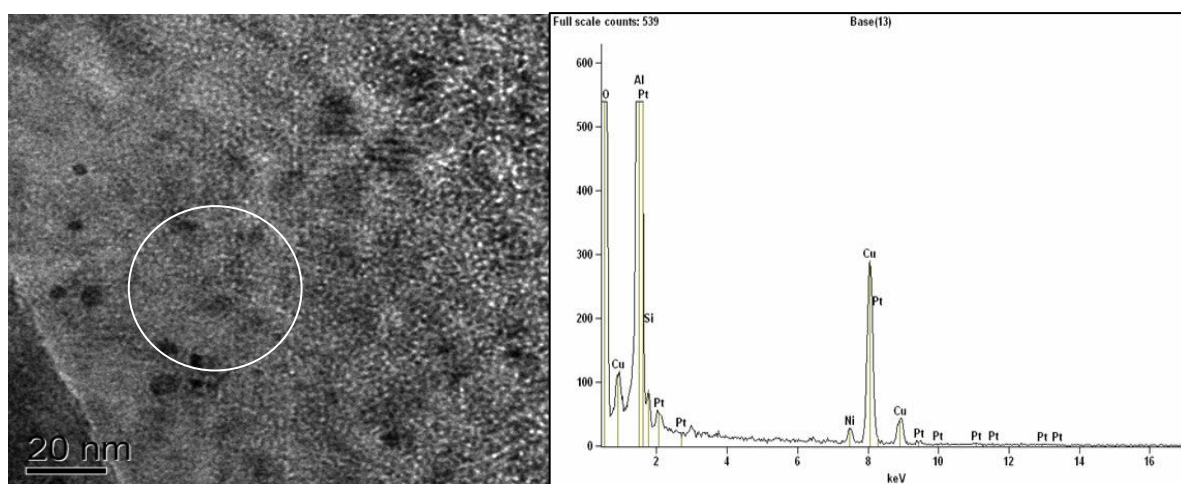


Figura 6.32– Resultados de MET para o catalisador 0,3Pt300/10NiAA1600. A figura da direita corresponde ao EDS da região indicada na figura da esquerda.

Em algumas imagens foi observada uma camada externa às partículas de Ni, mostrada na figura 6.33, que poderia ser atribuída à Pt ou apassivação da amostra com O₂, apesar de todos os esforços para mantê-la reduzida. Se essa camada fosse devido à presença de Pt, a mesma estaria ausente nos catalisadores não promovidos. Dessa forma, foi analisado

por microscopia, o catalisador 10NiAAI600 e observou-se a mesma camada, que foi atribuída então à oxidação da amostra.

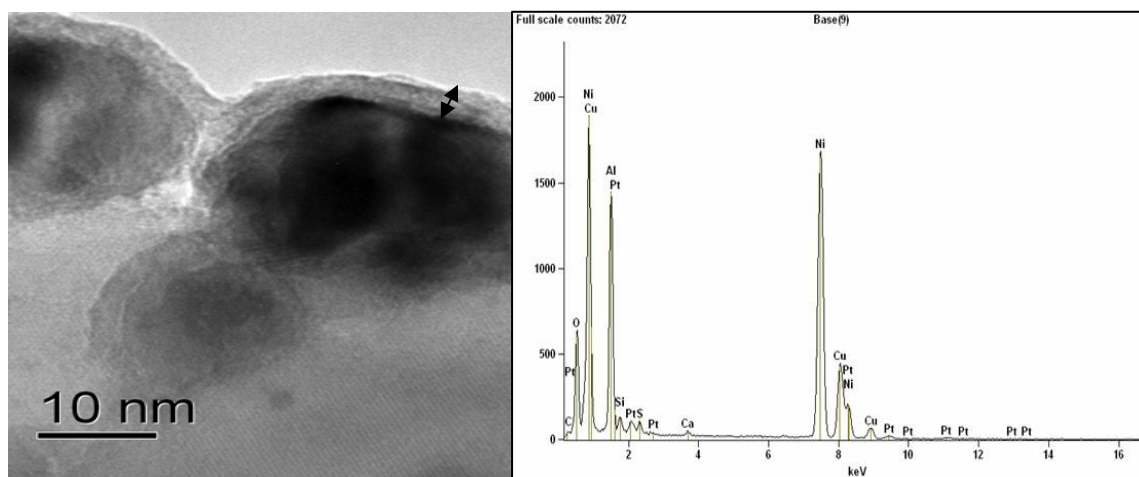


Figura 6.33 – Resultados de MET-EDS para o catalisador 0,3Pt300/10NiAAI600. Detalhe da camada externa as partículas de Ni indicada pelas setas.

Os resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão para o catalisador 0,3Pt300/10NiAAI800 são semelhantes aos encontrados para o catalisador 0,3Pt300/10NiAAI600. Não foi possível perceber nenhuma alteração devido a maior temperatura de calcinação após a impregnação do níquel. Como dito, essas imagens são apresentadas no anexo.

Novamente há um pequeno pico de Pt associado às partículas de Ni e não foi possível encontrar Ni ou Pt isolados, independente do tamanho das partículas. A mesma camada externa aparece para essa série de catalisadores e como já discutido esta pode ser atribuída à oxidação do níquel.

A partir dos resultados de microscopia de transmissão pode-se concluir que a Pt se encontra em associação com o Ni e bastante dispersa sobre toda a superfície do catalisador.

Os catalisadores foram submetidos a ensaios de quimissorção com hidrogênio. Antes da determinação da área metálica, os mesmos foram reduzidos *in situ* em condições

mais próxima das usadas nos ensaios catalíticos da unidade, na temperatura de 400°C. Os resultados não levam em consideração o grau de redução dos catalisadores nessa condição.

Devido à baixa área específica do suporte e ao alto teor de Ni usado nas impregnações, a dispersão observada para todos os catalisadores é baixa (tabela 6.8). De modo geral, quanto maior o teor de Pt menor a dispersão encontrada, como pode ser visto na figura 6.34. Devido ao método de preparo e as características dos catalisadores, isso pode ser explicado pela redutibilidade dos mesmos. Quanto maior o teor de platina, mais rápido o catalisador se reduz e maior a sinterização que ele sofre, conseqüentemente, maior é o tamanho das partículas e menor a dispersão.

Para corroborar essa teoria, pode-se notar que os catalisadores da série a 800°C apresentam resultados de dispersão maiores que os da série a 600°C e, como observado nos resultados de RTP, os primeiros se reduzem em maior temperatura. Isso é devido a maior interação com o suporte dos catalisadores da série 800 quando comparados aos catalisadores da série 600. Assim sendo os primeiros têm menor tendência à sinterização e maior área metálica, ou seja, maior dispersão. Esse comportamento será discutido novamente a seguir.

Tabela 6.8: Resumo dos resultados de quimissorção dos catalisadores com diferentes teores de Pt.

Codificação da Amostra	Dispersão metálica medida com H₂ (%)	volume de H₂ adsorvido (μmol/g)	± erro (μmol/g)
10NiAAI600	1,21	7,29	0,65
0,01Pt300/10NiAAI600	0,84	5,11	1,29
0,3Pt300/10NiAAI600	0,17	1,04	0,32
10NiAAI800	1,67	10,09	0,06
0,01Pt300/10NiAAI800	1,30	7,85	0,48
0,3Pt300/10NiAAI800	0,61	1,65	0,29

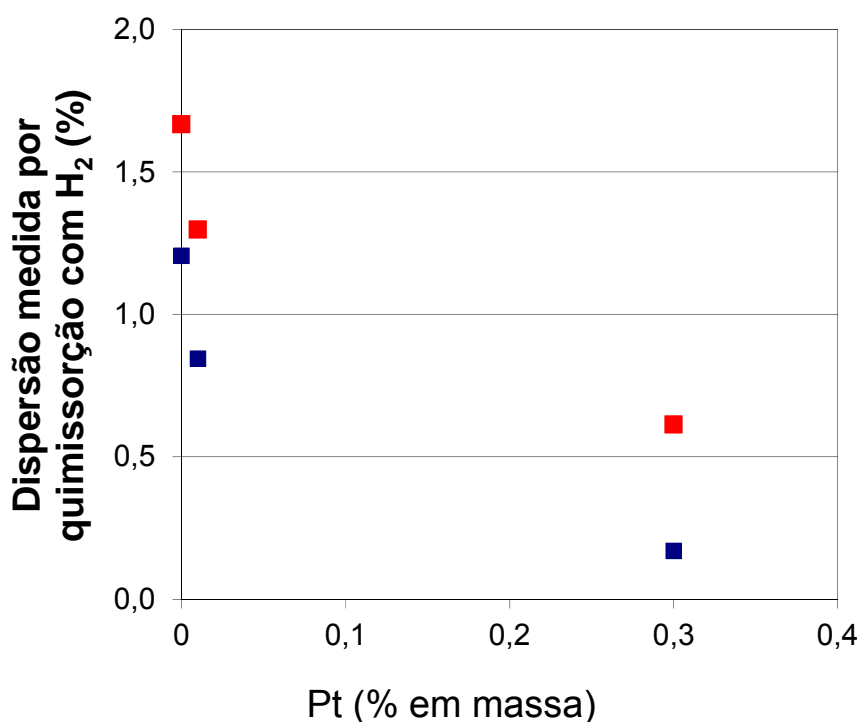


Figura 6.34: Resultados de quimissorção versus teor de Pt. Catalisadores da série 600 (■), catalisadores da série 800 (■).

Espera-se pelo método de preparo utilizado que a Pt se localize preferencialmente na superfície do catalisador. A quimissorção, por outro lado, não permite diferenciar a posição da platina nos catalisadores nem analisar a dispersão dos dois metais separadamente.

Nesse sentido os catalisadores também foram submetidos a análises de XPS. Os seis catalisadores das series 600 e 800 foram previamente reduzidos, conforme descrito em Matérias e Métodos, na temperatura de 400°C. Os catalisadores 10NiAAI600 e 0,3Pt300/10NiAAI600 também foram reduzidos a 600°C, para avaliar as alterações superficiais com a temperatura de redução.

O Ni na região 2p apresenta sinais referentes às transições 2p_{1/2} e 2p_{3/2}. A análise foi realizada apenas pela região 2p_{3/2}, que apresenta um pico principal mais intenso e um satélite para cada espécie. O Al foi analisado pela região Al 2s. A análise da Pt não pôde

ser realizada pela região Pt 4f pois há sobreposição dos picos de Al, muito mais intensos, assim sendo utilizou-se a região Pt 4d. As amostras com apenas 0,01%p/p de Platina não apresentaram sinal detectável deste elemento por XPS. A tabela 6.9 mostra as posições dos picos principais encontrados.

Tabela 6.9: Posição dos picos principais analisados por XPS, em energia de ligação (eV).

Amostra	Redução	(o)Ni 2p _{3/2}	(*)Ni 2p _{3/2}	Al 2s	(*)Pt 4d	(o)Pt 4d
	T (°C)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
10NiAAI600	400	855,4	852,2	118,5	-	-
10NiAAI600	600	855,3	852,0	118,5	-	-
10NiAAI800	400	855,4	852,2	118,5	-	-
0,01Pt10NiAAI600	400	855,4	852,1	118,5	-	-
0,01Pt10NiAAI800	400	855,5	852,3	118,5	-	-
0,3Pt10NiAAI600	400	855,4	852,2	118,5	313,8	317,5
0,3Pt10NiAAI600	600	855,2	851,8	118,5	313,9	318,7
0,3Pt10NiAAI800	400	855,5	852,2	118,5	314,2	318,6

Nota: (o) referente ao Ni²⁺, (*) referente ao Ni⁰; (o) referente a Pt oxidada, (*) referente a Pt metálica.

Em todas as amostras foram observados picos relativos a duas espécies distintas de níquel. Estes foram atribuídos a Ni²⁺ e Ni⁰. O níquel oxidado pode ser devido a presença de NiO, cujo pico é localizado em aproximadamente 853,7 eV ou de Ni(OH)₂ que apresenta um pico em 856,2 eV. Não é possível pelo XPS diferenciar os dois, podendo inclusive haver uma mistura dos mesmos. Resultados anteriores de DRX e as condições de preparo indicam que o NiO é a espécie mais provável.

Aparentemente a variação da temperatura de calcinação ou redução das amostras não levou à formação de diferentes espécies de níquel. Pode-se notar que, como demonstrado anteriormente pelos resultados de RTP, os catalisadores estão parcialmente reduzidos quando o procedimento ocorre a 400°C. Porém mesmo quando a redução é realizada a 600°C não há a completa supressão da forma de Ni²⁺. Isso será discutido em maiores detalhes nos parágrafos seguintes.

Em todas as amostras há apenas a presença de uma espécie de Al atribuída ao composto Al₂O₃, sendo o espectro de XPS obtido similar para todos os catalisadores.

As amostras com 0,3%p/p de Platina apresentaram um fraco sinal deste elemento, com superposição aos satélites do C 1s que está presente como contaminante. Desta forma, a qualidade do sinal devido à baixa intensidade dificulta uma análise mais detalhada.

Na literatura, a Pt metálica apresenta picos na região de 314,4-314,5 eV[74], enquanto a Pt oxidada apresenta picos em aproximadamente 317,0-318,0 eV[75]. Nas amostras novamente são identificadas duas espécies com diferentes estados de oxidação. As espécies metálicas possuem energia de ligação entre 313,8-314,2 eV, enquanto as espécies oxidadas apresentam picos entre 317,5-318,7 eV.

Embora haja dados contraditórios na literatura quanto à posição dos picos, pode-se afirmar que a preparação das amostras levou a diferentes composições para os óxidos da platina. A amostra 0,3Pt10NiAAI600 reduzida a 400°C apresenta picos mais próximos à referência de PtO, enquanto as amostras 0,3Pt10NiAAI600 reduzida a 600°C e 0,3Pt10NiAAI800 reduzida a 400°C apresentam picos referentes a PtO₂.

Assumindo o níquel oxidado como NiO e considerando a soma dos elementos Ni, Al e Pt, esta última apenas quando presente e quantificável, igual a 100%, foi calculada a porcentagem atômica dos metais e as relações entre as espécies oxidadas e reduzidas, tabela 6.10. A quantificação de oxigênio ou outros elementos presentes no catalisador devido ao preparo ou tratamento não foi considerado.

Tabela 6.10: Análise quantitativa em porcentagem atômica do conteúdo de Ni, Al e Pt analisados por XPS.

Catalisadores reduzidos a 400°C	%Ni _{total}	%Ni ⁰	%Ni _{oxi}	%Al	%Pt _{total}	%Pt _{oxi}	%Pt ⁰	Total (Ni+Al+Pt)
10NiAAI600	13,7	3,5	10,2	86,3	-	-	-	100,0
0,01Pt300/10NiAAI600	13,8	3,5	10,3	86,2	-	-	-	100,0
0,3Pt300/10NiAAI600	15,8	2,6	13,2	83,0	1,2	0,5	0,7	100,0
10NiAAI800	16,6	4,3	12,3	83,4	-	-	-	100,0
0,01Pt300/10NiAAI800	15,3	3,2	12,1	84,7	-	-	-	100,0
0,3Pt300/10NiAAI800	17,3	2,5	14,8	81,6	1,1	0,3	0,8	100,0
Catalisadores reduzidos a 600°C	%Ni _{total}	%Ni ⁰	%Ni _{oxi}	%Al	%Pt _{total}	%Pt _{oxi}	%Pt ⁰	Total (Ni+Al+Pt)
10NiAAI600	11,8	3,3	8,5	88,2	-	-	-	100,0
0,3Pt300/10NiAAI600	13,1	3,5	9,6	85,8	1,0	0,8	0,2	99,9

Nota: *total* refere-se a porcentagem atômica total do respectivo metal, ⁰ refere-se a porcentagem do metal na forma reduzida e *oxi* refere-se a porcentagem de metal na forma oxidada.

Na figura 6.35 tem-se a comparação das amostras de catalisadores não promovidos com Platina. O aumento da temperatura de redução do catalisador 10NiAAI600 de 400°C para 600°C reduz a exposição total de níquel na superfície. A porcentagem de níquel no estado oxidado reduz-se com o aumento da temperatura de redução, o que é esperado visto que o catalisador se reduz em maior extensão, porém essa redução não é acompanhada de um respectivo aumento da porcentagem de níquel metálico na superfície.

Esse comportamento pode ser atribuído ao recobrimento das partículas de níquel pelo suporte, o que é pouco provável para aluminas ou a coalescência das partículas de níquel devido à baixa interação do níquel com o suporte. Com o crescimento das partículas, as mesmas passam a ter menor área específica e dessa forma o XPS, por ser uma técnica de superfície, detecta uma menor quantidade de níquel. Essa segunda hipótese parece mais provável.

Comparando os resultados observados para os catalisadores 10NiAAI600 e 10NiAAI800, ambos reduzidos a 400°C, percebe-se que para o último é encontrada uma maior porcentagem de Ni total na superfície. Como o catalisador 10NiAAI800 possui uma maior interação com o suporte, conforme demonstrado pelos resultados de RTP, este possui uma menor tendência à sinterização e, assim sendo quando submetido à redução, encontra-se um maior teor de Ni total na superfície. Analogamente, há também um maior teor de Ni⁰ para o catalisador 10NiAAI800, sem que isso signifique um menor teor de Ni no estado oxidado, quando comparado ao catalisador 10NiAAI600.

Dessa forma, com a maior interação do metal do suporte, há uma menor sinterização do mesmo e obtém-se maior porcentagem atômica de níquel total superficial para os catalisadores da série 800. A menor tendência à sinterização também acarretou um maior teor de níquel metálico, apesar dos resultados anteriores demonstrarem que os catalisadores calcinados a 600°C, após a impregnação com níquel, apresentam maior redutibilidade.

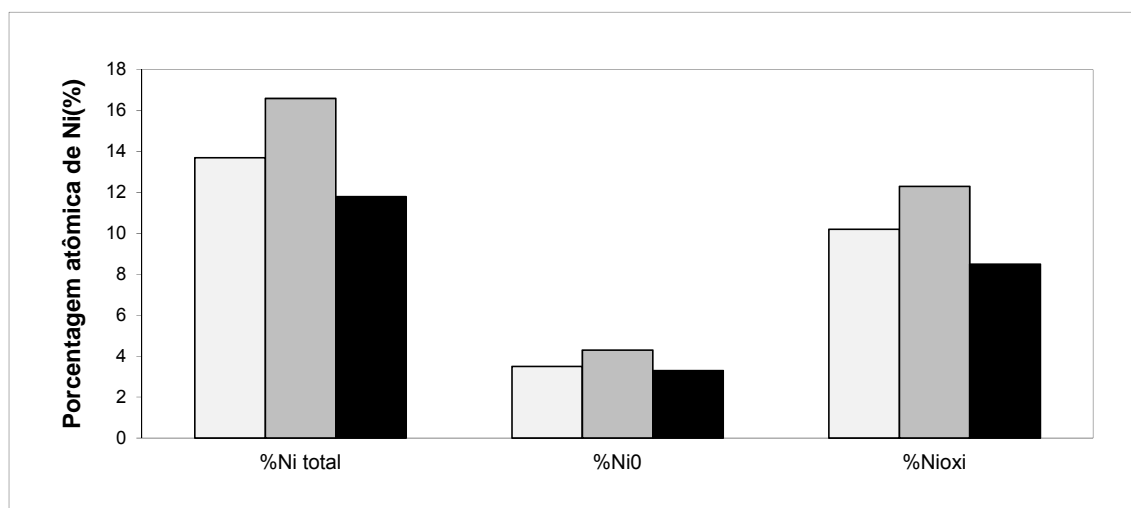


Figura 6.35: Composição atômica das diferentes espécies de níquel por XPS para o catalisador 10NiAA1600 reduzido a 400°C (□), o catalisador 10NiAA1800 reduzido a 400°C (■) e o catalisador 10NiAA1600 reduzido a 600°C (■).

RICHARDSON realizou dois diferentes estudos com NiO não suportado e suportado em α -Al₂O₃ que mostraram diferentes tendências de crescimento dos cristais durante a etapa de redução. No primeiro estudo [76] foi avaliada a mudança do tamanho dos cristais de Ni⁰ e NiO durante a redução para partículas de NiO não suportadas. Foi demonstrado que durante a redução os cristais de NiO tem seu tamanho reduzido enquanto os cristais de Ni⁰ aumentam de diâmetro. Esse comportamento foi atribuído à aglomeração e sinterização dos cristais de Ni⁰ formados durante a redução. No segundo estudo [64], realizado com um catalisador com 10%p/p de NiO em α -Al₂O₃ promovido com CaO, não houve alteração do tamanho dos cristais de NiO conforme a redução avançava. Os cristais de Ni⁰ formados, por outro lado, teriam diâmetros menores que os de NiO e aparentemente nos estágios finais de redução foram formados cristais com menores diâmetros. Ambos os resultados são mostrados na figura 6.36.

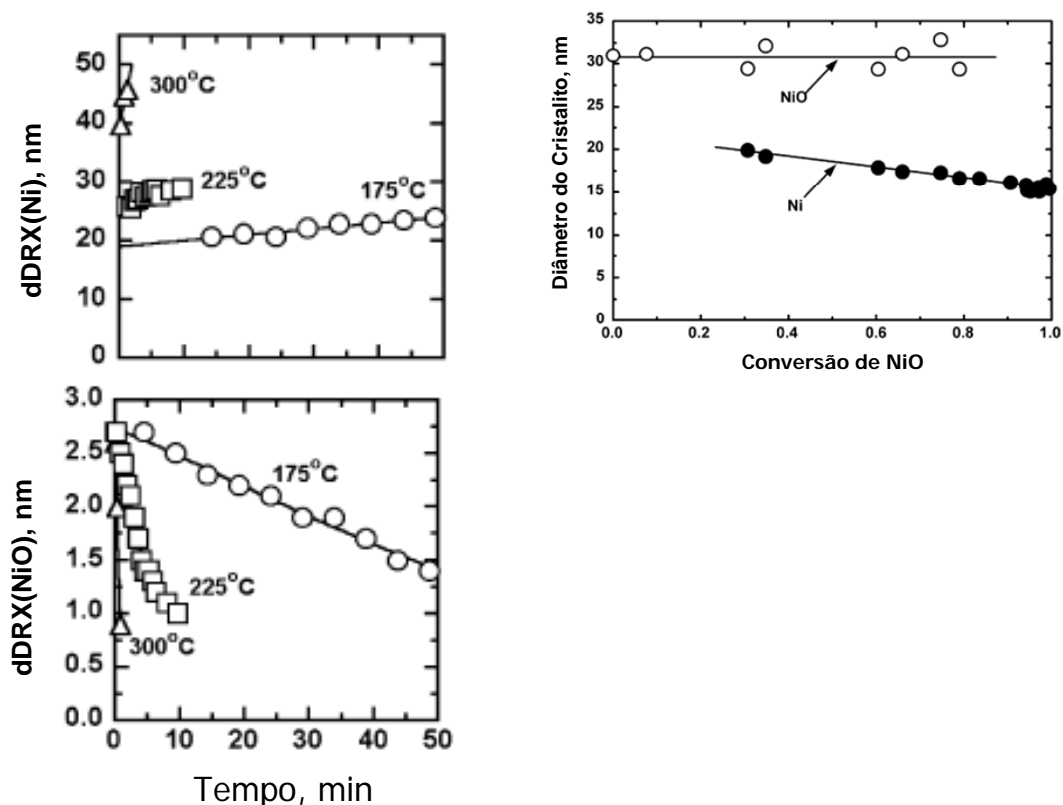


Figura 6.36: Na esquerda crescimento dos cristallitos de Ni e NiO durante a redução em diferentes temperaturas de partículas de NiO não suportadas[76]. Na direita o diâmetro dos cristais de Ni^o e NiO durante a redução a 350°C de um catalisador de 10% em NiO em α -Al₂O₃[64].

Para comparar as porcentagens atômicas de níquel e seus diferentes estados de oxidação para os catalisadores promovidos com Pt, as respectivas quantidades de Ni e Al foram normalizadas retirando a Pt da soma total. Apesar dos teores baixos de Pt e da dificuldade de detecção, algumas tendências podem ser discutidas.

A primeira observação que pode ser feita é que os catalisadores calcinados a 800°C, figura 6.37, promovidos ou não com Pt apresentam maior teor de níquel total superficial do que os catalisadores da série 600, figura 6.38. Novamente isso pode ser atribuído a maior interação com o suporte e conseqüente menor tendência à sinterização dos catalisadores calcinados a 800°C após a impregnação com o níquel.

As porcentagens atômicas de Ni_{total}, Ni_{oxi} e Ni^o são praticamente as mesmas para os catalisadores 10NiAAI600 e 0,01Pt300/10NiAAI600, figura 6.37. Esse comportamento não era esperado, visto que foi demonstrado que mesmo nesse baixo teor a platina aumenta a redutibilidade e conseqüentemente deveria ser observado um menor teor de

Ni^o e/ou um menor teor de Ni^o, devido à sinterização do níquel, conforme discutido nos parágrafos anteriores. Por outro lado, essa tendência observa-se claramente na série de catalisadores a 800°C, onde o catalisador 0,01Pt300/10NiAAI800 tem menor teor de níquel metálico e oxidado que o não promovido, figura 6.38.

Para ambas as séries, os catalisadores com 0,3%p/p de Pt apresentam um maior teor de níquel total. Pode-se supor que isso se deva à estabilização da superfície devido à interação do níquel com a platina durante a etapa de calcinação a que foram submetidos.

O teor de níquel metálico superficial obtido para os catalisadores com 0,3%p/p de Pt é inferior ao dos catalisadores não promovidos. Esse comportamento era esperado já que os catalisadores com maior teor de Pt apresentam maior redutibilidade, logo a partir da discussão anterior, espera-se que os mesmos apresentem o menor teor de Ni^o na superfície devido a maior sinterização do mesmo. Além da maior sinterização de níquel devido a maior redutibilidade pode estar havendo a cobertura do níquel pelas moléculas de platina, o que poderia resultar em porcentagens de níquel metálico menores.

O catalisador 0,3Pt300/10NiAAI600 também foi reduzido a 600°C, figura 6.39. Nesse caso espera-se um teor ainda menor de Ni^o metálico, devido a sua maior redução e consequente coalescência, porém isso não ocorreu.

Quando submetido à calcinação em maiores temperaturas observa-se que a Pt sinteriza. Aparentemente esse comportamento também ocorre ao se reduzir o catalisador 0,3Pt300/10NiAAI600 a 600°C. Assim sendo, o teor de Ni^o metálico é maior do que o observado quando o mesmo catalisador é reduzido a 400°C e a porcentagem de Pt^o é ligeiramente inferior, de 1,2 para 1,0%. Dessa forma a hipótese de que a Pt estaria cobrindo as partículas de níquel parece mais provável, visto que a sua sinterização reduziria a cobertura sobre as partículas de níquel, aumentando a porcentagem de Ni^o encontrada.

Uma última observação pode ser feita. Os teores observados para os três catalisadores promovidos com 0,3%p/p de platina entre 1,2-1,0% demonstram que há uma concentração deste metal na superfície do catalisador, mesmo considerando-se que o oxigênio não foi levando em conta nesses cálculos.

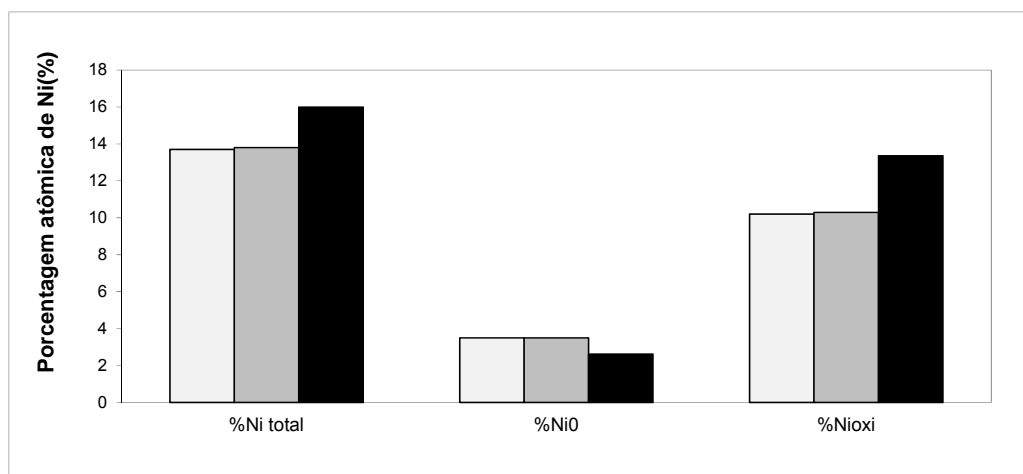


Figura 6.37: Composição atômica das diferentes espécies de níquel por XPS, da série de catalisadores calcinados a 600°C, catalisador 10NiAA1600 (□), catalisador 0,01Pt300/10NiAA1600 (■) e catalisador 0,3Pt300/10NiAA1600(■), todos reduzidos a 400°C .

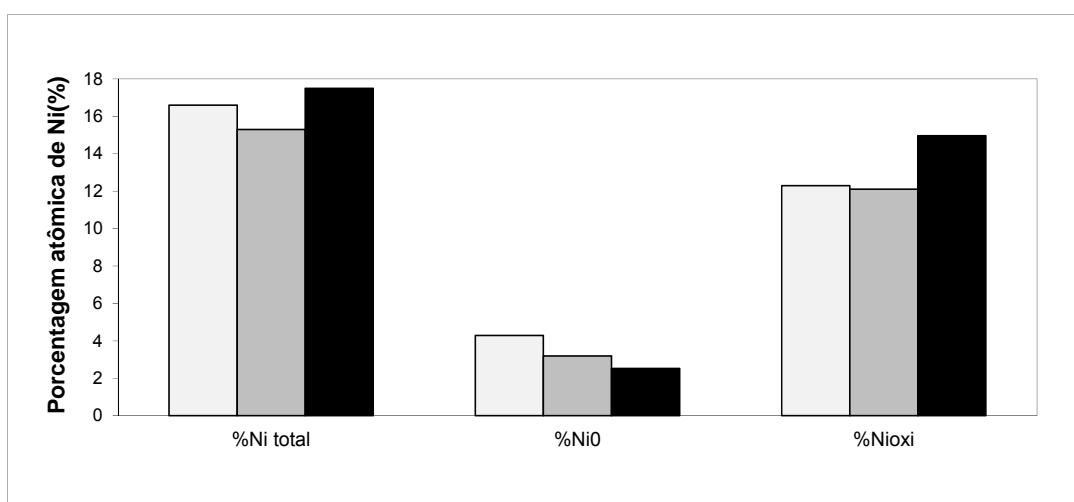


Figura 6.38: Composição atômica das diferentes espécies de níquel por XPS, da série de catalisadores calcinados a 800°C, catalisador 10NiAA1800 (□), catalisador 0,01Pt300/10NiAA1800 (■) e catalisador 0,3Pt300/10NiAA1800(■), todos reduzidos a 400°C .

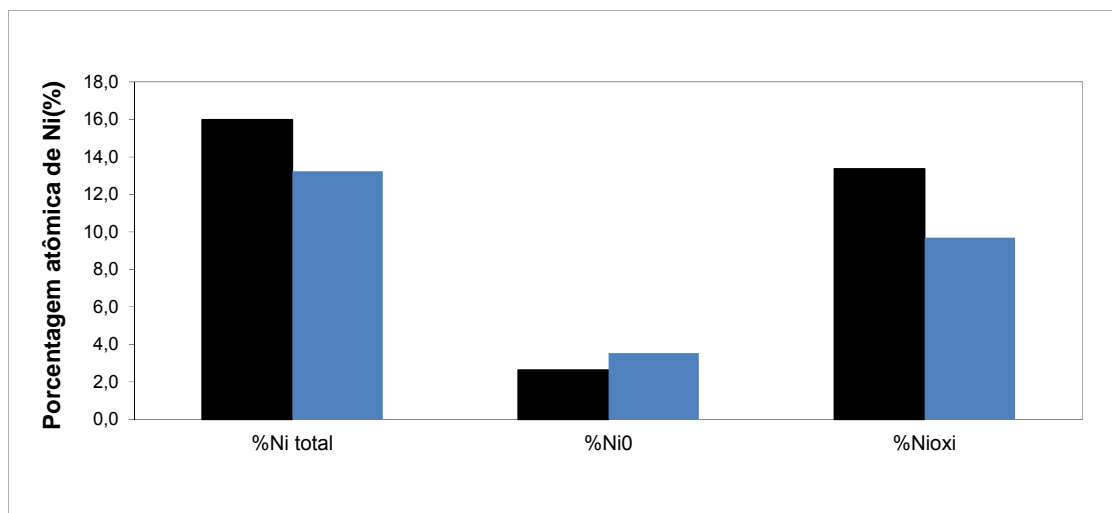


Figura 6.39: Composição atômica das diferentes espécies de níquel por XPS do catalisador 0,3Pt300/10NiAA1600 (■), calcinado a 400°C e do mesmo catalisador calcinado a 600°C (■).

Para resumir o comportamento do conteúdo de níquel metálico superficial com a redutibilidade, todos os catalisadores reduzidos a 400°C foram reunidos na figura 6.40. Percebe-se a tendência de redução do conteúdo de Ni⁰ obtido por XPS, com o aumento da redutibilidade dos catalisadores.

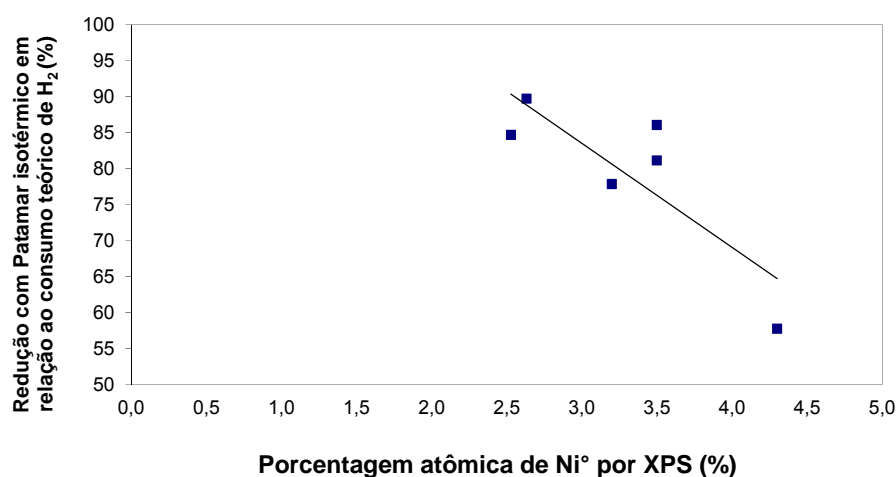


Figura 6.40: Composição atômica de Ni⁰ obtido por XPS dos catalisadores reduzidos a 400°C versus a porcentagem de redução do RTP com patamar isotérmico a 400°C em relação ao consumo teórico de hidrogênio.

Analogamente, embora sejam métodos diferentes e a validade dos mesmos não esteja sendo discutida, a composição atômica de níquel metálico superficial foi correlacionada com a dispersão metálica obtida por quimissorção para todos os catalisadores da série 600 e 800°C. Pode-se observar que a tendência se mantém, quanto maior a porcentagem de Ni⁰ obtida por XPS, maior a dispersão do catalisador.

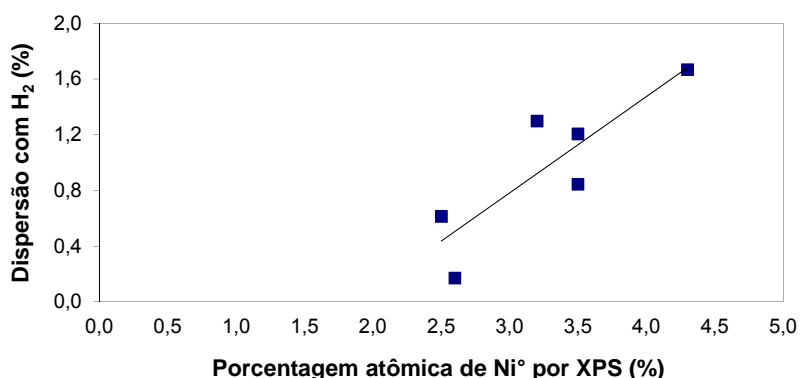


Figura 6.41: Composição atômica de Ni⁰ obtido por XPS dos catalisadores reduzidos a 400°C versus a porcentagem de dispersão obtida por quimissorção.

6.2.1 Conclusões parciais

Foi possível demonstrar que a platina influencia a redução do catalisador de Ni/ α -Al₂O₃, mesmo em teores da ordem de 0,01%p/p, mas que seu efeito é proporcional a quantidade utilizada no preparo do catalisador. Essa observação é válida para os catalisadores das séries 600 e 800.

O efeito da Pt no aumento da redutibilidade do catalisador também é observado na redução com H₂+H₂O(v) e CH₄+H₂O(v). A presença de água retarda a redução do catalisador quando comparado com a redução com hidrogênio puro.

Embora a redução com metano e vapor aconteça em maior temperatura, quando comparada à redução com H₂, a primeira possui um perfil mais acentuado, ocorrendo

mais rapidamente. A proximidade dos átomos de Ni^o gerados facilitaria a difusão superficial dos mesmos através da superfície do suporte e a sua nucleação em *clusters* metálicos de níquel. Dessa forma a reação ocorreria mais rapidamente.

Os resultados de microscopia de transmissão mostraram uma distribuição heterogênea do tamanho de partículas. Também se observou que a platina se encontra dispersa sobre a superfície do catalisador, em associação com o níquel e sem indicativo de segregação.

Tanto os resultados de quimissorção, quanto os de XPS indicaram que o aumento do teor da platina ocasiona uma maior sinterização do catalisador e uma menor área metálica. Observou-se também que os catalisadores da série 800 apresentaram uma maior dispersão, atribuída a sua maior interação com o suporte e uma menor sinterização, quanto comparados aos catalisadores da série 600.

Também foi demonstrado que, conforme esperado, a platina se localiza preferencialmente na superfície dos catalisadores.

Os catalisadores quando reduzidos a 400°C com patamar isotérmico apresentaram diferentes porcentagens de redução. Nesta condição, apenas o catalisador 0,3Pt300/10NiAAI600 poderia estar completamente reduzido. Esta foi a temperatura escolhida para a redução dos catalisadores antes dos testes de avaliação catalítica, por ser uma condição que permite diferenciá-los.

6.3 - Estudo da estabilidade dos catalisadores de Ni e Pt-Ni/ α -Al₂O₃ em condições de oxidação e quanto à formação de coque

6.3.1 Avaliação da estabilidade dos catalisadores de Ni e Pt-Ni em condições de oxidação

Apesar dos catalisadores serem reduzidos a 400°C na maioria das condições de testes e caracterizações utilizadas nesse trabalho, pode-se esperar que, dependendo da unidade

industrial e da posição do catalisador no leito catalítico, o mesmo possa ser reduzido em temperaturas relativamente mais altas e próximas de 500°C. Em operação, o catalisador também pode ser submetido a temperaturas ainda maiores, podendo chegar a 600°C.

Por outro lado, conforme discutido na seção 6.1 deste capítulo, o catalisador promovido com platina foi calcinado a apenas 300°C após sua etapa de impregnação. Dessa forma, abre-se um importante questionamento sobre o efeito da platina na maior redutibilidade do catalisador, quando o mesmo for submetido a maiores temperaturas.

Além disso, durante a operação de uma planta industrial o catalisador é submetido a uma série de paradas de operação e repartidas. No procedimento de parada, o catalisador é submetido à passagem de vapor, sendo parcialmente oxidado. Nos procedimentos de repartida o mesmo é reduzido novamente, embora por um tempo relativamente menor do que o necessário para a primeira redução do catalisador. Dessa forma, o catalisador deve mostrar-se estável durante os possíveis ciclos de redução-oxidação a que deverá ser submetido em operação industrial.

Com o objetivo de avaliar essas questões, foram realizados ciclos de redução-oxidação (ReOx), para os catalisadores 10NiAAI600, 0,01Pt300/10NiAAI600 e 0,3Pt300/10NiAAI600. Iniciou-se com a redução dos mesmos com rampa de temperatura até 700°C, seguida da oxidação em três diferentes temperaturas 300, 600 e 900°C. Após isso, os catalisadores passaram por uma segunda redução e depois por uma segunda oxidação, nas mesmas temperaturas do primeiro ciclo. Todo o procedimento está descrito em detalhes no capítulo 5 e os resultados estão apresentados conjuntamente na figura 6.42.

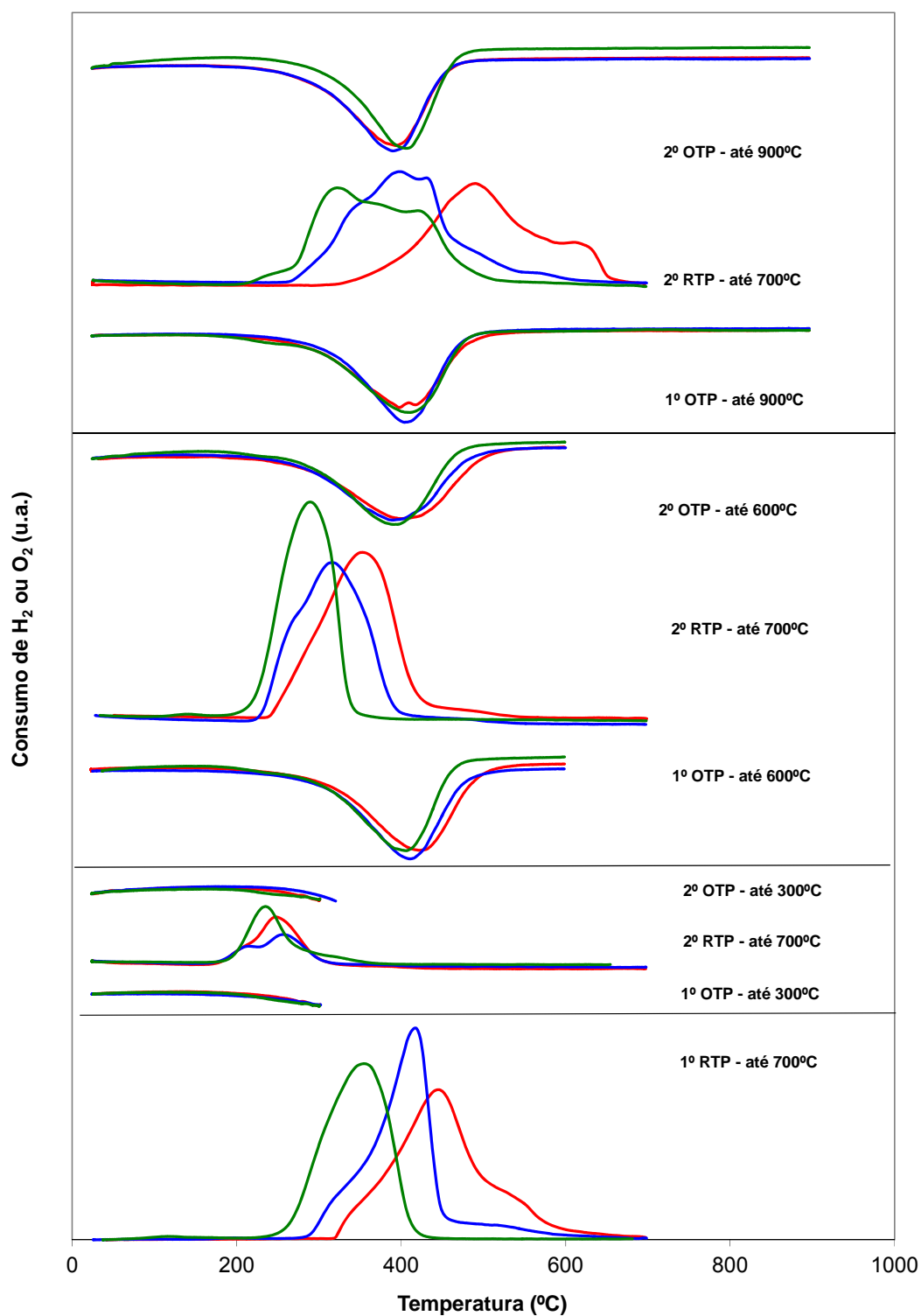


Figura 6.42 – Resultados de Ciclos de redução (RTP) e oxidação (OTP) em diferentes temperaturas para os catalisadores 10NiAA1600 (—), 0,01Pt300/10NiAA1600 (—) e 0,3Pt300/10NiAA1600 (—).

O primeiro RTP é idêntico para todos os ciclos ReOx, dessa forma, foi apresentado apenas uma vez. Para cada catalisador foi realizado uma análise para cada temperatura de oxidação.

A temperatura de 300°C é uma temperatura razoavelmente baixa e insuficiente para oxidar completamente os catalisadores. Isso se torna claro quando se compara a 1^oOTP a 300°C com a 1^oOTP a 600°C. Nota-se então que a temperatura de 300°C é justamente onde se inicia o pico de consumo de O₂.

Como a condição de oxidação a 300°C é relativamente branda, tampouco se espera que haja modificações estruturais, visto que, após a impregnação do níquel, os catalisadores foram calcinados a 600°C e, após a impregnação com a platina, foram calcinados na mesma temperatura usada nesta oxidação.

Considerando o consumo de hidrogênio do segundo RTP em relação ao primeiro pode-se estimar que a porcentagem de oxidação durante a primeira OTP até 300°C é próxima para todos os catalisadores, situando-se entre 12-19%.

Observa-se também que a faixa da temperatura de redução desses catalisadores após a primeira oxidação é ligeiramente inferior à observada no primeiro RTP. Essa menor temperatura observada no segundo RTP já havia sido mostrada na figura 2.29. Nesse caso, a diferença do catalisador apresentado na curva (a) em relação ao da curva (b) é que o último passou por uma etapa de redução a 1123K (850°C), sendo após isso novamente oxidado a 300°C e então submetido ao ensaio de RTP. Observa-se que ao passar por um procedimento de redução, o catalisador tem o formato da curva alterado. Adicionalmente, a temperatura em que a segunda redução se processa é inferior. Isso provavelmente deve-se a manutenção de sítios de níquel metálico durante a oxidação que servem de núcleo para a segunda redução do catalisador [41]. Da mesma maneira que a Pt^o, os sítios de Ni^o remanescentes ativariam o H₂ e o transfeririam para o NiO permitindo que o mesmo se reduzisse em temperatura mais baixa.

Analisando o ciclo seguinte, a temperatura de oxidação de 600°C é ideal para avaliar a estabilidade do catalisador, visto que é suficiente para oxidá-lo em maior extensão. Além disso, esta temperatura é maior do que a temperatura de calcinação usada após a impregnação da platina durante o preparo. Adicionalmente, é uma temperatura próxima da operação das unidades para a região de topo do reformador e conseqüentemente próxima da temperatura em que ocorreria a passagem de vapor durante as paradas.

A primeira oxidação ocorre para os três catalisadores em temperaturas muito próximas, diferente do observado na redução. O catalisador com menor temperatura de

oxidação é o catalisador com 0,3%p/p de platina, seguido do catalisador com 0,01%p/p e do catalisador monometálico de níquel, com temperaturas de oxidação de 422, 410 e 406°C respectivamente. Esses resultados são coincidentes considerando o erro de 3% na temperatura previsto pelo método.

Novamente a temperatura de redução do 2ºRTP é inferior a do primeiro. Conforme discutido anteriormente, mesmo na temperatura de oxidação de 600°C o catalisador não seria completamente oxidado e ainda poderiam restar sítios de níquel metálico. Pode-se concluir, baseado nesses resultados, que mesmo após a oxidação em maior temperatura, 600°C, o efeito da platina no aumento da redutibilidade do catalisador se mantém. Dessa forma o catalisador se manteria estável durante os ciclos de oxidação e redução a que poderia ser submetido, mesmo em temperaturas mais altas.

É interessante observar que, como demonstrado na seção anterior, quando os catalisadores com 0,3%p/p de platina foram calcinados em maiores temperaturas durante seu preparo, o efeito da platina foi reduzido, porém aqui isto não ocorreu.

Pode-se especular que a primeira redução realizada antes da oxidação a 600°C, protege o catalisador das modificações estruturais observadas quando ele é calcinado em maior temperatura. Provavelmente durante a redução ocorre a formação de uma maior interação da platina com níquel que retardaria a sua sinterização.

Mesmo no catalisador 10NiAAI600 ocorrem modificações durante a primeira redução, visto que no 2ºRTP não se observa mais o ombro relativo a estruturas com maior interação com o suporte. Os deltas observados no 2ºRTP, tabela 6.3, em relação à temperatura de redução do catalisador não promovido são semelhantes aos obtidos no primeiro RTP.

Tabela 6.11: Resumo dos resultados do 2ºRTP após o 1ºOTP a 600°C para os catalisadores da série 600.

Codificação da Amostra	T de Redução (pico de máx Intensidade) (°C)	Δ T (°C)
10NiAAI600	353	0
0,01Pt300/10NiAAI600	315	-38
0,3Pt300/10NiAAI600	290	-63

Segundo o trabalho de LAMBER [68] haveria o início da formação de aluminato de níquel para catalisadores de níquel suportados em γ -Al₂O₃ e α -Al₂O₃ oxidados em temperaturas da ordem de 500°C. Por outro lado, mesmo após os catalisadores serem submetidos a oxidação a 600°C, não é percebido no 2ºRTP nenhuma formação de aluminato, o que poderia ser indicado por estruturas com maior interação com suporte e consequentemente maior temperatura de redução.

Finalmente, analisando o último ciclo ReOx, após o 1ºOTP a 900°C vê-se a formação de estruturas com maior interação com o suporte. Nos catalisadores promovidos com platina, porém, são observadas menores alterações.

O catalisador 10NiAAI600 apresenta um ombro com máxima intensidade após 600°C, uma temperatura superior ao esperado na região do topo do catalisador. Assim, após um possível evento de disparo de temperatura, se submetido a uma nova redução, esse catalisador permaneceria parcialmente oxidado.

Apesar dos catalisadores promovidos também apresentarem modificações estruturais, estes ainda poderiam ser reduzidos em temperatura inferiores a 600°C. A interação do níquel com a Pt parece desfavorecer a formação de espécies com maior interação com o suporte. De outra forma, em presença do promotor, há uma maior manutenção da espécie NiO após a oxidação em alta temperatura o que favorece a redução dos catalisadores. Assim sendo, pode-se observar que a presença da Pt aumenta a estabilidade dos catalisadores quando submetidos a oxidação em temperaturas tão alta quanto 900°C.

6.3.2 Avaliação da estabilidade dos catalisadores de Ni e Pt-Ni/ α -Al₂O₃ em condições de formação de coque

A formação de coque é uma das principais causas de desativação dos catalisadores de reforma a vapor. Com o objetivo de avaliar a influência da promoção com a platina na formação de coque foram conduzidos ensaios de ATG com uma corrente gasosa contendo 0,75% C₄H₁₀, 95,29% de He, 3,02% de vapor de água e 0,94% de H₂. Com essa mistura obteve-se uma relação vapor/carbono de 1,0.

Foi escolhido o butano para esse ensaio devido à já conhecida tendência de formação de coque com o aumento do peso molecular dos compostos presentes no gás natural. Também é conhecido que os catalisadores contendo níquel como fase ativa catalisam a formação de grafite, o que pode levar à formação de carbono filamentosos e acelerar a desativação dos mesmos. Dessa forma, o butano é uma boa escolha, visto ser este o responsável por ocasionar a mais severa formação de grafite [69].

Nos ensaios denominados CT1 os catalisadores foram reduzidos a 400°C, em fluxo de H₂ em He, ou seja, na mesma temperatura utilizada nos testes de RTP com patamar isotérmico e nos testes de avaliação catalítica.

A etapa de redução dos ensaios CT1 é apresentada na figura 6.43. Como já tinha sido observado em ensaios anteriores, a redução é parcial nessa condição, tanto para o catalisador sem Pt, quanto para o catalisador com o menor teor deste metal, sendo completa apenas para o catalisador com o maior teor de platina.

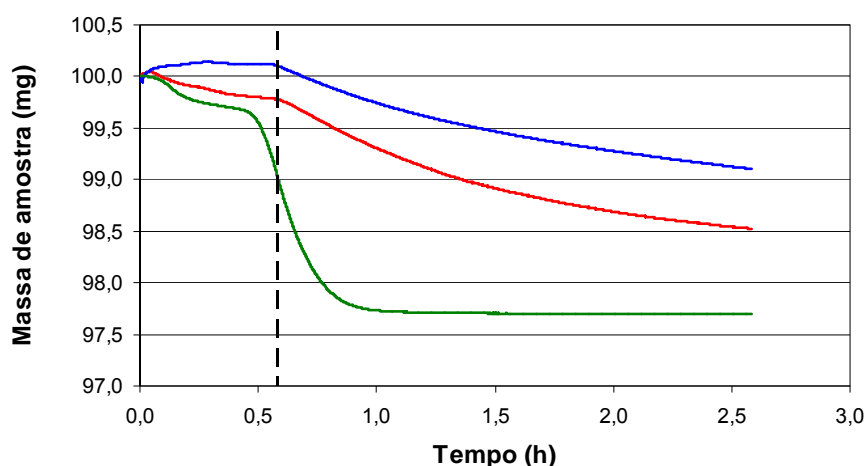


Figura 6.43 – Etapa de redução com patamar isotérmico a 400°C nos testes de formação de coque, CT1. Catalisador 10NiAA1600(—), 0,01Pt300/10NiAA1600 (—) e 0,3Pt300/10NiAA1600 (—). A linha pontilhada indica o ponto em que a temperatura de 400°C foi atingida.

Esse comportamento se reflete na porcentagem de perda de massa observada, tabela 6.12. A perda de massa de 1,97% obtida na etapa de redução para o catalisador 0,3Pt300/10NiAA1600 é próxima da porcentagem encontrada na redução completa nos

experimentos de redução com H₂ realizados no ATG, tabela 6.7. Não se observa perda de massa adicional associada à redução no início da etapa de formação de coque, figura 6.44.

Tabela 6.12: Resumo das perdas de massa na redução a 400°C por 2 horas, na redução no início da etapa de coqueamento e do ganho de massa na formação de coque.

Codificação da Amostra	Redução (% perda de massa)	Redução na etapa de formação de coque (% perda de massa)	Redução total (% perda de massa)	Formação de Coque (% ganho de massa)
10NiAAI600	1,26	0,43	1,69	1,85
0,01Pt300/10NiAAI600	1,03	0,84	1,87	1,20
0,3Pt300/10NiAAI600	1,97	0,00	1,97	1,02

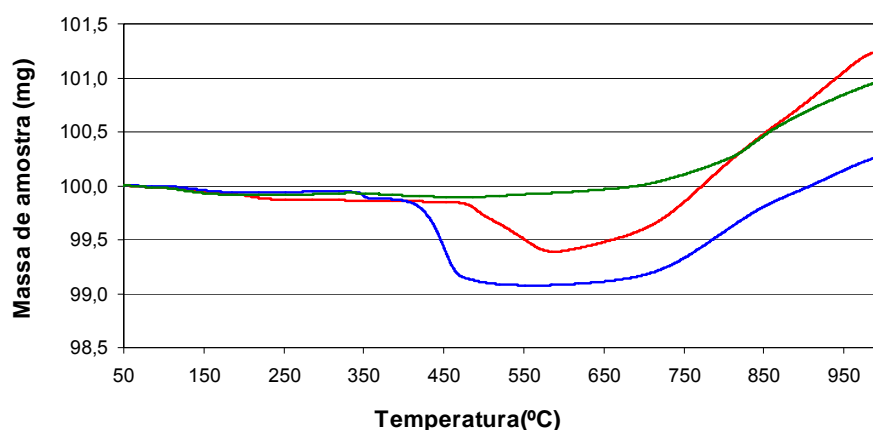


Figura 6.44 – Etapa de coqueamento na temperatura de 50 a 1000°C, experimento CT1. Catalisador 10NiAAI600(—), 0,01Pt300/10NiAAI600 (—) e 0,3Pt300/10NiAAI600 (—).

Por outro lado, observa-se uma redução menor para o catalisador 0,01Pt300/10NiAAI600, quando comparado com o catalisador não promovido. A menor redução obtida nessa etapa é compensada por uma maior redução no início da etapa de formação de coque com butano. Assim sendo, a redução observada durante todo o experimento (tabela 6.7) segue a ordem esperada de redutibilidade 0,3Pt300/10NiAAI600>0,01Pt300/10NiAAI600>10NiAAI600 e é bastante próxima para os três catalisadores.

A redução do catalisador em presença de C_4H_{10} não é inesperada, visto que este hidrocarboneto é menos termoestável que o metano. Industrialmente, observa-se um início de redução em menor temperatura quando existem hidrocarbonetos com maior peso molecular que metano presentes no gás natural [9]. Além disso, o H_2 presente na corrente gasosa de entrada também pode contribuir para a redução adicional do catalisador no início da etapa de coqueamento.

Analisando a figura 6.45, onde é apresentada apenas a região da figura 6.44 relacionada ao ganho de massa atribuído à formação de coque, observa-se que embora a formação de coque se inicie em menor temperatura para o catalisador com 0,3%p/p de Pt, a 480°C aproximadamente, o total de coque formado é menor do que para os outros catalisadores. A formação de coque se inicia a aproximadamente 580°C para o catalisador com 0,01%p/p de Pt e a 590°C para o catalisador não promovido. Essa diferença de temperatura onde se inicia o ganho de massa pode ser devido à redução no início da etapa de coqueamento.

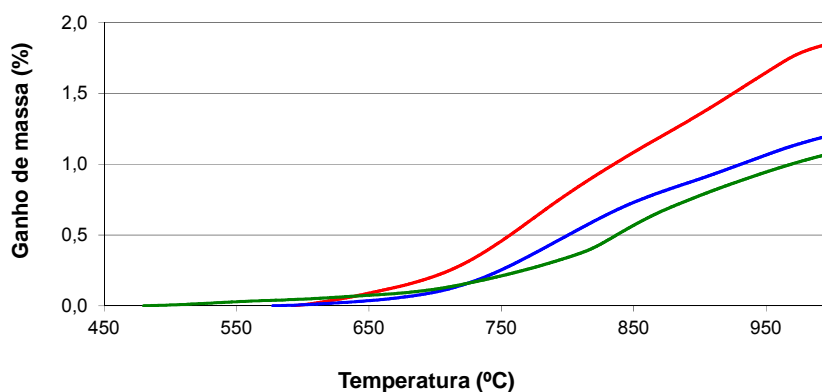


Figura 6.45 – Seção da etapa de coqueamento onde ocorre ganho de massa, experimento CT1. Catalisador 10NiAAI600(—), 0,01Pt300/10NiAAI600 (—) e 0,3Pt300/10NiAAI600 (—).

As taxas de formação de coque são de 4,9, 2,8 e 2,2 μg de coque/ $^{\circ}\text{C}$ para os catalisadores, 10NiAAI600, 0,01Pt300/10NiAAI600 e 0,3Pt300/10NiAAI600, respectivamente. Um dos motivos para a menor taxa de formação de coque para os

catalisadores promovidos pode ser a sua maior redução nas condições estudadas, já que se sabe que o catalisador não reduzido tem maior tendência à formação de coque do que o reduzido. Dessa forma, a presença da Pt também ocasiona uma menor desativação pela formação de coque devido à maior redução do catalisador.

Além da maior redução, analogamente ao que ocorre com o Au, a presença de Pt pode afetar a superfície do catalisador reduzindo sua tendência para a formação de coque, na medida em que aumentaria o número de coordenação dos átomos de níquel na superfície vizinhos aos átomos de Pt [69]. Outro motivo para menor formação de coque nos catalisadores promovidos pela Pt pode ser a maior energia que este metal apresenta para a adsorção de C*, que vem a ser um dos intermediários para a formação de coque, figura 2.32 [66]. Os motivos do comportamento dos catalisadores promovidos com a Pt na formação de coque serão discutidos em maior detalhes ao final dessa seção.

Embora esses resultados sejam um bom indicativo de como o catalisador se comporta em uma condição de redução desfavorável, o fato de a redução continuar a ocorrer durante a etapa de coqueamento pode mascarar algum ganho de massa relativo à formação de coque em baixa temperatura. Assim sendo, foi realizado um novo ensaio denominado CT2 que tem como diferença principal a etapa de redução isotérmica a 600°C. Dessa forma, assegura-se que a redução ocorre em maior extensão e pode-se avaliar o coqueamento de maneira isolada, ou seja, pode-se avaliar se nos ensaios de CT1 a menor formação de coque está associada a maior redução dos catalisadores promovidos.

Quando se reduz a 600°C, a perda de massa obtida é compatível com a obtida nos ensaios de redução no ATG, figura 6.46. Neste caso, não houve redução adicional no início da etapa de coqueamento, assim sendo é apresentado aqui apenas o gráfico desta etapa, figura 6.47.

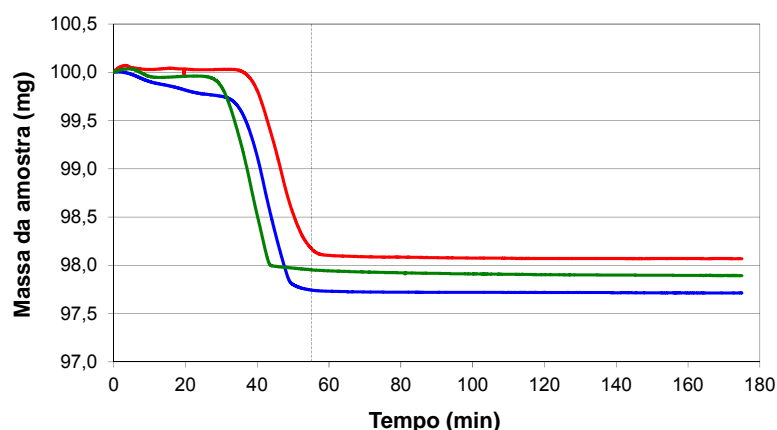


Figura 6.46 – Etapa de redução com patamar isotérmico a 600°C nos testes de formação de coque, CT2. Catalisador 10NiAA1600(—), 0,01Pt300/10NiAA1600 (—) e 0,3Pt300/10NiAA1600 (—). A linha pontilhada indica o ponto em que a temperatura de 600°C foi atingida.

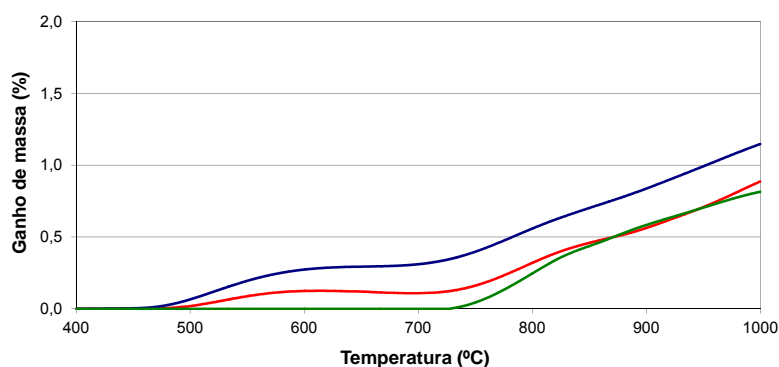


Figura 6.47 – Seção da etapa de coqueamento onde ocorre ganho de massa, experimento CT2. Catalisador 10NiAA1600(—), 0,01Pt300/10NiAA1600 (—) e 0,3Pt300/10NiAA1600 (—).

Observando a figura 6.47 nota-se que, analogamente ao encontrado nos ensaios CT1, os catalisadores 10NiAA1600 e 0,01Pt300/10NiAA1600 iniciam a formação de coque em temperatura próxima, 400°C e 410°C respectivamente. Por outro lado, a temperatura em que o aumento do ganho de massa se inicia é menor, mostrando que a redução adicional estava prejudicando a observação do coque formado em baixa temperatura.

Para o catalisador 0,3Pt300/10NiAAI600, a formação de coque se inicia a aproximadamente 730°C, sendo esta uma temperatura superior à observada nos ensaios de CT1.

Eliminando o efeito da redução, a porcentagem total de ganho de massa obtida para os três catalisadores é muito próxima. Para o catalisador com 0,01%p/p de Pt o valor obtido é de 1,1%, ligeiramente superior ao observado para o catalisador sem promoção (0,9%) e para o catalisador com 0,3%p/p de Pt (0,8%). Assim sendo, pode-se concluir que a redução parcial do catalisador no ensaio CT1 estava contribuindo para a formação de coque.

Nos ensaios CT2 existem duas distintas regiões de formação de coque com diferentes taxas de aumento de massa. Uma região entre 400 e 700°C, onde a taxa de formação de coque é baixa. Após um aumento inicial, a porcentagem é praticamente constante conforme a temperatura evolui, tanto para o catalisador sem Pt quanto para o catalisador com 0,01%p/p de Pt.

Por outro lado, para o catalisador com 0,3%p/p de Pt não se observa aumento significativo de massa nessa região. A segunda região de formação de coque ocorre a partir de 700°C e possui uma taxa de ganho de massa bem mais acentuada que na região anterior.

São encontrados na literatura, diversos exemplos de formação de coque onde se observa um tempo de indução para formação do mesmo (t_0) a partir do qual é observado o aumento de formação de coque em taxa constante [70, 73, 78]. Esse comportamento pode ser descrito pela equação proposta 6.2.

$$c=kc(t-t_0) \quad (\text{eq. 6.2})$$

O tempo de indução tem sido associado ao tempo necessário para saturação dos cristais de níquel com carbono, seguido da nucleação e crescimento dos filamentos quando ocorre a formação de carbono filamentosos. Observa-se também que, quanto maior a temperatura, menor o tempo de indução, o que explicaria o aumento da formação de coque observado enquanto a temperatura evolui nos ensaios CT2.

Com a elevação da temperatura também se espera um aumento da sinterização dos catalisadores. Adicionalmente, observou-se que o tamanho dos cristais de níquel influencia a taxa de formação de coque [79]. Menores cristais possuem maior presença de defeitos e é demonstrado na literatura que a nucleação e o crescimento de grafeno são

favorecidos nos sítios do tipo degrau. Consequentemente, poderia se esperar que menores cristais favorecessem à formação de coque [78, 80].

Por outro lado, cristais de menores dimensões também teriam maiores valores de saturação de carbono o que levaria a menores taxas de coqueamento [79]. Além disso, parece haver um tamanho mínimo necessário para o início da nucleação do grafeno [79]. Dessa forma, o tempo de indução também pode ser associado com o tempo requerido para se atingir as dimensões necessárias para iniciar-se a formação de coque.

Assim sendo, menores cristais de níquel têm menor tendência à formação de coque. Uma vez que, durante a evolução da temperatura espera-se o aumento da sinterização dos cristais de níquel, conseqüente também há o aumento da taxa de coqueamento.

Com o objetivo de separar as duas regiões de formação de coque para melhor avaliar as tendências de coqueamento para os diferentes catalisadores, realizaram-se ensaios com patamar isotérmico de 550°C e 750°C, separadamente. Os catalisadores foram reduzidos na mesma temperatura do teste CT2, 600°C. Os ensaios foram denominados CI (550°C) e CII (750°C). Os catalisadores gastos foram analisados por microscopia de varredura. Somente foi possível medir a desativação inicial (1,8 horas de avaliação) devido a limitações do tempo total de experimento.

Na figura 6.48, ensaios CI, observa-se que a formação de coque se inicia imediatamente para os catalisadores 10NiAA1600 e 0,01Pt300/10NiAA1600, sem tempo de indução.

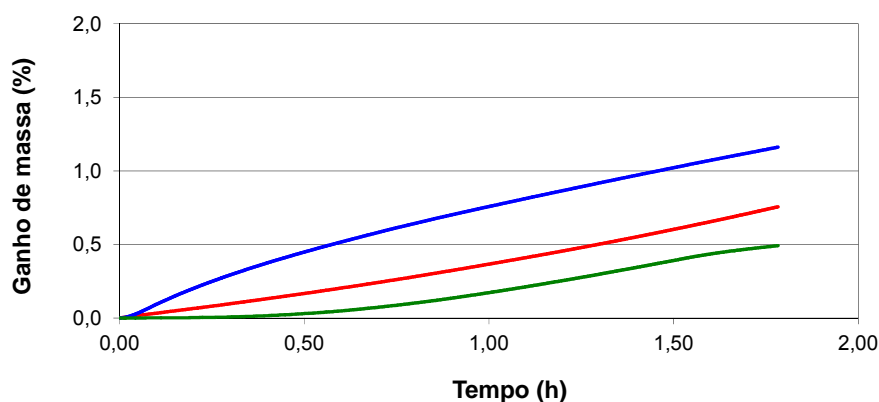


Figura 6.48 – Etapa de coqueamento em patamar isotérmico de 550°C, por aproximadamente 2 horas, experimento CI. Catalisador 10NiAA1600(—), 0,01Pt300/10NiAA1600 (—) e 0,3Pt300/10NiAA1600 (—).

O catalisador 0,3Pt300/10NiAAI não apresentava ganho de massa no ensaio CT2 na região de baixa temperatura. Isso pode ser explicado pelo seu maior tempo de indução, como observado no ensaio a 550°C. Para esse catalisador, a formação de coque inicia-se próximo da meia hora do experimento e o mesmo apresenta a menor formação de coque, seguido do 10NiAAI600. Da mesma forma que no ensaio CT2, o catalisador 0,01Pt300/10NiAAI600 apresenta a maior formação de coque.

No experimento de coqueamento na temperatura fixa de 750°C, figura 6.49, o ganho de massa é maior do que o obtido nos ensaios a 550°C para todos os catalisadores, ou seja, quanto maior a temperatura maior a formação de coque observada.

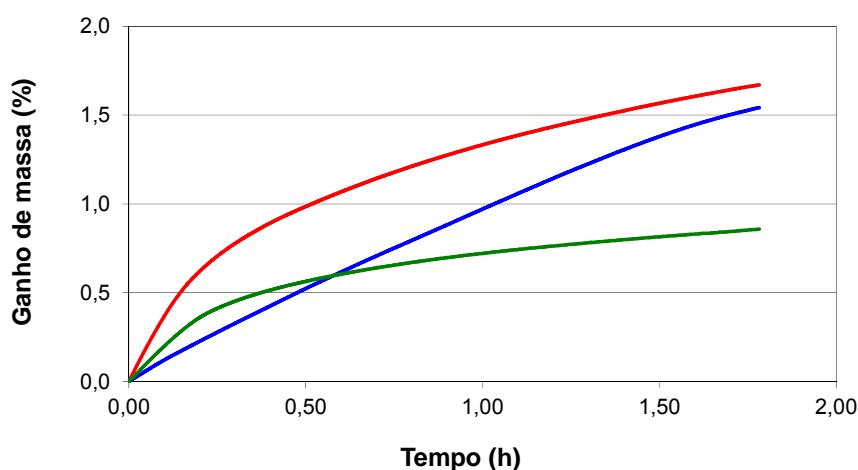


Figura 6.49 – Etapa de coqueamento em patamar isotérmico de 750°C, por aproximadamente 2 horas, experimento CII. Catalisador 10NiAAI600(—), 0,01Pt300/10NiAAI600 (—) e 0,3Pt300/10NiAAI600 (—).

Novamente, o catalisador 0,3Pt300/10NiAAI600 possui o menor ganho de massa, sendo seguido pelo catalisador 0,01Pt300/10NiAAI600, diferente do ensaio CI. O catalisador 10NiAAI600 passa a apresentar o maior ganho de massa nas condições deste experimento.

Por outro lado, embora o catalisador com 0,01% p/p de Pt não apresente o maior teor total de coque formado no experimento CII, o mesmo possui a curva com a maior

inclinação. Pode-se considerar então que caso o experimento tivesse um tempo maior seu ganho de massa seria superior ao do catalisador 10NiAAI600.

Somando o ganho de massa total dos experimentos CI e CII, o catalisador 0,01Pt300/10NiAAI600 teria um aumento de 2,7%, seguido do catalisador 10NiAAI600 com 2,4% e do catalisador 0,3Pt300/10NiAAI600 com apenas 1,4%.

A sinterização sozinha não pode explicar esse comportamento. Com a maior redutibilidade dos catalisadores promovidos com Pt e a sua maior tendência à sinterização, como indicado pelos resultados de XPS e quimissorção, o catalisador com 0,3%p/p de Pt deveria ter a maior formação de coque, o que não ocorreu em nenhum dos testes realizados. Além disso, espera-se que a temperatura de redução de 600°C seja suficiente alta para reduzir os catalisadores em maior extensão e assim reduzir as diferença devido à redutibilidade dos mesmos.

Como pode ser observado nos resultados de microscopia de varredura, figura 6.50, o catalisador CI 0,3Pt300/10NiAAI600 (C) foi o único onde não foi observada a formação de filamentos, provavelmente devido ao seu maior tempo de indução quando comparado aos outros catalisadores.

Para os ensaios a 750°C, por outro lado, há a formação de filamentos mesmo para o catalisador com 0,3% p/p de Pt, que apresenta o menor ganho de massa da série. Porém pode-se perceber pela inclinação da curva, figura 6.49, que este catalisador tem a menor taxa de formação de coque e nas imagens de microscopia de varredura (F), além de filamentos parece haver a formação de coque do tipo encapsulante.

Conforme discutido anteriormente, caso se atinja um estado estacionário, a migração constante de átomos de carbono através das partículas metálicas para o seio do catalisador mantém o crescimento dos filamentos. Porém se a taxa de reação superficial é maior do que a difusão para o seio dos átomos de carbono, o crescimento dos filamentos cessa quando se acumula carbono suficiente sobre a superfície para causar o encapsulamento da mesma, indicando que parte do Ni superficial deve estar em contato com a fase gasosa. Logo se pode supor que a formação de carbono do tipo encapsulante implicaria em uma menor taxa de formação de coque para esse catalisador, devido à menor formação de carbono filamentosos [32].

A redução ou supressão da formação de carbono tem sido objeto de uma série de estudos na literatura [21, 43, 71-73, 78, 80-82]. É bem estabelecido que a formação de carbono filamentosos está ligada à presença de sítios do tipo degrau, visto que o carbono

atômico adsorvido apresenta maior estabilidade nesses sítios. Assim sendo, qualquer nucleação de grafeno inicia-se nos sítios do tipo degrau (211), a partir de onde os átomos de carbono são transportados para os sítios do tipo terraço (111) onde ocorre o crescimento da ilha de grafeno. É necessário um núcleo mínimo de grafeno nos sítios do tipo degrau antes que se atinja a estabilidade. Assim, a taxa de formação de grafite envolve a taxa de nucleação para essas ilhas de grafeno, crescendo nos sítios do tipo terraço a partir dos sítios do tipo degrau [20, 78, 80].

Outro ponto a ser considerado é que mesmo partículas maiores podem apresentar um grande número de sítios do tipo degrau na superfície [78]. Adicionalmente, pode-se observar que a formação de sítios do tipo degrau pode ser induzida pelo carbono adsorvido na superfície, visto que a energia de ligação do carbono no sítio do tipo degrau é maior que a energia para a formação desses sítios. Assim sendo, a camada de grafeno ajudaria na formação de sítios do tipo degrau e a liberação dos cristais de Ni, para difundir até a superfície livre [78, 80].

Conforme discutido no capítulo 2, enxofre, potássio e ouro se ligariam preferencialmente aos sítios de baixa coordenação, tipo degrau, evitando o acesso do carbono a esses sítios. O Au tem a vantagem de não se misturar no seio do catalisador, não apresentar mobilidade na superfície e não ser necessária sua reposição durante o processo. A Pt como o Au deverá permanecer na superfície e formar liga com o níquel [32, 78, 81].

A partir da discussão anterior pode-se atribuir o efeito da Pt na redução da formação de coque à mudança da superfície do catalisador, devido a sua ligação preferencial aos sítios de baixa coordenação, analogamente ao comportamento do Au.

Uma segunda razão pode ser considerada. Segundo o esquema para reações de reforma proposto por WEI e IGLESIAS[47], o CH_4 se decompõe em carbono quimissorvido, C^* , através de passos sequenciais de abstrações de H. O C^* é o intermediário mais abundante contendo carbono, sendo removido por H_2O na reforma a vapor. Como a formação de carbono adsorvido é um intermediário importante para a formação de coque, pode-se supor que a presença da Pt poderia alterar o equilíbrio para adsorção do carbono ou alterar a taxa de reação para a sua formação, desfavorecendo a formação de coque.

Essa consideração parece razoável na medida em que segundo os cálculos teóricos de JONES [66], apresentados na figura 2.32, a Pt tem alta energia para a adsorção de C^* . Por outro lado, a Pt também tem mais alta energia para adsorção de O e OH, o que dificultaria a gaseificação do carbono adsorvido.

Não se pode esquecer também que o catalisador com 0,01%p/p de platina não apresenta redução na formação de coque. Obtêm-se para esse catalisador resultados próximos aos do catalisador não promovido e por vezes superiores ao se eliminar o efeito da maior redutibilidade nos testes de coqueamento. Pode-se supor que a pequena quantidade de Pt utilizada para a promoção desse catalisador seja insuficiente para ocasionar mudanças na estrutura superficial dos catalisadores ou na velocidade das etapas de reação.

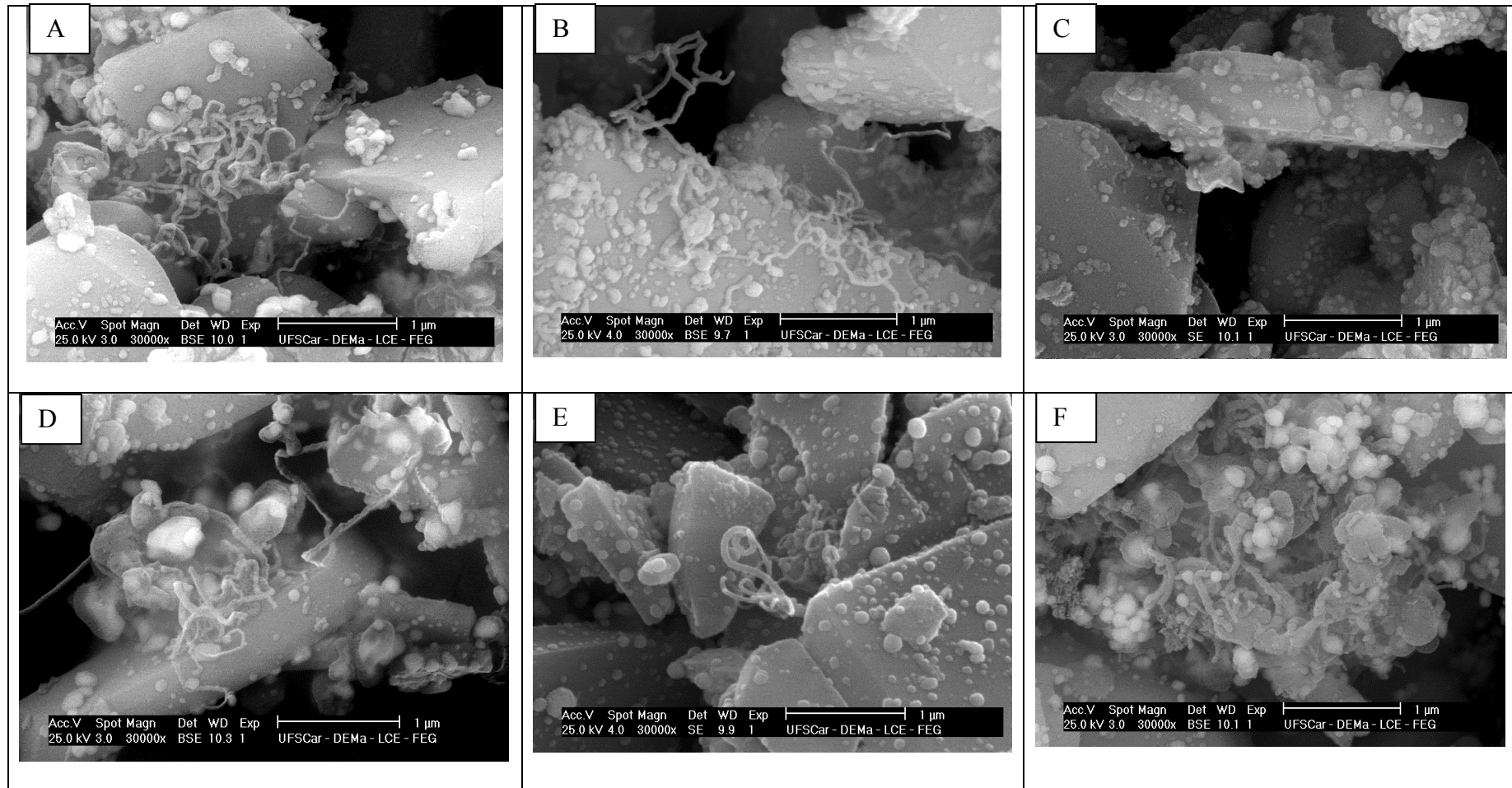


Figura 6.50 – Resultados de Microscopia de Varredura dos catalisadores submetidos aos testes de coqueamento. A-CI 10NiAA1600, B-CI 0,01Pt300/10NiAA1600, C-CI 0,3Pt300/10NiAA1600, D-CII 10NiAA1600, E-CII 0,01Pt300/10NiAA1600 e F-CII 0,3Pt300/10NiAA1600.

6.3.3 Conclusões parciais

Conclui-se que o efeito da platina no aumento da redutibilidade se mantém, mesmo após o catalisador ser submetido, após uma primeira etapa de redução, à oxidação em temperaturas tão altas quanto 600°C.

Observa-se também que a faixa da temperatura de redução desses catalisadores após a primeira oxidação é ligeiramente inferior à observada no primeiro RTP. Atribui-se esse comportamento à manutenção de sítios de níquel metálico durante a oxidação que servem de núcleo para a segunda redução do catalisador.

Também se pode concluir que apesar de após a oxidação a 900°C os catalisadores promovidos também apresentarem modificações estruturais, estes ainda poderiam ser reduzidos em temperaturas inferiores a 600°C. Assim sendo, a presença da Pt aumenta a estabilidade dos catalisadores quando submetidos à oxidação em temperaturas tão altas quanto 900°C.

Quanto à formação de coque, observa-se que quando os catalisadores são reduzidos em baixa temperatura, 400°C, os catalisadores promovidos com platina apresentam menor formação de coque. Esse comportamento é atribuído a sua maior redutibilidade, visto que se observa industrialmente que o catalisador não reduzido tem maior tendência à formação por sua menor atividade em relação ao catalisador reduzido.

Quanto os catalisadores são reduzidos em maior temperatura, 600°C, o catalisador promovido com 0,3%p/p de platina apresenta a menor taxa de formação de coque, seguido do catalisador não promovido e do catalisador com 0,01%p/p de Pt.

Esse comportamento é atribuído a mudanças na estrutura superficial do catalisador ou na velocidade das etapas da reação de formação de coque devido à presença da Pt. Aparentemente, para o catalisador com 0,01%p/p de platina, a pequena quantidade utilizada deste promotor seria insuficiente para ocasionar mudanças estruturais no mesmo ou alterar a taxa de reação.

6.4 - Avaliação catalítica em condições reacionais padrão

O carregamento normal do reator de reforma usa diferentes tipos de catalisadores, dependendo, principalmente, da carga que será usada e da região do tubo. Por exemplo, na região onde é mais provável a formação de coque, são usados catalisadores com maior teor de potássio.

Assim sendo, é bastante usual, no caso do carregamento, ser proposto com dois tipos de catalisadores, os promovidos com potássio serem usados desde o início até 40 - 50% do tubo, sendo na parte inferior utilizado outro tipo de catalisador sem a presença do potássio na sua composição.

Como foi descrito na seção 2.3, a redução é feita usualmente nas plantas industriais com hidrocarboneto e vapor em uma alta relação vapor/carbono. Com o craqueamento térmico do metano, são gerados hidrogênio e carbono que agem como iniciadores para o processo de redução. Após o catalisador ser reduzido e o hidrogênio ser gerado pela reação de reforma a vapor, a redução ocorre rapidamente. A ativação inicia-se na parte mais quente do tubo e a “zona de ativação” move-se para a parte mais fria do início do tubo, provavelmente por difusão do H₂ de um pellet ativo para outro inativo próximo a este.

A dificuldade de se reduzir os catalisadores da parte superior do reformador advém da menor temperatura de entrada. Durante a redução, a temperatura dessa região se situa entre 450-480°C, aproximadamente. Esta é uma temperatura consideravelmente baixa para a redução da maioria dos catalisadores industriais e, dessa forma, o catalisador permaneceria parcialmente reduzido até o início da operação.

Os catalisadores propostos nesse trabalho, por outro lado, se reduzem em menor temperatura devido à presença da platina, o que os torna ideais para o uso no topo do reformador.

A proposta desse trabalho é identificar um sistema catalítico para região de topo do reformador, até a seção compreendida entre 10 a 20% iniciais do comprimento do tubo. Dessa forma, do mesmo modo que a formulação foi escolhida para esse fim, as condições de teste foram selecionadas para permitir uma avaliação mais próxima possível das condições reais usadas nessa região.

Assim sendo, definiu-se que os catalisadores testados seriam reduzidos a 400°C, uma temperatura ligeiramente mais baixa do que é esperado para as condições industriais para os catalisadores do topo, porém mais indicada para diferenciação dos mesmos.

A figura 6.51 apresenta uma aproximação da distribuição de temperatura ao longo do tubo em condição de operação, adaptada dos projetos da Petrobras.

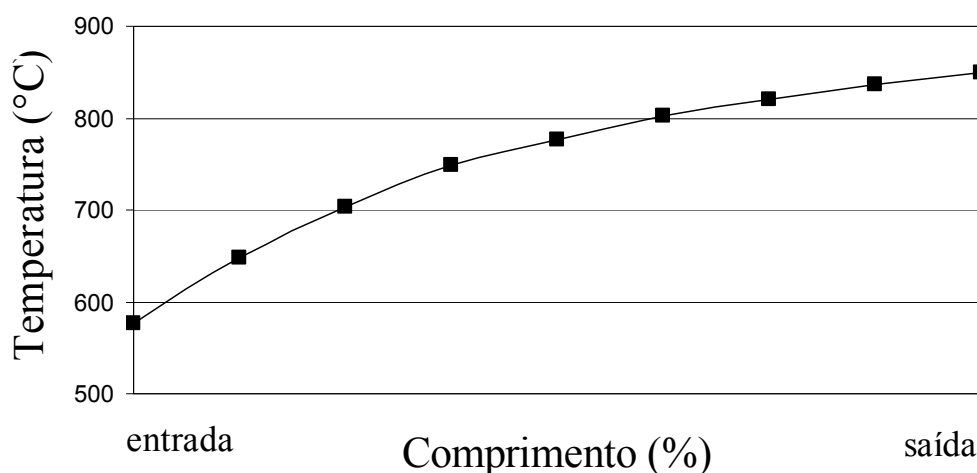


Figura 6.51: Perfil de temperatura em função do comprimento do tubo do reformador.

A partir desses dados, foi definida a temperatura de 600°C para ser usada nos testes de avaliação catalítica. Essa temperatura é compatível com a observada na região do tubo onde se pretende carregar o catalisador.

O procedimento de teste foi descrito em detalhes no capítulo de Materiais e Métodos.

A velocidade espacial utilizada nessas reações, com valor nominal de 24000h^{-1} , calculada a partir da vazão de metano, é consideravelmente mais alta do que a usada para as reações de reforma a vapor nos reatores comerciais, próxima de 1450h^{-1} [12]. Dessa forma, a conversão obtida se situa longe do equilíbrio, sendo possível diferenciar os catalisadores.

Os testes foram realizados na pressão de 2kgf/cm^2 , devido a limitações do sistema de controle da unidade. A conversão no equilíbrio foi calculada com a ajuda do

simulador PRO II, conforme descrito na seção Materiais e Métodos, sendo de aproximadamente 63%.

Os catalisadores foram reduzidos com hidrogênio e com metano e vapor de água antes da reação para simular a redução dos reformadores industriais.

6.4.1 Catalisadores reduzidos com hidrogênio

A seguir são apresentados e discutidos os resultados dos testes de atividade e estabilidade para os catalisadores das séries 600 e 800 reduzidos com hidrogênio.

A avaliação do catalisador 10NiAAI600 foi repetida para se determinar o erro da unidade de testes. A comparação entre as duas corridas é apresentada em anexo. Incluindo o erro da análise cromatográfica, a diferença tanto do perfil das duas curvas quanto dos valores obtidos ponto a ponto é muito pequena. O erro médio calculado ponto a ponto é de 7% aproximadamente.

Analisando primeiramente a atividade dos catalisadores da série 600°C, figura 6.52, pode-se observar que todos os catalisadores demonstram queda de conversão ao longo do tempo, com um perfil de desativação bastante semelhante.

O catalisador 0,01Pt300/10NiAAI600 apresenta um perfil ligeiramente diverso até 1,5-2,0h de análise. Esse comportamento ocorreu aleatoriamente em algumas corridas, como pode ser visto na repetição do catalisador 10NiAAI600 em anexo e parece ser devido ao estabelecimento do regime operacional na unidade.

As curvas da série 600°C podem ser divididas em duas regiões com comportamentos de desativação diferentes. Uma região inicial, até aproximadamente 6 horas de corrida, com uma taxa de desativação bastante alta e uma segunda região, a partir das 6 horas até o final dos testes com duração de 17,5 horas em média, com uma taxa de desativação bem menor.

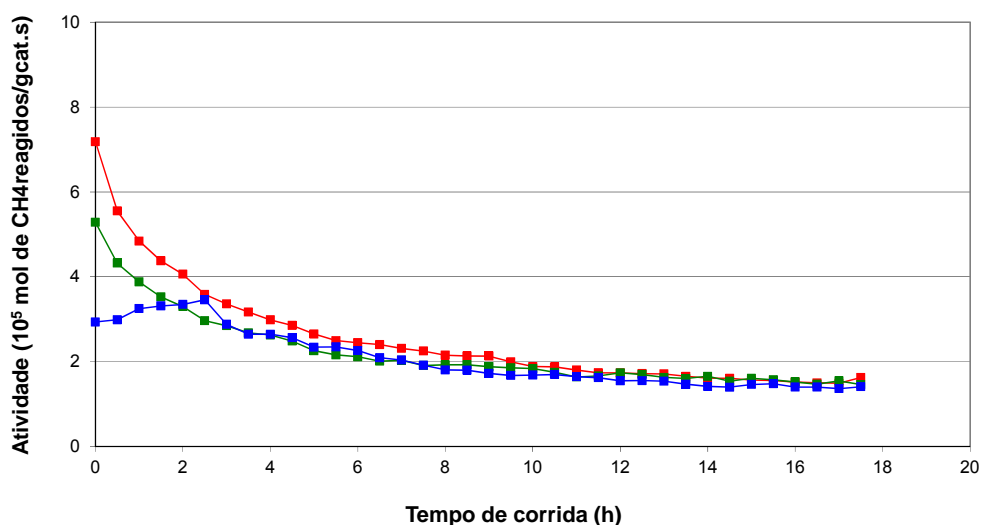


Figura 6.52: Atividade na conversão de metano, expressos como mol de CH₄ convertidos por gramas de catalisador por segundo em função do tempo de reação na reforma a vapor do metano com relação CH₄:H₂O:H₂ de 1:3:0,05, a 600°C com 2kgf/cm² de pressão, para os catalisadores 10NiAA1600 (—■—), 0,01Pt300/10NiAA1600 (—■—), 0,3Pt300/10NiAA1600 (—■—). Todos os catalisadores foram reduzidos a 400°C.

Analisando as curvas obtidas para os catalisadores da série 800, figura 6.53, observa-se que tampouco nesse caso a promoção com a Pt se traduz em um aumento de estabilidade em relação ao catalisador 10NiAA1800 não promovido.

Novamente existe uma queda de conversão ao longo do tempo, porém nesse caso enquanto a conversão inicial é menor do que a observada na série a 600, a conversão final é maior, ou seja, os catalisadores da série 800 possuem uma menor taxa de desativação inicial do que os catalisadores da série a 600.

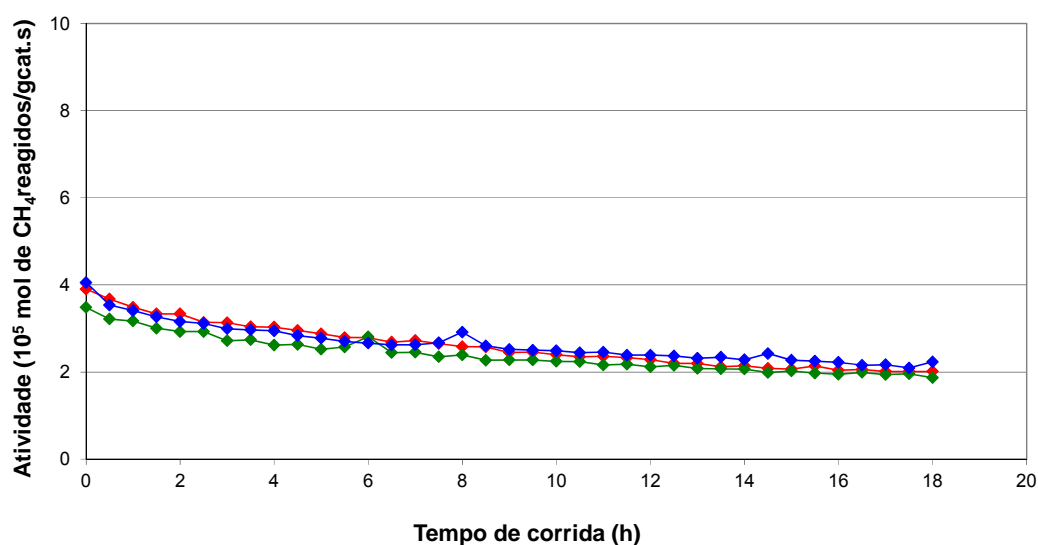


Figura 6.53: Atividade na conversão de metano, expressos como mol de CH_4 convertidos por gramas de catalisador por segundo, em função do tempo de reação na reforma a vapor do metano com relação $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2$ de 1:3:0,05, a 600°C com 2kgf/cm^2 de pressão, para os catalisadores 10NiAA1800 (—♦—), 0,01Pt300/10NiAA1800 (—◆—) e 0,3Pt300/10NiAA1800 (—◇—). Todos os catalisadores foram reduzidos a 400°C .

Realizou-se também uma corrida, na mesma condição das anteriores, com um catalisador comercial com aproximadamente 17% de óxido de níquel suportado em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. O resultado está apresentado na figura 6.54 juntamente com os catalisadores 10NiAA1600 e 10NiAA1800, repetidos aqui para fins de comparação.

O catalisador comercial apresenta maior atividade, o que era esperado devido ao maior teor de metal que o mesmo contém. Analogamente aos catalisadores preparados nesse trabalho, o catalisador comercial apresenta desativação ao longo do tempo. A sua desativação, porém é menos acentuada do que a observada para o catalisador 10NiAA1600 e próxima do perfil obtido para o catalisador 10NiAA1800.

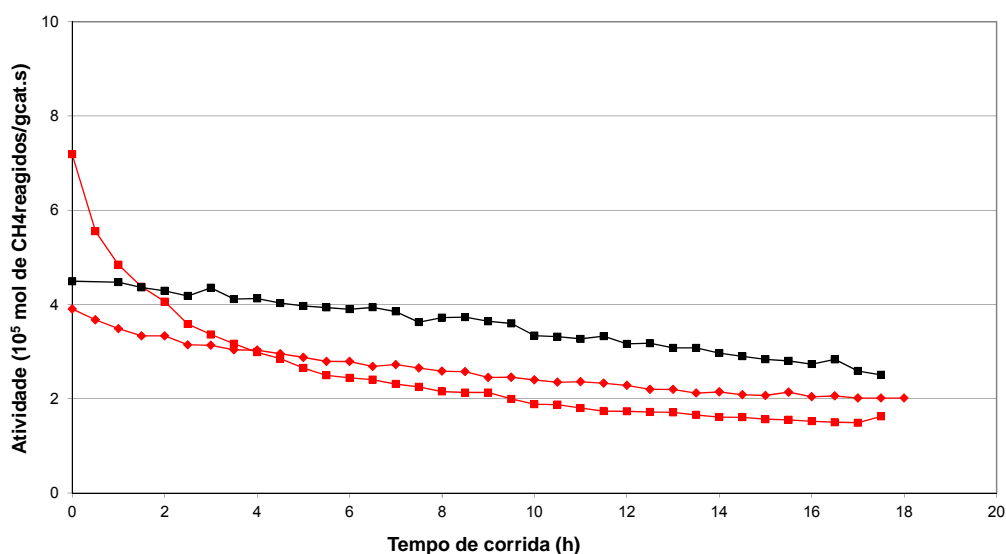


Figura 6.54: Atividade na conversão de metano, expressos como mol de CH₄ convertidos por gramas de catalisador por segundo, em função do tempo de reação na reforma a vapor do metano com relação CH₄:H₂O:H₂ de 1:3:0,05, a 600°C com 2kgf/cm² de pressão, para os catalisadores 10NiAA1600 (—■—), 10NiAA1800(—◆—) e um catalisador comercial (—■—). Todos os catalisadores foram reduzidos a 400°C.

Adicionalmente, com o objetivo de avaliar como a redução dos catalisadores afeta a curva de atividade, foi realizada uma corrida com o catalisador 10NiAA1600 reduzido a 600°C, figura 6.55.

Nesse caso observa-se um perfil de desativação próximo ao dos catalisadores da série 800, ou seja, com uma menor taxa de desativação. A atividade inicial é consideravelmente menor do que a observada para o teste com o catalisador 10NiAA1600 reduzido a 400 °C, porém a atividade final é próxima.

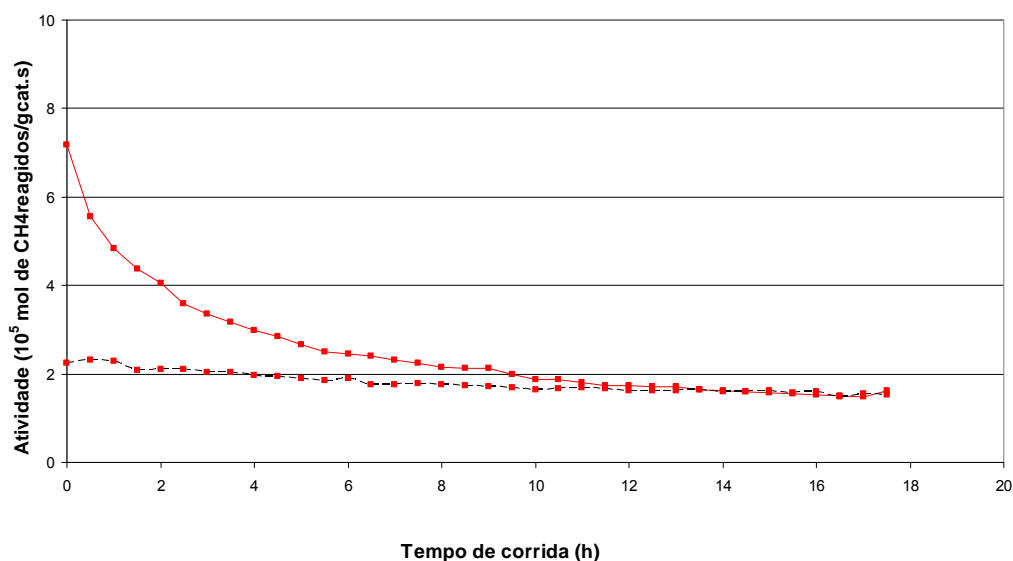


Figura 6.55: Atividade na conversão de metano, expressos como mol de CH₄ convertidos por gramas de catalisador por segundo, em função do tempo de reação na reforma a vapor do metano com relação CH₄:H₂O:H₂ de 1:3:0,05, a 600°C com 2kgf/cm² de pressão, para os catalisadores 10NiAA1600, reduzido a 400°C (—■—) e 10NiAA1600 reduzido a 600°C (- - -■- - -).

As conversões (não apresentadas aqui) iniciais se situaram entre 27-8% e as conversões finais, após 17,5h de teste, se situaram entre 15-5%. Essa faixa observada compreende todos os catalisadores da série 600 e 800, reduzidos a 400°C antes do teste, o catalisador 10NiAA1600, reduzido a 600°C antes do teste e o catalisador comercial.

Foram ajustados polinômios de segundo grau para todos os gráficos a partir de 1,5h de teste, obtendo-se coeficientes de correlação entre 0,97-0,99.

Foi escolhido o ponto inicial de 1,5h porque, conforme discutido anteriormente e observado nas diversas corridas realizadas, este é o ponto onde se estabelece o regime de operação da unidade para as condições de reação escolhidas.

A tabela 6.13 resume os resultados de atividade no tempo 0 e 17,5h obtido pelo ajuste das curvas para todos os catalisadores avaliados.

Tabela 6.13: Resumo da atividade dos catalisadores no tempo 0 e 17,5h obtidas pelo ajuste da curva do tempo 1,5h até 17,5h com um polinômio de segundo grau.

Catalisadores	Atividade (10 ⁵ mol de CH ₄ reagidos/gcat.s)	
	t = 0h	t = 17,5h
10NiAAI600	4,56	1,67
0,01Pt300/10NiAAI600	3,83	1,50
0,3Pt300/10NiAAI600	3,66	1,64
10NiAAI600 reduzido a 600°C	2,24	1,55
10NiAAI800	3,55	2,02
0,01Pt300/10NiAAI800	3,33	2,20
0,3Pt300/10NiAAI800	3,13	1,93
catalisador comercial	4,51	2,55

Como pode ser visto na tabela 6.13, apesar do catalisador comercial apresentar maior conteúdo metálico, o valor encontrado no instante inicial (0h) é próximo ao obtido para o catalisador 10NiAAI600. Isso demonstra o potencial dos catalisadores preparados neste trabalho.

Analisando os resultados para os catalisadores preparados neste trabalho, observa-se que os que compõem a série 600 apresentam maior atividade inicial que os catalisadores da série 800. Analisando cada série individualmente tem-se que quanto maior o conteúdo de platina menor a atividade inicial dos catalisadores.

Os resultados de atividade inicial foram correlacionados com a dispersão dos catalisadores obtida por quimissorção de H₂.

Como pode ser observado na figura 6.56, tanto para a série de catalisadores calcinados a 600°C quanto a 800°C, quanto maior a dispersão maior a atividade inicial observada. Por outro lado, a queda na atividade com a adição da platina é muito menos acentuada do que poderia se esperar pelos resultados de dispersão.

Analisando cada série individualmente, os catalisadores com maior atividade são os que apresentam maior dispersão, porém comparando as duas séries, o resultado não é o esperado. Devido aos maiores resultados de dispersão dos catalisadores da série 800, esperava-se que estes apresentassem os maiores valores de atividade, porém isto não ocorreu.

Pode-se supor que devido aos catalisadores calcinados a 800°C apresentarem menor redutibilidade, e dessa forma, terem maior porcentagem de Ni na forma óxido no início do teste, ocasione uma maior taxa de coqueamento inicial. Esse comportamento é observado industrialmente, visto que catalisadores na forma oxidada apresentam menor atividade e consequentemente uma maior tendência à formação de coque.

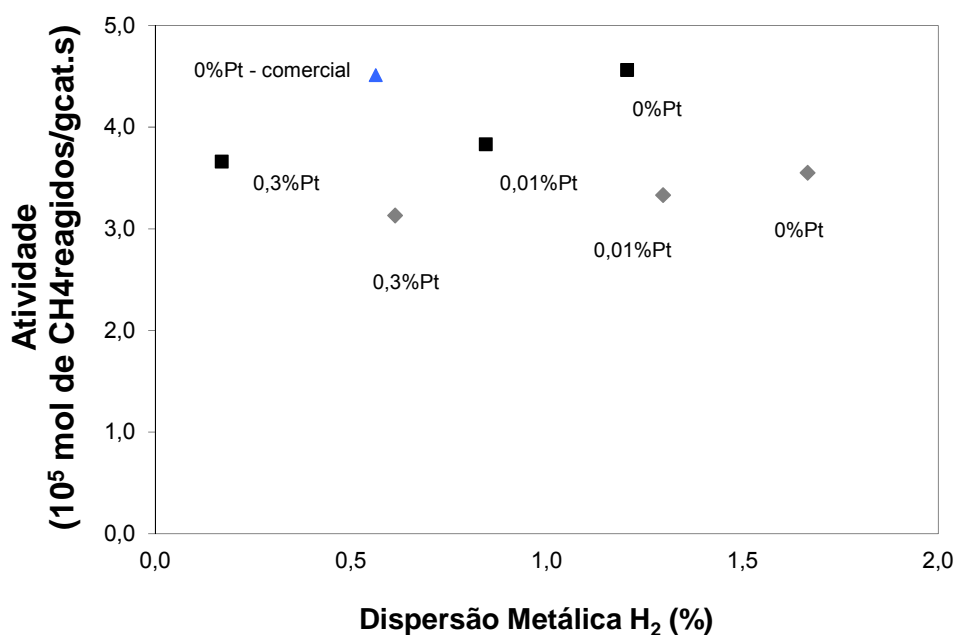


Figura 6.56: Atividade na conversão de metano, expressos como mol de CH₄ convertidos por gramas de catalisador por segundo na reforma a vapor do metano com relação CH₄:H₂O:H₂ de 1:3:0,05, a 600°C com 2kgf/cm² de pressão, em função da dispersão dos catalisadores medida por quimissorção de H₂, para a série de catalisadores calcinados a 600 (■), calcinados a 800 (◆) e para o catalisador comercial (▲).

Por outro lado, apesar dos catalisadores da série 800 apresentarem menor atividade inicial, estes apresentaram menor tendência à desativação durante o tempo de duração da corrida e atividade final maior que os catalisadores da série 600°C.

Dentre os motivos para a desativação dos catalisadores durante os testes realizados pode-se considerar a sinterização e a formação de coque.

Conforme demonstrado pelos resultados de XPS, os catalisadores da série 800 tem menor tendência à sinterização e, dessa forma, teriam uma maior estabilidade na condição de reação do que os catalisadores da série a 600. Isso se torna mais significativo considerando que a condição de reação ocorre em temperatura mais alta e em presença de vapor e é conhecido que ambos os fatores aumentam a sinterização dos catalisadores de níquel. O aumento da taxa de sinterização devido à presença de vapor é atribuído à formação de espécies de $\text{Ni}_2\text{-OH}$ nas partículas de níquel superficiais. Esses complexos de níquel formados aumentam o transporte de níquel superficial favorecendo a sinterização [77].

Os catalisadores gastos foram submetidos a análises de oxidação em temperatura programada acoplado ao espectrômetro de massas e queima com H_2 no ATG para quantificar o coque formado durante a corrida.

Nas unidades industriais, a temperatura do reator é reduzida com a passagem de vapor que oxida o catalisador e queima o coque que tenha se formado sobre o mesmo durante a operação. Ao final dos testes realizados neste trabalho, a temperatura da unidade foi reduzida com a passagem de N_2 , possibilitando dessa maneira a avaliação do catalisador gasto quanto à formação de coque. Esse procedimento acarretou por outro lado, que o catalisador se mantivesse no estado reduzido e, assim, a quantificação do coque no ATG usando vapor ou oxigênio fica impossibilitada na medida em que o ganho de massa associado a oxidação do catalisador encobre a possível perda de massa pela gaseificação do coque.

A porcentagem de perda de massa, atribuída à formação de coque, observada na queima no ATG com H_2 é pequena para todos os catalisadores. O catalisador 10NiAAI600 reduzido a 400°C ou 600°C apresenta praticamente o mesmo valor de formação de coque, 0,44% e 0,45% respectivamente. O catalisador 0,01Pt300/10NiAAI600 apresenta a maior porcentagem de coque, 0,51%, enquanto o catalisador 0,3Pt300/10NiAAI600 tem a menor formação de coque 0,33%.

Essa mesma tendência é encontrada nos catalisadores da série 800. Foram obtidos os valores de 0,40%, 0,45% e 0,27% para os catalisadores 10NiAAI800, 0,01Pt300/10NiAAI800 e 0,3Pt300/10NiAAI800, respectivamente.

Houve maior formação de coque para os catalisadores da série 600 do que para os catalisadores da série 800. Conforme observado nas figuras 6.52 e 6.53, os catalisadores da série 800 apresentam uma menor taxa de desativação do que os catalisadores da série 600. Adicionalmente, como os resultados de XPS indicaram, os catalisadores da série 800 são menos propensos a sinterização. A diferença entre eles pode ser explicada pela sinterização na

medida em que, conforme comentado anteriormente, quanto maior o tamanho do cristal de níquel, maior a tendência à formação de coque.

Por outro lado, entre os catalisadores da mesma série, promovidos e não promovidos, a sinterização não pode explicar a formação de coque. Se esta explicação fosse válida o catalisador com maior teor de platina, mais sujeito a sinterização, teria a maior formação de coque e tal não ocorreu.

Tampouco a maior redutibilidade do catalisador na condição de redução utilizada nos testes reacionais explicaria os resultados de formação de coque, visto que neste caso o catalisador não promovido deveria apresentar maior coqueamento. Isso pode dever-se à contínua redução dos catalisadores no início da condição de reação. Essa redução inicial ocorre conjuntamente com a sinterização do níquel metálico formado e, dessa forma, não se observaria um aumento da conversão por maior disponibilidade de espécies reduzidas, mas uma queda de conversão devido à menor dispersão.

Ambas as afirmações podem ser confirmadas pelo fato do catalisador 10NiAAI600, reduzido na temperatura de 600°C, tendo assim maior sinterização e maior porcentagem de redução do que o mesmo catalisador reduzido a 400°C, ter praticamente o mesmo teor de coque.

Analogamente ao que ocorreu durante os testes de formação de coque no ATG com butano para os catalisadores reduzidos a 600°C, o catalisador com menor teor de Pt apresentou a maior formação de coque. Por outro lado, o aumento do teor de Pt (0,3%p/p) resultou em menor formação de coque.

Essa observação reforça a discussão anterior, ou seja, a Pt em um teor mais alto, modifica a superfície do catalisador se ligando preferencialmente aos sítios de baixa coordenação. Da mesma forma em que esses catalisadores apresentam menor atividade para a reação de reforma, também apresentam menor atividade para a formação de coque.

Da mesma forma, pode-se sugerir também que a presença da Pt poderia alterar o equilíbrio para quimissorção do carbono ou alterar a taxa de reação para a sua formação, desfavorecendo a formação de coque.

Novamente sugere-se que o catalisador com 0,01%p/p de platina não apresenta diminuição na formação de coque porque a pequena quantidade de Pt utilizada neste caso seria insuficiente para ocasionar mudanças na estrutura superficial dos catalisadores ou na velocidade das etapas de reação.

Na figura 6.57 pode-se observar nos resultados de massas acoplado ao OTP para os catalisadores da série 600 a formação de diferentes tipos de coques com diversas reatividades para a gaseificação com oxigênio.

Tanto o catalisador 10NiAAI600 quanto o catalisador 0,3Pt300/10NiAAI600 apresentam três picos com intensidade máxima em temperaturas próximas: 280-285°C, 378-380°C e 518-523°C, mostrando três diferentes tipos de coque com diferentes interações com o suporte. O catalisador 10NiAAI600 apresenta um pico adicional em maior temperatura, 725°C aproximadamente.

O catalisador 0,01Pt300/10NiAAI600 possui um perfil mais difícil de interpretar. Há um pico bastante nítido na temperatura de 111°C que pode ser atribuído a uma espécie instável, altamente reativa. Segue-se uma região onde pode-se identificar picos a 200°C, com um ombro a 315°C e o que poderia ser um quarto pico a 380°C. Há ainda um novo pico a 440°C seguido de um ombro em mais alta temperatura.

Observa-se para todos os catalisadores a gaseificação do coque em baixa temperatura com produção de CO₂, enquanto em mais alta temperatura há a produção de CO.

Segundo os resultados de OTP, o catalisador promovido com 0,3%p/p de Pt além de possuir uma menor formação de coque, como indicado pelo ATG com H₂, também forma uma espécie de coque mais reativa, que gaseifica em menor temperatura. Os catalisadores 10NiAAI600 e 0,01Pt300/10NiAAI600 apresentam a formação de coque menos reativo, sendo oxidado pelo oxigênio apenas em alta temperatura, acima de 600°C. Esse último parece possuir também um maior número de espécies de coque, além de uma espécie que reage em mais baixa temperatura.

Na literatura, picos de reação de carbono com agentes gaseificantes em baixa temperatura são geralmente atribuídos à formação de carbetos de metais [23, 71, 82]. Essas espécies são altamente instáveis e, para os catalisadores de níquel, acredita-se que sejam formadas como intermediários com pouco tempo de vida nos processos de dissolução de carbono [23]. A formação desses intermediários pode explicar a maior tendência à formação de coque desse catalisador em relação aos outros.

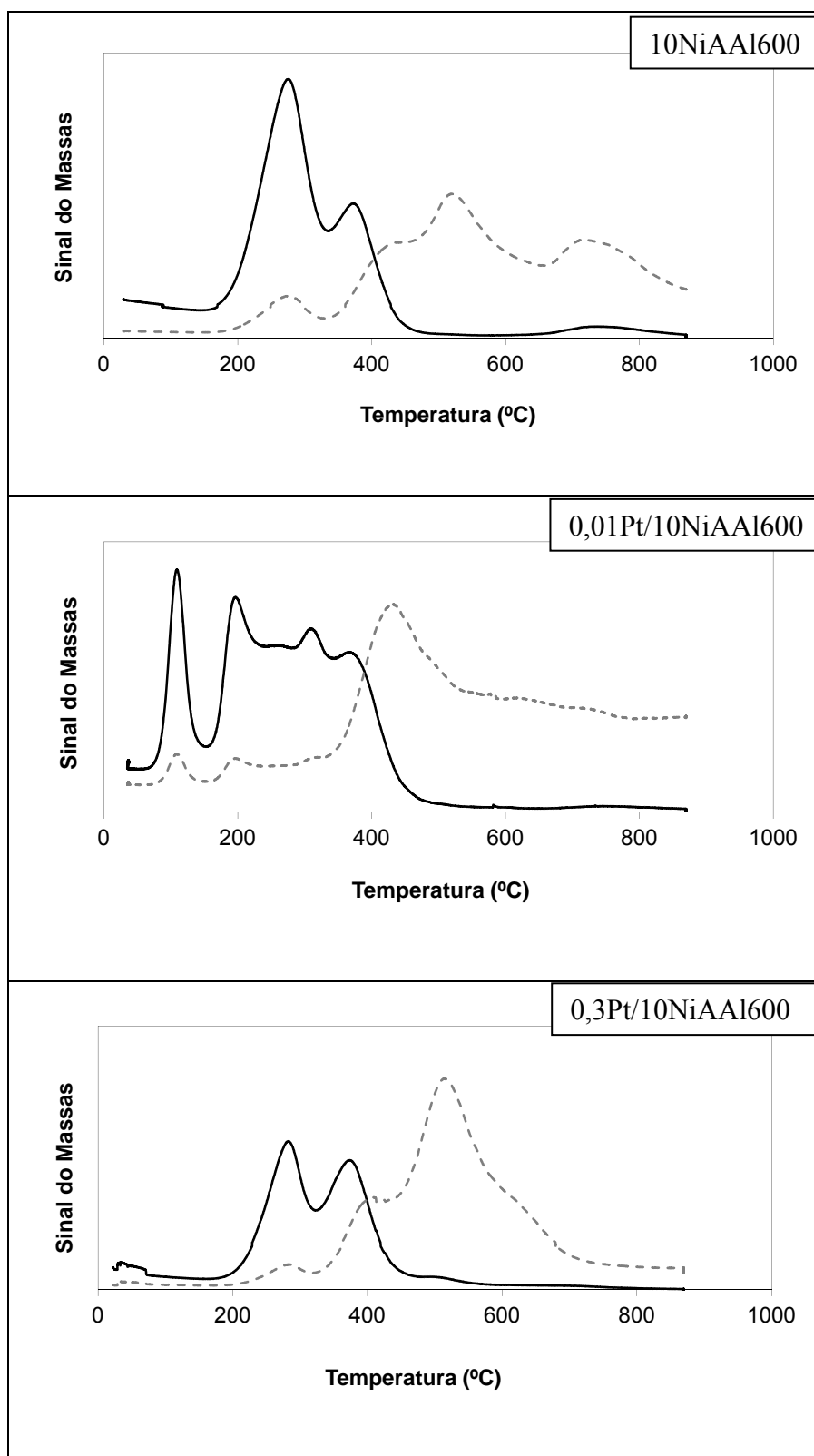


Figura 6.57: Resultados da espectrometria de massas associada ao OTP para os catalisadores da série 600, após a corrida com relação CH₄:H₂O:H₂ de 1:3:0,05, a 600°C com 2kgf/cm² de pressão. Todos os catalisadores foram reduzidos a 400°C, massa 44 relativa ao CO₂ (—) e massa 28, relativa ao CO (- -).

6.4.2 Catalisadores reduzidos com metano e vapor

Os catalisadores da série 600 foram reduzidos com uma mistura de metano e vapor de água a 400°C e com relação vapor/carbono igual a 7, antes de serem submetidos a avaliação catalítica. Foram usadas as mesmas condições de reação dos relatados na seção 6.4.2, 600°C, pressão de 2kgf/cm² e relação molar CH₄:H₂O:H₂ de 1:3:0,05.

Como pode ser observado na figura 6.58, da mesma forma que no teste anterior, para os catalisadores reduzidos com CH₄+H₂O(v) há a ocorrência de desativação durante o teste. Por outro lado, a taxa de desativação nesse caso é menos acentuada do que a observada para os catalisadores reduzidos a 400°C com H₂.

A ordem de atividade, nesse caso, também é diferente. O catalisador 0,3Pt300/10NiAA1600 apresenta maior atividade, seguido do catalisador 0,01Pt300/10NiAA1600 e do catalisador 10NiAA1600.

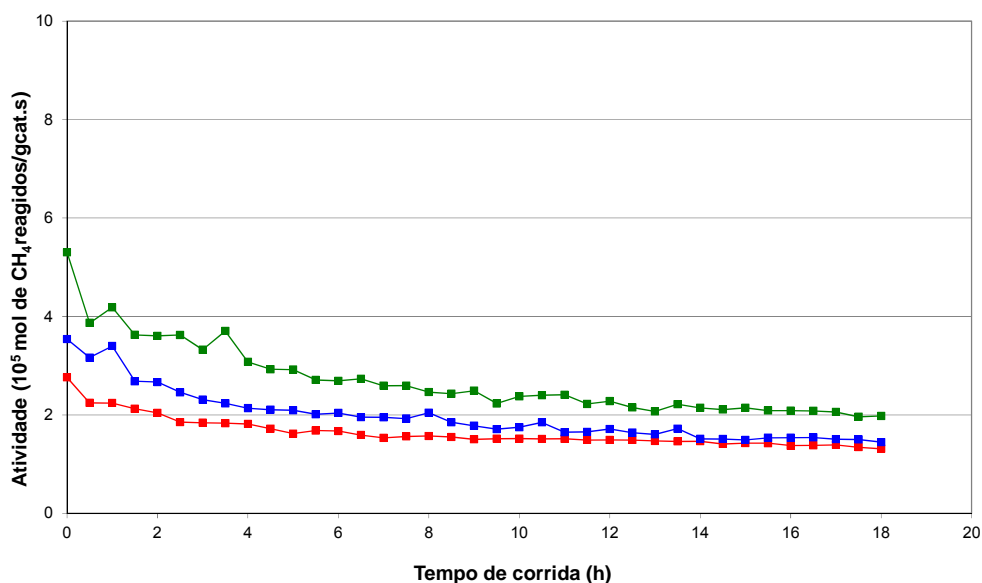


Figura 6.58: Atividade na conversão de metano, expressos como mol de CH₄ convertidos por gramas de catalisador por segundo em função do tempo de reação na reforma a vapor do metano com relação CH₄:H₂O:H₂ de 1:3:0,05, a 600°C com 2kgf/cm² de pressão, para os catalisadores 10NiAA1600 (—■—), 0,01Pt300/10NiAA1600 (—■—), 0,3Pt300/10NiAA1600 (—■—). Todos os catalisadores foram reduzidos a 400°C, com CH₄+H₂O(v) e com RVC igual a 7.

Novamente foram ajustados polinômios de segundo grau para os catalisadores reduzidos com metano e vapor a partir de 1,5h de teste, obtendo-se coeficientes de correlação entre 0,92-0,95. A tabela 6.14 resume os resultados de atividade no tempo 0 e 17,5h obtidos pelo ajuste das curvas para esses catalisadores.

Tabela 6.14: Resumo da atividade dos catalisadores no tempo 0 e 17,5h obtidas pelo ajuste da curva do tempo 1,5h até 17,5h com um polinômio de segundo grau.

Catalisadores	Atividade (10^5 mol de CH_4 reagidos/gcat.s)	
	t = 0h	t = 17,5h
10NiAAI600	2,11	1,40
0,01Pt300/10NiAAI600	2,77	1,51
0,3Pt300/10NiAAI600	4,03	2,09

Nesses testes, a redutibilidade dos catalisadores parece explicar a ordem de atividade obtida.

Conforme demonstrado na seção 6.2, quando reduzidos com H_2 , todos os catalisadores da série 600 tem como início de redução temperaturas inferiores a 400°C . Porém, quando a redução é realizada com $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}(\text{v})$, a situação é completamente diversa. Os resultados obtidos no ATG para essas condições de redução são resumidos na tabela 6.15.

Todos os catalisadores iniciam sua redução em temperaturas superiores a 400°C . Os catalisadores promovidos com platina, por outro lado, se reduzem em temperaturas inferiores a 600°C , o que indica que estes poderiam ser reduzidos no início do teste.

O catalisador 10NiAAI600, porém, só seria reduzido em temperaturas superiores a 600°C . Assim sendo, pode-se supor que os catalisadores promovidos poderiam se reduzir no início da condição de avaliação com $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ e, adicionalmente, com o H_2 de reciclo alimentado com a mistura reacional, mesmo em pequena quantidade. Após a formação de Ni^0 , haveria a reação de reforma a vapor que geraria mais hidrogênio e assim reduziria o restante do catalisador rapidamente. O catalisador não promovido porém não se reduziria com

a mistura de metano e vapor na temperatura utilizada nesses testes. Dessa forma, somente poderia ser reduzido com o H₂ de reciclo até a formação do Ni⁰.

Tabela 6.15: Resumo das temperaturas de redução dos catalisadores com CH₄ e vapor de água obtidas nos ensaios no ATG.

Redução com CH ₄ /H ₂ O			
Catalisador	T início da redução (°C)	T final da redução (°C)	T máx redução (°C)
10NiAAI600	651	797	740
0,01Pt300/10NiAAI600	487	563	555
0,3Pt300/10NiAAI600	430	534,5	480

Estes catalisadores ao fim da corrida também foram submetidos à queima no ATG com H₂. Novamente as porcentagens obtidas são pequenas.

Da mesma forma que nos testes anteriores, o catalisador 0,01Pt300/10NiAAI600 apresenta a maior porcentagem de coque, 0,42%. Porém, de modo diverso, o catalisador 10NiAAI600 teria a menor porcentagem, 0,19%, seguido do catalisador 0,3Pt300/10NiAAI600, com 0,29%. Embora a maior formação de coque para o catalisador com 0,01%p/p de Pt reforçe novamente a discussão anterior, a menor formação de coque do catalisador não promovido não é esperada.

Pode-se explicar este desvio de comportamento pela não homogeneidade da amostra e ao erro devido às baixas porcentagens obtidas. Porém, são necessários maiores estudos com essa mistura de redução para avaliar corretamente seus efeitos na atividade e desativação do catalisador.

Esses catalisadores também foram enviados para OTP acoplado ao espectrômetro de massas. O acompanhamento das massas do CO e CO₂ durante as análises são apresentados na figura 6.59. Observa-se para os catalisadores da série 600 a formação de diferentes tipos de coques com diversas reatividades para a gaseificação com oxigênio.

Tanto o catalisador 10NiAAI600 quanto o catalisador 0,3Pt300/10NiAAI apresentam três picos, porém neste caso com intensidade máxima em diferentes temperaturas. O catalisador 10NiAAI600 apresenta picos a 380, 460 e 570°C aproximadamente. Apesar dos

resultados de ATG mostrarem que o catalisador 0,03Pt300/10NiAAI600 teria uma maior formação de coque em relação ao não promovido, este apresenta picos em temperaturas mais baixas, 250, 340 e 455°C, aproximadamente. Este resultado indica que para o catalisador 0,3Pt300/10NiAAI600 formam-se espécies de coque mais reativos e conseqüentemente mais facilmente gaseificados.

Novamente o catalisador 0,01Pt300/10NiAAI600 possui um perfil diverso em relação aos catalisadores anteriores. Há um pico na temperatura de 290°C, com produção de CO₂ e baixa intensidade, que somente pode ser visto ao se amplificar o sinal por três. São encontrados picos adicionais a 420, 500, 610 e 670.

Observa-se para todos os catalisadores a gaseificação do coque em baixa temperatura com produção de CO₂, enquanto em mais alta temperatura, há a produção de CO.

Comparando os resultados de OTP dos três catalisadores, o catalisador promovido com 0,3%p/p de Pt formaria as espécie de coque mais reativas, que gaseificam em menor temperatura. Para este catalisador, o coque é gaseificado até 600°C, enquanto para os outros catalisadores isso não ocorre.

De maneira similar a anterior, o catalisador 0,01Pt300/10NiAAI600 parece possuir também um maior número de espécies de coque.

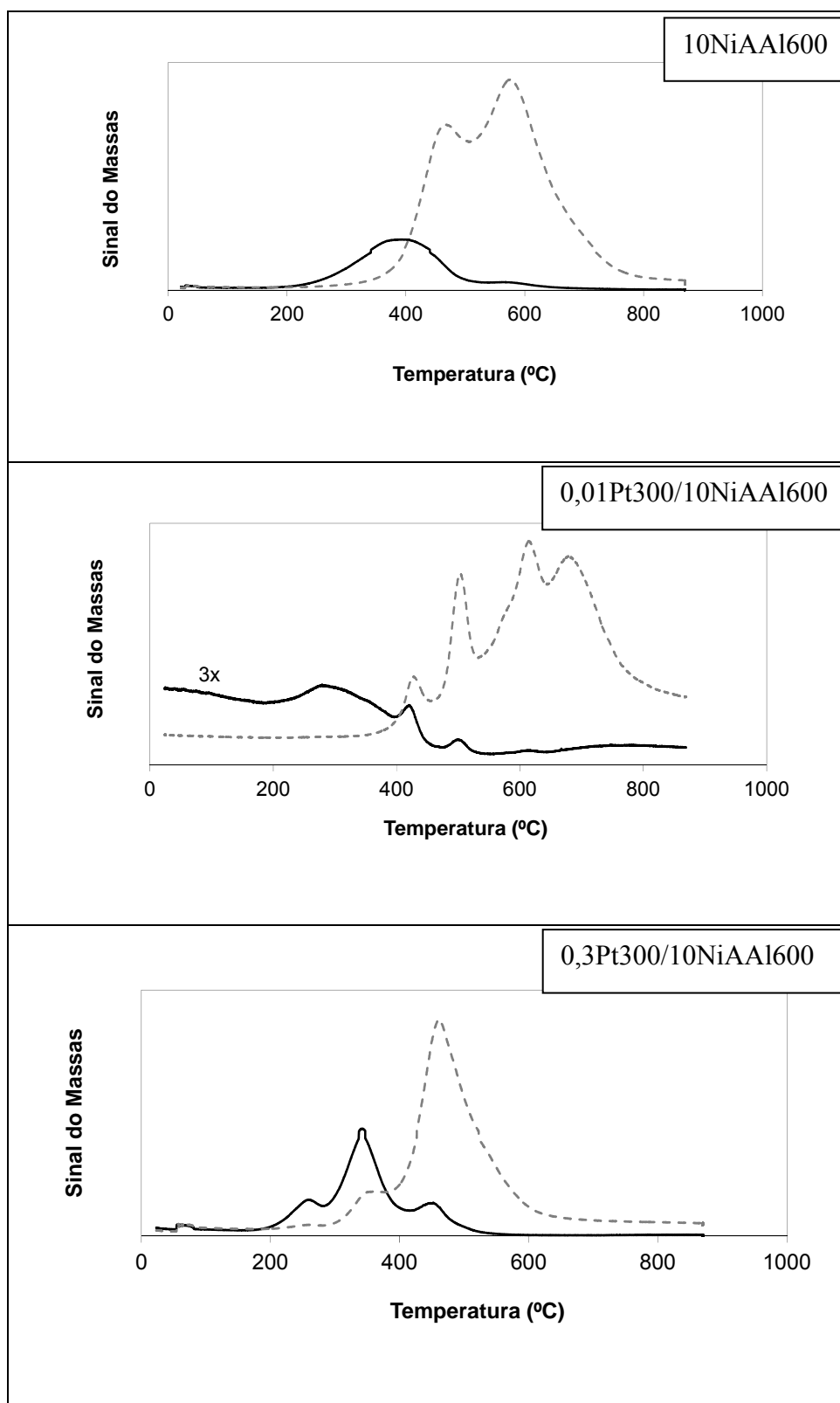


Figura 6.59: Resultados da espectrometria de massas associada ao OTP para os catalisadores da série 600, após a corrida com relação $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2$ de 1:3:0,05, a 600°C com $2\text{kgf}/\text{cm}^2$ de pressão. Todos os catalisadores foram reduzidos a 400°C , com $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}(\text{v})$, massa 44 relativa ao CO_2 (—) e massa 28, relativa ao CO (- -).

6.4.3 Conclusões Parciais

Conclui-se que nos testes com redução com H₂, a atividade inicial está diretamente ligada à dispersão metálica dos catalisadores. Considerando cada série isoladamente quanto maior o teor de Pt, maior a redutibilidade e menor a dispersão, assim sendo, a ordem de atividade obtida foi 0,3% > 0,01% > 0,0% p/p de Pt. Comparando as duas séries, apesar dos catalisadores calcinados a 800°C apresentarem maior dispersão, a atividade inicial é menor. Isso é atribuído a maior proporção de níquel no estado oxidado no início do teste. Sabe-se que o catalisador oxidado tem maior tendência à formação de coque do que o catalisador no estado reduzido.

A taxa de desativação por outro lado é atribuída à formação de coque. Os catalisadores da série 800 apresentam menor porcentagem de coque formado e, conseqüentemente, menor taxa de desativação ao longo do tempo de teste. Em relação à promoção com Pt, analogamente ao observado nos testes de formação de coque com butano no ATG, o catalisador com 0,01%p/p de Pt apresentou a maior formação de coque, seguido do catalisador não promovido. O catalisador com 0,3%p/p de Pt tem a menor quantidade de coque formado durante o tempo de teste. Essa observação é válida para as séries 600 e 800.

Nestes testes, a maior redutibilidade do catalisador não explica os resultados de formação de coque, visto que neste caso, o catalisador não promovido deveria apresentar o maior coqueamento.

Novamente atribui-se à maior resistência à formação de coque para o catalisador com 0,3%p/p de Pt à modificação da superfície do catalisador. A Pt estaria se ligando referencialmente aos sítios de baixa coordenação, e assim, da mesma forma que o catalisador tem menor atividade para a reação de reforma, também apresenta menor atividade para a formação de coque.

Da mesma forma, a presença da Pt poderia alterar o equilíbrio para quimissorção do carbono ou alterar a taxa de reação para a sua formação, desfavorecendo a formação de coque.

O catalisador com 0,01%p/p de platina apresenta maior coqueamento porque a pequena quantidade de Pt utilizada neste caso seria insuficiente para ocasionar mudanças na estrutura superficial dos catalisadores ou na velocidade das etapas de reação.

O catalisador com 0,3% p/p de Pt, além formar a menor quantidade de coque, apresenta espécies de coque mais reativas. Observou-se para o catalisador com menor teor de Pt picos de reação de carbono com agentes gaseificantes em baixa temperatura que são geralmente atribuídos à formação de carbetos de metais. Essas espécies são altamente instáveis e para os catalisadores de níquel acredita-se que sejam formados como intermediários com pouco tempo de vida nos processos de dissolução de carbono o que pode explicar a maior tendência a formação de coque desse catalisador em relação aos outros.

Nos testes catalíticos, cuja redução foi realizada com a mistura de CH₄ e vapor de água, a ordem de atividade obtida é inversa 0,3Pt300/10NiAAI600 > 0,01Pt300/10NiAAI600 > 10NiAAI600. A maior redutibilidade dos catalisadores promovidos parece explicar a ordem de atividade encontrada. Com CH₄+H₂O(v), a redução inicia-se em temperaturas superiores a 400°C para os catalisadores promovidos e em temperatura superior a 600°C para o catalisador não promovido. Assim, os catalisadores promovidos se reduziram no início do teste enquanto o catalisador não promovido só se reduziria pelo hidrogênio de reciclo usado nos testes catalíticos.

Nesses testes, o catalisador com 0,01%p/p de Pt também tem a maior quantidade de coque formado, porém nesse caso o catalisador com 10NiAAI600 tem a menor formação de coque. Esse comportamento pode ser atribuído a heterogeneidade da amostra. Por outro lado, o catalisador com 0,3%p/p de Pt novamente apresenta as espécies de coque mais reativas.

7 - CONCLUSÕES FINAIS

Observou-se que a Pt aumenta a redutibilidade dos catalisadores 10NiAA1600 e 10 NiAA1800 quando reduzidos H_2 desde que o catalisador final seja calcinado em baixa temperatura. Em temperaturas maiores ocorre a sinterização da Pt e a supressão do seu efeito.

O aumento da temperatura de calcinação do $NiO/\alpha-Al_2O_3$ de 600 para 800°C não causa uma diminuição considerável do efeito da Pt na redução do Ni. Quando o catalisador é calcinado a 1000°C o efeito da Pt se torna não significativo. Concluiu-se então que o efeito da Pt nas propriedades de redução do Ni^{+2} é significativo apenas quando este encontra-se em uma estrutura NiO com alta densidade de vacâncias aniônicas na superfície para recepção do H^+ ativado em sítio de Pt^0 .

O efeito da Pt na redutibilidade ocorre mesmo em teores tão baixos quanto 0,01%p/p, porém o efeito é maior para maiores concentrações deste metal. Esse comportamento é observado para a redução com H_2 , $H_2+H_2O(v)$ e $CH_4+H_2O(v)$.

A redução com metano e vapor de água ocorre em maior temperatura, porém mais rapidamente. Supõe-se que isso se deva a proximidade dos átomos de Ni^0 gerados o que facilitaria a difusão superficial dos mesmos através da superfície do suporte e a sua nucleação em *clusters* metálicos de níquel.

Os resultados de microscopia de transmissão e XPS mostraram que a Pt se localiza preferencialmente na superfície do catalisador. Tanto os resultados de quimissorção, quanto os resultados de XPS indicaram que o aumento do teor da platina ocasiona uma maior sinterização do catalisador e uma menor área metálica. Observou-se, também, que os catalisadores da série 800 apresentam uma maior dispersão, atribuída a sua maior interação com o suporte e uma menor sinterização, quanto comparados aos catalisadores da série 600.

Também se observou que a presença da Pt aumenta a estabilidade do catalisador em ciclos de redução e oxidação, minimizando a formação de espécies com maior interação com o suporte, mesmo quando o catalisador final for submetido a altas temperaturas. Isso é atribuído a interação da Pt com o Ni.

A promoção com 0,3%p/p de Pt também desfavoreceu a formação de coque. Esse comportamento é atribuído a mudanças na estrutura superficial do catalisador ou na

velocidade das etapas da reação de formação de coque. O catalisador com 0,01%p/p de Pt apresentou a maior taxa de formação de coque. Aparentemente a pequena quantidade de Pt adicionada seria insuficiente para ocasionar mudanças estruturais no mesmo ou alterar a taxa de reação. Esse comportamento foi encontrado tanto nos testes em condições que favorecem a formação de coque no ATG, quanto nas avaliações catalíticas em condições padrão.

Conforme demonstrado pelos testes com redução com CH_4 e vapor de água e pelos testes de formação de coque no ATG, a promoção com a platina propiciará maior atividade para o catalisador de níquel nos sistemas ou condições de teste em que reduzir o catalisador ou mantê-lo no estado reduzido seja um fator determinante.

8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar as razões para o menor efeito da Pt em suportes do tipo aluminato. Isso adquire interesse na medida em que suportes de aluminato de cálcio são típicos de catalisadores comerciais de reforma a vapor.

Estudar diferentes teores de Pt com o objetivo de encontrar o teor que maximize o seu efeito.

Realizar medidas de dispersão e XPS dos catalisadores previamente reduzidos com a mistura de CH₄ e vapor de água ou preferencialmente reduzi-los *in situ* para essas análises.

Avaliar a redução no ATG com um espectrômetro de massas associado para esclarecer as espécies geradas durante a análise.

Realizar ensaios *in situ* no DRX e/ou XANES na presença de CH₄+H₂O(v) para avaliar a transformação do NiO em Ni⁰ e estabelecer claramente os motivos do perfil de redução diferente nessa condição.

Avaliar a influência da pressão, temperatura e relação vapor/carbono na formação de coque na unidade de avaliação catalítica.

9 - ANEXO

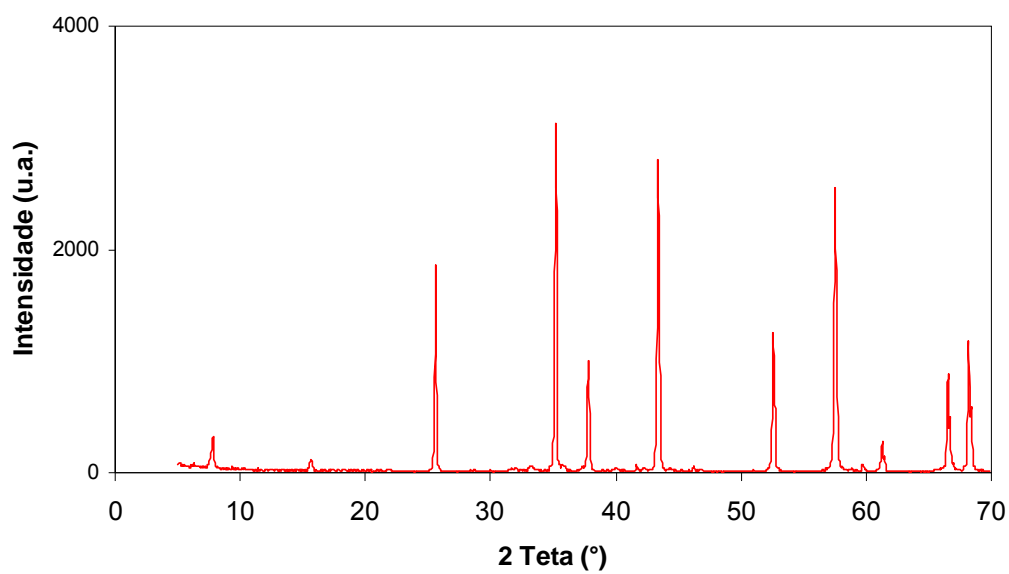


Figura 9.1: Resultado de DRX da alumina A2G usada como suporte no preparo dos catalisadores.

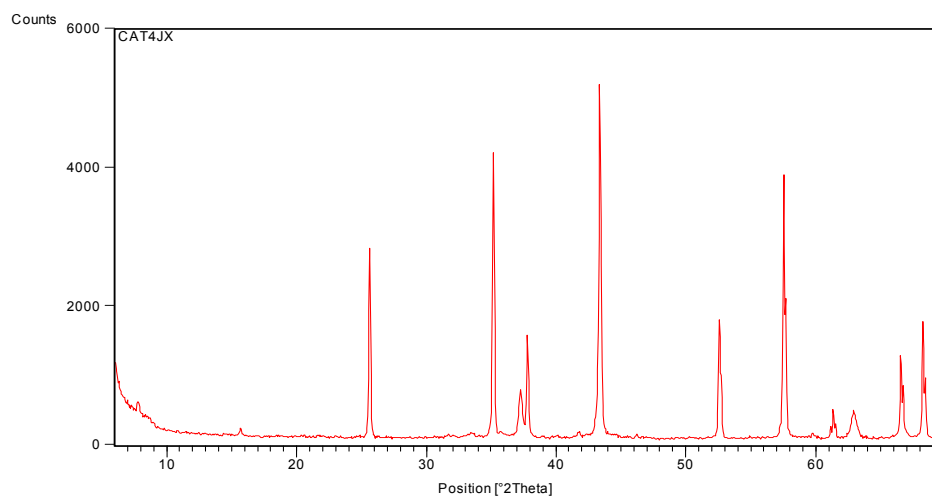


Figura 9.2: Resultados de DRX do catalisador 0,3Pt450/10NiAA1600.

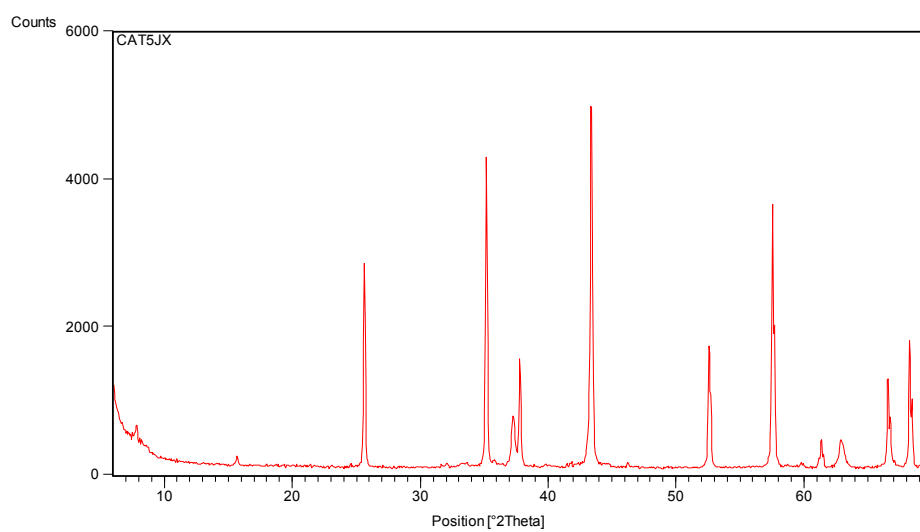


Figura 9.3: Resultados de DRX do catalisador 0,3Pt600/10NiAA1600.

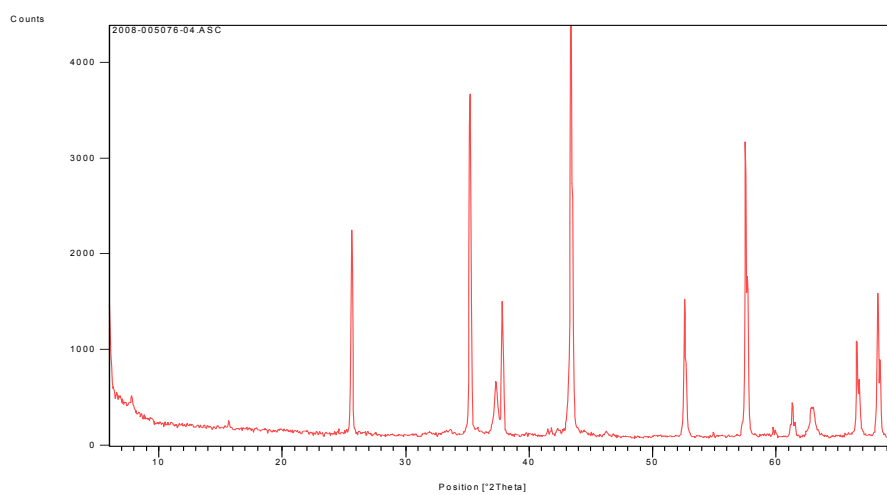


Figura 9.4: Resultado de DRX do catalisador 0,3Pt450/10NiAA1800.

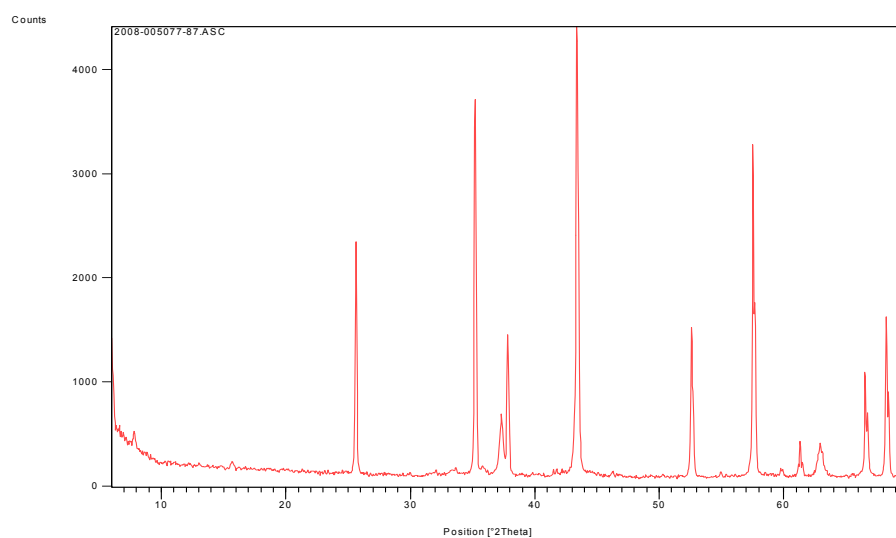


Figura 9.5: Resultado de DRX do catalisador 0,3Pt600/10NiAA1800.

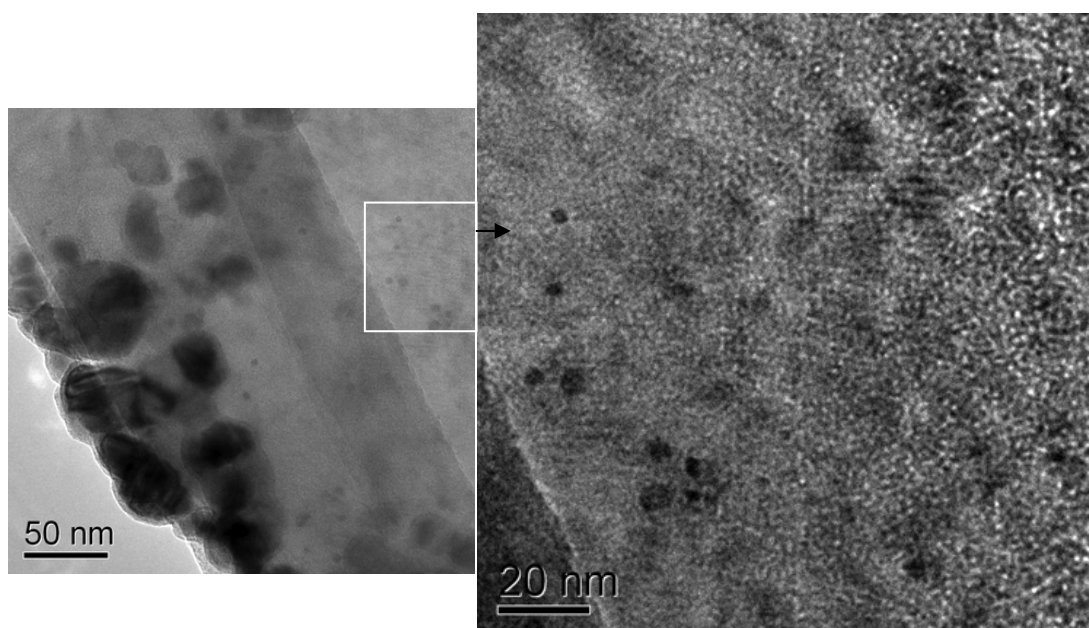


Figura 9.6 – Resultados de MET para o catalisador 0,3Pt300/10NiAA1600. A figura da direita é uma ampliação da região indicada na figura da esquerda.

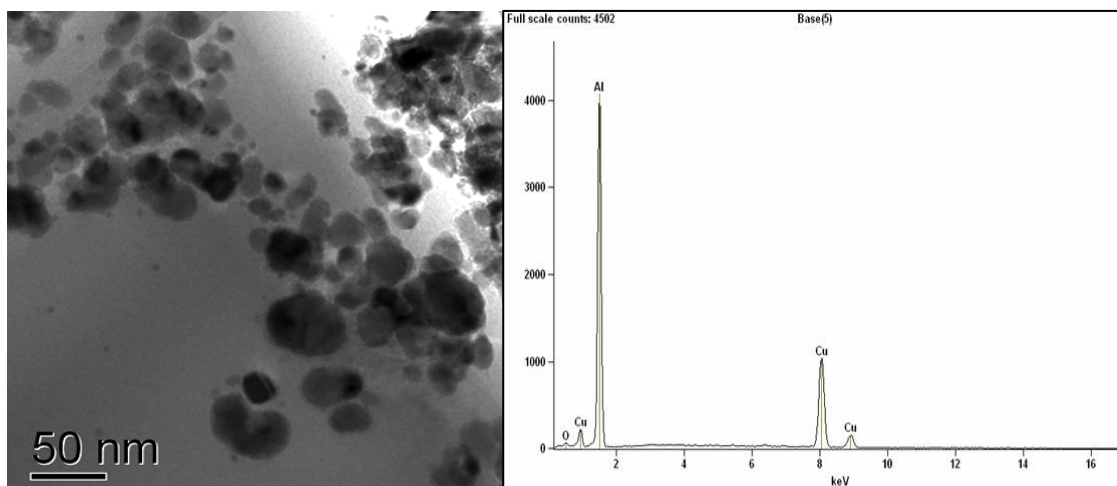


Figura 9.7 – Resultados de MET-EDS para o catalisador 0,3Pt300/10NiAA1600, contemplando a região sem partículas metálicas, apenas com suporte.

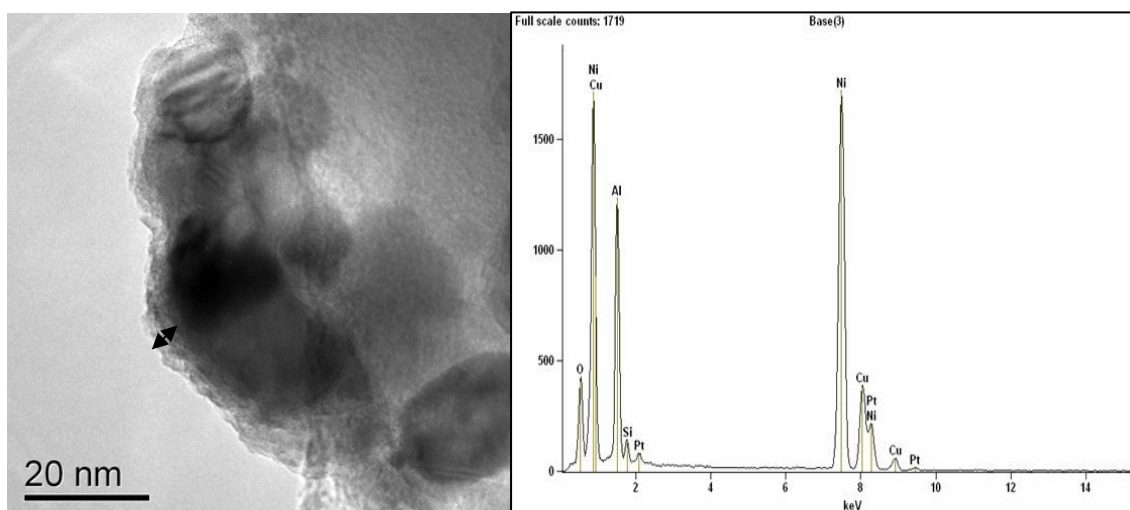


Figura 9.8 – Resultados de MET para o catalisador 0,3Pt300/10NiAA1800.

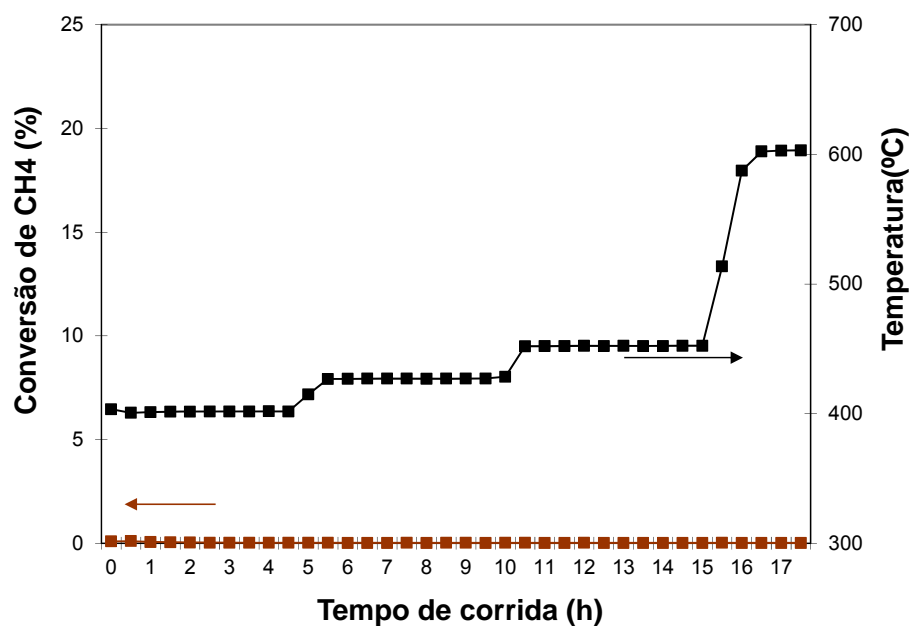


Figura 9.11 – Conversão de CH₄ em diferentes temperaturas na reforma a vapor do metano com relação CH₄:H₂O:H₂ de 1:3:0,5 a 600°C, no reator carregado apenas com carborundum para avaliar a conversão em ausência de catalisador. Curva de temperatura (—■—) e curva de conversão (—■—).

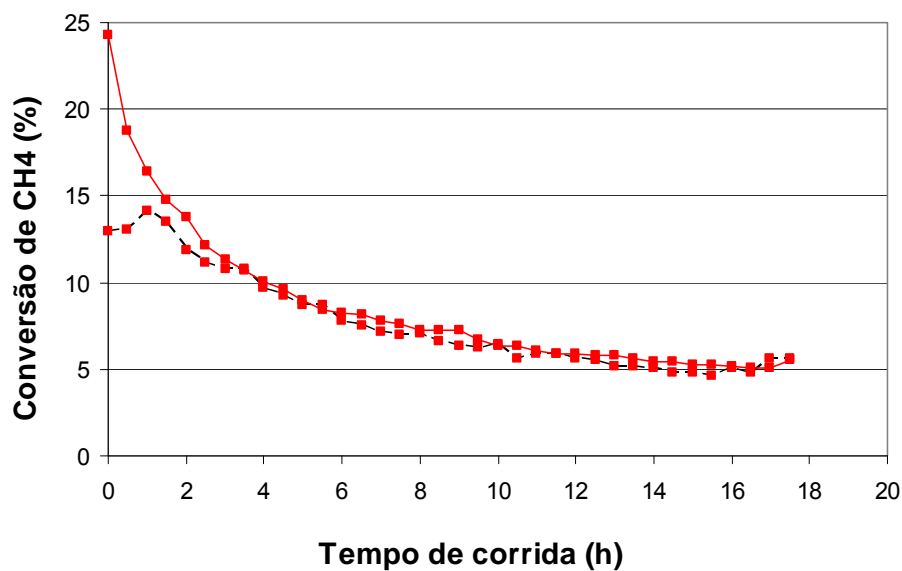


Figura 9.12 – Conversão de CH₄ versus tempo de reação na reforma a vapor do metano com relação CH₄:H₂O:H₂ de 1:3:0,5 a 600°C, reduzido com H₂ a 400°C, para o catalisador 10NiAA1600. O experimento foi repetido duas vezes, 1 teste (—■—) e 2 teste (---■---) nas mesmas condições para avaliar a reprodutibilidade.

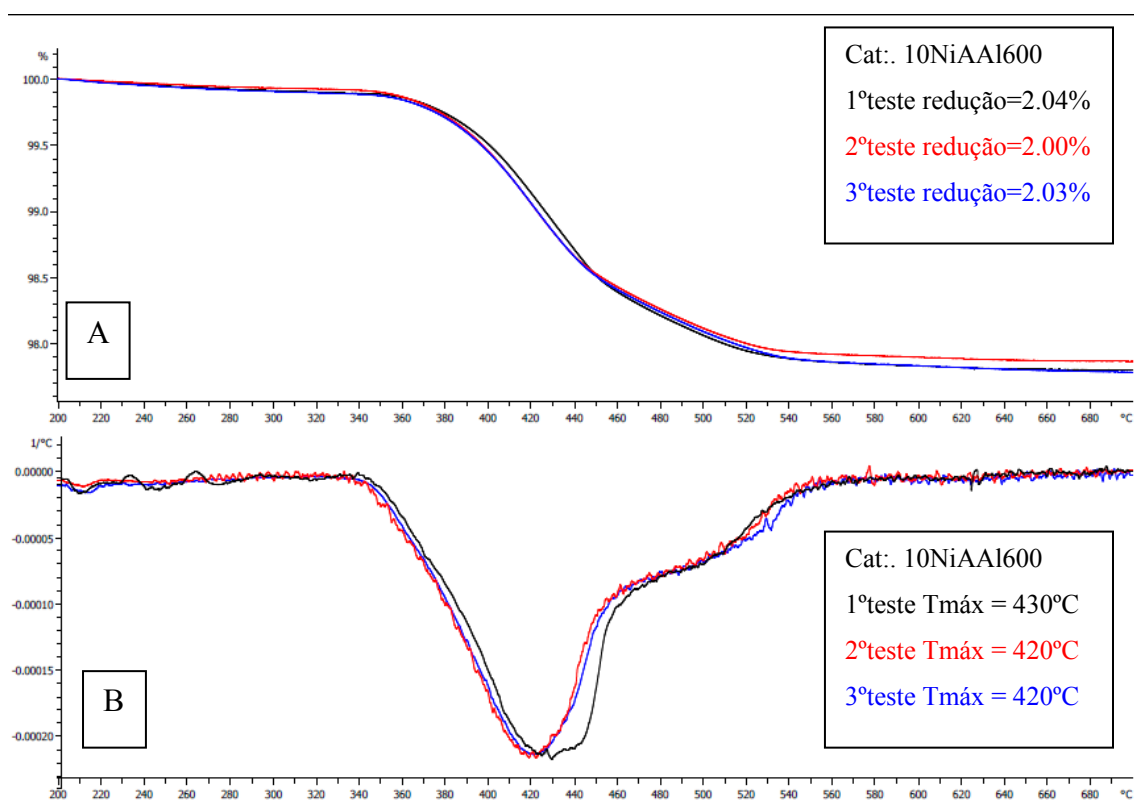


Figura 9.13 – Repetição dos ensaios de redução com H₂ em He no ATG. (A) Curva de perda de massa em função da temperatura e (B) Derivada da curva superior (A).

10 - REFERÊNCIAS

- [1] **Armor, J.N., *The multiple roles for catalysis in the production of H₂*. *Applied Catalysis A: General*, v.176, 1999, p159-176**
- [2] **Aasberg-Petersen, K. et Al., *Technologies for Large-scale gas conversion*. *Applied Catalysis A: General*, v.221, 2001, p379-387**
- [3] http://www.anp.gov.br/doc/petroleo/AutorizacoesRefinoUPGN_jul_08.doc,
 acessado em: 15/05/2009
- [4] <http://www.baladavip.com/pmi/pmi/icpgp-petrobras.pdf>, acessado em:
 15/05/2009
- [5] **Guerios, B., *Monografia, Universidade Petrobras, 2009***
- [6] <http://www.energy.gov/>, acessado em: 26/12/2005
- [7] <http://www.mct.gov.br/Temas/Desenv/s%C3%ADntese-ProCaC.pdf>, acessado
 em :26/12/2005
- [8] http://www2.uol.com.br/sciam/conteudo/editorial/editorial_18.html, acessado
 em :26/12/2005
- [9] **Catalyst Science and Technology, v.5, editado por John R Anderson and Michael Boudart, Spring-Verlag New York,1984**
- [10] **Rostrup-Nielsen, J.R., *Production of synthesis gas*, *Catalysis Today*, 1993, v. 18, p305-324**
- [11] **Catalyst Handbook, second edition, edited by Martyn V. Twigg, Wolfe Publishing LTDA,1989**
- [12] **Rostrup-Nielsen, J.R. et al, *Hydrogen and Synthesis Gas by steam and CO₂ reforming*, *Adv Catalysis*, 2002, v. 47, p65-139**

- [13] chemeng-processing.blogspot.com , acessado em 14/02/2011.
- [14] **Conversion Process, v3**, editado por Pierre Leprince, Editions Technip, França, 2001
- [15] **Dispersed Metal Catalysts in Catalysis: Science and Technology, V.6**, edited by V.R. Anderson, M.Boudart, Springer, Berlim, 1984
- [16] **Applied Industrial Catalysis, V.3**, Richard K. Oberlander, Springer, New York, 1983
- [17] **US 4,012,337 – High surface área alpha alumina – Exxon, 1977**
- [18] **Rostrup-Nielsen, J.R., *Catalytic Steam Reforming* v.5**, Spring-Verlag New York, 1984
- [19] **Ming, Q. et al, *Steam Reforming of Hydrocarbon Fuels*. Catalysis Today, v.77, 2002, p51-64**
- [20] **Sehested, J., *Four challenges for nickel steam reforming catalysts*, Catalysis Today, 2006, v. 111, p103-110**
- [21] **Bartholomew, C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation* Applied Catalysis A:General, v.212, 2001, p17-60**
- [22] **Forzatti, P. e Lietti, L., *Catalyst deactivation* Catalysis Today, v.52, 1999, p165-181**
- [23] **Trimm, D.L., *Coke formation and minimization during steam reforming reaction* Catalysis Today, v.37, 1997, p233-238**
- [24] **Chen, Y.G., *Formation and characteristic properties of carbonaceous species on nickel-magnesia solid solution catalyst during CH₄-CO₂ reforming reaction* Applied Catalysis A:General, v.161, 1997, L11-L17**
- [25] **Menon, P.G., *J. Mol. Catal.* v.59, 1990, p207**

- [26] Juan-Juan, J. et al, *Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane*. Applied Catalysis A: General , v.301, 2006, p9-15
- [27] Juan-Juan, J. et al, *Catalytic activity and characterization of Ni/Al₂O₃ and NiK/Al₂O₃ catalysts for CO₂ methane reforming*. Applied Catalysis A: General , v.264, 2004, p169-174
- [28] Lisboa, J.S. ET Al, *Influence of the addition of promoters to steam reforming catalyst* Catalysis Today, v.101, 2005, p15-21
- [29] Yamazaki, O., Tomishige, K., Fujimoto, K., *Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio*, Applied Catalysis A: General, 1996, v.136 p.49-56
- [30] Bodke, A.S. et al in Rostrup-Nielsen, J.R. et al, *Hydrogen and Synthesis Gas by steam and CO₂ reforming*, Adv Catalysis, 2002, v. 47, p65-139
- [31] Dong, W-S. ET Al, *Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content* Applied Catalysis A: General, v.226, 2002, p63-72
- [32] Larsen, J.H. et al, *From fundamental studies of reactivity on single crystals to the design catalysts*, Surface Science Reports, 1999, v. 35, p163-222
- [33] Slagtern, A., Schuurman, C., Leclercq, X, Verykios, X., Mirodatos, C., *Specific Features Concerning the Mechanism of Methane Reforming by Carbon Dioxide over Ni/La₂O₃ Catalyst*, Journal of Catalysis, 1997, v.172, p118–126
- [34] Hyldtoft, J., et al, US 5,997,835, Dec, 7, 1999
- [35] Wei, J., Iglesia, E., *Mechanism and Site requirements for activation and chemical conversion of methane on supported Pt clusters and Turnover rate comparisons among noble metals*, J. Phys. Chem.B, 2004, v. 108,p 4094-4103

- [36] Souza, M.V.M., et al , *Synthesis Gas production from natural gas on supported Pt catalysts*, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2006, v. 108, p4094-4103
- [37] Ballarini, A.D., et al, *Reforming of CH₄ with CO₂ on Pt-support catalysts:Effect of the support on the Catalytic behaviour*. *Catalytic Today* , v.107-108, 2005, p481-486
- [38] Wang, X. and Gorte, R.J., *A study of steam Reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria*. *Applied Catalysis A: General* , v.224, 2002, p209-218
- [39] Avci, A.K., et al, *Hydrogen production by steam Reforming of n-butane over supported Ni and Pt-Ni catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, v.258, 2004, p235-240
- [40] Çaglayan, B.S., Avci, A.K., Önsan, Z.I. and Aksoylu, A. E., *Production of hydrogen over bimetallic Pt-Ni/ γ -Al₂O₃ I. Indirect partial oxidation of propane*. *Applied Catalysis A: General* , v.280, 2005, p181-188
- [41] Li, B., et al, *Temperature profile of catalyst bed during oxidative steam reforming of methane over Pt-Ni bimetallic catalysts*. *Applied Catalysis A: General* , v.304, 2006, p62-71
- [42] Zhang, J., et al, *Characterization of alumina-supported Ni and Pd catalysts for partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons*. *Applied Catalysis A: General* , v.243, 2003, p251-259
- [43] Trimm, D.L., *Catalysts for the control of coking during steam reforming*. *Catalysis Today*, v.49, 1999, p3-10
- [44] Olsbye, U., et al, *An investigation of coking properties of fixed and fluid bed reactors during methane- to-synthesis gas reactions*. *Applied Catalysis A: General* , v.228, 2002, p289-303

- [45] Strohm, J.J. ET AL, *Low temperature steam reforming of jet fuel in the absence and presence of sulfur over Rh and Rh-Ni catalysts for fuel cells* *Journal of Catalysis*, v.238, 2006, p309-320
- [46] Rostrup-Nielsen, J.R., in Armor, J.N., *The multiple roles for catalysis in the production of H₂*. *Applied Catalysis A: General* , v.176, 1999, p159-176
- [47] Iglesia, J. E., *Isotopic and Kinetic of Mechanism of Reaction of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and Carbon on nickel catalysts*, *Journal of Catalysis*, 2004, v. 224, p370-383
- [48] Li, B., et al, *Surface modification of Ni with trace Pt for oxidative steam reforming of methane*. *Journal of Catalysis*, v.245, 2007, p144-155
- [49] Dias, J.A.C., Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- [50] Parizotto, N.V, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2007
- [51] Rodriguez, J.A, et al, *Experimental and Theoretical Studies on the Reaction of H₂ with NiO: Role of O Vacancies and Mechanism for Oxide Reduction*, *J. Am. Chem. Soc.* v. 124, 1995, p346.
- [52] Conner Jr., W. C., Falconer, J.L., *Spillover in Heterogeneous Catalysis*, *Chem. Rev.*, v95, 1995, p759.
- [53] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/platinum/> acessado em 23/07/2008
- [54] <http://pubs.er.usgs.gov/usgspubs/>, acessado em 23/07/2008
- [55] <http://www.platinum.matthey.com/>, acessado em 20/05/2009 e 24/01/2011
- [56] <http://mineral.usgs.gov/ds/>, acessado em 20/05/2009
- [57] <http://www.recycleinme.com/scrapresources/members/>, acessado em 20/05/2009
- [58] <http://www.kitco.com/>, acessado em 24/01/2011

- [59] Miller, J. T., Schreier, M., Kropf, A. J. and Regalbuto, J. R., *A fundamental study of platinum tetraammine impregnation of silica. 2The effect of method of preparation, loading, and calcination temperature on (reduced) particle size*, v.225, 2004, p203
- [60] Damyanova S., Pawelec, B., Arishtirova, K., Martinez Huerta, M.V., Fierro, J.L.G., *The effect of CeO₂ on the surface and catalytic properties of Pt/CeO₂-ZrO₂ catalysts for methane dry reforming*, Applied Catalysis B: Environmental, v1-2, 2011, p134-145
- [61] Zhua, X., Xie, Y., Liu, C., Zhang, Y., *Stability of Pt particles on ZrO₂ support during partial oxidation of methane: DRIFT studies of adsorbed CO*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v282, 2008, p67
- [62] Hou, K., Hughes, R., *The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst*, Chemical Engineering Journal, v82, 2001, p311
- [63] Kwak, B.S, et al, US WO2007015620 Feb, 8, 2007
- [64] Richardson, J.T., Scates, R.M., Twigg, M.V., *X-ray diffraction study of hydrogen reduction of NiO/ α -Al₂O₃ steam reforming catalysts*, Applied Catalysis A: General, v267, 2004, p35-46
- [65] Wei, J., Iglesia, E., *Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium*, Journal of Catalysis, v225, 2004, p116-127
- [66] Jones, G., et al, *First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalyst*, Journal of Catalysis, v259, 2008, p147-160
- [67] Enger, B.C., et al, *Inactive aluminate spinels as precursors for design of CPO and reforming catalysts*, Applied Catalysis A:General, v383, 2010, p119-127

- [68] Lamber, R. and Schulz-Ekloff, G., *Characterization of Microstructures in nickel alumina catalyst by analytical electron microscopy*, Surface Science, v285, 1991, 107-118
- [69] Lauritsen, J.V., et al, *From atom-resolved scanning tunneling microscopy (STM) studies to the design of new catalysts*, Catalysis Today, v111, 2006, 34-43
- [70] Duprez, D., et al, *Deactivation of Steam-Reforming Model Catalysts by Coke Formation I. Kinetics of the Formation of Filamentous Carbon in the Hydrogenolysis of Cyclopentane on Ni/Al₂O₃ Catalysts* Journal of Catalysis v124, 1990, p324-335,
- [71] Bartholomew, C.H., *Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation*, Catal. Rev.Sci.Eng., v24, 1982, p67-112
- [72] Catalyst Deactivation, Hadden, R.A., et al, edited by Bartholomew, C.H, and Butt, J.B. Elsevier Publishers B.V., 1991
- [73] Rostrup-Nielsen, J.R., *Coking on Nickel Catalysts for Steam Reforming of Hydrocarbons*, Journal of Catalysis, v33, 1974, p184-201
- [74] Persson, K. et al. *Influence of molar ratio on Pd-Pt catalyst for methane combustion* Journal of Catalysis, 243, 2006, p14–24.
- [75] J.C. Serrano-Ruiz et al, *Effect of the support composition on the vapor-phase hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂* Journal of Catalysis, 241, 2006, p378–388.
- [76] Richardson, J.T., Scates, R.M., Twigg, M.V., *X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen*, Applied Catalysis A: General, v246, 2003, p137-150

- [77] Sehested, J. et al. *Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures*, Journal of Catalysis, v223, 2004, p432-443
- [78] Bengard, H.S. et al. *Steam reforming and Graphite formation on Ni catalysts*, Journal of Catalysis, v209 2002, p365-384
- [79] Christensen, K.O. et al. *Effect of supports and Ni crystal size on carbon and sintering during steam methane reforming*, Applied Catalysis A:General, v314 2006, p9-22
- [80] Helveg, S. et al. *Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth*, Nature, v417 2004, p426-429
- [81] Parizotto, N.V. et al. *Alumina-supported Ni catalyst modified with silver for the steam reforming of methane: Effect of Ag on the control of coke formation*, Applied Catalysis A:General, v330 2007, p12-22
- [82] Triantafyllopoulos, N.C. and Neophytides, S.G. *Dissociative adsorption of CH₄ on NiAu/YSZ: The nature of adsorbed carbonaceous species and the inhibition of graphitic C formation*, Journal of Catalysis, v239 2006, p187-189
- [83] Richardson, J.T. et al. *Reduction of model steam reforming catalysts: NiO/ α -Al₂O₃*, Applied Catalysis A: General v110 1994, p217-237
- [84] Li, C. and Chen, Y-W. *Temperature-programmed reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method* Thermochim. Acta v256 1995 p457-465.
- [85] B.Pawelec et al *Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO₂* Applied Catalysis A: General v323 2007 p188