

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

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA
REFORMA E OXIDAÇÃO COMBINADAS DO
METANO**

ALUNA: TATIANA DE FREITAS SILVA
ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF

SÃO CARLOS - SP

2009

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

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA
REFORMA E OXIDAÇÃO COMBINADAS DO
METANO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

SÃO CARLOS-SP
2009

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

S586dc

Silva, Tatiana de Freitas.

Desenvolvimento de catalisadores para reforma e oxidação combinadas do metano / Tatiana de Freitas Silva. - São Carlos : UFSCar, 2009.
128 f.

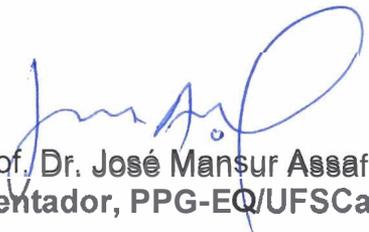
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Catálise. 2. Metano. 3. Reforma - metano. 4. Oxidação parcial do metano. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de **TATIANA DE FREITAS SILVA** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 20 DE MARÇO DE 2009.

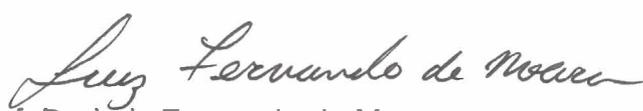
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. José Mansur Assaf
Orientador, PPG-EQ/UFSCar



Dr. Joelmir Augusto Costa Dias
PETROBRAS



Prof. Dr. Luiz Fernando de Moura
DEQ/UFSCar

*Dedico este trabalho aos meus pais, meu
sobrinho (in memoriam) e meu marido Marcelo.*

“Nem tudo que se enfrenta pode ser modificado, mas nada pode ser modificado até que seja enfrentado. (Albert Einstein)”

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter me abençoado para a realização desse trabalho.

Agradeço ao orientador Mansur pela paciência e pela excelente orientação.

Ao Joelmir pelo apoio, incentivo, sempre disposto a ajudar!

Aos técnicos: Espanhol e Rômulo pelas análises e amizade.

Aos amigos de laboratório que ajudaram no desenvolvimento desse trabalho: Cris, Silmara, Luciana, Ivana, Vanessa Mortola, Renata Uema, Adriana, Janete, Deise, Demian, Letícia e Alano.

Aos meus amigos Nestor e Aninha, pelos ensinamentos, amizade e apoio.

Também à Prof^a. Dr^a Elisabete Moreira Assaf e sua aluna Thaisa da USP - São Carlos por realizarem análises para esse trabalho.

Ao meu marido Marcelo, que teve muita paciência comigo! risos

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Obrigada!

RESUMO

Neste trabalho, foram estudados os efeitos dos promotores de suporte (ZrO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , CeO_2-ZrO_2 , $CeO_2-La_2O_3$ e $La_2O_3-ZrO_2$) em catalisadores de níquel suportados em $\gamma-Al_2O_3$. Os suportes foram preparados por impregnação úmida em $\gamma-Al_2O_3$ (Alfa Aesar) com 10% em massa de óxidos de cério, zircônio, lantânio, céria-zircônia, céria-lantânia e lantânia-zircônia. A adição de níquel foi realizada por impregnação nos suportes usando uma solução aquosa de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Fluka), seguida por secagem a 373 K durante 24 horas e calcinados em ar sintético (80 ml / min) a 823 K por 5 h. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX), análise de BET, difração de raios-X (DRX), redução a temperatura programada (TPR), dessorção de H_2 a temperatura programada e oxidação a temperatura programada (TPO).

Os catalisadores foram estudados para a reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa do metano. Para a reforma a vapor, os catalisadores que possuem dois promotores e o catalisador NiLaAl foram os que apresentaram maiores atividades catalíticas. Na oxidação parcial os valores de conversão do metano, apresentados pelos diferentes catalisadores, são próximos. Na reforma oxidativa os catalisadores que possuem apenas um tipo de promotor e o catalisador NiCeLaAl, acima de 500°C, apresentaram os melhores desempenhos catalíticos.

ABSTRACT

In this work, we studied the effects of the promoters of support (ZrO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ and La_2O_3) in the nickel catalysts supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were studied. The supports were prepared by wet impregnation on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar) with 10% by weight of oxides of cerium, zirconium, lanthanum, ceria-zirconia, ceria-lanthanum and lanthanum-zirconium. The addition of nickel was performed by impregnation of the supports using an aqueous solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), followed by drying at 373 K for 24 hours and calcined in synthetic air (80 ml / min) at 823 K for 5 h. The samples were characterized by dispersive spectroscopy X-ray (EDX), analysis of BET, X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), temperature programmed Desorption (TPD), and temperature programmed oxidation (TPO).

The catalysts were studied for steam reforming, partial oxidation and oxidative reforming of methane. For steam reforming, the catalysts that have two promoters and the catalyst NiLaAl presented the highest catalytic activities. In the partial oxidation the values of conversion of methane produced by different catalysts are similar. In the oxidative reforming the catalysts that have only one type of promoter and the catalyst NiCeLaAl, above 500 ° C showed the best catalytic performance.

SUMÁRIO

RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
SUMÁRIO	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	X
ÍNDICE DE FIGURAS	X
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 - O Hidrogênio	3
2.1.1 - <i>As células a combustível</i>	4
2.2 – Produção de Hidrogênio	4
2.2.1 – <i>Reforma a vapor do metano</i>	5
2.2.2 – <i>Oxidação parcial do metano</i>	7
2.2.3 – <i>Reforma autotérmica do metano</i>	8
2.3 – Catalisadores dos Processos.....	8
2.3.1 – <i>O catalisador: Ni/Al₂O₃</i>	9
2.3.2 – <i>O catalisador: Ni/CeO₂-Al₂O₃</i>	13
2.3.3 – <i>O catalisador: Ni/ZrO₂-Al₂O₃</i>	17
2.3.4 – <i>O catalisador: Ni/La₂O₃-Al₂O₃</i>	20
2.3.5 – <i>O catalisador: Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃</i>	22
2.3.6 – <i>O catalisador: Ni/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃</i>	26
2.3.7 – <i>O catalisador: Ni/La₂O₃-ZrO₂-Al₂O₃</i>	29
2.3.8 – <i>Desativação dos catalisadores</i>	32
3 – OBJETIVO	34
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 – Reagentes Utilizados	35
4.2 – Preparação dos Catalisadores.....	36
4.2.1 – <i>Preparação dos suportes</i>	36
4.2.2 – <i>Impregnação do níquel nos suportes</i>	36
4.3 – Caracterização dos Catalisadores	38
4.3.1 – <i>Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX)</i>	39
4.3.2 – <i>Difração de raios-X</i>	40

4.3.3 – Determinação de área superficial específica – método de B. E. T. .	41
4.3.4 – Oxidação a Temperatura Programada (TPO).....	42
4.3.5 - Redução a temperatura programada com hidrogênio – TPR-H ₂	43
4.3.6 – Dessorção de hidrogênio a temperatura programada – TPD-H ₂	44
4.4 – Ensaio Catalítico.....	45
4.4.2 – Estudo do processo de reforma a vapor do metano	47
4.4.3 – Estudo do processo de oxidação parcial do metano	50
4.4.4 – Estudo do processo de reforma oxidativa do metano.....	51
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 – Caracterização dos Catalisadores	52
5.1.1 – Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX)	52
5.1.2 – Difração de raios-x (DRX).....	53
5.1.3 – Área superficial específica (B. E. T.).....	56
5.1.4 – Redução a temperatura programada (TPR)	57
5.1.5 – Dessorção a temperatura programada (TPD).....	66
5.2 – Ensaio Catalítico.....	69
5.2.1 – Reforma a vapor do metano	69
5.2.1.1 - Resultados das amostras NiAl, NiCeAl, NiZrAl, NiCeZrAl, NiCeLaAl e NiLaZrAl	69
5.2.1-2 – Estudo comparativo das amostras para a reforma a vapor	78
5.2.2 – Oxidação parcial do metano	82
5.2.2-1 – Resultados das amostras NiAl, NiCeAl, NiZrAl, NiCeZrAl, NiCeLaAl e NiLaZrAl	82
5.2.2-2 – Estudo comparativo das amostras para a oxidação parcial	91
5.2.3 – Reforma oxidativa.....	94
5.2.3-1 – Resultados das amostras NiAl, NiCeAl, NiZrAl, NiCeZrAl, NiCeLaAl e NiLaZrAl	94
5.2.3-2 – Estudo comparativo das amostras para a reforma oxidativa do metano	103
5.1.5 – Oxidação a Temperatura Programada	107
7. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE.....	116
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Análises químicas e propriedades texturais da alumina não promovida, alumina promovida com céria (DAMYANOVA et al. (2002).	17
Tabela 2: Resultados da quimissorção de hidrogênio para os catalisadores reduzidos	22
Tabela 3: composição química e propriedades dos catalisadores.	26
Tabela 4: Resultados da quimissorção de hidrogênio para os catalisadores reduzidos (NAVARRO et al. 2006)	29
Tabela 5: Média percentual dos elementos dos catalisadores estudados obtidos por EDX.	52
Tabela 6: tamanho do cristalito de NiO determinados pela equação de Scherrer. .	56
Tabela 7: Áreas específicas para os catalisadores.....	56
Tabela 8: Dados obtidos através das curvas de TPR para os catalisadores estudados.	66
Tabela 9: Resultado da área metálica e grau de dispersão dos catalisadores estudados nesse trabalho.....	68
Tabela 10: Valores máximos de conversão, temperaturas de 50% de conversão e variações percentuais em relação ao catalisador não promovido.	80
Tabela 11: Valores máximos de conversão, temperaturas de 50% de conversão e variações percentuais em relação ao catalisador não promovido.	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Conversão do metano em função da temperatura de reação para diferentes catalisadores perante a reforma autotérmica do metano. Condição reacional: 16,7% de CH ₄ , 1,7% de O ₂ , 41,6% de H ₂ O e 40% de N ₂ (AYABE et al., 2003).....	10
Figura 2: Conversão do metano em função da temperatura para catalisadores de níquel suportados em Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ e SiO ₂ . Condição reacional:(16,7% de CH ₄ , 1,7% de O ₂ , 41,6% de H ₂ O e N ₂ (balanço)) (AYABE et al., 2003).	11

Figura 3: Conversão do metano em função da temperatura durante o processo de aquecimento e de resfriamento na reforma autotérmica do metano (CH ₄ : 16,4%; O ₂ : 1,7%, H ₂ O: 41,6% e N ₂ : (balanço)) (AYABE et al., 2003).	12
Figura 4: Espectros de TPD-H _{ads} dos catalisadores não promovido e promovidos com	13
Figura 5: Célula unitária cúbica de face centrada do CeO ₂ com a estrutura fluorita (TROVANELLI, 1996).	14
Figura 6 – Desempenho dos catalisadores de níquel em função do tempo de corrida. Condições da reação: P = 1 atm, T = 923 K, H ₂ O/CO = 3:1, Velocidade espacial = 288000 mL/gcat	19
Figura 7-Conversão de metano em função do tempo de corrida na reforma a vapor do metano em catalisadores de 15%Ni/CeZrO ₂ . Condições de reação: T = 1023 K, H ₂ O/C = 3, CH ₄ = 30 mL/min; N ₂ = 30 mL/min (DONG et al., 2002).	20
Figura 8: Modelo proposto para descrever a estabilidade do catalisador de Ni/La ₂ O ₃	21
Figura 9: Atividade catalítica em termos da conversão do metano em função da temperatura	23
Figura 10: Razão H ₂ /CO em função da temperatura (CAI et al., 2006).	24
Figura 11: XRD dos catalisadores de Ni suportado no óxidos mistos de ZrO ₂ -CeO ₂ -Al ₂ O ₃	25
Figura 12: Resultado de TPR da amostra Ni/A-L-C.....	27
Figura 13: Análise de ATG dos catalisadores de Ni e Pt usados na reforma oxidativa do hexadecano (NAVARRO et al., 2006).	28
Figura 14: Perfis de TPR dos catalisadores NiLaZr preparados por co-precipitação.....	30
Figura 15: Perfis de TPR dos catalisadores NiLaZr preparados por impregnação	31
Figura 16: TGA do catalisador Ni/LaZr700(2) preparado por impregnação...	32
Figura 17: TGA do catalisador Ni/LaZr700(2) preparado por co-precipitação	32

Figura 18: Fluxograma de preparação dos catalisadores.....	38
Figura 19: Fluxograma da linha de reação.....	46
Figura 20: Esquema da montagem do reator para os ensaios catalíticos ...	47
Figura 21: Difractogramas de Raios-X. (A) γ -Al ₂ O ₃ ; (B) NiO/Al ₂ O ₃ ; (C) NiO/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ ; (D) NiO/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ ; (E) NiO/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ; (F) NiO/CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ ; (G) NiO/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ e (H) NiO/La ₂ O ₃ - ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	55
Figura 22: Redução a temperatura programada da amostra NiAl.....	57
Figura 23: Redução a temperatura programada da amostra NiCeAl.....	58
Figura 24: Redução a temperatura programada da amostra NiZrAl.....	59
Figura 25: Redução a temperatura programada da amostra NiLaAl.	60
Figura 26: Redução a temperatura programada da amostra NiCeZrAl.....	61
Figura 27: Redução a temperatura programada da amostra NiCeLaAl.	62
Figura 28: Redução a temperatura programada da amostra NiLaZrAl.	63
Figura 29: Perfil de redução à Temperatura Programada para o suporte CeO ₂ -Al ₂ O ₃	64
Figura 30: Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores estudados.....	65
Figura 31: TPD-H ₂ para as amostras.....	67
Figura 32: composição dos gases efluentes em função da temperatura durante a reforma a vapor para amostra : A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl; G: NiLaZrAl	71
Figura 33: conversões do metano a CO, CO ₂ e total em função da temperatura durante a reforma a vapor. A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl; G: NiLaZrAl	75
Figura 34: Balanço de energia e conversão da reforma a vapor. A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl;	77
Figura 35: Conversões totais do metano durante a reforma a vapor.....	79
Figura 36: rendimento em hidrogênio para a reação de reforma a vapor em cada catalisador	81

Figura 37: rendimento em dióxido de carbono para a reação de reforma a vapor em cada catalisador	82
Figura 38: composição dos gases efluentes em função da temperatura durante a oxidação parcial para amostra : A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl; G: NiLaZrAl	86
Figura 39: conversões do metano a CO, CO ₂ e total em função da temperatura durante oxidação parcial. A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl; G: NiLaZrAl	88
Figura 40: Balanço de energia e conversão da oxidação parcial. A: NiAl; B: NiCeAl;	91
Figura 41: Conversões totais do metano durante a oxidação parcial.....	92
Figura 42: rendimento em hidrogênio para a reação de oxidação parcial em cada catalisador	93
Figura 43: rendimento em dióxido de carbono para a reação de oxidação parcial em cada catalisador.....	93
Figura 44: composição dos gases efluentes em função da temperatura durante a reforma oxidativa: A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl; G: NiLaZrAl	97
Figura 45: conversões do metano a CO, CO ₂ e total em função da temperatura durante a reforma oxidativa. A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl;	100
Figura 46: Balanço de energia e conversão da reforma oxidativa. A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl; G: NiLaZrAl ...	103
Figura 47: Mecanismo da reação de reforma autotérmica do metano em catalisadores Ni/CeZrO ₂ (DONG et al., 2002).....	104
Figura 48: Conversões totais do metano durante a reforma oxidativa.	105
Figura 49: rendimento em hidrogênio para a reação de reforma oxidativa em cada catalisador.....	106
Figura 50: Rendimento em dióxido de carbono para a reação de reforma oxidativa em cada catalisador.....	107

Figura 51: Gráficos de ATG dos catalisadores depois da reação de reforma a vapor: (A) NiAl,	108
Figura 52: Gráficos de ATG dos catalisadores depois da reação de oxidação parcial: (A) NiAl,	109
Figura 53: Gráficos de ATG dos catalisadores depois da reação de reforma oxidativa: (A) NiAl,.....	110
Figura 54: Difrátogramas de raios X da amostra de NiAl nas reações de oxidação parcial, reforma a vapor e reforma oxidativa.....	111
Figura 55: razão hidrogênio /monóxido de carbono para cada processo. .	112
Figura 56: razão CO/CO ₂ para as reações de reforma a vapor e oxidativa.	113

1 – INTRODUÇÃO

O interesse na produção de hidrogênio através de hidrocarbonetos tem crescido significativamente nas últimas décadas (SONG, 2002).

Entre todas as fontes de hidrogênio disponíveis, o gás natural, composto principalmente do metano, foi usado mais extensamente porque este gás é muito abundante, limpo e pode ser facilmente convertido a hidrogênio (DICKS, 1996).

O gás de síntese, composto de CO e H₂, é usado para a produção do metanol, de hidrocarbonetos através da síntese Fischer-Tropsch, síntese de amônia, entre outros (TRIMM, 1997; HOOK, 1981).

No futuro, uma grande quantidade de hidrogênio será usada como combustível para células combustíveis. A utilização deste dispositivo para a produção de energia elétrica tem imenso potencial, uma vez que oferece eficiência, benefícios ambientais e operacionais maiores do que aqueles obtidos a partir de tecnologias convencionais (CHEEKATAMARLA & FINNERTY, 2006).

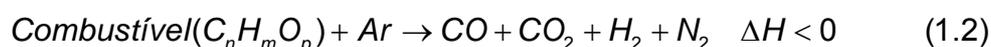
Os processos de conversão de produtos petrolíferos em gás hidrogênio têm sido desenvolvidos geralmente por uma dessas classes: Reforma a vapor (SR), oxidação parcial (POX), reforma autotérmica (ATR), reforma a seco (DR) ou uma combinação de duas ou mais. Apesar das suas vantagens, cada um destes processos apresenta obstáculos, tais como o projeto, o combustível e temperatura de funcionamento (CHEEKATAMARLA & FINNERTY, 2006).

Atualmente, o processo comercial para obter gás de síntese é através da reforma de vapor (TRIMM, 1999). Ela consiste na equação:



Como pode-se observar, a reforma a vapor é uma reação endotérmica. Sendo necessária a utilização de uma grande quantidade de energia para que a reação possa ocorrer (AYABE et al., 2002).

A oxidação parcial pode ser verificada pela seguinte equação (1.2):



Essa reação tem a vantagem de ser exotérmica. Uma desvantagem é que gera uma relação mais baixa de H_2/CO do que a reforma a vapor (DIAS & ASSAF, 2004).

A reforma autotérmica é a combinação de reforma a vapor e oxidação parcial, sendo um processo econômico na produção de hidrogênio (FRENI et al., 2000). Essa combinação pode melhorar o controle de temperatura do reator e reduzir a formação de pontos quentes, evitando a desativação do catalisador sinterizado ou por deposição de carbono. Além disso, a reforma autotérmica permite a produção de gás de síntese com uma relação maior de H_2/CO (AYABE et al., 2003; LIU et al., 2000).

Um catalisador desejável é aquele que possui boa atividade catalítica a baixas temperaturas, é resistente a formação de coque, e é tolerante a diferentes concentrações de veneno (por exemplo, enxofre, halogênios, metais pesados, etc.) por longos períodos de tempo. (CHEEKATAMARLA & FINNERTY, 2006).

Vários metais têm sido encontrados para catalisar as reações de reforma do metano, entre eles o níquel e metais nobres suportados. O níquel é um metal promissor, pois além de apresentar baixo custo em comparação aos metais nobres como platina e paládio, possui uma boa atividade e estabilidade na reação de reforma a vapor do metano (ROH et al., 2002).

Catalisadores de Ni/Al_2O_3 são utilizados industrialmente para produção de hidrogênio, nos processos de reforma a vapor do metano (FRENI et al., 2000), sendo bastante eficientes na geração de hidrogênio. Apesar disso, são bastante vulneráveis quanto à formação de coque.

A escolha do catalisador é de fundamental importância para a tecnologia de reforma do metano. O catalisador deve ser estável em altas temperaturas e pressões, e ter resistência mecânica sem que haja sinterização (LISBOA et al. 2005).

Nesse trabalho nos propomos a estudar o desenvolvimento dos catalisadores de níquel suportados em alumina, contendo céria, zircônia, lantânia como promotores e a combinação entre dois tipos de promotores, para os processos de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa do metano, a fim de obter um melhor aproveitamento do metano na produção de hidrogênio.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - O Hidrogênio

A escassez de combustíveis fósseis e os problemas da poluição associados à sua utilização têm atraído a atenção das comunidades científica, industrial e governamental para a busca de sistemas de energia alternativa. Dentre todas as alternativas, o hidrogênio é um excelente vetor usado diretamente como combustível em motores de combustão interna ou indiretamente em células a combustível para fornecer eletricidade (TRIMM & ÖNSAN, 2001).

O hidrogênio tem atraído grande interesse como um futuro combustível limpo para motores de combustão e células combustíveis (ARMOR et al., 1999). Ele pode ser produzido a partir de diferentes fontes, divididas em três classes principais: combustíveis fósseis, fontes renováveis e eletrólise da água (CONTE et al., 2001). A energia requerida para a eletrólise pode ser de origem nuclear ou a partir de fontes renováveis, como energia hidroelétrica, solar ou eólica. Atualmente, a eletrólise da água responde por apenas 4% da capacidade mundial de produção de H₂, devido ao alto custo e tecnologia ainda incipiente. A utilização de fontes renováveis, como biomassa e resíduos orgânicos, também são altamente promissoras, mas ainda se apresenta em estágios iniciais de desenvolvimento; quanto aos combustíveis fósseis, o gás natural responde por 48% da produção mundial de H₂, o petróleo por 30% e o carvão por 10% (ARMOR et al., 1999). É importante lembrar que, quando se utilizam combustíveis fósseis para produção de hidrogênio, o CO₂ é um importante subproduto e quanto maior o hidrocarboneto, maior é a produção relativa de CO₂, que é o principal causador do efeito estufa. Portanto, entre os combustíveis fósseis, o gás natural é o mais adequado à produção de hidrogênio devido ao seu maior conteúdo relativo de hidrogênio e também porque as reservas mundiais comprovadas de gás natural já excedem as de petróleo e vem crescendo mais rapidamente do que estas; tendência que deve ser mantida no século XXI (LUNDSFORD, 2000).

A produção eletrolítica de hidrogênio proveniente da eletricidade de células solares ou hidroelétrica tem sido considerada como o mais limpo e desejável

método, mas estes processos não fornecem hidrogênio suficiente na atualidade (AYABE et al., 2003).

2.1.1 - As células a combustível

Apesar das vantagens das células a combustível, seu alto custo e uma relação peso/potência bastante desfavorável em relação a outros sistemas é citada como uma remota probabilidade para um futuro distante. Mas os efeitos agravantes dos problemas ambientais causados pelos combustíveis fósseis e a conscientização das nações para estas questões, refletiu-se em leis cada vez mais severas impondo limites de poluição aos novos veículos. Este fato colocou a indústria automobilística na busca de novas alternativas para os motores a combustão. Uma das principais linhas de pesquisas adotadas foi o desenvolvimento da célula a combustível (ESCRITORI, 2007).

A célula a combustível não envolve combustão. É um dispositivo eletroquímico que combina hidrogênio como combustível e oxigênio, para produzir eletricidade e água. Portanto não polui o ambiente.

Pesquisadores têm investigado a produção de hidrogênio para células a combustível a partir de vários combustíveis, como o metano, DME, vários tipos de hidrocarbonetos, e de etanol (AYABE et al., 2003; FRENI et al., 2000).

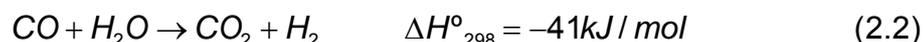
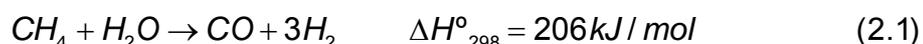
2.2 – Produção de Hidrogênio

Neste item, serão descritas algumas rotas para a produção de hidrogênio relatadas na literatura, como a reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica.

2.2.1 – Reforma a vapor do metano

A reforma a vapor é o principal processo catalítico industrial para a conversão de metano em gás de síntese, para posterior geração de H₂ (ARMOR et al., 1999).

Este processo consiste na reação provocada pela mistura reacional de vapor de água e metano, gerando o gás de síntese, uma mistura de CO e H₂, representada pela equação (2.1). A razão H₂/CO produzida neste processo é igual a 3, sendo, portanto, mais adequada à produção de hidrogênio. Ocorre também a reação de deslocamento gás-água (shift), representada pela equação (2.2).



A estequiometria da reação sugere que é necessário somente um mol de H₂O para um mol de metano, contudo um excesso de vapor deve ser usado para evitar a formação e deposição de carbono sobre o catalisador. Para as plantas industriais alimentadas com gás natural uma razão H₂O/CH₄=2,5-3,0 é utilizada (ARMOR, 1999; ROH et al., 2002).

Apesar desta rota ser a mais empregada industrialmente, possui a desvantagem de apresentar grandes despesas com energia, pois é um conjunto de reações globalmente endotérmico. Sendo assim, são necessárias altas temperaturas para se obter altos graus de conversão de metano. Além disso, a necessidade de operar nestas condições severas leva à desativação do catalisador pela sinterização (queda da atividade catalítica devido à perda de área superficial ativa) ou pela formação de coque (carbono depositado sobre a superfície do catalisador), pois o catalisador passa a promover reações paralelas de formação de carbono (Equações (2.3), (2.4) e (2.5)) o qual se deposita na superfície do catalisador (TRIMM, 1997).

- Reação de decomposição do metano



- Reação de Boudouard (desproporcionamento)



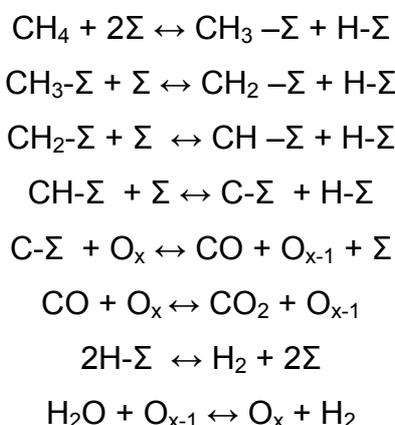
➤ Reação de Redução do CO



Para evitar a desativação pela formação de coque, devem-se pesquisar catalisadores de alta estabilidade. Embora catalisadores a base de metais nobres como Pt e Pd sejam menos suscetíveis às reações de formação de carbono, apresentam alto custo (HOU et al., 2006). Por isso, busca-se melhorar as propriedades do catalisador de Ni, que é ativo e de custo reduzido.

Apesar da reação de reforma a vapor do metano ser a mais aplicada industrialmente, outras reações de reforma tem sido amplamente estudadas como alternativa para diminuir os custos energéticos, como a oxidação parcial do metano e a reforma autotérmica.

LAOSIRIPOJANA & ASSABUMRUNGRAT (2005), estudando a reação de reforma a vapor do metano para catalisadores Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂, observaram que a formação de CO₂ para catalisadores de Ni/CeO₂-ZrO₂ e Ni/CeO₂ é atribuído ao mecanismo das reações de redox, entre o CH₄ e o oxigênio da rede cristalina (O_x) da superfície do CeO₂ e CeO₂-ZrO₂, que produz H₂ e CO. Mas o óxido reduzido pode reagir com a água alimentada, produzindo mais H₂ e devolvendo o O_x para o óxido. O mecanismo proposto para esta reação está apresentado a seguir:



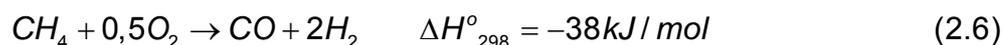
Onde Σ é o sítio ativo superficial das reações.

A reforma a vapor gera uma elevada razão H_2/CO , que é viável para a produção de hidrogênio como combustível.

2.2.2 – Oxidação parcial do metano

Uma alternativa para diminuir os custos energéticos para a produção de hidrogênio é o processo de oxidação parcial do metano, que tem recebido considerável atenção por ser um processo mais econômico para a geração de H_2 , se comparado com a reação de reforma a vapor do metano (CORBO & MIGLIARDINI, 2006).

Neste processo, o metano é oxidado para a produção de CO e H_2 de acordo com a Equação (2.6)



A oxidação parcial do metano apresenta como característica principal, para a produção de H_2 ou gás de síntese, o fato de sua reação ser moderadamente exotérmica. Entretanto, a reação de reforma a vapor do metano produz uma razão H_2/CO superior à oxidação parcial, favorecendo a produção de hidrogênio (DIAS & ASSAF, 2004).

Dois mecanismos são sugeridos para a oxidação parcial catalítica do metano: o indireto, no qual se produz inicialmente H_2O e CO_2 que, em contato com o CH_4 restante, reagem na reforma a vapor e reforma com CO_2 respectivamente, produzindo CO e H_2 ; e o mecanismo direto, onde o CO e H_2 são obtidos diretamente da oxidação dos produtos da pirólise do CH_4 (ESCRITORI, 2007).

HU & RUCKENSTEIN (1996) estudando catalisadores de níquel suportados em La_2O_3 para a reação de oxidação parcial do metano em um intervalo de temperatura de 450 a 700°C, observaram que o CO e H_2 são os produtos primários obtidos na oxidação parcial. Os autores observaram também, que espécies de C e O são formadas facilmente na superfície de catalisadores reduzidos. A dessorção do CO formado ocorre mais rapidamente que sua geração e que a formação de CO a partir de $C_{(s)}$ e $O_{(s)}$ é a etapa controladora na oxidação do metano a CO e H_2 .

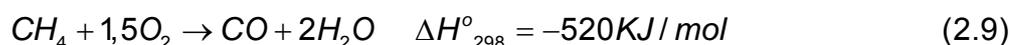
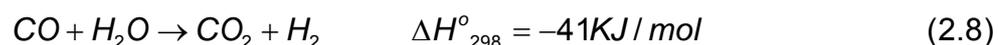
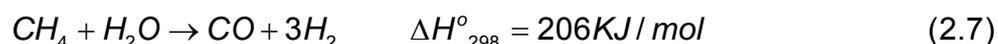
2.2.3 – Reforma autotérmica do metano

Uma outra alternativa para minimizar os custos energéticos para a produção de hidrogênio é uma combinação da reforma a vapor do metano com a oxidação parcial, na qual a reforma do metano com vapor é realizada em presença de oxigênio (AYABE et al., 2003).

Essa reação requer menor energia devido à contribuição exotérmica da oxidação parcial. A combinação destas reações pode melhorar o controle da temperatura do reator e reduzir a formação de pontos quentes, evitando a desativação do catalisador por sinterização ou por deposição de carbono (AYABE et al., 2003; LIU et al., 2000).

As condições exotérmica, endotérmica, e termo-neutra podem ser escolhidas por relação apropriada de hidrocarbonetos, oxigênio e vapor. (AYABE et al., 2003)

A sua principal vantagem é que o calor gerado no processo pela oxidação parcial do metano, pode ser aproveitado como fonte de energia para as reações endotérmicas, conforme apresentado nas reações abaixo:



2.3 – Catalisadores dos Processos

2.3.1 – O catalisador: Ni/Al₂O₃

Os catalisadores de níquel parecem ser os mais interessantes devido ao seu baixo custo; sua principal desvantagem é a alta taxa de formação de carbono (POMPEO et al., 2007).

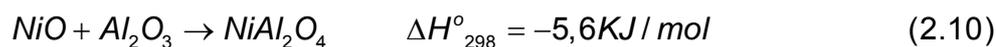
O termo alumina abrange um grande número de produtos que apresentam propriedades e aplicações variadas como adsorventes, catalisadores, materiais cerâmicos, abrasivos e refratários, além de matéria prima na manufatura do metal alumínio (MISRA, 1987).

A alumina, principalmente na sua forma gama-alumina, é amplamente usada em catálise como suporte de metais e como parte de catalisadores bifuncionais porque é barato e estável, além de promover alta área superficial para muitas aplicações industriais (CESQUINI, 2004).

As transformações entre as fases de alumina, de acordo com CESQUINI (2004), dependem fortemente dos precursores e do tratamento térmico usado na sua estabilização, pois ela existe em mais de quinze fases cristalográficas distintas, podendo passar por uma variedade de transições até atingir a estrutura mais estável em altas temperaturas (α -Al₂O₃). A bohemita pode ser obtida calcinando-se oxi-hidroxidos de alumínio até 300°C e a α -Al₂O₃ pode ser obtida através de um tratamento em temperaturas acima de 1200°C. No entanto, as outras fases de alumina estão sempre misturadas, porque o intervalo de temperaturas de transição de fase entre elas é muito estreito.

Os catalisadores disponíveis comercialmente apresentam uma composição de NiO, em média, de 15% em peso, no entanto esse valor pode variar de 7% a 79%. Geralmente, a dispersão e a área metálica do níquel dependem da quantidade de metal depositada no suporte. Dessa maneira, a área metálica aumenta com o aumento da quantidade de níquel (FRENI et al., 2000).

O catalisador Ni/Al₂O₃ é suscetível à formação de espécies que possuem diferentes forças de interação entre metal e suporte. O NiAl₂O₄ é uma delas, e pode prejudicar o desempenho do catalisador, uma vez que esta espécie possui difícil redução. O aluminato de níquel é formado a partir da reação entre o NiO e Al₂O₃, descrito pela Equação (2.10).



A formação do NiAl_2O_4 pode ocorrer em temperaturas próximas a 975 K, porém uma interação mais fraca entre o NiO e a Al_2O_3 pode ser verificada em temperaturas mais baixas (DIAS, 2005).

AYABE et al. (2003), no estudo da atividade catalítica de 2% em peso de diferentes metais suportados em alumina em relação à reação de reforma autotérmica do metano, verificaram uma seqüência de atividade em que o $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Pt} > \text{Co}$.

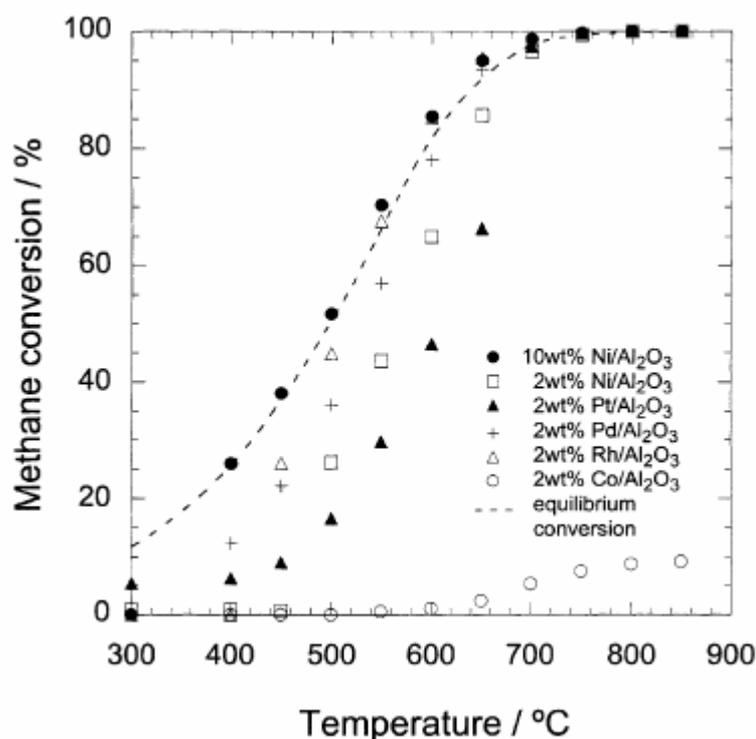


Figura 1: Conversão do metano em função da temperatura de reação para diferentes catalisadores perante a reforma autotérmica do metano. Condição reacional: 16,7% de CH_4 , 1,7% de O_2 , 41,6% de H_2O e 40% de N_2 (AYABE et al., 2003).

Os autores analisaram também a atividade do catalisador 10%Ni/Al₂O₃ e observaram que este apresentou maior atividade que o catalisador 2% Rh/Al₂O₃, conforme apresentado na Figura 1. Este resultado indica mais uma vez, que o catalisador de níquel apresentou uma boa relação atividade/custo, sendo muito eficaz para a produção de hidrogênio a partir das reações de reforma do metano.

Entretanto, eles são insatisfatórios com respeito à formação de coque, que é a principal causa de desativação de catalisadores (WANG & LU, 1998).

AYABE et al. (2003), também estudaram o efeito do suporte em catalisadores de níquel para a reação de reforma autotérmica do metano. Os autores observaram que as amostras 10%Ni/Al₂O₃ e 10%Ni/ZrO₂ apresentaram atividades catalíticas semelhantes. Já a amostra 10%Ni/SiO₂ apresentou uma conversão de metano menor, como pode ser observado na Figura 2. Os autores atribuíram a baixa atividade do catalisador 10%Ni/SiO₂ a uma dissolução do óxido de níquel na matriz da sílica durante o processo de preparação.

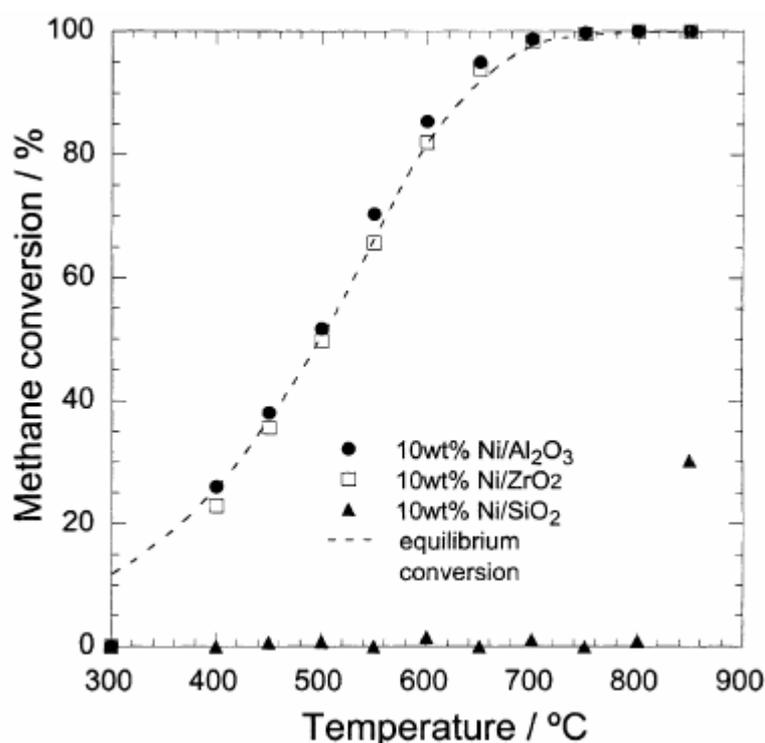


Figura 2: Conversão do metano em função da temperatura para catalisadores de níquel suportados em Al₂O₃, ZrO₂ e SiO₂. Condição reacional: (16,7% de CH₄, 1,7% de O₂, 41,6% de H₂O e N₂ (balanço)) (AYABE et al., 2003).

A atividade do catalisador 10%Ni/Al₂O₃ para a reforma autotérmica do metano (CH₄:O₂:H₂O = 1:0,1:2,5) foi verificada por AYABE et al. (2003), em função da temperatura, no processo de aquecimento e de resfriamento, conforme mostra a Figura 3. Segundo os autores, durante o aquecimento a conversão do metano é menor que 10% em todo o intervalo de temperatura. Ao contrário, durante o resfriamento a partir de 850°C, a conversão do metano é alta e próxima ao

equilíbrio. A atividade baixa no processo de aquecimento é atribuída à oxidação do níquel com o oxigênio gasoso.

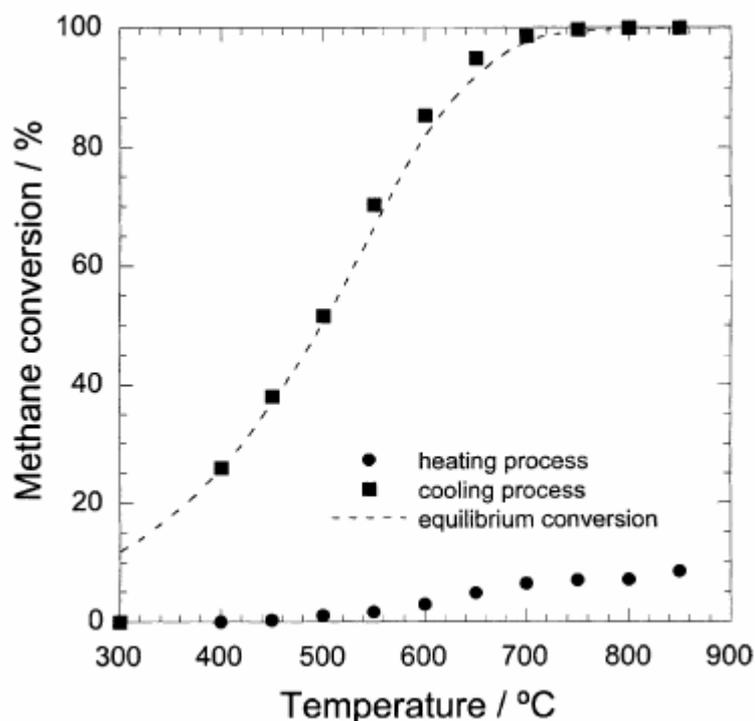


Figura 3: Conversão do metano em função da temperatura durante o processo de aquecimento e de resfriamento na reforma autotérmica do metano (CH_4 : 16,4%; O_2 : 1,7%, H_2O : 41,6% e N_2 : (balanço)) (AYABE et al., 2003).

Snak et al. (2005), estudaram catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovidos com cério, lantânio e zircônio, em reações de hidrogenação de CO e CO_2 . Os perfis de $\text{TPD-H}_{\text{ads}}$ são apresentados na Figura 4. Os perfis mostram que o zircônio não afetou a adsorção de hidrogênio. Já os catalisadores contendo cério e lantânio aumentou ligeiramente a captação de H_2 . Em relação a quantidade de adsorção de hidrogênio, os autores relataram que, a semelhança da forma dos perfis indica que os promotores não influenciam na interação do hidrogênio com o níquel superficial.

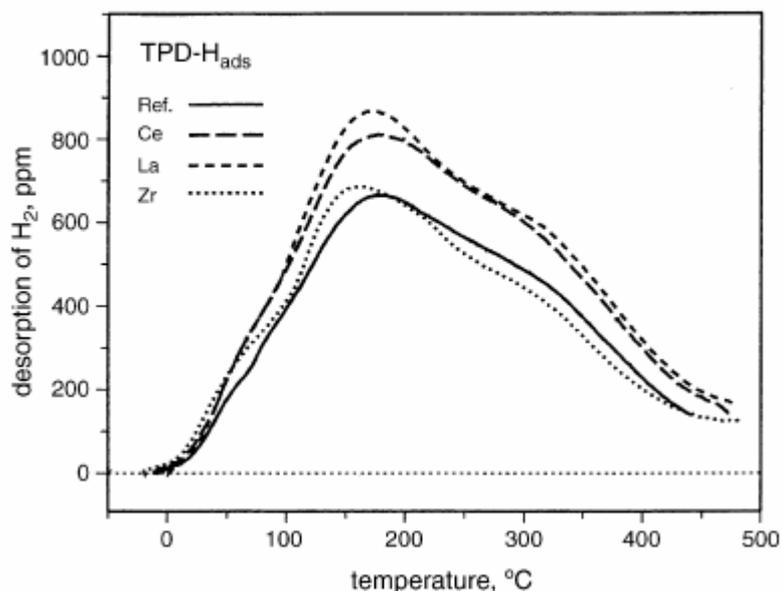


Figura 4: Espectros de TPD-H_{ads} dos catalisadores não promovido e promovidos com Ce, La e Zr (SNAK, 2005).

2.3.2 – O catalisador: Ni/CeO₂-Al₂O₃

O cério é o elemento mais abundante das terras-raras. O óxido de cério (CeO₂) ou céria apresenta propriedades bem características como suporte de catalisadores.

O óxido de cério possui estrutura do tipo fluorita (CaF₂), conforme representado na Figura 5, consistindo de uma disposição cúbica fechada de átomos metálicos com todos os vazios tetraédricos preenchidos por oxigênio. Cada íon Ce⁺⁴ é rodeado por 8 íons O₂⁻, formando um arranjo cúbico de corpo centrado de íon O₂⁻ em torno de cada íon Ce⁺⁴. Dado que o número de íon O₂⁻ é o dobro dos íons Ce⁺⁴, o número de coordenação dos dois íons não é o mesmo, de modo que 4 íons Ce⁺⁴ se dispõem tetraedricamente em torno de cada íon O₂⁻ (TROVANELLI, 1996).

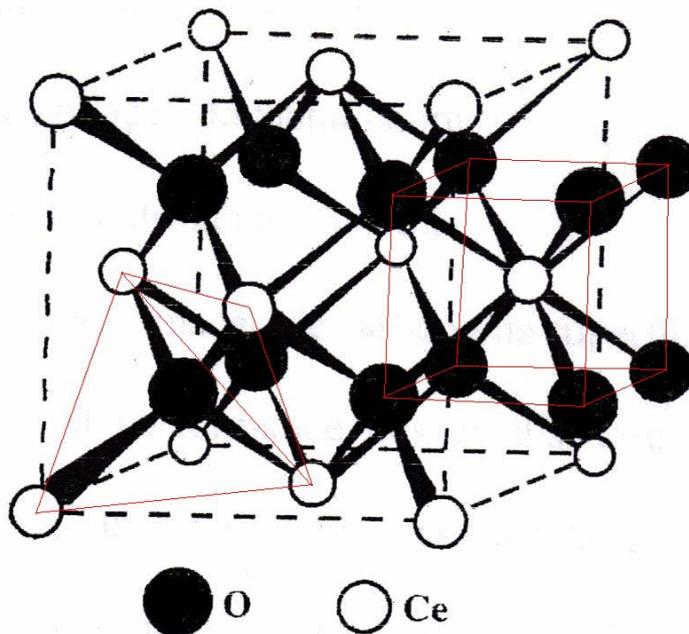


Figura 5: Célula unitária cúbica de face centrada do CeO_2 com a estrutura fluorita (TROVANELLI, 1996).

Esta larga aplicação da céria deve-se às suas propriedades ácido-base e redox únicas e à alta capacidade de estocar oxigênio em atmosferas oxidantes e liberá-lo em atmosferas redutoras (OSC) como resultado da grande redutibilidade de Ce^{+4} , o qual é uma consequência da alta mobilidade do O^{-2} dentro da estrutura tipo fluorita da céria (YAO & YAO, 1984).

Especificamente, a céria é conhecida por :

- ✓ Afetar a dispersão de metais suportados;
- ✓ Promover a reação de deslocamento gás-água (*shift*) nas reações de reforma a vapor do metano;
- ✓ Aumentar a estabilidade térmica do suporte;
- ✓ Promover a redução e oxidação do metal nobre;
- ✓ Estocar e liberar oxigênio, hidrogênio e enxofre;
- ✓ Promover o decréscimo da formação de carbono na superfície catalítica, etc.

A sinterização térmica e perda de área superficial estão entre as principais causas da desativação de céria. Outros problemas seriam o seu custo elevado e o fato da preparação de materiais catalíticos contendo céria com área superficial

específica suficientemente alta não ser uma tecnologia bem conhecida (AGRAFIOTIS et al., 2002).

Várias estratégias têm sido estudadas para acentuar as propriedades texturais e térmicas da cérria: sua utilização em suportes inertes de alta área superficial como a alumina, sílica ou óxidos mistos (TROVANELLI, 1996), e o desenvolvimentos de novas metodologias para a preparação de óxido de cério com melhor área superficial e acentuada resistência à sinterização (TERRIBILE et al., 1998).

A cérria apresenta propriedades bem características como suporte, podendo afetar a dispersão dos metais e promover a redução e oxidação dos metais nobres. Além disso, possui uma importante propriedade de estocar oxigênio e ativar moléculas como CO_2 e CH_4 . Entretanto, sua utilização como suporte para catalisadores possui a desvantagem de apresentar baixa área superficial. Assim, a utilização do óxido misto $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ permite o desenvolvimento de novos materiais, onde se combinam as propriedades de elevada área superficial da alumina com as propriedades da cérria (DAMYANOVA et al., 2002). Os promotores de CeO_2 contribuem para evitar a sinterização do catalisador, uma vez que não só o CeO_2 estabiliza a Al_2O_3 , mas também armazena e libera oxigênio sob condições de oxidação e redução respectivamente. (YAO & YAO, 1984)

Cérria não é um material barato. A preparação de materiais catalíticos contendo cérria com área superficial específica elevada ainda não é uma tecnologia conhecida. Por essas razões, pesquisas têm centrado a sua atenção sobre a estabilização da dispersão do óxido de cério sobre uma elevada área superficial, como alumina, sílica ou óxidos mistos (DAMYANOVA et al., 2002).

Durante o processo de preparação de suportes catalíticos de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando o método de impregnação da alumina por cérria, DAMYANOVA et al. (2002) observaram que são formadas três espécies de óxido de cério sobre a superfície da Al_2O_3 , dependendo do teor e temperatura de calcinação da cérria: átomos de cério incorporados dentro da estrutura da alumina, óxido de cério amorfo (não detectável por DRX) e partículas de CeO_2 com tamanho até 8,2 nm. A forte interação entre CeO_2 e alumina sob condições oxidantes resultou na formação de CeAlO_3 na interface causando a estabilização das propriedades estruturais dos óxidos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores acima de aproximadamente 6% (m/m) de CeO_2 .

Resultados de TPR mostraram que espécies de óxido de cério bem disperso são facilmente reduzidos com conseqüente formação de $CeAl_2O_3$.

De acordo com a literatura, a facilidade de armazenar e doar oxigênio para a superfície catalítica é devido à estrutura do óxido de cério permitir a rápida formação de óxido não estequiométricos entre CeO_2 e Ce_2O_3 . Em atmosferas redutoras, o oxigênio é retirado da rede, gerando vacâncias, formando Ce_2O_3 . Para meios oxidantes, o oxigênio é rapidamente incorporado à estrutura cristalina, formando CeO_2 (HORI et al., 1998; YAO et al., 1997; YAO & YAO, 1984; OTSURA et al. 1998).

Segundo os autores, a reforma a vapor do metano não envolve somente o níquel. O óxido de cério presente no catalisador fornece sítios ativos na reação para a adsorção da água, a assim acelera as reações de vapor com as espécies provenientes da dissociação do metano. Entre estas reações, ocorre a gaseificação do carbono, que auxilia na limpeza do leito catalítico.

DAMYANOVA et al. (2002), estudaram as caracterizações dos catalisadores que possuem céria. Na Tabela 1 são apresentados os resultados da análise química e propriedades texturais. Os resultados de BET demonstraram que após a calcinação a 773K, a área superficial da $CeO_2-Al_2O_3$ com teores de céria de 0,5, 1% e 3% em massa é ligeiramente maior do que a alumina não promovida. Contudo, teores em massa de céria acima de 6% diminuíram significativamente a área superficial e o volume dos poros das amostras em ambas temperaturas de calcinação (773K e 1023K), devido ao preenchimento dos poros pelas espécies de óxido de cério. As amostras de $CeO_2-Al_2O_3$ com maiores teores em massa de CeO_2 (12%) apresentaram as menores áreas superficiais. A variação da área superficial da alumina contendo céria está relacionada à influência da céria na estabilidade térmica da alumina. Tem sido relatado que o baixo teor de céria pode estabilizar a alumina contra a perda da área superficial pela transformação de $\gamma-Al_2O_3$ a $\alpha-Al_2O_3$. As áreas superficiais de todas as amostras diminuíram com o aumento da temperatura de calcinação, que pode ser atribuído a uma melhor cristalização da céria.

Tabela 1: Análises químicas e propriedades texturais da alumina não promovida, alumina promovida com céria (DAMYANOVA et al. (2002).

Amostras	CeO ₂ (wt.%)	S _{BET} (m ² /g)	Volume do Poro(cm ³ /g)	D _{XRD} (nm)
Al ₂ O ₃	-	205 (168) ^a	0.47 (0.42) ^a	-
Ce0,5Al	0.50	225 (151)	0.49 (0,37)	n.d. ^b
Ce1Al	0.95	215 (-)	0.46 (-)	n.d.
Ce3Al	2.92	209 (159)	0.45 (0.40)	n.d.
Ce6Al	5.62	194 (-)	0.42 (-)	4.7 (5.9)
Ce12Al	10.34	175 (143)	0.37 (0.35)	5.8 (8.2)
CeO ₂	100	12	0.05	18.2

^a valores correspondentes a calcinação na temperatura de 1073K.

^b não detectado

Os resultados de DRX demonstraram que as amostras contendo teores menores que 6% em massa não mostraram nenhum pico de difração referente à céria. Já com teores iguais e maiores que 6% em massa de céria, foi detectado picos em $2\theta=28.6$, 33.3 , 47.5 e $56,4^\circ$, referentes à estrutura fluorita da céria (DAMYANOVA et al., 2002).

2.3.3 – O catalisador: Ni/ZrO₂-Al₂O₃

Materiais baseados em óxido de zircônio têm atraído considerável interesse da comunidade científica e tecnológica, nas últimas décadas, como catalisador e como suporte. Esse fato deve-se principalmente às suas propriedades ácidas e básicas, viabilizando a catálise de uma ampla variedade de reações (MERCERA et al., 1991; MARELLA et al., 1995). Além disso, esse óxido apresenta grande habilidade de interação com diversos metais de transição, o que tem permitido a obtenção de variados sistemas catalíticos. (DUCHET et al., 1997).

Zircônia tem sido utilizada recentemente, como um promotor ou um suporte para os metais ativos de Ni e Pt em muitas reações tais como a reforma a vapor, oxidação parcial e reforma a seco do metano. A principal razão para a sua utilização é a sua alta resistência à formação de coque, visando à redução da desativação do catalisador (WEI et al., 2000; POMPEO et al., 2007).

ZrO₂ parece ter uma influência significativa no mecanismo de reforma do metano com CO₂. Este envolve dois caminhos independentes de reação: a decomposição do metano na superfície da partícula metálica e a ativação do CO₂ no

suporte. Dessa maneira, a reação ocorre basicamente na interface metal-suporte. No entanto, esses catalisadores também sofrem desativação devido à deposição de carbono quando são utilizados em altas temperaturas (STAGG et al., 2000).

A formação ou não de uma solução sólida em catalisadores contendo o óxido de cério e zircônio é um fator altamente relevante, pois as propriedades de armazenamento de oxigênio são funções da formação de uma solução sólida (HORI et al., 1998). Além disso, a técnica de preparação do catalisador influencia nesta formação, pois existem algumas técnicas que não são capazes de formar soluções sólidas de CeZrO_2 , e nem toda solução sólida formada é homogênea (KOZLOV et al., 2002).

Os efeitos da atividade e estabilidade em catalisadores mássicos de níquel para a reforma a vapor do metano foram estudados por ROH et al. (2002). Neste trabalho foram avaliados os seguintes catalisadores: Ni/CeO_2 , Ni/CeZrO_2 , Ni/ZrO_2 , $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_3$ com um teor nominal de 15% de níquel em peso em todas as amostras. A Figura 6 apresenta os perfis de conversão em função do tempo de ensaio. Os autores verificaram o melhor desempenho catalítico para a amostra Ni/CeZrO_2 , a qual apresentou maior rendimento para formação de hidrogênio entre as amostras, em torno de 115%. Este valor acima de 100% indica que este hidrogênio não foi produzido apenas via reforma. Certamente, este rendimento é devido à ocorrência da reação de deslocamento gás-água (WGSR). ROH et al. (2002), atribuíram o bom desempenho do catalisador Ni/CeZrO_2 a uma série de vantagens: a alta capacidade de estocar oxigênio da solução sólida CeZrO_2 , forte interação entre o metal e o suporte, propriedade básica do catalisador e alta capacidade de quimissorção de hidrogênio. Estas propriedades foram identificadas através de algumas técnicas de caracterização.

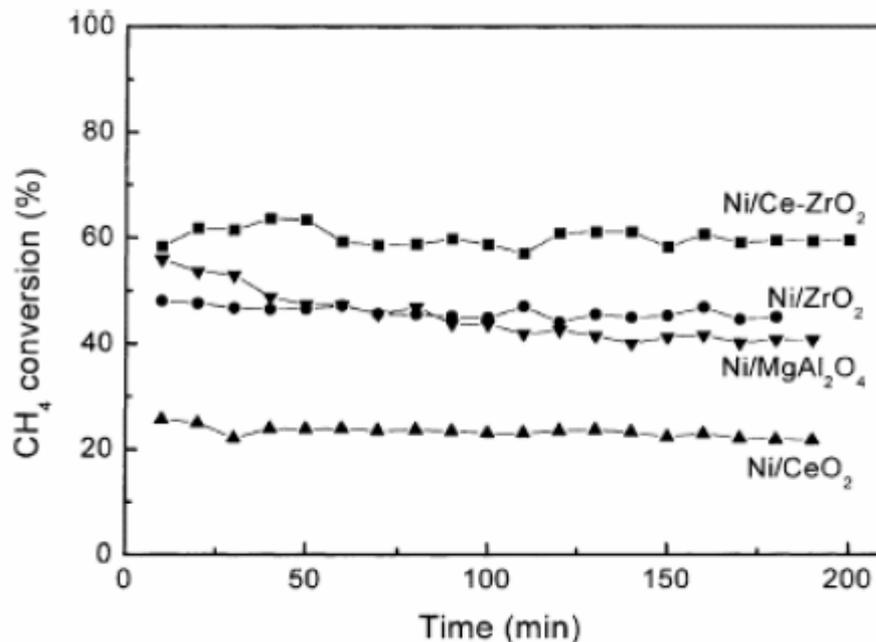


Figura 6 – Desempenho dos catalisadores de níquel em função do tempo de corrida. Condições da reação: P = 1 atm, T = 923 K, H₂O/CO = 3:1, Velocidade espacial = 288000 mL/gcat (ROH et al., 2002).

O efeito do teor de níquel em catalisadores mássicos de Ni/CeZrO₂ foi investigado por DONG et al. (2002) a fim de se conhecer o teor ideal para catalisadores utilizados na reforma a vapor e autotérmica e na oxidação parcial do metano. Neste trabalho, foram estudados os teores de 3, 10, 15, 20 e 30% em peso. Os testes catalíticos mostraram um aumento de atividade conforme o teor de níquel era aumentado, até o teor de 15%. Depois disso, houve um decréscimo. Esta tendência foi observada para todas as reações estudadas. O melhor desempenho na reação de reforma a vapor do metano foi atribuído ao catalisador 15%Ni/CeZrO₂, com uma conversão média de 97%. Os resultados dos testes de estabilidade dos catalisadores podem ser conferidas pela Figura 7.

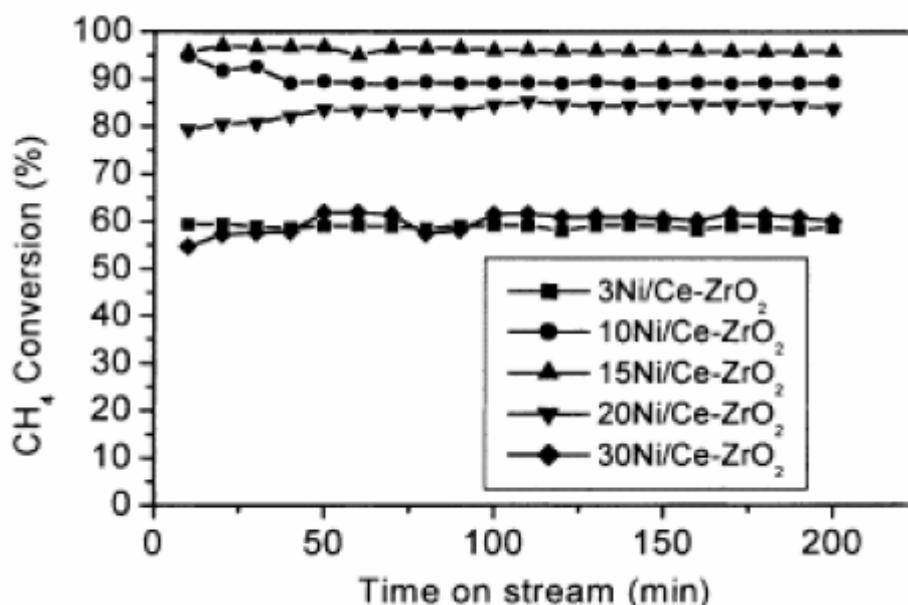


Figura 7-Conversão de metano em função do tempo de corrida na reforma a vapor do metano em catalisadores de 15%Ni/CeZrO₂. Condições de reação: T = 1023 K, H₂O/C = 3, CH₄ = 30 mL/min; N₂ = 30 mL/min (DONG et al., 2002).

Os autores concluíram que o bom desempenho do catalisador 15%Ni/CeZrO₂ foi devido ao balanço entre dois tipos de sítios ativos: um para a ativação do metano e outro para o vapor ou oxigênio. Este último é devido à presença do suporte CeZrO₂, que ajuda na dissociação da água e acelera as reações entre vapor e as espécies resultantes da dissociação do metano, inclusive o carbono. Desta forma, o suporte ajuda na limpeza do leito catalítico, favorecendo a estabilidade da reação.

2.3.4 – O catalisador: Ni/La₂O₃-Al₂O₃

FATSIKOSTAS et al. (2002), atribuíram como efeito para o bom resultado do catalisador de 20%Ni/(La₂O₃-Al₂O₃), na reação de reforma a vapor do etanol, o fato de que o óxido de lantânio atua na estabilização do suporte e também auxilia na gaseificação do carbono. Sendo assim, propõem o esquema abaixo para explicar a alta estabilidade do catalisador de Ni/La₂O₃.

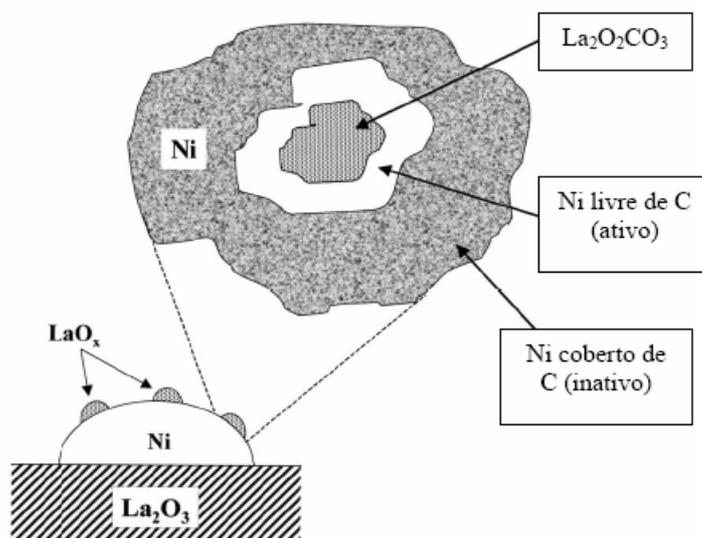


Figura 8: Modelo proposto para descrever a estabilidade do catalisador de Ni/La₂O₃

Segundo os autores, sob as condições da reação de reforma adotadas, espécies de óxido de lantânio, que decoram as partículas de Ni, reagem com CO₂ para formar La₂O₂CO₃:



Espécies de oxicarbonato de lantânio reagem com o carbono superficial, limpando assim a superfície de Ni do carbono depositado:



Neste caminho, o carbono superficial das partículas de oxicarbonato é removido, resultando na boa estabilidade observada, característica do catalisador.

SLAGTERN et al. (1997), realizaram um estudo pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de catalisadores de 0,15%Ni/Al₂O₃ modificado por lantânio 1,7% em massa de La. Os resultados obtidos mostram que o La está distribuído sobre toda a superfície da alumina, embora não homogeneamente. O níquel apresentava-se aleatoriamente distribuído na superfície, independentemente da presença ou não de lantânio. O catalisador promovido com 1,7% de lantânio foi mais ativo e estável que o catalisador não promovido, para a reação de reforma “seca” do metano. Os autores consideraram que a maior estabilidade do catalisador

contendo lantânio foi devido a uma aceleração na gaseificação de espécies do tipo carbonáceo formadas na superfície do catalisador, realizada pelo La.

PARIZOTTO (2003) estudou catalisadores contendo lantânio na sua estrutura. Observou-se que, com a adição de lantânio com teor mais elevado (12% em massa) surgiram espécies com baixa temperatura de redução (323°C e um pequeno pico em 370°C para a amostra de 15Ni/12La-Al, calcinada a 450°C). Esse resultado sugere que o lantânio atua de forma a reduzir a interação do óxido de níquel com o suporte.

Sánchez et al. (2007), estudaram catalisadores de La suportados em alumina. A reação realizada foi a reforma a vapor do etanol. Eles notaram que com o aumento do teor em massa de lantânio a atividade aumentou. Caracterizações físico-químicas revelaram que a acidez, dispersão do níquel e a interação do níquel com o suporte dependem do teor em massa do lantânio sobre a alumina. A quantidade de átomos de níquel expostos dos catalisadores reduzidos, foi determinada através da análise por pulso de H₂. A Tabela 2 mostra que o grau de dispersão do níquel dos catalisadores é baixa como normalmente observado para o alto teor de níquel. No entanto, maior exposição do metal foi encontrado no catalisador contendo o maior teor de níquel (Ni15LaAl).

Tabela 2: Resultados da quimissorção de hidrogênio para os catalisadores reduzidos

Catalisadores	Dispersão (%)	Área Metálica (m ² /g)
Ni/A	6.0	3.1
Ni/A3L	5.5	2.8
Ni/A6L	8.4	4.3
Ni/A15L	8.2	4.2

2.3.5 – O catalisador: Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃

Alguns autores verificaram que, quando o níquel é impregnado em γ -Al₂O₃ previamente impregnada com metais de caráter básico, por exemplo, os alcalinos, alcalinos terrosos e terras raras, sua redução se dá em temperaturas menores do que quando se utiliza γ -Al₂O₃ não promovida (DIAS & ASSAF, 2003; NATESAKHAWAT et al., 2005).

Foi relatado que a adição de ZrO_2 à céria leva a melhorias na capacidade de armazenamento de oxigênio, propriedades redox, resistência térmica e uma melhor atividade catalítica a baixas temperaturas (CAI et al., 2006).

Cai et al. (2006), estudaram a reforma autotérmica do metano utilizando catalisadores contendo Ni suportados em óxidos mistos de $Zr_xCe_{30-x}Al_{70}O_{\delta}$ sendo x igual a 5, 10 ou 15. A comparação das atividades catalíticas na reforma autotérmica do metano são dispostas nas Figura 9 e 10, em termos de conversão de CH_4 e razão H_2/CO . A Figura 9 mostra que $Ni/Zr_{15}Ce_{15}Al_{70}O_{\delta}$ apresentou maior atividade a $650^{\circ}C$, com 75% de conversão do metano. Porém, em temperaturas acima de $700^{\circ}C$ a utilização do catalisador $Ni/Zr_{10}Ce_{20}Al_{70}O_{\delta}$ resultou em maior conversão.

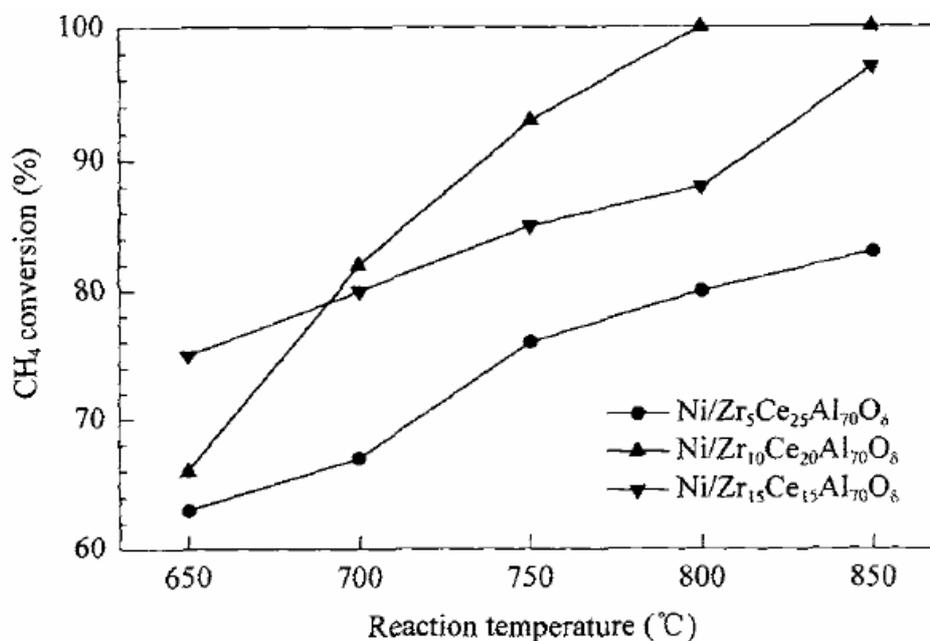


Figura 9: Atividade catalítica em termos da conversão do metano em função da temperatura CAI et al., 2006).

De acordo com os resultados da Figura 10, observou-se uma maior razão H_2/CO (>6.0) a menores temperaturas, especialmente para o catalisador $Ni/Zr_{15}Ce_{15}Al_{70}O_{\delta}$, sugerindo que ocorreu extensivamente a reação de "shift". A diminuição da razão H_2/CO com o aumento da temperatura é coerente com o fato de que a reação de shift (deslocamento gás-água) é desfavorável em altas temperaturas.

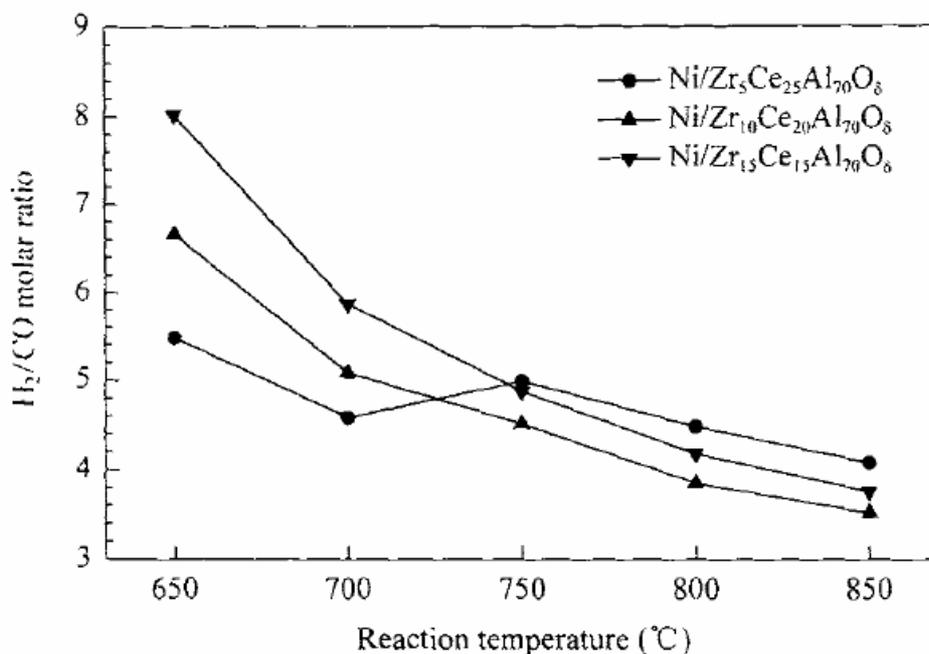


Figura 10: Razão H₂/CO em função da temperatura (CAI et al., 2006).

O resultado de DRX dos catalisadores são mostrados na Figura 11. No caso da amostra Ni/Ce₃₀Al₇₀O₈, foram observadas acentuadas linhas de CeO₂ do tipo fluorita. Também foi observada a presença de NiAl₂O₄, Al₂O₃ e NiO. Com o aumento da razão Zr/Ce, os picos de CeO₂ ficaram mais largos, indicando que a adição de ZrO₂ impediu o crescimento do CeO₂. Com a adição de ZrO₂, os picos de difração do CeO₂ deslocaram-se para ângulos 2θ maiores, indicando que o ZrO₂ incorporou-se na estrutura da céria. A formação de NiAl₂O₄ diminuiu o número de sítios ativos, resultando em baixa atividade, enquanto que a adição de Zr nos catalisadores pode ter aumentado o número destes sítios.

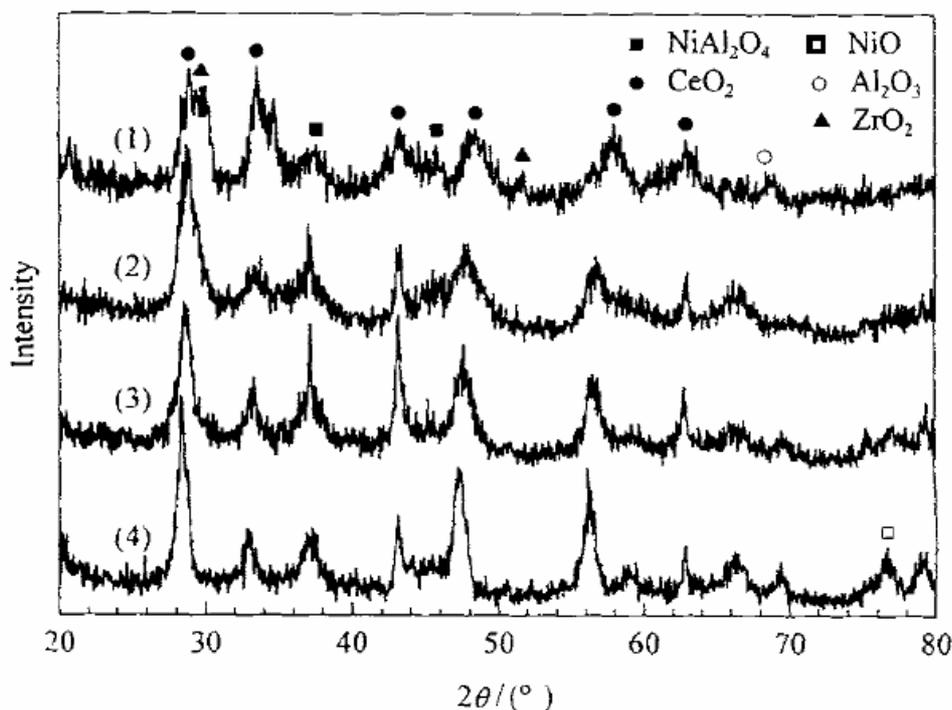


Figura 11: XRD dos catalisadores de Ni suportado no óxidos mistos de ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3 .

(1) $Ni/Zr_{15}Ce_{15}Al_{70}O_{\delta}$; (2) $Ni/Zr_{10}Ce_{20}Al_{70}O_{\delta}$; (3) $Ni/Zr_5Ce_{15}Al_{70}O_{\delta}$; (4) $Ni/Ce_{30}Al_{70}O_{\delta}$
(CAI et al., 2006).

Diniz (2004), utilizando catalisadores de Ni/CeO_2 - ZrO_2 com teores de 1,5; 5 e 10% de níquel, mostrou que o uso do óxido misto de cério e zircônio promoveu boa estabilidade e atividade para as reações de reforma seca e a vapor do metano, principalmente para a amostra com teor de 10% de níquel. A boa performance destes catalisadores foi associada à presença de sítios redox, responsáveis pela decomposição de CO_2 e de H_2O .

Embora existam vários trabalhos na literatura relatando o uso de catalisadores de níquel suportados (10-15% em peso) para as reações de reforma do metano, ainda são poucos os estudos sobre o uso de óxidos redutíveis ou sobre o uso de metais nobres como promotores para estes catalisadores.

Na literatura, existem também mais trabalhos que relataram o comportamento do sistema cério-zircônio em reações de reforma do metano. Em todos eles observa-se que o sistema CeO_2 - ZrO_2 é eficiente tanto na manutenção da área metálica superficial como na retirada de depósitos carbonáceos da superfície catalítica (WANG & ZHANG, 2005).

PENGPANICH et al. (2004), estudaram os catalisadores com 5, 10 e 15% de Ni suportados em CeO_2 , ZrO_2 , e $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, sendo catalisadores preparados pelos métodos de impregnação úmida e impregnação GEL. Através da técnica de quimissorção de hidrogênio, foi notado que o grau de dispersão dos catalisadores Ni/ CeO_2 e Ni/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ são superiores ao catalisador Ni/ ZrO_2 . Eles atribuíram a queda na dispersão à aglomeração de partículas de NiO e formação de partículas de NiO “bulk”.

DANTAS (2007), estudou a reação de desidrogenação do ciclohexano sobre os catalisadores com 1,5; 5; 10% de níquel suportados em CeZrO_2 e o catalisador 10%Ni/ Al_2O_3 . O catalisador 10%Ni/ Al_2O_3 apresentou a maior dispersão metálica em relação aos catalisadores de Ni suportado em CeZrO_2 .

2.3.6 – O catalisador: Ni/ $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

VÁZQUEZ et al. (1997), verificaram que ao utilizar os promotores cério e lantânio em alumina, ocorre maior interação La-Al em relação a Ce-Al. Isso justifica o maior efeito estabilizador do La quando adicionado à alumina.

ALVAREZ et al. (2008), pesquisaram a modificação da alumina utilizando La e Ce em catalisadores de Ni e Pt na reforma oxidativa de hidrocarbonetos. Os resultados das áreas específicas de BET e volume total dos poros dos catalisadores utilizados são representados na Tabela 3.

Tabela 3: composição química e propriedades dos catalisadores.

Catalisadores	Pt ou Ni (%)	CeO_2 (%)	La_2O_3 (%)	área BET (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	237	0,81
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	-	9,8	2,8	100	0,61
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	2,7	8,8	2,5	97	0,62
Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	9,2	7,7	2,6	91	0,54

A introdução de La e Ce na estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ diminuiu área específica de 237 para $100\text{ m}^2/\text{g}$ em relação à alumina pura. Essa queda é devida à sinterização e bloqueio parcial dos poros pelos óxidos adicionados na alumina.

Entretanto, a área superficial resultante seria menor se o lantânio não fosse utilizado como um aditivo. A introdução de lantânio diminui a perda de área por sinterização, reduzindo o número de sítios onde nucleação de α -alumina é possível.

A Figura 12 mostra os perfis de TPR da amostra Ni/A-L-C. ALVAREZ et al. (2008), concluíram que o primeiro pico (1) de temperatura em 540 K está relacionado com a redução de partículas de NiO. O segundo pico (2), a 688K é atribuído à redução de espécies de NiO não-cristalinos altamente dispersos, enquanto que os picos de temperatura de redução entre 773 e 923K estão relacionados à redução das espécies de Ni^{2+} quimicamente ligados em CeO_2 (3) e para partículas de aluminato de níquel, respectivamente. A redução dos picos em 1020K (5) e 1160K (6) refere-se à redução da fase bulk do NiAl_2O_4 e a alta dispersão dos átomos de cério altamente dispersos sobre a alumina, respectivamente.

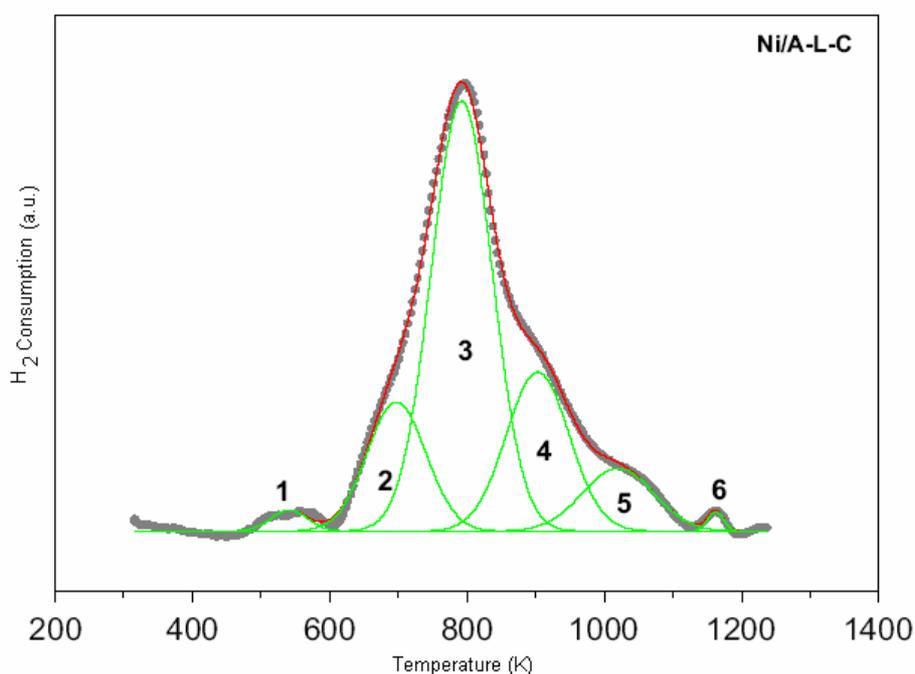


Figura 12: Resultado de TPR da amostra Ni/A-L-C.

NAVARRO et al. (2006), pesquisaram catalisadores de Ni e Pt, sendo alumina o suporte e Ce/La os promotores dos suportes. Os picos de difração correspondentes à fase cristalina de CeO_2 do catalisador A-L-C, em comparação com o catalisador A-C, apresentou um maior tamanho de CeO_2 . A ausência dos picos de difração correspondentes de La_2O_3 indica elevada dispersão de espécies de lantânio sobre a superfície do suporte calcinado. Também foi calculado o tamanho do cristalito da fase do NiO aplicando a equação de Scherrer, que mostrou que o tamanho do NiO suportado sobre A-C foi de 6.2 nm. O tamanho do NiO suportado em A-L-C foi de 5.3 nm. As análises termogravimétricas dos catalisadores utilizados foram realizadas para calcular a quantidade de carbono produzido após a reação através do cálculo da perda de massa, utilizando o oxigênio como reagente. O resultado é representado na Figura 13, sendo dividido em três regiões: a região I, a temperaturas inferiores a 573 K, que pode ser atribuído à perda de água e espécies voláteis, as regiões II ($573\text{K} < T < 803\text{K}$) e III ($T > 803\text{K}$) referem-se à queima do coque depositado.

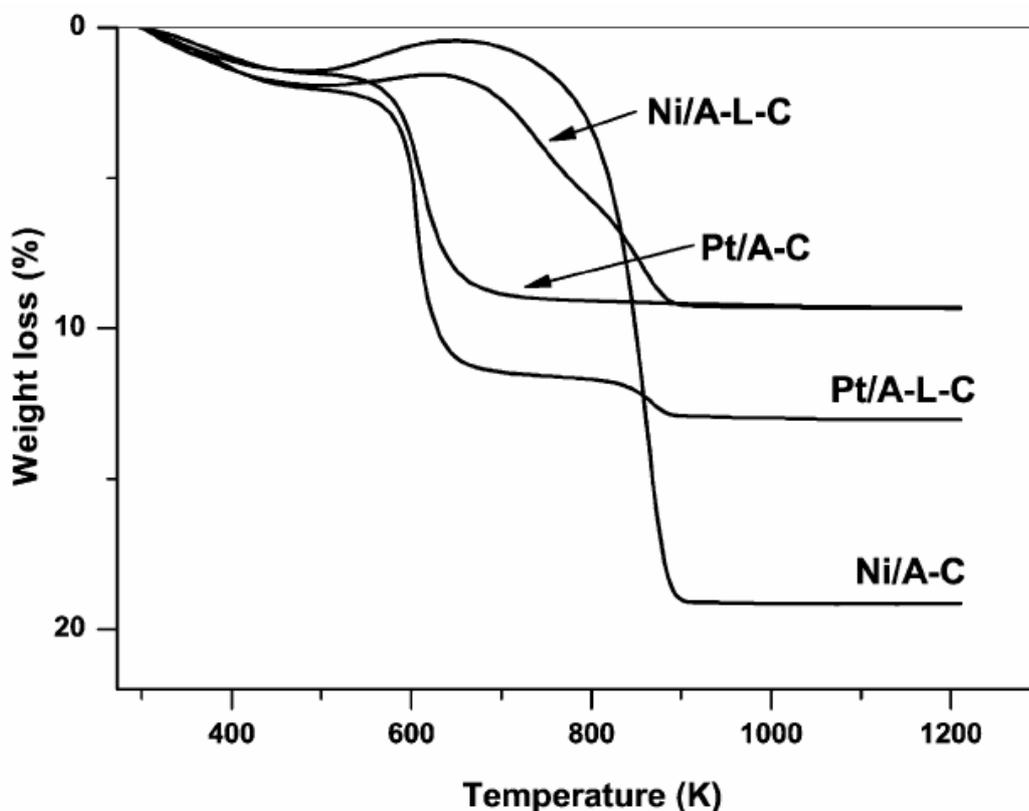


Figura 13: Análise de ATG dos catalisadores de Ni e Pt usados na reforma oxidativa do hexadecano (NAVARRO et al., 2006).

Os catalisadores de platina apresentaram uma menor deposição de carbono, sendo observado 7,4% em massa para a amostra Pt/A-C 10,8% em massa para Pt, enquanto que para os catalisadores Ni/A-L-C e para a amostra Ni/A-C foram observados valores de 7,8 % em massa e 18,7% em massa, respectivamente.

A Tabela 4 apresenta os valores do grau de dispersão e área metálica para cada catalisador.

Tabela 4: Resultados da quimissorção de hidrogênio para os catalisadores reduzidos (NAVARRO et al. 2006)

Catalisadores	Dispersão (%)	Área Metálica (m ² /g)
Pt/A-L-C	59.3	1.18
Pt/A-C	88.9	1.55
Ni/A-L-C	6.2	3.2
Ni/A-C	8.8	4.5

Nota-se que os catalisadores contendo níquel, possuem os menores valores do grau de dispersão em metal como observado para os catalisadores com alto teor de Ni. Os catalisadores de Ni e Pt que possuem cério em alumina, apresentaram os maiores valores de dispersão metálica (NAVARRO, 2006).

A introdução de óxido de lantânio sozinho ou junto com óxido de cério retarda a transição de γ -Al₂O₃ para α -Al₂O₃, estabilizando a estrutura porosa do segundo suporte (MOKHNACHUK, 2007).

2.3.7 – O catalisador: Ni/La₂O₃-ZrO₂-Al₂O₃

BUSSI et al. (2008), estudaram as preparações e propriedades do catalisadores de Ni-La-Zr para a reforma a vapor do etanol. Eles utilizaram dois métodos para preparar os catalisadores: co-precipitação e impregnação. Os perfis de consumo de hidrogênio para catalisadores preparados pelo método de co-precipitação e calcinados a diferentes temperaturas são apresentados na Figura 14. Não foram encontrados picos referentes aos óxidos de lantânio e zircônio, de modo que todos os picos podem ser atribuídos à redução de níquel. Para o catalisador Ni/LaZr700 (2) o principal pico está localizado na temperatura de 603°C, podendo ser atribuído à redução de óxido de níquel amorfo. Dois picos menores em 300 e 398°C podem ser atribuídos a redução de NiO livre. Para NiLaZr850, um novo pico

em 535°C indica uma fácil reducibilidade do níquel. O pico a temperatura de 597°C refere-se à maior interação do NiO com o suporte. A Figura 15 mostra os perfis de TPR para as amostras impregnadas e calcinadas a 700°C e 850°C. O catalisador Ni/LaZr700(2) apresentou dois picos: o maior, a 379°C, pode ser atribuído à redução de NiO sobre a superfície do suporte La-Zr, enquanto o menor pico, em 506°C, pode ser atribuído a átomos de níquel submetidos a uma maior interação com o suporte. O catalisador Ni/LaZr850(2) apresentou um pico principal na temperatura de 505°C. Este resultado, com a ocorrência de duas fases, é semelhante ao observado com as amostras preparadas por co-precipitação.

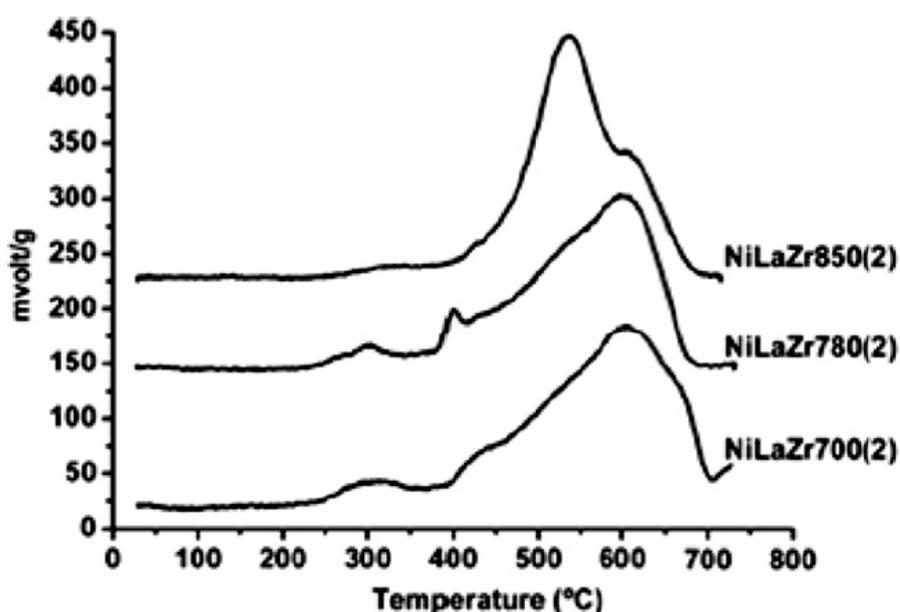


Figura 14: Perfis de TPR dos catalisadores NiLaZr preparados por co-precipitação (BUSSI et al., 2008).

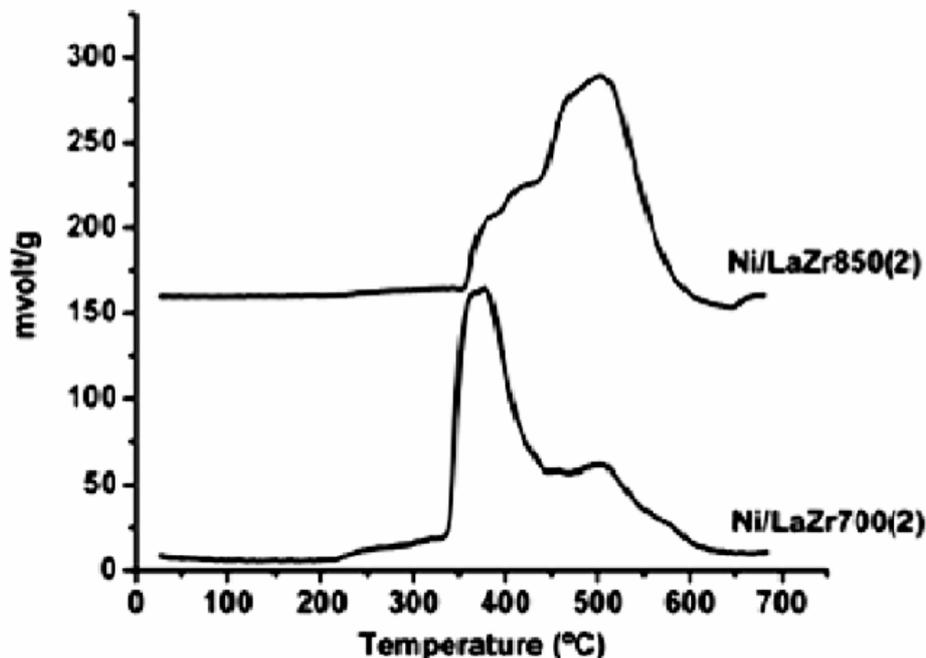


Figura 15: Perfis de TPR dos catalisadores NiLaZr preparados por impregnação (BUSSI et al., 2008).

As análises de ATG, realizadas por BUSSI et al. (2008), nos catalisadores antes e após reação, são apresentadas nas Figura 16 e 17. Foram observadas diferenças entre os catalisadores impregnados e co-precipitados. Também pode ser verificado um aumento de peso similar na faixa de temperatura de 200-450°C, podendo ser atribuída à re-oxidação do níquel. Entre 600 e 650°C, uma perda de peso foi encontrada para os catalisadores impregnados (Figura 16), que pode ser atribuída à oxidação de depósitos de carbono formados durante o teste catalítico da reforma a vapor do etanol. Já na co-precipitação (Figura 17), não houve tais perdas de peso no intervalo referente à perda de massa referente a depósito de carbono, indicando um menor teor de carbono na superfície.

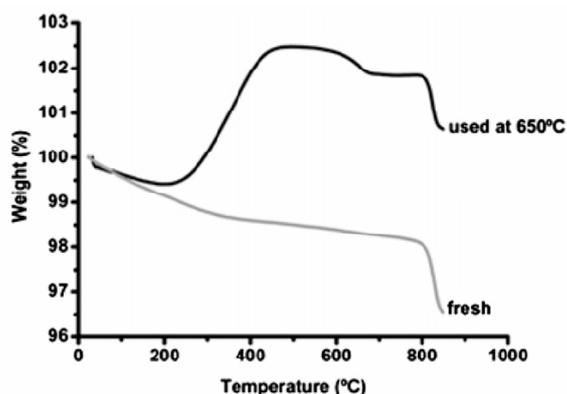


Figura 16: TGA do catalisador Ni/LaZr700(2) preparado por impregnação

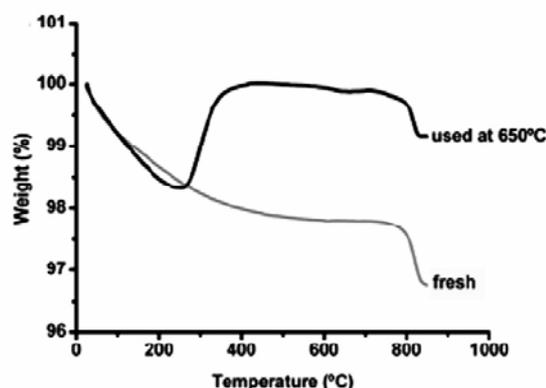


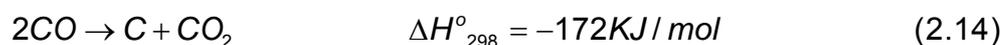
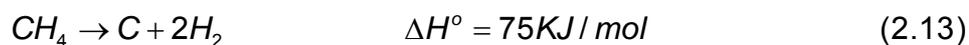
Figura 17: TGA do catalisador Ni/LaZr700(2) preparado por co-precipitação

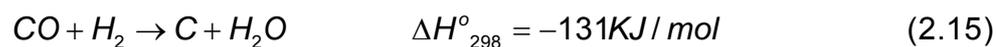
2.3.8 – Desativação dos catalisadores

A desativação é o principal obstáculo para um catalisador ser considerado para uma aplicação industrial. As duas principais causas são: deposição de coque e sinterização do metal ativo. O tipo e a natureza do coque formado dependem do metal e, em muitos casos, do suporte utilizado (POMPEO et al., 2007).

A deposição de carbono pode ser suprimida utilizando catalisador a base de metais nobres, tais como o irídio, ródio, rutênio, paládio e platina (CLARIDGE et al., 1994; TSIPOURIAK et al., 1994).

A formação de espécies carbonáceas em catalisadores é o processo de desativação mais intensamente estudado para reações de reforma. A deposição de coque ocorre usualmente como uma reação paralela indesejada, levando a uma cobertura dos sítios ativos responsáveis pela reação com a perda associada da atividade catalítica. O processo de formação de coque usualmente ocorre pela degradação de reagentes e/ou produtos e de acordo com TRIMM (1999) é representada pelas reações a seguir.





Estas reações estão em equilíbrio durante o processo, e a formação de coque via Equações (2.14) e (2.15) se torna menos favorecida com o aumento da temperatura. Apesar disso, a formação do coque via Equação (2.13) se torna significativa a altas temperaturas e, dependendo da natureza da alimentação, pode rapidamente desativar o catalisador e bloquear o reator (TRIMM, 1999). A minimização do coque é, portanto, um dos principais fatores de controle em aplicações industriais da reforma a vapor do metano. A termodinâmica do processo prevê que condições de reação que evitem a formação do coque não são possíveis, mas pode-se trabalhar em condições que minimizem esta formação. Talvez o método mais óbvio seja o aumento da razão vapor/carbono, o que de fato é um método de bastante sucesso e usado largamente nas indústrias (MORIOKA et al., 2001).

3 – OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o estudo da influência dos promotores (La_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ e $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) nas propriedades catalíticas e superficiais do catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Reagentes Utilizados

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	(Alfa Aesar)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Fluka)
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Fluka)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	(Aldrich Chem.Co.)
$\text{Cl}_2\text{OZr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	(Fluka)
Ar Sintético	(AGA)
Hélio	(AGA)
Nitrogênio	(AGA)
Metano	(AGA)
Hidrogênio	(AGA)
Mistura H_2/N_2	(AGA)
Mistura O_2/N_2	(AGA)

4.2 – Preparação dos Catalisadores

4.2.1 – Preparação dos suportes

γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar) foi condicionada na granulometria de 100-200 mesh e calcinada a 550°C por 5h, em fluxo de 80 ml/min em ar sintético. O equipamento utilizado contém um forno vertical e um controlador de temperatura. A rampa de aquecimento foi de 10°C/min, a fim de remover compostos voláteis.

Os sais precursores utilizados para a obtenção dos óxidos de cério, zircônio, lantânio, cério-zircônio, cério-lantânio e lantânio-zircônio foram Ce(NO₃)₃.6H₂O (Fluka), Cl₂OZr.8H₂O (Fluka) e La(NO₃).xH₂O (Aldrich). Os precursores foram adicionados às aluminas via impregnação úmida em um rota-evaporador da seguinte forma: as amostras de alumina foram devidamente pesadas a fim de se obter um teor de 10% em peso de CeO₂, ZrO₂, La₂O₃, CeO₂-ZrO₂, CeO₂-La₂O₃, ZrO₂-La₂O₃. É importante salientar que ao utilizar dois precursores na alumina, como exemplo CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃, foi preparada uma única solução, permitindo uma aleatoriedade dos óxidos sobre a alumina. Em seguida, adicionou-se água deionizada aos precursores e a solução aquosa foi misturada em um balão volumétrico juntamente com a alumina. O balão volumétrico foi conectado a um rota-evaporador, acoplado a uma bomba de vácuo e mantido por 70°C, com agitação da suspensão, até a total evaporação do solvente. Em seguida, a amostra foi submetida à secagem em estufa, durante 24 horas, para a eliminação de toda a umidade. Posteriormente, as amostras foram calcinadas em fluxo de 80 mL/min de ar sintético, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir 550°C, permanecendo nesta temperatura durante 5 horas, resultando na fixação dos óxidos nas aluminas.

4.2.2 – Impregnação do níquel nos suportes

A técnica utilizada para a adição da fase ativa aos suportes foi a impregnação úmida, na qual a quantidade do sal precursor Ni(NO₃)₂.6H₂O foi pesada para obtenção de 15% em peso de níquel. O precursor foi transferido para um vidro de relógio, e aos poucos, era adicionada água deionizada, para a formação de uma

solução aquosa do sal. Em seguida, esta solução foi impregnada aos suportes, já calcinados, até atingir homogeneidade da amostra utilizando o rota-evaporador sob agitação constante e a temperatura de 70°C. Após a impregnação do óxido de níquel, os catalisadores foram submetidos a uma secagem em estufa por 24 horas e em seguida foram calcinados sob fluxo de ar sintético, a uma vazão de 80 mL/min, com taxa de aquecimento de 10°C/min até alcançar a temperatura final de 550°C, e mantida por 5 horas. Os catalisadores suportados resultaram dos processos de preparação:

- NiO/Al₂O₃
- NiO/CeO₂-Al₂O₃
- NiO/ZrO₂-Al₂O₃
- NiO/La₂O₃-Al₂O₃
- NiO/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃
- NiO/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃
- NiO/ZrO₂-La₂O₃-Al₂O₃

Em resumo:

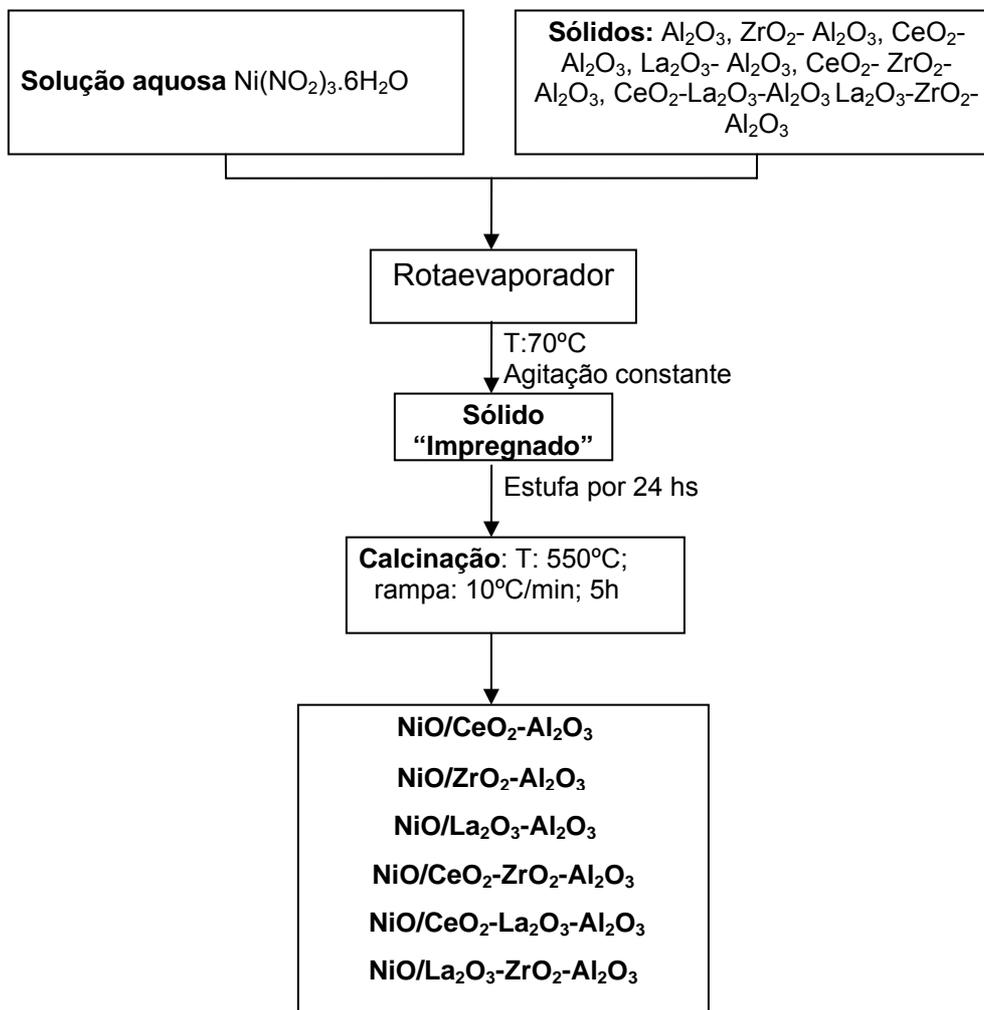


Figura 18: Fluxograma de preparação dos catalisadores

4.3 – Caracterização dos Catalisadores

As seguintes técnicas de caracterização foram utilizadas: EDX, difração de raios X (DRX), área específica BET, redução a temperatura programada (RTP- H_2), Dessorção de hidrogênio a temperatura programada (TPD- H_2) e oxidação a temperatura programada (TPO) que permitiram qualificar e quantificar as propriedades físico-químicas dos catalisadores.

4.3.1 – Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX)

Essa análise permite a obtenção de informações da superfície, podendo-se observar como os átomos metálicos estão distribuídos sobre a superfície do suporte.

Na análise de EDX, os raios-X após incidirem na amostra passam por uma fina janela de berílio e incidem no cristal de Si, dopado com Li. O cristal produz cargas elétricas proporcionais à energia dos fótons. Cada fóton cria uma carga elétrica proporcional a sua energia (E), energia essa que é relacionada com a frequência da onda eletromagnética de raios-X (ν), pela relação $E=h.\nu$, sendo h a constante de Planck (CIENFUEGOS, 2000).

A equação de Moseley (equação 4.1) pode ser reformulada em termos de energia conforme a equação .

$$\nu^{1/2} \propto Z \quad (4.1)$$

$$(E/h)^{1/2} = ZC \quad (4.2)$$

Onde:

E = fótons de energia

h = constante de Planck

Z = número atômico do elemento X

C = constante

Esta carga de energia (E) é transformada em pulsos por um transitor de efeito de campo, sendo esse pulso proporcional à energia do fóton que é amplificado e transferido por um cabo até o processador de pulsos. Portanto, a medida da energia de um fóton identifica o elemento considerado na relação. Fótons de energias correspondente a todo o espectro de raios-X atingem o detector de EDX quase que simultaneamente e o processo de medida é rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo.

Pastilhas de todos os catalisadores obtidas por prensagem foram coladas em porta-amostras com fita adesiva dupla face de carbono. Em seguida, a borda de cada pastilha foi envolvida com tinta prata e esta foi recoberta com carbono em uma metalizadora Battec MCS 010, para a redução da carga estática.

As análises de EDX foram realizadas em um analisador dispersivo de energia de Si (Li) com janela de berílio, Oxford, modelo 7060 e resolução 133 eV.

4.3.2 – Difração de raios-X

Na difração de Raios-X a amostra é submetida a um feixe de Raios-X monocromático. A radiação refletida é registrada e o registro é conhecido como difratograma. Esse é um gráfico de intensidade de reflexão versus ângulo de Bragg (2θ). Nele, vários picos aparecem, os quais constituem uma característica própria da substância estudada, possibilitando sua identificação (WEST, 1985).

As análises de Difração de raios X das amostras foram realizadas em um difratômetro Rigaku Multiflex com varredura de 10° a 80° , a $2^\circ/\text{min}$, utilizando radiação $\text{CuK-}\alpha$, com filtro de níquel. Os resultados foram comparados com trabalhos anteriores e com a base de dados do JCPDS – International Center of Diffraction Data, 2001.

O tamanho de cristalito foi calculado de acordo com a equação (4.3) proposta por Scherrer:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (4.3)$$

Onde:

D = diâmetro da partícula

θ = ângulo de Bragg considerado

β = largura da meia altura do pico considerado

$K = 0,94$ (considerando a partícula como uma esfera)

$\lambda = 0,15 \text{ nm}$

4.3.3 – Determinação de área superficial específica – método de B. E. T.

A área superficial específica dos catalisadores foi medida pela adsorção física de nitrogênio sobre o catalisador.

As áreas específicas dos catalisadores foram calculadas pelo método BET no laboratório do grupo de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. Os experimentos foram realizados em um equipamento Quantachrome NOVA modelo 1200.

O método de BET foi elaborado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller e baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de dados experimentais, determinar o volume de N₂ (V_m) necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvente.

A equação proposta é derivada da equação de Langmuir aplicada à condensação polimolecular, levando-se em conta a energia de condensação envolvida (equação 4.4).

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (4.4)$$

Na equação de BET:

P = é a pressão de operação;

V = volume de N₂ adsorvido à pressão P ;

P_o = pressão de saturação do N₂ líquido;

C = uma constante que envolve entalpias de adsorção e condensação;

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

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

$$n = \frac{V_m \cdot N_A}{V_m} \quad (4.5)$$

Onde: n é o número de moléculas adsorvidas;

N_A é o número de avogadro;

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

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

4.3.4 – Oxidação a Temperatura Programada (TPO)

A análise termogravimétrica (TGA) é um método dinâmico, e associado à variação da massa da amostra, enquanto a mesma é submetida a um aquecimento com temperaturas controladas. A curva obtida mostra a variação de massa *versus* temperatura, obtendo-se informações da estabilidade térmica, composição inicial da amostra, de compostos intermediários e composição de resíduos, desde que a amostra gere produtos voláteis, oriundos de mudanças químicas ou físicas (CAVALHEIRO, 1995).

As análises de oxidação a temperatura programada foram realizadas, após os testes catalíticos (reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa), para quantificar a formação de carbono no catalisador. Utilizou-se o equipamento SDT 2960 SIMULTANEOUS DSC-TGA TA-INSTRUMENTS, em ambiente oxidante, e aquecimento a $10^\circ C/min$ até $900^\circ C$.

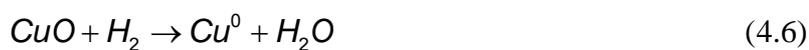
4.3.5 - Redução a temperatura programada com hidrogênio – TPR- H_2

As análises de redução a temperatura programada (TPR- H_2) permitem determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução de diferentes espécies. Pode-se verificar a redução e possíveis interações existentes entre o metal e o suporte.

As medidas de TPR foram efetuadas no equipamento Micromeritics Pulse ChemSorb, modelo 2705, equipado com detector de condutividade térmica (TCD).

Utilizou-se 30 mg para cada catalisador, vazão igual a 30 ml/min de uma mistura de H_2/N_2 e rampa de aquecimento igual a $10^\circ C/min$, até $1000^\circ C$.

O cálculo do grau de redução foi realizado a partir das áreas sob as curvas de TPR, com o auxílio de curva de calibração obtida pela redução de CuO a Cu^0 . Sabendo que 1 mol de H_2 é necessário para promover a redução de 1 mol de CuO a Cu^0 :



Com esses dados e através do cálculo da área total calculada para o catalisador de níquel, calculou-se a quantidade de hidrogênio consumido na redução, através da relação:

$$N_{H_2} = \frac{A_T \cdot n}{A_R} \quad (4.7)$$

Sendo que:

N_{H_2} = quantidade de H_2 (mols) consumida para a redução

A_T = área total obtida

A_R = área total obtida na redução do padrão de CuO

n = número de mols de H_2 consumido na redução de CuO

Depois do cálculo do consumo de H_2 para a redução, foi realizado o cálculo do grau de redução através dos resultados de EDX.

Para obter as áreas dos picos de TPR, foram feitas as deconvoluções das curvas e o programa utilizado foi o Origin 7.5.

4.3.6 – Dessorção de hidrogênio a temperatura programada – TPD- H_2

A quimissorção se caracteriza por um forte grau de interação entre as moléculas do gás e a superfície do sólido. Ela, ao contrário da fisissorção, ocorre em temperaturas superiores ao ponto de ebulição do gás adsorvido e, por ser uma interação específica entre o gás e o sólido, ocorre em uma só camada (FARRAUTO, 1997).

Por ser um fenômeno específico, a quimissorção é utilizada na determinação da área de metais suportados e da sua dispersão sobre o suporte. A maioria dos catalisadores industriais é constituída por um agente ativo altamente disperso num suporte. Por isso, principalmente no caso dos catalisadores metálicos suportados, a determinação da área metálica acessível aos reagentes, bem como da dispersão do metal no suporte, é de grande importância, já que este parâmetro é capaz de influenciar a atividade catalítica desses sistemas (SOUZA, 1995)

Os testes para calcular a área metálica do catalisador foram realizados no mesmo aparelho utilizado para os ensaios de TPR- H_2 . Foram utilizados 100 mg de catalisador, reduzido por 2 h a 700°C em H_2 puro. Posteriormente a amostra foi resfriada em fluxo de 30ml/min de N_2 até 25°C. Nesta temperatura, a amostra foi submetida a um fluxo de 30 ml/min de hidrogênio puro por 1h para a adsorção. Em seguida, o hidrogênio foi substituído por fluxo de 30 ml/min de nitrogênio, por 20h, para a purga de hidrogênio acumulado nos poros, para que somente o hidrogênio quimissorvido permanecesse no catalisador. Após a purga, iniciou-se o ensaio de dessorção do hidrogênio, em fluxo de 30 ml/min de nitrogênio, com velocidade de aquecimento de 10°C/min até 700°C, permanecendo nesta temperatura até o fim do processo.

Calculou-se a quantidade de hidrogênio adsorvido no catalisador através da integração da curva de TPD- H_2 e a calibração semelhante à das análises de TPR- H_2 . A adsorção do hidrogênio no níquel está representada na equação (4.8), que foi utilizada para a determinação do número de sítios de níquel expostos:



Considerando que cada sítio de níquel apresenta área superficial de $6,5 \times 10^{-20} m^2$, obtém-se a área metálica do catalisador.

4.4 – Ensaio Catalítico

Todos os ensaios catalíticos foram realizados na mesma montagem experimental, esquematizada na Figura 19. Os ensaios foram executados com alimentação de metano, nitrogênio, ar comprimido, hidrogênio e vapor d'água.

A análise dos efluentes da reação foi realizada através do método de cromatografia para análise de gases em um cromatógrafo VARIAN 3800, equipado com dois detectores de condutividade térmica, com hélio e nitrogênio como gases de arraste.

As análises cromatográficas foram realizadas com injeção direta dos gases de saída do reator através de uma válvula de 10 vias e outra de 6 que alternavam o percurso dos gases a serem analisados. Os componentes gasosos eram adsorvidos e separados através de duas peneiras moleculares 13X, para reter CO, H₂ e N₂, e uma outra coluna PORAPAK-N para reter dióxido de carbono. Os efluentes eram encaminhados a dois detectores de condutividade térmica, um com hélio como gás de arraste, a uma vazão de 25ml/min, separados em uma coluna 13X em série com a PORAPAK-N, e outro, usando o nitrogênio como gás de arraste, a 25ml/min.

A vazão de gases foi controlada por um controlador de fluxo mássico (MKS Instruments, modelo 247, com 4 canais). A água líquida foi alimentada por uma bomba de pistão, de alta pressão e com controle digital de vazão.

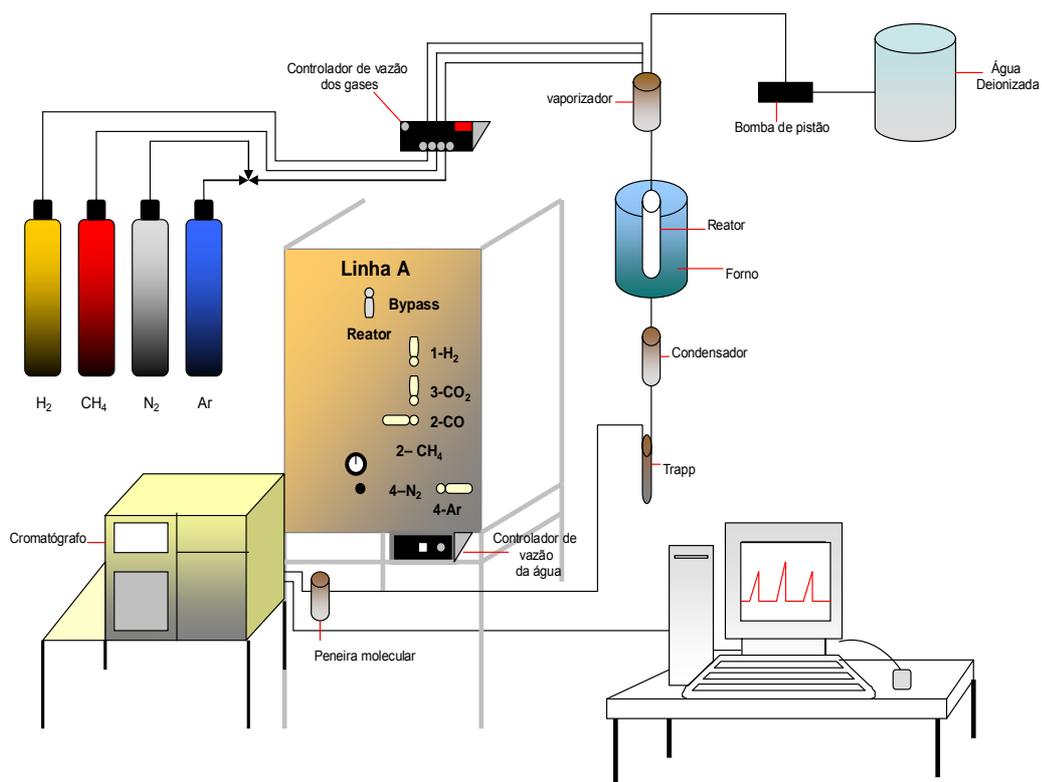


Figura 19: Fluxograma da linha de reação.

Os ensaios catalíticos foram realizados variando-se a temperatura em patamares com intervalos de 50°C.

Foram realizados três processos para os ensaios catalíticos: reforma a vapor, oxidação parcial e a combinação de ambas (reforma oxidativa). As reações foram feitas em um reator de quartzo. O reator era montado da seguinte forma: posicionava-se lã de quartzo no centro do reator. Sobre a lã depositava-se 150 mg de cada amostra de catalisador. O esquema de montagem do reator está na Figura 20.

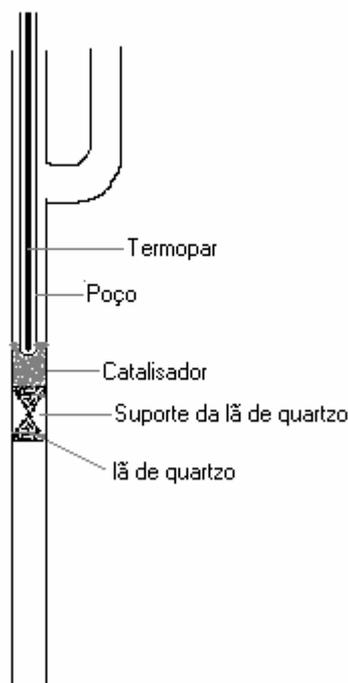


Figura 20: Esquema da montagem do reator para os ensaios catalíticos

O catalisador era reduzido em fluxo de 30 ml/min de hidrogênio sob aquecimento a 10°C/min até o patamar de 700°C, no qual permanecia por 2 h.

Os ensaios reacionais foram realizados em pressões próximas à ambiente. As condições de vazão serão descritas adiante. Os produtos das reações foram analisados após separação da água por condensação. Realizava-se também filtração dos gases após a condensação, a fim de retirar a umidade restante, em filtro de peneira molecular.

4.4.2 – Estudo do processo de reforma a vapor do metano

Os ensaios de reforma a vapor foram efetuados com alimentação de metano a uma vazão de 40 ml/min (medido a 25°C e 1 atm), correspondente a $1,64 \times 10^{-3}$ mol/min e o tempo espacial W/F igual a 18,2 g.min/mol. A razão H₂O:CH₄ utilizada nos experimentos foi igual a 4:1 para garantir estabilidade do catalisador a deposição de carbono, o que levou à vazão de $6,58 \times 10^{-3}$ mol/min de água, equivalente a 7,10 g/h de água líquida bombeada ao sistema reacional. As vazões

eram controladas por controlador mássico, sendo que os *set-point* dos controladores foram mantidos constantes para todos os experimentos.

Os catalisadores, após redução, eram submetidos a um aumento de temperatura a uma velocidade de 10°C/min da temperatura ambiente até 700°C, em fluxo de nitrogênio. Atingida esta temperatura, iniciou-se o bombeamento de água, mantendo-se alimentação de água e nitrogênio por alguns minutos até se garantir que o vapor tivesse chegado ao leito catalítico. Após a chegada do vapor ao leito, iniciava-se a alimentação de metano para o início da reação, observando-se um resfriamento no reator, que indicava o início da reação (endotérmica). Após a estabilização da temperatura, novamente aquecia-se o reator até 700°C. As análises dos gases efluentes começavam a ser realizados alguns minutos após o reaquecimento.

A temperatura da reação foi variada no sentido decrescente, desde 700°C até 350°C, em intervalos de 50°C sendo que, em cada temperatura, foram realizadas 3 injeções, após aguardar o tempo necessário para estabilização das condições de reação. O resfriamento foi forçado e não natural.

O cálculo de conversão total do metano foi realizado sem considerar ocorrência de acúmulo de carbono sobre o catalisador, devido às condições de estabilidade observadas. Dessa forma, o cálculo se baseou em balanço de carbono no reator, no qual todo o carbono admitido ao sistema como metano ($n_{CH_4^0}$), dele saia como dióxido de carbono, monóxido de carbono ou metano não reagido ($n_{CH_4^s}$). A conversão foi calculada pela equação (4.9):

$$X\% = \frac{n_{CH_4^0} - n_{CH_4^s}}{n_{CH_4^0}} \times 100\% \quad (4.9)$$

Onde X% é a conversão em porcentagem e n é o número de mols;

A quantidade de metano admitida no reator, que por balanço de carbono, pode ser determinada pela equação (4.10):

$$n_{CH_4^0} = n_{CH_4^s} + n_{CO^s} + n_{CO_2^s} \quad (4.10)$$

Onde:

n_{CO^s} : é a concentração molar de monóxido de carbono que sai do reator;

$n_{CO_2^s}$: é concentração molar de dióxido de carbono que sai do reator.

Sabe-se que a reforma a vapor é acompanhada por uma reação em série denominada deslocamento gás-água (Water-Gas Shift – WGS). Desta forma, descreve-se o processo em duas reações: a reforma propriamente dita e a reforma seguida do deslocamento gás-água:



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

$$X_{CO} \% = \frac{n_{CO^s}}{n_{CH_4^0}} \quad (4.13)$$

$$X_{CO_2} \% = \frac{n_{CO_2^s}}{n_{CH_4^0}} \quad (4.14)$$

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

O rendimento a hidrogênio foi calculado através da equação (4.15)

$$R_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{CH_4^0} \cdot x} \quad (4.15)$$

Onde:

n_{H_2} = fração molar de hidrogênio

x = conversão do metano em produtos

As conversões totais do metano, considerando o equilíbrio termodinâmico, foram calculadas a partir do software Aspen Hysys 3.0. O modelo termodinâmico utilizado foi Peng-Robinson e o método foi a Minimização da energia livre de Gibbs. Os cálculos foram realizados para todas as reações (oxidação parcial, reforma a vapor e reforma oxidativa).

4.4.3 – Estudo do processo de oxidação parcial do metano

Os ensaios de oxidação parcial foram realizadas com alimentação de metano puro (25°C e 1 atm) a uma vazão de 40 ml/min, correspondendo a $1,64 \times 10^{-3}$ mol/min e de 93,9 mL/min de ar comprimido (25°C e 1 atm), com 21,3% de oxigênio ($0,8 \times 10^{-3}$ mol/min de oxigênio, $3,9 \times 10^{-3}$ mol/min de ar). A razão de alimentação $CH_4:O_2$ adotada foi de 1:0,5. O tempo espacial do processo (W/F) foi de 27,1 g.min/mol.

Após a redução, a alimentação de hidrogênio (30ml/min) não foi cessada. A temperatura foi reduzida até 600°C. Após alguns minutos, adicionou-se ar à alimentação do reator, mantendo-o nestas condições por alguns minutos, para que a vazão de ar se estabilizasse. Finalmente, admitiu-se a entrada de metano e esperou-se até que a temperatura do reator ficasse constante, quando a alimentação de hidrogênio foi interrompida e a temperatura do reator elevada a 700°C, aguardando-se a estabilização do sistema para enfim realizar as análises.

O ensaio de oxidação, assim como na reforma a vapor, se deu resfriando o reator em intervalos de 50°C, de 700°C até 350°C, fazendo 3 injeções a cada temperatura.

O cálculo de conversão do metano em produtos foi realizado de modo idêntico ao da reforma a vapor.

4.4.4 – Estudo do processo de reforma oxidativa do metano

Os ensaios de reforma oxidativa do metano foram realizados com alimentação de 20 ml/min de metano ($8,2 \times 10^{-4}$ mol/min), 47ml/min de ar (21,3% de O_2) a 25°C, 1 atm ($1,9 \times 10^{-3}$ mol/min de ar, com $4,1 \times 10^{-4}$ mol/min de oxigênio) e 3,9 g/h de água ($3,3 \times 10^{-3}$ mol/min). As razões utilizadas foram: $CH_4:H_2O = 1:4$ e $CH_4:O_2 = 2:1$, correspondendo ao tempo espacial de processo (W/F) igual a 24,9 g. min/mol.

Após a redução, o processo teve início com alimentação de H_2O , CH_4 e hidrogênio. Antes da entrada do ar foi cessada a alimentação com hidrogênio.

Após a estabilização, a temperatura foi ajustada para 700°C. Depois de alguns minutos iniciaram-se às análises.

Os ensaios de reforma oxidativa foram realizados, a exemplo dos ensaios anteriores, com temperaturas do reator desde 700°C até 350°C em intervalos de 50°C, fazendo-se também análises cromatográficas em triplicata em cada patamar de temperatura, sempre após aguardar alguns minutos para estabilização do sistema reacional.

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

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos neste trabalho com os catalisadores de níquel suportados, aplicados às reações de oxidação parcial, reforma a vapor e reforma oxidativa do metano.

5.1 – Caracterização dos Catalisadores

5.1.1 – Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX)

Com as análises de EDX, foi obtida uma avaliação semi-quantitativa dos elementos presentes nos catalisadores estudados. Estas foram realizadas em três pontos distintos de cada amostra. Os valores foram calculados a partir da média percentual dos elementos identificados pelo EDX. Os resultados são apresentados na Tabela 5 na forma de fração mássica percentual de cada elemento.

Tabela 5: Média percentual dos elementos dos catalisadores estudados obtidos por EDX.

Catalisador	Níquel (%)	Cério (%)	Zircônio (%)	Lantânio (%)	Oxigênio (%)	Alumínio (%)
15%Ni/Al ₂ O ₃	17,89	-	-	-	37,97	44,14
15%Ni/10%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	17,07	8,04	-	-	35,23	39,66
15%Ni/10%ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	14,65	-	11,41	-	37,88	36,06
15%Ni/10%La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	16,01	-	-	6,11	37,51	40,37
15%Ni/5%Ce-5%Zr-Al ₂ O ₃	13,81	4,65	7,55	-	37,76	36,23
15%Ni/5%Ce-5%La-Al ₂ O ₃	16,92	4,25	-	3,24	36,06	39,52
15%Ni/5%La-5%Zr-Al ₂ O ₃	14,71	-	14,17	3,72	34,90	32,50

5.1.2 – Difração de raios-x (DRX)

A Figura 21 mostra os difratogramas obtidos para todas as amostras entre os ângulos de 10° a 80° (2θ). A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com os dados da literatura e do JCPDS (2001). Verifica-se a presença de picos de difração característicos da γ - Al_2O_3 em $2\theta = 19,7^\circ, 32,5^\circ, 37,0^\circ, 39,4^\circ, 46,2^\circ, 61,7^\circ$ e $66,7^\circ$, sendo estes alargados e de baixa intensidade, indicando a baixa cristalinidade do suporte (MOKHNACHUK et al., 2007). O pico de maior intensidade ocorre em $66,7^\circ$. Outro composto observado nos catalisadores acima mencionados foi a espécie NiO, uma vez que o experimento foi realizado com os catalisadores calcinados. Através da análise da Figura 21, observa-se que a amostra NiO/ Al_2O_3 apresenta picos relativos a NiO em $37,3^\circ, 43,4^\circ, 63,0^\circ, 75,7^\circ$ e $79,6^\circ$, sendo que não houve alteração significativa dos picos de difração característicos da γ - Al_2O_3 .

Nos sistemas NiO/ CeO_2 - Al_2O_3 , NiO/ CeO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 e NiO/ CeO_2 - La_2O_3 - Al_2O_3 foram observados novos picos de difração. A amostra NiO/ CeO_2 - Al_2O_3 apresentou picos relativos ao CeO_2 em 2θ igual a $28,7^\circ, 33,1^\circ, 47,7^\circ, 56,6^\circ, 59,6^\circ$ e $77,0^\circ$, sendo o de maior intensidade o referente a $28,7^\circ$. Esses picos relativos à estrutura cúbica de face centrada, do tipo fluorita, característico do óxido de cério (JCPDS, 2001; TROVARELLI, 1996; LEITENBURG et al., 1996; NAVARRO et al., 2006). Nessas amostras, pode-se observar uma menor intensidade dos picos referentes à γ - Al_2O_3 , indicando que ocorreu mistura de fases e que a estrutura cristalina de cada uma não sofreu alteração, ou seja, não ocorreu a formação de uma única fase, mas sim a coexistência das duas fases (MOKHNACHUK et al., 2007). Observa-se na amostra NiO/ CeO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 picos relativos à fase cúbica do óxido de cério ($28,7^\circ, 33,1^\circ, 56,5^\circ, 59,0^\circ$ e $77,7^\circ$). Quanto aos picos referentes ao NiO e γ - Al_2O_3 , nessa amostra, pode-se observar que não houve alteração significativa em relação às amostras já citadas.

De acordo com HORI et al. (1998), os picos de maiores intensidades relativos à fase cúbica de CeO_2 encontram-se em $2\theta = 28,6^\circ$ e $33,2^\circ$. A adição de zircônio à rede cristalina do óxido de cério, acarreta um deslocamento destes picos para posições 2θ mais altas. Esta mudança na posição destes picos é geralmente utilizada na literatura como uma evidência de que o zircônio entrou na rede cristalina do óxido de cério, formando uma solução sólida com estrutura cúbica, com a

conseqüente diminuição do parâmetro de rede do óxido de cério. Neste trabalho, não houve mudança significativa dos picos, não havendo, portanto, evidência de que o zircônio entrou na rede cristalina do óxido de cério.

Koslov et al. (2002) estudaram amostras de céria e zircônia (razão Ce/Zr igual a 1) suportados em alumina, preparados por impregnação e sol-gel. Os resultados mostraram que nos catalisadores preparados por impregnação, a solução sólida de céria-zircônia apresentou uma razão Ce/Zr superior a 1, o que implica que nem todo o zircônio foi incorporado na estrutura da céria.

Na amostra NiO/ZrO₂-Al₂O₃ são observados, além dos picos de NiO e γ -Al₂O₃, também picos referentes à fase tetragonal de ZrO₂ ($2\theta = 30,7^\circ, 35,4^\circ$ e $51,1^\circ$). São observados picos referentes ao óxido de zircônio tetragonal na amostra NiO/La₂O₃-ZrO₂-Al₂O₃, porém com menor intensidade devido ao baixo teor de ZrO₂ presente nessa amostra (JCPDS, 2001).

Nas amostras NiO/La₂O₃-Al₂O₃, NiO/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ e NiO/La₂O₃-ZrO₂-Al₂O₃ não foram encontrados picos de difração referentes a La₂O₃. Foram observados apenas picos referentes ao NiO e γ -Al₂O₃, sem diferença significativa em relação os outros catalisadores. PARIZOTTO (2007) realizou estudos com catalisadores contendo lantânio como promotor de alumina. Também não foram observados picos de difração referentes à La₂O₃, devido aos limites de detecção do equipamento. Não foi também observada a presença de picos de difração relacionados a espécies não estequiométricas (LaO_x) ou a aluminato de lantânio.

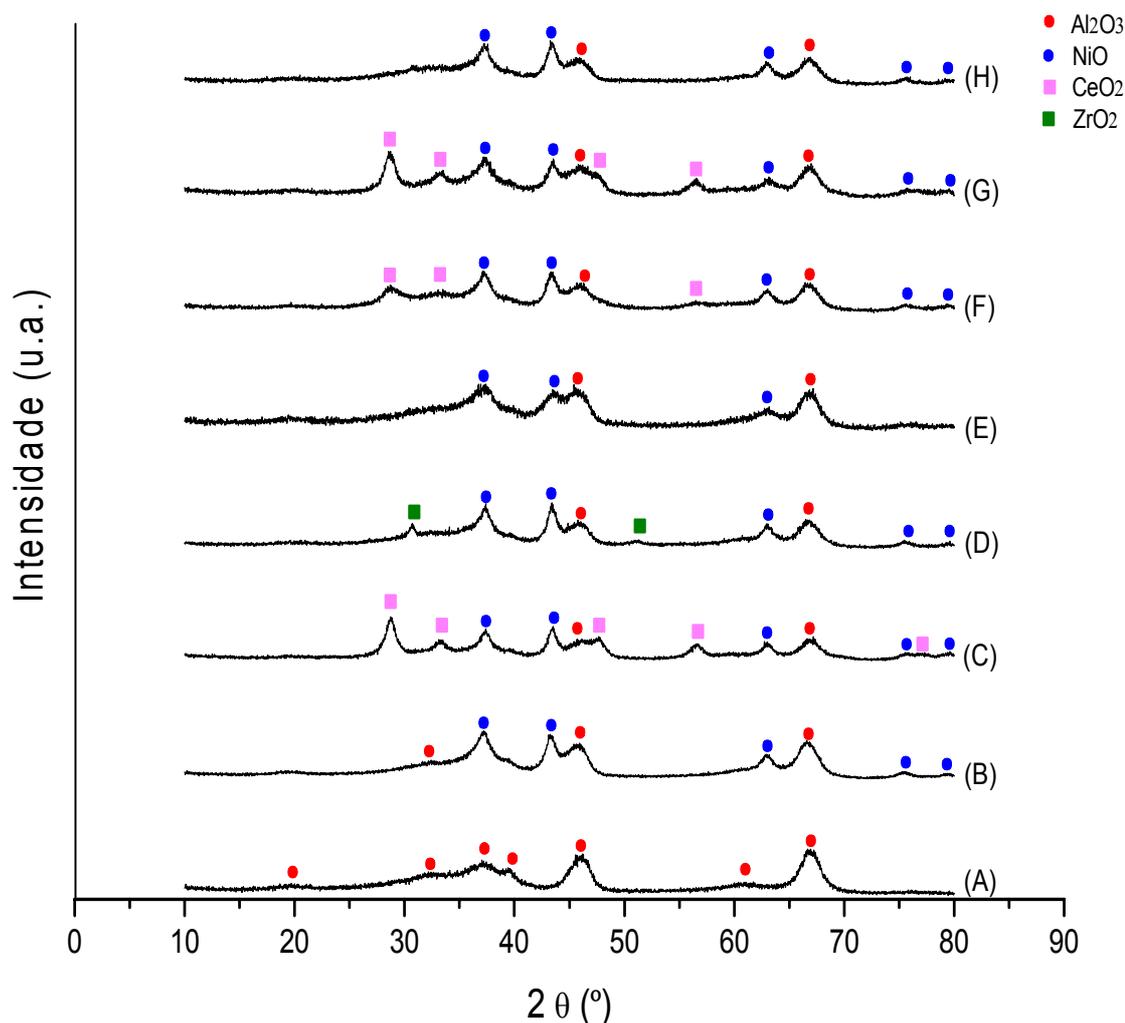


Figura 21: Difratogramas de Raios-X. (A) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (B) $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (C) $\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (D) $\text{NiO}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (E) $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$; (F) $\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (G) $\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (H) $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para determinar os tamanhos médios dos cristalitos de óxido de níquel, apresentados na Tabela 6, utilizou-se a equação de Scherrer aplicada aos dados de DRX coletados das amostras antes de submetidas aos testes catalíticos. Verifica-se uma pequena variação do tamanho do cristalito do NiO nos catalisadores NiCeAl e NiCeLaAl. O catalisador NiCeAl apresenta tamanho de cristalito, correspondente ao NiO, igual a 4,4 nm e o NiCeLaAl apresenta cristalito de NiO com valor igual a 3,0 nm. Esse comportamento foi também notado por NAVARRO (2006). Sánchez et al. (2006), que estudaram catalisadores de Ni/Al contendo zircônio, lantânio e cério, na

reforma a vapor do etanol. O tamanho médio de NiO nos catalisadores Ni/Al, NiAlZr e NiAlCe foram iguais a 10 nm. Já o catalisador Ni/Al-La apresentou o menor valor, na faixa de 5 nm. Parizotto (2007) obteve para o catalisador NiAl um tamanho estimado de 4,1 nm e para o catalisador 15Ni12LaAl valor igual a 6,0.

Tabela 6: tamanho do cristalito de NiO determinados pela equação de Scherrer.

Catalisadores	Tamanho médio do Cristalito (nm)
NiO/Al ₂ O ₃	3,4
NiO/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	4,4
NiO/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	3,9
NiO/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	3,2
NiO/CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	3,1
NiO/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	3,0
NiO/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	4,3

5.1.3 – Área superficial específica (B. E. T.)

As medidas das áreas específicas das amostras estudadas neste trabalho foram obtidas pelo método BET, e os valores encontram-se expostos na Tabela 7.

A análise dos resultados da área superficial mostra que, ao impregnar os óxidos sobre o suporte, ocorreu um decréscimo na área superficial do catalisador. Este decréscimo pode ser devido ao recobrimento dos poros da alumina pelos promotores e pelo óxido de níquel e à baixa área específica desses óxidos adicionados, proporcionando assim a diminuição da área superficial do conjunto suporte-promotor-óxido de níquel (SÁNCHEZ et. al, 2007).

Tabela 7: Áreas específicas para os catalisadores.

Amostras	ABET (m ² /g _{cat})
Al ₂ O ₃	195,9
NiO/Al ₂ O ₃	136,0
NiO/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	129,8
NiO/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	127,4
NiO/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	136,8
NiO/CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	103,7
NiO/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	125,8
NiO/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	116,6

g_{cat} = grama de catalisador

5.1.4 – Redução à temperatura programada (TPR)

Nas Figura 22 a 28, são apresentados os perfis de redução das amostras de NiAl, NiCeAl, NiZrAl, NiLaAl, NiCeZrAl, NiCeLaAl e NiLaZrAl., calcinadas a 550°C.

A amostra NiAl apresenta 4 picos de redução nas temperaturas de 370, 419, 590, e 798°C. As espécies que possuem picos em menor temperatura de redução correspondem à óxido de níquel livre, com fraca interação com o suporte (SÁNCHEZ, 2007). O pico de redução a 590°C, o de maior consumo de hidrogênio, representa espécies com maior interação com o suporte quando comparado com os picos em 370 e 419°C. O pico a 798°C corresponde à formação de aluminato de níquel, no qual o níquel apresenta uma forte interação com o suporte (DIAS, 2002; POMPEO et al., 2007; LIU et al., 2003).

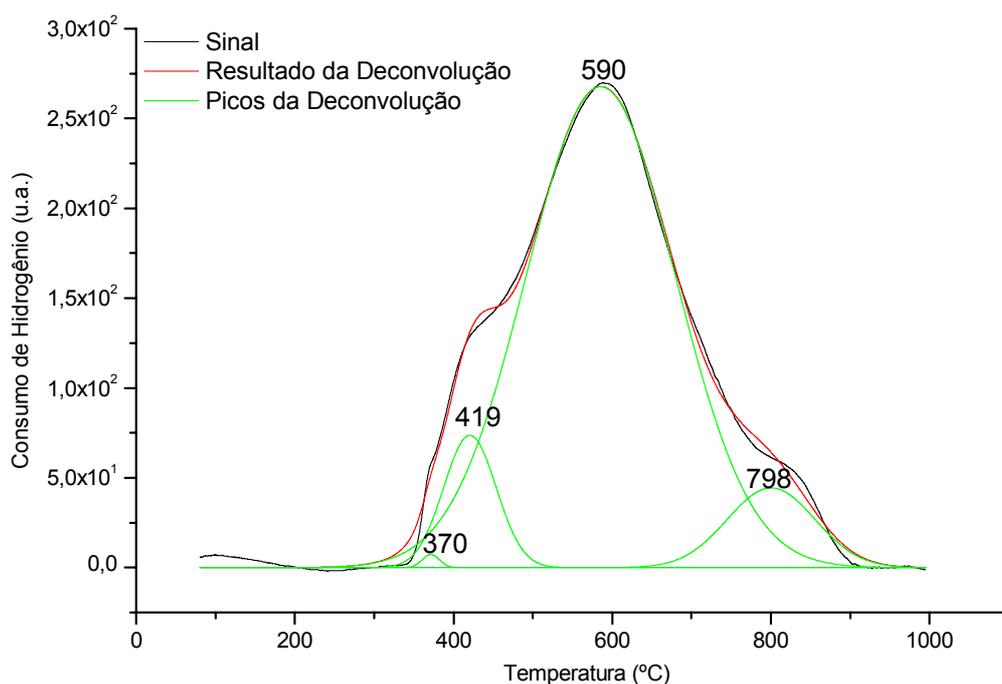


Figura 22: Redução a temperatura programada da amostra NiAl.

O perfil de TPR da amostra de NiCeAl, mostrado na Figura 23, apresenta 4 picos de redução. Os picos em 283 e 408°C podem ser atribuídos à redução de NiO livre. O pico de redução a 551°C é relacionado à redução de espécies NiO com maior interação com o suporte em relação aos picos com menores temperaturas (SHAN et al., 2003). Finalmente, o pico de redução a 832°C refere-se à redução da céria bulk e à redução de aluminato de níquel (PENGPANICH, 2004; NAVARRO et al., 2006).

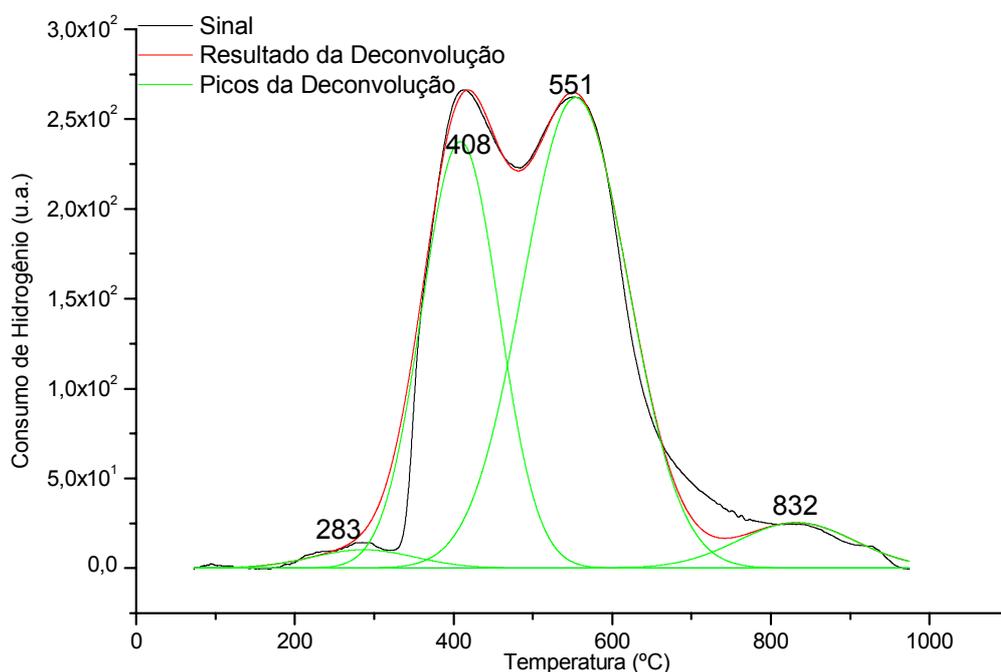


Figura 23: Redução a temperatura programada da amostra NiCeAl.

O perfil de TPR da amostra de NiZrAl é similar a amostra NiAl. Os picos a 434 e 525°C refere-se a redução de NiO com fraca interação com o suporte. O pico de redução a 599°C (pico de maior consumo de hidrogênio) e a 686°C, representam espécies com maior interação com o suporte, constituídas de partículas de menor tamanho. O pico em 796°C pode ser atribuído à formação de aluminato de níquel, que possui forte interação com o suporte (POMPEO et al., 2007; PENGPANICH, 2004).

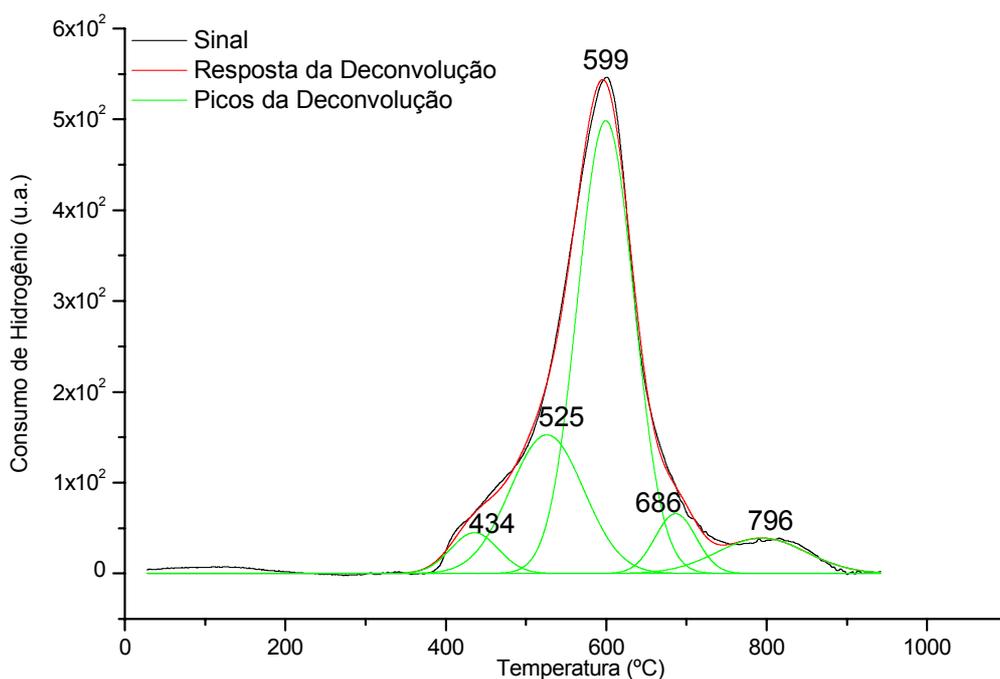


Figura 24: Redução a temperatura programada da amostra NiZrAl.

Com a adição de lantânio, há formação de espécies com baixa temperatura de redução. Estes dados sugerem que o lantânio atua de forma a reduzir a interação do óxido de níquel com o suporte, o que geraria espécies mais facilmente redutíveis. O perfil de TPR da amostra NiLaAl é mostrado na Figura 25. Os picos em 283 e 365 são atribuídos à redução de NiO superficial. O pico de redução a 419°C refere-se à fase bulk de NiO, enquanto que o pico em 552°C pode ser atribuído à redução de La_2NiO_4 . Finalmente, o pico em 717 °C corresponde à redução de aluminato de níquel não estequiométrico e em 832°C corresponde à redução de espécies de aluminato de níquel, resultante de interação mais intensa de NiO com o suporte. Estes resultados estão de acordo com a literatura (PARIZOTTO, 2003; LIU & AU, 2003).

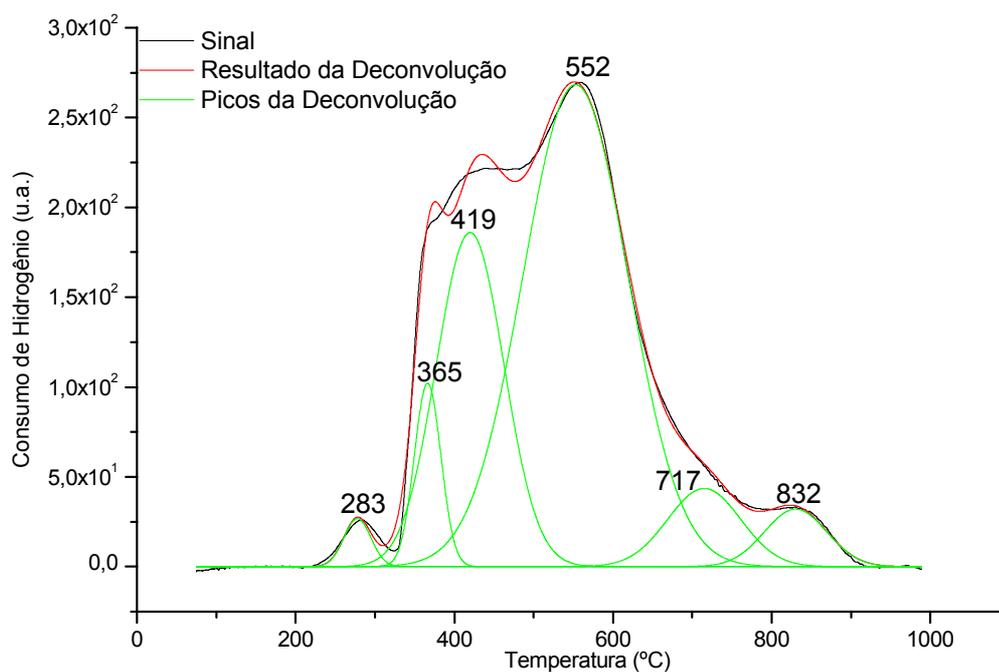


Figura 25: Redução a temperatura programada da amostra NiLaAl.

Nos resultados referentes ao catalisador Ni/CeZrO₂-Al₂O₃, representado na Figura 26, notam-se picos de redução em 345, 483, 599 e 809°C. Estes resultados são semelhantes ao catalisador NiZrAl. Os picos em 345°C e 483°C podem ser atribuídos à redução de espécies de NiO livres na superfície, com fraca interação com o suporte. O pico em 599°C é idêntico ao pico observado na amostra NiZrAl; através dos cálculos de consumo de hidrogênio constata-se que nesse pico há um maior consumo de hidrogênio em relação à soma dos outros dois. Finalmente, o pico referente à 809°C pode ser atribuído à redução do aluminato de níquel (NAVARRO, 2006; PENG PANICH et al., 2004).

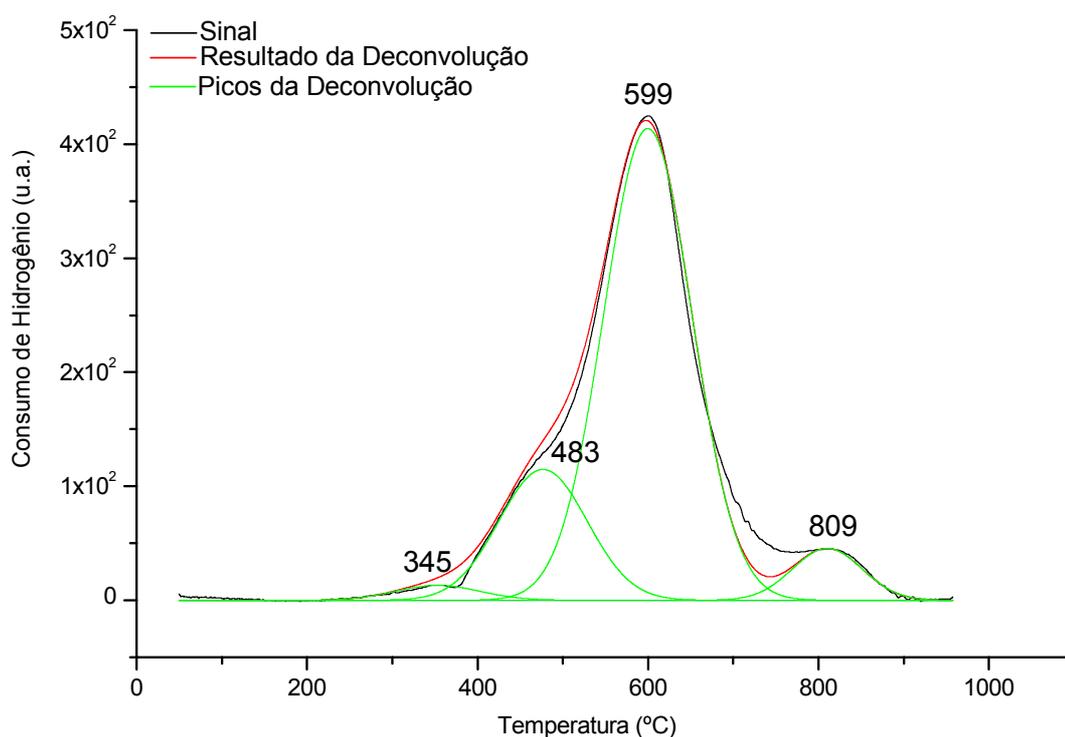


Figura 26: Redução a temperatura programada da amostra NiCeZrAl.

Na análise relativa ao catalisador NiCeLaAl, o pico em 448°C pode ser atribuído à redução de NiO livre na superfície. O pico em 596°C, o de maior consumo de hidrogênio, pode ser atribuído à redução de espécies de níquel com maior interação com o suporte quando comparado com o pico em 448°C. Finalmente, o pico em 797°C pode ser atribuído à redução de CeO₂ bulk e também à redução de aluminato de níquel. (NAVARRO et al., 2006).

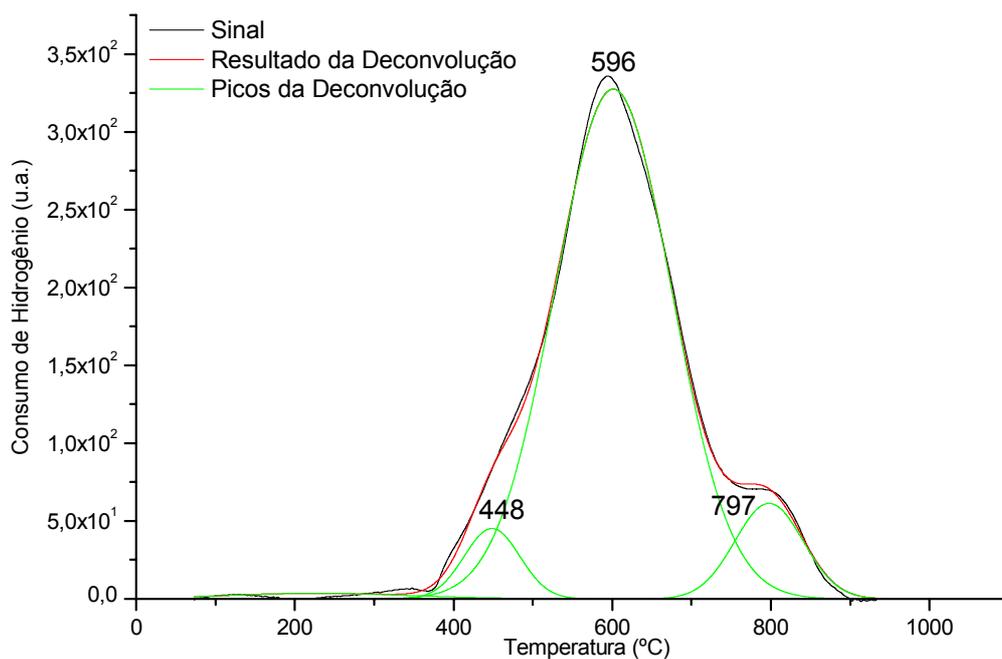


Figura 27: Redução a temperatura programada da amostra NiCeLaAl.

Os resultados do catalisador NiLaZrAl são similares ao NiAl. O pico referente à temperatura de 469°C pode ser atribuído a partículas de NiO na superfície, com menor interação com o suporte. O maior pico (596°C), que indica o maior consumo de hidrogênio, pode ser atribuído à redução de espécies de NiO com maior interação com o suporte. Finalmente, o pico em 773°C pode ser atribuído à redução de aluminato de níquel, com maior interação com o suporte (DIAS, 2002, BUSSI et al. 2008).

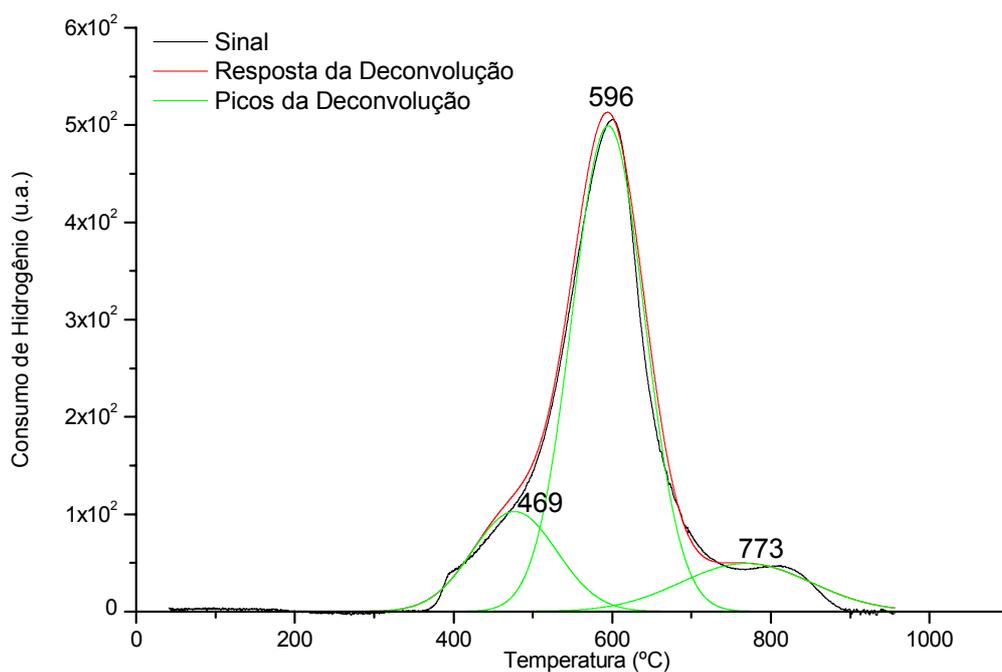


Figura 28: Redução a temperatura programada da amostra NiLaZrAl.

Na Figura 29 é representado o perfil de TPR do suporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os óxidos de cério são capazes de estocar oxigênio em atmosferas oxidantes e liberá-lo em atmosferas redutoras. Não foi apresentado os perfis dos suportes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, pois nesses óxidos não ocorre redução. Nota-se que o espectro referente ao óxido de cério impregnado em alumina apresenta picos de redução na faixa de 400°C a 700°C , que podem ser atribuídos à fraca interação do cério com o suporte. Já o pico na região de 900°C corresponde à redução de cério no "bulk".

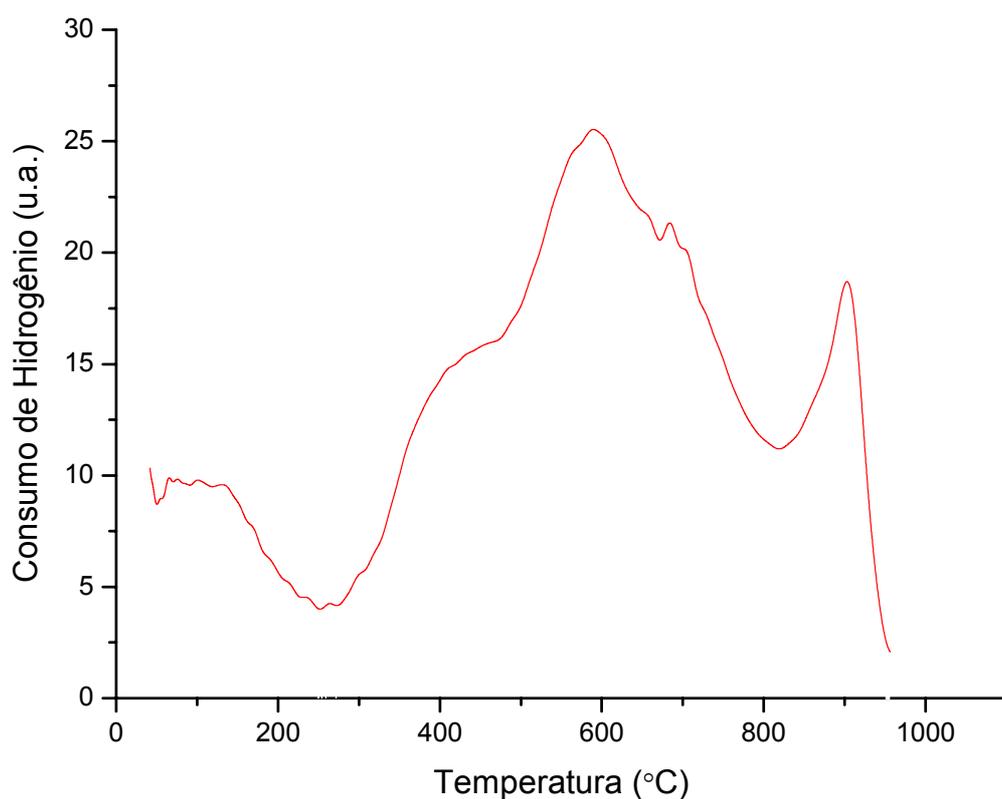


Figura 29: Perfil de redução à Temperatura Programada para o suporte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na Figura 3030 são representados todos os perfis de TPR dos catalisadores estudados. É importante notar que os catalisadores contendo zircônio possuem perfis de TPR muito parecidos, mesmo sendo catalisadores diferentes.

Os catalisadores NiCeAl e NiLaAl possuem perfis também muito parecidos. Ao observar os perfis desses dois catalisadores, é importante notar que há um deslocamento dos picos para menores temperaturas. Isso pode ser atribuído à menor interação entre o metal e o suporte.

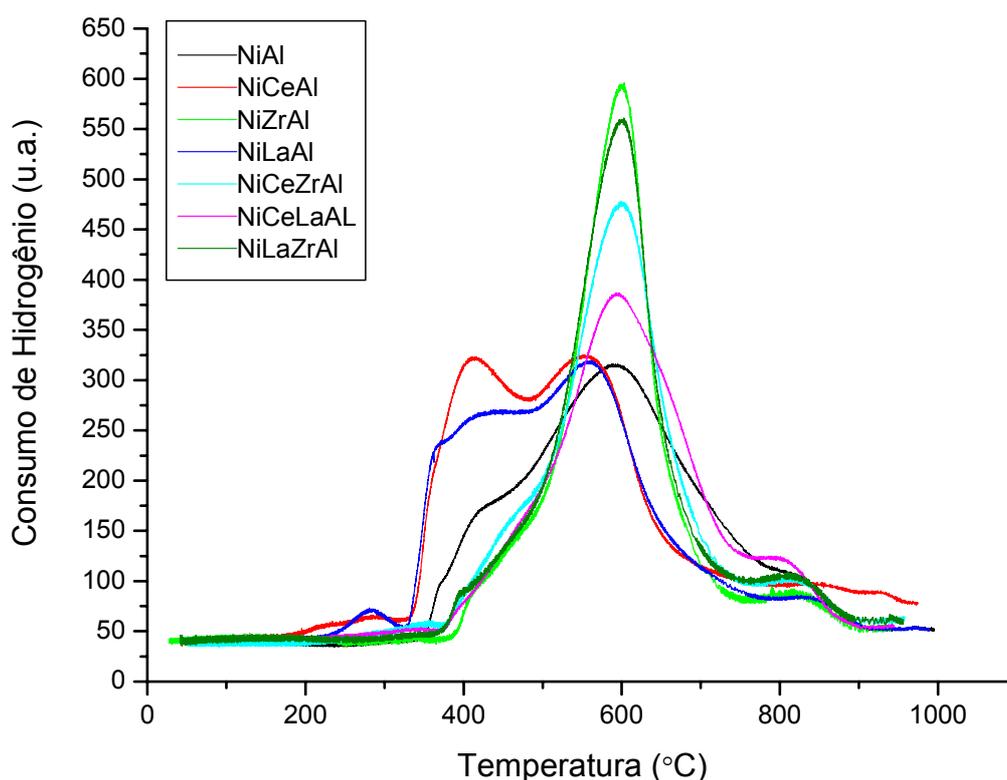


Figura 30: Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores estudados.

Para o cálculo do grau de redução foi utilizado o consumo de H₂ na redução de CuO como padrão. Os cálculos foram feitos utilizando as composições elementares de níquel e cério determinadas por EDX. Os valores de consumo de hidrogênio relativos aos catalisadores contendo níquel foram descontados do valor do consumo do suporte CeO₂-Al₂O₃ para maior precisão do resultado final. Nos catalisadores de cério contendo mais de um promotor (La₂O₃ e ZrO₂), com teores nominais de 5% de CeO₂, descontou-se metade do valor do consumo de hidrogênio.

Nota-se, através da Tabela 8, que todos os catalisadores, exceto Ni/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ e Ni/CeO₂-Al₂O₃, apresentaram valores maiores de grau de redução em relação ao não promovido. Isso pode ser atribuído à presença de promotores que diminuem a interação do níquel com o suporte. Alguns catalisadores apresentaram valores de grau de redução maiores que 100%. Esse fato pode ser devido à redução dos promotores do suporte, porém sabe-se que através dos resultados de TPR dos suportes (CeO₂, ZrO₂ e La₂O₃) somente CeO₂ apresentou pequena redução. Portanto os resultados de grau de redução acima de 100% dos catalisadores

(Ni/10%ZrO₂-Al₂O₃, Ni/10%La₂O₃-Al₂O₃ e Ni/5%La₂O₃-5%ZrO₂-Al₂O₃) podem também estar relacionados a desvios experimentais.

Tabela 8: Dados obtidos através das curvas de TPR dos catalisadores estudados.

Catalisadores	Nº de mol de H ₂ teórico (10 ⁻⁵ mol)	Nº de mol de H ₂ consumido (10 ⁻⁵ mol)	Grau de Redução (%)
Ni/Al ₂ O ₃	9,14	7,85	86
Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	8,72	6,75	77
Ni/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	7,49	7,65	102
Ni/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	8,18	8,23	101
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	7,06	7,04	100
Ni/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	8,65	6,71	78
Ni/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	7,52	7,97	106

5.1.5 – Dessorção a temperatura programada (TPD)

A Figura 31 representa os perfis de TPD dos catalisadores estudados. Há semelhanças entre os perfis de TPD-H₂ dos catalisadores NiAl, NiCeAl, NiLaAl e NiCeLaAl. O que as diferem é a quantidade de hidrogênio dessorvida. Os perfis de dessorção dos catalisadores contendo zircônio são diferentes dos outros estudados, sendo que os catalisadores NiZrAl e NiLaZrAl têm perfis muito semelhantes. Essa diferença pode ser atribuída à influência do zircônio na interação do hidrogênio com o níquel superficial (SNAK, 2005). Não se pode medir, através da análise de TPD, as quantidades quimissorvidas de hidrogênio em superfícies de zircônia, pois esse é dissolvido na zircônia durante o aquecimento (STOJILOVICK, 2005). Segundo esse autor, as posições dos picos de dessorção podem estar relacionadas com a formação de ligas metálicas. As mudanças na posição dos picos podem ser atribuídas a mudanças eletrônicas causadas pela formação de ligas, pois a adsorção e dessorção de hidrogênio não são sensíveis ao tamanho da partícula (PONEC & BOND, 1995). Existem pelo menos dois máximos em cada curva, em algumas delas três. Isso indica que existem sítios nos quais a adsorção é mais forte e outros nos

quais esta é mais fraca. Alguns promotores deslocam picos para temperaturas mais altas ou mais baixas, ou seja, tornam a quimissorção de H₂ mais fortes ou mais fracas. Os picos de dessorção dos catalisadores contendo zircônio deslocaram-se para temperaturas menores. Isso indica que a interação entre o metal e H₂ é mais fraca em relação ao não promovido. Alguns estudos utilizando ligas de Ni-Zr para a formação de zircônia tetragonal e monoclinica demonstram que a presença da fase tetragonal da zircônia contribuiu para o aumento da atividade catalítica na metanação com CO₂ (YAMASAKI, 2006).

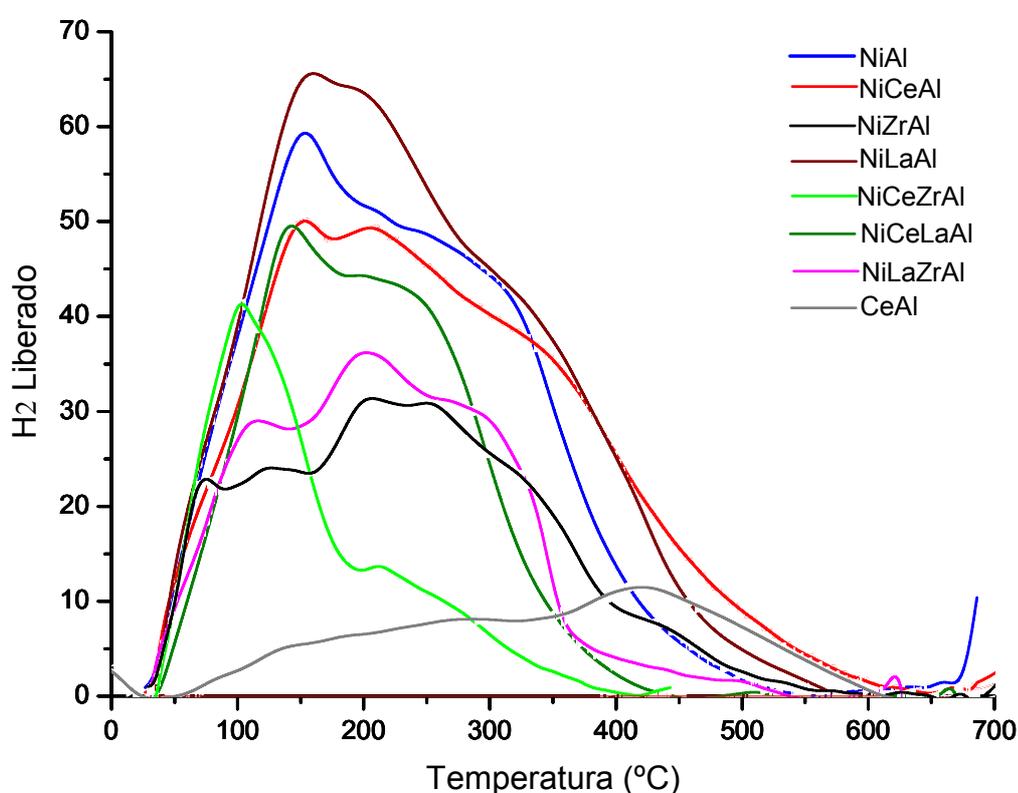


Figura 31: TPD-H₂ para as amostras

Neste ensaio, considerou-se a estequiometria de 1 molécula de H₂ para 2 sítios de níquel, sendo que cada sítio possui área de $6,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$. A Tabela 9 contém os resultados de área metálica e dispersão. Para aumentar a precisão dos cálculos, foi realizada análise de TPD-H₂ do suporte 10%CeO₂-Al₂O₃. O valor obtido foi descontado da área sob os picos dos catalisadores contendo céria. Nos catalisadores NiCeZrAl e NiCeLaAl, com teores nominais de 5% de CeO₂, descontou-se metade do valor.

Foram incluídos cálculos com catalisadores contendo zircônia, porém deve-se alertar que, de acordo com STOJILOVICK, 2005, o hidrogênio pode se dissolver na zircônia devido ao aquecimento, levando a resultados imprecisos.

Os catalisadores NiZrAl, NiCeZrAl, NiCeLaAl e NiLaZrAl apresentaram áreas metálicas menores quando comparados ao catalisador NiAl. Essa diminuição pode ser atribuída à ocorrência de aglomeração do níquel em partículas maiores após a redução (DIAS, 2002).

Nota-se que o catalisador NiCeZrAl apresentou o menor valor de dispersão metálica, em torno de 1,2%, entre os catalisadores estudados. O catalisador NiCeAl apresentou maior dispersão em relação ao catalisador citado e a NiZrAl. Isso indica que as partículas de Ni em NiCeAl estão mais dispersas em relação aos catalisadores contendo céria-zircônia e somente zircônia. (PENGPANICH et al. 2004).

Pode-se observar que os catalisadores contendo zircônio apresentam os menores valores de dispersão metálica, sendo que esse não contribui para a dispersão do metal em relação ao catalisador não promovido. Nota-se que a maior dispersão foi a do catalisador NiLaAl. (SÁNCHEZ et al. 2007)

Os resultados de dispersão obtidos com os catalisadores NiCeAl e NiCeLaAl foram, respectivamente, 2,6% e 2,1%. Ao adicionar lantânio no catalisador NiCeAl a dispersão diminuiu. Esse comportamento foi também notado por NAVARRO et al. (2006).

Tabela 9: Resultado da área metálica e grau de dispersão dos catalisadores estudados nesse trabalho.

Catalisadores	Área Metálica (m^2/g_{cat})	Área Metálica (m^2/g_{Ni})	Dispersão (%)
NiAl	13,8	77,1	2,8
NiCeAl	15,1	88,3	2,6
NiZrAl	8,9	60,5	1,6
NiLaAl	17,6	109,8	3,0
NiCeZrAl	6,7	48,8	1,2
NiCeLaAl	10,2	60,1	2,1
NiLaZrAl	10,3	69,7	1,8

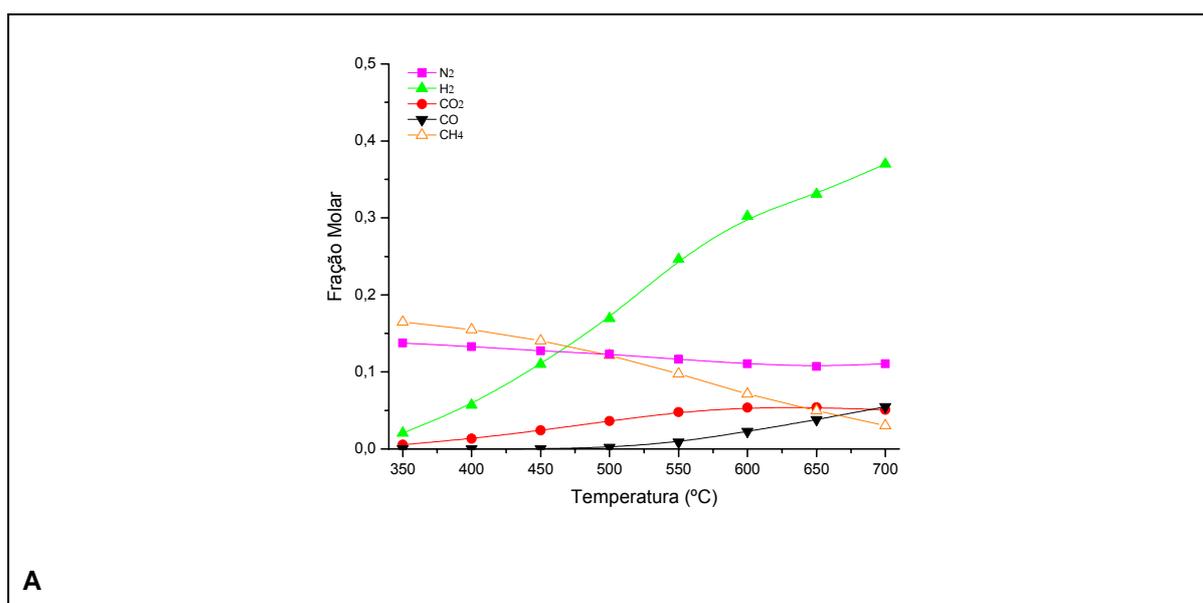
5.2 – Ensaios Catalíticos

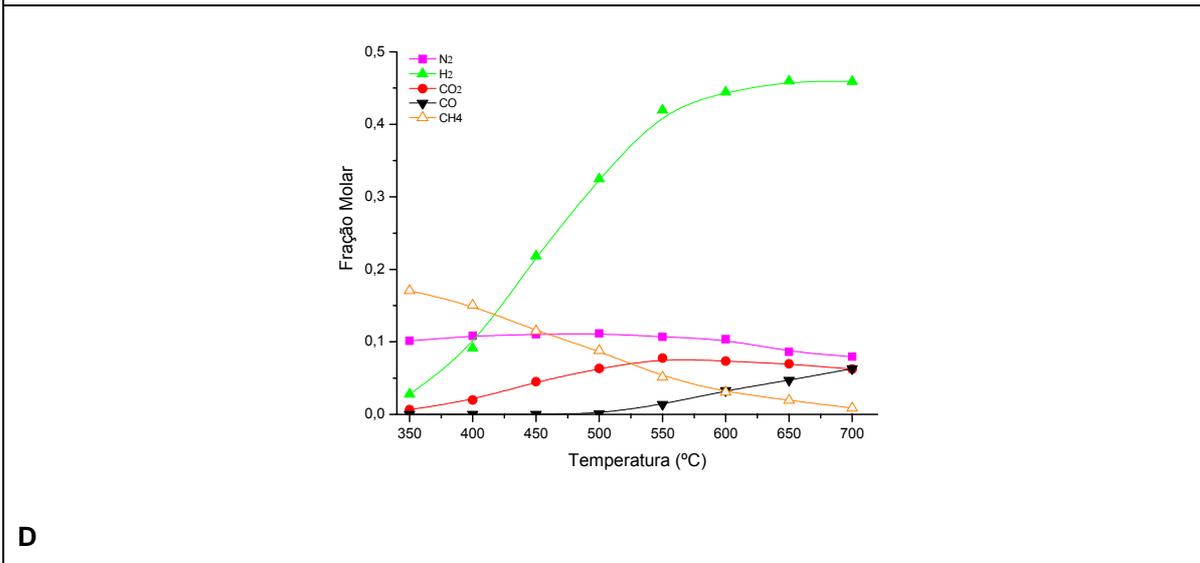
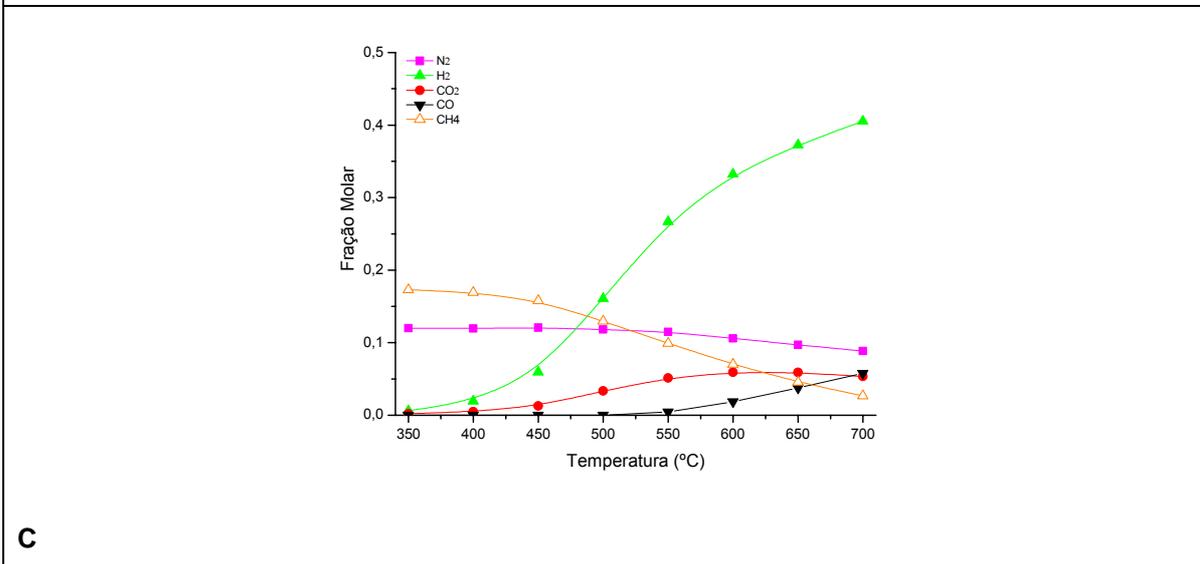
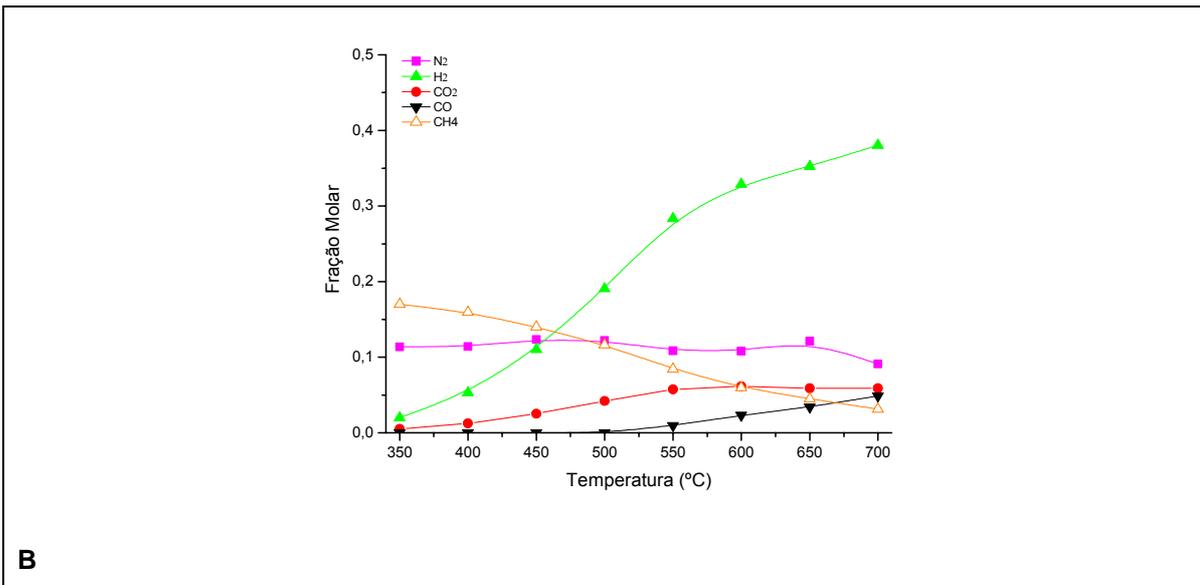
A fim de compreender melhor o desempenho dos catalisadores em relação às reações, essas foram estudadas separadamente.

5.2.1 – Reforma a vapor do metano

5.2.1.1 - Resultados das amostras NiAl, NiCeAl, NiZrAl, NiCeZrAl, NiCeLaAl e NiLaZrAl

A composição das correntes de saída do reator catalítico, em termos de frações molares, nos ensaios de reforma a vapor, está ilustrada nas Figura 32 A a G.





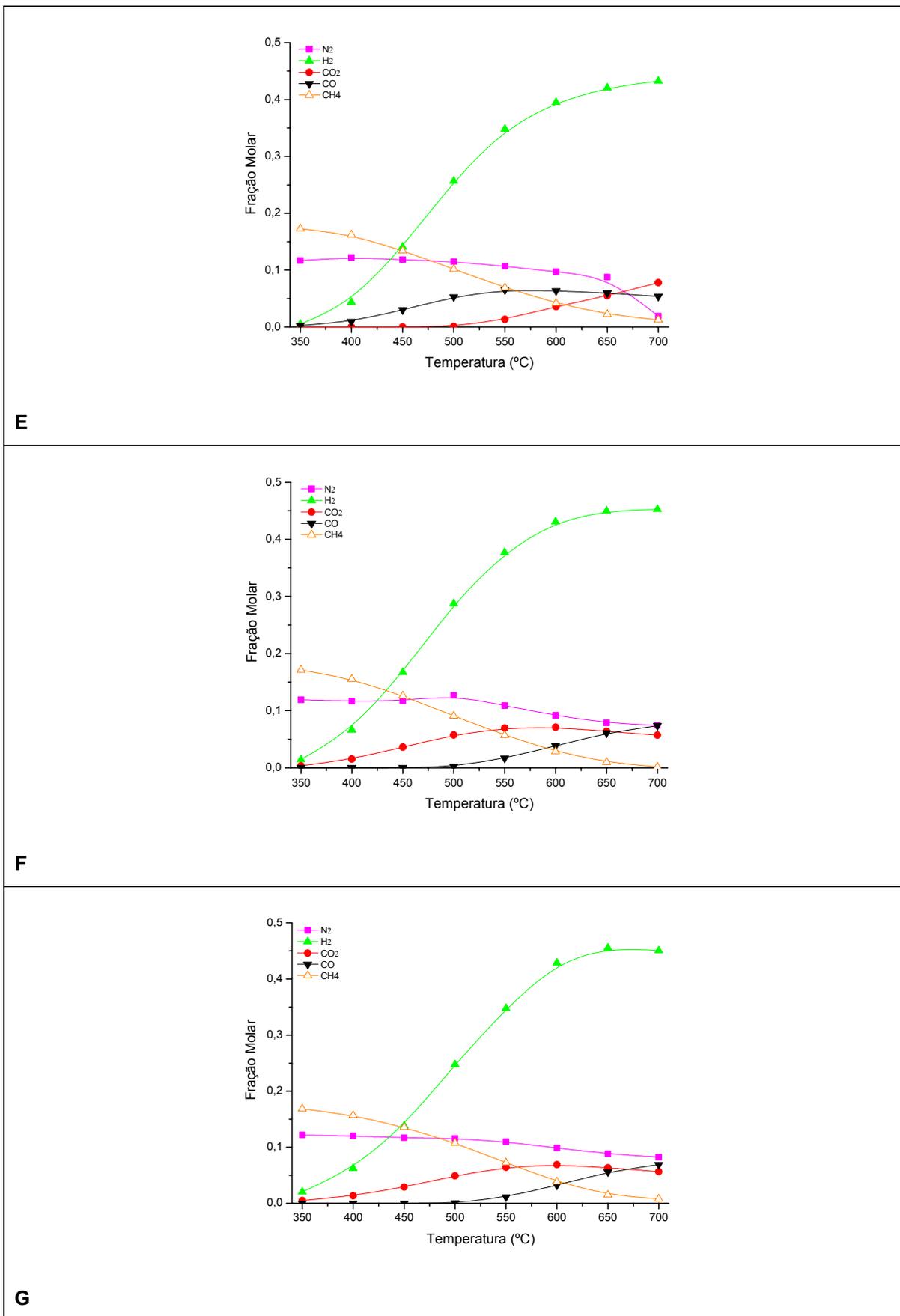


Figura 32: composição dos gases efluentes em função da temperatura durante a reforma a vapor para amostra : A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl; G: NiLaZrAl

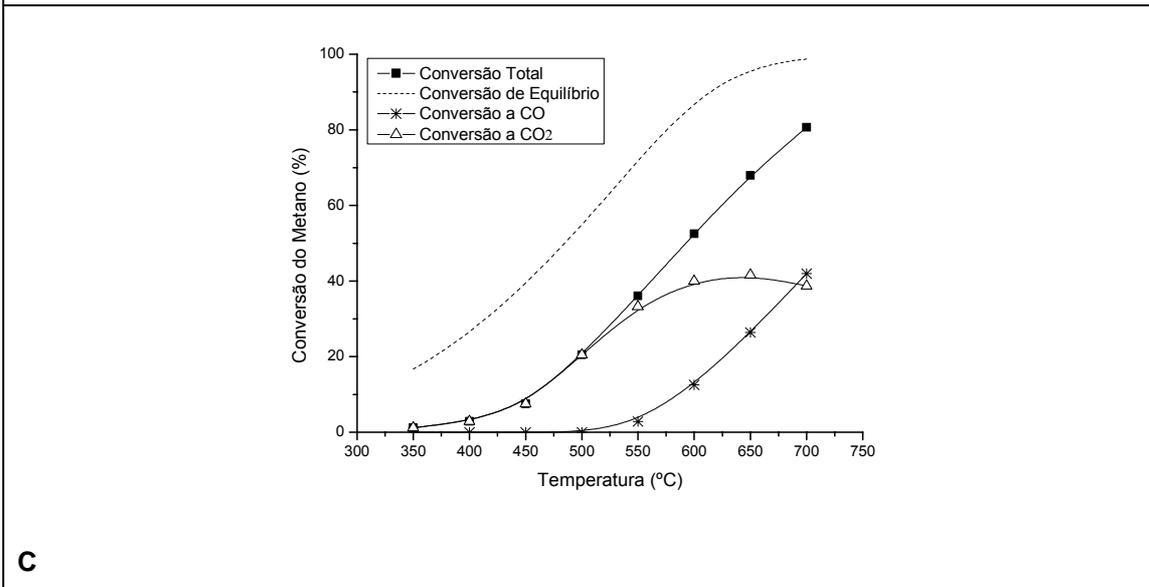
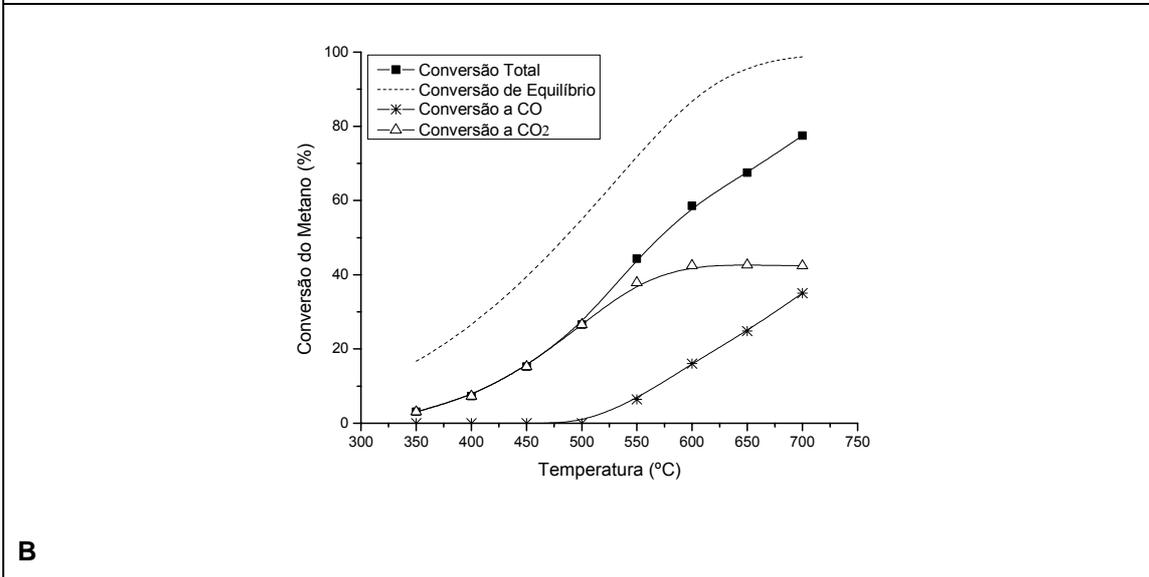
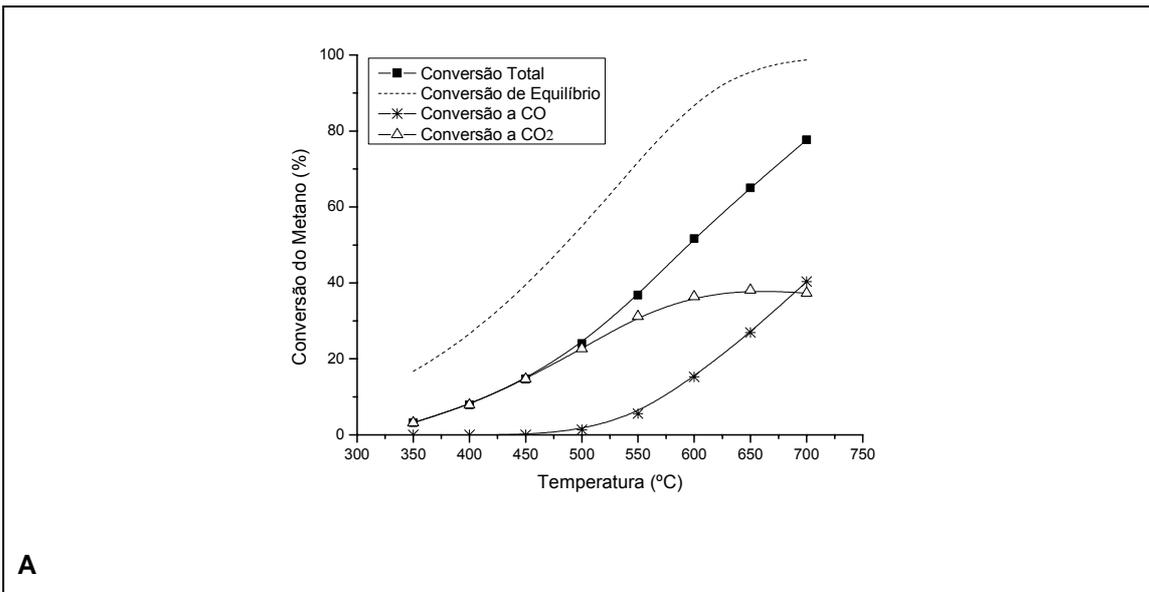
Na reação de reforma a vapor, o teor de metano diminui e os teores de CO, H₂ e CO₂ aumentam com o aumento da temperatura. Sabe-se que nas condições estabelecidas, as reações de reforma a vapor (Equação 2.1) e de deslocamento gás-água (Equação 2.2) estão presentes no processo. Além disso, a formação de dióxido de carbono é mais favorecida termodinamicamente que a formação de monóxido de carbono na faixa de temperatura de 350°C a 650°C, pelo excesso de água alimentado (4 mols de H₂O para 1 mol de CH₄), e pelo próprio intervalo de temperaturas nas quais os experimentos foram realizados. Isso é importante, pois diminui a concentração de monóxido de carbono no produto, pois este gás provoca desativação, por envenenamento, do eletrocatalisador de células a combustível de baixa temperatura (PEM).

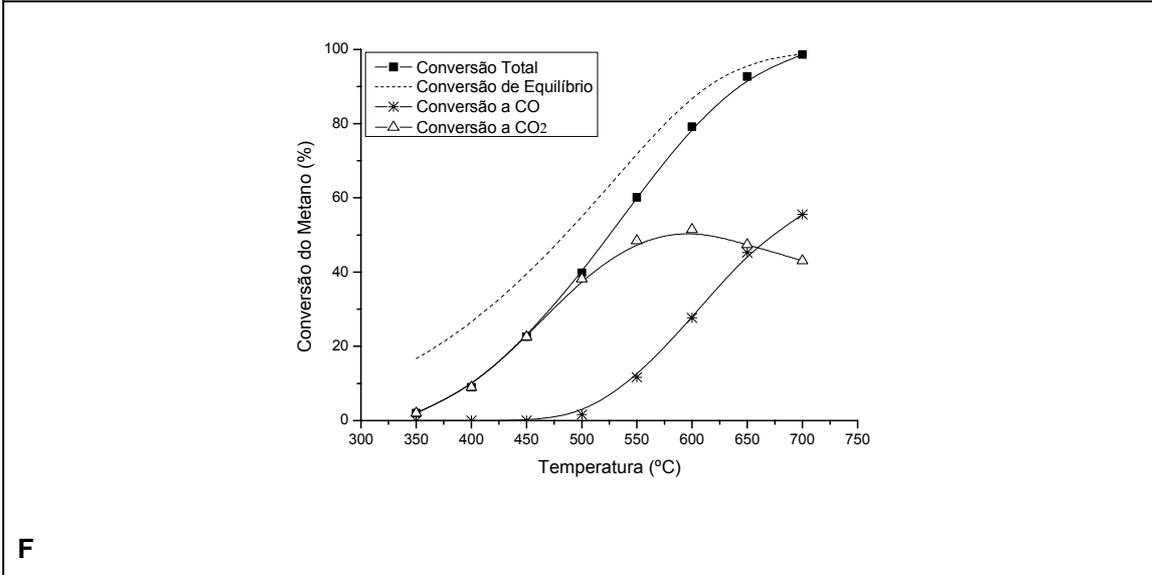
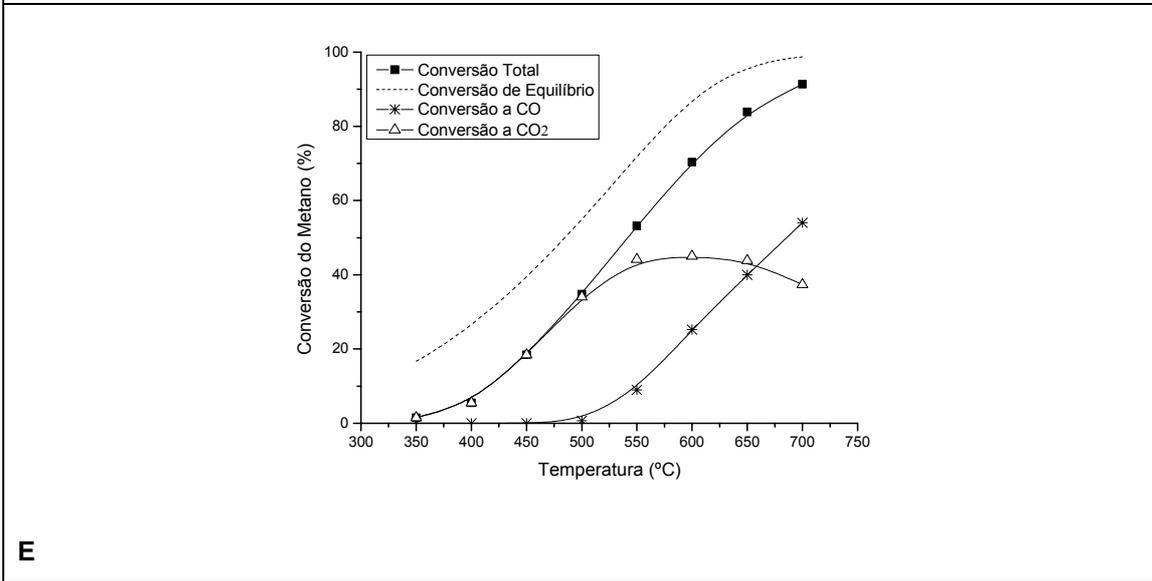
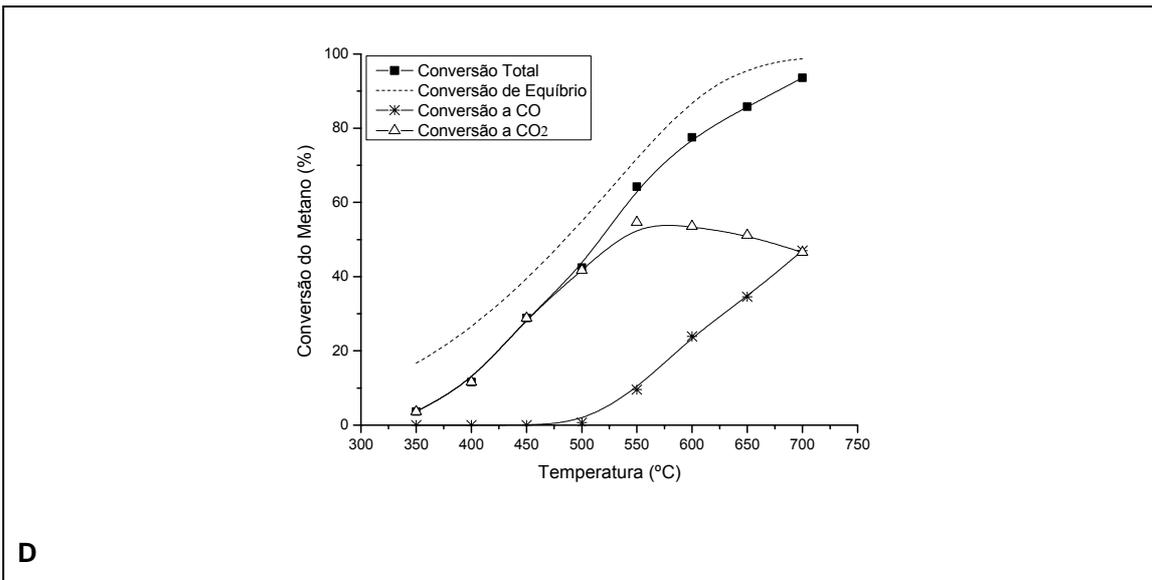


Observa-se também que há um decréscimo no consumo de água com o aumento da temperatura, pois a reação de shift, por ser exotérmica, é desfavorecida nas temperaturas mais altas.

Esse fenômeno é mais visível na Figura 33, onde são apresentadas as conversões de metano a monóxido e a dióxido de carbono. Nota-se que, a baixas temperaturas, praticamente todo o monóxido de carbono converte-se a dióxido de carbono, sendo que o monóxido só começa a ser detectado em temperaturas acima de 500°C. Isso porque quando a reação de deslocamento gás-água (equação 2.2) começa a se aproximar do equilíbrio termodinâmico, sua conversão tende a cair com o aumento da temperatura, por ser levemente exotérmica. Esta aproximação do equilíbrio faz com que, nestas temperaturas, a velocidade de aumento da conversão com a temperatura comece a diminuir.

Algumas amostras são mais ativas, como por exemplo NiLaAl e NiCeLaAl. Nota-se que as curvas de conversão do metano, para esses catalisadores, se aproximam da curva de conversão de equilíbrio. Algumas como NiLaAl, NiCeLaAl e NiLaZrAl se aproximam mais do equilíbrio em temperaturas mais altas.





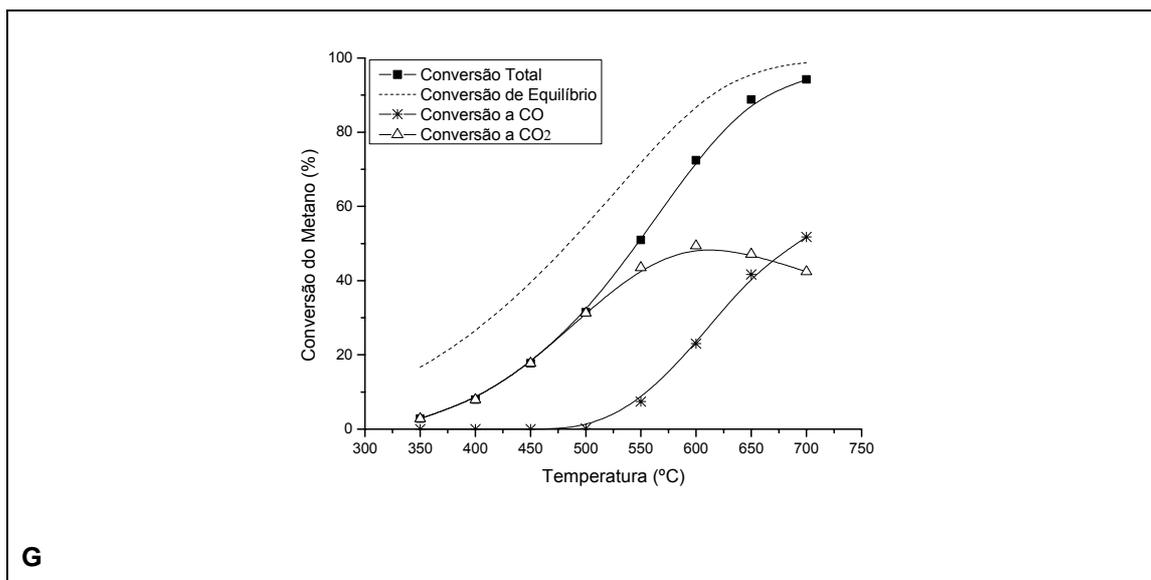
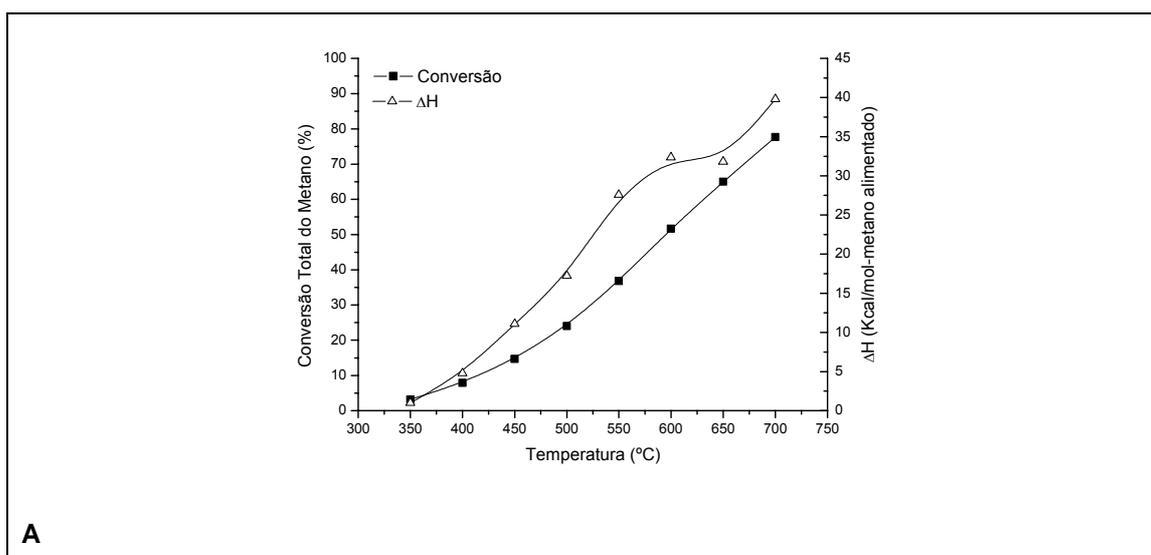
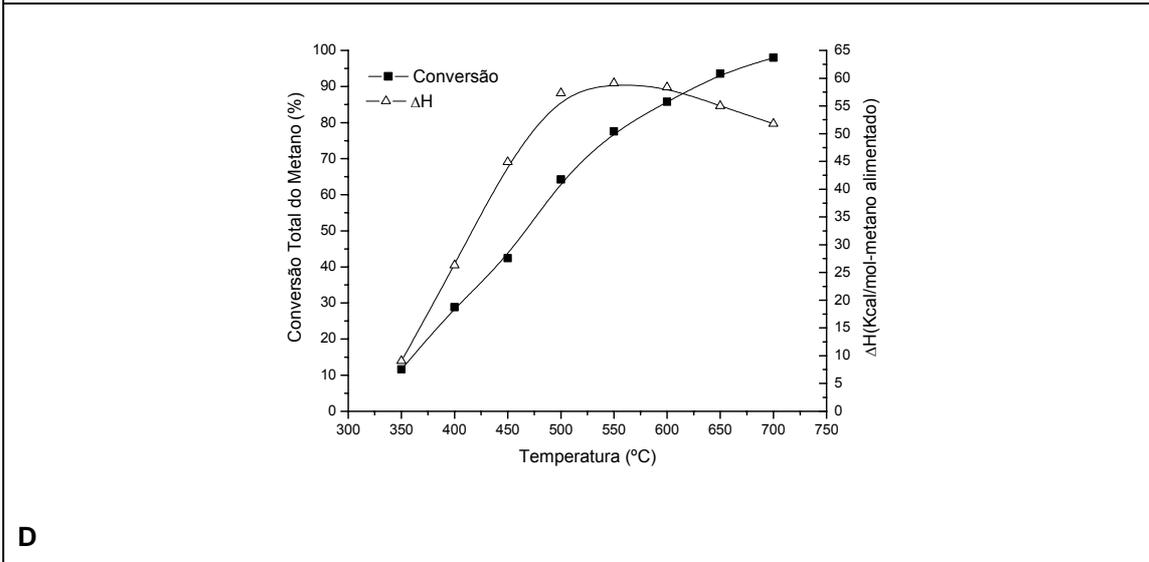
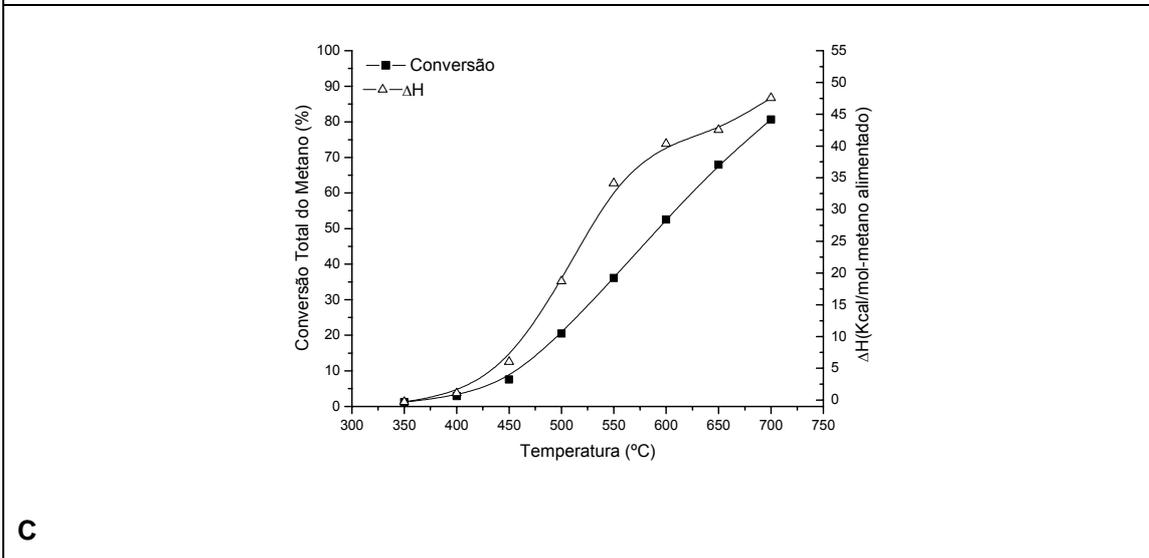
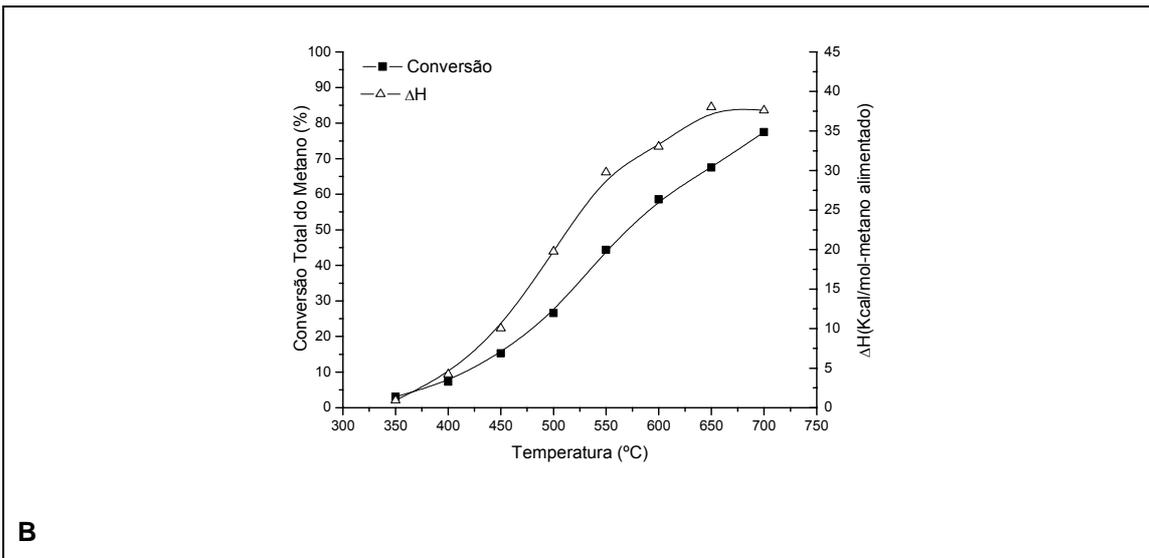


Figura 33: conversões do metano a CO, CO₂ e total em função da temperatura durante a reforma a vapor. A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl; G: NiLaZrAl

Nas Figura 34 A a G, são apresentados os valores de entalpia em relação à temperatura de reação. Nelas pode ser observado que o valor de ΔH da reação aumenta com o aumento de temperatura, em alguns casos, o que é evidente pelo fato da reforma a vapor ser endotérmica. Porém os catalisadores NiLaAl, NiCeZrAl, NiCeLaAl e NiLaZrAl apresentam uma diminuição desse valor, em temperaturas mais altas, passando por um máximo em aproximadamente 550°C. Esses catalisadores são os que apresentam a maior conversão do metano.





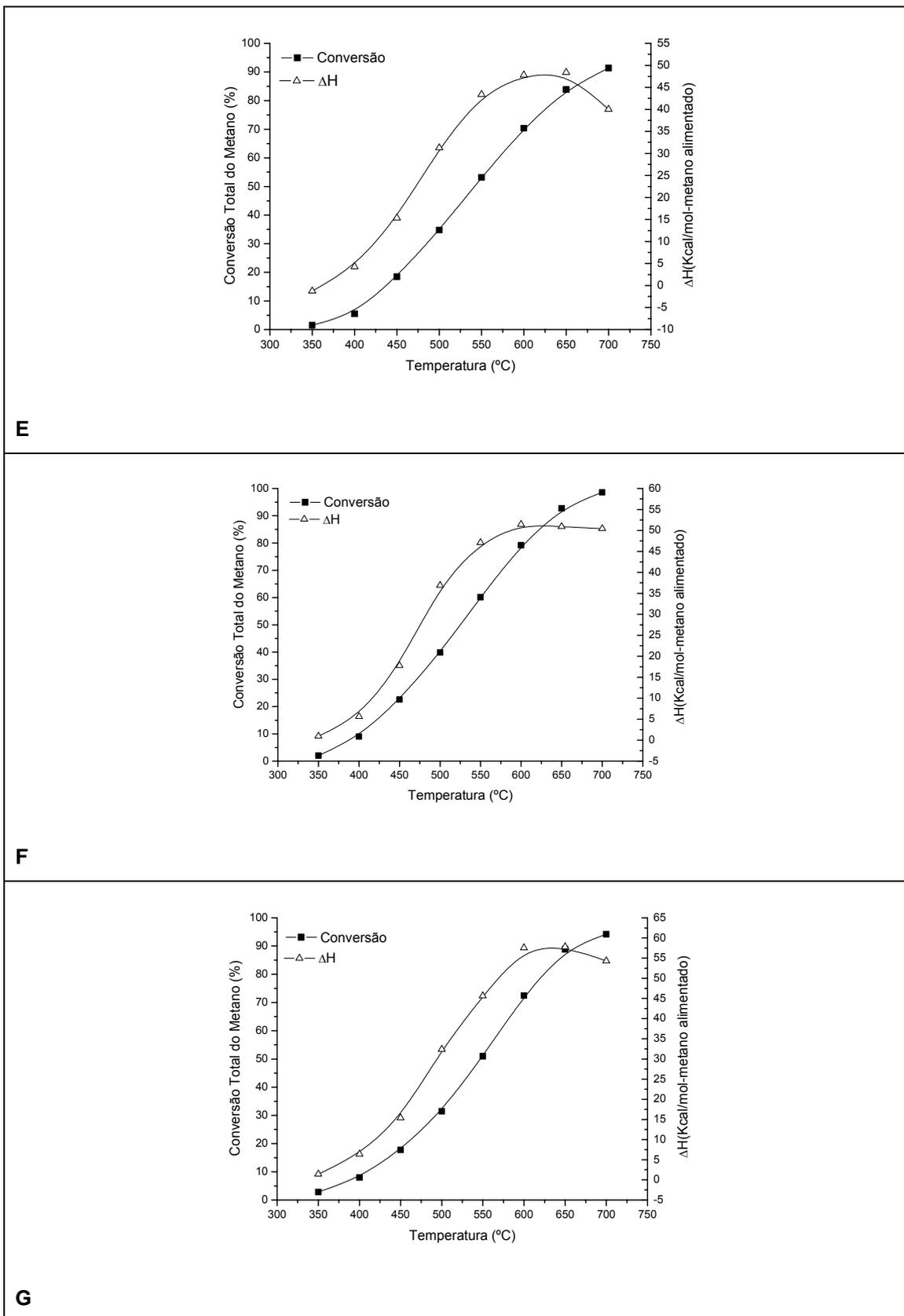


Figura 34: Balanço de energia e conversão da reforma a vapor. A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl; G: NiLaZrAl

5.2.1-2 – Estudo comparativo das amostras para a reforma a vapor

A Figura 35 mostra os resultados de conversão total do metano durante os ensaios catalíticos da reforma a vapor, para cada catalisador. Pode-se verificar que em temperaturas acima de 500°C os catalisadores com promotores mistos (NiCeZrAl, NiCeLaAl e NiLaZrAl) e também o catalisador NiLaAl apresentaram maiores conversões do metano. No intervalo de 400 a 550°C o catalisador NiLaAl apresentou a maior conversão do metano. De 550 a 700°C o catalisador NiCeLaAl passou a apresentar a maior conversão.

Nesse trabalho, observou-se que o catalisador contendo céria e céria-zircônia apresentaram conversões de metano maiores em relação ao Ni/Al₂O₃. A zircônia adicionada ao catalisador contendo céria aumenta a capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio desta, promovendo a formação de CO/CO₂ e reduzindo o acúmulo de carbono na superfície do catalisador (LAOSIRIPOJANA, 2003). Isso pode ser um dos fatores que contribuíram para a maior conversão do catalisador NiCeZrAl em relação ao catalisador promovido somente pela céria e ao não promovido.

O catalisador NiCeLaAl apresentou a maior atividade em relação aos que contêm céria e ao não promovido. Isso pode ser atribuído à propriedade da lantânia de remover carbono da superfície do catalisador e estabilizar o suporte. A presença de Ce e/ou La modifica as interações entre as espécies de níquel com o suporte, levando à diferenças na concentração superficial de espécies de níquel reduzido (NAVARRO, 2006).

Os catalisadores de NiAl e NiZrAl apresentaram atividades próximas na reforma a vapor. Pode-se constatar que apenas a adição de Zr não tem efeito promotor pronunciado, com o catalisador apresentando desempenho pior ou igual ao NiAl não promovido. Os catalisadores contendo zircônio, com exceção do NiZrAl, apresentaram as melhores atividades catalíticas. Outros pesquisadores já constataram que a adição de ZrO₂ à céria leva a melhorias na capacidade de armazenamento de oxigênio, nas propriedades redox, na resistência térmica e a uma melhor atividade catalítica a baixas temperaturas (CAI et al., 2006); que o sistema CeO₂-ZrO₂ é eficiente tanto na manutenção da área metálica superficial como na retirada de depósitos carbonáceos da superfície catalítica (WANG &

ZHANG, 2005); que a utilização do sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ é eficiente para evitar a formação de carbono na superfície do catalisador (BUSSI et al., 2008). Essas características podem ter contribuído para uma melhor atividade catalítica, na reforma a vapor, dos catalisadores contendo zircônio utilizados neste trabalho.

O catalisador NiLaAl apresentou ótima atividade catalítica, que pode ser atribuída à maior área metálica desse catalisador e também à alta estabilidade do suporte e à gaseificação do carbono promovida pelo lantânio (FATSIKOSTAS, 2002).

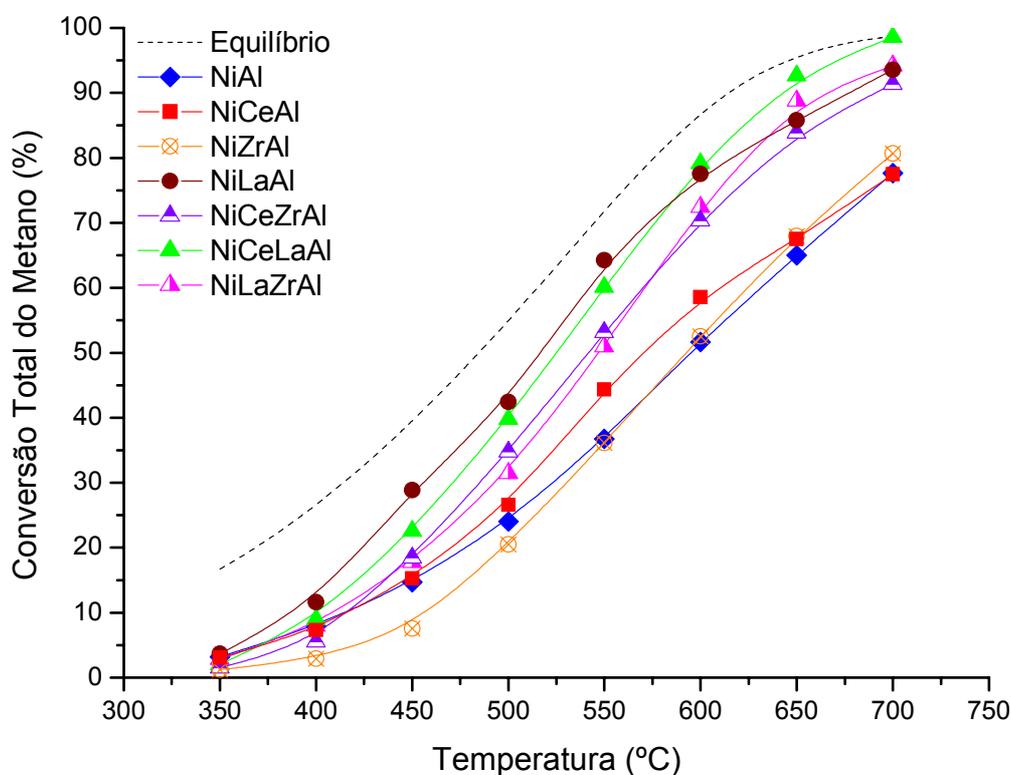


Figura 35: Conversões totais do metano durante a reforma a vapor.

Na Tabela 10 são apresentados os valores de conversão máxima e da temperatura na qual a conversão é de 50%. Nota-se que o catalisador NiCeLaAl apresentou a máxima conversão de metano a 700°C. Ao fixar o valor da conversão total em 50%, nota-se que esse catalisador é o segundo que apresenta a menor temperatura para essa conversão, perdendo para o catalisador NiLaAl, por uma diferença de 9°C. O catalisador NiCeAl é o que apresentou o menor valor de

conversão máximo de metano, sendo que a conversão em 50% apresentou uma diferença de temperatura de 26°C em relação ao catalisador NiAl que possui o valor máximo de conversão muito próximo do NiCeAl. Esta tabela ajuda a identificar os efeitos individuais, bem com os da combinação de promotores nas atividades dos catalisadores estudados na reação de reforma a vapor do metano. Enquanto a presença de Ce e Zr, sozinhos, pouco acrescentam em termos de aumento de atividade, a adição de La resultou em aumento de 20% da atividade catalítica e a um decréscimo de 13% da temperatura necessária para que a reação apresentasse 50% de conversão. A presença simultânea de dois promotores também mostrou ser vantajosa. Nesse caso, também deve-se destacar o efeito positivo da presença de La como um dos promotores da combinação aplicada.

Tabela 10: Valores máximos de conversão, temperaturas de 50% de conversão e variações percentuais em relação ao catalisador não promovido.

Catalisador	CH₄ máximo %	Aumento %	T₅₀ CH₄ (°C)	Decréscimo %
NiAl	77,67	-----	596	----
NiCeAl	77,48	0	570	4,4
NiZrAl	80,67	3,8	592	0,7
NiLaAl	93,58	20,5	516	13,4
NiCeZrAl	91,37	17,6	541	9,2
NiCeLaAl	98,63	27,0	525	11,9
NiLaZrAl	94,20	21,3	548	8,1

Para que se constate a ocorrência de alteração significativa no mecanismo da reação ocasionada pela adição dos promotores ao catalisador, o rendimento deve ser sensível à utilização destes. Para verificar isso, pode-se observar o rendimento em hidrogênio apresentado na Figura 36. Constata-se que não houve alteração muito significativa, indicando que a utilização de promotores não está alterando significativamente o mecanismo da reação (DIAS, 2002).

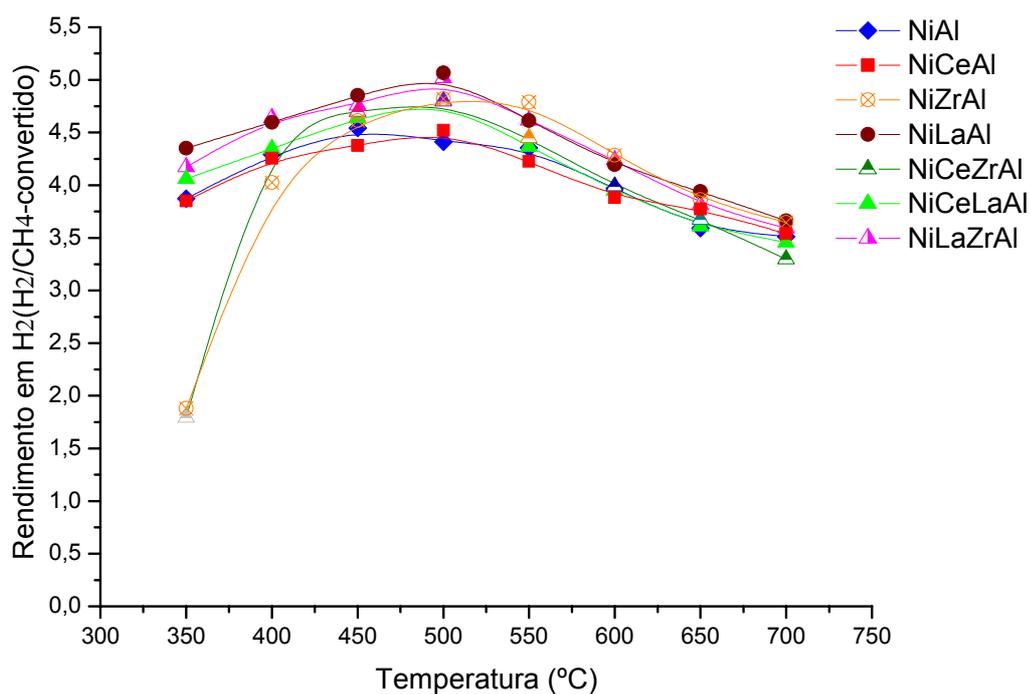


Figura 36: rendimento em hidrogênio para a reação de reforma a vapor em cada catalisador

Uma análise do rendimento em CO₂, apresentado na Figura 37, mostra que este também não varia com a utilização de promotores, o que reforça a hipótese de que a presença desses promotores não se altera significativamente o mecanismo da reação (DIAS, 2002).

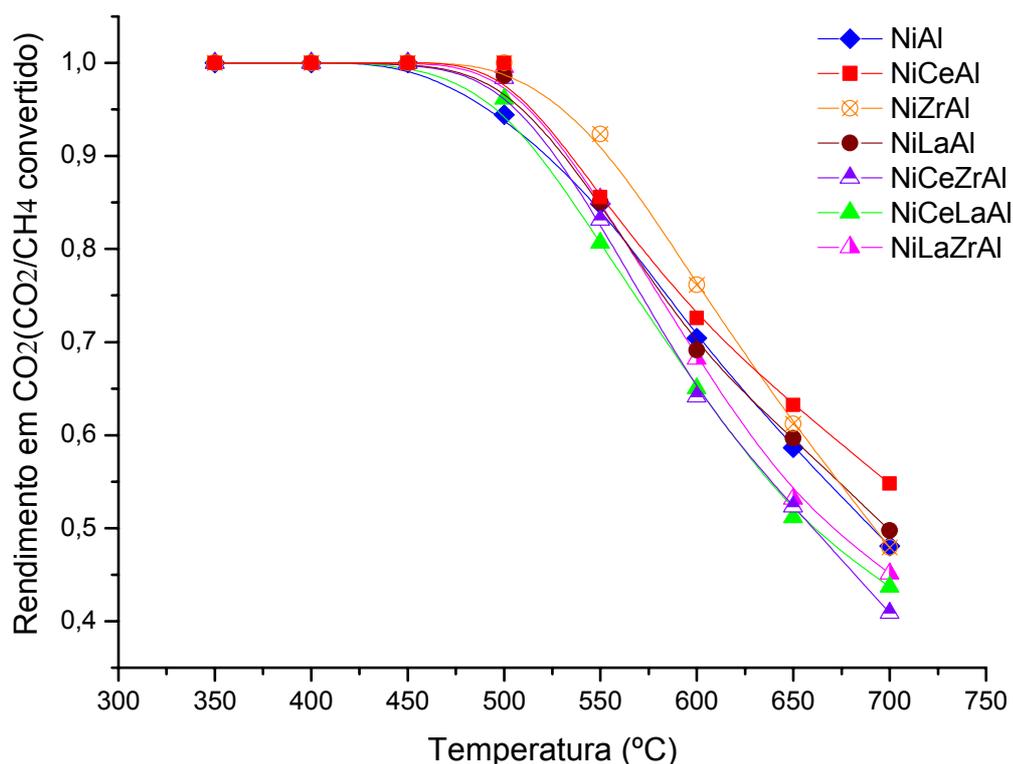


Figura 37: rendimento em dióxido de carbono para a reação de reforma a vapor em cada catalisador

5.2.2 – Oxidação parcial do metano

5.2.2-1 – Resultados das amostras NiAl, NiCeAl, NiZrAl, NiCeZrAl, NiCeLaAl e NiLaZrAl

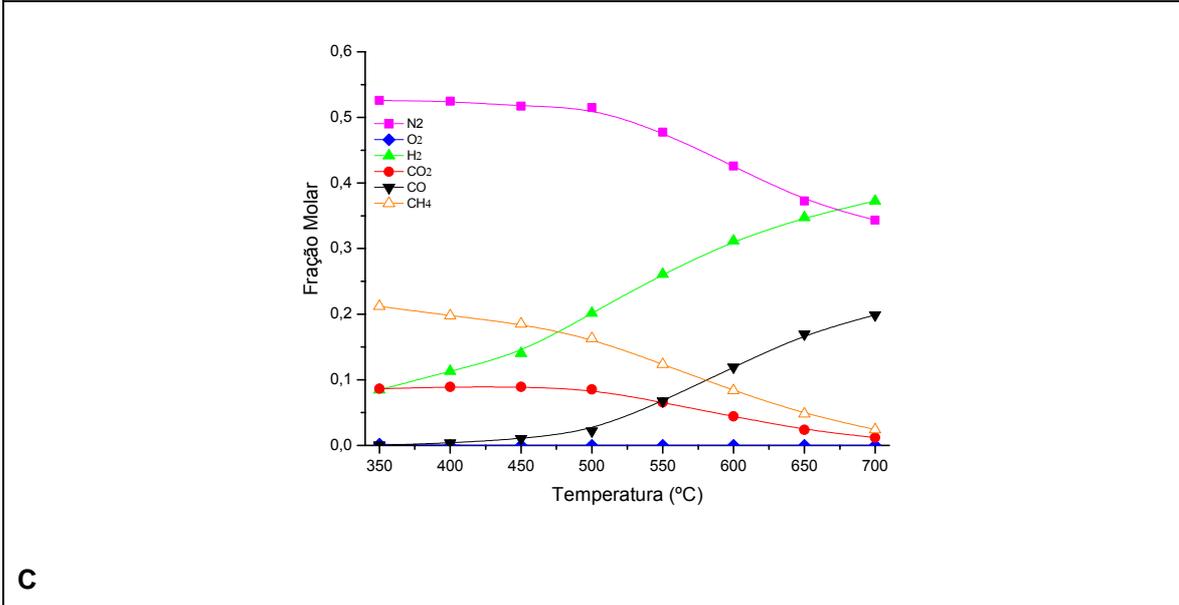
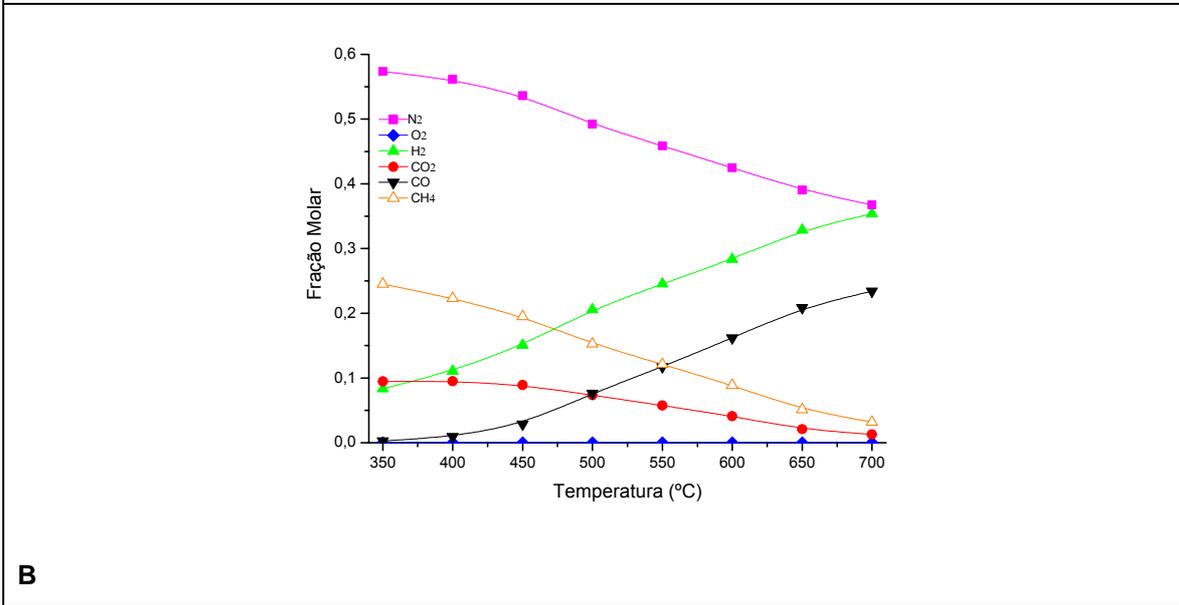
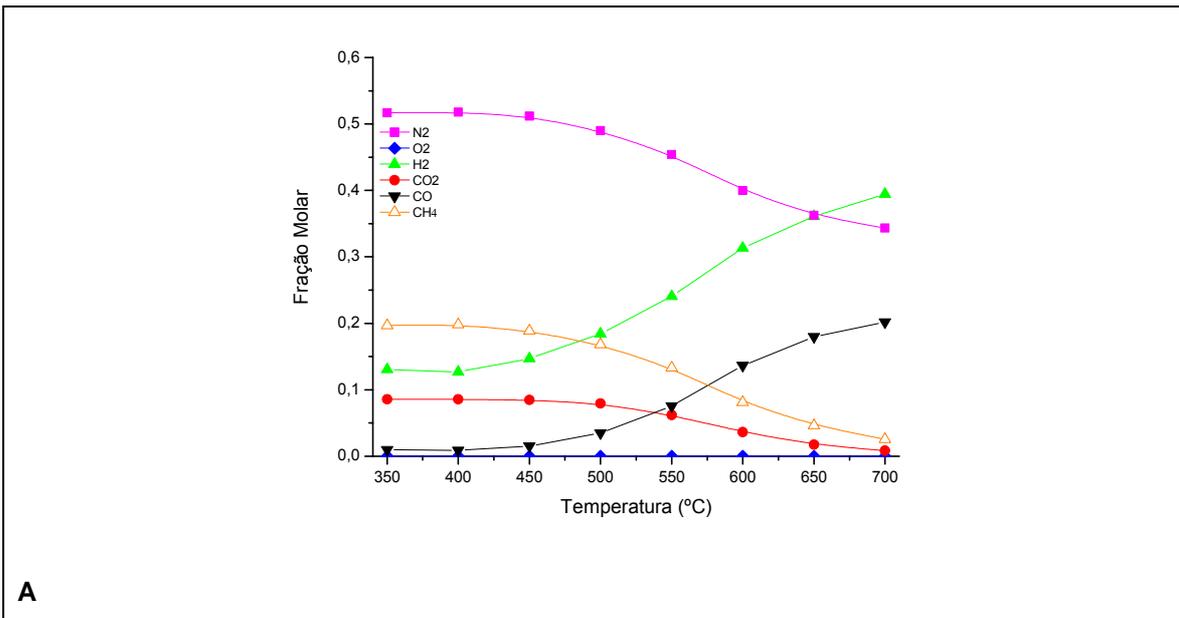
Os resultados dos ensaios catalíticos com a reação de oxidação parcial, utilizando como catalisadores as amostras de NiAl, estão ilustrados abaixo.

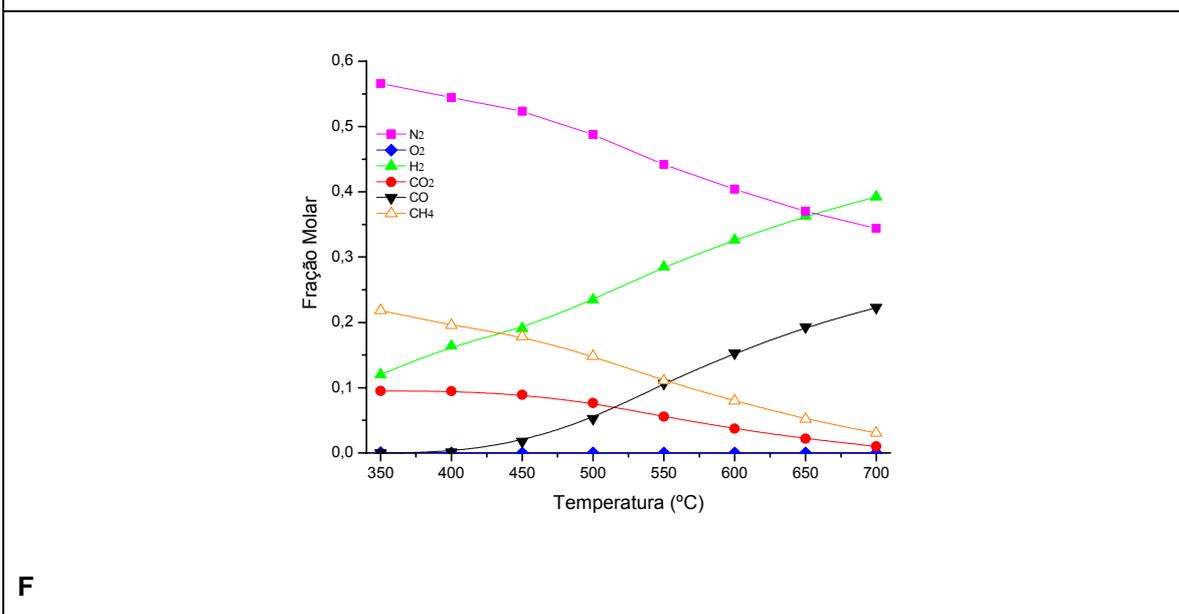
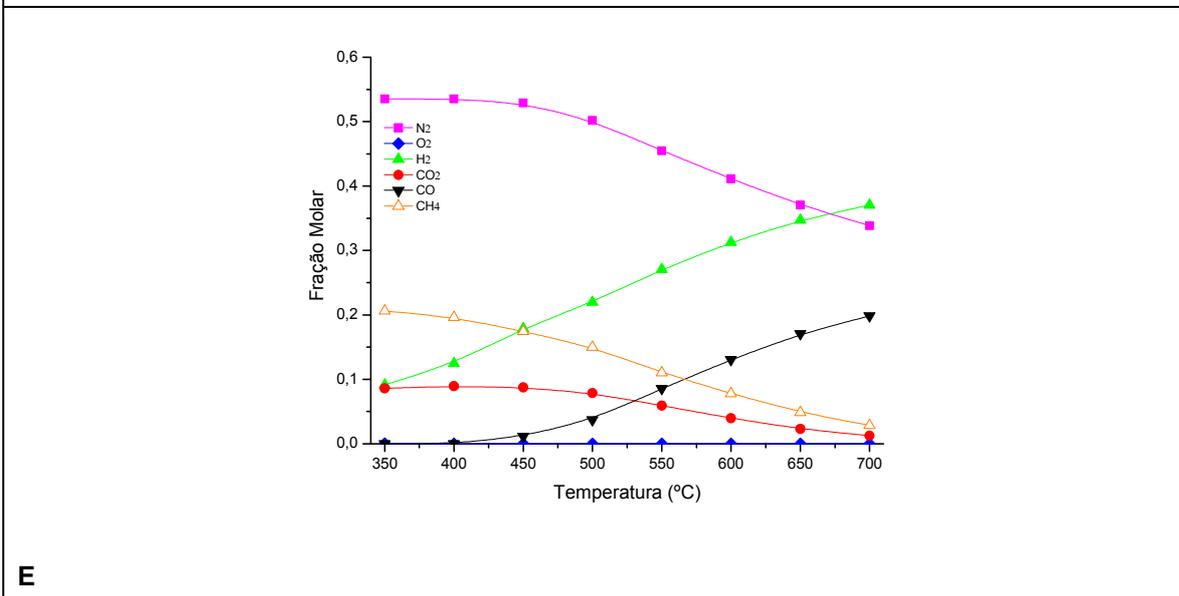
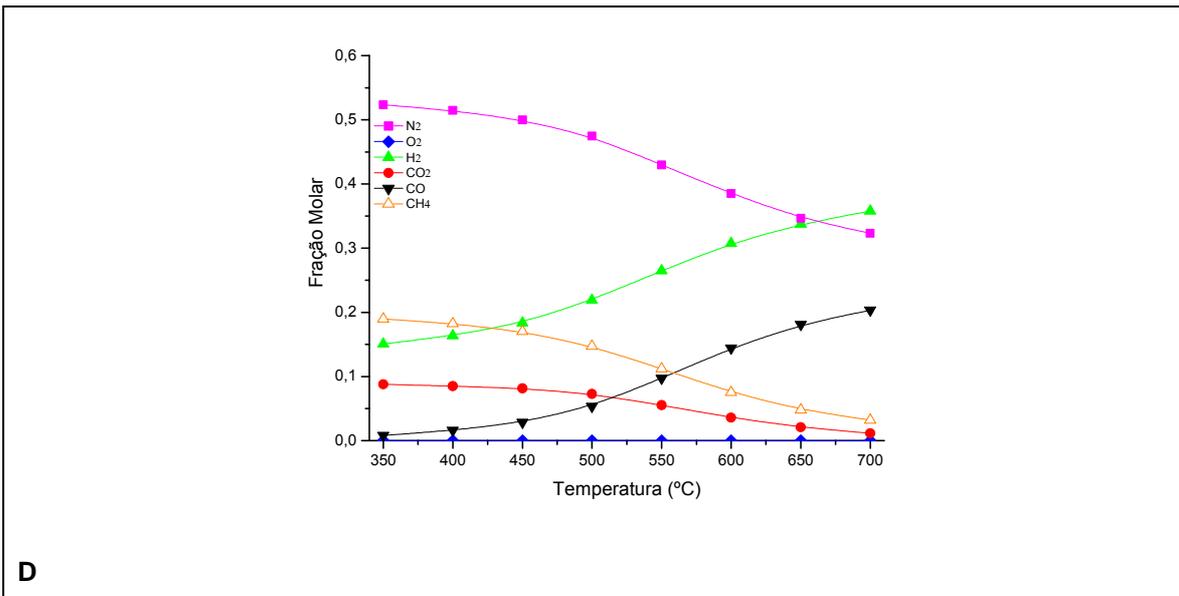
Nas Figura 38 A a G, observa-se que tanto a produção de hidrogênio como a de monóxido de carbono aumentam com a temperatura. É importante observar a ausência de oxigênio na saída do reator, restando metano, sendo que esse não é totalmente consumido na reação. O que deve ser notado é que, apesar de ser aceita a hipótese do mecanismo da reação de oxidação parcial se dar através de oxidação total seguida de reformas a vapor e seca, a corrente efluente apresenta hidrogênio mesmo a temperaturas tão baixas quanto 350°C que, como visto na seção anterior, é a temperatura de início da reforma. O monóxido de carbono produzido reage então

com a água gerada na oxidação total, através da reação de deslocamento gás-água, (equações 5.1 a 5.4), formando dióxido de carbono:



As figuras revelam um aumento na produção de monóxido de carbono e diminuição de dióxido de carbono com o aumento da temperatura. Isso ocorre porque a reação de *shift* é desfavorecida em altas temperaturas. Também a quantidade de água produzida na reação é insuficiente para produzir dióxido de carbono.





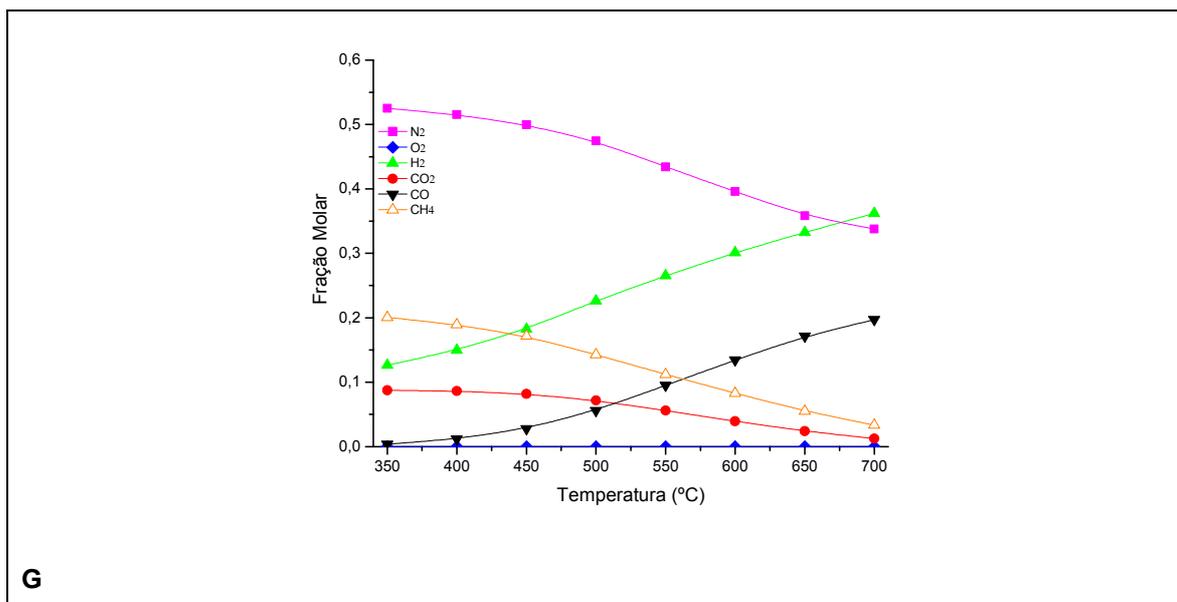
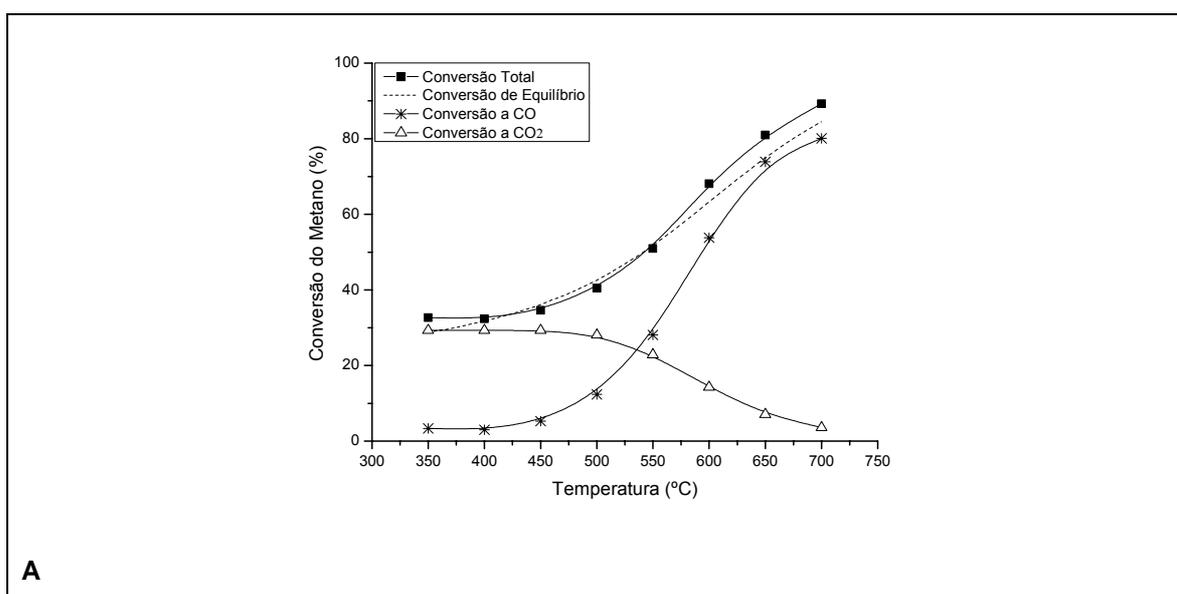
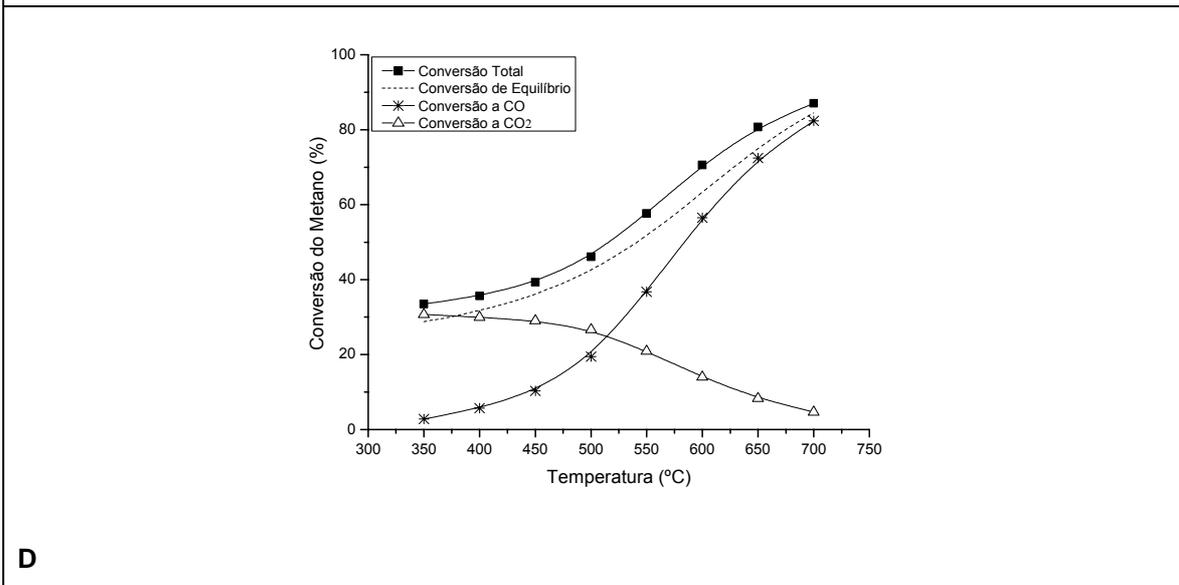
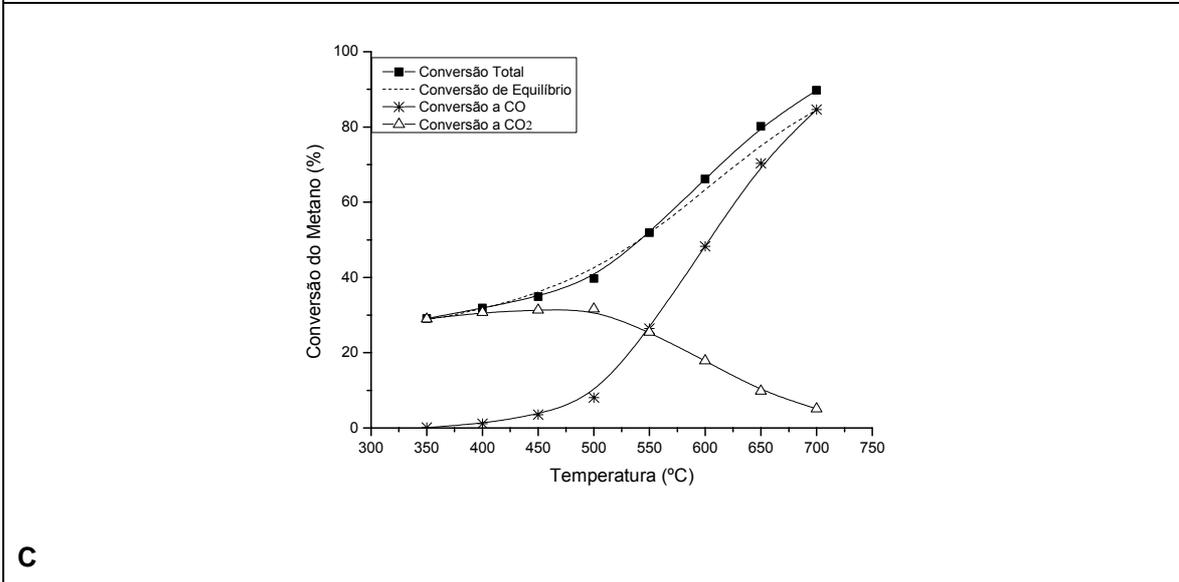
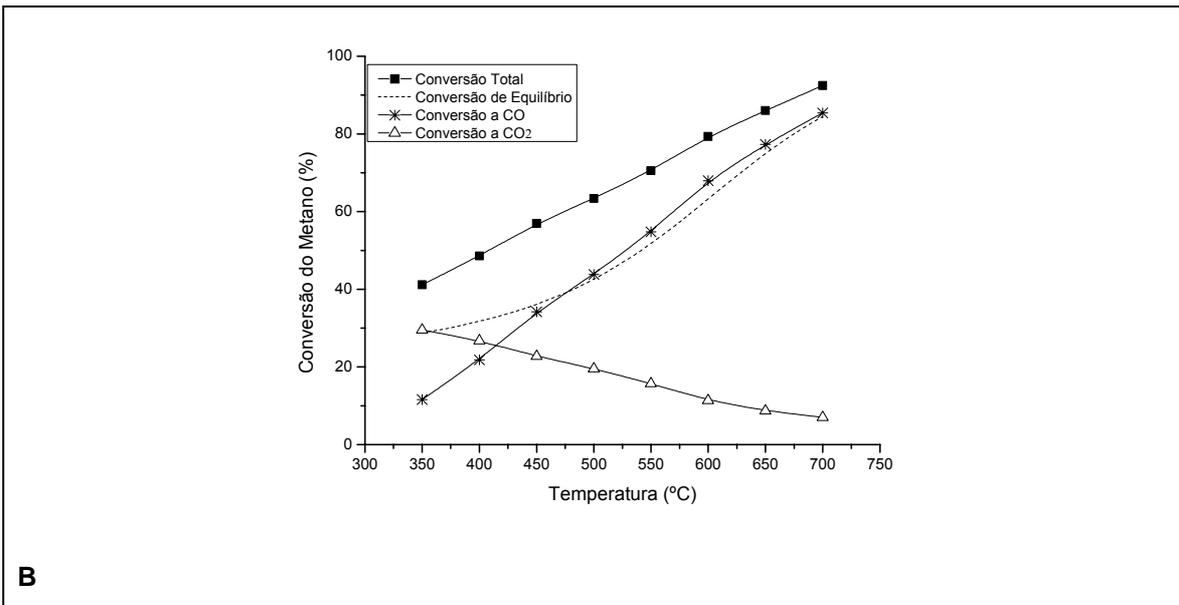


Figura 38: composição dos gases efluentes em função da temperatura durante a oxidação parcial para amostra : A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl; G: NiLaZrAl

As figuras referentes às conversões do metano total e a monóxido de carbono ou dióxido de carbono em relação à temperatura de reação são apresentadas a seguir. Verifica-se que a conversão total do metano, com todos os catalisadores estudados, chega ao equilíbrio termodinâmico. Isso indica que sobre esses catalisadores as reações são bastante rápidas. Acima de 450°C, um aumento da temperatura leva ao aumento da conversão a monóxido de carbono e à diminuição da conversão a CO₂.



A



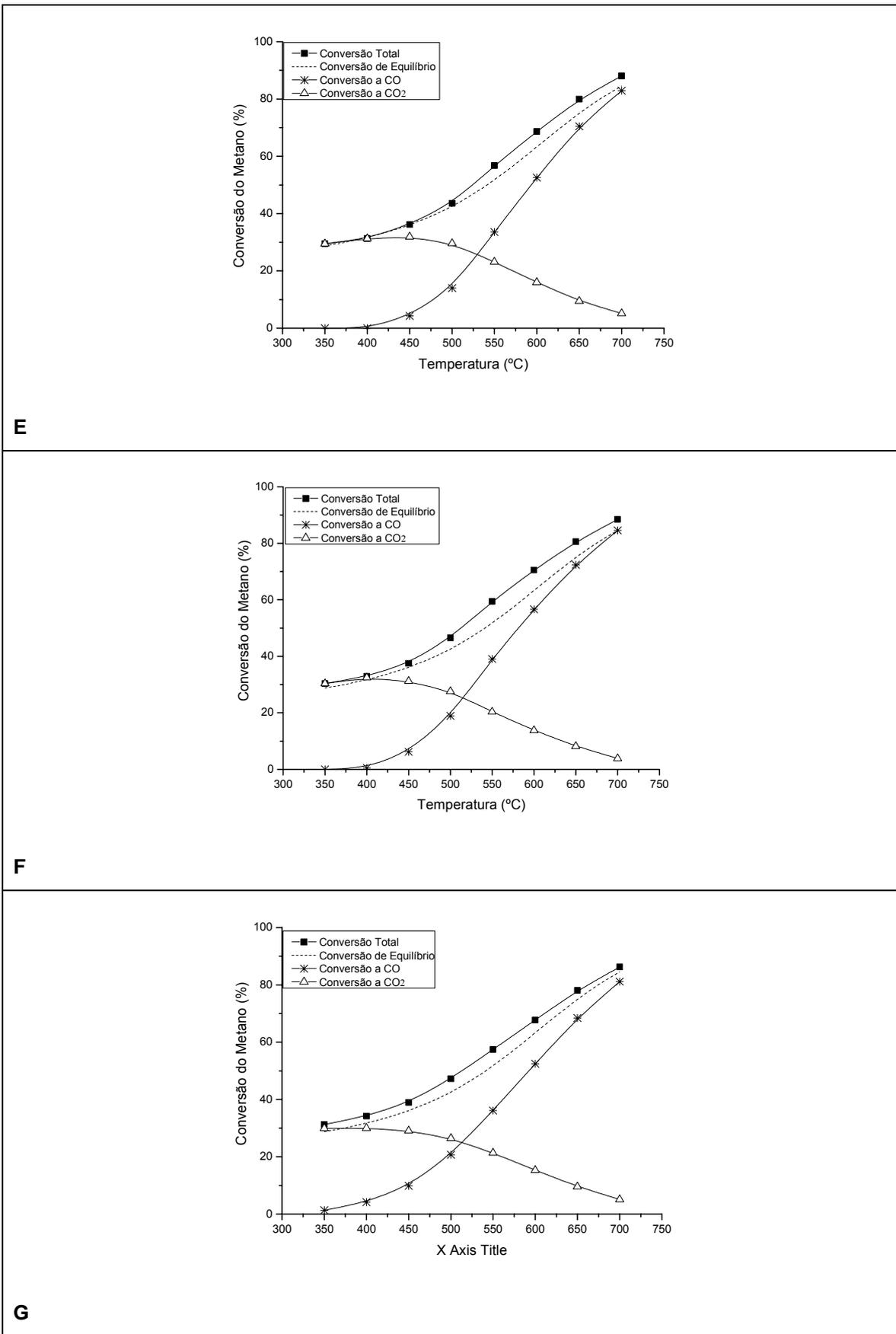
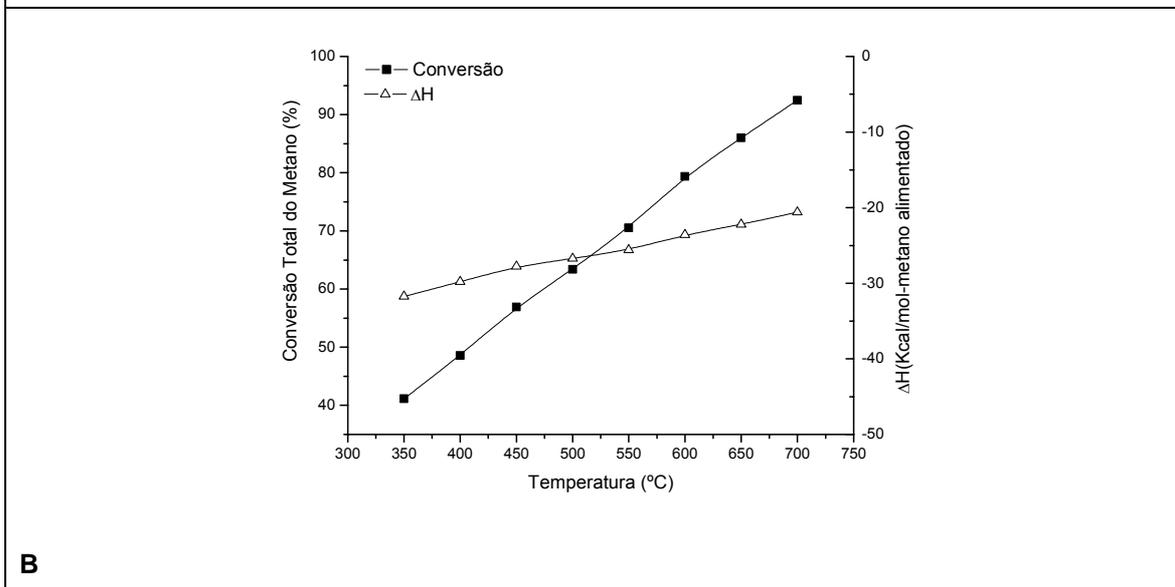
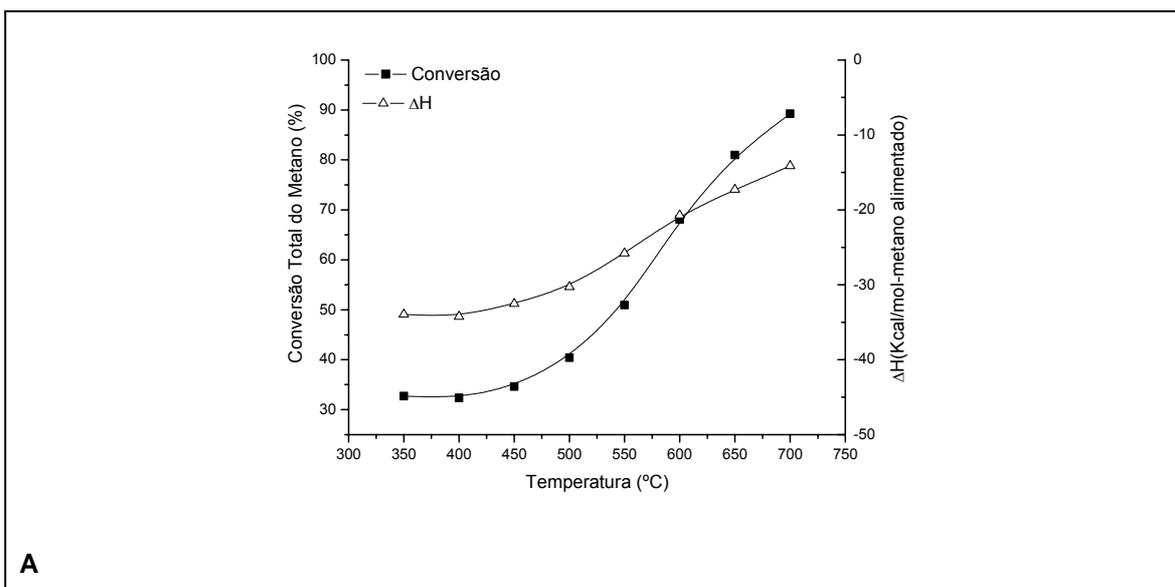
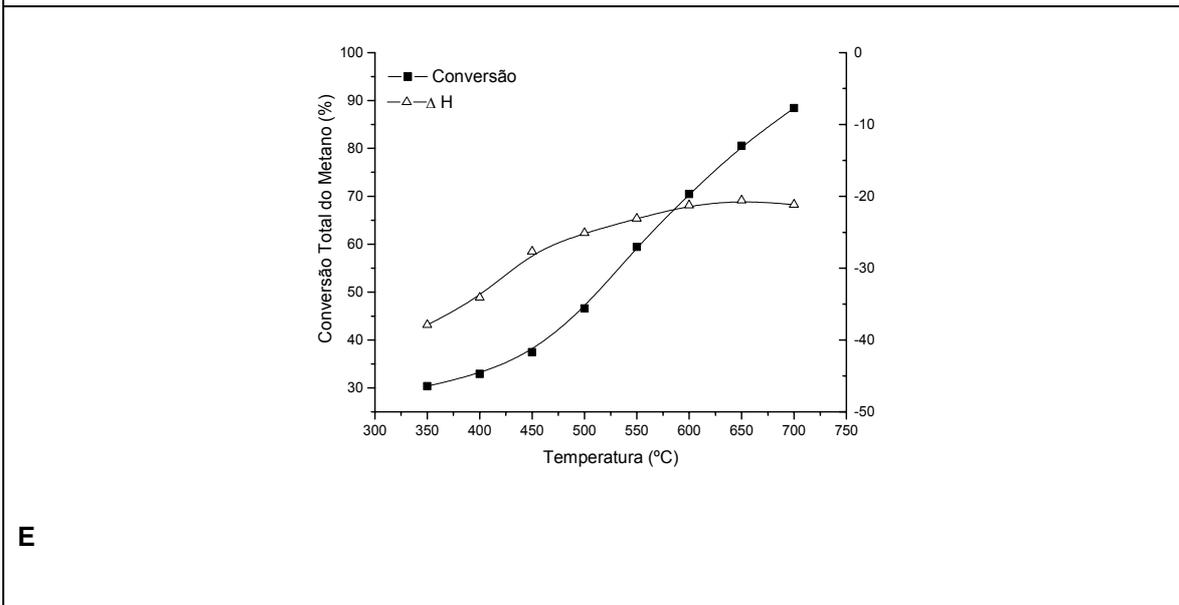
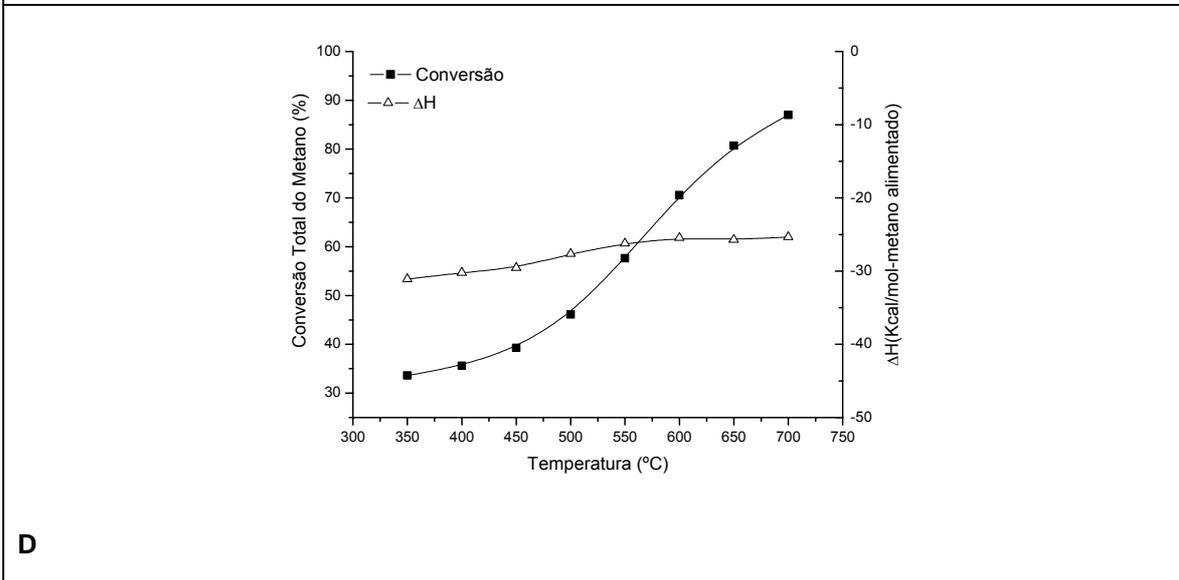
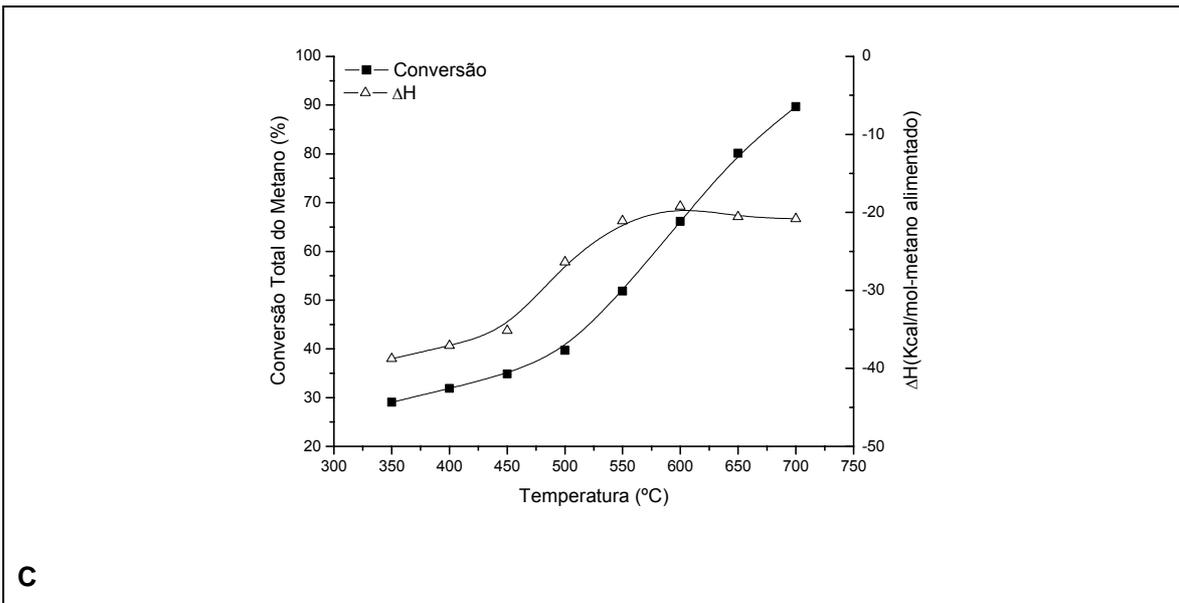


Figura 39: conversões do metano a CO, CO₂ e total em função da temperatura durante oxidação parcial. A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl; G: NiLaZrAl

As figuras a seguir mostram os valores de entalpia obtidos do balanço de energia no processo de oxidação parcial com os catalisadores estudados.

Pode-se observar que mesmo com o aumento da conversão de metano com a temperatura, o valor do ΔH não se altera muito, em alguns catalisadores permanece praticamente constante. Isso pode ser atribuído ao fato da oxidação total liberar mais energia do que as reações de reforma irão absorver no processo de oxidação parcial via dois passos.





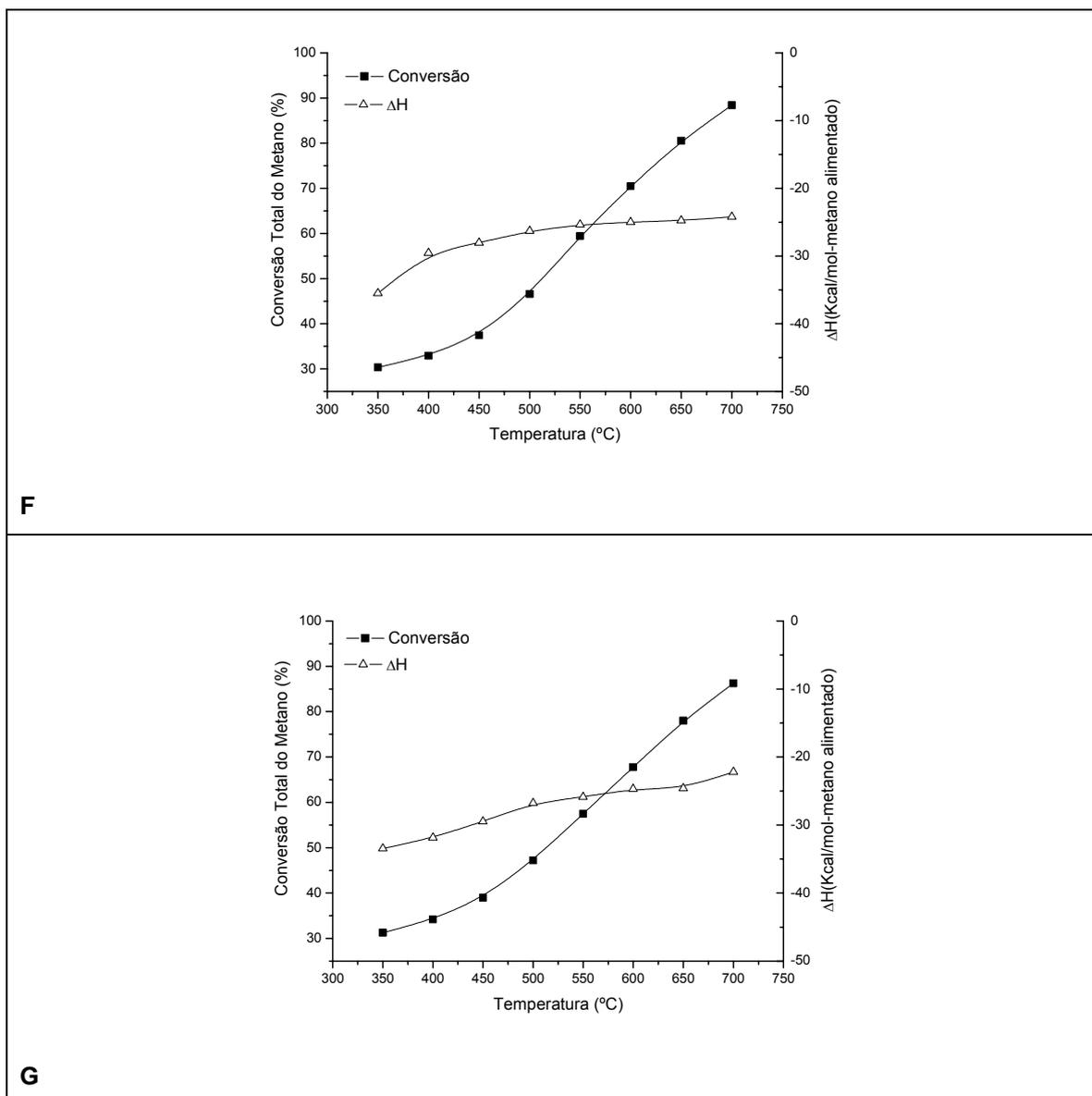


Figura 40: Balanço de energia e conversão da oxidação parcial. A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl; G: NiLaZrAl

5.2.2-2 – Estudo comparativo das amostras para a oxidação parcial

A Figura 41, mostra a comparação entre os catalisadores estudados durante a oxidação parcial. Pode-se verificar que os valores de conversão apresentados pelos diferentes catalisadores são próximos. Mesmo assim, pode-se notar que o catalisador NiAl, nas temperaturas de 450 a 550°C, apresenta os menores valores de atividade catalítica. Nota-se que mesmo a 350°C há conversão do metano. Os

resultados evidenciam uma pequena melhora na resposta catalítica utilizando os promotores, nas temperaturas citadas. É importante relatar que o catalisador NiCeAl, necessita de menor temperatura, em relação aos outros catalisadores

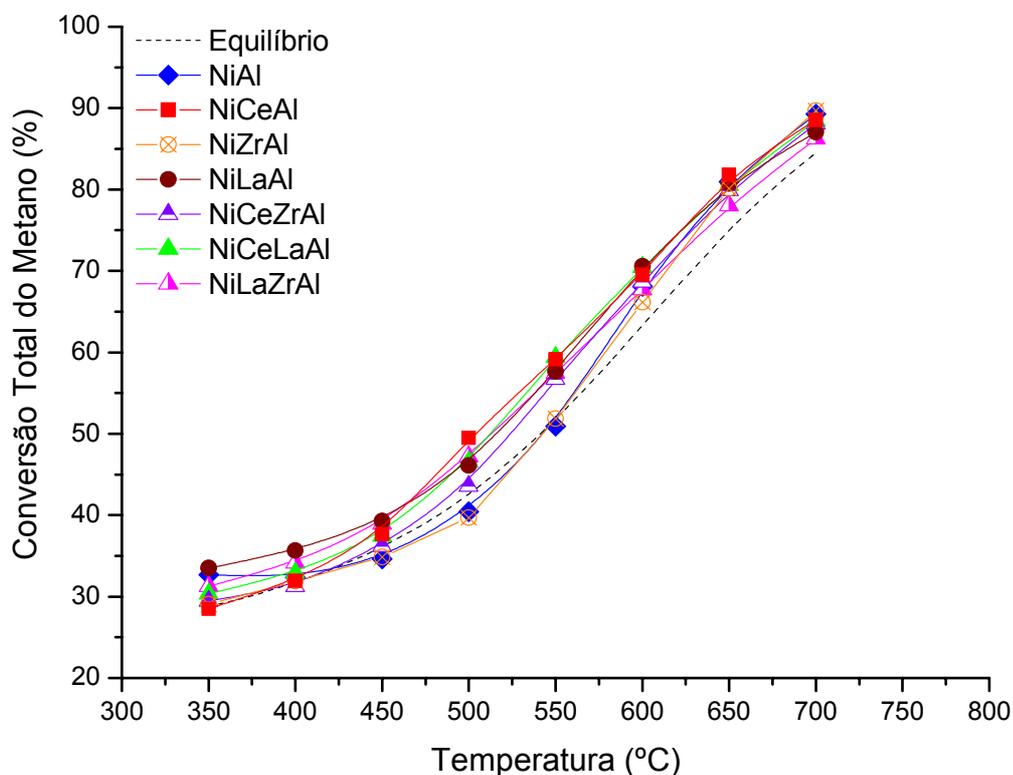


Figura 41: Conversões totais do metano durante a oxidação parcial.

Para verificar se ocorreram alterações nos mecanismos da reação foram construídas curvas de rendimentos a hidrogênio e a dióxido de carbono, apresentadas nas Figura 42 e 43, respectivamente. Pode-se observar pequenas alterações no rendimento a hidrogênio e a dióxido de carbono, que podem ser atribuídas a variações dentro da faixa de erro experimental; sendo assim, não se pode concluir nada a respeito de alterações no mecanismo das reações e na adsorção dos gases (DIAS, 2002).

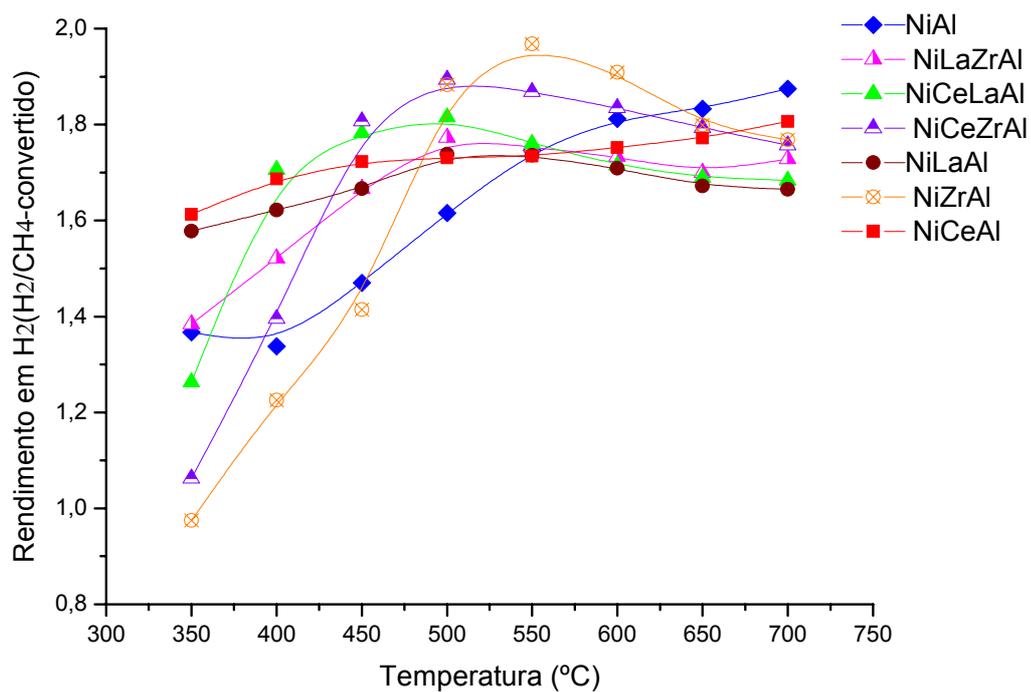


Figura 42: rendimento em hidrogênio para a reação de oxidação parcial em cada catalisador

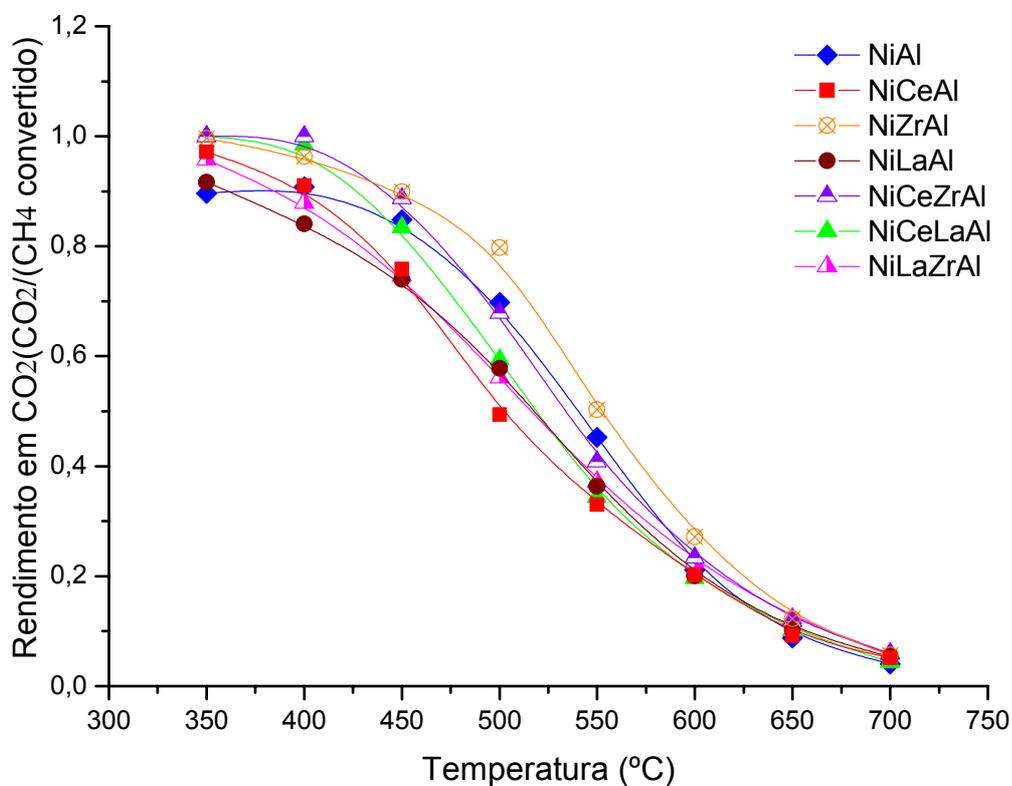


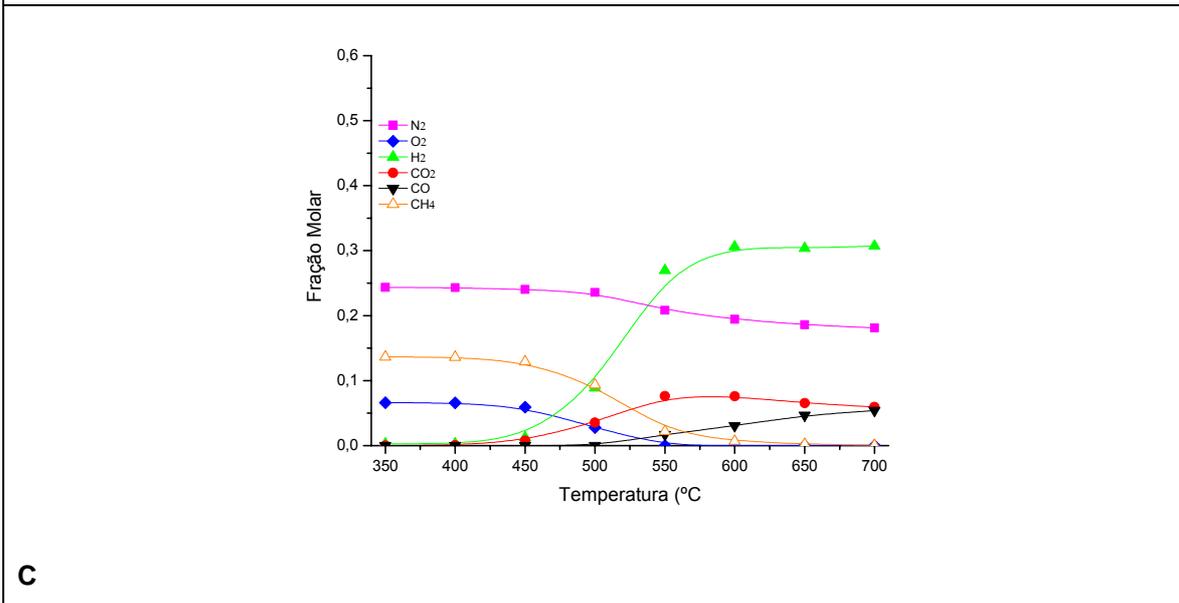
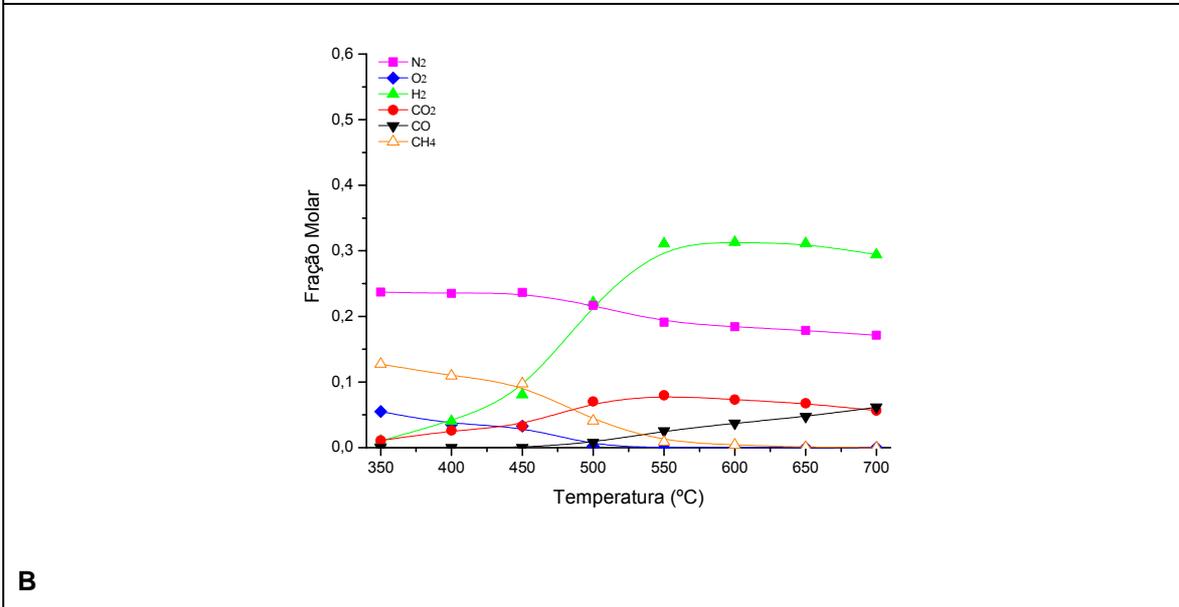
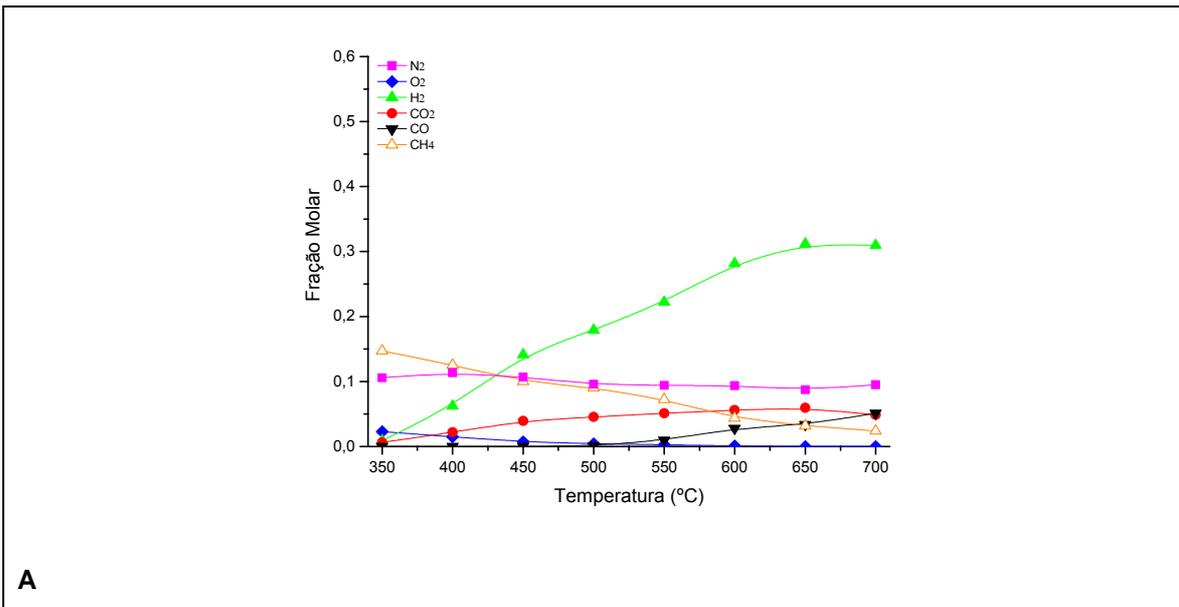
Figura 43: rendimento em dióxido de carbono para a reação de oxidação parcial em cada catalisador

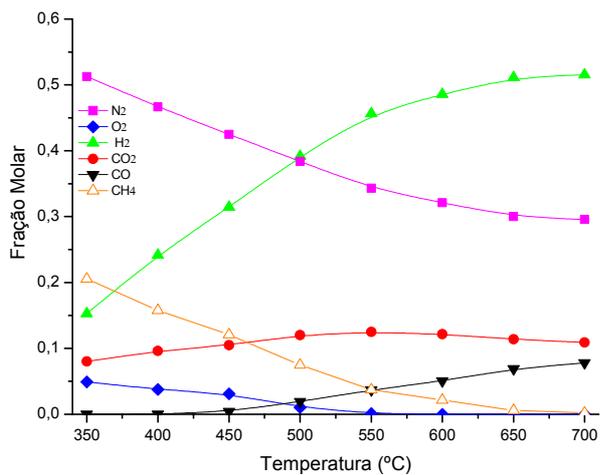
5.2.3 – Reforma oxidativa

5.2.3-1 – Resultados das amostras NiAl, NiCeAl, NiZrAl, NiCeZrAl, NiCeLaAl e NiLaZrAl

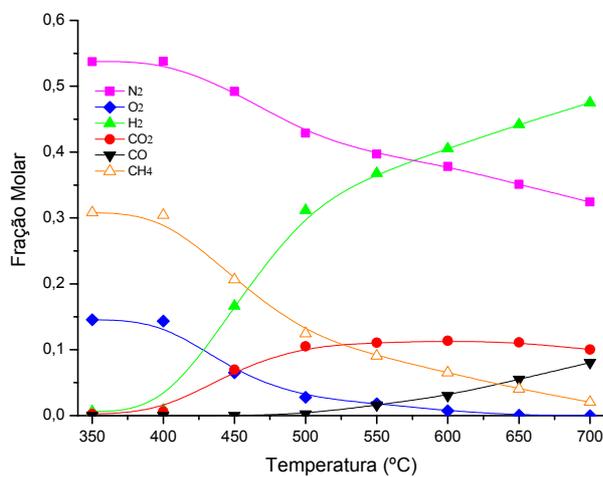
Os resultados da análise das frações molares da corrente de saída do reator durante os ensaios de reforma oxidativa são apresentados nas figuras a seguir.

Nota-se que a fração molar de dióxido de carbono é maior em relação à de monóxido de carbono. Essa baixa concentração de monóxido de carbono é importante para a utilização do hidrogênio para a geração de energia elétrica em células a combustível. O monóxido de carbono pode provocar a desativação do eletrodo da célula. A maior quantidade de dióxido de carbono deve-se ao excesso de água utilizado na reação, favorecendo positivamente a reação de shift. É importante notar que acima de 500°C a quantidade de oxigênio é praticamente nula, evidenciando a combustão do metano.

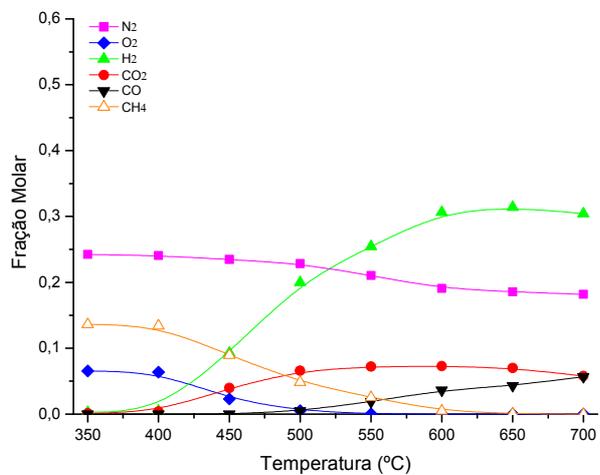




D



E



F

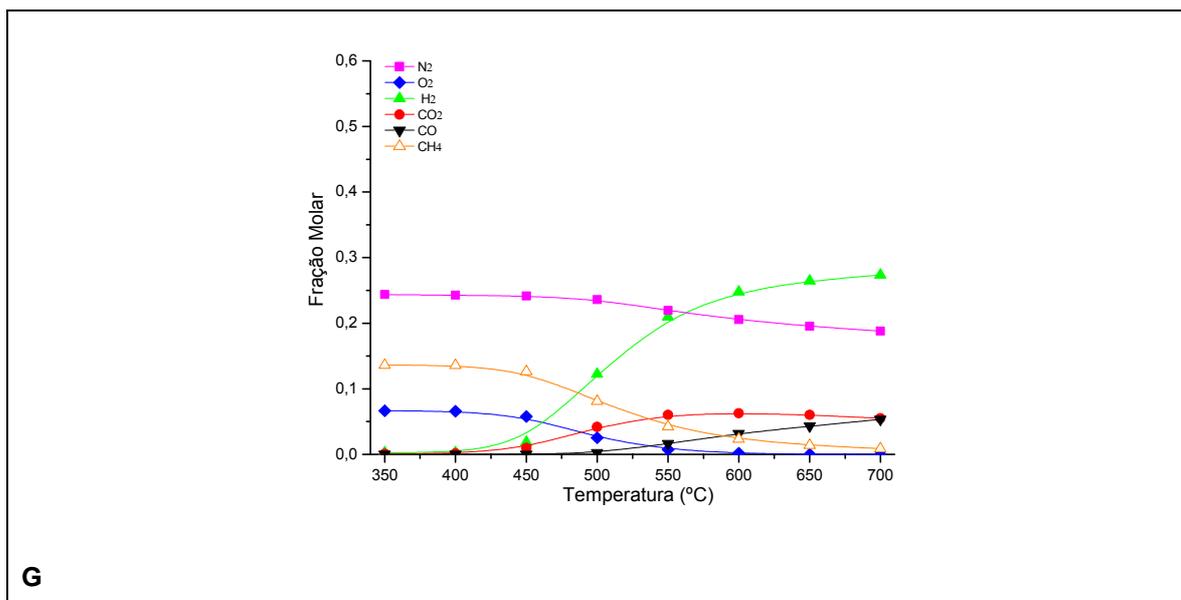
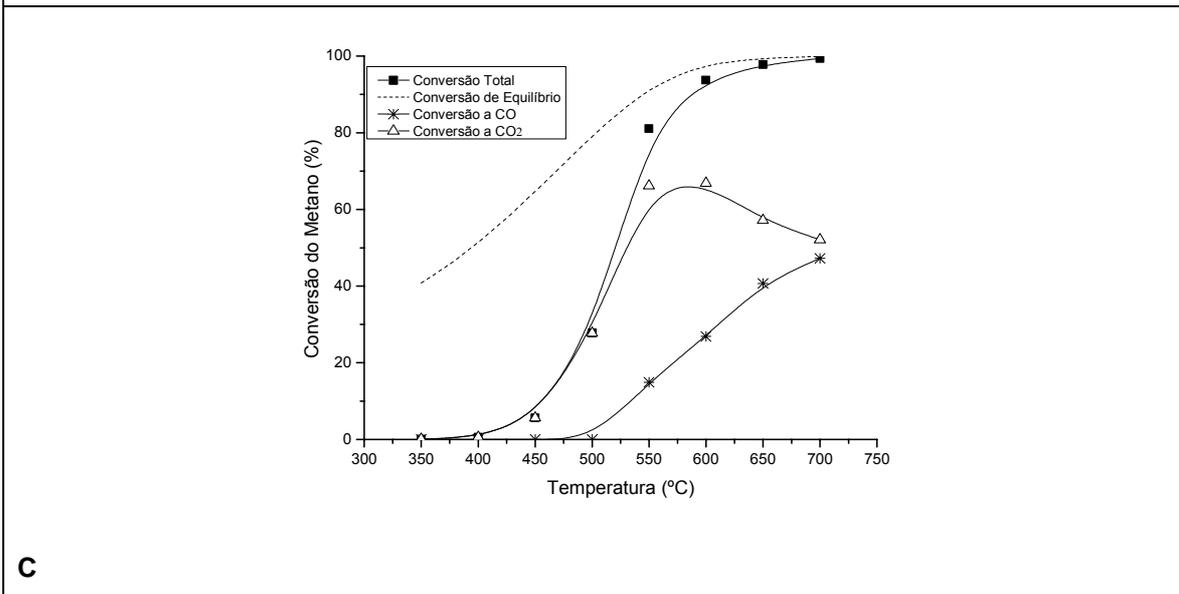
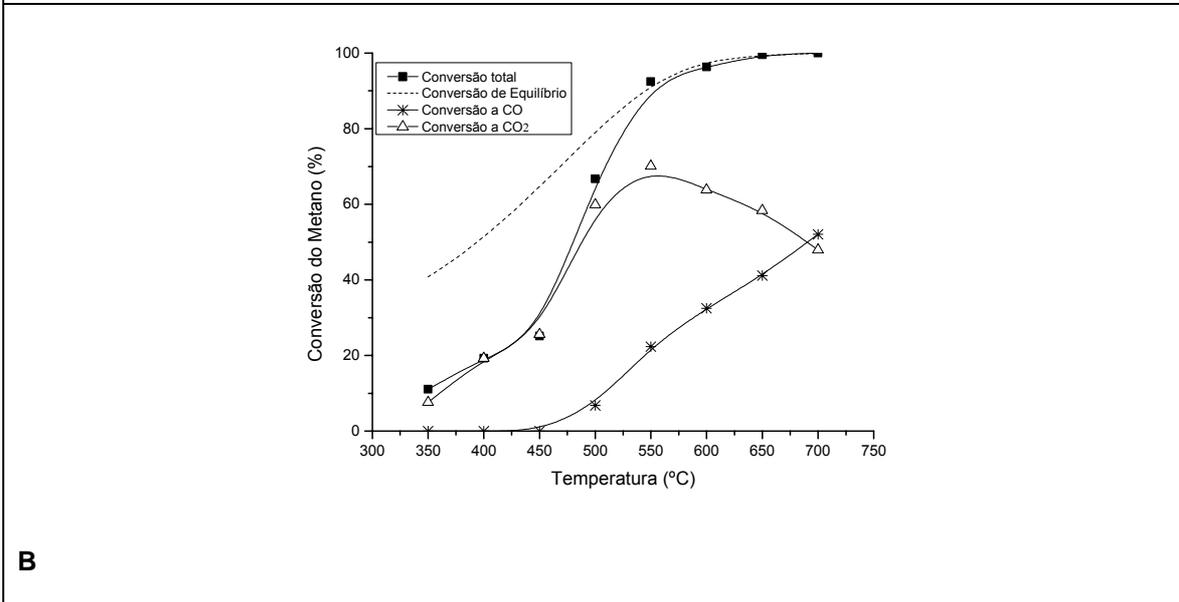
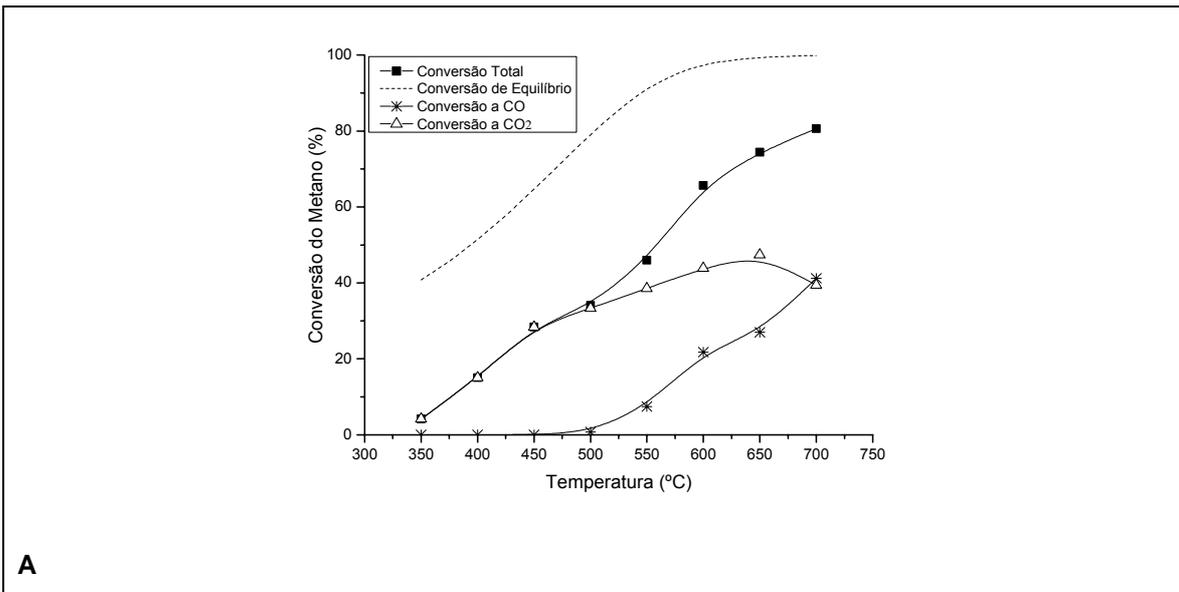


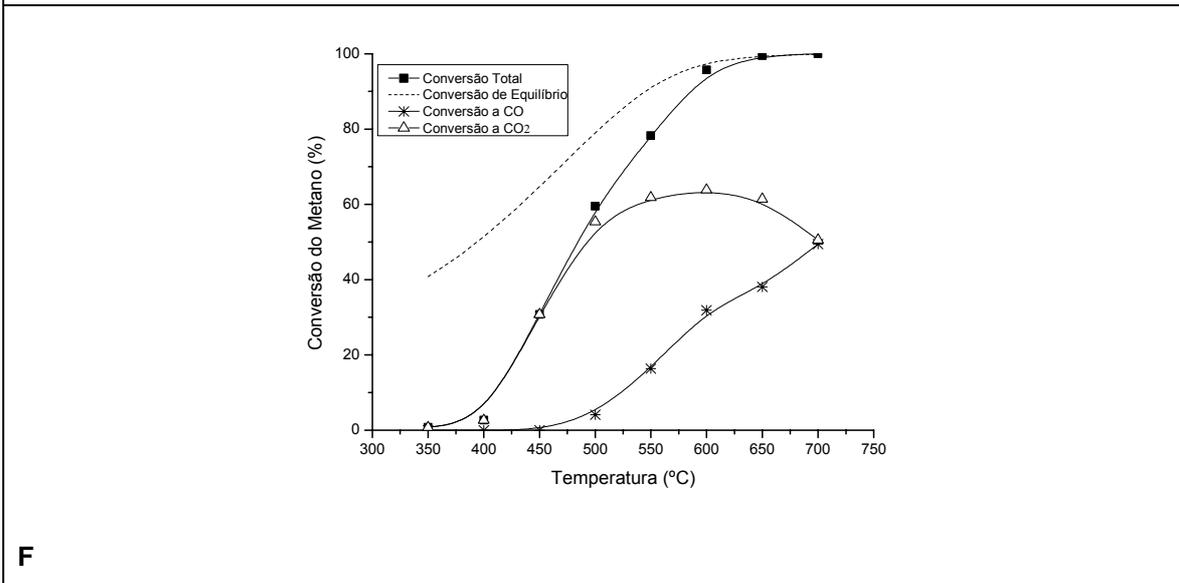
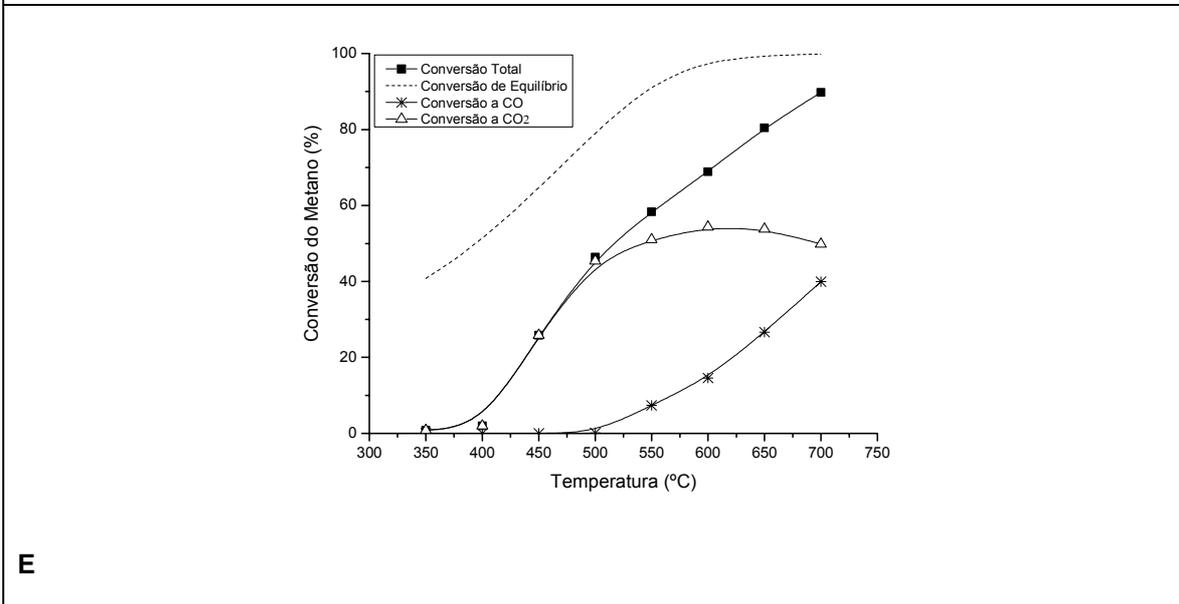
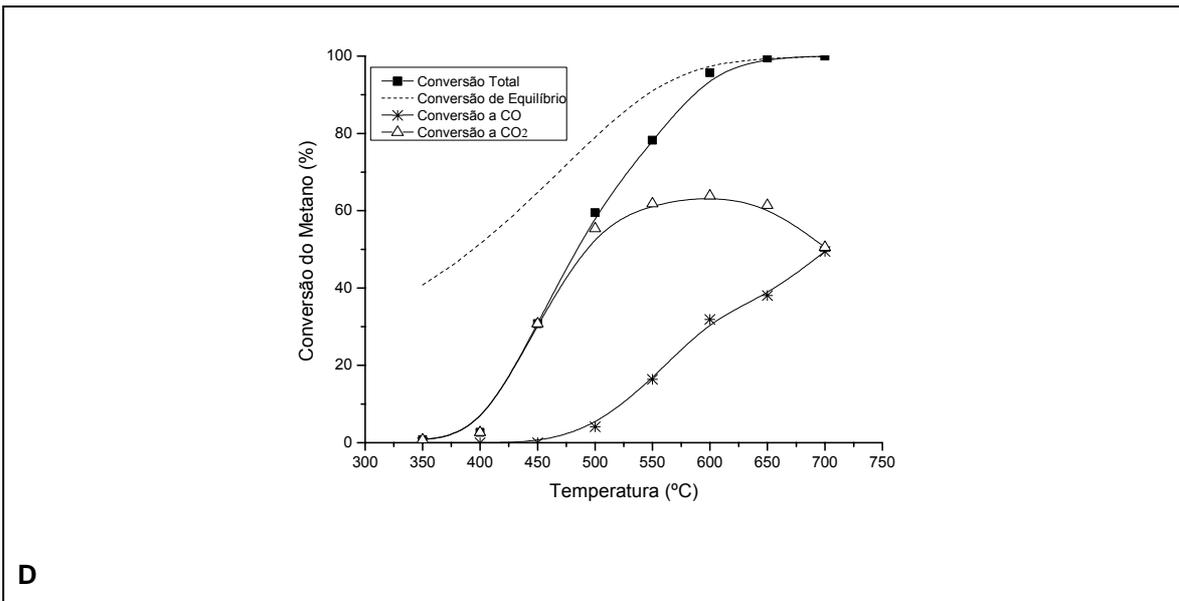
Figura 44: composição dos gases efluentes em função da temperatura durante a reforma oxidativa: A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl; G: NiLaZrAl

As figuras a seguir mostram as conversões a CO₂, CO e total do metano, em relação à temperatura.

Nota-se que as conversões aumentam com o aumento da temperatura. Também é importante observar que a conversão a CO₂ é maior do que a de CO. Isso é devido ao excesso de H₂O utilizado na reação de reforma oxidativa do metano (1 mol de CH₄ para 4 de H₂O), ocorrendo assim a reação de deslocamento gás-água. É interessante observar que a conversão a CO₂ diminui com o aumento da temperatura, pois a reação de shift é desfavorável a altas temperaturas.

Alguns catalisadores como NiCeAl, NiZrAl, NiLaAl e NiCeLaAl, a mais altas temperaturas, apresentam valores de conversão total do metano atingindo o equilíbrio termodinâmico. Isso indica que nessas temperaturas as reações são bastante rápidas.





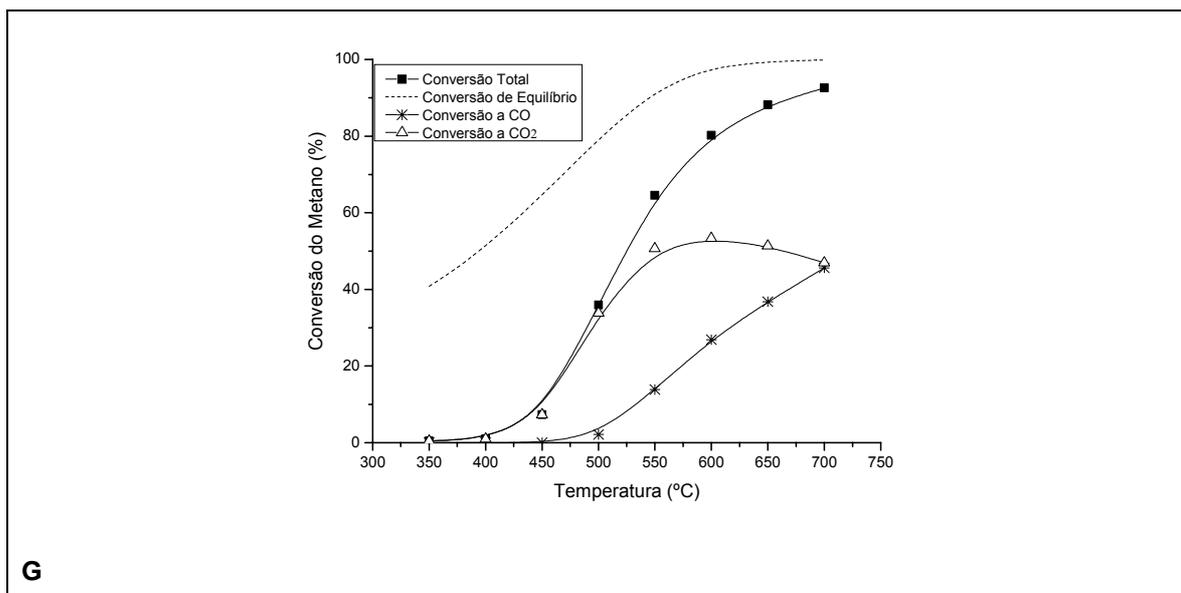
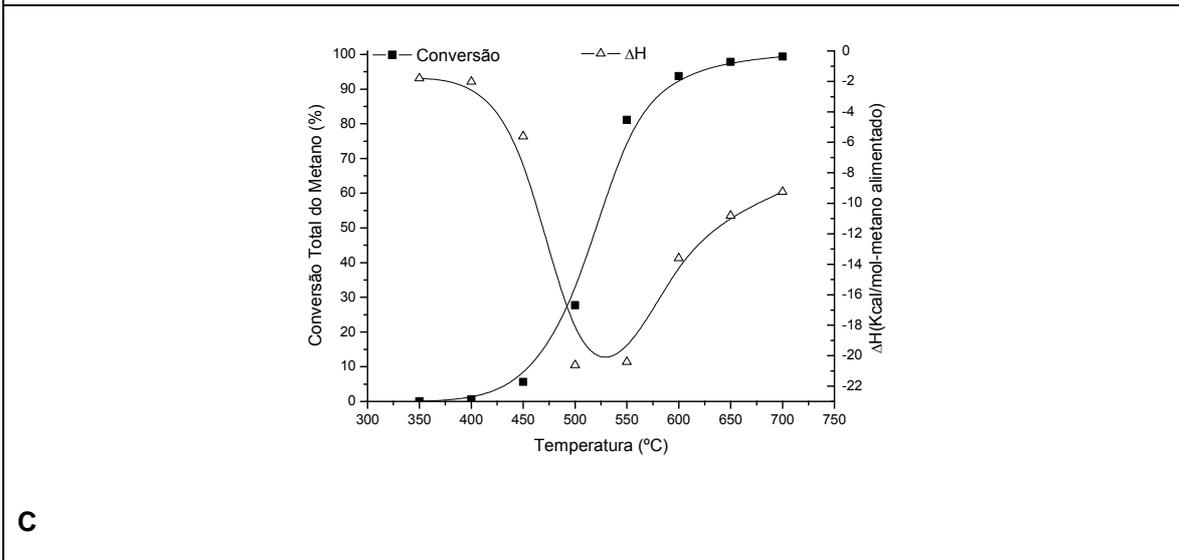
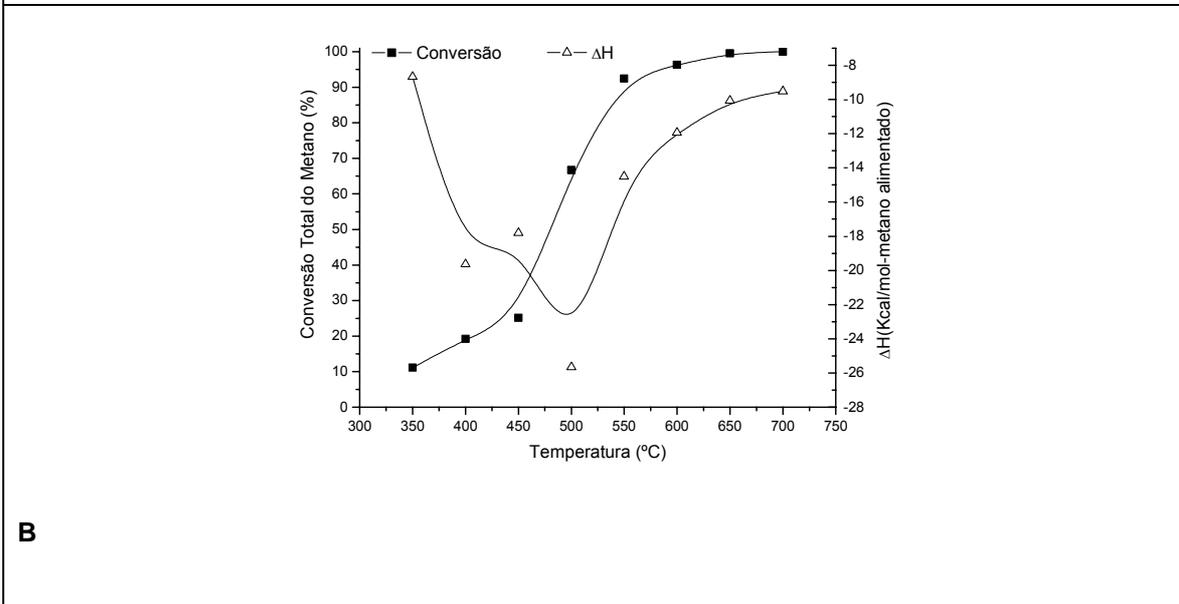
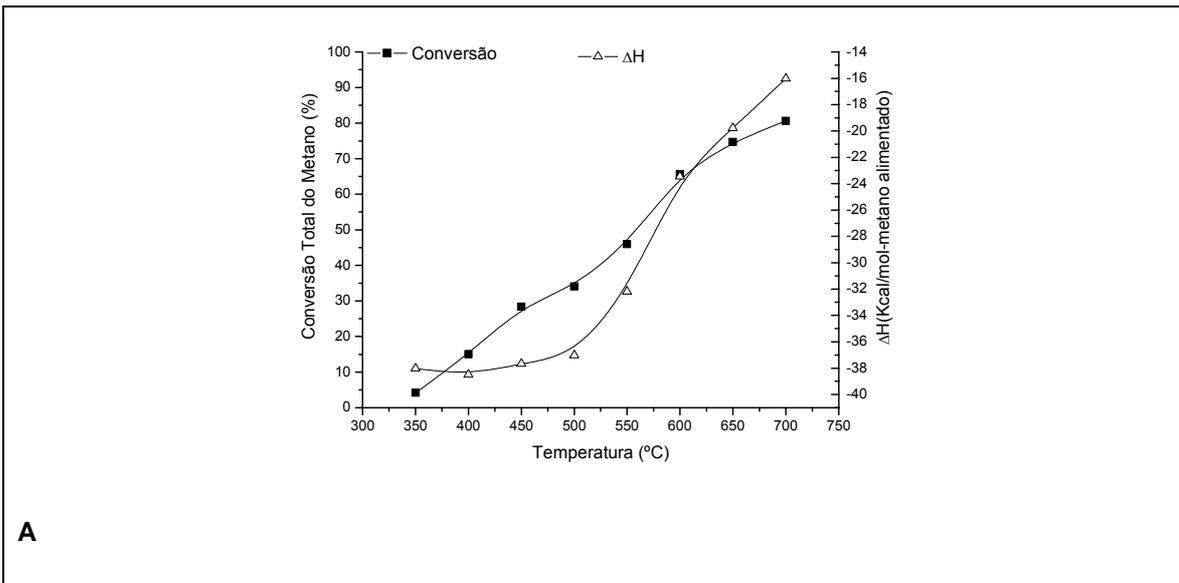
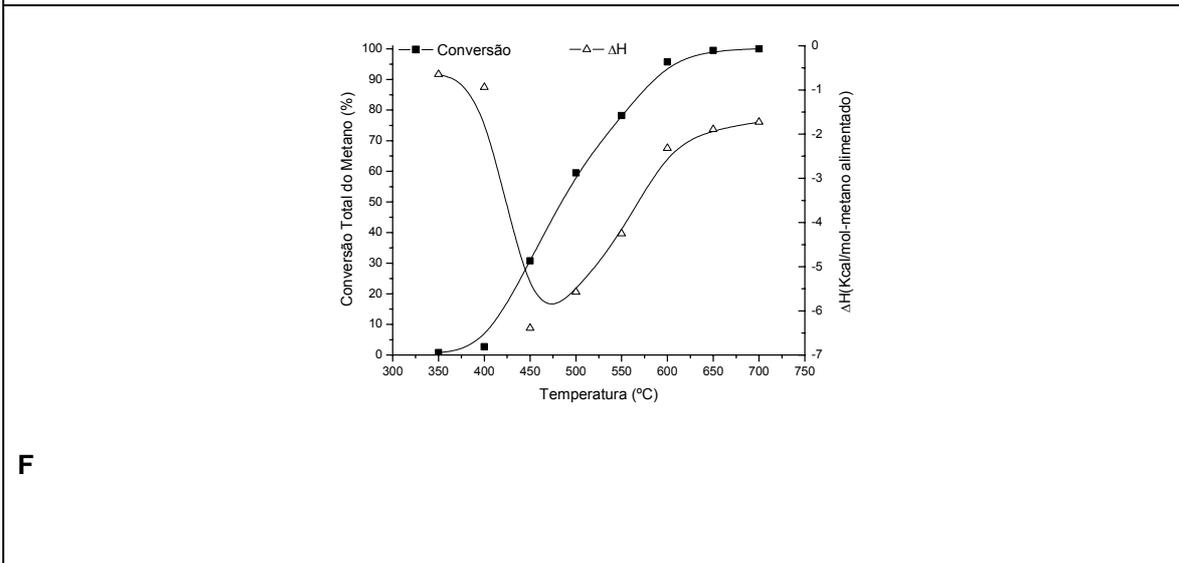
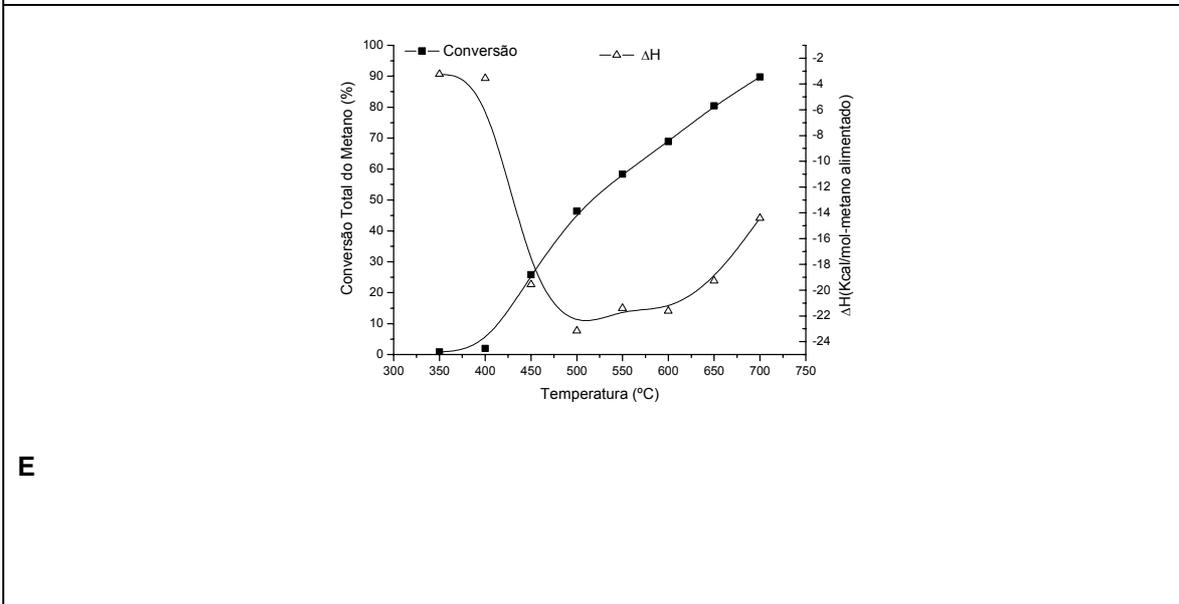
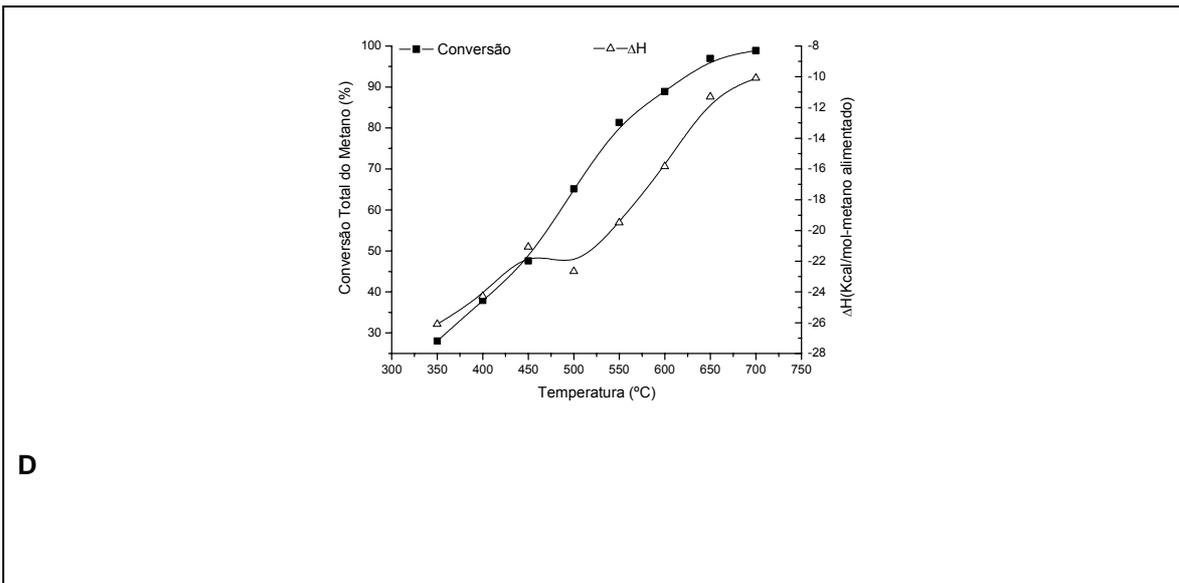


Figura 45: conversões do metano a CO, CO₂ e total em função da temperatura durante a reforma oxidativa. A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl;

G: NiLaZrAl

As Figuras 46 A a G mostram os valores da entalpia da reação e da conversão total de metano em relação à temperatura na reforma oxidativa do metano, de todos os catalisadores estudados. Verifica-se que o processo é exotérmico, não sendo, portanto, um processo termoneutro, pois nem todo o calor produzido foi utilizado pela reação endotérmica. Verifica-se mudança de inclinação da curva de ΔH em função da temperatura, para os catalisadores NiCeAl, NiZrAl, NiCeZrAl, NiCeLaAl e NiLaZrAl, exatamente no ponto onde o CO começa a ser gerado. Isso ocorre em decorrência da reação de deslocamento gás-água começar a se aproximar do equilíbrio.





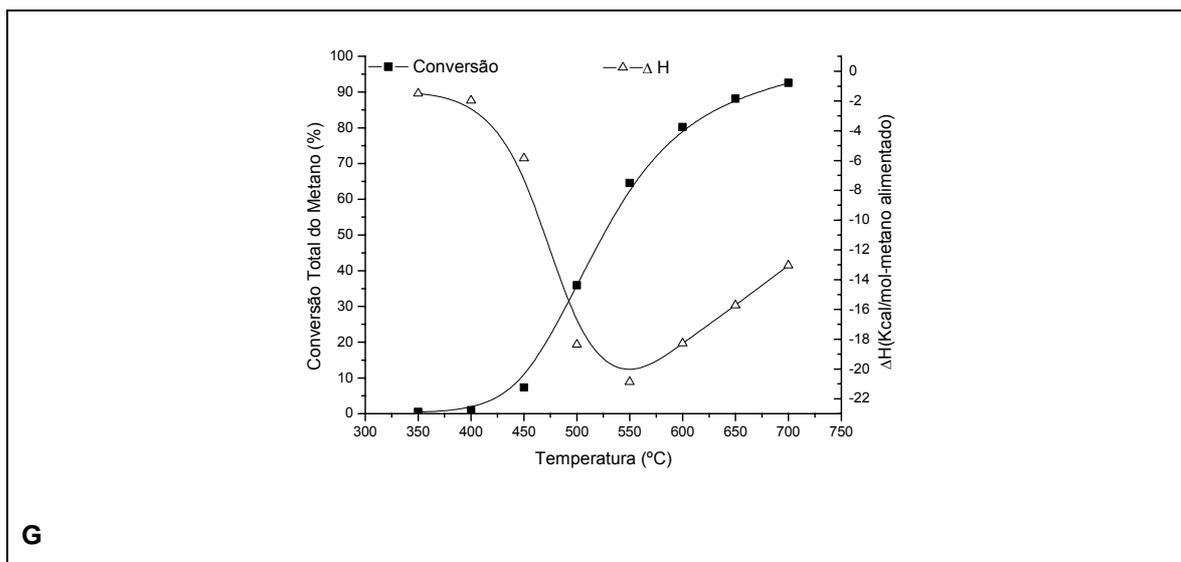


Figura 46: Balanço de energia e conversão da reforma oxidativa. A: NiAl; B: NiCeAl; C: NiZrAl; D: NiLaAl; E: NiCeZrAl; F: NiCeLaAl; G: NiLaZrAl

5.2.3-2 – Estudo comparativo das amostras para a reforma oxidativa do metano

Verifica-se, pela Figura 47, que acima de 500°C o catalisador NiAl apresenta a menor conversão total do metano quando comparado aos outros catalisadores aos quais foram adicionados promotores. É importante observar que os catalisadores contendo somente um promotor apresentam, acima de 500°C, maiores conversões de metano em relação aos catalisadores contendo dois promotores, com exceção do catalisador NiCeLaAl. De 350 a 500 °C, o catalisador NiLaAl apresenta a maior conversão, sendo que mesmo a 350°C a atividade já é significativa.

Segundo DONG et al., (2002), na reação de reforma autotérmica do metano, este se adsorve dissociativamente na superfície de Ni, enquanto H₂O e O₂ adsorvem competitivamente, tanto no Ni, como no suporte CeZrO₂, conforme esquematizado pela figura abaixo:

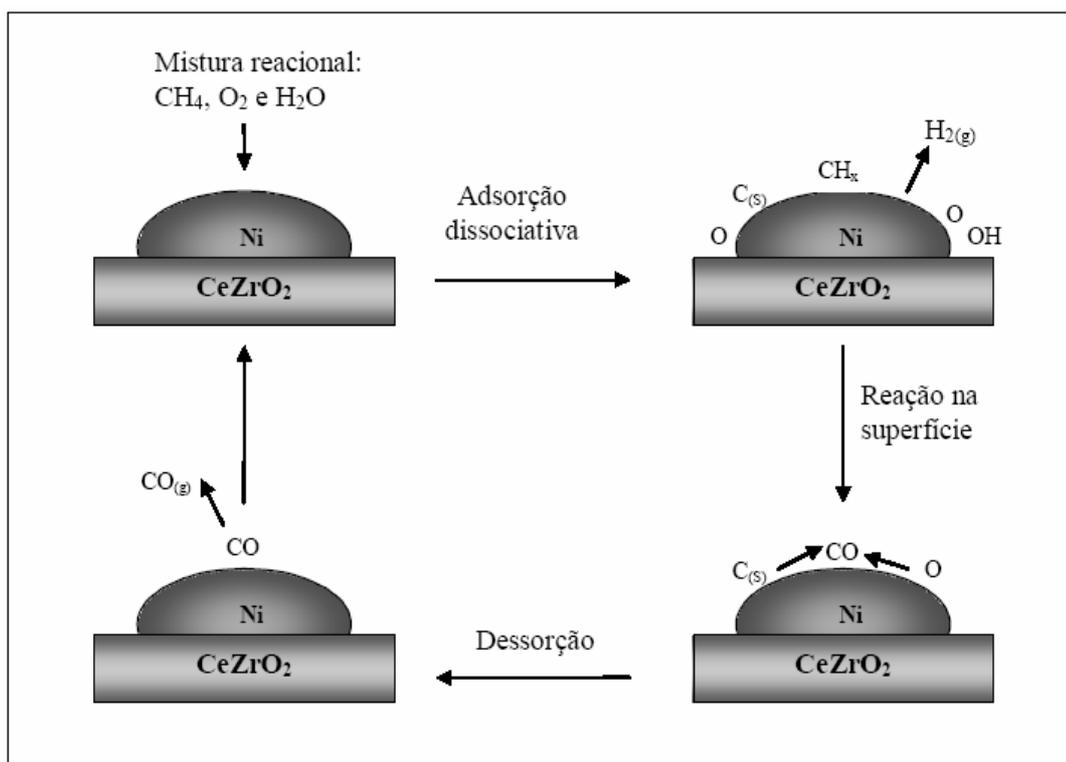


Figura 47: Mecanismo da reação de reforma autotérmica do metano em catalisadores Ni/CeZrO₂ (DONG et al., 2002)

Dessa maneira, a superfície do catalisador é ocupada principalmente por C, CH_x, O e OH. Visto que O₂ adsorve de forma dissociativa mais facilmente que H₂O no Ni e no suporte, a cobertura de espécies de oxigênio provenientes do O₂ é maior que espécies de O e OH oriundos da adsorção dissociativa da H₂O. Como resultado, o C intermediário da dissociação do metano poderá reagir primeiro com espécies de O da adsorção dissociativa do O₂ para produzir CO. A oxidação parcial do metano procede mais rápido que a reforma a vapor. Assim, a conversão é mais alta quando se adiciona O₂ à reforma a vapor do metano (DONG et al., 2002). Este mecanismo sugere a regeneração da superfície catalítica, eliminando os depósitos de carbono formados durante a reação, evitando a desativação do catalisador. Além disso, os óxidos de cério e de cério-zircônio apresentam papéis importantes na etapa de limpeza do leito catalítico, devido às suas propriedades redox. Ao observar o comportamento dos catalisadores na reforma oxidativa e os resultados de TPD, pode-se perceber que catalisadores NiLaAl e NiCeAl, abaixo de 500°C, apresentam atividades catalíticas maiores que pode ser atribuído à maior área metálica. Acima de 500°C nota-se que todos os catalisadores promovidos apresentam atividade catalítica superior à do catalisador NiAl. Isso é uma indicação que a maior conversão

está relacionada ao efeito dos promotores. As maiores atividades catalíticas dos catalisadores de cério, nessa faixa de temperatura, podem estar relacionadas às suas propriedades redox.

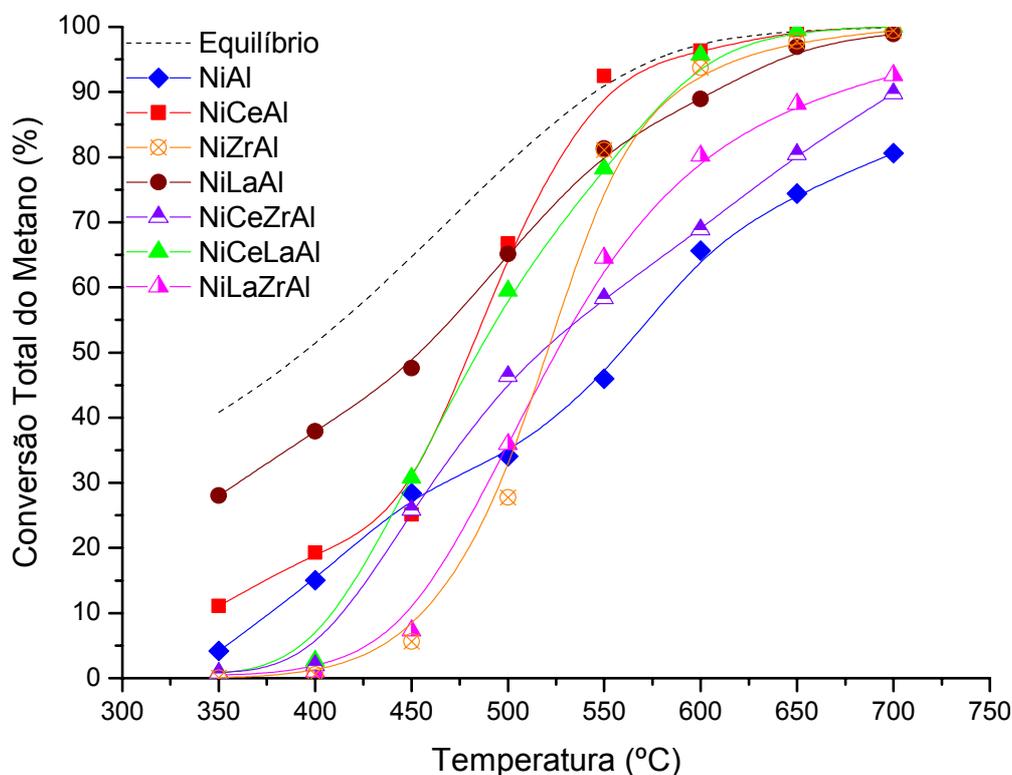


Figura 48: Conversões totais do metano durante a reforma oxidativa.

Na Tabela 11 observa-se que os catalisadores NiCeAl e NiCeLaAl apresentaram 100% de conversão total do metano. Para conversão de 50%, nota-se que esses catalisadores apresentaram diferença de temperatura de 5°C. O catalisador NiAl apresentou a maior temperatura para 50% de conversão total do metano. Também no caso desta reação, efeitos importantes da adição dos promotores podem ser visualizados. Aqui, ao contrário do observado na reação de reforma a vapor, os efeitos das presenças individuais dos promotores são marcantes, com todos eles provocando aumento mínimo de 20% dos valores máximos de conversão. Os efeitos da combinação de promotores são menos pronunciados, com exceção da amostra NiCeLaAl, que provocou aumento de 24% na conversão máxima. Aqui também se percebe a importância da presença de La no incremento da atividade dos catalisadores.

Tabela 11: Valores máximos de conversão, temperaturas de 50% de conversão e variações percentuais em relação ao catalisador não promovido.

Catalisador	CH ₄ máximo (%)	Aumento %	T ₅₀ CH ₄ (°C)	Decréscimo %
NiAl	80,6	---	558	----
NiCeAl	100,0	24,1	480	14,0
NiZrAl	99,4	23,3	520	6,8
NiLaAl	98,9	22,7	454	18,6
NiCeZrAl	89,8	11,2	517	7,3
NiCeLaAl	100,0	24,1	485	13,1
NiLaZrAl	92,6	14,9	525	5,9

As Figuras 49 e 50 apresentam os resultados dos rendimentos a H₂ e CO₂. Nota-se que os promotores não afetam o rendimento a CO₂, porém o rendimento em hidrogênio é afetado significativamente. A reação de reforma a vapor pode estar influenciando no rendimento a hidrogênio, pois essa reação produz 3 moléculas de hidrogênio para cada metano consumido (DIAS, 2002).

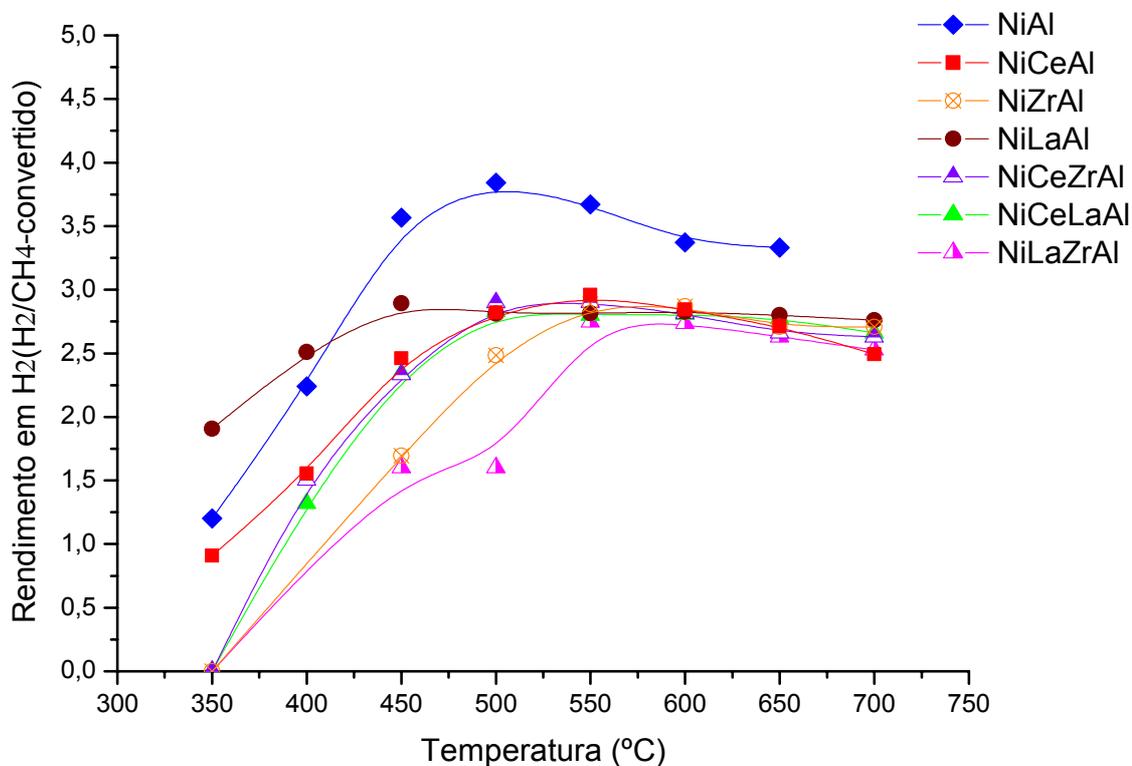


Figura 49: rendimento em hidrogênio para a reação de reforma oxidativa em cada catalisador

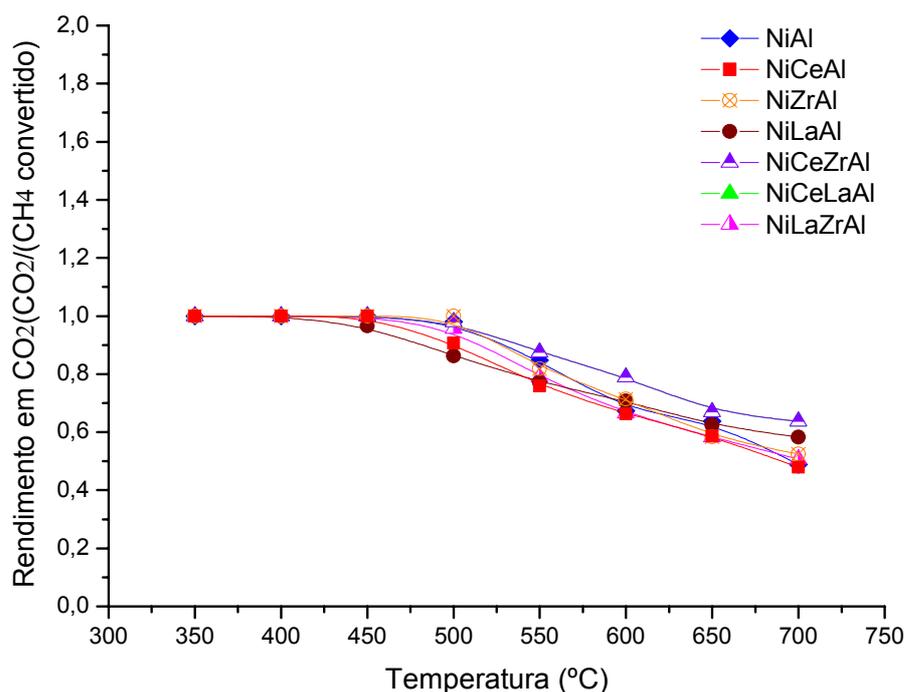


Figura 50: Rendimento em dióxido de carbono para a reação de reforma oxidativa em cada catalisador

5.1.5 – Oxidação a Temperatura Programada

Os resultados de Oxidação a Temperatura Programada, obtidos através de ensaios de análise Termogravimétrica (ATG) dos catalisadores depois das reações de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa são apresentados nas Figuras 51 a 53. Nas temperaturas inferiores a 200°C, a variação de massa pode ser atribuída à perda de líquidos retidos, como a água. Entre 200 e 600°C, aproximadamente, os ganhos de massa observados podem ser atribuídos à re-oxidação do níquel metálico ainda presente no catalisador usado. Entre 600 e 790°C, as variações de massa referem-se à gaseificação de coque. Foi calculada a quantidade total de carbono depositado e verificou-se que, em todas as reações, esta não ultrapassou o valor de 1%.

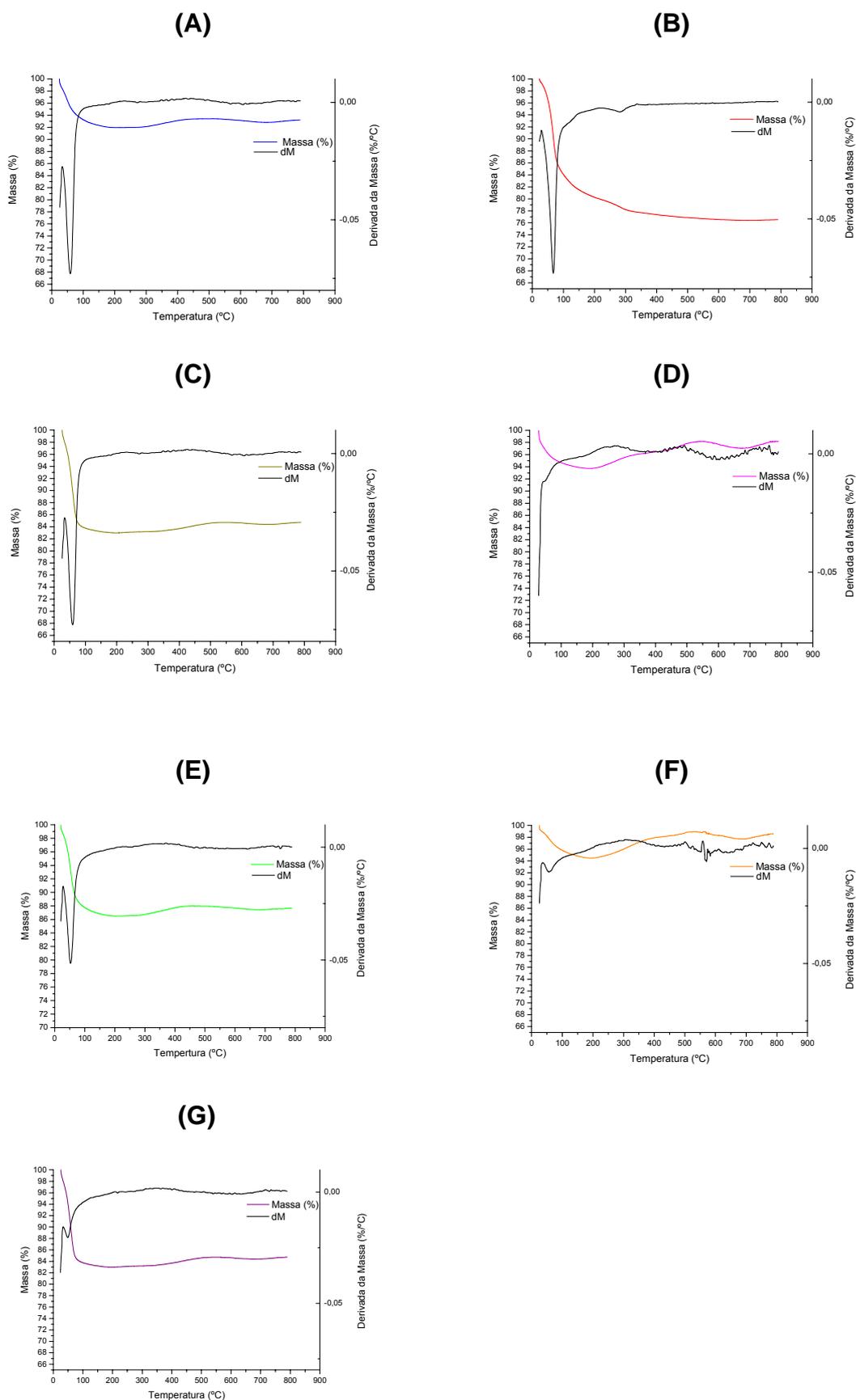


Figura 51: Gráficos de ATG dos catalisadores depois da reação de reforma a vapor: (A) NiAl, (B) NiCeAl, (C) NiZrAl, (D) NiLaAl, (E) NiCeZrAl, (F) NiCeLaAl, (G) NiLaZrAl

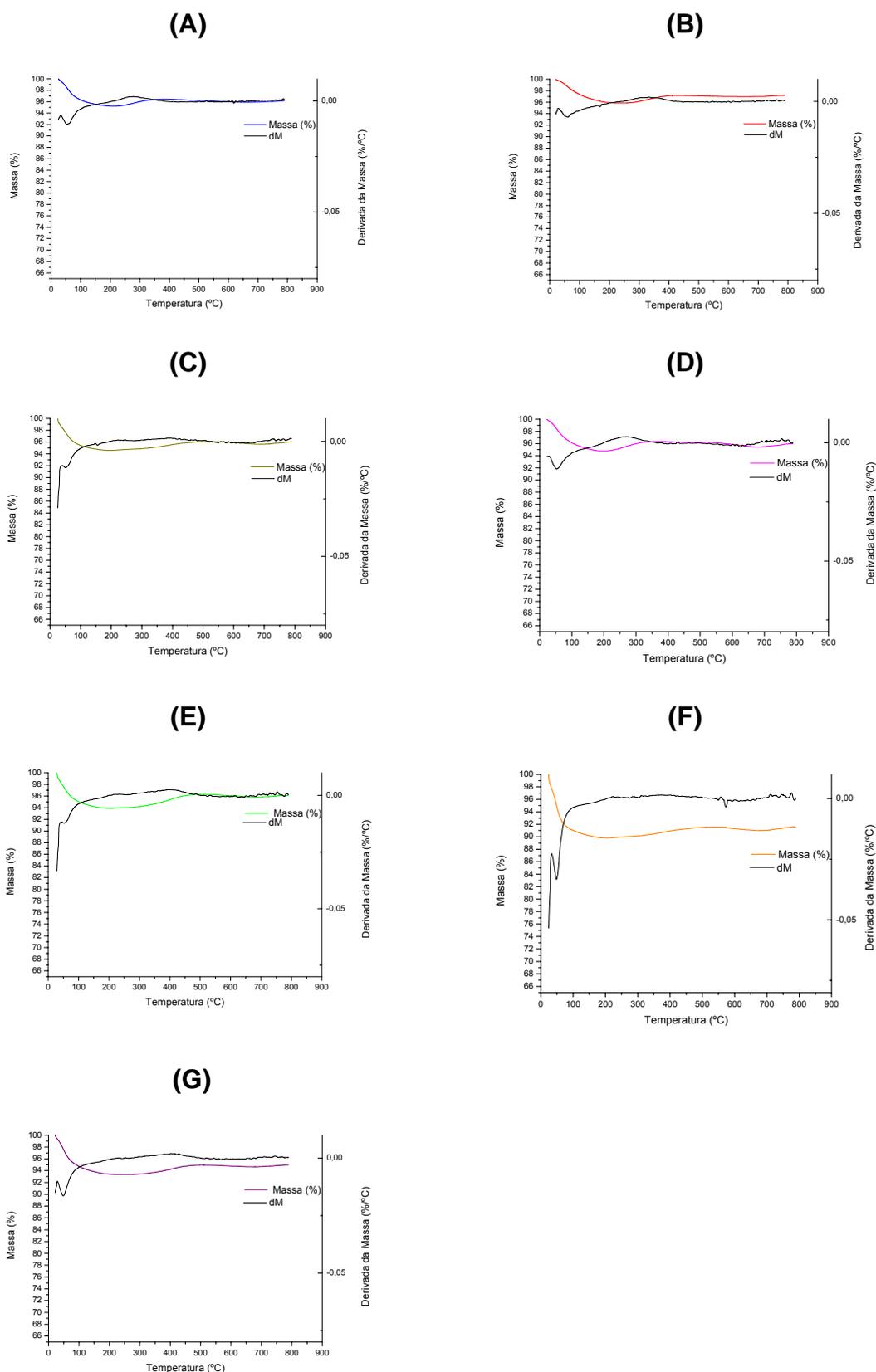


Figura 52: Gráficos de ATG dos catalisadores depois da reação de oxidação parcial: (A) NiAl, (B) NiCeAl, (C) NiZrAl, (D) NiLaAl, (E) NiCeZrAl, (F) NiCeLaAl, (G) NiLaZrAl.

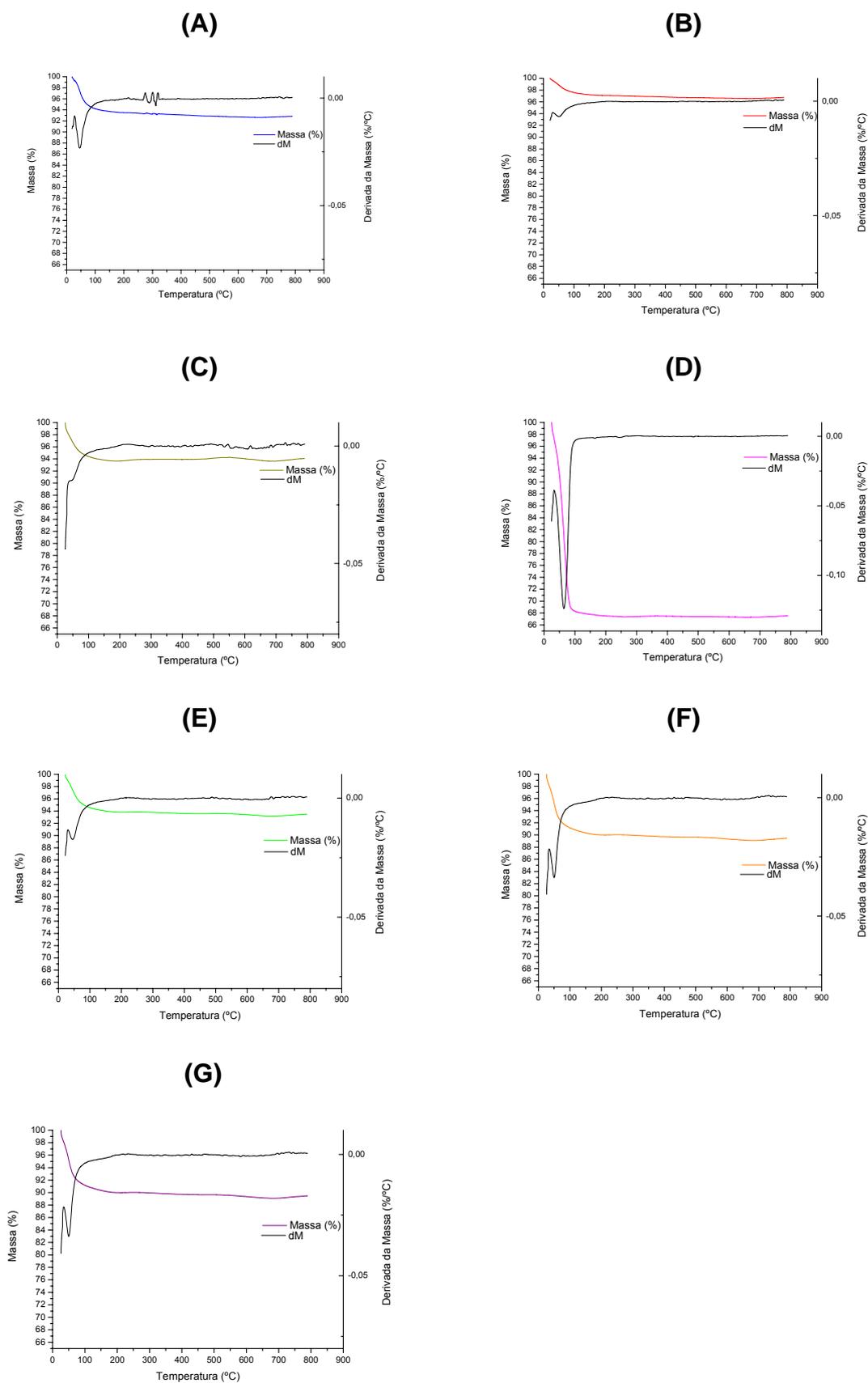


Figura 53: Gráficos de ATG dos catalisadores depois da reação de reforma oxidativa: (A) NiAl, (B) NiCeAl, (C) NiZrAl, (D) NiLaAl, (E) NiCeZrAl, (F) NiCeLaAl, (G) NiLaZrAl

Para comprovar a existência de níquel reduzido, foram realizadas análises de DRX dos catalisadores NiAl usados nas reações de oxidação parcial, reforma a vapor e reforma oxidativa. Os resultados dessas análises são apresentados na Figura 54. Nota-se a presença de picos de difração referentes ao níquel metálico em $44,80$ e $52,11^\circ$ nas amostras utilizadas nas reações de oxidação parcial e reforma a vapor (JCPDS, 2001). Observa-se também, na Figura 54, que o ganho de massa devido à re-oxidação do níquel metálico é praticamente nulo na reforma oxidativa.

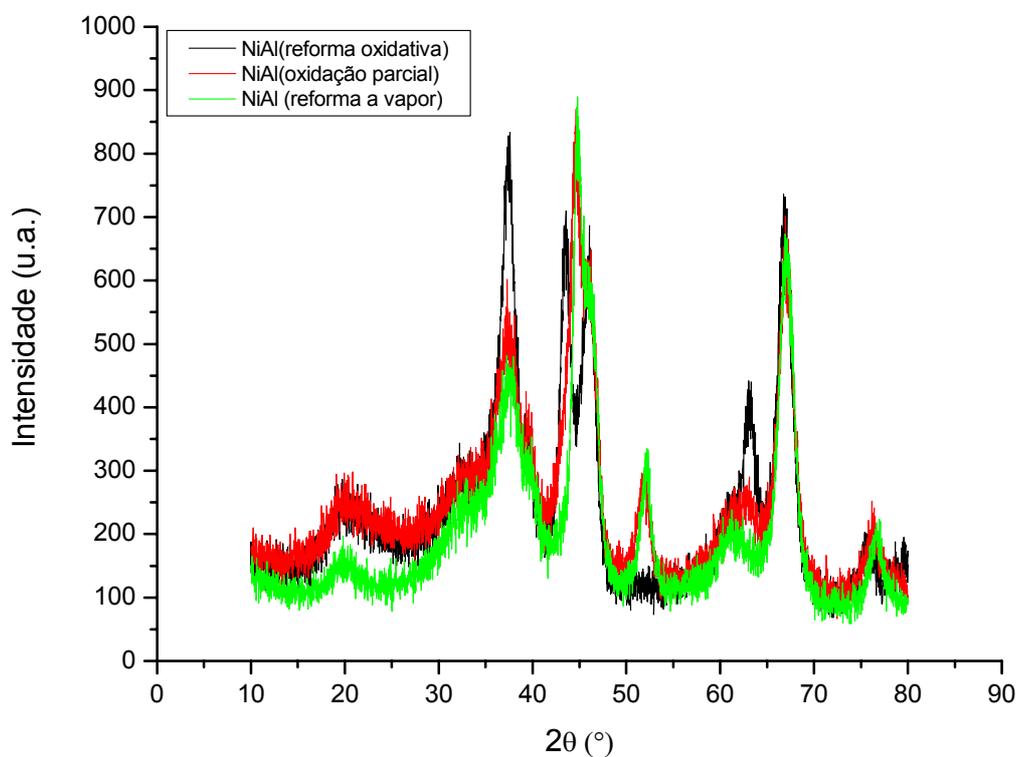


Figura 54: Difratogramas de raios X da amostra de NiAl nas reações de oxidação parcial, reforma a vapor e reforma oxidativa.

Comparação entre os processos

Na comparação de processos apresentada a seguir, todos os resultados são referentes ao catalisador NiLaAl.

Verifica-se na Figura 55, que a razão H_2/CO é menor para a reação de oxidação parcial. Isso ocorre devido à formação de monóxido de carbono, nessa reação, em maior extensão do que nas outras duas. Também é importante salientar que ao utilizar excesso de água, acontece a reação de deslocamento gás-água, contribuindo para a formação de dióxido de carbono. A razão H_2/CO diminui com o aumento da temperatura, pois a reação de shift é desfavorável a altas temperaturas.

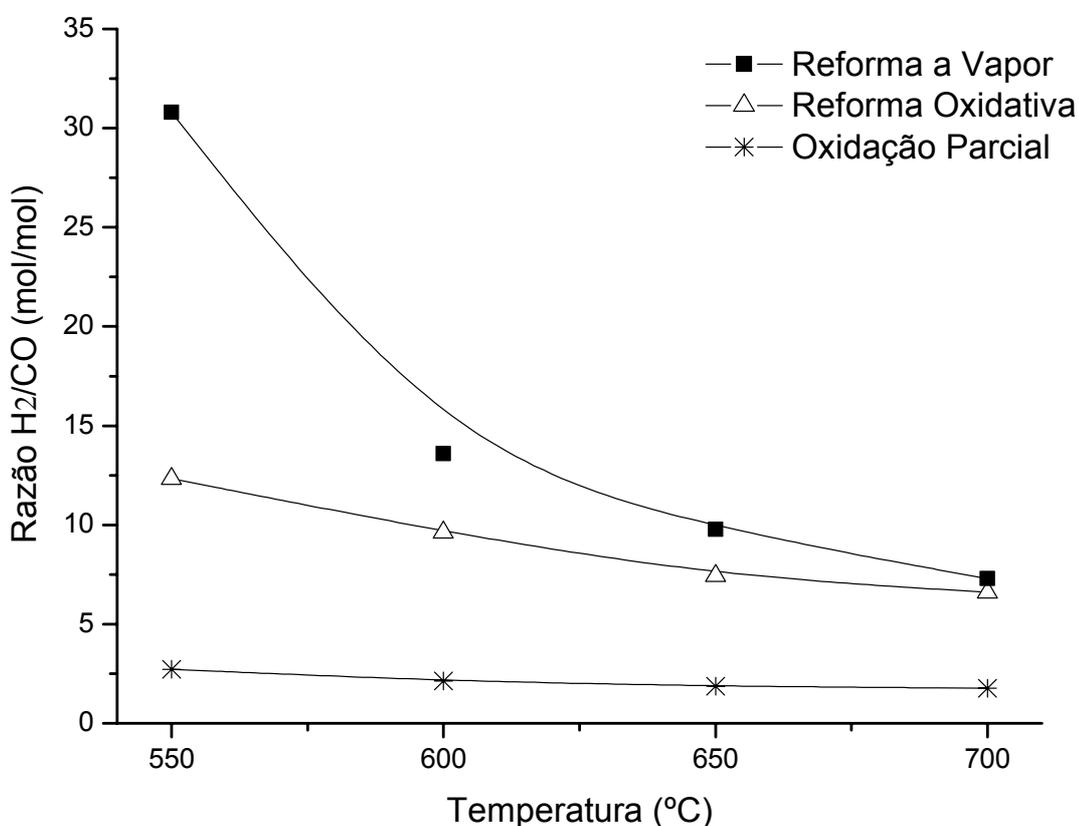


Figura 55: razão hidrogênio /monóxido de carbono para cada processo.

A razão CO/CO_2 das reformas a vapor e oxidativa do metano, obtidas com o catalisador NiLaAl, é representada na Figura 56. Nota-se que as curvas se cruzam com o aumento da temperatura. Isso acontece porque a diminuição da formação de

CO₂ é mais intensa na segunda reação, sendo que a reação de shift é desfavorecida a altas temperaturas.

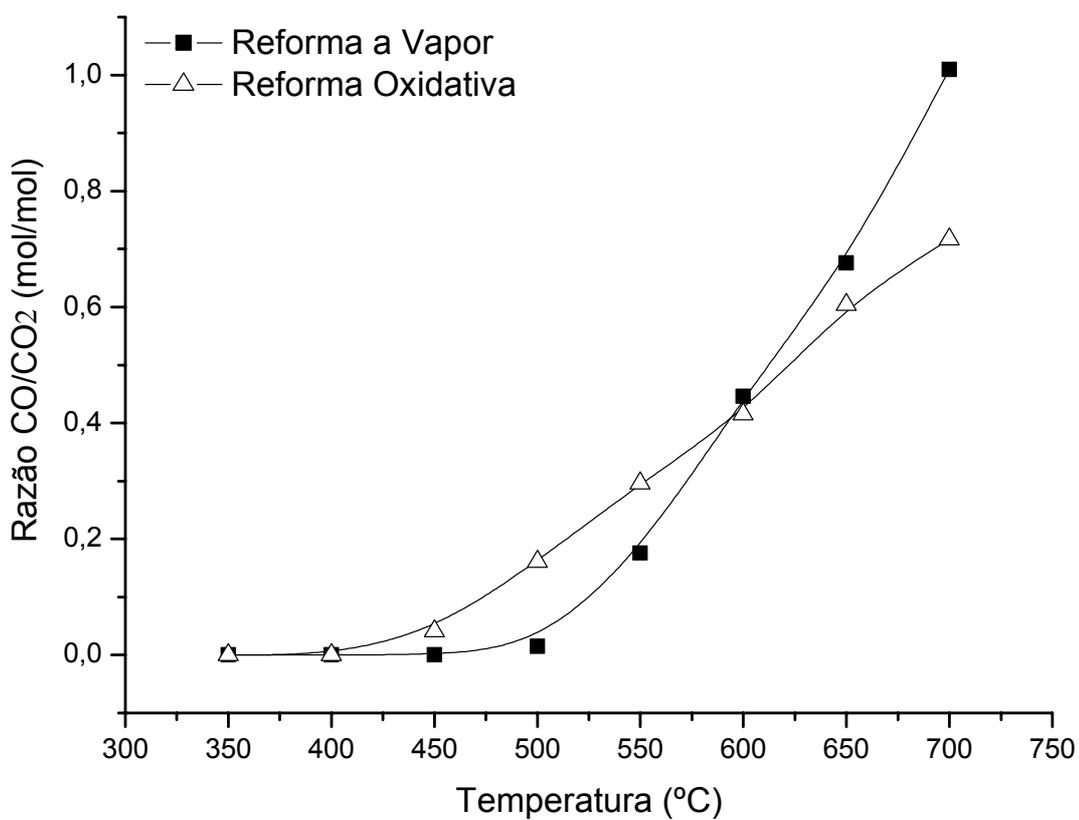


Figura 56: razão CO/CO₂ para as reações de reforma a vapor e oxidativa.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nas caracterizações e testes catalíticos realizados neste trabalho, pode-se concluir que:

As análises de áreas BET mostraram valores mais baixos nos catalisadores com promotores. Esses são menores em relação à alumina pura devido ao recobrimento dos poros da alumina pelos promotores e pelo óxido de níquel e também à baixa área superficial desses óxidos, cujas áreas são naturalmente menores.

Devido aos limites de detecção do equipamento não foi observada a presença de picos de difração relacionados a La_2O_3 , espécies não estequiométricas (LaO_x) ou aluminato de lantânio. Não houve formação de solução sólida de CeZrO_2 . Essa formação seria detectada pelo deslocamento da posição relativa dos picos de difração referente ao CeO_2 para posições angulares mais altas nas análises de DRX.

Através da análise de TPR foi possível perceber que os picos dos catalisadores NiCeAl e NiLaAl apresentaram deslocamento para menores temperaturas, contribuindo para a menor interação entre o metal e o suporte.

Na análise de TPD- H_2 , pode-se notar que os perfis dos catalisadores NiAl, NiCeAl, NiLaAl e NiCeLaAl são parecidos. Já os catalisadores contendo zircônio apresentaram perfis diferentes. Esse comportamento pode ser devido a influência do zircônio na interação do hidrogênio com o níquel superficial.

Nos ensaios de reforma a vapor, os catalisadores contendo dois promotores e o catalisador NiLaAl (de 350 a 550°C) apresentaram conversões totais do metano mais altas. O aumento de atividade pode ser atribuído à influência dos promotores favorecendo a reação. A lantânia contribui para estabilizar o suporte e para a gaseificação do carbono e a zircônia incrementa a propriedade redox da céria, ajudando a aumentar a atividade catalítica para a reforma a vapor.

Nos ensaios de oxidação parcial, todos os catalisadores atingiram o equilíbrio termodinâmico. Os valores de conversão são muito próximos, mesmo utilizando promotores.

Nos ensaios de reforma oxidativa acima de 500°C, o catalisador NiAl apresentou o menor valor de atividade catalítica entre todos os catalisadores. A maior atividade dos catalisadores promovidos pode estar relacionada ao efeito dos

promotores: abaixo de 500°C esta atividade pode ser relacionada ao valor área metálica. Pode-se perceber que o catalisador NiLaAl apresentou atividade maior em relação aos outros catalisadores, abaixo de 500°C, por possuir a maior área metálica e também devido à sua propriedade do lantânio de melhorar a estabilidade do suporte.

A utilização de excesso de água levou à diminuição de formação do monóxido de carbono, portanto a uma relação H₂/CO mais alta.

7. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE

Algumas sugestões para a continuação do trabalho:

- Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão para determinação da dispersão e do tamanho real das partículas metálicas;
- Análises de espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) para observar as alterações na composição superficial e influência dos promotores nas condições de reação;
- Realizar ensaios de estabilidade dos catalisadores estudados para reforma a vapor do metano;
- Busca de técnicas de caracterização que possibilitem a investigação sobre a formação de ligas.
- Abordar a técnica de caracterização de Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) para o estudo de interações dos reagentes com a superfície do catalisador;
- Utilização da técnica de EXAFS, visando determinar os tamanhos das partículas metálicas.
- Utilizar a técnica de XANES para estudar o estado de oxidação e propriedades eletrônicas do Ni.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAFIOTIS, C.; TSETSEKOU, A.; STOURNARAS, C. J.; JULBE, A.; DALMAXIO, L.; GUIZARD, C. Evaluation of sol-gel methods for the synthesis of doped-ceria environmental catalysis systems. Part 1: preparation of coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 2002. 15 p.

ALVAREZ-GALVAN, M.C.; NAVARRO, R. M.; ROSA, F.; BRICEÑO, Y.; GODILLO, A.F.; FIERRO, J. L. G. Performance of La, Ce-modified alumina-supported Pt and Ni catalysts for the oxidative reforming of diesel hydrocarbons. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2008. 652 p.

ARMOR, J.N., The multiple roles for catalysis in the production of H₂, *Applied Catalysis A: General*, 176, 1999.159 p.

AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* 241, 2003. 261 p.

BUSSI, J.; BESPALKO, N.; VEIGA, S.; AMAYA, A.; FACCIO, R.; ABELLO, N. C. The preparation and properties of Ni-La-Zr catalysts for the steam reforming of ethanol. *Catalysis Communications*, 10, 2008. 33 p.

CAI, XIULAN.; DONG, XINFAN.; LIN, WEIMING. Autothermal reforming of methane over Ni Catalysts supported on CuO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15, 2006. 122 p.

Catalisadores de Ni/Al₂O₃ com diferentes teores metálicos: influência do tamanho de partícula nas propriedades catalíticas, XX Sicat – Simpósio Ibero Americano de Catálise, in CD, 2006. 1 p.

CAVALHEIRO, E. T. G. ; IONASHIRO, M. ; BREVIGLIERI, S. T. ; MARINO, G. ; CHIERICE, G. O. . A Influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas. Química Nova, 3, 1995. 305 p.

CESQUINI, R. G. Síntese de aluminas utilizando-se o método sol-gel caracterização e aplicação em reações de epoxidação. Campinas, UNICAMP, 2004, p. 58. (Dissertação).

CHANLOTIS, A.K.; POULIKAKOS, D. Modeling and optimization of catalytic partial oxidation methane reforming for fuel cells. Journal of Power Sources, 142, 2005. 184 p.

CHEEKATAMARLA, P. K.; FINNERTYA, C.M. Reforming catalysts for hydrogen generation in fuel cell applications. Journal of Power Sources, 160, 2006. 490 p.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. Análise Instrumental. 1^a ed. Rio de Janeiro. Editora Interciência Ltda, 2000.

CLARIDGE, J.B; GREEN, M.L.H.; TSANG, S.C. Methane conversion to synthesis gas by partial oxidation and dry reforming over rhenium catalysts. Catalysis Today, 21, 1994. 455 p.

CONTE, M., IACOBAZZI, A., ROCHETTI, M., VELLONE, R., Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the art and technological perspectives, Journal of Power Sources, 100, 2001. 171 p.

CORBO, P.; MIGLIARDINI, F. Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. International Journal of Hydrogen Energy. In Press, 2006.

DAMYANOVA, S.; PEREZ.; C.A.; SCHMAL, N.; BUENO, J.M.C. Characterization of ceria-coated alumina carrier. Applied Catalyst. A: General, 234, 2002. 271 p.

DANTAS, S. C. Influência do teor de níquel e efeito promotor de Ag, Fe, Pd, e Pt ao catalisador Ni/CeZrO₂ nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano. UFU – MG. 2007. Dissertação

DIAS, J. A. C; ASSAF, J.M. Autothermal reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals. Journal of Power Sources, 130, p. 106-110, 2004.

DIAS, J. Estudo da influência de baixos teores de platina em catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ nos processos de reforma a vapor , oxidação parcial e reforma oxidativa do metano. UFSCar – São Carlos – SP, 2002. (Dissertação)

DIAS, J. Reforma autotérmica do metano: Estudo do processo e de catalisadores. UFSCar – São Carlos – SP, 2005. (Tese)

DICKS, A.L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. *Journal of Power Sources*, 61, 1996. 113 p.

DINIZ, A. F. Estudo de Catalisadores $x\%Ni/CeZrO_2$ na reação de reforma do metano com CO_2 e H_2O . Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia-MG, 2004.

DONG, W. S.; ROH, H. S.; JUN, K. W.; PARK, S. E.; OH, Y. S., Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content, *Applied Catalysis A: General*, 226, 2002. 63 p.

DUCHET, J. C.; TILLIETTE, M. J. COURNET. *Catal. Today*, 507, 1997.

ESCRITORI, J. C. Reforma Autotérmica do metano em catalisadores de Ni/CeZrO₂/Al₂O₃ para a produção de hidrogênio – UFU – Uberlândia – MG, 2007.

FARRAUTO, R. F. *Fundamentals of industrial catalytic processes*. McHill. London. 1997

FATSIKOSTAS, A. N.; KONDARIDES, D. L.; VERYKIOS, X. E., Production of hydrogen for fuel cell by reformation of biomass-derived ethanol, *Catalysis Today*, 75, 2002. 145 p.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S., Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions, *Journal of Power Sources*, 87, 2000. 28 p.

HOOK, J.P. V. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 21, 1981.

HORI, C.E.; PERMANA, H.; SIMON NG, K.Y.; BRENNER, A.; MORE, K.; RAHMOELLER, K.M.; BELTON, D., Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system, *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 1998. 105 p.

HOU, Z.; CHEN, P.; FANG, H.; ZHENG, X.; YASHIMA, T. Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 2006. 555 p.

HU, Y. H.; RUCHENSTEIN, E. Transient kinetic studies of partial oxidation of CH₄. *Journal of Catalysis*, 158, 1996. 260p.

JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center of Diffraction Data, Pennsylvania USA, 2001.

KOZLOV, A. I.; KIM, D. H.; YEZERETS, A.; ANDERSEN, P.; KUNG, H. H.; KUNG, M. C., Effect of preparation method and redox treatment on the redutibility and structure of supported ceria-zirconio mixed oxides, *journal of Catalysis*, 209, 2002. 417 p.

LAOSIRIPOJANA, N.; CHADWICK, D.; ASSABUMRUNGRAT, S. Effect of high surface area CeO₂ and CeZrO₂ supports over Ni Catalyst on CH₄ reforming with H₂O in the presence of O₂, H₂, and CO₂. Chemical Eng. Journal 138, 2008. 264 p.

LEITENBURG, C.; TROVARELLI, AL.; LLORCA, J.; CAVANI, F.; BENI, G., The effect of doping CeO₂ with zirconium in the oxidation of isobutane, Applied Catalysis A: General, 139, 1996. 161 p.

LISBOA, J.S. Reforma Autotérmica do Metano em Catalisadores a Base de Níquel. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Fluminense. Niterói-RJ, 2005.

LIU, B. S.; AU, C. T. Carbon deposition and catalyst stability over La₂NiO₄/γ-Al₂O₃ during CO₂ reforming of methane to syngas. Applied Catalysis A: General 244, 2003. 181 p.

LIU, S.; XIONG, G.; DONG, H.; YANG, W. Appl. Catal. A. 202 (2000)141.

LUNSFORD, J.H., Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, Catalysis Today, 63, 2000. 165 p.

MARELLA, M.; TOMASELLU, M.; MEREGFALLI, L. Preparation of Catalysis VI, 1995. 327 p.

MERCERA, P. D. L.; OMMEN, J. G. VAN.; DESBURG, E. B. M. Appl Catal. A-Gen, 71, 1991. 363 p.

MISRA, C. Industrial alumina chemicals. American Chemical Society, 3, 1987. 177 p.

MOKHNACHUK, O.V.; SOLOVIEV, S. O.; KAPRAN, A. YU. Effect of rare-earth element oxides (La_2O_3 , CeO_2) on the structural and physico-chemical characteristics of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ monolithic catalysts of nitrogen oxide reduction by methane. Catalysts Today, 119, 2007. 145 p.

MORIOKA, H.; SHIMIZU, Y.; SUKENOBU, M.; ITO, K.; TANABE, E. SHISHIDO, T.; TAKEHIRA, K., Partial oxidation of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts prepared from Ni-Ca/Al-layered double hydroxide, Applied Catalysis A: General, 215, 2001. 11 p.

NATESAKHAWAT, S., OKTAR, O., OZKAN, U. S. Effect of Lanthanide Promotion on Catalytic Performance of sol-gel $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalysts in Steam Reforming of Propane, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 241, 2005. 133 p.

NAVARRO, R.M.; ÁLVAREZ-GALVAN, M.C.; ROSA, F.; FIERRO. Hydrogen production by oxidative reforming of hexadecane over Ni and Pt catalysts supported on Ce/La-doped Al_2O_3 . Applied Catalysis A: General, 297, 2006. 60 p.

OTSUKA, K.; WANG, Y.; SUNADA, E.; YAMANAKA, I., Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide, Journal of Catalysis, 175, 1998. 152 p.

PARIZOTTO, N. V. Catalisadores de Ni/Al₂O₃ utilizados nas reações de reforma de CH₄: influência de promotores nas propriedades superficiais e catalíticas. UFSCar – São Carlos – SP, 2007. (Tese)

PARIZOTTO, N. V.; LIBERATORI, J.W.C.; MARQUES, C.M.P.; BUENO, J.M.C., Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Ni/Al₂O₃: Estrutura superficial dos catalisadores com promotores de resistência à deposição de carbono”. UFSCar – São Carlos – SP, 2003.

PENGPANICH, S.; MEEYOO, V.; RIRKSOMBOON, T. Methane partial oxidation over Ni/CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts. *Catalysis Today*, 2004. 95 p.

POMPEO, F., NICHIO, N.N., SOUZA, M.M.V.M., CEZAR, D.V., FERRETTI, O.A., SCHMAL, M. Study of Ni catalysts on α -Al₂O₃ and ZrO₂ applied in methane reforming with CO₂. *Appl Catal A Gen*, 316, 2007. 175 p.

PONEC, V.; BOND, G. C. Studies in surface science and catalysis. V. 95; *Catalysis by metals and alloys*. Amsterdã, Holanda, Elsevier, 1995.

ROH, H. S.; JUN, K W.; DONG, W. S.; CHANG, J. S.; PARK, S. E.; JOE, Y. Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane, *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*, 181, 2002. 137 p.

SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over Ni/MxOy-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. *Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2007. 1462 p.

SANTOS, A.C.S.F. Efeito do teor de CeO₂ em catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ para as reações de Oxidação Parcial e Reforma do Metano, São Carlos, UFSCar, 2005, p.147 (tese)

SLARGTERN, A.; OBBYE, U.; BLOM, R.; DAHL, I. M.; FJELLVAG, H. Characterization of Ni on La modified Al₂O₃ catalysts during CO₂ reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, 165, 1997. 379 p.

SMEDS, S.; SALMI, T.; LINDFORS, L. P. Chemisorption and TPD studies of hydrogen on Ni/Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General* 144, 1996. 177 p.

SNAK, I.; ZIELINSKI, J. Effects of support on hydrogen adsorption/desorption nickel. *Applied Catalysis A: General* 334, 2008, 268 p.

SONG, C. S. *Catal. Today*, 77, 2002. 17 p.

STOJILOVIC, N.; BENDER E. T.; RAMSIER, R. D. Surface chemistry of zirconium. *Progress in Surface Science* 78, 2005. 101p.

STAGG-WILLIAMS, S. M.; NORONHA, F. B.; FENDLEY, G.; RESASCO, D.E., CO₂ reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ catalysts promoted with La and Ce oxides, *Journal of Catalysis*, 194, 2000. 240 p.

TERRIBILE, D.; TROVARELLI, A.; LLORCA, J.; LEITENBURG, C. D.; DOLCETTI, D. The synthesis and characterization of mesoporous high-surface area ceria prepared using a hybrid organic/inorganic route. *Journal of Catalysis*, 178, 1998. 299 p.

TRIMM, D. L. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1997. 16 p.

TRIMM, D. L.; ÖNSAN, Z.I. *Catal. Rev. Eng.*, nº 43, 2001. 1 p.

TRIMM, D.L. Catalysis for the control of coking during steam reforming. *Catalysis Today* 49, 1999. 3 p.

TROVARELLI, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂ – Containing Materials. *Catalysis Review Science Engineering*, 38, 1996. 439 p.

TSIPOURIARI, V.A., EFSTATHIOU, A.M., ZHANG, Z.L., VERYKIOS, X.E. Reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over supported Rh catalysts. *Catal. Today*, 21, 1994. 579 p.

VÁZQUEZ, A.; LÓPEZ, T. GÓMEZ, R.; BOKHIMI, MOLARES, A. & NOVARO, O. “ X-Ray Diffraction, FTIR, and NMR Characterization of Sol-Gel Alumina doped with Lanthanum and Cerium”. *Journal of Solid State Chemistry*. 128, 1997. 161 p.

WANG, S.; LU, G.Q. Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19, 1998. 267 p.

WANG, X.; GORTE, R.J. *Catal. Lett.* 73 (2001)15.

WANG, Y. H.; ZHANG, J. C. Hydrogen production on Ni-Pd-Ce/ γ -Al₂O₃ catalyst by partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons for potential application in fuel cells, 84, 2005. 1926 p.

WEI, J.M., XU, B.Q., Li,J.L., CHENG, Z.X., ZHU, Q.M. Highly active and stable Ni/ZrO₂ catalyst for syngas production by CO₂ reforming of methane. *Appl Catal A*, 196, 2000. 167 p.

YAMASAKI, M.; HABAZAKI, H.; ASAMI, K.; IZUMIYA, K.; HASHIMOTO, K. Effect of tetragonal ZrO₂ on the catalytic activity of Ni/ZrO₂ catalyst prepared from amorphous Ni-Zr alloys. *Catalysis Communications* 7, 2006. 24 p.

YAO, H. C; YAO, Y.F.Y. Ceria in automotives exhaust catalysis: I. Oxygen. *Journal of Catalysis*, 86, 1984. 254 p.

YAO, M. H.; BAIRD, R. J.; KUNZ, F. W.; HOOST, T. E., An XRD and TEM investigation oh the structure of alumina-supported ceria-zirconia, *Journal of Catalysis*, 166, 1997. 67 p.

ZNAK, L.; STOLECKI, K.; ZIELINSKI, J. The effect of cerium, lanthanum and zirconium on nickel/alumina catalysts for the hydrogenation of carbon oxides. *Catalysis Today*, 101, 2005. 65 p.