

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

HIDROTALCITAS DE Ni-Mg-Al COMO PRECURSORES DE  
CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A  
PARTIR DE BIOGÁS

WAGNER PEDROTTI

SÃO CARLOS

2010

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

WAGNER PEDROTTI

HIDROTALCITAS DE Ni-Mg-Al COMO PRECURSORES DE  
CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A  
PARTIR DE BIOGÁS

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

Orientador: Dr. José Mansur Assaf

SÃO CARLOS

2010

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

P372hn

Pedrotti, Wagner.

Hidrotalcitas de Ni-Mg-Al como precursores de catalisadores para produção de gás de síntese a partir de biogás / Wagner Pedrotti. -- São Carlos : UFSCar, 2010. 108 f.


Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Catálise. 2. Reforma - metano. 3. Biogás. 4. Hidrotalcita. I. Título.

CDD: 660.2995 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **WAGNER PEDROTTI** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 29 DE JULHO DE 2010.

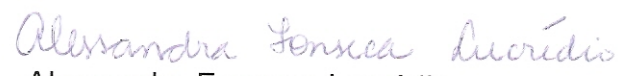
BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf  
**Orientador, UFSCar**



Luiz Fernando de Moura  
Luiz Fernando de Moura  
**UFSCar**



Alessandra Fonseca Lucrédio  
Alessandra Fonseca Lucrédio  
**USP**

*Dedico este trabalho a minha família: meus pais, Olívio e Fátima, meu irmão Vanderlei e minha irmã Elaine, que caminharam comigo durante todo mestrado, me ensinando o dom do amor e carinho. E aos meus amigos por estar sempre presente nos momentos de grandes conquistas.*

*Em especial a senhora minha Mãe, ofereço esta conquista com a mais profunda admiração e respeito, por estar sempre lutando para vencer seu problema de saúde, sem perder a esperança.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela inspiração e sabedoria durante a redação da dissertação, pela fé e vida concedida.

À minha família, pelo amor, apoio, ternura e por sempre ter mantido a esperança para que este sonho pudesse ser concretizado, mesmo quando eu não tinha mais esperança. A Adriana, pelo amor, ensinamentos, apoio nas horas difíceis, durante as matérias obrigatórias e no final do trabalho e principalmente por não ter me deixado desanimar durante todo o mestrado.

Ao Prof. Dr. José Mansur Assaf, eterno orientador, pelos ensinamentos, que foram muitos, sem perder a paciência, mantendo sempre a sensatez e a tranqüilidade em todos os momentos.

Aos professores da catalise pelos ensinamentos e ajuda, quando possível e a professor Luiz Augusto Martins Ruotolo pelas tentativas de realizar as análises de absorção atômica.

Ao Professor Luiz Fernando de Moura especialmente pela ajuda na utilização do simulador de equilíbrio termodinâmico ASPEN PLUS.

Aos amigos do laboratório de catalise, Tatiana pelos ensinamentos na linha de reação, Cinthia pelas análises de DRX, Wellington pela análise de desidrogenação, ao meu grande amigo Thiago e todos demais participantes do LabCat. E a Erika, secretária do LabCat, por toda a ajuda quando possível.

Aos amigos do bloco 42, Dimas (Biro), David (Capelão), Lucas (Pirikito), Rodrigo, David (Haula).

Aos técnicos e amigos Francisco (Espanhol), Guilherme e Rômulo.

A FAPESP pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Catalisadores obtidos através da decomposição térmica dos precursores com estrutura tipo hidrotalcitas  $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+} [\text{CO}_3]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Ni}_{1-x} + \text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+} [\text{CO}_3]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , foram preparados, caracterizados e testados na reação de reforma seca e reforma oxidativa do metano. Os precursores foram modificados com a adição de níquel durante a precipitação e através do método de impregnação, visando o aumento da estabilidade térmica, dispersão do metal ativo e resistência à deposição de carbono durante a reforma seca do metano. Todos os óxidos com estrutura tipo hidrotalcita foram preparados pelo método de precipitação a pH constante, com exceção dos óxido impregnados, utilizando sais de nitratos dos metais como sais de partida. Os catalisadores e precursores foram caracterizados por Difração de Raios X, Análise Termogravimétrica, Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Induzido, Medidas de Área Superficial – Método B.E.T. e Redução a Temperatura Programada. Os resultados indicam que o método de precipitação proporcionou a formação da estrutura tipo hidrotalcita e as diferentes temperaturas de tratamento térmico, resultaram em óxidos mistos com a estrutura desejada e com propriedades interessantes do ponto de vista para a aplicação em catalise heterogênea. A partir de 650°C é observada a formação dos óxidos mistos, porém é observada a formação de espécies de níquel com diferentes interações com o suporte, assim quando a temperatura de calcinação foi aumentada para 850°C o óxido obtido tornou-se mais estável, o que determinaram novas propriedades físicas e estruturais a estes óxidos. Verificou-se, nos ensaios catalíticos, que a adição de diferentes quantidades de magnésio, influenciou na atividade e estabilidade dos óxidos formados, quando comparados com amostras que continham apenas Ni/Al. O óxido misto com composição 12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al foi a que se mostrou mais ativa e resistente a desativação durante o ensaio reacional, mas outros catalisadores também apresentaram resultados interessantes.

Palavras-Chaves: hidrotalcita, reforma seca, óxido misto.

## Abstract

Catalysts obtained by thermal decomposition of the precursors with hydrotalcite-like structure  $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{CO}_3]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{CO}_3]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  were prepared, characterized and tested in the reactions of dry and oxidative reforming of methane. The precursors were modified with the addition of nickel during the precipitation or by impregnation, in order to increase the thermal stability and dispersion of the active metal and the resistance against carbon deposition during the reaction. The catalyst precursors were characterized by X-ray diffraction, thermal and gravimetric analysis, atomic emission spectroscopy, surface area determination (BET method) and temperature programmed reduction. The results indicated that the precipitation method led the formation of the hydrotalcite-type structure and that the variation in the calcination temperature resulted in mixed oxides with the desired structure: at 650 °C the mixed oxides were formed, but when the calcination temperature was increased to 850 °C these oxides had become more stable. It was observed in the catalytic experiments that the addition of different amounts of magnesium influenced the activity and stability of the oxides, when compared with samples that contained only Ni/Al. The mixed oxide with composition 12.67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al was the more active and resistant to deactivation during the reaction.

**Key Words:** hydrotalcite, dry reforming, mixed oxide.



**SUMÁRIO**

RESUMO.....	i
ABSTRACT .....	ii
ÍNDICE DE TABELAS .....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	vii
1 – INTRODUÇÃO .....	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 – Gás Natural .....	3
2.2 – Biogás .....	5
2.3 – Hidrogênio.....	6
2.4 - Gás de Síntese .....	7
2.5 - Produção de Gás de Síntese .....	8
2.5.1 Reforma a vapor do metano.....	8
2.5.2 Reforma Seca do Metano .....	12
2.5.3 - Oxidação Parcial do Metano .....	17
2.5.4 - Reforma oxidativa .....	20
2.6 – Sistema Catalítico .....	222
2.7 – Catalisadores dos Processos.....	23
2.7.1 - Precursor: Argilas Aniônicas .....	23
2.7.2 Características dos Cátions Metálicos. ....	25
2.7.3 - Características dos Ânions. ....	26
2.7.4 - Sistema Cristalino .....	277
2.7.5 Parâmetros de preparação dos hidróxidos duplos lamelares.....	28
2.7.5.1 Velocidade de adição.....	28
2.7.5.2 Fatores relacionados com as características dos cátions. ....	299
2.7.6 Propriedades dos hidróxidos duplos lamelares.....	30

2.7.6.1 Estabilidade térmica.....	311
2.7.6.2 Efeito memória.....	322
3- OBJETIVOS.....	344
4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	355
4.1 – Reagentes Utilizados.....	355
4.2 - Preparação dos catalisadores.....	366
4. 2. 1 Preparação de argila aniônica tipo hidrotalcita. ....	366
4.2.1.1 Preparação do precursor hidrotalcita em matriz Mg/Al .....	366
4.2.1.2 Preparação do catalisador a partir do precursor hidrotalcita em matriz Ni+Mg/Al. ....	377
4.2.2 – Impregnação do níquel nos óxidos mistos obtidos a partir dos precursores hidrotalcita.....	399
4.2.3 – Preparação dos precursores níquel/alumina.....	399
4.3 – Caracterizações dos precursores e catalisadores.....	40
4.3.1 – Difração de raios X .....	411
4.3.2 - Análise Química por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES).....	422
4.3.3 – Determinação de área superficial específica – método de B.E.T .....	433
4.3.4 – Redução a Temperatura Programada com hidrogênio – RTP-H <sub>2</sub> . .....	455
4.3.5 - Análise termogravimétrica (ATG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG).....	466
4.4 – Ensaio Catalítico.....	466
4.4.1 – Procedimento experimental. ....	466
4.4.2 – Estudo do processo de reforma seca do metano.....	499
4.4.3 – Estudo do processo de reforma oxidativa do metano. ....	511

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	522
5.1 Caracterizações dos Catalisadores.....	522
5.1.1 – Difração de raios X (DRX).....	522
5.1.2 Parâmetros de rede .....	566
5.1.3 Diâmetro médio dos Cristalitos .....	599
5.1.4 Análise Termogravimétrica .....	611
5.1.5 Formação do óxido misto.....	644
5.1.6 Análise Química.....	688
5.1.7 Área superficial específica (B.E.T) .....	699
5.1.8 Redução a Temperatura Programada (RTP).....	71
5.2 Ensaio Catalítico.....	788
5.2.1 Reforma seca do metano.....	788
5.2.2 Reforma Oxidativa. ....	91
6 – CONCLUSÕES .....	1022
7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	1044
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	1055

## ÍNDICE DE TABELAS

### Capítulo 2

<b>Tabela I</b> - Composição do gás natural por região. ....	3
<b>Tabela II</b> - Composição do gás livre e gás em solução .....	5
<b>Tabela III</b> - Hidróxidos duplos lamelares, com diferentes simetrias. ....	28
<b>Tabela IV</b> - combinação de cátions que produziram hidróxidos duplos lamelares.....	30

### CAPITULO 4

<b>Tabela V</b> - Variáveis de preparação das hidrotalcitas com matriz Mg/Al ...	377
<b>Tabela VI</b> - Variáveis de preparação das hidrotalcitas com matriz Ni-Mg/Al .....	388
<b>Tabela VII</b> - Variáveis de preparação dos precursores níquel/alumínio.....	40

### CAPITULO 5

<b>Tabela VIII</b> - Parâmetro de rede $a$ e $c$ calculados para as diferentes razões molares de magnésio/alumínio e níquel+magnésio/alumínio.....	57
<b>Tabela IX</b> - Diâmetro médio das partículas calculado a partir da equação de Scherrer. ....	60
<b>Tabela X</b> – Teores dos óxidos metálicos presentes nos catalisadores (%Peso). ....	68
<b>Tabela XI</b> - Áreas específicas dos catalisadores .....	69
<b>Tabela XII</b> - Áreas específicas dos catalisadores calcinados a diferentes temperaturas.....	71
<b>Tabela XIII</b> - Dados obtidos através das curvas de RTP dos catalisadores estudados.....	77

## ÍNDICE DE FIGURAS

### CAPITULO 2

- Figura 1** - Representação do reservatório onde esta contida a mistura de gás associado e gás não associado. Fonte: (GASPETRO, 2009) ..... 4
- Figura 2** - Estrutura da brucita e da hidrotalcita (GOH, LIM, ,ONG.,2008) .. 24
- Figura 3** - Diferença entre os polítipos 3R, 2H e 1H..... 27
- Figura 4** - Termograma de uma amostra tipo hidrotalcita..... 31
- Figura 5** - Esquema do efeito memória dos hidróxidos duplos lamelares. 333

### CAPITULO 4

- Figura 6** - Fluxograma da linha de reação..... 488
- Figura 7** - Esquema de montagem do reator para ensaios catalíticos. .... 499

### CAPITULO 5

- Figura 8** - Difractogramas de raios X das hidrotalcitas com razões molares de 4/1, 3/1 e 2/1 em matriz Mg/Al ..... 533
- Figura 9** - Difractogramas de raios X das hidrotalcitas preparadas com substituição de 15% de magnésio por níquel, em relação à razão molar de 4/1 e 3/1 e 2/1 Mg/Al..... 544
- Figura 10** – Difractogramas de raios X das hidrotalcitas preparadas com 14% de níquel com variação de 2,85 a 1 na razão molar Mg/Al ..... 55
- Figura 11** - Ditractogramas de raios X das bayeritas preparadas pelo método de precipitação..... 56

<b>Figura 12</b> - Termograma das hidrotalcita com razão molar $Mg_4/Al$ e $Ni+Mg_{2,85}/Al$ .....	611
<b>Figura 13</b> - Termograma das hidrotalcitas com razão molar $Mg_3/Al$ e $Ni+Mg_2/Al$ .....	61
<b>Figura 14</b> - Termograma das hidrotalcitas com razão molar $Mg_2/Al$ e $Ni+Mg_{1,35}/Al$ .....	622
<b>Figura 15</b> - Termograma das hidrotalcitas com razões molares 4/1, 3/1 e 2/1 $Mg/Al$ .....	63
<b>Figura 16</b> - Termograma das hidrotalcitas com razões molares 2,85/1, 2/1 e 1,35/1 $Ni+Mg/Al$ .....	634
<b>Figura 17</b> – Difratomogramas de raios X das amostras calcinadas a 650 e 850°C.....	66
<b>Figura 18</b> - Difratomogramas de raios x dos óxidos mistos com razão molar de 4/1, 3/1 e 2/1 de $Mg/Al$ submetidos ao método de impregnação .....	67
<b>Figura 19</b> - Difratomogramas de raios x dos óxidos mistos $Ni/Al$ .....	688
<b>Figura 20</b> - Redução à Temperatura Programada dos catalisadores com 14,53% $Ni-Mg_{2,85}/Al$ calcinadas nas temperatura de 650 e 850°C.....	72
<b>Figura 21</b> - Redução a Temperatura Programada dos catalisadores com 14,30% $Ni-Mg_2/Al$ calcinadas nas temperaturas de 650° e 850°C.....	733
<b>Figura 22</b> - Redução a Temperatura Programada das amostras com 12,67% $Ni-Mg_{1,35}/Al$ calcinadas nas temperatura de 650 e 850°C. ....	74
<b>Figura 23</b> - Redução a Temperatura Programada dos catalisadores com diferentes razão $Mg/Al$ calcinadas na temperatura de 850°C. ....	75
<b>Figura 24</b> - Redução a Temperatura Programada dos catalisadores com 15% de níquel impregnadas no óxido misto com diferentes razão $Mg/Al$ ..	75
<b>Figura 25</b> - Redução a Temperatura Programada dos catalisadores com diferentes teores de $Ni/Al$ .....	76

- Figura 26** - Conversão de (A) CH<sub>4</sub> e (B) CO<sub>2</sub> versus tempo de reação, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 850°C. T<sub>Reação</sub> = 700°C..... 799
- Figura 27** - Razão (A) XCH<sub>4</sub>/XCO<sub>2</sub> e (B) H<sub>2</sub>/CO versus tempo de reação, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 850°C. T<sub>Reação</sub> = 700°C..... 80
- Figura 28** – Frações molares dos gases efluentes em função do tempo de reação, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 850°C. A:14,53% Ni-Mg<sub>2,85</sub>/Al, B:14,30% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al e C:12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al..... 822
- Figura 29** - Conversão de (A) CH<sub>4</sub> e (B) CO<sub>2</sub> versus tempo de reação, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 650°C. T<sub>Reação</sub> = 700°C..... 833
- Figura 30** - Conversão de (A) XCH<sub>4</sub>/XCO<sub>2</sub> e (B) H<sub>2</sub>/CO versus tempo de reação, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 650°C. T<sub>Reação</sub> = 700°C.....844
- Figura 31** - Frações Molares dos gases efluentes versus tempo de reação da reforma seca, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 650°C. A:14,53% Ni-Mg<sub>2,85</sub>/Al, B:14,30% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al e C:12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al. T<sub>Reação</sub> = 700°C ..... 85
- Figura 32** - Conversão de (A) CH<sub>4</sub> e (B) CO<sub>2</sub> versus tempo de reação, com os catalisadores preparados pelo método de impregnação. T<sub>Reação</sub> = 700°C. .... 86
- Figura 33** - Razão (A) XCH<sub>4</sub>/XCO<sub>2</sub> e (B) H<sub>2</sub>/CO versus tempo de reação, com os catalisadores preparados pelo método de impregnação. T<sub>Reação</sub> = 700°C. .... 87
- Figura 34** - Frações molares dos gases efluentes em função do tempo de reação da reforma seca, com os catalisadores preparados pelo método de impregnação A:15% Ni-Mg<sub>4</sub>/Al, B: 15% Ni-Mg<sub>3</sub>/Al, C:15% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al Al ..... 88

- Figura 35** - Conversão de (A) CH<sub>4</sub> e (B) CO<sub>2</sub> versus tempo de reação, com os catalisadores preparados com Ni/Al. T<sub>Reação</sub> = 700°C. .... 869
- Figura 36** - Razão (A) XCH<sub>4</sub>/XCO<sub>2</sub> e (B) H<sub>2</sub>/CO versus tempo de reação, com os catalisadores preparados com Ni/Al. T<sub>Reação</sub> = 700°C. ....879
- Figura 37** - Frações molares dos gases efluentes em função do tempo de reação da reforma seca, com os catalisadores preparados com Ni/Al A:15% Ni/Al, B: 14,53% Ni/Al, C:12,67% Ni/Al. .... 90
- Figura 38** - Conversão de (A) CH<sub>4</sub> e (B) CO<sub>2</sub> versus tempo de reação dos catalisadores preparados pelo método de precipitação. T<sub>Reação</sub> = 700°C..... 91
- Figura 39** - Fração molar de equilíbrio Termodinâmico versus temperatura de reação. .... 93
- Figura 40** - Conversão de (A) CH<sub>4</sub> e (B) CO<sub>2</sub> versus tempo de reação dos catalisadores preparados pelo método de precipitação. T<sub>Reação</sub> = 650°C .... 94
- Figura 41** - Razão (A) XCH<sub>4</sub>/XCO<sub>2</sub> e (B) H<sub>2</sub>/CO versus tempo de reação dos catalisadores preparados pelo método de precipitação. T<sub>Reação</sub> = 650°C .... 94
- Figura 42** - Frações molares dos gases efluentes da reação de reforma oxidativa com os catalisadores: A: 14,53% Ni-Mg<sub>2,85</sub>/Al, B: 14,30% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al e C: 12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al. T<sub>Reação</sub> = 650°C ..... 96
- Figura 43** - Conversão de (A) CH<sub>4</sub> e (B) CO<sub>2</sub> versus tempo de reação, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação calcinados a 650°C. T<sub>Reação</sub> = 650°C..... 97
- Figura 44** - Razão (A) XCH<sub>4</sub>/XCO<sub>2</sub> e (B) H<sub>2</sub>/CO versus tempo de reação, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 650°C. T<sub>Reação</sub> = 650°C. T<sub>Reação</sub> = 650°C. .... 97
- Figura 45** - Frações molares dos gases efluentes da reação de reforma oxidativa, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 650°C. A: 14,53% Ni-Mg<sub>2,85</sub>/Al, B: 14,30% NI-Mg<sub>2</sub>/Al e C: 12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al. T<sub>Reação</sub> = 650°C. T<sub>Reação</sub> = 650°C..... 98



**Figura 46** - Conversão de (A)  $\text{CH}_4$  e (B)  $\text{CO}_2$  versus tempo de reação dos catalisadores preparados pelo método impregnação.  $T_{\text{Reação}} = 650^\circ\text{C}$ . ..... 99

**Figura 47** - Razão (A)  $X_{\text{CH}_4}/X_{\text{CO}_2}$  e (B)  $\text{H}_2/\text{CO}$  versus tempo de reação dos catalisadores preparados pelo método de impregnação.  $T_{\text{Reação}} = 650^\circ\text{C}$ . 100

**Figura 48** - Frações molares dos gases efluentes da reação de reforma oxidativa para os catalisadores preparados pelo método de impregnação A: 15% Ni-Mg<sub>4</sub>/Al, B: 15% Ni-Mg<sub>3</sub>/Al e C:15% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al.  $T_{\text{Reação}} = 650^\circ\text{C}$ . ..... 101

## 1 – INTRODUÇÃO

Devido à existência de muitas reservas de gás natural no âmbito mundial, vários estudos têm sido investigados para o desenvolvimento de novas formas de obtenção de combustíveis e matéria-prima petroquímica para a utilização nos mais diversos fins, entre elas destacam-se a produção de gás de síntese, com uma alternativa de valorização do gás metano. O metano pode ser encontrado em fontes isoladas ou em conjunto com o petróleo. Este gás também pode ser produzido por fermentações anaeróbicas, que converte a matéria orgânica em metano e dióxido de carbono.

Há muitas décadas a reforma a vapor do metano vem sendo utilizada para a produção de gás de síntese ( $H_2 + CO$ ) que se tornou um produto de grande interesse industrial, pois pode ser utilizado como matéria-prima deste o refino do petróleo (hidrogenação) ou para a produção de combustíveis sintéticos. Com a possibilidade de transformar o gás de síntese em produtos de maior valor, muitos pesquisadores têm buscado métodos de viabilizar a produção deste gás, através da reforma com  $CO_2$  (reforma seca), pois a relação ( $H_2/CO$ ) resultante é mais apropriada para a produção de metanol, oxialcoois e para as reações de Fischer-Tropsch (BHARADWAY, SHMIDT,1995).

A reforma com dióxido de carbono também possui um papel ambiental na produção de combustíveis sintéticos, pois consome gases parcialmente responsáveis pelo efeito estufa. Porém, estudos demonstraram que em um balanço global, a utilização da reforma com  $CO_2$  não seria capaz de reduzir a quantidade de  $CO_2$ , a ponto de minimizar o aquecimento global (ARMOR, 1999).

Do ponto de vista industrial a reforma seca apresenta algumas dificuldades, entre elas pode-se destacar a necessidade em se obter  $CO_2$  com alto grau de pureza e grande volume, além da rápida desativação dos catalisadores por deposição de carbono. Para tentar resolver parte destas

dificuldades, a utilização do biogás tem sido estudada como uma alternativa, pois contem os dois gases (metano e dióxido de carbono), utilizado como matéria-prima para a reforma seca.

Pesquisas sobre catalisadores para a reforma seca do metano, com o objetivo de minimizar a desativação por depósito de carbono têm sido concentradas sobre suportes e catalisadores de metais nobres. No entanto, catalisadores com metais nobres, possuem custo elevado, em comparação com os inúmeros outros metais ativos. Dentre os metais mais utilizados como catalisador para reforma do metano destaca-se o níquel, pois o mesmo apresenta boa atividade e custo relativamente mais barato quando comparado com os metais nobres. Assim a utilização de suportes adequados permite a modificação da atividade destes catalisadores e soluciona em partes o problema da desativação provocada pela formação de depósito de carbono, já que o níquel está muito propenso a este fenômeno (MONDAL, CHOUDHARY, JOSHI. 2007).

Com o objetivo de obter catalisadores estáveis estudou-se, neste trabalho, a utilização de óxidos mistos obtidos da transformação térmica de estruturas tipo hidrotalcita. Foram avaliados os efeitos das variáveis do método de preparação do precursor hidrotalcita e do método de introdução do metal ativo (níquel) para a formação dos óxidos mistos Ni/MgO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Gás natural

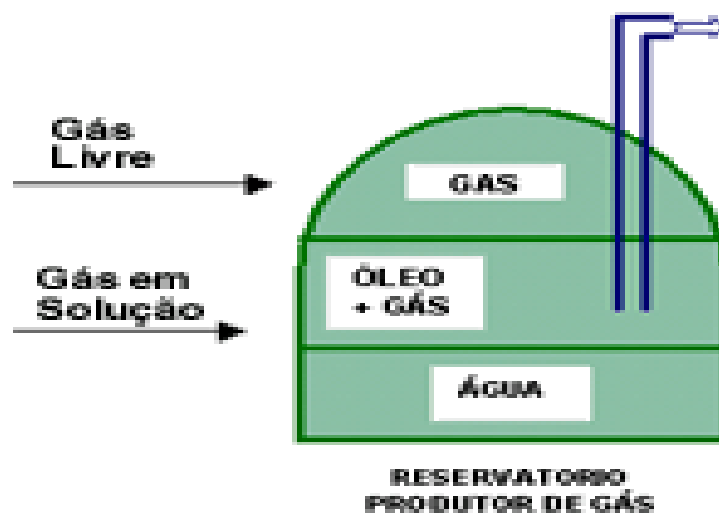
O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos, sendo o metano o de maior proporção. Apresenta também frações de outros gases como o etano ( $C_2H_6$ ), propano ( $C_3H_8$ ), nitrogênio, vapor d'água e alguns contaminantes (gás sulfídrico, dióxido de carbono). Esta composição está diretamente relacionada à região onde o gás natural é encontrado, como mostra a Tabela I.

**Tabela I:** Composição do gás natural por região.

Região	Metano	Etano	Propano	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>
EUA /Califórnia	88,7	7,0	1,9	-	0,6
Canadá/Alberta	91,0	2,0	0,9	-	-
Venezuela	82,0	10,0	3,7	-	0,2
Nova Zelândia	44,2	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> =11,6	-	-	44,2
Iraque	55,7	21,9	6,5	7,3	3,0
Líbia	62,0	14,4	11,0	-	1,1
Reino Unido/ Hewkett	92,6	3,6	0,9	-	-
Rússia/Urengoy	85,3	5,8	5,3	-	0,4
Brasil	85,5	8,3	3,1	-	0,6

Fonte: GASPETRO (2009); ARMOR (1999)

O gás natural possui densidade ( $0,6 \text{ g/cm}^3$ ), menor que a do ar, não possui cheiro e na sua combustão fornece de  $8.000$  a  $10.000 \text{ kcal/cm}^3$ . Sua formação ocorre na natureza em conjunto com petróleo (gás associado) ou na forma livre (gás não associado). O gás associado é aquele que, no reservatório, está dissolvido no petróleo ou sob a forma de capa de gás, porém as maiores ocorrências do gás natural no mundo estão sobre a forma não associada. A Figura 1 apresenta a diferença entre a forma associada e não associada (GASPETRO, 2009).



**Figura 1** - Representação do reservatório onde está contida a mistura de gás associado e gás não associado. Fonte: (GASPETRO, 2009)

Como apresentado, a composição do gás natural pode variar de campo para campo de extração e esta variação, está relacionada com a forma de associação (gás livre ou gás em solução) ou com o fato de ter passado ou não por processamento em unidades industriais. A Tabela II apresenta a composição do gás livre e do gás em solução (GASPETRO, 2009).

**Tabela II:** Composição (%) do gás livre e gás em solução.

Composição	Associado	Não Associado	Processado
METANO	81,47	85,48	88,56
ETANO	9,17	8,26	9,17
PROPANO	5,13	3,06	0,42
ISO-BUTANO	0,94	0,47	-
N-BUTANO	1,45	0,85	-
ISO-PENTANO	0,26	0,20	-
N-PENTANO	0,30	0,24	-
HEXANO	0,15	0,21	-
HEPTANO E SUPERIORES	0,12	0,06	-
NITROGÊNIO	0,52	0,53	1,20
DIOXIDO DE CARBONO	0,39	0,64	0,65

Fonte: GASPETRO (2009).

## 2.2 – Biogás

A busca por fontes produtoras de energias que operem com combustíveis renováveis vem ganhando destaque no cenário mundial. Este interesse é justificado pela crescente preocupação com a degradação ambiental e com a necessidade de substituir os combustíveis provenientes das fontes não renováveis.

No Brasil, com o crescente aumento na produção de etanol ocorre também um aumento na quantidade de vinhaça oriunda do processo de fermentação. Após o processo de destilação, uma fração da rica em matéria orgânica é produzida, sendo necessária a destinação correta desta vinhaça produzida através de um sistema de adequado de tratamento. Este tratamento pode consistir na fermentação anaeróbica

da matéria orgânica para que haja a formação do biogás. Este biogás geralmente é composto por metano (60 - 65%) e CO<sub>2</sub> (30 - 35%). Outras fontes geradoras de metano e CO<sub>2</sub> são os aterros sanitários e estações de tratamento de efluentes domésticos e industriais. Segundo Barrai *et al.*, 2007, as estações de tratamento constituem-se na maior fonte de emissão de metano para a atmosfera. Nos E.U.A corresponde de 3 a 20% do total das emissões lançadas para a atmosfera em 2006 e algumas ações tem sido exigidas para evitar sua emissão.

### 2.3 – Hidrogênio

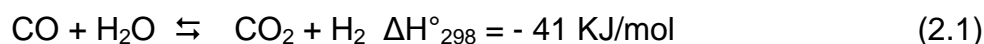
O hidrogênio tem sido amplamente estudado como fonte de energia, pois pode ser aplicado em processos de refino do petróleo, tais como hidrotreatamento, hidrocrackeamento ou em processos petroquímicos, como a produção de amônia e metanol. Além da síntese de combustíveis líquidos o hidrogênio tem sido utilizado como combustível em células combustíveis (“*Fuel Cells*”). Estas não envolvem a combustão do hidrogênio, mas constituem-se em um dispositivo eletroquímico que combina hidrogênio e oxigênio para produzir eletricidade e água, sem poluir o meio ambiente (AYABE *et al.*, 2003).

Atualmente o hidrogênio é produzido pela reação endotérmica da reforma a vapor do metano. Esta tem sido considerada por décadas como a principal forma de obtenção de hidrogênio para a indústria química, oriunda basicamente do gás natural (TWIGG, 1989).

O processo de conversão de hidrocarbonetos em hidrogênio foi descrito pela primeira vez por Tessie du Motay e Marechal em 1868, mas sua primeira aplicação industrial somente foi implementada em 1930 (ADRIS *et al.*, 1996).

Como o hidrogênio é gerado basicamente através do gás natural, as indústrias produtoras estão sempre em busca de novas alternativas para obter maior rendimento com menor custo. Devido a isso, a catálise tem gerado grandes oportunidades de potencializar o mercado da produção de hidrogênio. Porém, o maior desafio está em produzir hidrogênio em grandes volumes, com alta pureza e menor custo possível.

Para produzir hidrogênio com alta pureza é necessária a remoção do CO residual. Esta remoção pode ser feita através da reação de deslocamento gás-água, também conhecida como reação de “*shift*”, representada na equação 2.1, onde o monóxido de carbono reage com a água formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (LIM, BEA, KIM. 2009)



Após a reação de *shift*, o CO<sub>2</sub> é removido através de processos de absorção por solventes químicos, constituindo um novo subproduto do processo.

Um dos catalisadores mais utilizados com alta eficiência na reforma a vapor do metano é o do tipo Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a adição de metais alcalinos terrosos como cálcio, potássio e magnésio tem se mostrado como uma excelente forma de acelerar as reações de remoção de carbono sobre a superfície do catalisador, que promovem sua desativação, através de sua gaseificação. A adição de metais alcalinos tem por finalidade proporcionar ao suporte a propriedade básica, na qual dificultaria a formação de depósito de carbono (TAKENAKA *et al.*, 2003).

## 2.4 - Gás de Síntese

Diferentes tecnologias têm sido aplicadas para a geração de combustíveis renováveis, entre elas podemos destacar a produção de bioálcool, biodiesel e uma gama de combustíveis sintéticos produzidos através do gás de síntese.

A principal vantagem na utilização de gás de síntese tem sido atribuída à possibilidade em obter combustíveis líquidos sem a presença de compostos de enxofre. Outra vantagem que o gás de síntese apresenta é a flexibilidade na obtenção de diferentes razões H<sub>2</sub>/CO, dependendo do processo utilizado (reforma a vapor, seca, oxidação parcial e reforma oxidativa), possibilitando o uso para síntese de diferentes combustíveis líquidos. Os metais mais utilizados como catalisadores nos processos de produção de gás de síntese são o níquel e cobalto, devido ao



baixo custo, comparados com os inúmeros outros metais ativos (BHARADWAY, SSHMIDT.1995).

O gás de síntese normalmente é utilizado para a produção de combustíveis líquidos através da reação de Fischer-Tropsch, apresentada na equação 2.2, que requer uma estequiometria  $H_2/CO = 2$ .



A reação de Fischer-Tropsch continua via propagação da cadeia, com agrupamento de  $-CH_2-$  formando cadeias longas e lineares de hidrocarbonetos. Em seguida, os hidrocarbonetos sintéticos passam pela etapa de hidrotreatamento, gerando produtos acabados como metanol e hidrocarbonetos maiores. Esse processo vem sendo utilizado em escala industrial desde 1950 pela empresa sul africana Sasol. O processo inicial denominado “*Arge Process*” utilizava baixas temperaturas (200-250°C) e médias pressões (20-30 bar) em um reator de leito fixo (CLARKE, 2003).

## 2.5 - Produção de Gás de Síntese

Neste item serão descritas algumas das rotas de produção de gás de síntese relatadas na literatura, como reforma a vapor, reforma seca, oxidação parcial e reforma oxidativa (reforma autotérmica).

### 2.5.1 Reforma a vapor do metano

O processo industrial mais utilizado para a produção de hidrogênio é denominado reforma a vapor do metano (RVM) e tem sido utilizado por décadas como instrumento eficaz para a produção de hidrogênio através do gás natural (TWIGG, 1989).

A RVM é caracterizada por múltiplos processos durante a sua reação. É um processo catalítico que envolve a reação de hidrocarbonetos com vapor d'água, na presença de um catalisador (TWIGG, 1989).

O primeiro estudo detalhado da reação catalítica entre o vapor d'água e o metano foi publicado em 1924. Entretanto somente em 1930 passou a ser aplicado em escala industrial, tendo como matéria-prima o metano e a nafta (ADRIS *et al.*, 1996).

De acordo com Adris *et al.*,(1996), várias operações unitárias constituem o processo de reforma a vapor do gás natural, as quais utilizam catalisadores ou adsorventes. A composição do gás natural é fortemente dependente da sua origem, e algumas fontes de gás natural contêm altos níveis de H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos de cadeia longa. Assim, de início, o gás natural deve ser purificado em uma unidade de hidrodessulfurização (HDS – *Hydrodesulfurization*), que consiste em duas etapas: hidrogenação a alta pressão para redução de tiois para H<sub>2</sub>S e olefinas, usando normalmente catalisadores de cobalto-molibdênio a 290-370°C; seguida da remoção do H<sub>2</sub>S por adsorção em ZnO (340 - 390°C). Esta remoção deve ser feita, pois os compostos de enxofre presentes no gás natural provocam envenenamento irreversível no catalisador empregado na reforma. Se houver a presença de compostos nitrogenados, estes devem ser oxidados a NO<sub>x</sub>. Durante o aquecimento, muito NO<sub>x</sub> pode ser gerado, mas no final do processo este gás é purificado por meio da redução catalítica do NO<sub>x</sub> com NH<sub>3</sub> (ARMOR, 1999).

Os hidrocarbonetos com peso molecular maior que o etano são muito reativo e sobre os tradicionais catalisadores de níquel, em determinadas condições, conduzem rapidamente à geração do coque (carbono depositado na superfície do catalisador), os quais rapidamente podem desativar o catalisador. Para resolver este problema, normalmente adiciona-se uma unidade denominada de pré-reformador, esta unidade tem por finalidade a redução da demanda de calor e a remoção de hidrocarbonetos maiores. A unidade de pré-reforma converte todos os hidrocarbonetos maiores em CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO e vapor d'água, sendo operado a baixas temperaturas (300°C – 525°C) em um reator adiabático. Assim, é possível reduzir a razão total de vapor/carbono, diminuindo assim a tendência de formação de depósito de carbono. Diminuindo o nível de vapor, decresce a pressão na planta e a sua eficiência é aumentada (ARMOR, 1999).

A reforma a vapor do metano é normalmente descrita por duas reações. Segundo Roustrup-Nielsen (1984), a reforma a vapor converte inicialmente os hidrocarbonetos em uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano, apresentados nas equações 2.1 e 2.3, sendo que essas reações constituem o principal processo industrial para a obtenção de hidrogênio e gás de síntese.



A equação 2.3 é denominada de reação de reforma a vapor do metano, por acontecer em altas temperaturas, e na presença de vapor d'água. Nesta reação ocorre a quebra do metano para a formação direta do gás de síntese, o que leva a uma razão molar  $\text{H}_2:\text{CO}$  de 3:1, sem a formação de produtos intermediários (ROSTRUP-NIELSEN,1984).

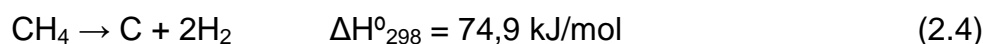
A equação 2.1, representa o deslocamento gás-água (reação de *shift*) favorecida a baixas temperaturas e pouco afetada pela variação da pressão.

A estequiometria da reação sugere que é necessário somente um mol de  $\text{H}_2\text{O}$ , para cada mol de metano, contudo um excesso de vapor é utilizado para evitar a formação e deposição de carbono sobre o catalisador (ARMOR. 1999)

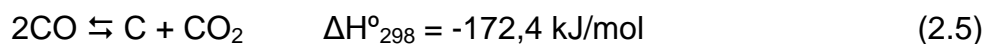
Como já afirmado, reações endotérmicas necessitam de grandes fontes de energia, exigindo que as unidades de processamento geralmente operem em temperaturas de  $800^\circ\text{C}$ . Desta forma, são necessárias altas temperaturas para atingir altos graus de conversão do metano. Logo, com a necessidade de operar os reatores em condições severas, os catalisadores podem sofrer diferentes variações em sua estrutura, podendo levar a desativação por sinterização (queda da atividade catalítica), devido à perda da área superficial ativa ou pela formação de coque. O processo de reforma a vapor pode ser seguido por reações paralelas e indesejáveis, como a *reação* de decomposição direta do metano (equação 2.4) e a *reação de Boudouard* (equação 2.5) onde ocorre o desproporcionamento do CO para a

formação de CO<sub>2</sub> e carbono residual, além destas citadas outras reações podem ocorrer durante a reforma a vapor (ROSTRUP-NIELSEN, SEHESTED, NORSKOV, 2002).

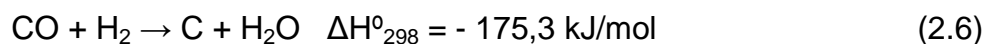
- Reação de decomposição do metano



- Reação de Boudouard (desproporcionamento do CO)



- Reação de redução do CO



Os diferentes mecanismos pelos quais os depósitos carbonáceos podem ser formados resultam em diferentes morfologias, cada qual responsável por um efeito particular sobre a atividade e/ou seletividade do catalisador (BOROWIECKI, GOLEBIOSWSKI 1994; XIANCAI *et al.* 2007).

Catalisadores à base Ni suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> têm se mostrado como um dos mais eficazes entre os catalisadores testados até o momento. Contudo, novas pesquisas demonstram que a utilização de íons alcalinos como cálcio, potássio e magnésio auxiliam e reprimem a deposição de carbono sobre os catalisadores, devido sua propriedade básica (ARMOR, 1999).

Para suprir deficiências como custo de energia para a produção de vapor, e quantidade de água alimentada, as reações de oxidação parcial do metano e a reforma com dióxido de carbono (reforma seca) apresentam-se como alternativas

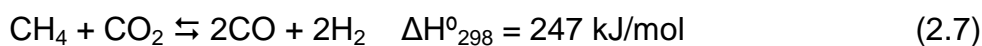
promissoras para a produção de gás de síntese (TSANG, CLARIDGE, GREEN, 1995).

### 2.5.2 Reforma Seca do Metano

Com o interesse em inibir as emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera e com a crescente necessidade da produção de gás de síntese (mistura de H<sub>2</sub>/CO), a reforma do metano com CO<sub>2</sub> tem recebido cada vez mais atenção. Do ponto de vista ambiental, a reforma com CO<sub>2</sub> é um processo interessante, pois consome gases parcialmente responsáveis pelo efeito estufa. Porém, estudos demonstraram que em um balanço global, a utilização da reforma com CO<sub>2</sub> não seria capaz de reduzir a quantidade de CO<sub>2</sub>, a ponto de minimizar o aquecimento global (ARMOR, 1999).

Segundo Bradford e Vannice (1996) todos os metais do grupo VIII A, com exceção do ósmio, depositados em uma variada gama de suportes, têm sido estudados como catalisadores para a reforma do metano com CO<sub>2</sub>. Metais como a platina têm apresentado ser o mais eficiente, e seu emprego tem permitido operar o reator de modo a evitar a desativação e o acúmulo de carbono. Porém, metais nobres possuem um custo elevado e, por este motivo, metais relativamente mais baratos têm sido muito estudados como catalisadores para esta reação a fim de diminuir o custo final do catalisador.

Com a possibilidade do CO<sub>2</sub> reagir com o metano para a produção de gás de síntese, esta rota torna-se atrativa (equação 2.7), contudo há uma grande deficiência em obter quantidades significativas de CO<sub>2</sub>, porém esta pode ser suprida através da fermentação da vinhaça para a produção de álcool, onde todo açúcar consumido é transformado em álcool e dióxido de carbono. Para tentar resolver parcialmente a demanda de dióxido de carbono, a utilização do biogás tem sido empregada como fonte de metano e dióxido de carbono para a reforma seca (ARMOR, 1999).

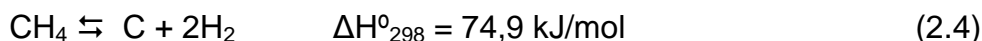


A reforma com CO<sub>2</sub> é caracterizada como uma reação endotérmica. Deste modo, faz-se necessário fornecer grande quantidade de energia para que as moléculas do metano possam reagir com as moléculas de dióxido de carbono. Desta reação, são gerados hidrogênio e o monóxido de carbono em uma razão 1:1 (H<sub>2</sub>:CO) (ROSTRUP-NIELSEN, 1984).

Existem alguns obstáculos para a reforma seca, entre eles pode-se destacar: a endotermicidade, e a baixa taxa de reação. Do ponto de vista industrial, há dificuldade em obtenção de dióxido de carbono puro e concentrado para a utilização no reformador sob condições operacionais. Outra dificuldade encontrada para a realização da reforma seca é a formação de depósitos de carbono, termodinamicamente favorecidas a altas temperaturas, proporcionando assim a rápida desativação do catalisador. Catalisadores a base de níquel estão mais propensos à desativação devido a este fator. Apesar dos problemas citados, a reforma seca está entre as reações catalíticas mais elaboradas, sendo confirmadas por inúmeras publicações em literaturas especializadas (EDWARDS, MAITRA, 1995).

De forma geral, a utilização da reforma do metano vem ganhando destaque nos mais diversos centros de pesquisas, comprovado pelo aumento nas publicações de artigos científicos. Assim com uma busca nos meios de divulgação científica podemos evidenciar que houve um incremento no número de publicações, de 45 artigos publicados entre os anos de 1990 a 2000 para mais de 500 artigos entre os anos 2001 a 2010. Desta forma, novas formas de utilização dos produtos obtidos desta reação têm beneficiado as mais diversas áreas da indústria petroquímica (SCOPUS, 2010).

Tanto na reforma a vapor quanto na reforma seca, além das reações normais de decomposição, em certas condições de operação outras reações paralelas são termodinamicamente possíveis. Entre elas, podemos citar as reações de formação do carbono, representadas pelas equações 2.4 e 2.8, que podem influenciar na desativação do catalisador (EDWARDS, MAITRA, 1995).





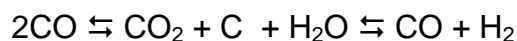
As reações 2.6 e 2.9, também podem ter uma importante influência nos resultados finais do processo de reforma do metano, pois apresentação formação de carbono como produto residual.



A reforma seca (reação 2.7) pode ser constituída pela reação 2.8 e pela reação 2.6.



Idealmente, o carbono formado na reação 2.8 deveria ser parcialmente consumido pela reação reversa da reação 2.5, e em menor escala pela reação 2.6; esta pode ter um papel importante quando há a retirada do carbono formado, mas, no contexto da reação, o vapor é normalmente formado via reação do deslocamento gás-água (reação 2.9).



Se a reação 2.8 for mais rápida que a taxa de remoção de carbono, haverá sérios problemas quanto à formação do coque e, como consequência, ocorre

desativação do catalisador e/ou o bloqueio do reator pelo carbono formado, ou seja, a quantidade do coque aumenta, impedindo o fluxo dos reagentes (EDWARDS, MAITRA, 1995).

As reações 2.5 e 2.6 são favorecidas em baixas temperaturas, sendo que estas duas podem ser as grandes geradoras da deposição de carbono sobre a superfície dos catalisadores. É interessante observar que na reação 2.9 ocorre o consumo de hidrogênio, apresentando assim uma desvantagem no sistema. Porém, nas reações 2.6 e 2.9 há indício que constantemente estas reações ocorram deslocando o equilíbrio da direita para a esquerda ou vice-versa tornando o sistema mais estável. Para esses casos, um catalisador adequado será aquele que não somente acelere a reação, apresentando uma alta conversão, mas também que evite a formação de depósitos carbonáceos e de água (EDWARDS, MAITRA, 1995).

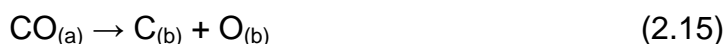
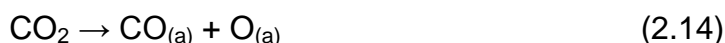
Devido à maior facilidade de quebra da ligação entre hidrogênio e carbono, as reações de decomposição do metano, podem se apresentar como a principal fonte formadora de depósito de carbono; o maior obstáculo encontrado tem sido a rápida desativação causada pela deposição na superfície dos catalisadores. Estudos realizados por GRONCHI, CENTOLA, DEL ROSSO (1997) sugerem um modelo em que a desidrogenação do metano influencia na deposição de carbono sobre o catalisador.



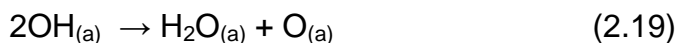
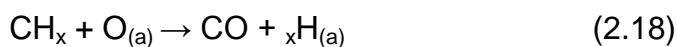
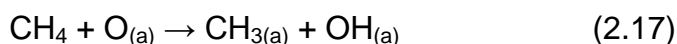
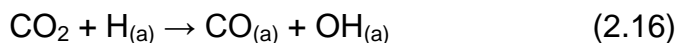
Onde: \* é representado pelo sítio ativo.



Nota-se pela seqüência de decomposição do metano que as espécies do tipo  $\text{CH}_x$  são produzidas, resultando na presença indesejável de carbono. Segundo Edwards, Maitra (1995) estes carbonos formado na superfície do catalisador provocam o bloqueio dos sítios ativos, impedindo a continuação da dissociação do metano. A reatividade destes depósitos de carbono e suas transformações dependem de vários fatores, podendo ser sensíveis ao tipo de superfície catalítica, a temperatura e tempo de reação. Algumas considerações similares devem ser feitas em relação ao carbono formado pelo  $\text{CO}_2$ , demonstrados pelo seguinte mecanismo:



Apesar das espécies  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  sofrerem dissociação separadamente, verificou-se que a dissociação do  $\text{CH}_4$  é influenciada pelo oxigênio adsorvido, resultante da dissociação do  $\text{CO}_2$ . Por outro lado, a dissociação do dióxido de carbono é estimulada pela presença do hidrogênio adsorvido resultante da dissociação do metano, e possivelmente, de outras espécies de  $\text{CH}_x$ . Desta forma, novas reações devem ser consideradas para a reforma do metano, demonstradas nas equações (2.16 a 2.19)

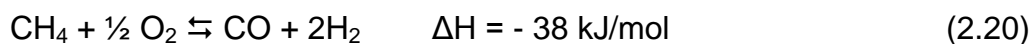


Portanto, é necessário que haja uma sincronia na ativação do CH<sub>4</sub> e do CO<sub>2</sub>, caso isso não ocorra, haverá formação e acúmulo de carbono nos sítios ativos do catalisador, além de impedir a adsorção dos reagentes, diminuindo seu rendimento (Edwards, Maitra. 1995).

Para evitar a formação de carbono, vários fatores têm sido considerados: passivação de enxofre no catalisador, seleção de um suporte apropriado, adição de promotores e mudanças nas condições de reação. O enxofre (veneno catalítico) cria um conjunto de efeitos em que a superfície do catalisador (níquel) será bloqueada, inibindo a formação de carbono. As desvantagens do processo de passivação são a baixa atividade catalítica e a alta temperatura de operação (LU, WANG, 1999).

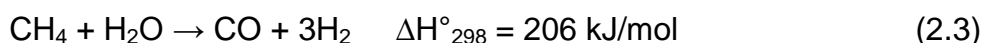
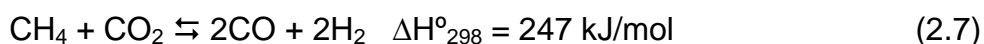
### 2.5.3 - Oxidação Parcial do Metano

O processo de reforma por oxidação parcial está se tornando cada vez mais popular, sendo este um dos métodos mais conhecidos e antigos de produção de hidrogênio. O processo de oxidação parcial do metano consiste na oxidação sub-estequiométrica do metano (equação 2.20).



Este processo pode ocorrer de diferentes formas, entre eles a oxidação parcial não catalítica (ou térmica) que necessita de altas temperaturas (1200°C a 1500°C) para garantir a completa conversão do metano com formação reduzida de fuligem (carbono grafite). Porém alguma fuligem sempre se forma e deve ser removida em um sistema de eliminação posterior ao reator. Os produtos desta reação contêm uma razão de H<sub>2</sub>/CO entre 1,7 a 1,8. (AASBERG-PETERSON *et al.*, 2001). Na literatura recente, dois mecanismos têm sido propostos para a reação da oxidação parcial do metano, denominados de mecanismo direto e indireto. Alguns autores (PRETTLE *et al* apud JIN *et al.*, 2000), utilizando o mecanismo indireto, observaram um aumento de temperatura na entrada do leito catalítico, que foi seguida por uma queda de temperatura na saída do leito durante a reação de

oxidação parcial do metano. Portanto, concluíram que o mecanismo envolve inicialmente a combustão do metano, produzindo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O seguida da reforma a vapor e seca do metano residual:



Por outro lado, certos autores sugerem que a oxidação parcial segue o mecanismo via um passo, envolvendo a dissociação do metano, gerando hidrogênio e carbono, em seguida o hidrogênio desorve e os carbonos são oxidados a monóxido de carbono por espécies oxigenadas adsorvidas na superfície do catalisador (QIN, LAPSZEWICZ, JIANG, 1996).

Estudos realizados por Qin, Lapszewicz e Jiang (1996), revelaram que em torno de 200°C o H<sub>2</sub> é formado pela quimissorção do metano na superfície do catalisador, restando nas espécies CH<sub>x</sub> (X = 1, 2, 3) presentes na superfície. Isto implica dizer que o hidrogênio foi mais fácil de combinar e desorver da superfície do catalisador do que o CH<sub>x</sub>. Nesta fase da quimissorção, a espécie CH<sub>x</sub> remanescente pode recombinar com o H adsorvido ou com outro grupo de átomos ou moléculas para formar uma nova molécula. Se esta molécula for mais estável, a reação será termodinamicamente possível. Porém, como a molécula de CO é bastante estável, não há dúvida em dizer que o oxigênio adsorvido, O<sub>ad</sub>, é a melhor espécie para reagir com o grupo CH<sub>x</sub> adsorvido. Se há uma quantidade suficiente de O<sub>ad</sub>, o gás de síntese será produzido.

Na reação de oxidação parcial, o O<sub>ad</sub> provém da dissociação do O<sub>2</sub>. Deste modo, o mecanismo de um passo para a oxidação parcial do metano pode ser descrito da seguinte forma (M refere-se ao sítio metálico) (QIN, LAPSZEWICZ, JIANG, 1996).

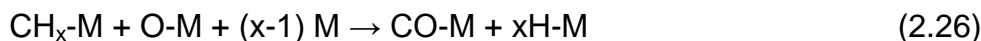
### 1. Ativação do metano



### 2. Decomposição do O<sub>2</sub>



### 3. Reações das espécies adsorvidas e produção de CO e H<sub>2</sub>



A reação 2.26 está relacionada com o mecanismo de consumo do oxigênio. Isto ocorre, pois o oxigênio adsorvido ( $\text{O}_{\text{ad}}$ ) pode desorver da superfície do sítio metálico e formar oxigênio atômico ( $\text{O}_{\text{g}}$ ), que é mais reativo e menos seletivo do que o  $\text{O}_{\text{ad}}$ , sendo responsável pela oxidação total do metano produzindo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (LIU *et al.*, 2000).

Pode-se dizer que a ativação do metano é de vital importância e isto pode ser realizado muito bem pelos metais nobres. A reatividade do  $\text{O}_{\text{ad}}$  é efetuada pela ligação O-Metal. Por sua vez, a ligação O-Metal está envolvida em duas funções para a produção do gás de síntese. A primeira refere-se à formação da ligação O-

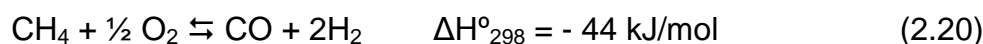
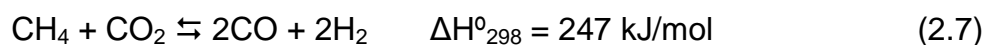
Metal pela decomposição do O<sub>2</sub> e a segunda está relacionada com a decomposição do O-Metal para a formação do CO através das espécies CH<sub>x</sub> (LIU *et al.* 2000).

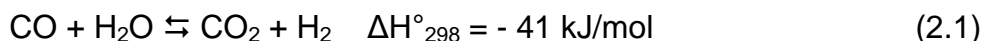
Um dos principais problemas da oxidação parcial do metano é a formação de pontos quentes (*hot spot*) no leito catalítico, tornando o processo difícil de ser controlado. A adição de CO<sub>2</sub> na alimentação vem sendo uma das alternativas para diminuir a incidência desses pontos quentes. Acoplando a reação de oxidação parcial com a reforma a seco, algumas vantagens podem ser obtidas tais como:

- Processo levemente endotérmico ou exotérmico;
- Processo mais eficiente energeticamente evitando a formação dos pontos quentes (*hot spot*);
- Obtenção de uma razão H<sub>2</sub>/CO entre 1 e 2, o que é conveniente para a síntese se Fischer-Tropsch (LIU, *et al* 2000).

#### 2.5.4 - Reforma oxidativa

A reforma oxidativa (autotérmica) tem se tornado uma interessante alternativa para a produção de gás de síntese a partir do metano, uma vez que esta reação combina a reforma a vapor ou reforma a seco com a oxidação parcial. As reações envolvidas no processo são endotérmicas e exotérmicas, e dependendo da alimentação dos reagentes a mesma pode ser tornar auto-suficiente, onde todo calor requerido pelas reações endotérmicas é fornecido pela reação exotérmica.





Além das reações de oxidação parcial (2.20) e reforma a vapor (2.3), a reação de deslocamento gás-água (reação de *shift* – 2.1) pode ocorrer no processo autotérmico.

Devido à natureza exotérmica da oxidação parcial e endotérmica da reforma a vapor, um processo auto-suficiente pode ser criado. Dependendo do tipo de mistura na alimentação de metano, oxigênio, vapor ou dióxido de carbono, a reação de oxidação parcial pode suprir todo o calor necessário para que a reação de reforma a vapor torne-se um processo termicamente “auto-sustentável”. Além dessa vantagem, a reforma autotérmica pode promover a redução de pontos quentes (*hot spots*) provenientes da reação de oxidação parcial evitando a desativação do catalisador por sinterização ou deposição de carbono (SOUZA, SCHIMAL, 2005).

Desta forma os processos de reforma autotérmica do metano podem se apresentar de dois tipos:

- O que envolve a reação exotérmica homogênea e a endotérmica heterogênea;
- Aquele em que ambas as reações são heterogêneas (CIOLA, 1981)

Do ponto de vista técnico e econômico, o acoplamento da reação de oxidação parcial a reforma a vapor apresenta-se como uma alternativa vantajosa, pois resulta na redução da quantidade de energia requerida para o processo, graças à contribuição exotérmica da oxidação parcial do metano, menor consumo específico de reagentes e produção de gás de síntese com maior flexibilidade na razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Com esse processo é possível obter maior flexibilidade na razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ , pela manipulação de quantidades relativas de  $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  presentes na alimentação do reator. A combinação das reações de reforma a vapor e oxidação parcial permite um melhor controle da temperatura do reator e evita a formação de pontos quentes no catalisador, reduzindo a desativação catalítica (SOUZA, SCHIMAL, 2005).

## 2.6 – Sistema Catalítico

Tanto na reforma a vapor quanto na reforma a seco, catalisadores são empregados em reações de reforma do metano para a produção de hidrogênio e/ou gás de síntese. A reação pode ser catalisada por metais de transição, sendo que os catalisadores que apresentam melhores rendimentos são aqueles cuja base está relacionada com o metal Ni suportados em alumina (TAKENAKA *et al.*, 2003). Porém, catalisadores a base de níquel necessitam de modificações devido à formação de depósito de carbono sobre o suporte ou fase ativa (BHARADWAJ, SSHMIDT, 1995).

A reatividade do catalisador está relacionada com o caráter eletrônico do metal, isto é sua habilidade em doar ou receber elétrons. Metais que têm orbitais vagos adsorvem fortemente o hidrogênio, de maneira que os elétrons destes ficam pertencendo ao sistema eletrônico do metal. A maior atividade é obtida pelos metais do grupo de platina, que têm poucos orbitais vazios, de tal maneira que o hidrogênio é adsorvido, porém é facilmente liberado (PROVENDIER, PETIT, KIENNEMANN, 2001).

Composto de metais alcalinos terrosos, como potássio, cálcio e magnésio são tipicamente utilizados para acelerar a remoção de carbono devido sua propriedade básica (BHARADWAJ, SSHMIDT, 1995).

O objetivo da adição dos promotores nos catalisadores de níquel é favorecer a adsorção de vapor sobre o catalisador e aumentar a migração para a superfície do níquel dos grupos OH e/ou diminuir a dissociação do metano absorvido. Estas modificações permitem reduzir a razão  $H_2O/CH_4$  requerida, aumentando o tempo de vida do catalisador. Para que isso ocorra, uma alternativa pode ser usada, na qual consiste no aumento da temperatura do pré-tratamento e das reações. Sendo assim, alguns efeitos positivos têm sido observados com a adição de óxidos alcalinos ou alcalinos terrosos (PARMALIANA *et al.*, 1993).

No entanto, nas condições usuais de operações empregadas, este catalisador tem-se demonstrado sensível à desativação. A desativação pode ocorrer através da deposição de carbono, venenos catalíticos como o enxofre e sinterização da fase metálica, sendo estes os principais fenômenos nos quais mais afetam o comportamento catalítico. Com a finalidade de prolongar a vida útil e a estabilidade

do catalisador de níquel, alternativas como a adição de metais alcalinos terrosos tem sido estudados, com o objetivo de atuarem como modificadores do suporte e/ou da fase ativa, podendo assim aumentar a atividade e a resistência à deposição de carbono durante as reações em altas temperaturas, através da gaseificação do carbono depositado sobre os catalisadores (ROSTRUP-NIELSEN, 1984).

## **2.7 – Catalisadores dos Processos**

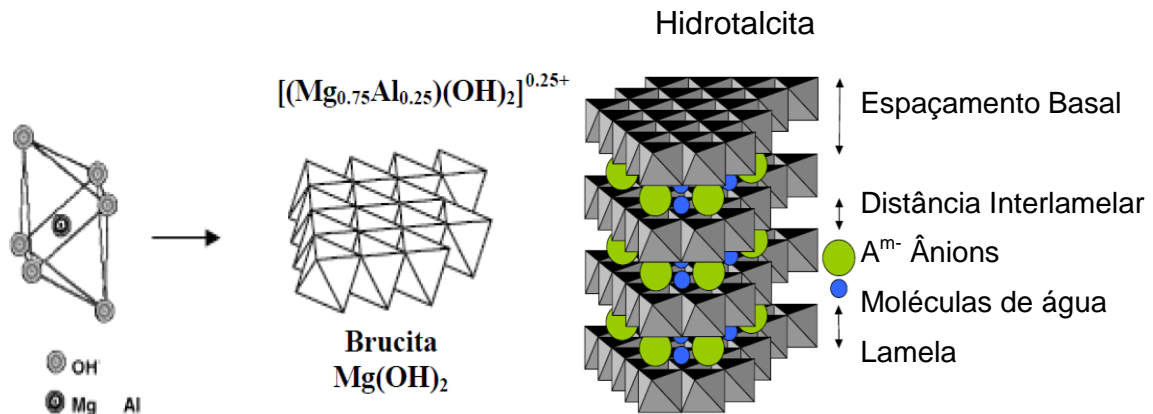
### **2.7.1 - Precursor: Argilas Aniônicas**

O termo “argilas aniônicas” é usado para designar hidróxidos duplos lamelares naturais ou sintéticos, contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas. Esta designação é devida a um paralelo com o termo argila catiônica, usada para materiais que são constituídos de aluminossilicatos carregados negativamente, os quais possuem cátions interlamelares neutralizando as cargas negativas (CREPALDI, VALIM. 1998). O termo Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) tem sido mais utilizado nos últimos anos e se referem às características estruturais, destacando-se a presença de dois cátions metálicos na lamela destes materiais. Minerais da família das argilas aniônicas têm sido estudados desde o século XIX, sendo a hidrotalcita uma argila natural, que contém ânions carbonato entre as lamelas de hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio. As hidrotalcitas foram descritas na literatura em 1942 por Norway, com a seguinte fórmula:  $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ . Já a síntese de hidróxidos duplos lamelares, teve seu início em 1933, por Freitknecht, sintetizando este material pela reação de precipitação controlada de sais metálicos em solução aquosa com a adição de uma base. Em 1942 um artigo de Freitknecht, referenciava as argilas aniônicas como “estruturas de lâminas duplas”, porém somente a partir de 1960, o estudo destas estruturas foi aprofundado (CREPALDI, VALIM., 1998).

As estruturas das hidrotalcitas podem ser comparadas com a estrutura da brucita,  $Mg(OH)_2$ , onde as lâminas são neutras com cátions de magnésio localizadas



no centro do octaedro, tendo nos vértices ânions hidroxilas (Figura 2). Os octaedros são unidos pelas arestas, de modo a formar lamelas infinitas. Estas lâminas são neutras e mantidas coesas por forças de Van der Waals e ligações pontes de hidrogênio.

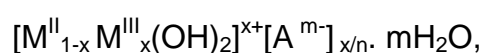


**Figura 2** - Estrutura da brucita e da hidrotalcita (GOH, LIM, DONG.,2008).

Nos hidróxidos duplos lamelares, ocorre a substituição de um cátion divalente por um trivalente, obtendo-se lamelas carregadas positivamente, mas ainda com a estrutura octaédrica. Para as lamelas se estabilizarem, é necessário a presença de ânions interlamelares, que compensarão a carga residual positiva. O domínio interlamelar dos hidróxidos duplos lamelares constitui-se essencialmente de moléculas de água e ânions. As moléculas de água e os ânions apresentam-se de forma quase que totalmente desordenada, em comparação com as camadas positivas, sendo livres para se moverem através da quebra e formação de ligações com as lamelas. A espécie mais encontrada no domínio interlamelar é o ânion carbonato. Porém um grande número de ânions orgânicos e inorgânicos pode ser utilizado para ocupar este domínio (BELLOTO *et al.*, 1996)

Características físicas e/ou químicas dos hidróxidos duplos lamelares podem influenciar para que ocorram mudanças no estado de hidratação e nas propriedades elétricas, confirmando um estado desordenado no domínio interlamelar.

Em geral, os hidróxidos duplos lamelares apresentam a seguinte fórmula geral:



Onde:

$M^{II}$  – cátion metálico divalente;

$M^{III}$  – cátion metálico trivalente;

$A^{m-}$  - ânions interlamelar com numero de oxidação m;

X – razão molar de  $M^{III}/(M^{II}+M^{III})$ , podendo ter valores de 0,1 a 0,5;

n – estado de hidratação do hidróxido duplo lamelar.

### 2.7.2 Características dos Cátions Metálicos.

Um grande número de hidróxidos duplos lamelares tem sido descrito pela literatura, contendo ampla variedade de cátions metálicos. Os cátions divalentes mais estudados são: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca; e os cátions trivalentes tem sido: Al, Cr, Mn, Fe, Co e Ni. (KIM, SAHIMI, TSOTSIS, 2009; PRINETTO *et al.*, 2000).

Segundo Crepaldi e Valim (1998), dependendo da combinação dos cátions divalentes com os trivalentes durante a preparação dos hidróxidos duplos lamelares, obtêm-se resultados variados, sendo estes dependentes da composição e método de preparação utilizado. Para uma possível formação dos hidróxidos duplos lamelares, os cátions metálicos que possam fazer parte desta estrutura devem apresentar coordenação octaédrica e raio iônico na faixa de 0,50 a 0,74 Å, correspondendo a valores próximos do raio iônico do cátion  $Mg^{+2}$  (0,65 Å).

Valores superiores ou inferiores a estes podem não formar a estrutura dos hidróxidos duplos lamelares. Outros fatores que podem afetar a formação dos hidróxidos duplos lamelares podem ser o pH do meio reacional, a velocidade de adição dos reagentes e as condições térmicas do reator durante a síntese (KOVANDA *et al.* 2005).

A densidade de carga positiva nas lamelas dependerá da razão entre  $M^{II}/M^{III}$ , sendo que a mesma determina a quantidade de ânions presentes na região interlamelar, tendo grande influência sobre as propriedades do material, como

crystalinidade e troca iônica. Esta razão entre os cátions divalente e trivalente nos hidróxidos duplos lamelares  $M^{II}/M^{III}$  pode variar na faixa de 1 a 8, o que corresponde na fórmula geral a  $0,17 < X < 0,33$ . Para valores fora deste intervalo, são obtidos hidróxidos metálicos individuais ou sais de metais envolvidos. Em alguns casos, a utilização de excesso do cátion  $Al^{+3}$  leva à formação do hidróxido duplo lamelar, mas com possibilidade de formação de  $Al(OH)_3$  amorfo. Porém, deve ser considerada a não detecção do hidróxido de alumínio na análise de difração de raios X (Conceição *et al.*, 2007).

### 2.7.3 - Características dos Ânions.

Na literatura (CREPALDI, VALIM 1998), encontram-se inúmeras espécies aniônicas, dentre as quais podem ser mencionadas:

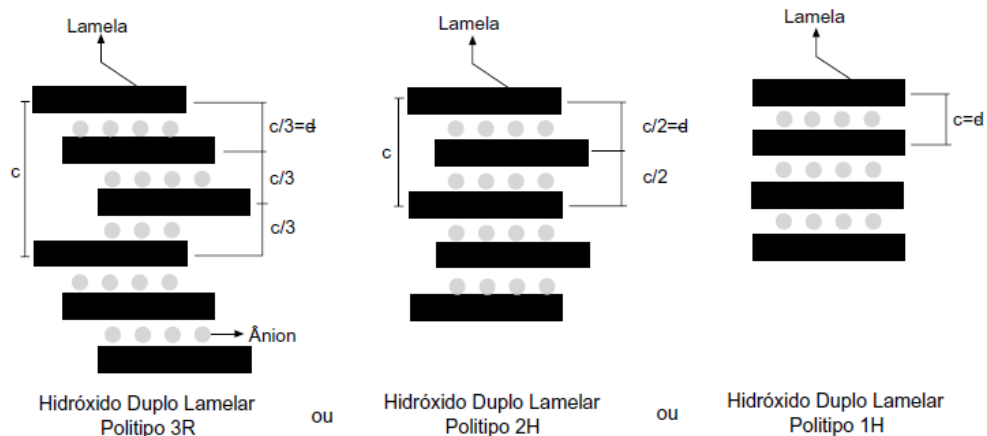
- Haletos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ );
- Oxo-ânions ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ..)
- Ânions complexos ( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[NiCl_4]^{2-}$ ..)
- Polioxo-metalatos ( $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $Mo_7O_{24}^{6-}$ ..)
- Ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas)

Um fator de grande importância é a capacidade de estabilização do ânion intersticial, onde quanto maior a capacidade de estabilização, maior será a capacidade de formação do hidróxido duplo lamelar. Esta depende, principalmente, das interações eletrostáticas entre as camadas da brucita e o ânion interlamelar.

Mayata (1983), através de cálculos da constante de equilíbrio, forneceu uma ordem comparativa de seletividade dos ânions monovalente:  $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$  e ânions divalentes:  $CO_3^{2-} > SO_4^{2-}$ , onde constatou que os ânions com carga negativa maior (ânions divalentes) estabilizam mais e com maior facilidade que os monovalentes.

### 2.7.4 - Sistema Cristalino

Encontra-se na literatura referente aos hidróxidos duplos lamelares, a classificação de três tipos de sistema cristalino, que diferem entre si pela forma de empilhamento das lamelas: o primeiro sistema refere-se ao empilhamento no formato romboédrico, sendo que o parâmetro  $c$  da célula corresponde a três vezes o espaçamento basal  $d$ , pertencendo ao grupo 3R. O segundo sistema refere-se ao empilhamento no formato hexagonal, onde o parâmetro  $c$  corresponde a duas vezes o espaçamento basal  $d$ , pertencendo ao grupo 2H. Um o terceiro sistema foi descrito na literatura como pertencente ao formato hexagonal. Designado de 1H, este sistema está relacionado principalmente, a uma variedade de hidróxidos duplos lamelares altamente hidratados. A figura 3 ilustra a diferença entre os polítipos 3R, 2H e 1H. (CREPALDI, VALIM 1998).



**Figura 3** - Diferença entre os polítipos 3R, 2H e 1H.

As hidrotalcitas sintéticas geralmente possuem uma simetria romboédrica pertencendo ao polítipo 3R, e os parâmetros da célula unitária mostrados na Figura 3 são:  $a$  corresponde à distância entre dois cátions metálicos (dimensão da célula unitária) e o parâmetro  $c$  (espaçamento basal interlamelar) variando de acordo com o tamanho do ânion interlamelar e o grau de hidratação. Este corresponde a três

vezes a distância simples de uma camada metálica a outra  $c = 3 \cdot d_{(003)}$  (distância interlamelar,  $d$ ) CREPALDI, VALIM, 1998.

Estão listadas na Tabela III algumas argilas aniônicas naturais, com as respectivas fórmulas ideais, nome dado ao mineral e tipo de simetria encontrado.

**Tabela III:** Hidróxidos duplos lamelares, com diferentes simetrias.

Composição			Nome do Mineral	
M <sup>II</sup>	M <sup>III</sup>	A <sup>m-</sup>	Romboédrico (3R), R3m	Hexagonal (2H), P6 <sub>3</sub> mmc
Mg	Al	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Hidrotalcita	Manasseita
Mg	Cr	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Estictita	Barbetonita
Mg	Fe	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Piroaurita	Esjogrenita
Ca	Al	OH <sup>-</sup>	-	Hidrocalumita
Ni	Al	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-	Tacovita
Ni	Fe	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Reevesita	-
Ni	Fe	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Honessita	-

### 2.7.5 Parâmetros de preparação dos hidróxidos duplos lamelares.

#### 2.7.5.1 Velocidade de adição.

Apesar de não haver estudos específicos sobre este fator, observa-se que os melhores resultados são obtidos quando a velocidade de adição dos reagentes ocorre lentamente, acompanhada de forte agitação. Desta forma, a velocidade de adição pode contribuir para que ocorra a formação de um material com distribuição mais homogênea dos cátions na estrutura lamelar e alta cristalinidade.

### 2.7.5.2 Fatores relacionados com as características dos cátions.

A preparação de uma argila aniônica tem como base a substituição isomórfica na estrutura do hidróxido de um metal, em certo estado de oxidação, por outro em um estado de oxidação diferente. Assim as regras do isomorfismo são válidas, porém alguns aspectos devem ser observados para que ocorra a formação de um hidróxido duplo lamelar. Entre eles podemos citar: (1) diferença entre os raios iônicos dos cátions; (2) número de coordenação; (3) tamanho da esfera de coordenação e (4) energia do retículo (RODRIGUES, 2007)

Cátions com raios muito diferentes provavelmente não formarão um hidróxido duplo lamelar, e sim os respectivos hidróxidos simples dos cátions adicionados durante a preparação. Para que ocorra a formação do hidróxido duplo lamelar, o número de coordenação deve ser o mesmo para os cátions, e o tamanho dos cátions mais seus ligantes (hidroxilas) devem ser próximos. Este tamanho é diretamente influenciado pelo raio iônico, carga e orbitais disponíveis.

A maioria dos hidróxidos duplos lamelares conhecidos possui cátions com raio iônico entre 0,50 e 0,74 Å, sendo que para valores superiores ou inferiores a estes a formação torna-se difícil de acontecer. Porém hidrotalcitas com cátion monovalente como no caso do lítio (raio iônico 0,76 Å), já foram sintetizados. Assim para a síntese de hidrotalcitas, não faz-se necessário a presença de cátions di e trivalentes, mas sim da distribuição dos mesmos na lamela. Crepaldi, Valim (1998) apresentam um combinação de cátions que produziram hidróxidos duplos lamelares:

**Tabela IV:** Combinação de cátions que produziram hidróxidos duplos lamelares.

Cátions	Trivalente								
Divalente	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	SC	Ga	Ti*
Mg	X	X	X				X		
Ni	X	X	X	X		X			
Zn	X		X						
Cu	X		X						
Co	X			X					X
Mn	X				X			X	
Fe	X	X							
Ca	X								
Li**	X								

\*tetravalente, \*\* monovalente

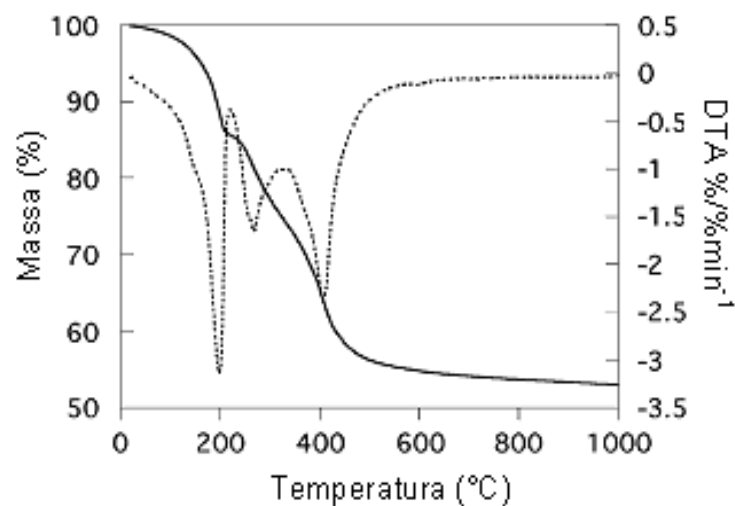
Além dos cátions citados na Tabela IV, outros podem fazer parte da composição de um hidróxido duplo lamelar, sendo que a condição necessária para sua formação não seja exclusivamente constituída por apenas dois cátions metálicos. Segundo Crepaldi, Valim (1998) autores como Indira e colaboradores e Morpurgo e colaboradores sintetizaram hidróxidos duplos lamelares contendo uma mistura de cátions divalentes com um trivalente, sendo que em sua estrutura um deles geralmente está em quantidade predominante, ou em outros casos apresenta pequenas quantidades ou traços.

### 2.7.6 Propriedades dos hidróxidos duplos lamelares.

### 2.7.6.1 Estabilidade térmica.

As hidrotalcitas sintéticas e similares (matriz  $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ ) são os hidróxidos duplos lamelares mais estudados quanto à sua estabilidade térmica, devido à grande variedade de aplicações.

Observa-se, tanto nas hidrotalcitas naturais quanto nos materiais sintéticos, que existem faixas de temperaturas onde certas espécies são decompostas. Estas faixas de temperatura variam pouco de um material para outro. Em atmosfera inerte, existem faixas onde ocorre a perda de massa por decomposição. Esta perda inicia-se em temperatura ambiente até próximo de  $200^\circ\text{C}$ , correspondendo à perda da água de hidratação. De  $200^\circ\text{C}$  a  $450^\circ\text{C}$  observa-se uma segunda faixa de perda de massa, sendo esta responsável pela decomposição de parte das hidroxilas e do ânion carbonato interlamelar, iniciando a formação do óxido-hidróxido duplo. De  $450^\circ\text{C}$  até próximo a  $600^\circ\text{C}$ , observa-se a decomposição do restante das hidroxilas e ânions carbonato, formando o óxido misto de magnésio e alumínio, com o colapso da estrutura lamelar (RIVAS. 2002). A Figura 4 apresenta o termograma com as faixas de decomposição da estrutura de uma hidrotalcita.



**Figura 4** - Termograma de uma amostra tipo hidrotalcita.



A estabilidade térmica é pouco influenciada pelas espécies de cátions constituintes da lamela, entretanto a densidade das cargas na lamela pode ter influência na decomposição, devido ao aumento da interação eletrostática entre as lamelas e os ânions presente.

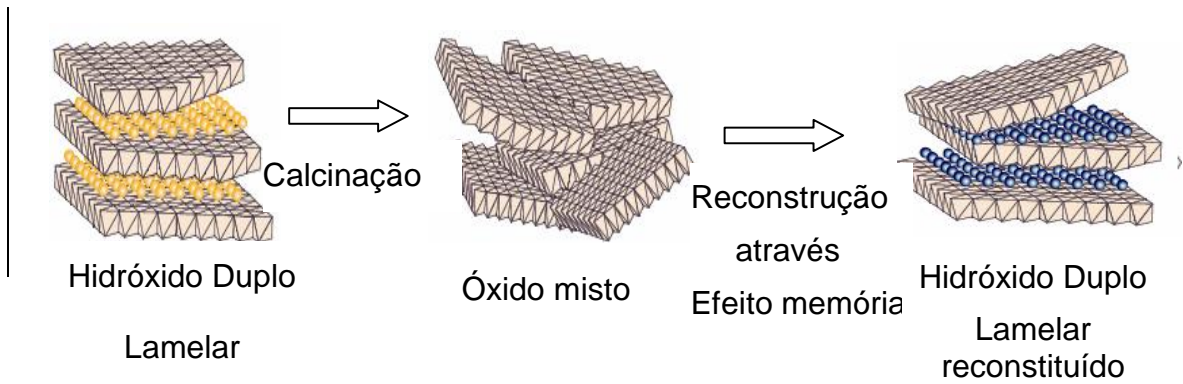
#### 2.7.6.2 Efeito memória

Em hidróxidos duplos lamelares tipo hidrotalcita, quando calcinados acima de 450°C, temperatura em que ocorre a desidroxilação e a decomposição dos ânions carbonato, ocorrem à ausência dos picos de difração correspondente aos planos (003), (006) e (012) característicos deste tipo de material e esta ausência revela que a estrutura foi destruída. A análise de difração de raios X revela então o surgimento de dois novos picos correspondente aos planos (200) e (220), que indicam a formação de uma fase de óxido misto do tipo MgO, chamado de periclásio. O óxido formado possui a capacidade de recuperar a estrutura original (hidrotalcita) quando exposto até mesmo ao ar ambiente, ou através do contato com ânions carbonato e água. Esta propriedade de regeneração da estrutura original pela simples adição de água no produto final é chamada de “efeito memória” e refere-se à capacidade de regeneração da estrutura original após a decomposição térmica.

No entanto, este efeito somente é observado quando os hidróxidos duplos lamelares são tratados até determinadas temperaturas, após as quais a decomposição térmica torna-se irreversível, devido à formação de uma fase estável como os espinélios  $M^{II}M_2^{III}O_4$  e o  $M^{II}O$ . Segundo Velu *et al.* (1999) nos hidróxidos duplos lamelares tipo hidrotalcita, o espinélio somente será formado em temperaturas próximas de 1000°C.

O efeito memória normalmente acontece quando um hidróxido duplo lamelar, sintetizado com ânions carbonato, é calcinado em uma temperatura suficiente para eliminar a maior parte do ânion interlamelar e é colocado em contato em água ou em contato com uma solução que contenha uma dada espécie de ânion. O óxido misto obtido através da decomposição térmica é reidratado, recuperando a sua estrutura original; uma quantidade de ânions deve ser intercalada para manter a

eletroneutralidade da lamela. Este processo pode ser acompanhado pelo aumento do valor do pH da solução. A Figura 5 representa o esquema do efeito memória (TICHIT, COQ. 2003).



**Figura 5** - Esquema do efeito memória dos hidróxidos duplos lamelares.

### **3- OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho é o estudo da preparação de catalisadores de níquel obtidos da transformação térmica de hidrotalcita contendo matriz Al-Mg, e sua aplicação nas reações de reforma seca e oxidativa do metano.

## 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 – Reagentes Utilizados

Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	J.T beker
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . 9H <sub>2</sub> O	Analyticas Carlos Erba
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	Riedel-deHaën
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.
KOH	DINAMICA
Ar Sintético	AGA
Hélio	AGA
Nitrogênio	AGA
Metano	AGA
Dióxido de carbono	AGA
Mistura H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	AGA
Mistura O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	AGA

## 4.2 - Preparação dos catalisadores

Na preparação dos catalisadores foram utilizados dois métodos: (1) adição do precursor do metal ativo durante a precipitação; (2) preparação de suporte, seguida de impregnação com excesso de solvente. Os catalisadores foram preparados a partir do precursor hidrotalcita, por precipitação em pH constante (pH 10), segundo metodologias constantes na literatura, (CORMA, 2005; REICHLER, 1985; CAVANI, TRIFIRO, VACCARI, 1991), com algumas variações. O procedimento adotado será apresentado neste capítulo.

### 4.2.1 Preparação de argila aniônica tipo hidrotalcita.

Na preparação das argilas aniônicas, duas metodologias distintas foram empregadas: uma contendo matriz magnésio/alumínio, a ser utilizada como suporte para a impregnação do metal ativo (níquel), e outra desenvolvida com o intuito de realizar a adição do metal ativo (níquel) durante a precipitação, com o objetivo de efetuar a substituição parcial de átomos de magnésio por átomos de níquel na rede cristalina da hidrotalcita.

#### 4.1.1.1 Preparação do precursor hidrotalcita em matriz Mg/Al

Preparou-se soluções aquosas (100mL) contendo os sais dos cátions  $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ , conforme apresentados na Tabela V. Esta solução foi adicionada, através de uma bomba peristáltica regulada para uma vazão de  $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , a outra solução aquosa (200 mL) contendo ânions carbonato (utilizado para compensar a carga residual positiva), sob vigorosa agitação. Uma solução de hidróxido de potássio (1 molar), foi adicionada, gota a gota, a fim de manter o pH em  $(10 \pm 0,1)$  durante a precipitação. Este procedimento foi aplicado na preparação de todas as amostras. Ao final da adição, o meio reacional foi mantido a

65 ± 0,5°C por 18 horas, correspondendo ao tempo de envelhecimento (crescimento dos cristalitos) do precipitado. As variáveis de preparação das amostras são apresentadas na Tabela V.

**Tabela V** : Variáveis de preparação das hidrotalcitas com matriz Mg/Al.

Razão molar (Mg/Al)	Mols (Al)	Mols (Mg)	Mols (OH <sup>-</sup> )	Ânions de compensação	Hidróxido utilizado	Temperatura reacional
4/1	0,2	0,8	1,0	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	KOH	65°C
3/1	0,25	0,75	1,0	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	KOH	65°C
2/1	0,33	0,66	1,0	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	KOH	65°C

Decorrido o período de envelhecimento, o gel formado foi lavado e filtrado até a completa remoção dos ânions carbonato solúveis. O precipitado foi seco em estufa a 105°C por 24 horas. O material foi triturado e separado em peneira analítica de 70 mesh para uniformizar o tamanho das partículas. Parte do material foi submetida à calcinação a 850 °C por 6 horas, com rampa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar sintético com fluxo de 80 mL min<sup>-1</sup>. Dessa maneira, após a calcinação, obteve-se um suporte na forma de óxido misto MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4.1.1.2 Preparação do catalisador a partir do precursor hidrotalcita em matriz Ni+Mg/Al.

Preparou-se soluções aquosas (100mL) contendo os sais dos cátions [Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O e Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] conforme apresentados na Tabela VI. Esta solução foi adicionada, através de uma bomba peristáltica regulada para uma vazão de 0,5 mL.min<sup>-1</sup>, a outra solução aquosa (200 mL) contendo ânions carbonato (utilizado para compensar a carga residual positiva), sob vigorosa agitação. Uma solução de hidróxido de potássio (1 molar) foi adicionada, gota a

gota, a fim de manter o pH em  $(10 \pm 0,1)$  durante a precipitação. Este procedimento foi aplicado na preparação de todas as amostras. Ao final da adição, o meio reacional foi mantido a  $65 \pm 0,5^\circ\text{C}$  por 18 horas, correspondendo ao tempo de envelhecimento (crescimento dos cristalitos) do precipitado. As variáveis de preparação das amostras são apresentadas na tabela VI.

**Tabela VI** : Variáveis de preparação das hidrotalcitas com matriz Ni-Mg/Al.

Razão molar (Mg/Al)	Mols (Al)	Mols (Mg)	Mols (Ni)	Mols (OH <sup>-</sup> )	Ânions de compensação	Hidróxido utilizado	Temperatura reacional
4/1	0,20	0,68	0,12	1,0	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	KOH	65°C
3/1	0,25	0,63	0,11	1,0	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	KOH	65°C
2/1	0,33	0,56	0,10	1,0	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	KOH	65°C
2/1	0,33	0,56	0,12	1,0	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	KOH	65°C

Decorrido o período de envelhecimento, o gel formado foi lavado e filtrado até a completa remoção de todos os cátions e ânions solúveis. O precipitado foi seco em estufa a  $105^\circ\text{C}$  por 24 horas. O material foi triturado e separado em peneira analítica de 70 mesh para uniformizar o tamanho das partículas. Após o processo de secagem, uma fração da amostra foi submetida à calcinação a  $650^\circ\text{C}$  e outra a  $850^\circ\text{C}$ , ambas por 6 horas, com rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em atmosfera de ar sintético, com fluxo de  $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dessa maneira, após a calcinação, obteve-se óxido misto contendo o precursor da fase ativa. Este processo resultou nos óxidos mistos (Ni-Mg-Al), com a seguinte composição teórica:

- 15 % Ni-Mg<sub>4</sub>/Al
- 15% Ni-Mg<sub>3</sub>/Al
- 15% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al
- 15% Ni-Mg/Al

#### **4.2.2 – Impregnação do níquel nos óxidos mistos obtidos a partir dos precursores hidrotalcita.**

A técnica utilizada para a adição da fase ativa aos precursores foi a de impregnação com excesso de solvente do sal precursor  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , visando a preparação de catalisador contendo 15% de níquel em base mássica. Após pesagem, a massa de nitrato de níquel foi transferida para um béquer e adicionou-se água deionizada para a completa solubilização do sal. Em seguida, esta solução foi adicionada ao óxido misto Mg/Al, obtido da calcinação do precursor hidrotalcita. A solução foi mantida em rota-evaporador para a homogeneização e distribuição da solução pelo interior dos poros do suporte, sob agitação constante de 100 rpm e temperatura de 70°C.

Após a impregnação do sal de níquel nos óxidos mistos, as amostras foram submetidas à secagem por 24 horas a 105°C e ao tratamento térmico, sob fluxo de ar sintético, a uma vazão de 80 mL.min<sup>-1</sup>, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, até atingir 600°C e mantidas nesta temperatura por 6 horas. Este processo resultou nos óxidos mistos com a seguinte composição nominal:

- 15% Ni-Mg<sub>4</sub>/Al;
- 15% Ni-Mg<sub>3</sub>/Al;
- 15% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al.

#### **4.2.3 – Preparação dos precursores níquel/alumina.**

Com a finalidade de analisar a influência da presença de magnésio, uma série de catalisadores contendo concentrações de níquel similares às dos precursores hidrotalcita, determinados por análise química, foram preparados somente com a adição de níquel e alumínio durante a precipitação. O método de preparação por precipitação seguiu, em todos os aspectos, o procedimento adotado na preparação



dos precursores hidrotalcita. As variáveis de preparação destas amostras contendo apenas níquel e alumínio são apresentadas na Tabela VII.

**Tabela VII** : Variáveis de preparação dos precursores níquel/alumínio.

Amostras	Mols (Ni)	Mols (Al)	Mols (OH <sup>-</sup> )	Ânions de compensação	Hidróxido utilizado	Temperatura reacional
14,5%Ni/Al	0,08	0,33	1,0	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	KOH	65°C
14,3%Ni/Al	0,07	0,33	1,0	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	KOH	65°C
12,6%Ni/Al	0,06	0,34	1,0	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	KOH	65°C

Para a identificação dos precursores e catalisadores será utilizada a nomenclatura xNi, Mgy/Al MP, onde:

x = Porcentagem de níquel presente no catalisador

y= razão molar dos cátions di/trivalente (Mg/Al)

MP = Método de preparação.

#### 4.3 – Caracterizações dos precursores e catalisadores

As técnicas de caracterização utilizadas foram: difração de raios X (DRX), Análise Química por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES), Área específica BET, redução à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>), que permitiram qualificar e quantificar as propriedades físico-químicas dos precursores e catalisadores.

### 4.3.1 – Difração de raios X

A determinação da estrutura cristalina de um sólido através da análise de difração de raios X é feita a partir da identificação dos planos reticulares do sólido. Nesta técnica a amostra é submetida a um feixe de raios X monocromático. Quando a radiação atinge o cristal de uma determinada família de planos com orientação adequada, a radiação será sucessivamente espalhada pela estrutura periódica desta família de planos. Entretanto, o caminho percorrido pela radiação sucessivamente espalhada, não será sempre o mesmo. Como o comprimento de onda da radiação usada é da ordem das distâncias entre os planos ( $d$ ), a diferença do caminho percorrido pode coincidir com o valor do comprimento de onda. Quando isso ocorre, tem-se uma interferência construtiva e um máximo de difração. A obtenção de interferência construtiva está relacionada com o ângulo de incidência da radiação sobre a amostra. William Bragg foi quem estabeleceu uma relação matemática entre o valor de  $d$  (distância interplanar) e o ângulo  $\theta$  de incidência da radiação sobre a família de planos. Esta relação ficou conhecida como equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

Onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação,  $d$  a distância entre os planos que formam a família e  $\theta$  o ângulo de incidência sobre o plano, que será exatamente igual ao ângulo no caso de um máximo de difração.

A partir da equação de Bragg é possível obter a distância interplanar ( $d$ ) da família de planos especificada. Como resultados das análises de difração de raios X, obtêm-se um registro da intensidade da radiação de todos os ângulos de análise, sendo que nos ângulos em que a condição de Bragg é satisfeita, registra-se os picos. Este gráfico é chamado de difratograma e cada pico registrado especifica um valor de  $d$ , correspondendo a uma determinada família de planos.

A interpretação do difratograma consiste em identificar os índices de Miller dos planos correspondentes a cada valor obtido. O difratograma oferece no eixo das abscissas os valores para o ângulo  $2\theta$  e no eixo das ordenadas os valores de

intensidade. Através dos valores dos ângulos obtidos, calculam-se os valores das distâncias interplanares através da equação de Bragg.

O tamanho médio do cristal pode ser estimado através da Equação de Scherrer, usando os valores de largura a meia altura, na direção  $[00l]$  (planos 003 e 006).

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

Onde:

$d$  = diâmetro médio das partículas;

$k$  = constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como sendo esféricas (0,9);

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação de Cu ( 1,5406 Å);

$\beta$  = largura a meia altura do pico.

Logo

$\beta^2 = \beta^2 \text{ amostra} - \beta^2 \text{ padrão}$  (  $\beta \text{ padrão} = \text{silício (0,14326)}$ ).

#### 4.3.2 - Análise Química por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-AES).

Após a preparação de um catalisador, faz-se necessário conhecer sua composição química. Para isso, os mais variados métodos podem ser utilizados desde os métodos clássicos até a Fluorescência de Raios X, Absorção Atômica, Espectroscopia de Chama, Espectrometria de Massa entre outros.

A determinação das proporções de cada componente em cada amostra foi determinada através da técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma

Induzido (ICP-AES), em um espectrômetro modelo VISTA-VARIAN instalado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Matérias UFSCar (CCDM).

Para realizar a análise química faz-se necessário que os catalisadores sejam solubilizados via preparação de soluções aquosas dos mesmos. A abertura das amostras foi realizada a partir da digestão por fusão alcalina.

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

As análises de fisissorção de nitrogênio foram realizadas para a determinação da área superficial calculada pelo método B.E.T e da distribuição dos tamanhos de poros pelo método BJH dos catalisadores e suportes.

Este método baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, a pressões de até 1 atm e pressões relativas ( $P/P_0$ ) inferiores a 0,3.

O nitrogênio adsorvido fisicamente em cada pressão produz uma alteração na pressão interna do porta-amostras. Esta informação é registrada, e através de uma previa calibração, é transformada em volume adsorvido. Com o aquecimento da amostra, devido à perda de contato do nitrogênio líquido com a célula de amostragem, o gás é dessorvido. A adsorção e dessorção geram sinais que são registrados em gráficos na forma de picos. A área dos picos é proporcional à massa de nitrogênio dessorvido. A partir do volume de nitrogênio e da equação 30 conhecida como a equação de B.E.T., determinando-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente em uma monocamada.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C V_M} + \frac{C - 1}{C V_M} \frac{P}{P_0} \quad (4.3)$$

Onde:

$P$  = pressão parcial de  $N_2$  nas condições do experimento;

$P_0$  = Pressão de saturação de  $N_2$  nas condições do experimento;

$V$  = Volume de gás adsorvido nas condições do experimento;

$V_M$  = volume de  $N_2$  adsorvido na monocamada;

$C$  = constante relacionada exponencialmente aos calores de adsorção e liquefação do gás.

Assim conhecendo-se o volume de nitrogênio adsorvido na monocamada ( $V_M$ ), a área superficial específica da amostra pode ser calculada pela equação 31.

$$S = \frac{V_M \cdot \alpha \cdot N_A}{V \cdot M} \quad (4.4)$$

Onde:

$S$  = Área superficial específica da amostra;

$\alpha$  = Área de projeção da molécula de  $N_2$  para a monocamada ( $16\text{Å}^2$ );

$N_A$  = Número de Avogadro;

$V$  = Volume do nitrogênio;

$M$  = Massa da amostra.

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

As áreas específicas dos catalisadores e suportes foram realizados no laboratório do grupo de catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, sendo realizados no equipamento Micromeritics, ASAP 2020 A.

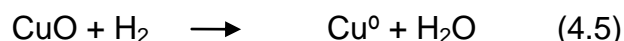
#### 4.3.4 – Redução a Temperatura Programada com hidrogênio – RTP-H<sub>2</sub>.

As análises de redução a temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>) permitem determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução de diferentes espécies metálica. Pode-se verificar a redução e as possíveis interações existentes entre o metal e o suporte.

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

Para a análise utilizou-se de 30 mg de amostra dispostas em um reator de quartzo na forma de U, com vazão igual a 30 mL.min<sup>-1</sup> de uma mistura de 5% de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, e rampa de aquecimento igual a 10°C.min<sup>-1</sup>, até 1000°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<sup>0</sup>. Sabendo que 1 mol de H<sub>2</sub> é necessário para promover a redução de 1 mol de CuO a Cu<sup>0</sup>:



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 do níquel, através da relação:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{A_T \cdot X_n}{A_R} \quad (4.6)$$

Sendo:

$N_{\text{H}_2}$  = Quantidade de H<sub>2</sub> (mols) consumida para a redução;

$A_T$  = Área total obtida;

$A_R$  = Área total obtida na redução padrão de CuO;

$n$  = Número de mols de H<sub>2</sub> consumido na redução de CuO

#### **4.3.5 - Análise termogravimétrica (ATG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG).**

A análise termogravimétrica (ATG) consiste em um método dinâmico, associado à perda de massa da amostra, quando submetida ao aquecimento em temperatura controlada. Obtêm-se informações relativas à variação de massa sofrida pela amostra durante o incremento da temperatura, apresentadas na forma de termograma. Como os termogramas são apresentados na forma quantitativa, pode-se calcular a estequiometria de um composto em uma dada temperatura (CIENFUEGOS, VAITSMAN, 2000)

As análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas, após a preparação das hidrotalcitas com diferentes razões molares de magnésio/alumínio e níquel+magnésio/alumínio, para determinar as temperaturas de perda de água adsorvida, água interlamelar, decomposição dos grupos hidroxilas e dos ânions carbonatos. As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento SDT 2960 SIMOLTANEOUS DSC-TGA-DTA -INSTRUMENTS, em atmosfera oxidante, com rampa de aquecimento de 10°C/min até 900°C.

### **4.4 – Ensaio Catalítico**

#### **4.4.1 – Procedimento experimental.**

Todos os catalisadores foram testados na reação de reforma seca e reforma oxidativa do metano na unidade de ensaios catalíticos esquematizada na Figura 6. Os ensaios foram executados com alimentação de metano, dióxido de carbono, nitrogênio, hidrogênio e ar sintético.

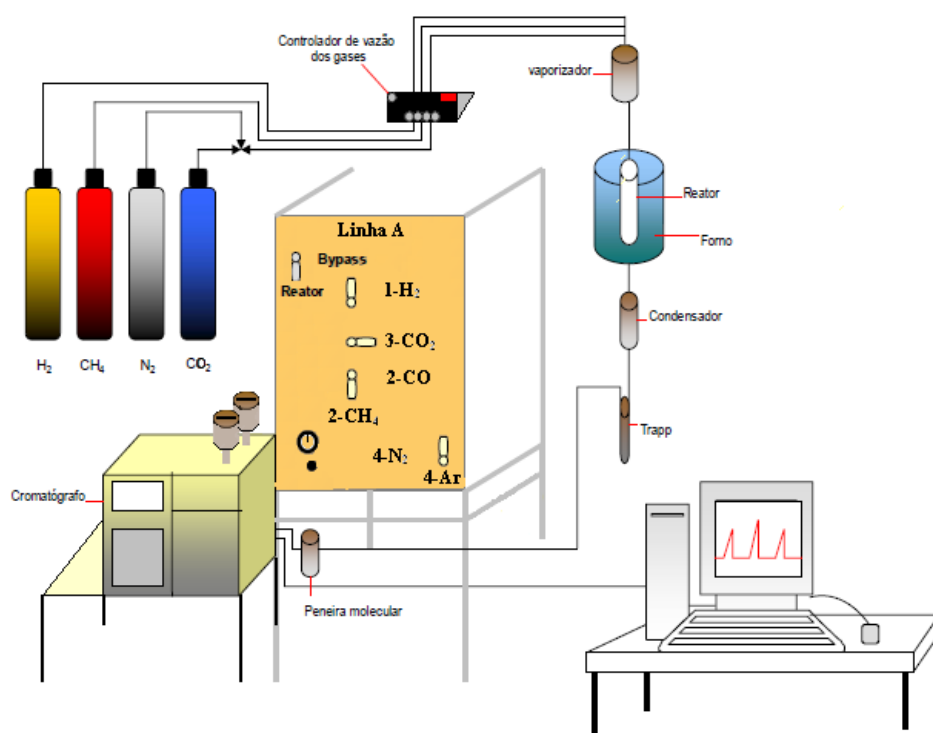
A análise dos efluentes da reação foi realizada por cromatografia gasosa em um cromatógrafo VARIAN 3800, equipado com dois detectores de condutividade térmica, com gases de arraste hélio e nitrogênio.

As análises cromatográficas foram realizadas com injeção automática direta da saída do reator através de uma válvula de 10 vias e outra de 6 vias, controladas por um “software” de análise e com acionamento pneumático das válvulas de injeção. Foram utilizadas duas colunas contendo peneiras moleculares 13 X, para reter o CO, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e outra coluna PORAPAK-N para o dióxido de carbono. Os efluentes eram encaminhados para dois detectores de condutividade térmica, um com hélio como gás de arraste, a uma vazão de 25 mL.min<sup>-1</sup>, e outro com nitrogênio como gás de arraste, também com vazão de 25 mL.min<sup>-1</sup>.

As vazões dos gases foram controladas por controladores de fluxo mássico (MKS Instruments, modelo 247, com 4 canais). As seguintes condições de operação do cromatógrafo foram utilizadas:

- Gás de arraste (Front) = hélio
- Gás de arraste (Middle) = nitrogênio
- Vazão dos gases de arraste = 25 mL.min<sup>-1</sup>;
- Temperatura da coluna = 40°C;
- Temperatura dos injetores = 140°C;
- Temperatura dos detectores = 150°C;
- Temperatura do filamento dos detectores = 200°C.

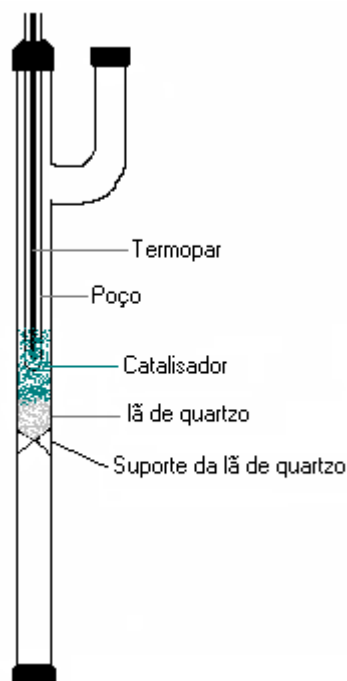




**Figura 6** – Fluxograma da linha de reação.

Os ensaios catalíticos de reforma seca foram realizados em temperatura fixa de  $700^\circ C$  durante 10 horas, já os ensaios catalíticos de reforma oxidativa foram realizados em temperatura fixa de  $650^\circ C$  durante 4 horas. Todos os ensaios foram realizados com o objetivo de avaliar a atividade e estabilidade dos catalisadores.

O reator era montado da seguinte forma: posicionava-se a lâmina de quartzo no centro do reator, para servir de base para a amostra. Sobre a lâmina depositava-se 100 mg de catalisador. O esquema de montagem do reator para os ensaios catalíticos está representado na Figura 7.



**Figura 7** - Esquema de montagem do reator para ensaios catalíticos.

#### 4.4.2 – Estudo do processo de reforma seca do metano.

Os ensaios de reforma seca foram realizados com alimentação de metano puro (25°C e 1 atm) a uma vazão de 20 mL.min<sup>-1</sup>, correspondendo a 8,2 x 10<sup>-4</sup> mol.min<sup>-1</sup> e de dióxido de carbono puro (70°C e 1 atm) a uma vazão de 20 mL.min<sup>-1</sup>, correspondendo 7,10 x 10<sup>-4</sup> mol.min<sup>-1</sup>. A razão de alimentação de CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> adotada foi de 1:1, com um tempo espacial de processo de (W/F) de 65,3 g.min.mol<sup>-1</sup>.

Antes dos testes, o catalisador foi submetido ao processo de redução *in situ* da fase ativa (níquel), através da alimentação de hidrogênio (30 mL.min<sup>-1</sup>) por 2 horas, a temperatura de 870°C, definida a partir dos perfis de RTP. Após a ativação, a temperatura foi reduzida para 700°C. Aguardou-se a estabilização da temperatura do reator e, em seguida, adicionou-se metano na alimentação, aguardando alguns minutos para que a vazão estabilizasse em 20 mL.min<sup>-1</sup>. Finalmente admitiu-se a entrada de dióxido de carbono na vazão de 20 mL.min<sup>-1</sup> e aguardou-se até que a temperatura do reator atingisse novamente a estabilidade. Neste momento, a alimentação de hidrogênio foi interrompida e aguardou-se uma segunda

estabilização da temperatura do reator em 700°C, para dar início às análises cromatográficas.

Os ensaios de reforma seca foram realizados por um período de 10 horas, com injeções consecutivas a cada 10 minutos a fim de analisar a composição dos gases efluentes e acompanhar a atividade do catalisador em teste.

Para o cálculo da conversão de cada reagente as equações (4.7) e (4.8) foram utilizadas

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4^0} - F_{CH_4^S}}{F_{CH_4^0}} \times 100\% \quad (4.7)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2^0} - F_{CO_2^S}}{F_{CO_2^0}} \times 100\% \quad (4.8)$$

Onde X% é a conversão em porcentagem e F o fluxo dos reagentes;

O rendimento para monóxido de carbono e hidrogênio foi calculado através da equação (4.9) e (4.10)

$$R_{CO} = \frac{F_{CO}}{2 \cdot F_{CH_4^0}} \quad (4.9)$$

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{2 \cdot F_{CH_4^0}} \quad (4.10)$$

Onde:

$F_{i,0}$  = Fluxo do reagente i na entrada do reator;

$F_i$  = Fluxo do reagente i na saída do reator.

#### 4.4.3 – Estudo do processo de reforma oxidativa do metano.

Os ensaios de reforma oxidativa foram realizados com alimentação de metano puro (25°C e 1 atm) a uma vazão de 40 mL.min<sup>-1</sup>, correspondendo a 1,64 x 10<sup>-3</sup> mol. min<sup>-1</sup>, dióxido de carbono puro (70°C e 1 atm) a uma vazão de 20 mL.min<sup>-1</sup>, correspondendo 7,10 x 10<sup>-4</sup> mol.min<sup>-1</sup> e 47 mL.min<sup>-1</sup> de ar (21,3% de O<sub>2</sub>) a 25 °C e 1atm (1,9 x 10<sup>-3</sup> mol.min<sup>-1</sup> de ar, com 4,1 x 10<sup>-4</sup> mol.min<sup>-1</sup> de oxigênio). A razão de alimentação de CH<sub>4</sub>: CO<sub>2</sub>: O<sub>2</sub> adotada foi de 1:0,5:0,5 , com um tempo espacial de processo de (W/F) de 23,5 g.min.mol<sup>-1</sup>.

Antes dos testes, os catalisadores foram submetidos aos mesmos procedimentos realizados na reforma seca, com exceção da composição dos reagentes. Após a redução, o processo teve início com a alimentação de metano, dióxido de carbono e hidrogênio. Decorrido algum tempo, a alimentação de hidrogênio foi interrompida, iniciando-se a alimentação de ar. Após estabilização, a temperatura foi ajustada para 650°C e após alguns minutos iniciaram-se as análises.

Os ensaios de reforma oxidativa foram realizados em temperatura constante e igual a 650°C por um período de 4 horas. As conversões foram calculadas de forma idêntica à reforma com CO<sub>2</sub>.

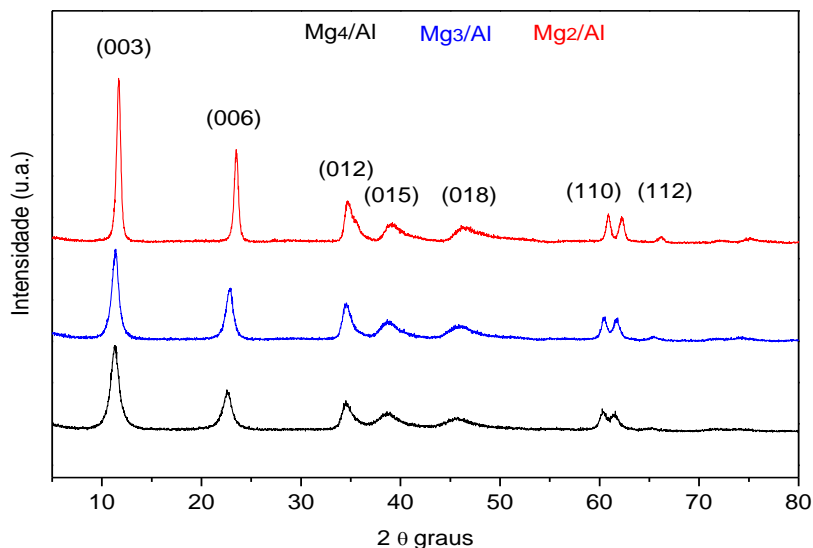
## **5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O presente capítulo apresenta os resultados de caracterização e avaliação catalítica de catalisadores de níquel obtidos através do método de decomposição térmica dos precursores tipo hidrotalcita, e de catalisadores de níquel impregnados em óxidos mistos obtidos pela decomposição das hidrotalcitas e de catalisadores níquel-alumina.

### **5.1 Caracterizações dos Catalisadores**

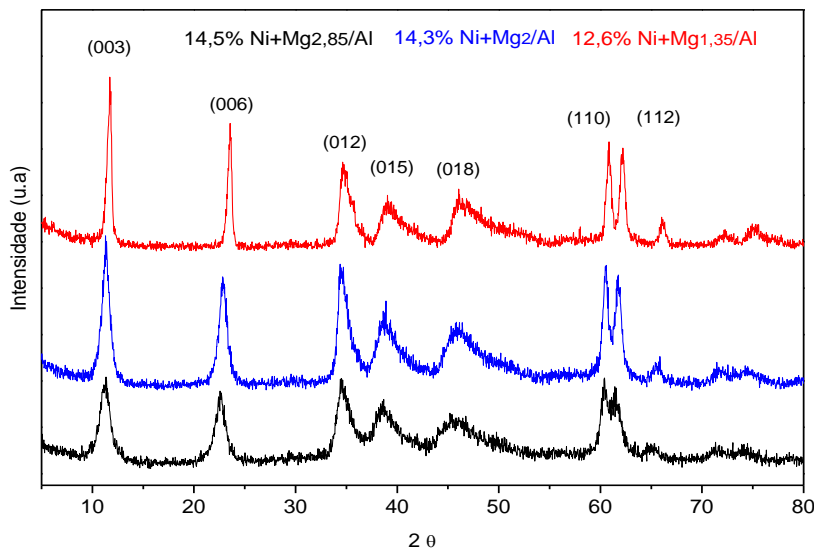
#### **5.1.1 – Difração de raios X (DRX)**

As Figuras 8 e 9 apresentam os difratogramas de raios X das amostras preparadas com e sem a adição de níquel durante a co-precipitação. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com os dados obtidos na literatura e com os arquivos do banco de dados JCPDS (2001). Verifica-se a presença de picos de difração em  $2\theta$  referentes aos planos (003), (006), (012), (015), (018), (110) e (112), característicos de materiais tipo hidrotalcitas, indicando que o método de precipitação a pH constante proporcionou a formação da estrutura desejada. Neste tipo de material o pico de maior intensidade refere-se ao plano de difração 003.



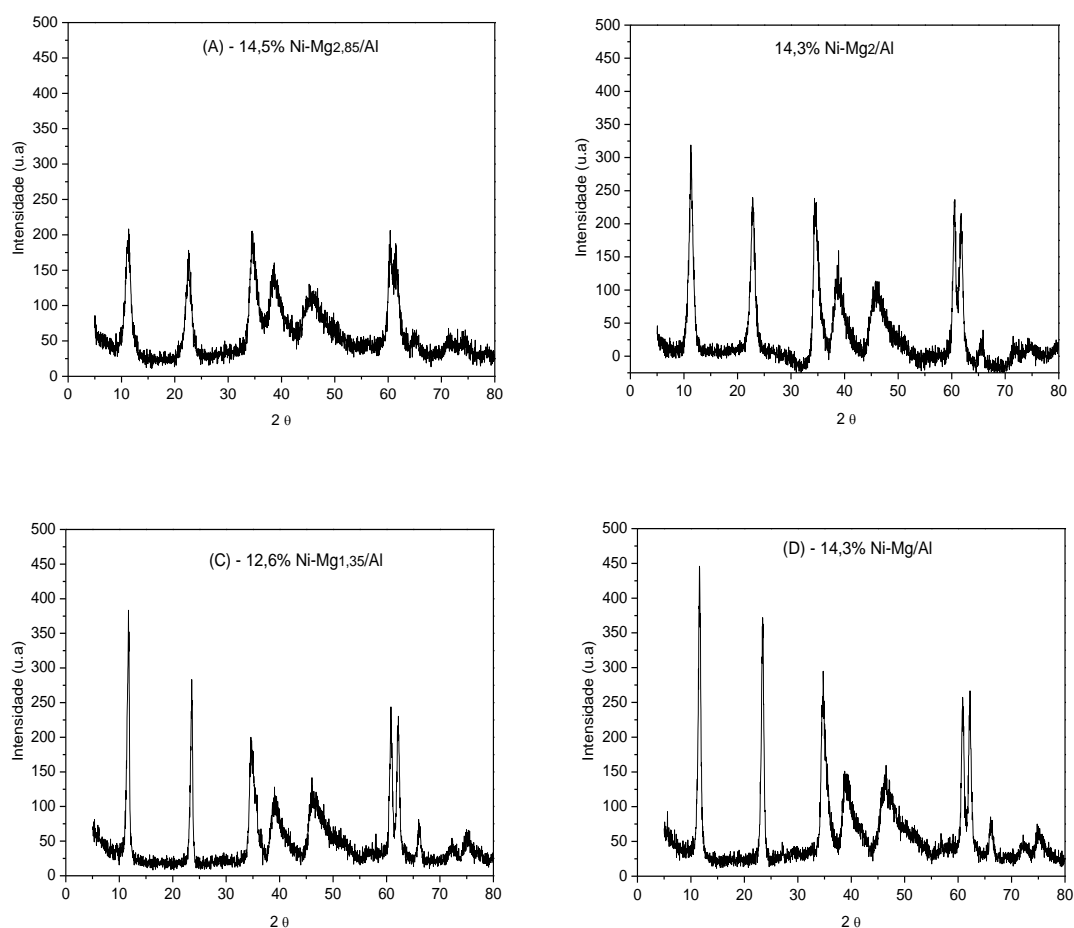
**Figura 8** - Difratomogramas de raios X das hidrotalcitas com razões molares de 4/1, 3/1 e 2/1 em matriz Mg/Al.

A adição de níquel durante a co-precipitação não provocou o aparecimento de novos picos nos difratogramas, quando comparados com as amostras preparadas somente com alumínio e magnésio. Através da Figura 9, observa-se um aumento da intensidade dos picos em função do aumento da razão  $x = M^{III}/(M^{II} + M^{III})$ , onde  $M^{III}$  representa o metal trivalente e  $M^{II}$  representa o metal divalente, neste caso indicando a presença de cátions alumínio e magnésio respectivamente. Nota-se que a adição de um segundo metal divalente (níquel), proporcionou uma significativa diminuição da intensidade quando se compara com amostras de mesma razão molar, preparados com Mg/Al. Segundo SHARMA *et al.* (2007) a diminuição da razão Mg/Al proporciona um aumento na cristalinidade do material sintetizado, caracterizado pelo aumento do valor das intensidades dos picos de difração.



**Figura 9** - Difratoogramas de raios X das hidrotalcitas preparadas com substituição de 15% de magnésio por níquel, em relação à razão molar de 4/1 e 3/1 e 2/1 Mg/Al.

Com a finalidade de verificar a influência da quantidade de magnésio na formação da fase da hidrotalcita a Figura 10 mostra os difratogramas das hidrotalcitas com variação na razão molar Mg/Al entre 2,85 a 1. Observa-se, que o aumento da cristalinidade está diretamente relacionado com a diminuição da quantidade de magnésio, mostrando que a maior quantidade de cátions trivalentes proporciona a formação de uma estrutura com planos melhor definidos. Observa-se na Figura 10 C, que a diminuição da quantidade de níquel não influenciou no aumento da intensidade dos picos de difração, indicando que este aumento é provocado pela diminuição da quantidade de magnésio.

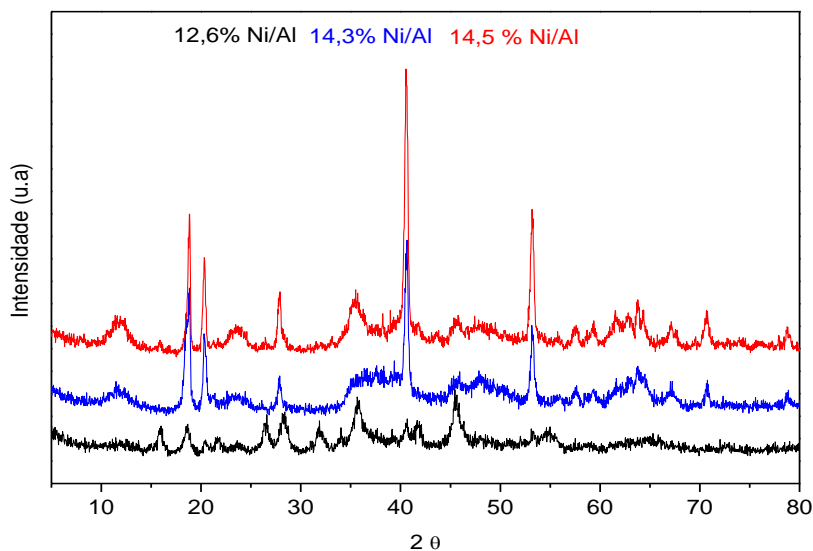


**Figura 10** - Difratoogramas de raios X das hidrotalcitas preparadas com 14% níquel com variação 2,85 a 1 na razão molar Mg/Al.

Para verificar a influência da presença do magnésio na formação da fase hidrotalcita, prepararam-se precursores Ni/Al com quantidades idênticas às preparadas com magnésio. Observa-se pela Figura 11 que com a ausência do magnésio não houve formação da fase hidrotalcita. LI *et al.*, (2010) obtiveram a fase hidrotalcita através da co-precipitação dos cátions Ni e Al utilizando concentrações de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrato de alumínio e  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrato de níquel. Por comparação, observa-se que a concentração do sal de níquel utilizado no presente trabalho foi insuficiente para a formação da estrutura tipo hidrotalcita. Observa-se a formação da fase bayerita ( $\text{Al(OH)}_3$ ), (carta cristalográfica 08-0096), porém não foi evidenciada por DRX a presença do níquel em nenhuma amostra preparada.



Observa-se que os precursores preparados com Ni e Al apresentaram difrações similares a um material de baixa organização, devido à presença dos ânions carbonato. Porém, à medida que a porcentagem de níquel aumenta surgem picos com maior intensidade, característicos do hidróxido de alumínio.



**Figura 11** - Difratogramas de raios X das bayeritas preparada pelo método de precipitação.

### 5.1.2 Parâmetros de rede

Para avaliar a influência da natureza dos cátions e ânions na formação da estrutura tipo hidrotalcita, utilizou-se os parâmetros de rede que permitem identificar o tipo de estrutura dos materiais preparados. Do pico de maior intensidade, correspondente ao plano (003), obtém-se o valor da distância interplanar  $d$ , referente à soma da espessura da lamela com a altura da região interlamelar. Este espaço interlamelar pode variar entre 7,6 a 7,8 Å, dependendo do grau de hidratação. O parâmetro  $c$  da hidrotalcita, correspondente à altura da célula unitária, calculado através da expressão  $c = 3 \cdot d_{(003)}$ , enquanto o parâmetro  $a$ , corresponde à dimensão da célula unitária (distância entre os cátions na camada do tipo brucita), calculado pela expressão  $a = 2 \cdot d_{(110)}$  (CANTRELL *et al.*, 2005).

A Tabela VIII apresenta os valores dos parâmetros de rede dos compostos com diferentes razões molares magnésio/alumínio e níquel+magnésio/alumínio, obtidos a partir das reflexões dos planos cristalinos (003) e (110). Os valores do parâmetro  $d_{(003)}$  indicam que o material preparado apresenta estrutura romboédrica, segundo registro da literatura para materiais do tipo hidrotalcita. (CAVANI, TRIFIRO, VACCARI, 1991)

O parâmetro  $a$  é sensível aos tamanhos dos cátions utilizados. Verificando este valor, pode-se acompanhar o processo de incorporação de um cátion durante a precipitação: pela Tabela VIII nota-se que, à medida em que ocorre a diminuição da razão de Mg/Al, também ocorre diminuição da célula unitária que possui formato hexagonal.

**Tabela VIII:** Parâmetro de rede  $a$  e  $c$  calculados para as diferentes razões molares de magnésio/alumínio e níquel+magnésio/alumínio.

Hidrotalcita (Matriz)	Reflexão $2\theta(003)$	$d_{(003)}$ (Å)	$c = 3 \cdot d_{(003)}$ (Å)	Reflexão $2\theta(110)$	$d_{(110)}$ (Å)	$a = 2 \cdot d_{(110)}$ (Å)
Mg <sub>4</sub> /Al	11,28°	7,83	23,51	60,32°	1,53	3,068
14,5%Ni+Mg <sub>2,85</sub> /Al	11,29°	7,83	23,50	60,34°	1,53	3,066
Mg <sub>3</sub> /Al	11,38°	7,78	23,36	60,32°	1,53	3,066
14,3% Ni+Mg <sub>2</sub> /Al	11,33°	7,80	23,41	60,51°	1,52	3,058
Mg <sub>2</sub> /Al	11,64°	7,60	22,80	60,87°	1,52	3,042
12,6%Ni+Mg <sub>1,35</sub> /Al	11,75°	7,53	22,59	60,82°	1,49	2,986
14,3% Ni-Mg/Al	11,81°	7,48	22,46	61,33°	1,51	3,022

A diminuição do tamanho da célula unitária está relacionada com a diminuição da quantidade de íons magnésio utilizado na etapa de precipitação, ou seja, com a diferença entre os raios iônicos dos íons Mg (0,65 Å) e Al (0,50 Å), pois quanto menor o tamanho do raio iônico do cátion, menor o valor da célula unitária.

Nas hidrotalcitas preparadas com a adição de níquel durante a precipitação, observa-se um valor menor tanto do espaço interlamelar quanto da célula unitária, em relação às hidrotalcitas preparadas somente com Mg/Al. Esta diminuição ocorre devido à menor quantidade de íons magnésio durante a precipitação substituídos pelos íons Ni. Assim, a fração de íons níquel adicionada na precipitação contribuiu para a diminuição da célula unitária e da distância interlamelar, indicando a possível tendência na transição do  $\text{Ni}^{+2}$  (0,69 Å) para o  $\text{Ni}^{+3}$  (0,57 Å).

A diminuição do tamanho da célula unitária pode ser explicada pela maior força de atração do  $\text{Al}^{+3}$  pelos íons hidroxilas, pois o alumínio possui um raio iônico menor que o magnésio e uma carga atômica maior. Com isto, os cátions  $\text{Al}^{+3}$  têm uma maior força de atração pelos íons hidroxilas em relação ao magnésio, que resulta em diminuição do tamanho da célula unitária. Outro fator a ser observado é o aumento do valor da intensidade nos planos de difração. Este aumento está relacionado com uma maior organização dos átomos, levando a formação de uma estrutura melhor definida em relação às hidrotalcitas com maior razão Mg/Al (SHARMA *et al.* 2007).

Os valores do parâmetro  $c$  são sensíveis, principalmente, ao raio iônico dos cátions presentes nas amostras preparadas. Desta forma, pode-se observar que os valores de  $c$  diminuem em função do aumento da razão  $x = \text{Al}^{+3}/(\text{Mg}^{+2} + \text{Al}^{+3})$  e  $\text{Al}^{+3}/(\text{Mg}^{+2} + \text{Ni}^{+2} + \text{Al}^{+3})$  ou  $\text{Al}^{+3}/(\text{Mg}^{+2} + \text{Ni}^{+3} + \text{Al}^{+3})$  proporcionando um decréscimo do espaçamento basal interlamelar.

Segundo SHARMA *et al.*, 2007, a presença dos ânions carbonato nos espaços interlamelares das hidrotalcitas é confirmado pela caracterização do espaçamento basal em  $d_{(003)} = 7,65$  Å. Baseado nesta informação observa-se que à medida que a razão  $x = \text{Al}^{+3}/(\text{Mg}^{+2} + \text{Al}^{+3})$  aumenta, o valor de  $c$  diminui. Levando em consideração que o valor do parâmetro  $c$  é sensível ao tamanho do raio iônico do cátion, raio iônico dos ânions e à quantidade de moléculas de água, pode-se considerar então como hipótese, que ocorreu substituição dos ânions carbonato por ânions hidroxila. Devido à diminuição do espaço interlamelar, sendo a carga residual positiva compensada por ânions de menor raio iônico, neste caso, os ânions hidroxila. A hipótese de que ocorreu substituição parcial dos ânions carbonatos por hidroxilas nas hidrotalcitas preparadas com a adição de níquel durante a precipitação é comprovada pela diminuição do espaço interlamelar e pela diminuição intensidade

da derivada nas curvas de perda de massa da análise termogravimétrica, apresentadas adiante.

A maior substituição é observada nas amostras 12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al e 14,3% Ni-Mg/Al, que apresentaram os menores valores do parâmetro  $c$ , evidenciando que houve contração dos espaços interlamelares através de uma maior carga residual positiva oriunda dos cátions trivalente. A amostra 14,3% Ni-Mg/Al apresentou o menor espaço interlamelar. Nesta hidrotalcita, parte do níquel pode estar na forma de Ni<sup>+3</sup>, proporcionando o aumento da carga residual positiva e a diminuição da célula unitária, que influenciam diretamente no espaço interlamelar. Já a hidrotalcita com menor quantidade níquel foi a que apresentou menor tamanho da célula unitária, indicando que os cátions alumínio proporcionaram uma maior atração aos cátions vizinho, diminuindo assim seu tamanho.

### 5.1.3 Diâmetro médio dos Cristalitos

As análises de DRX permitiram também estimar uma importante característica dos nanomateriais, qual seja o diâmetro médio dos cristalitos formados, através da equação de Scherrer, e com o objetivo de acompanhar o crescimento dos cristalitos em função da variação da razão molar Mg/Al e (Ni+Mg)/Al. A Tabela IX apresenta os diâmetros médios dos cristalitos calculados utilizando as reflexões nos planos (003) e (006). Nota-se que estes valores estão diretamente relacionados com o aumento do valor das intensidades relativas dos planos de reflexão e este, por sua vez, está diretamente relacionado com a razão magnésio/alumínio. Este aumento ocorre devido à diminuição da quantidade dos cátions divalentes (Mg<sup>+2</sup>), que tem raio iônico de 0,65 Å e ao aumento da quantidade dos cátions trivalentes (Al<sup>+3</sup>) que tem raio iônico de 0,50 Å. A diminuição da razão molar Mg/Al provoca um aumento na densidade dos cátions na lamela, tendo como consequência o aumento da força de atração entre os cátions e os ânions carregados positivamente e negativamente nos espaços interlamelares.

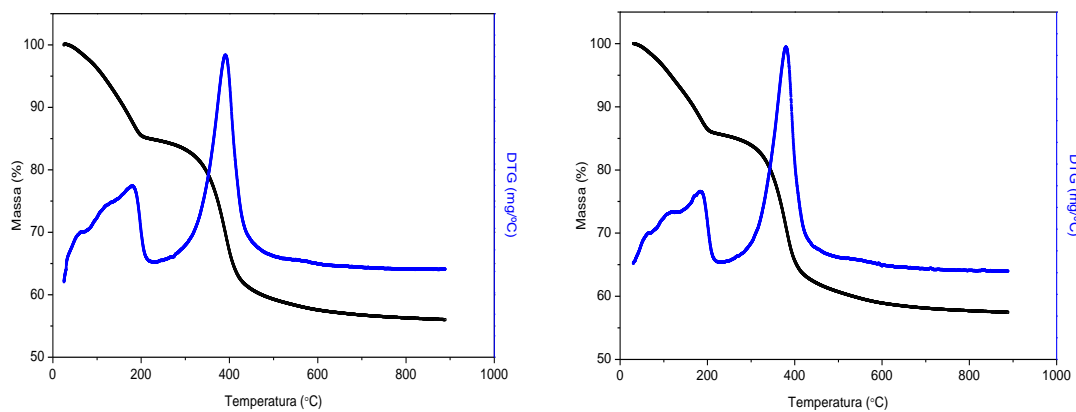
**Tabela IX:** Diâmetro médio das partículas calculado a partir da equação de Scherrer.

Hidrotalcita (Matriz)	Planos de Difração	Diâmetro dos Cristalitos (nm)	Diâmetro Médio dos Cristalitos (nm)
Mg <sub>4</sub> /Al	(003)	8,62	8,29
Mg <sub>4</sub> /Al	(006)	7,96	
14,5% Ni+Mg <sub>2,85</sub> /Al	(003)	8,85	8,53
14,5% Ni+Mg <sub>2,85</sub> /Al	(006)	8,22	
Mg <sub>3</sub> /Al	(003)	10,27	10,23
Mg <sub>3</sub> /Al	(006)	10,19	
14,3%Ni+Mg <sub>2</sub> /Al	(003)	10,34	10,27
14,3 %Ni+Mg <sub>2</sub> /Al	(006)	10,21	
Mg <sub>2</sub> /Al	(003)	17,33	17,53
Mg <sub>2</sub> /Al	(006)	17,74	
12,6%Ni+Mg <sub>1,35</sub> /Al	(003)	17,52	17,97
12,6%Ni+Mg <sub>1,35</sub> /Al	(006)	18,42	
14,3% Ni-Mg/Al	(003)	16,03	16,10
14,3% Ni-Mg/Al	(006)	16,18	

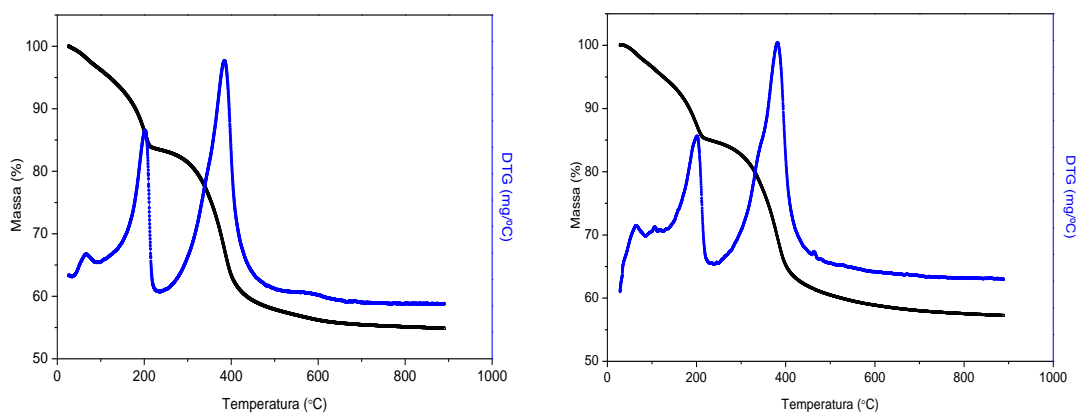
Observa-se que a hidrotalcita preparada com 14,3% Ni-Mg/Al, não apresentou a mesma tendência de aumento do tamanho médio dos cristalitos, em relação a diminuição da razão Mg/Al, podendo ser indício que os cátions Ni estão na forma de Ni<sup>+2</sup>, que possui raio iônico de 0,72 Å e uma menor força de atração em relação ao Ni<sup>+3</sup>. Observa-se também que o parâmetro de rede  $a$  diminuiu em função da razão molar Mg/Al, com uma maior incorporação do alumínio à rede cristalina, provocando a diminuição do tamanho da célula unitária.

### 5.1.4 Análise Termogravimétrica

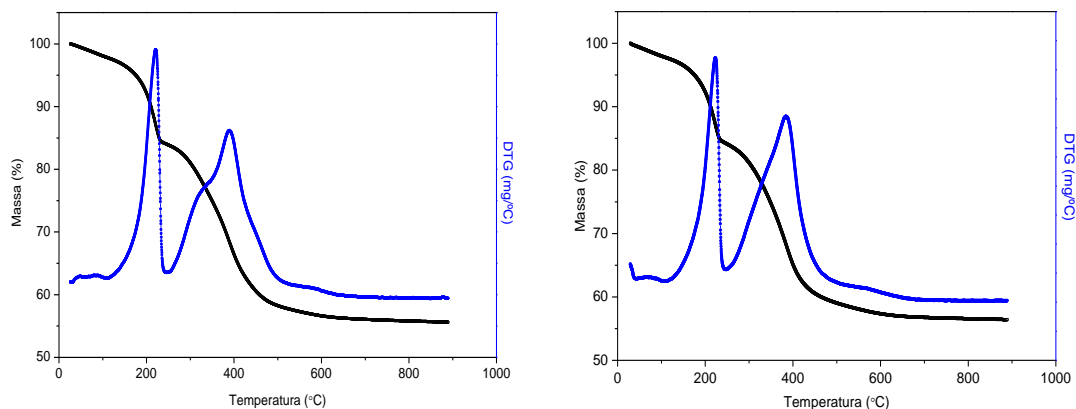
A análise termogravimétrica (ATG) é um método dinâmico, associado à variação de massa da amostra durante o aquecimento com velocidade controlada. Os resultados são apresentados na forma de uma curva termogravimétrica, também conhecida como termograma. Os termogramas das hidrotalcitas com razão molar Mg/Al de 4/1 e 3/1 e 2/1 e das hidrotalcitas com razão molar (Ni+Mg)/Al de 2,85/1, 2/1 e 1,35/1 são apresentados nas Figuras 12 a 14. O comportamento térmico das hidrotalcitas pode ser caracterizado por duas transições endotérmicas: a primeira a baixas temperaturas, que corresponde à perda de água adsorvida e água interlamelar, sem o colapso das estruturas, e a segunda, em maiores temperaturas, caracterizada por uma maior perda de massa, que corresponde à perda dos grupos hidroxila da camada tipo brucita e dos anions interlamelares.



**Figura 12** – Termograma das hidrotalcitas com razão molar  $Mg_4/Al$  e  $Ni+Mg_{2,85}/Al$ ).



**Figura 13** – Termograma das hidrotalcitas com razão molar  $Mg_3/Al$  e  $Ni+Mg_2/Al$ .



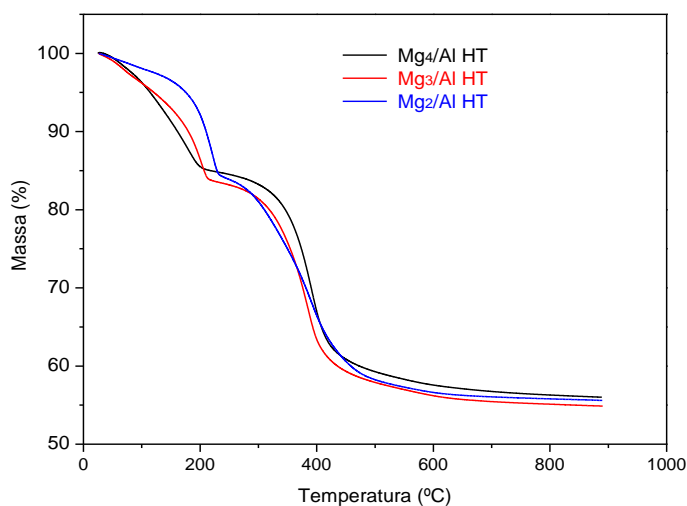
**Figura 14** – Termograma das hidrotalcitas com razão molar  $Mg_2/Al$  e  $Ni+Mg_{1,35}/Al$ .

Os termogramas mostram comportamentos similares, com perdas de massa entre  $50^{\circ}C$  e  $200^{\circ}C$  correspondente à perda de água de hidratação e água interlamelar, que representam 15% da perda de massa total para ambas as amostras. O segundo pico da derivada ocorre a partir de  $200^{\circ}C$  até  $450^{\circ}C$ , representando a desidroxilação e descarbonatação, resultando no colapso das estruturas. Este colapso indica o início da formação dos óxidos de magnésio (periclásio) e alumínio e a possível formação dos óxidos mistos de magnésio/alumínio e níquel/magnésio/alumínio. A perda total de massa foi de 44,0% para a hidrotalcita com razão molar 4/1, 44,4% para a hidrotalcita com razão molar de 3/1 de  $Mg/Al$  e 44,4% para a hidrotalcita com razão  $Mg/Al$  igual a 2/1. A perda total de massa da hidrotalcita com adição de níquel na precipitação foi de 42,5% na razão 2,85/1, 42,7% para razão 2/1 e 42,6% para a hidrotalcita com razão  $(Ni+Mg)/Al$  igual a 1,35/1. Pode-se observar que para as amostras com variação da mesma matriz ( $Mg/Al$  e  $Ni-Mg/Al$ ), não houve variação significativa nos valores de perda total de massa, porém ao observar os picos das derivadas (DTG) das amostras com diferentes razões molares, nota-se que à medida que a quantidade de cátions divalente vai diminuindo na razão total, ocorre o aumento no primeiro pico da DTG; este fato deve-se à diminuição do tamanho da célula unitária e do espaçamento interlamelar, que provoca uma menor incorporação dos ânions carbonato, evidenciado pela diminuição do segundo pico da DTG. Como consequência da menor incorporação dos ânions carbonato, esta estrutura deve possuir uma carga residual positiva, que é compensada por ânions de menor raio

iônico, deste caso por ânions hidroxilas, resultando assim em perda de massa similar entre as amostras.

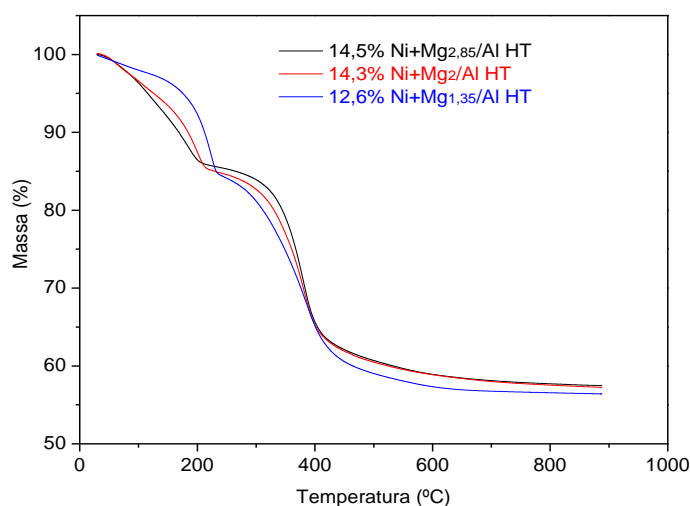
Em temperaturas acima de 600°C, não houve variação de massa, em função do aumento da temperatura, em nenhuma das amostras.

As Figuras 15 e 16 apresentam os perfis de perda de massa das amostras com razões molares Mg/Al de 4/1, 3/1 e 2/1 e das amostras com razões molares (Ni+Mg)/Al de 2,85/1, 2/1 e 1,35/1. Através destes termogramas observa-se que os perfis de decomposição das hidrotalcitas com razões molares de 4/1, 3/1 e 2/1 não foram influenciados pela razão molar, mas sim pelo grau de hidratação que as mesmas sofreram em função da diminuição do espaço interlamelar.



**Figura 15** – Termogramas das hidrotalcitas com razões molares 4/1, 3/1 e 2/1 Mg/Al.





**Figura 16** – Termogramas das hidrotalcitas com razões molares 2,85/1, 2/1 e 1,35/1 Ni+Mg/Al.

### 5.1.5 Formação do óxido misto

Para promover a formação dos óxidos mistos, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico (calcinação), a 650°C e a 850°C por 6 horas com rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> e fluxo de ar de 80 mL.min<sup>-1</sup>.

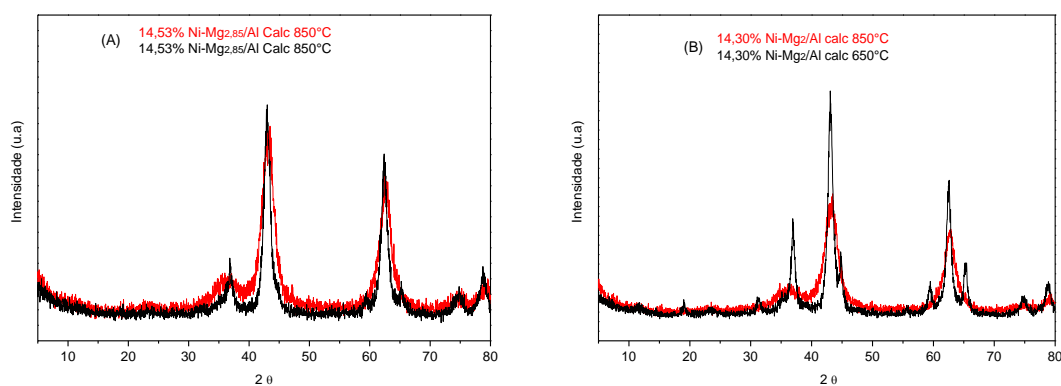
Observa-se que à medida que ocorre o incremento de temperatura durante o tratamento térmico inicia-se mudança morfológicas, com desaparecimento dos picos característicos da fase hidrotalcita e o surgimento de novos picos, com planos de difração em (200) e (220), característicos dos óxidos mistos de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgNiO<sub>2</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A mudança na estrutura ocorre devido ao colapso das lamelas, através de desidroxilação e descarbonatação ocorridas durante o aquecimento.

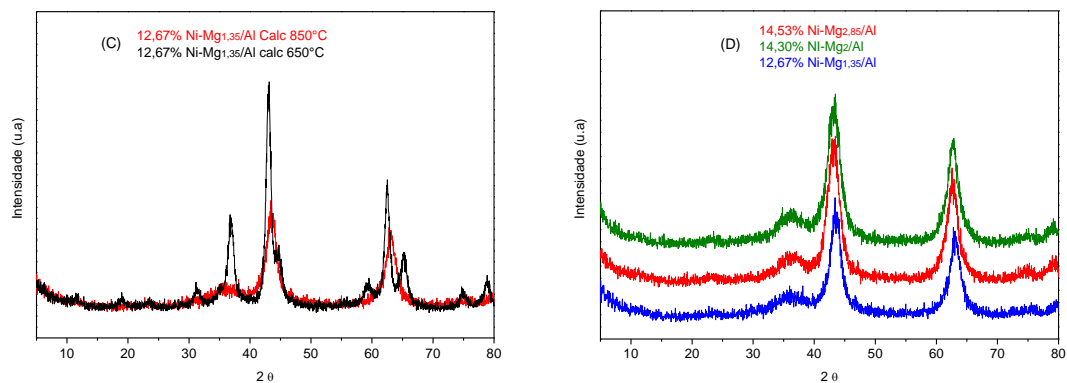
Nas amostras de mesmas razões molares e submetidas ao tratamento térmico com diferentes temperaturas, observa-se que à medida que a temperatura de calcinação aumenta, ocorre à diminuição da intensidade dos picos. O aumento da temperatura proporcionou uma maior perda de estrutura dos óxidos, quando

comparados com as amostras calcinadas a 650°C, levando a formação de uma estrutura mais estável e um decréscimo na área superficial.

As Figuras 17 A, B e C mostram a diminuição da intensidade dos picos de reflexão das amostras com diferentes razões molares Ni-Mg-Al calcinadas a 850°C quando comparadas às calcinadas a 650°C. A maior temperatura levou a um maior colapso das lamelas e conseqüentemente a diminuição da intensidade dos picos de reflexão. Por outro lado, observa-se um aumento significativo da intensidade dos picos de reflexão das amostras calcinadas a 650°C, proporcionado pela diminuição da quantidade de magnésio, porém esta propriedade não é observada para as amostras calcinadas a 850°C. O aumento da intensidade dos picos de difração em relação à diminuição da razão Mg/Al dos óxidos calcinados a 650°C, pode ser atribuído a um menor colapso da lamelas, proporcionando a formação de um óxido com estrutura melhor definida em relação aos óxidos formados pela calcinação a 850°C.

Observa-se na Figura 17 D que os óxidos mistos com diferentes razões molares Mg/Al, formados após o tratamento térmico a 850°C, não apresentaram diferenças significativas, como observados nas amostras calcinadas a 650°C.

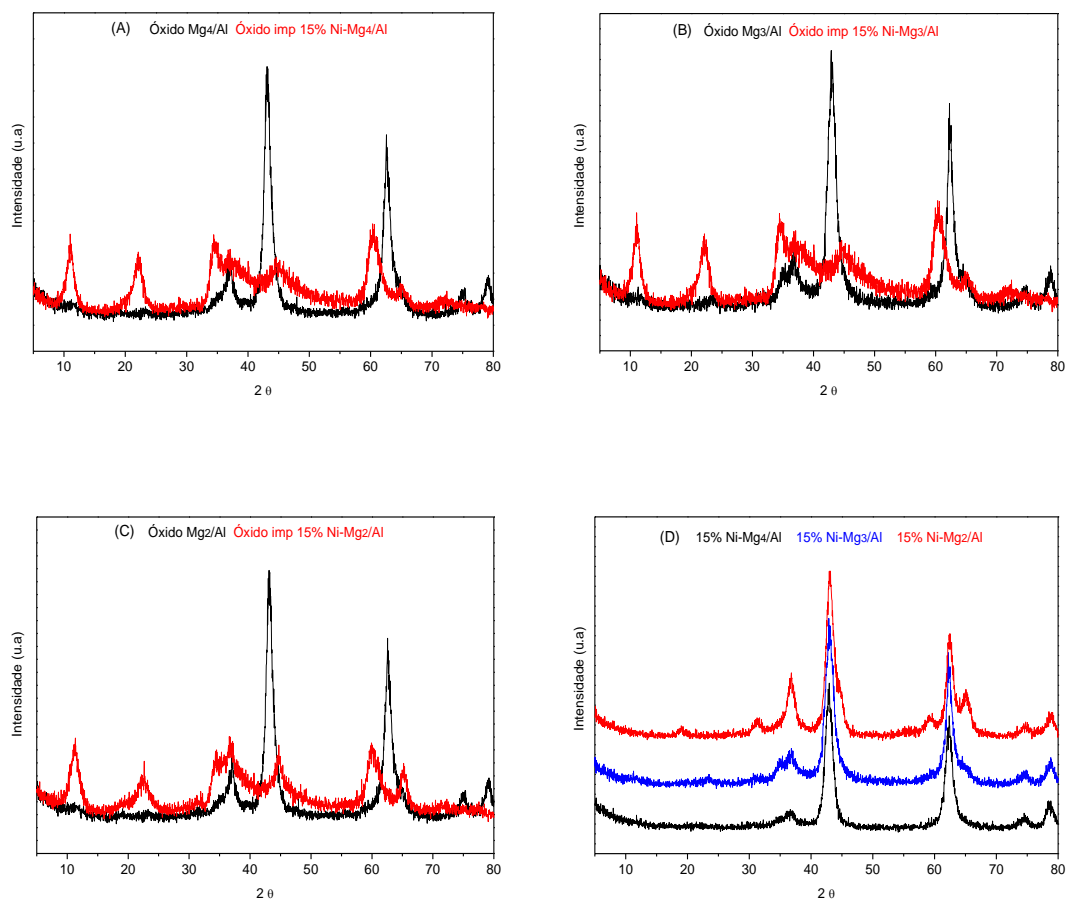




**Figura 17-** Difractogramas de raios X das amostras calcinadas a 650°C e 850°C.

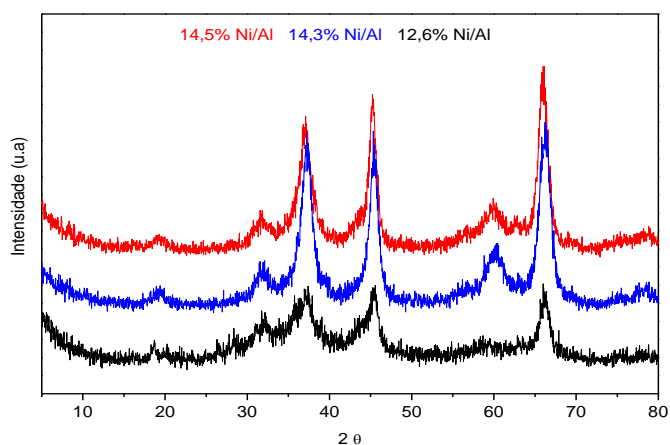
Através dos difratogramas de raios X pode-se constatar a presença do níquel através do deslocamento dos picos. Para verificar a incorporação do níquel na matriz da hidrotalcita, utilizou-se uma amostra padrão preparada com matriz Mg/Al e através deste DRX observa-se que houve o deslocamento dos picos no sentido do óxido de níquel, porém não foi possível identificar quais tipos de óxidos foram formados.

Para verificar a influência do método de introdução do níquel na formação dos catalisadores, a Figura 18 apresenta os difratogramas de raios X dos óxidos submetidos ao método de impregnação com excesso de solvente. Observa-se que a impregnação em meio aquoso proporcionou a regeneração parcial do óxido através do efeito memória, permitindo ao óxido readquirir parte da estrutura original, ou seja, parte do material voltou a apresentar estrutura tipo lamelar. Porém, quando as mesmas foram submetidas novamente ao tratamento térmico a 600°C, a estrutura perdeu os ânions hidroxilas adquirido durante a regeneração e a estrutura dos óxidos mistos foram novamente observados. Todas as amostras submetidas ao método de impregnação apresentaram regeneração parcial, voltando a apresentar estrutura tipo hidrotalcita e perda desta estrutura após novo tratamento térmico. Não se observa mudança na intensidade dos picos de reflexão, nas amostras calcinadas novamente, conforme observado na Figura 18 D.



**Figura 18** - Difratogramas de raios X dos óxidos mistos com razão molar de 4/1, 3/1 e 2/1 de Mg/Al submetidos ao método de impregnação.

A Figura 19 mostra o difratograma de raios X dos óxidos  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  formados do precursor baeryta. Destaca-se que houve formação de um óxido misto níquel-alumínio, mesmo quando as espécies de níquel não foram identificadas no precursor. Observa-se que a amostra com menor quantidade de níquel foi a que apresentou menor cristalinidade, indicando que não foram formados cristalitos com planos bem definidos.



**Figura 19** - Difratomogramas de raios x dos óxidos mistos Ni/Al.

### 5.1.6 Análise Química

Resultados de análise química quantitativa de alumínio, magnésio e níquel, obtidos por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Induzido são apresentados na Tabela X. Estes valores expressam a porcentagem em base mássica de cada elemento. Verifica-se que a razão Mg/Al diminuiu em todas as amostras, podendo ser uma indicação da não incorporação dos cátions magnésio na formação da fase hidrotalcita, devido a maior solubilidade dos cátions magnésio em relação a solubilização dos cátions alumínio e níquel.

**Tabela X** : Teores dos óxidos metálicos presentes nos catalisadores (%Peso).

Razão Molar ( $M^{+2}/M^{+3}$ )	NiO % (m/m)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % (m/m)	MgO % (m/m)
4/1	14,53	22,20	63,27
3/1	14,30	28,49	57,21
2/1	12,67	37,06	50,27
1/1	14,3	40,7	45,03

### 5.1.7 Área superficial específica (B.E.T)

As medidas das áreas específicas dos óxidos mistos estudados neste trabalho foram obtidas pelo método de B.E.T e os valores são apresentados na Tabela XI.

**Tabela XI** : Áreas específicas dos catalisadores

Amostras	$A_{B.E.T}$ ( $m^2/g_{cat}$ )
Mg <sub>4</sub> /Al CP	179
Mg <sub>3</sub> /Al CP	177
Mg <sub>2</sub> /Al CP	144
15% Ni-Mg <sub>4</sub> /Al I	94
15% Ni-Mg <sub>3</sub> /Al I	101
15% Ni-Mg <sub>2</sub> /Al I	74
14,53% Ni-Mg <sub>2,85</sub> /Al CP	117
14,30% Ni-Mg <sub>2</sub> /Al CP	93
12,67% Ni-Mg <sub>1,35</sub> /Al CP	68
14,53% Ni-Mg <sub>2</sub> /Al CP	150
14,53% Ni-Mg <sub>1,35</sub> /Al CP	109
14,53% Ni-Mg <sub>1</sub> /Al CP	105
14,53% Ni/Al CP	133
14,30% Ni/Al CP	93
12,67% Ni/Al CP	37

$g_{cat}$  = grama de catalisador

A análise dos resultados da área superficial mostra que a diminuição da quantidade de magnésio nos óxidos mistos provocou decréscimo da área superficial. A adição de níquel também provocou mudanças na área superficial, provavelmente devido ao fato do níquel possuir menor raio iônico que o magnésio, que levaria à diminuição do espaço interlamelar. Como este é o responsável pelo menor grau de hidratação, à medida que ocorre o incremento da temperatura, o colapso das lamelas é mais efetivo, diminuindo a formação dos mesoporos.

A maior diferença pode ser observada nas amostras antes e depois da impregnação, com redução de aproximadamente 50% da área superficial. Consideramos duas hipóteses para esta redução: na primeira, está pode ser atribuída à obstrução dos poros pelas partículas de níquel, pois não ocorreu uma distribuição homogênea dos cátions durante a calcinação, e a segunda, pode ser atribuída ao efeito memória sofrida pelas amostras durante a impregnação e comprovadas pelos difratogramas de raios X (Figura 18), provocando a rehidratação e reestruturação do óxido, que quando submetido novamente ao processo de calcinação, provocará um rearranjo dos átomos, que tem como consequência a diminuição da área superficial específica.

Para verificar o efeito da temperatura de calcinação nos valores de áreas dos óxidos mistos, três destes foram submetidos à calcinação em duas temperaturas diferentes (650°C e 850°C). Os resultados são apresentados na Tabela XII e mostram uma tendência de diminuição com o decréscimo na quantidade de magnésio, porém o aumento da temperatura é o fator que exerce maior influência. Este decréscimo na área específica evidencia que houve um rearranjo estrutural, já observado na diminuição da intensidade dos picos de reflexão de raios X, e a formação de possíveis óxidos mistos. O aumento da temperatura de calcinação proporcionou às amostras um maior colapso da estrutura lamelar e/ou sinterização das partículas de níquel.

**Tabela XII** : Áreas específicas dos catalisadores calcinados a diferentes temperaturas.

Amostras	$A_{B.E.T} (m^2/g_{cat})$
14,53% Ni-Mg <sub>2,85</sub> /Al CP <sub>(calc. 650°C)</sub>	173
14,53% Ni-Mg <sub>2,85</sub> /Al CP <sub>(calc. 850°C)</sub>	117
14,30% Ni-Mg <sub>2</sub> /Al CP <sub>(calc. 650°C)</sub>	190
14,30% Ni-Mg <sub>2</sub> /Al CP <sub>(calc. 850°C)</sub>	93
12,67% Ni-Mg <sub>1,35</sub> /Al CP <sub>(calc. 650°C)</sub>	142
12,67% Ni-Mg <sub>1,35</sub> /Al CP <sub>(calc. 850°C)</sub>	68

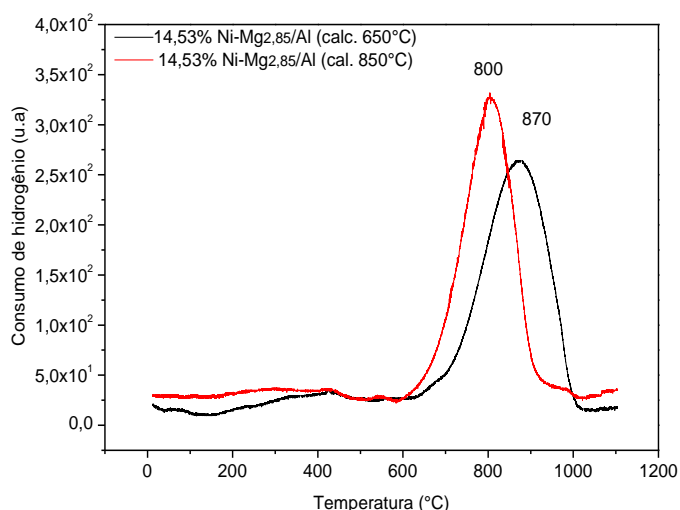
$g_{cat}$  = grama de catalisador

### 5.1.8 Redução a Temperatura Programada (RTP).

Nas Figuras 20 a 25 são apresentados os perfis de redução de níquel nas amostras que apresenta variação da quantidade de níquel, da razão Mg/Al e da temperatura de calcinação.

Os perfis de RTP das amostras com 14,53% Ni-Mg<sub>2,85</sub>/Al calcinadas a 650°C e 850°C, mostrados na Figura 20, apresentam apenas um pico de redução, respectivamente a 800 e 870°C, que pode ser atribuídos à formação do aluminato de níquel.

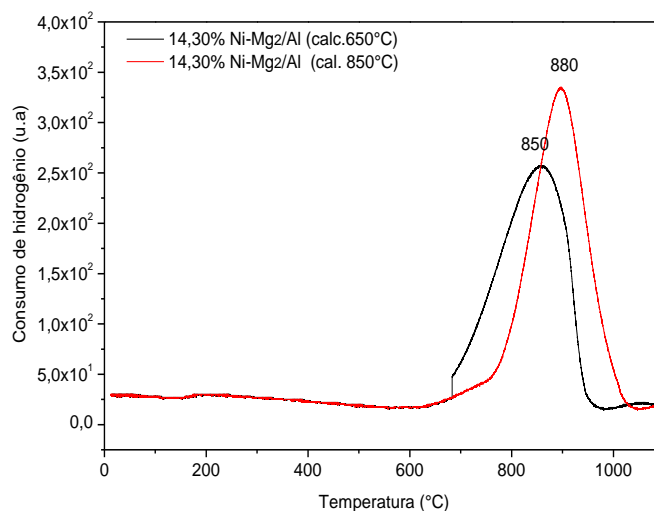




**Figura 20** – Redução à Temperatura Programada dos catalisadores com 14,53% Ni-Mg<sub>2,85</sub>/Al calcinadas nas temperaturas de 650 e 850°C.

Para verificar a influência do magnésio na redução do níquel, novas amostras foram preparadas de forma similar às da Figura 20.

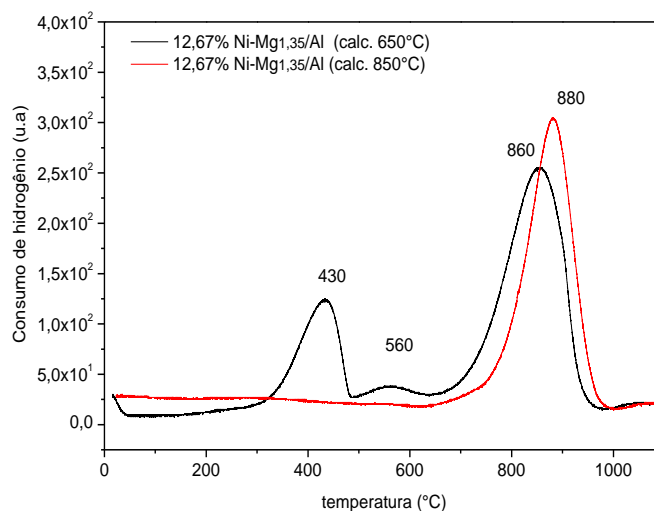
Os perfis de RTP das amostras 14,30% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al, calcinadas a 650 e 850°C, mostrados na Figura 21, apresentaram apenas um pico de redução. Este pico, respectivamente em 850 e 880°C, pode ser atribuídos a formação do aluminato de níquel. Estes resultados são semelhantes aos apresentados na Figura 20, mostrando que a temperatura de calcinação influencia diretamente na quantidade de níquel a ser reduzida. Seu aumento pode levar à formação de um aluminato de níquel mais estável, sendo assim mais difícil de ser reduzido.



**Figura 21** – Redução a Temperatura Programada dos catalisadores com 14,30% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al calcinadas nas temperaturas de 650° e 850°C.

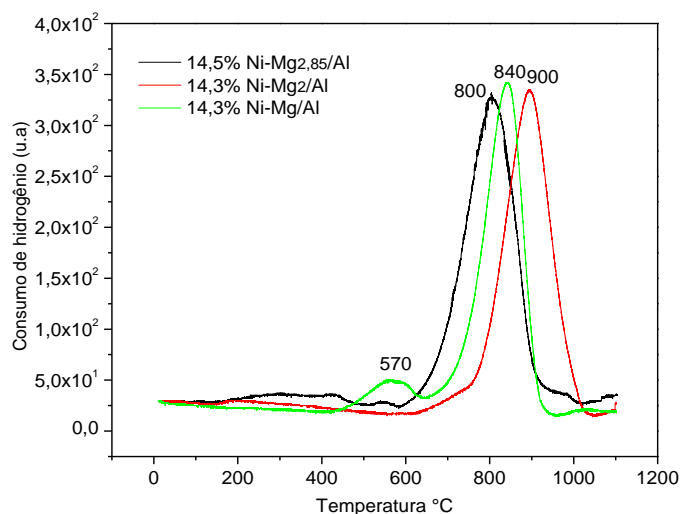
Os perfis de RTP dos catalisadores 12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al mostrados na Figura 22 evidenciam de forma mais clara o efeito da temperatura de calcinação. A amostra calcinada em 650°C apresentou três picos de redução, em 430, 560 e 860°C. Os picos em menor temperatura de redução correspondem ao óxido de níquel livre, com fraca interação com o suporte. O pico em 560°C, com menor consumo de hidrogênio, representa uma segunda espécie de óxido de níquel, com uma maior força de interação com o suporte, quando comparado com o pico de 430°C e o pico em 860°C pode ser atribuído à formação da solução sólida (NiMgO) e/ou do aluminato de níquel (WANG, LU., 1998).

O perfil do RTP da amostra calcinada a 850°C apresenta somente um pico de redução, atribuído à formação exclusivamente do aluminato de níquel, termicamente mais estável, ficando assim evidenciado que a temperatura de calcinação tem um papel fundamental na formação das espécies de níquel presente nas amostras.



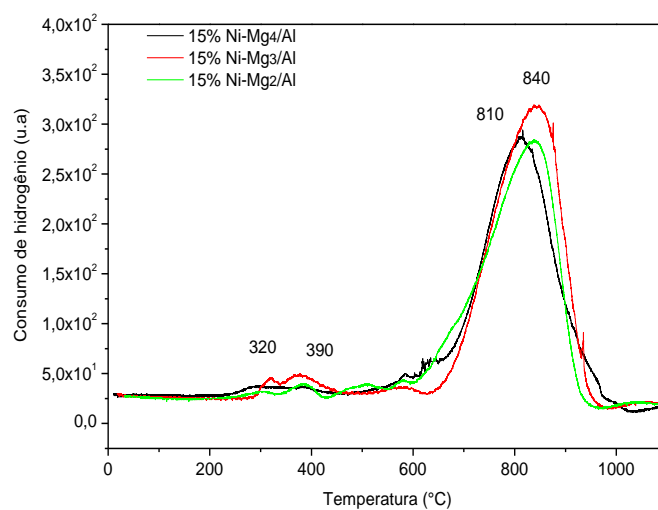
**Figura 22** - Redução a Temperatura Programada dos catalisadores com 12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al calcinadas nas temperaturas de 650° e 850°C.

Com a variação na razão Mg/Al, mantendo a quantidade de níquel presente, a Figura 23, mostra a formação de apenas um pico de redução, com exceção da amostra com menor razão Mg/Al, no qual é evidenciado o surgimento de um pico de redução, a 570°C. A presença deste pico pode ser atribuído a uma espécie de NiO, com menor interação com o suporte, quando comparada à possível formação da solução sólida (NiMgO) e aluminato de níquel. Observa-se nos perfis que à medida que a razão Mg/Al diminui ocorre o deslocamento do pico de redução para uma temperatura mais alta, indicando a formação do aluminato de níquel que é mais difícil de ser reduzido. A diminuição da quantidade de magnésio pode influenciar diretamente na dispersão do níquel na amostra, proporcionando uma maior formação da solução sólida ou levando a formação do aluminato de níquel (WANG, LU., 1998).



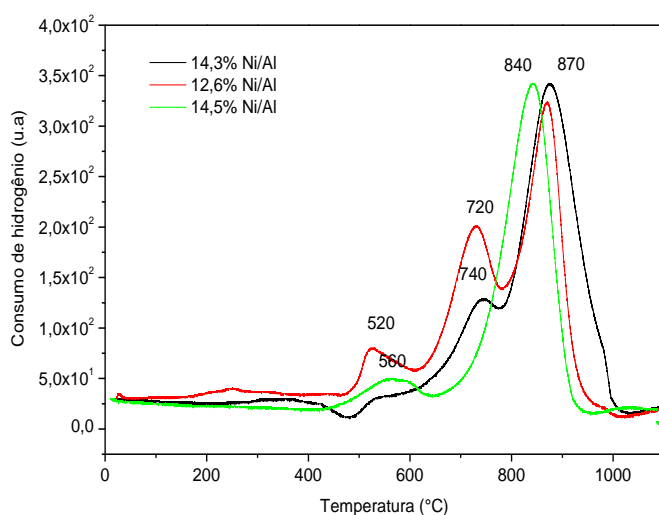
**Figura 23** – Redução a Temperatura Programada dos catalisadores com diferentes razões Mg/Al calcinadas na temperatura de 850°C.

Os perfis das amostras obtidas por impregnação de 15% de níquel nos óxidos mistos, obtidos por tratamento térmico do precursor, apresentaram comportamentos similares, indicando que o suporte apresentou baixa influência na formação das espécies de níquel. As curvas de RTP indicam a maior formação das espécies do tipo aluminato de níquel.



**Figura 24** – Redução a Temperatura Programada dos catalisadores com 15% de níquel impregnado no óxido misto com diferentes razões Mg/Al.

Os perfis de RTP das amostras Ni/Al com diferentes porcentagens de níquel apresentaram três picos de redução, conforme mostra a Figura 25. A formação dos diferentes picos tem como hipótese a presença de diferentes espécies de níquel suportadas. Os picos em 520 e 560°C pode ser relacionados com espécies NiO presentes na superfície das amostras; já os picos em 720 e 740°C, pode ser identificado como espécies de níquel com uma maior força de interação com o suporte. Picos em temperaturas superiores a 800°C podem ser atribuído a aluminato de níquel (Rivas *et al.*, 2008).



**Figura 25** – Redução a Temperatura Programada dos catalisadores com diferentes teores de Ni/Al.

Para o cálculo do grau de redução do níquel utilizou-se o consumo de hidrogênio na redução de uma massa conhecida de CuO não suportado como padrão. Os cálculos foram realizados utilizando as composições de níquel determinadas pela análise química de espectroscopia de emissão ótica com plasma induzido das amostras com 14,53% Ni-Mg<sub>2,85</sub>/Al, 14,30% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al e 12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al. A partir dos resultados das análises químicas as demais amostras foram preparadas, com a finalidade de comparar o efeito do suporte, método de preparação, da composição química do catalisador e quantidade de níquel.

Através da Tabela XIII, observa-se que todos os catalisadores preparados com adição de níquel durante a precipitação calcinada a 850°C, apresentaram menor grau de redução, devido a uma maior força de interação entre o níquel e o suporte, resultante da formação da fase mais estável de aluminato de níquel e ao possível formação da solução sólida.

**Tabela XIII:** Dados obtidos através das curvas de RTP dos catalisadores estudados e calcinados a 850°C

Catalisadores	Nº de mols de H <sub>2</sub> teórico (10 <sup>-5</sup> mol)	Nº de mols de H <sub>2</sub> consumido (10 <sup>-5</sup> mol)	Grau de Redução (%)
15%Ni-Mg <sub>4</sub> /Al I	7,76	4,96	63,9
15%Ni-Mg <sub>3</sub> /Al I	7,76	5,34	68,7
15% Ni-Mg <sub>2</sub> /Al I	7,76	5,21	67,1
14,5%Ni-Mg <sub>2,85</sub> /Al CP	7,59	4,47	58,8
14,5%Ni-Mg <sub>2,85</sub> /Al CP (Calc. 650° C)	7,67	5,82	68,7
14,3%Ni-Mg <sub>2</sub> /Al CP	7,40	4,14	56
14,3%Ni-Mg <sub>2</sub> /Al CP (Calc. 650° C)	7,52	4,65	61,8
12,6%Ni-Mg <sub>1,35</sub> /Al CP	6,56	3,51	48,1
12,6%Ni-Mg <sub>1,35</sub> /Al CP (Calc. 650° C)	6,69	5,52	82,5
14,3% Ni-Mg/Al CP	7,87	4,19	53,2
14,5% Ni/Al CP	8,39	7,13	85
14,3% Ni/Al CP	7,54	6,20	82,2
12,6% Ni/Al CP	6,66	5,85	87,8

## 5.2 Ensaio Catalítico

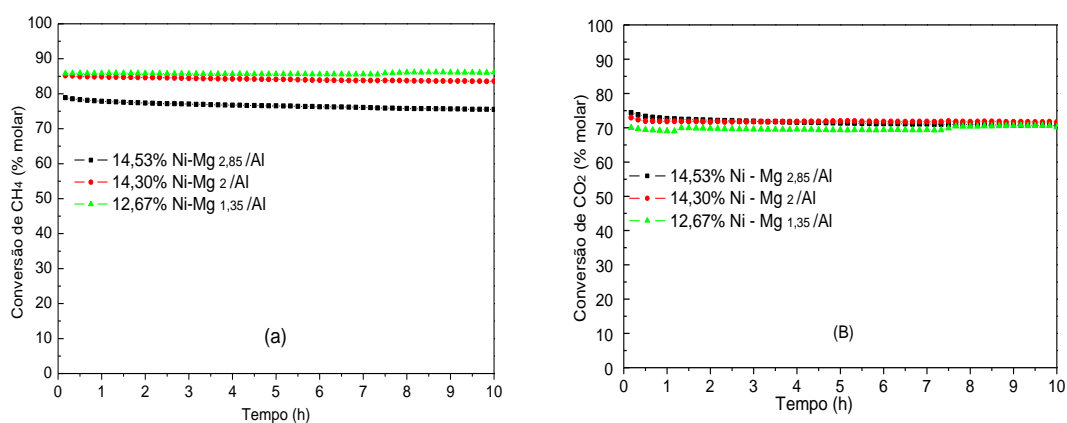
Com o objetivo de estudar o desempenho dos catalisadores obtidos da decomposição térmica das hidrotalcitas, realizaram-se testes catalíticos de reforma seca ( $\text{CO}_2$ ) e reforma oxidativa do metano. Nesta seção serão apresentados os resultados dos ensaios com os catalisadores preparados pelos métodos de precipitação e impregnação. Para efeito de comparação, foram testados também catalisadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 5.2.1 Reforma seca do metano

Avaliou-se o desempenho dos catalisadores frente à reação de reforma do metano com dióxido de carbono, a  $700^\circ\text{C}$ , sob pressão atmosférica e razão W/F igual a  $65,3 \text{ g}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Através dos pontos experimentais obtidos em condições pré-estabelecidas e apresentados na seção 4.3.1 e utilizando as equações apresentadas na seção 4.3.2, construíram-se os gráficos de conversão de metano ( $X_{\text{CH}_4}$ ), dióxido de carbono ( $X_{\text{CO}_2}$ ), razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ , conversão de  $\text{CH}_4$  / conversão de  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CH}_4}/X_{\text{CO}_2}$ ) e frações molares dos efluentes do reator em função do tempo de reação. Os ensaios tiveram duração de 10 horas ininterruptas.

#### 5.2.1.1 Catalisadores preparados pelo método de precipitação.

Os resultados dos ensaios de atividade catalítica na reação de reforma seca, com catalisadores preparados pelo método de precipitação a pH constante e submetidos ao tratamento térmico a  $850^\circ\text{C}$ , estão apresentados na Figura 26.



**Figura 26** – Conversão de (A) CH<sub>4</sub> e (B) CO<sub>2</sub> versus tempo de reação, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 850°C. T<sub>Reação</sub> = 700°C.

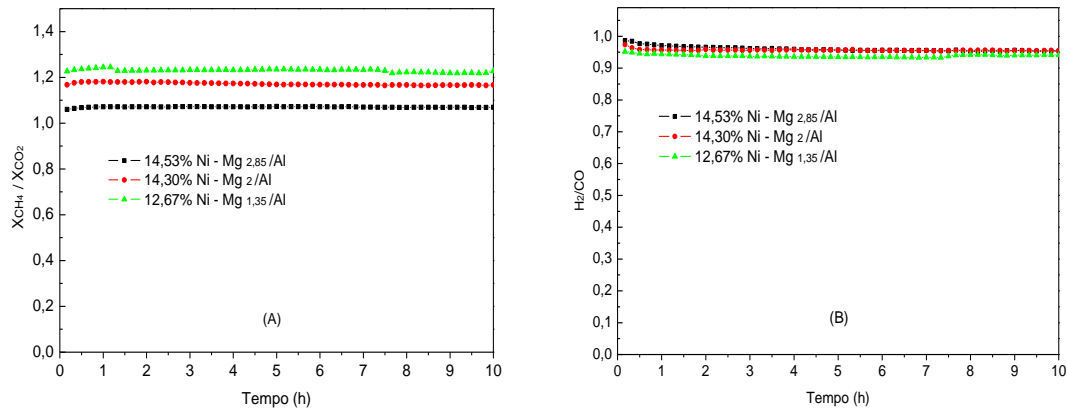
Observa-se uma diferença significativa nos valores de conversão de CH<sub>4</sub> em relação aos de CO<sub>2</sub>. Uma vez que as razões molares dos reagentes na entrada do reator foram estabelecidas em 1:1, de acordo com a estequiometria prevista para a reação de reforma os valores de conversão deveriam ser mais próximos entre si. Esta diferença pode ser atribuída à maior facilidade de ocorrer a reação de decomposição do CH<sub>4</sub> em relação a reação de reforma e, como consequência, observou-se a formação de depósito de carbono sobre o catalisador, que é termodinamicamente favorecida a altas temperaturas.

O fato de as conversões de CH<sub>4</sub> terem sido mais altas que as de CO<sub>2</sub> pode estar relacionado à menor força de ligação entre os átomos C-H, que apresentaram uma dissemelhança de 0,4 enquanto a dissemelhança entre C-O é de 1,0, indicando que esta é mais difícil de ser quebrada em relação à ligação C-H. Porém este efeito, como mostra a Figura 27 B, não se reflete na razão H<sub>2</sub>/CO que, como consequência, deveria ser maior que 1. Esta próxima de 1, indicando uma possível reação paralela de consumo de hidrogênio.

Outro fato a ser considerado para os catalisadores com alta razões Mg/Al, terem apresentados menores conversões de metano e dióxido de carbono, pode ter sido devido a dissolução do níquel no óxido de magnésio, dificultando a redução do Ni<sup>+2</sup> a Ni<sup>0</sup>. O alto teor de magnésio facilita a formação desta solução sólida e apenas



uma pequena parte do níquel presente na amostra permanece exposto como partícula para ser reduzida, levando a uma menor atividade do catalisador (RUCKENSTEIN, HU. 1995)



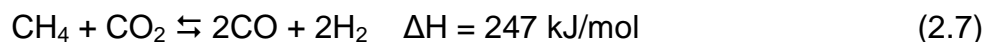
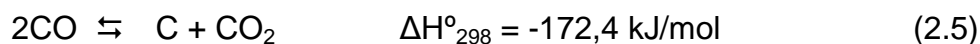
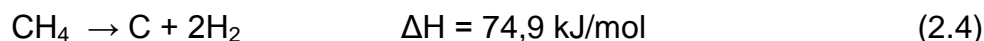
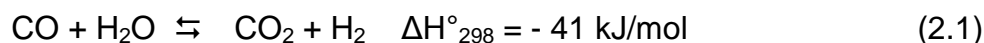
**Figura 27** - Razão (A)  $X_{CH_4}/X_{CO_2}$  e (B)  $H_2/CO$  versus tempo de reação, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a  $850^\circ C$ .  $T_{Reação} = 700^\circ C$ .

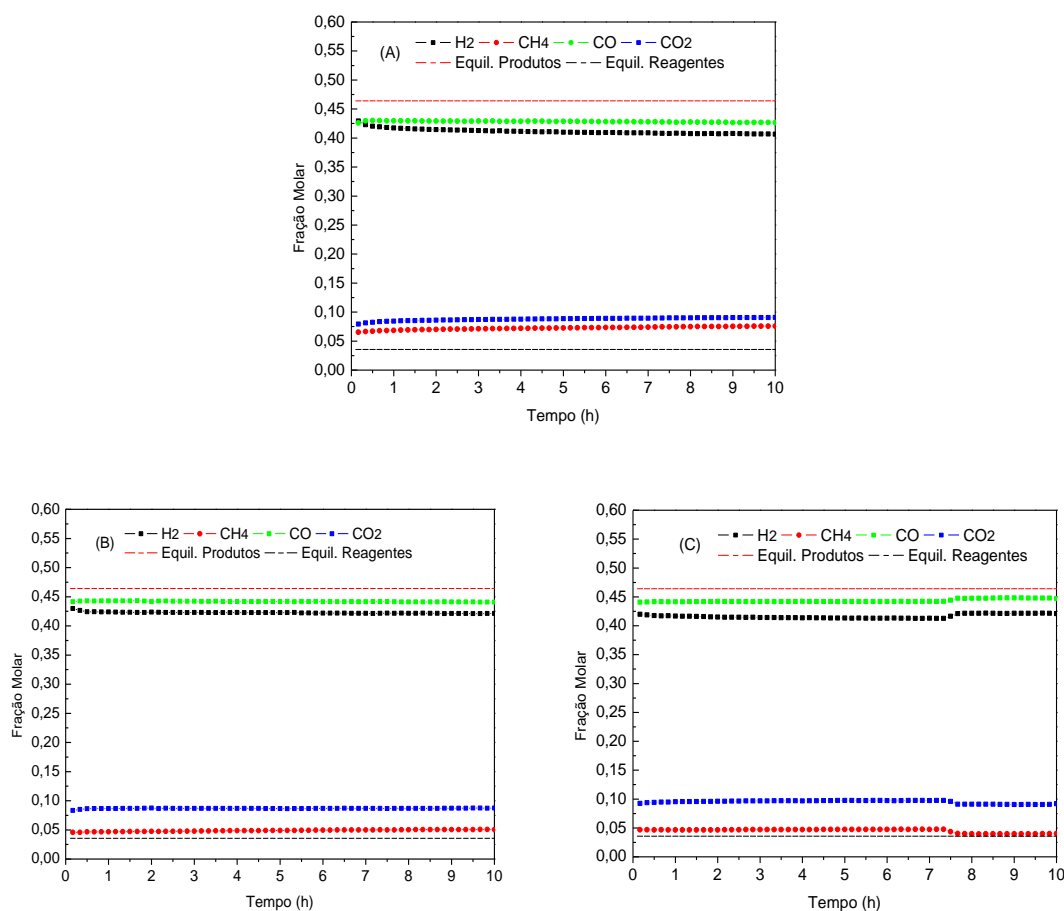
Utilizou-se o software ASPEN PLUS para estimar a composição de equilíbrio termodinâmico da reforma seca nas condições estabelecidas para os ensaios catalíticos. Utilizaram-se os mesmos valores das vazões molares dos reagentes usados nos ensaios experimentais, ( $CH_4:CO_2 = 1:1$ ) e considerou-se semente a reação de reforma seca como a principal responsável pela formação do gás de síntese ( $H_2 + CO$ ):



A composição das correntes de saída do reator catalítico, em termos de frações molares, tanto os valores experimentais quanto os previstos pela simulação, estão apresentados nas Figuras 28 A a C. Pode-se observar que todos os catalisadores sempre apresentam teor de CO maior que a de  $CO_2$  na composição total dos efluentes da reação. Como pela estequiometria da reação da reforma seca (eq. 2.7), para cada mol de metano reagido, a mesma quantidade de dióxido de

carbono deveria ser consumida e esta relação não foi observada nestes ensaios, pode-se considerar a hipótese que a decomposição direta do metano (eq. 2.4), esteja ocorrendo em uma maior velocidade que a reação de decomposição do CO<sub>2</sub>, pois a fração molar do metano está próxima do equilíbrio termodinâmico. Porém, deve-se considerar que a reversa da reação de deslocamento gás-água (eq.2.1) também possa estar participando do conjunto de reações, uma vez que nesta última há consumo de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> e produção de CO, o que explicaria o aumento na fração de monóxido produzido. Por outro lado, a reação de desproporcionamento do CO (reação de Boudouard) pode estar acontecendo juntamente com as reações de reforma, a qual favorece a formação de depósito de carbono. Assim, a maior conversão de metano tem como consequência uma maior produção de hidrogênio, porém este é consumido pela reação reversa de deslocamento gás-água, resultando em diminuição da fração molar de H<sub>2</sub> (RUCKENSTEIN, HU. 1995).

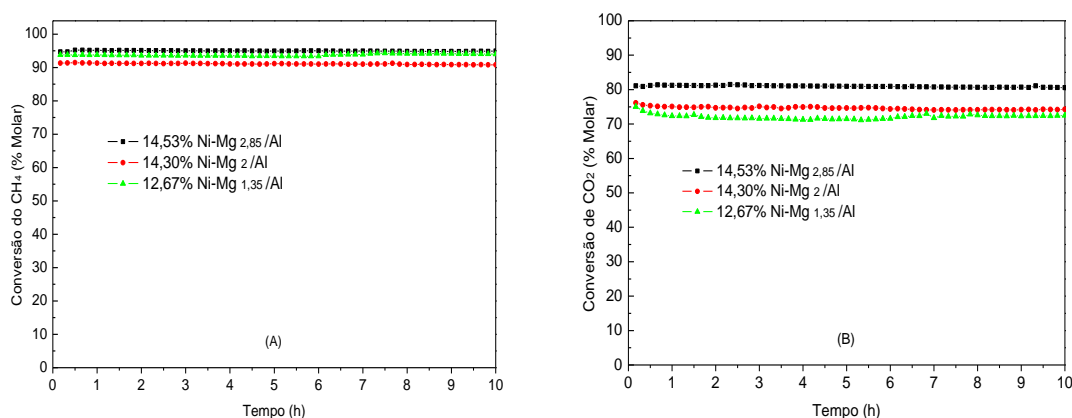




**Figura 28** – Frações molares dos gases efluentes em função do tempo de reação, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 850°C. A:14,53% Ni-Mg<sub>2,85</sub>/Al, B:14,30% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al e C:12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al.

Para verificar o efeito da temperatura de calcinação sobre o desempenho dos catalisadores preparados pelo método de precipitação, a Figura 29 apresenta os ensaios de estabilidade na forma de conversão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em função do tempo de reação sobre os catalisadores precipitados e calcinados a 650°C. Verifica-se uma diferença significativa na conversão do CH<sub>4</sub> em relação à de CO<sub>2</sub>, como já observado nas amostras calcinadas a 850°C. Observa-se também que os catalisadores calcinados em temperatura mais baixa são mais ativos. Isto pode ser devido a um maior grau de redução das partículas de níquel, observado pelo maior consumo de hidrogênio durante as análises de RTP, conforme apresentado na Tabela XIII. Porém, sabe-se que apenas um maior grau de redução não garante uma maior exposição dos sítios metálicos; deve-se considerar também a

possibilidade, em função da menor temperatura de calcinação, de uma maior dispersão dos sítios ativos quando comparado aos catalisadores precipitados e calcinados a 850°C.

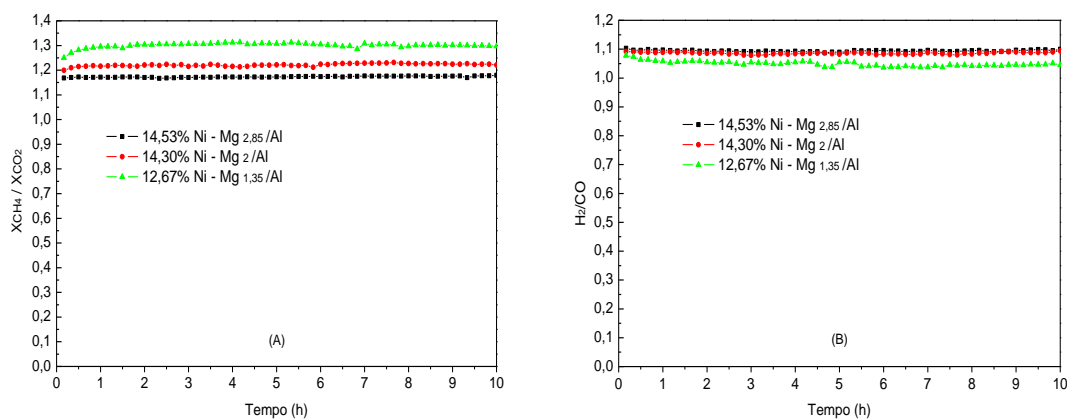


**Figura 29** – Conversão de (A) CH<sub>4</sub> e (B) CO<sub>2</sub> versus tempo de reação, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação calcinados a 650°C. T<sub>Reação</sub> = 700°C.

Um acúmulo de carbono, que resulta da decomposição da molécula de CH<sub>4</sub> e da reação de Boudouard, pode ocorrer se não houver sua gaseificação. A formação de carbono foi comprovada por observação visual, ao término das reações. Pela literatura, o carbono formado em níquel é do tipo filamentososo, no qual as partículas de níquel mantêm-se na extremidade do filamento, não levando a uma desativação imediata do catalisador. Por isso, não foi observada queda na conversão dos reagentes no tempo de reação estipulado neste trabalho. (KOO *et al.*, 2008). Este acúmulo, porém pode estar sendo atenuado pela presença de MgO, que possui superfície básica. Segundo ROH *et al.*, 2007, a deposição de carbono é favorecida em superfícies ácidas.

Pela Figura 30 A verifica-se uma maior diferença entre as conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> sobre o catalisador com menor quantidade de níquel. Seu perfil de RTP mostra grau de redução de cerca de 82 % e três picos de redução, indicando que o mesmo pode conter diferentes espécies de níquel, que podem influenciar na seletividade da reação de reforma seca e na decomposição do metano, sendo que esta última é sensível a quantidade de sítios e sofre, portanto influencia do tamanho

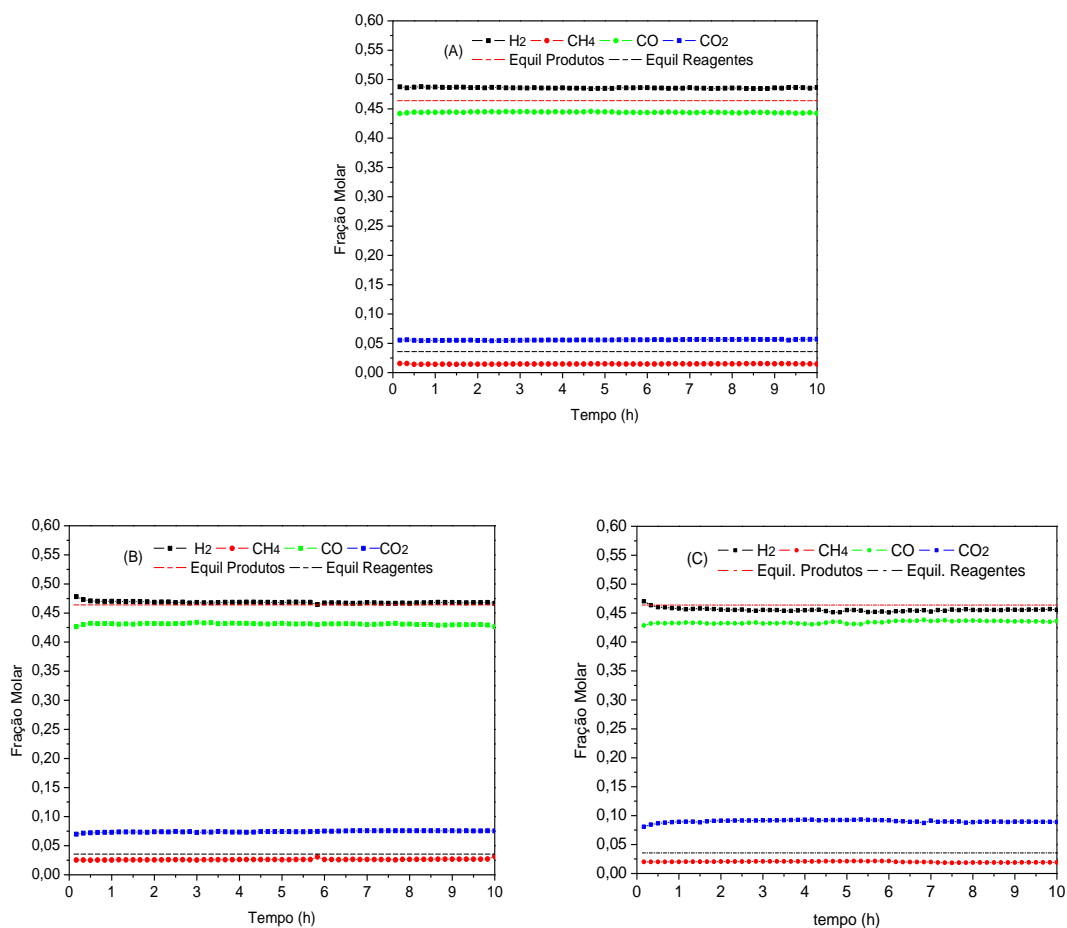
da partícula metálica reduzida. Pode-se considerar, como hipótese, que a reação de decomposição do metano é a que ocorre com maior velocidade, em relação a reação de decomposição do dióxido de carbono. Como consequência, observa-se uma maior produção de hidrogênio evidenciado pelo aumento da razão  $H_2/CO$ , apresentados na Figura 30 B, (ROH *et al.*, 2007).



**Figura 30** – Conversão de (A)  $XCH_4/XCO_2$  e (B)  $H_2/CO$  versus tempo de reação, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a  $650^\circ C$ .  $T_{Reação} = 700^\circ C$ .

As Figuras 31 A a C mostram que estes catalisadores apresentam uma maior fração de  $H_2$  quando comparados com os catalisadores calcinados a  $850^\circ C$ . O catalisador 14,5% Ni-Mg<sub>2.85</sub>/Al é o mais ativo, mesmo apresentando menor grau de redução. Assim, ao observar as frações molares, nota-se que a reação de deslocamento gás-água está participando em menor quantidade que nos catalisadores calcinados a  $850^\circ C$ ., pois ocorre um menor consumo de hidrogênio, que é reagente para a reação de deslocamento gás-água.

À medida que a quantidade de níquel diminuiu, houve diminuição na fração de hidrogênio produzida, indicando que a reação reversa do deslocamento gás-água esteja ocorrendo em uma maior intensidade, comprovado pela conversão do metano, cujo teor se mantém abaixo do equilíbrio termodinâmico. O catalisador 12,67% Ni-Mg<sub>1.35</sub>/Al apresentar-se ser um dos mais ativos, apesar da menor quantidade de níquel e o maior grau de redução. Apesar do MgO possuir propriedades básicas e uma maior atração pelo  $CO_2$ , Ginés *et al.*, 1995 comprova que a reação de deslocamento gás-água não é sensível a estrutura do catalisador.

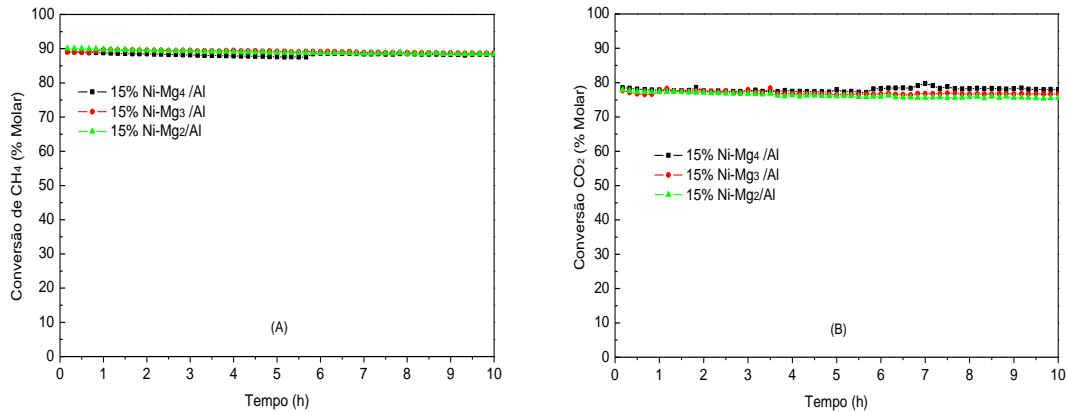


**Figura 31** – Frações Molares dos gases efluentes versus tempo de reação da reforma seca, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 650°C. A:14,53% Ni-Mg<sub>2,85</sub>/Al, B:14,30% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al e C:12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al. T<sub>Reação</sub> = 700°C.

#### 5.2.1.2 Catalisadores preparados pelo método de impregnação.

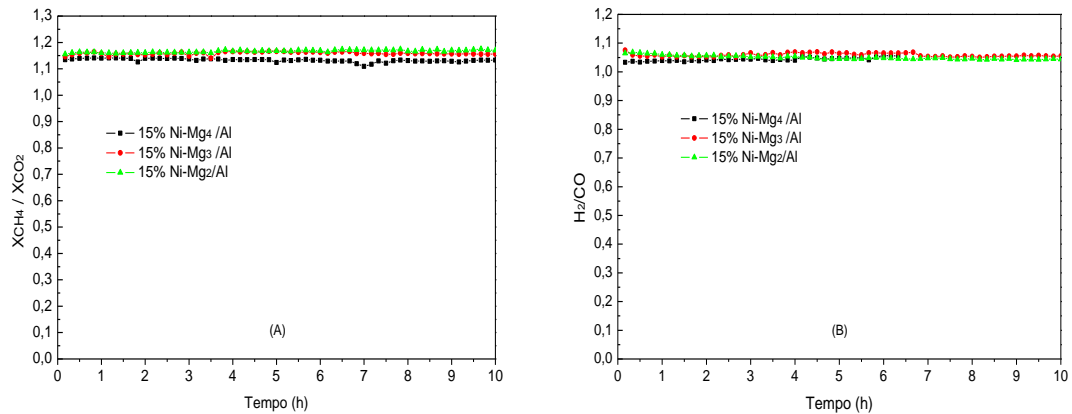
Para verificar a influência do método introdução do metal ativo, novos catalisadores foram preparados utilizando o óxido misto obtido da decomposição térmica do precursor hidrotalcita, com variações na razão molar de Mg/Al em 4/1, 3/1 e 2/1, e impregnados com 15% de níquel em base mássica. As Figuras 32 A e B mostram que a variação de composição do suporte não influenciou significativamente na conversão dos reagentes e a mesma tendência, observada

nos catalisadores preparados por precipitação, nos quais sempre ocorre conversão de  $\text{CH}_4$  maior que a de  $\text{CO}_2$ , foi mantida.



**Figura 32** – Conversão de (A)  $\text{CH}_4$  e (B)  $\text{CO}_2$  versus tempo de reação, com os catalisadores preparados pelo método de impregnação.  $T_{\text{Reação}} = 700^\circ\text{C}$ .

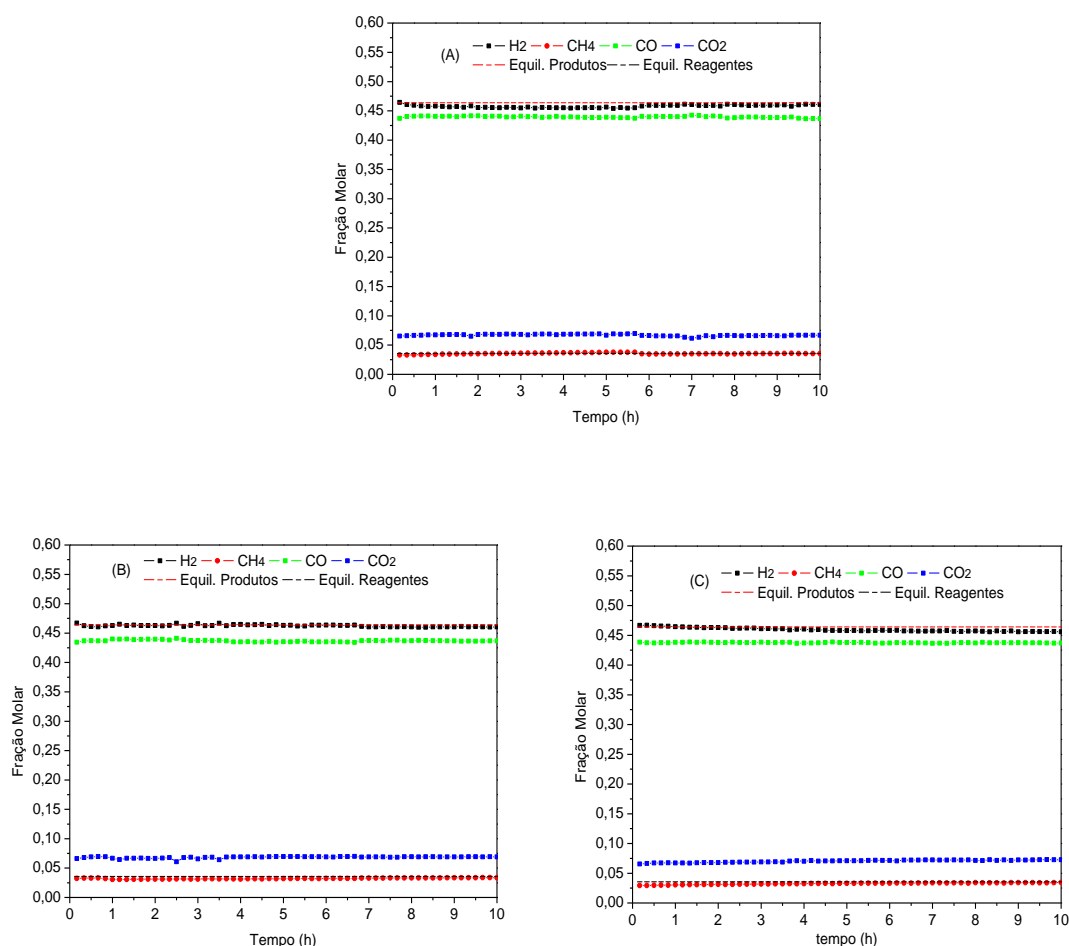
Nas Figuras 33 A e B constata-se que os catalisadores não apresentaram queda na atividade ao longo da reação, e pelos valores da razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ , verifica-se que a decomposição do metano sempre ocorre. Porém a menor diferença entre as conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  indica que uma menor deposição de carbono pode ter ocorrido sobre estes catalisadores quando comparados aos preparados por precipitação e calcinados a  $850^\circ\text{C}$ .



**Figura 33** - Razão (A)  $X_{CH_4}/X_{CO_2}$  e (B)  $H_2/CO$  versus tempo de reação dos catalisadores preparados pelo método de impregnação.  $T_{Reação} = 700^\circ C$ .

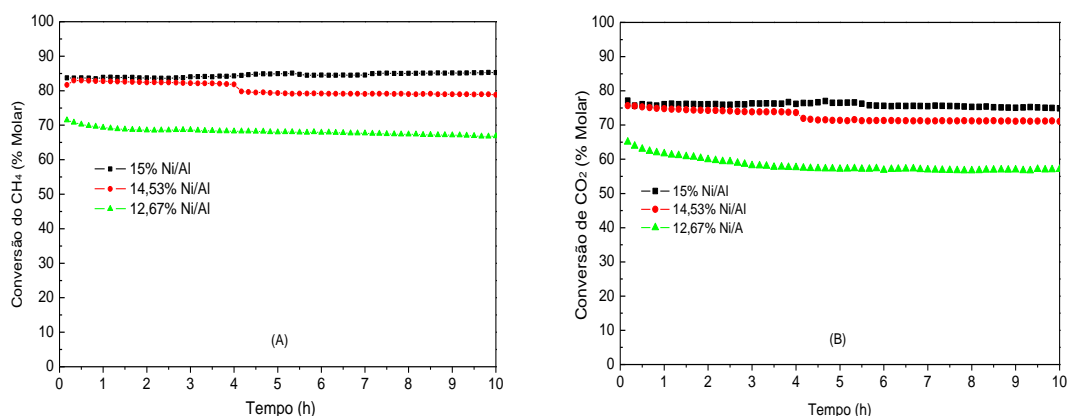
Segundo os dados apresentados na Figura 34, a fração molar de hidrogênio apresenta-se no equilíbrio termodinâmico quando se considera apenas a reação de reforma, indicando que os catalisadores preparados pelo método de impregnação são mais seletividade a reação de reforma seca, que os preparados por precipitação. Porém, a reação de decomposição também ocorre nestes catalisadores, pois a fração molar de CO apresenta-se abaixo do equilíbrio, o que resulta em fração molar de  $CO_2$  acima do equilíbrio termodinâmico. Observa-se que a modificação do suporte não influenciou na atividade dos catalisadores.





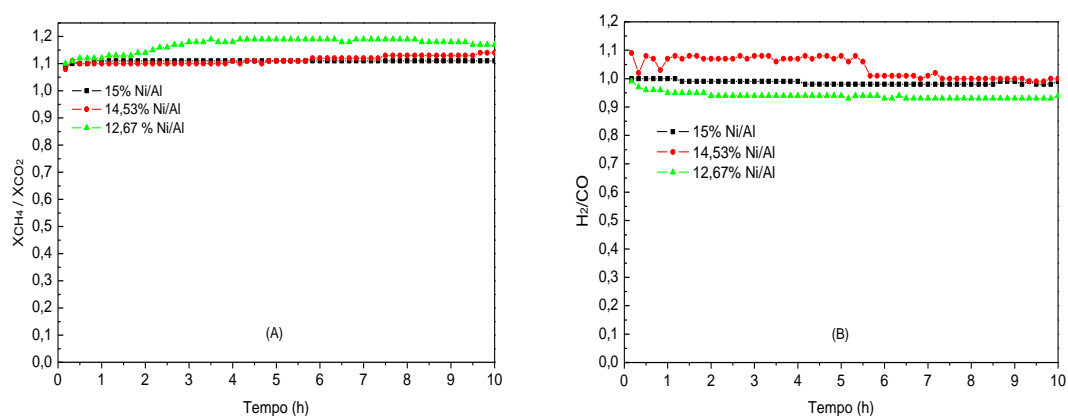
**Figura 34** – Frações molares dos gases efluentes em função do tempo de reação da reforma seca, com os catalisadores preparados por impregnação A:15% Ni-Mg<sub>4</sub>/Al, B: 15% Ni-Mg<sub>3</sub>/Al, C:15% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al.

Uma série de catalisadores contendo somente Ni e Al foi preparada para verificar o efeito da presença de magnésio no suporte sobre o comportamento do catalisador. As Figuras 35 A e B mostram que os catalisadores com maiores quantidade de níquel são os mais ativos. Os perfis de RTP destes catalisadores apresentam diferentes espécies de níquel, ou seja, refletem nas diferentes interações entre o níquel e o alumínio, porém a existência destas diferentes espécies parece não influenciar na atividade dos catalisadores (Rivas *et al.*, 2008).



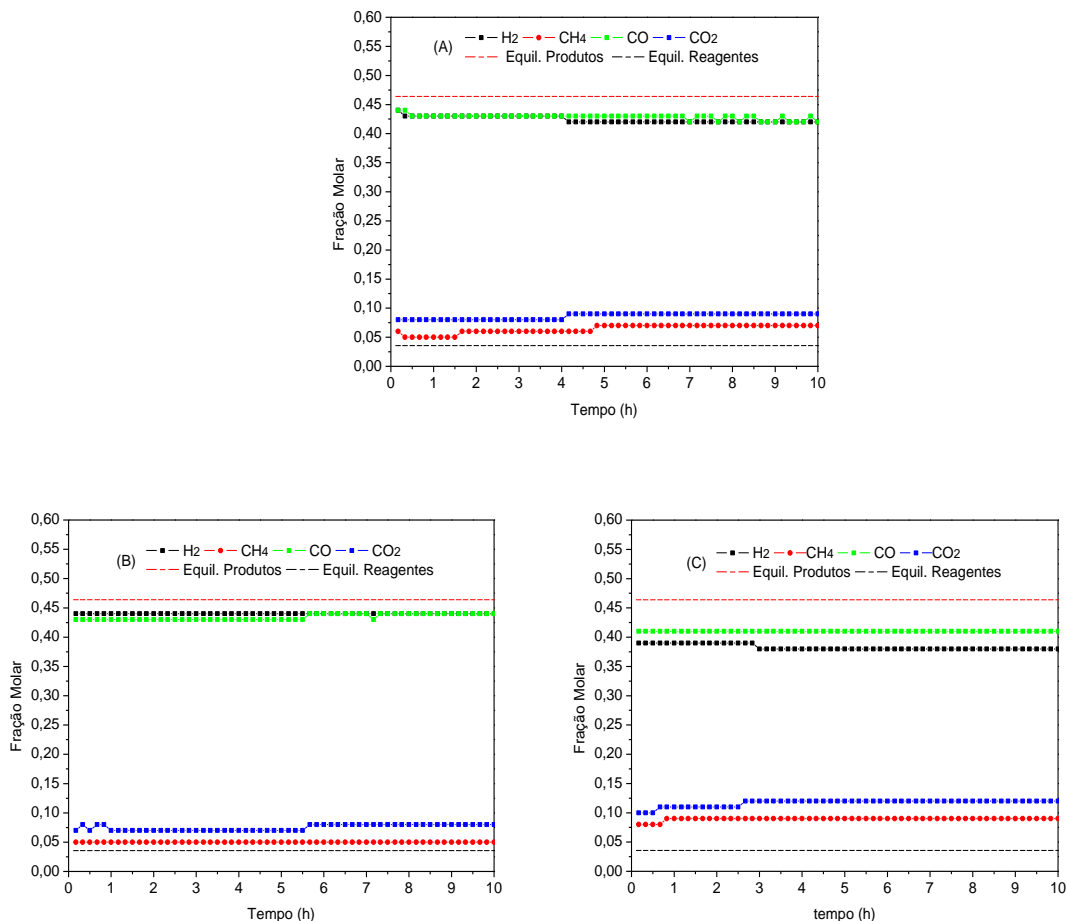
**Figura 35** – Conversão de (A)  $\text{CH}_4$  e (B)  $\text{CO}_2$  versus tempo de reação dos catalisadores preparados com Ni/Al.  $T_{\text{Reação}} = 700^\circ\text{C}$ .

As Figuras 36 A e B mostram que a razão de reagentes  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  e de produtos  $\text{H}_2/\text{CO}$  mantêm-se estáveis ao longo do tempo de reação, com exceção do catalisador com menor quantidade de níquel. O comportamento observado com este último pode ser indicação de início da desativação por formação de deposição de carbono e/ou por sinterização, pois este catalisador apresentou baixa área específica ( $37,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e maior grau de redução, fatores que podem favorecer a sinterização da fase metálica.



**Figura 36** - Razão (A)  $X_{\text{CH}_4}/X_{\text{CO}_2}$  e (B)  $\text{H}_2/\text{CO}$  versus tempo de reação, com os catalisadores preparados com Ni/Al.  $T_{\text{Reação}} = 700^\circ\text{C}$ .

As frações molares dos gases efluentes mantêm-se constantes, indicando que estes catalisadores são seletivos para a reação de reforma seca, com exceção do catalisador com menor quantidade de níquel, que apresentou queda na conversão tanto do metano quanto de dióxido de carbono. Um processo de sinterização das partículas de níquel, com perda de área, pode ter provocado a queda da conversão de  $\text{CH}_4$  e do  $\text{CO}_2$  e aumento das frações molares de reagentes e diminuição das frações de produtos ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ).

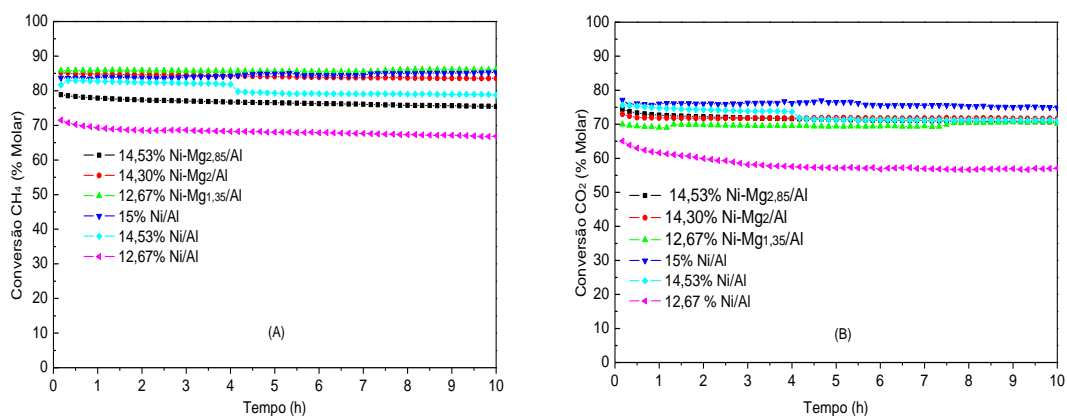


**Figura 37** – Frações molares dos gases efluentes em função do tempo de reação da reforma seca, com os catalisadores A:15% Ni/Al, B: 14,53% Ni/Al, C:12,67% Ni/Al.

Para verificar a influência da incorporação do magnésio no catalisador, a Figura 38 compara o desempenho dos catalisadores preparados com a adição de magnésio durante a precipitação, na conversão do  $\text{CH}_4$  e do  $\text{CO}_2$ . Observa-se que o catalisador que apresentou melhor desempenho foi aquele com menor quantidade

de níquel (12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al), calcinado a 850°C. Este se apresentou mais ativo mesmo com menor grau de redução, indicando que a incorporação do magnésio durante a precipitação proporcionou mudanças estruturais nos óxidos mistos, além de uma possível influência na dispersão e redução do níquel devido à formação de uma solução sólida (NiMg)O.

As conversões de metano e dióxido de carbono apresentaram-se acima de 80% e de 70%, respectivamente, com exceção do catalisador 12,67% Ni/Al. Todos os catalisadores apresentaram maior tendência em converter o metano em relação à conversão do dióxido de carbono.



**Figura 38** – Conversão de (A) CH<sub>4</sub> e (B) CO<sub>2</sub> versus tempo de reação dos catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 850°C. T<sub>Reação</sub> = 700°C.

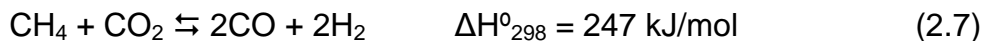
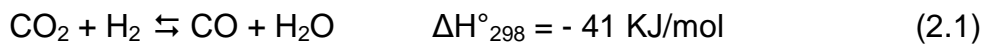
### 5.2.2 Reforma Oxidativa.

Com o objetivo de avaliar o comportamento dos catalisadores nas reações combinadas de reforma seca (endotérmica) e oxidação parcial (exotérmica), utilizou-se mistura reacional similar à do biogás para estudar a produção de gás de síntese. Realizaram-se ensaios de reforma oxidativa com dois grupos de catalisadores que se destacaram na reforma seca: o primeiro é constituído por catalisadores preparados com a adição de níquel durante a precipitação e calcinados nas

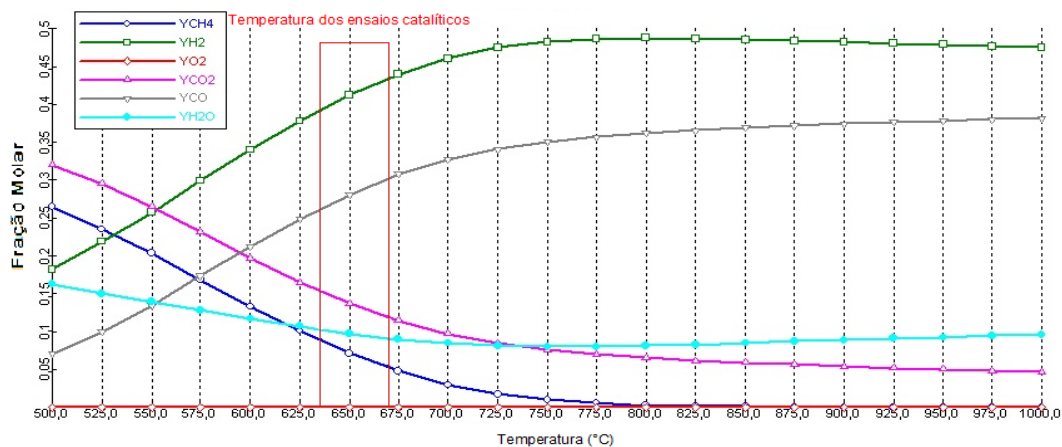
temperaturas de 650°C e 850°C e o segundo por catalisadores preparados por impregnação.

Os ensaios da reforma oxidativa foram realizados com a adição de metano, dióxido de carbono e ar sintético a 650°C, sob pressão atmosférica e razão W/F igual a 23,5 g.min.mol<sup>-1</sup>. Com os pontos experimentais obtidos, em condições pré-estabelecidas e relatados na seção 4.3.1 e utilizando as equações apresentadas na seção 4.3.3, construíram-se os gráficos de conversão de metano ( $X_{CH_4}$ ), dióxido de carbono ( $X_{CO_2}$ ), razão H<sub>2</sub>/CO e conversão de CH<sub>4</sub> / Conversão de CO<sub>2</sub> ( $X_{CH_4}/X_{CO_2}$ ) em função do tempo de reação. Os ensaios tiveram duração de 4 horas ininterruptas.

Para verificar a composição de equilíbrio dos produtos da reação, utilizou-se o software ASPEN PLUS, e os mesmos valores de vazões de reagentes usados nos ensaios experimentais, com razão CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>, igual 0,5:0,25:0,25 assumindo as seguintes reações durante o processo:

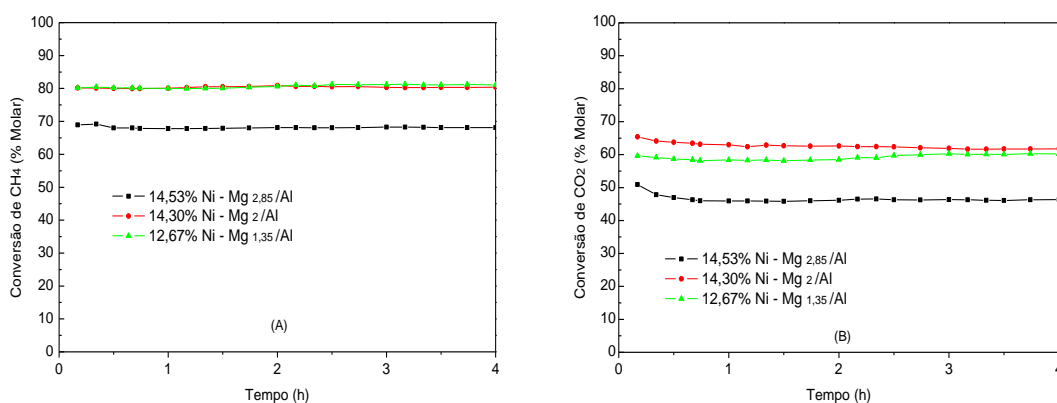


A Figura 39 apresenta as frações molares dos produtos e reagentes no equilíbrio termodinâmico em função da variação da temperatura. Pode-se observar que na temperatura utilizada para os ensaios da reforma oxidativa (destacada na figura por linhas em vermelho), ocorre um aumento linear na formação dos produtos (H<sub>2</sub> + CO) e conseqüentemente, diminuição linear da quantidade de reagentes na mistura efluente (CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>). Em especial, observa-se que ocorre o total consumo do oxigênio alimentado e, ao aumentar a temperatura de reação, um decréscimo na formação de água.



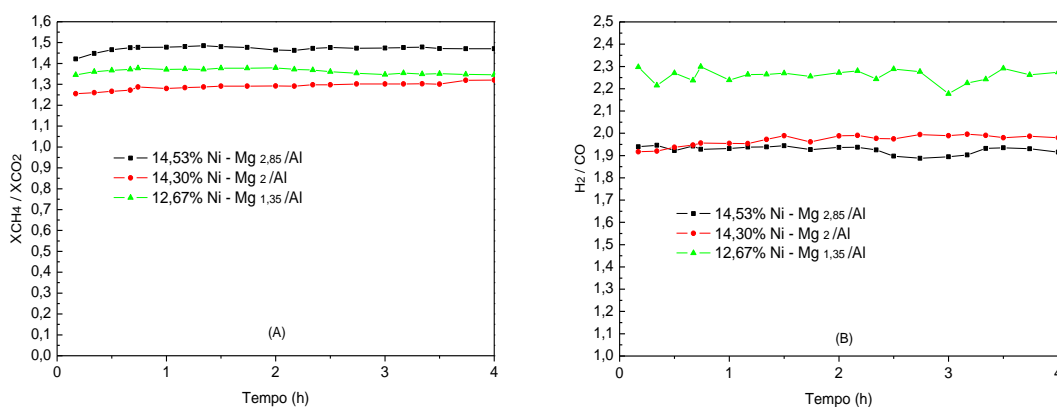
**Figura 39** - Fração molar de equilíbrio Termodinâmico versus temperatura de reação.

Os resultados dos ensaios de atividade na reação de reforma oxidativa do metano com os catalisadores preparados pelo método de precipitação a pH constante e submetidos ao tratamento térmico a 850°C são apresentados na Figura 40. Observa-se que a conversão de CO<sub>2</sub> é sempre menor que a de CH<sub>4</sub>, o que evidencia que a oxidação parcial é a principal responsável pela maior conversão do metano. Observa-se também que o catalisador com menor quantidade de níquel apresentou um leve aumento na conversão de CO<sub>2</sub> a partir da segunda hora de reação. O catalisador 14,53% Ni-Mg<sub>2,85</sub>/Al apresentou-se como o menos ativo, podendo ser um indicativo que a solução sólida NiMgO, seja um dos fatores responsáveis pela menor atividade, porém a presença de óxido de magnésio durante a precipitação proporciona a formação de pequenas partículas de níquel, mas as mesmas podem não estarem disponíveis na superfície para serem reduzidas, influenciando assim na atividade do catalisador. A menor atividade deste catalisador pode ser atribuída também a capacidade do óxido de magnésio em adsorver vapor de água, que poderá afetar a estrutura do óxido misto, encobrindo os sítios ativos, sendo que este vapor pode ser oriundo da reação de deslocamento gás-água ( ROH *et al.*, 2007)



**Figura 40** – Conversão de (A) CH<sub>4</sub> e (B) CO<sub>2</sub> versus tempo de reação dos catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 850°C. T<sub>Reação</sub> = 650°C.

Em especial, pode-se observar que todo o oxigênio utilizado como reagente foi consumido durante a reação, indicando que as reações de oxidação parcial e oxidação total do metano podem estar ocorrendo simultaneamente às reações de reforma seca. Observa-se também que a razão H<sub>2</sub>/CO é superior aos valores teóricos, pois pelas razões de alimentação CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> a razão de produtos H<sub>2</sub>/CO deveria ser próxima a 1,33. A reação de decomposição do metano pode ser a responsável pelo aumento na quantidade de hidrogênio produzido e há indícios de deposição de carbono nos catalisadores devido à não gaseificação dos depósitos formados pela decomposição do metano.



**Figura 41** - Razão (A) XCH<sub>4</sub>/XCO<sub>2</sub> e (B) H<sub>2</sub>/CO versus tempo de reação dos catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 850°C. T<sub>Reação</sub> = 650°C.

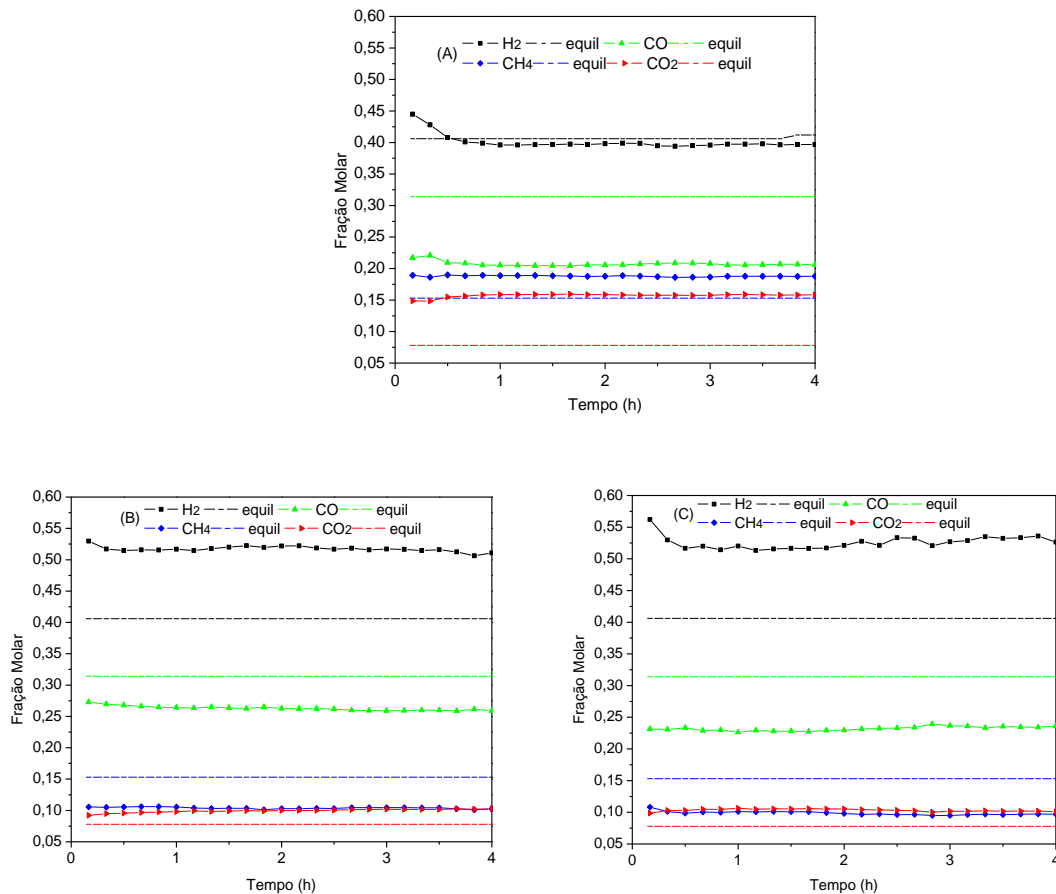
Todos os ensaios de reforma oxidativa apresentaram formação de água, indicando a ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água (“*sfih*” eq. 2.1), que é termodinamicamente possível nesta temperatura, como visto na simulação do processo em equilíbrio termodinâmico (Figura 39). Assim pode-se constatar que as seguintes reações estejam ocorrendo durante a reforma oxidativa.



A Figura 42 apresenta a distribuição de produtos e reagentes na forma de frações molares, sem considerar a presença de nitrogênio oriunda do ar sintético utilizado com fonte de oxigênio, pois o mesmo não participa da reação, somente consome energia do sistema. Observa-se que a fração de CO está abaixo da fração molar de equilíbrio e a fração de CO<sub>2</sub> está acima, em todos os catalisadores, indicando a possível ocorrência da reação de desproporcionamento do CO produzindo CO<sub>2</sub> e levando à formação de coque (reação de Boudouard – eq. 2.5). Os depósitos de carbono podem ser originados por duas reações, a de decomposição do metano e a de Boudouard, porém não se observa a desativação dos catalisadores, dando indícios de formação de carbono filamentosos.

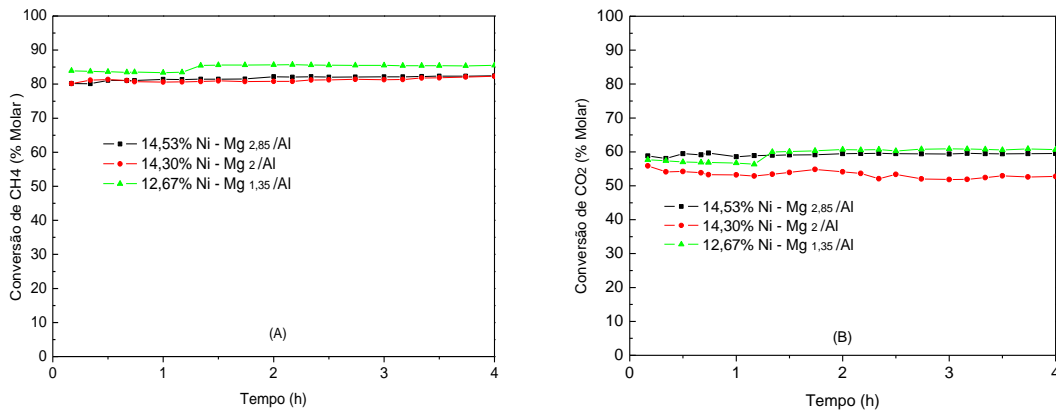
Em especial, observa-se que o catalisador com maior quantidade de níquel é o menos ativo e, de forma similar à reforma seca, o catalisador com menor teor de níquel é o mais ativo, porém com menor produção de monóxido de carbono, podendo ser uma evidência da maior participação da reação de Boudouard.





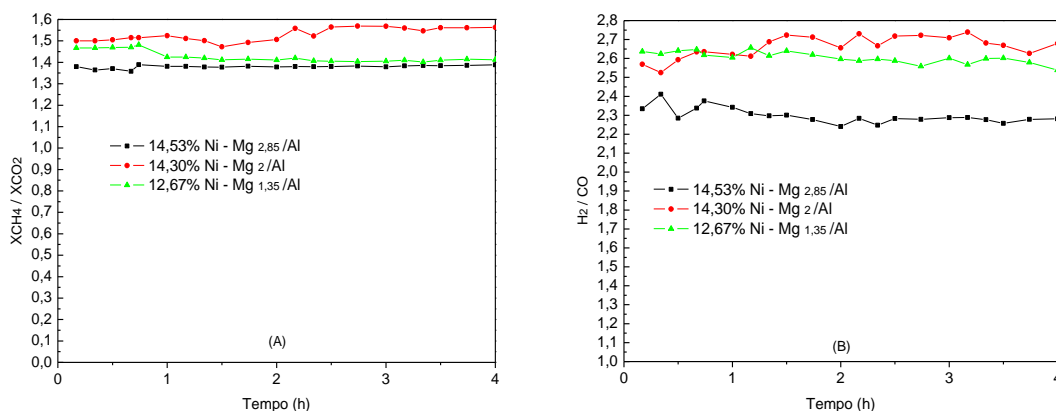
**Figura 42** - Frações molares dos gases efluentes da reação de reforma oxidativa com os catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 850°C: A: 14,53% Ni-Mg<sub>2,85</sub>/Al, B: 14,30% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al e C: 12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al.

Para verificar o efeito da temperatura de calcinação sobre os catalisadores preparados pelo método de precipitação a pH constante, realizaram-se ensaios de reforma oxidativa com os catalisadores calcinados a 650°C e os resultados foram comparados com os calcinados a 850°C. Os resultados são apresentados na Figura 43. Observa-se claramente que o catalisador com menor quantidade de níquel (12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al) é o mais ativo, tanto na conversão do metano quanto na conversão do dióxido de carbono. Esta maior atividade pode estar relacionada com um maior grau de redução (82,5%).



**Figura 43** – Conversão de (A) CH<sub>4</sub> e (B) CO<sub>2</sub> versus tempo de reação dos catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 650°C.  $T_{\text{Reação}} = 650^{\circ}\text{C}$ .

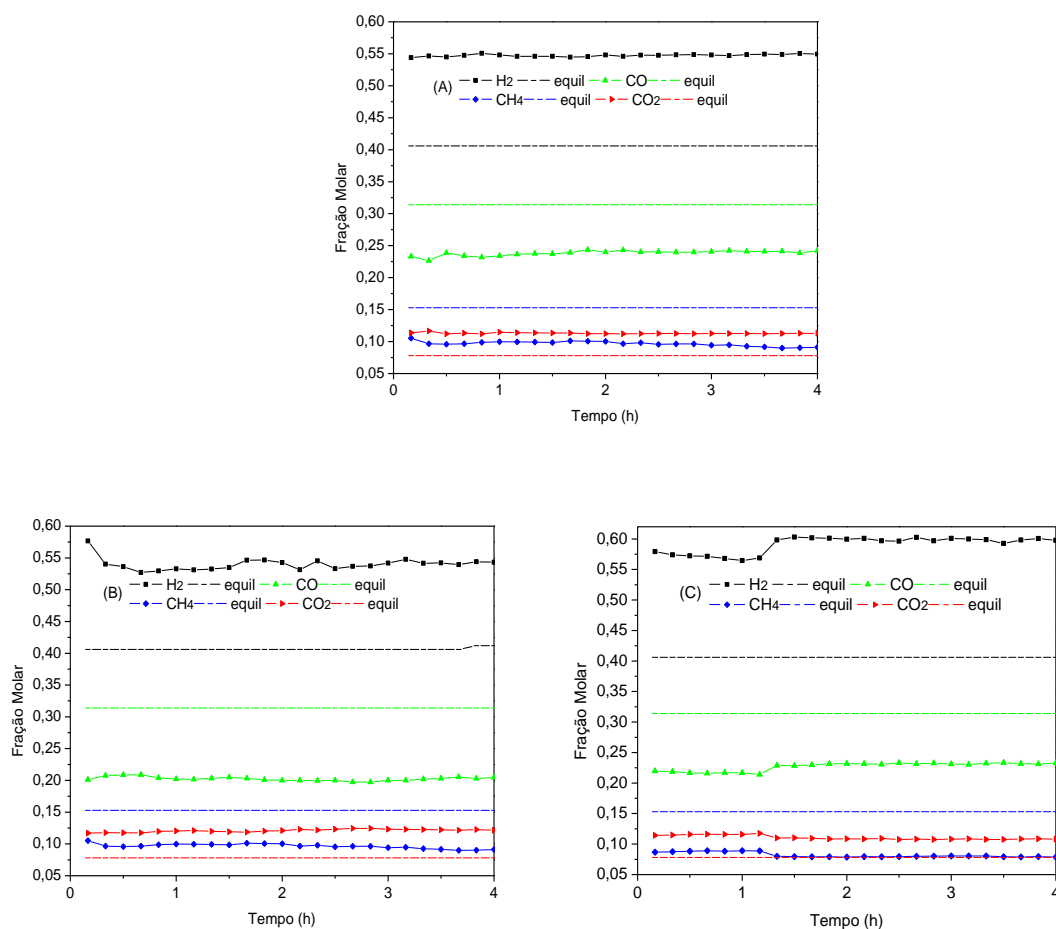
Observa-se na Figura 44 que a razão H<sub>2</sub>/CO é muito superior ao valor teórico de 1,33, indicando que além de reforma seca e oxidação parcial, também ocorre decomposição do metano, o que leva ao aumento do teor de H<sub>2</sub> na corrente dos gases efluente e em deposição de carbono no catalisador. Em especial, observa-se que o catalisador 14,3% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al apresenta uma maior razão H<sub>2</sub>/CO mesmo com menor conversão de CO<sub>2</sub>.



**Figura 44** - Razão (A) XCH<sub>4</sub>/XCO<sub>2</sub> e (B) H<sub>2</sub>/CO versus tempo de reação dos catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 650°C.  $T_{\text{Reação}} = 650^{\circ}\text{C}$ .

Observa-se na Figura 45 que a fração de hidrogênio sempre se mantém acima do previsto pelo equilíbrio termodinâmico. A decomposição do metano é quem pode estar provocando esse fenômeno, pois a fração molar deste reagente é menor que a prevista para a situação de equilíbrio, dando indícios que parte do carbono foi retida sobre o catalisador, sob a possível morfologia de carbono filamentososo.

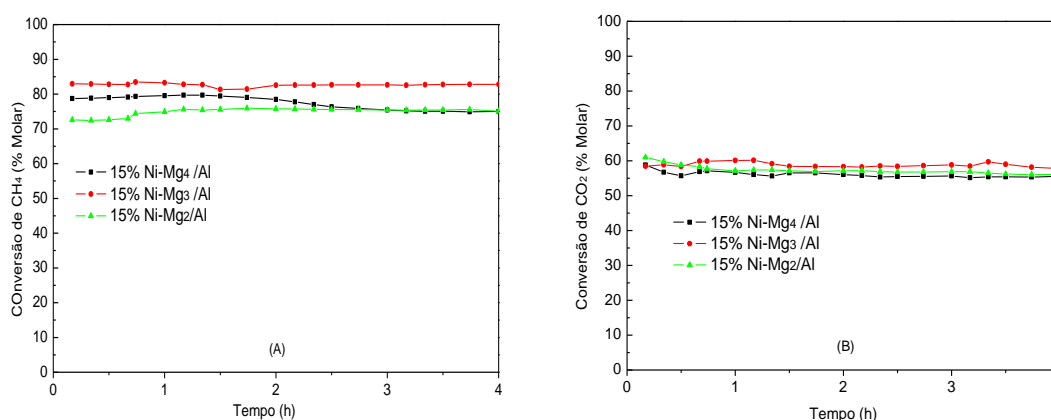
Também o CO apresenta-se sempre abaixo da fração prevista para a situação de equilíbrio, indicando que possa estar ocorrendo à reação de Boudouard (eq. 2.5), com possível formação de depósito de carbono. Assim, depósitos de carbono pode ser consequência das duas reações e a estabilidade do nível de conversão ao longo do tempo de ensaio dá indícios que este pode ser do tipo carbono filamentososo (SAN-JOSÉ-ALONSO *et al.*, 2009).



**Figura 45** - Frações molares dos gases efluentes da reação de reforma oxidativa, com os catalisadores preparados pelo método de precipitação e calcinados a 650°C: A: 14,53% Ni-Mg<sub>2,85</sub>/Al, B: 14,30% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al e C: 12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al.

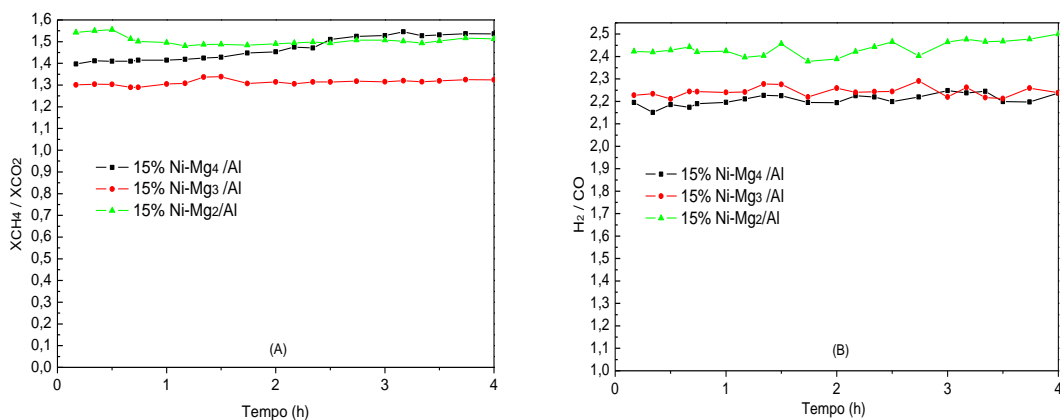
Para verificar o efeito do método de preparação sobre o desempenho dos catalisadores, realizaram-se os ensaios de reforma oxidativa com os catalisadores preparados por impregnação a fim de comparar com os obtidos por precipitação e calcinados a 650°C e 850°C.

A Figura 46 mostra que, de forma similar aos catalisadores precipitados, ocorre uma maior conversão de CH<sub>4</sub> em relação à de CO<sub>2</sub>. O catalisador 15%Ni-Mg<sub>3</sub>/Al, é o mais ativo desta série e também mais ativo que o preparado por precipitação. Esta maior atividade pode ser atribuída ao maior grau de redução apresentado por este catalisador (68,7%) e à presença de diferentes espécies de níquel, pois, conforme o perfil de RTP está presentes espécies de níquel que se reduzem em baixas temperaturas, podendo influenciar na atividade do catalisador.



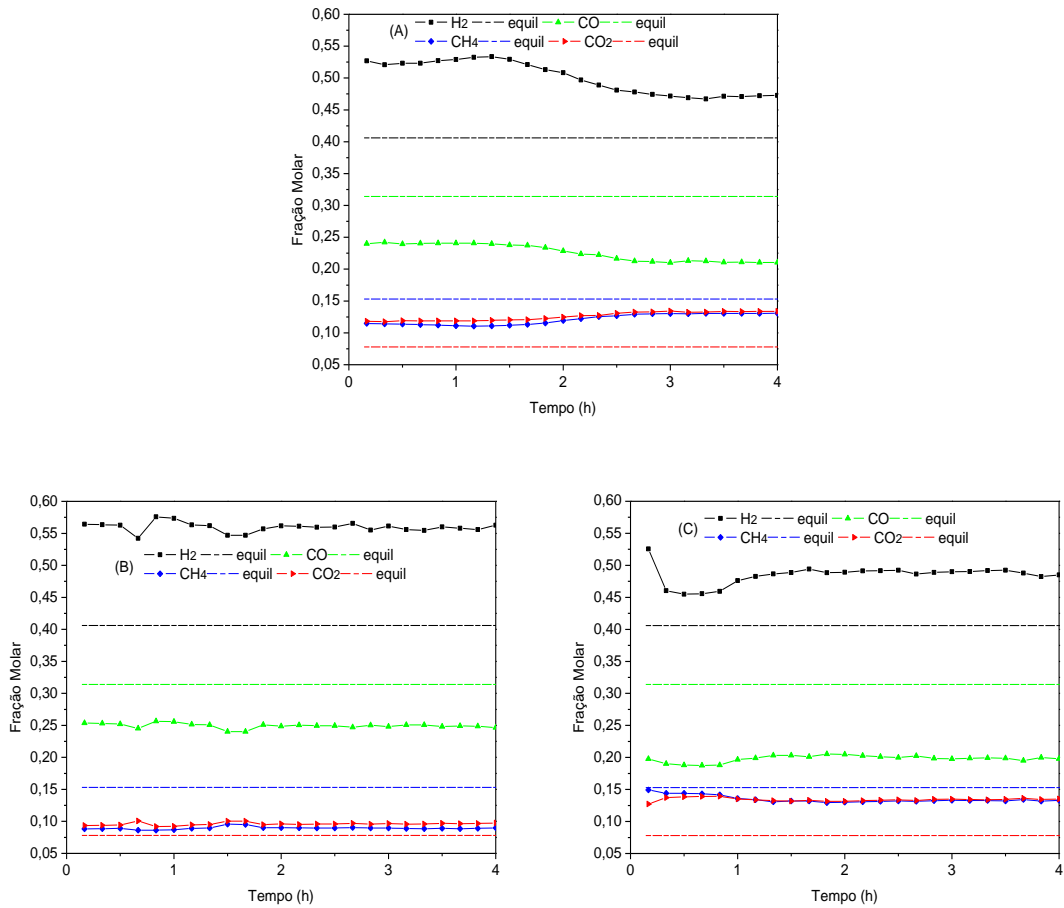
**Figura 46** – Conversão de (A) CH<sub>4</sub> e (B) CO<sub>2</sub> versus tempo de reação dos catalisadores preparados por impregnação. T<sub>Reação</sub> = 650°C.

A Figura 47 B mostra os valores da razão H<sub>2</sub>/CO obtida com os catalisadores preparados por impregnação. Observa-se que o catalisador 15% Ni-Mg<sub>3</sub>/Al é o mais ativo, mas não apresentou a maior razão molar H<sub>2</sub>/CO, indicando que houve uma maior formação de CO. Nota-se que a variação da composição do suporte não influenciou significativamente na atividade e estabilidade dos catalisadores.



**Figura 47** - Razão (A)  $X_{CH_4}/X_{CO_2}$  e (B)  $H_2/CO$  versus tempo de reação dos catalisadores preparados por impregnação.  $T_{Reação} = 650^\circ C$ .

Observa-se na Figura 48, que o catalisador 15% Ni-Mg<sub>4</sub>/Al apresentou declínio na fração molar de hidrogênio e monóxido de carbono ao longo do tempo, evidenciando queda na atividade. Novamente observa-se que o catalisador 15% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al apresentou uma fração molar de CO muito abaixo do equilíbrio, o que pode ser evidencia da ocorrência da reação de Boudouard, reforçada pelo fato da fração de CO<sub>2</sub> apresentar-se acima do equilíbrio termodinâmico. Assim, o catalisador 15% Ni-Mg<sub>3</sub>/Al que se mostrou o mais ativo no consumo de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, produziu uma maior fração de H<sub>2</sub> e CO, em comparação com os demais catalisadores.



**Figura 48** - Frações molares dos gases efluentes da reação de reforma oxidativa para os catalisadores preparados por impregnação A: 15% Ni-Mg<sub>4</sub>/Al, B: 15% Ni-Mg<sub>3</sub>/Al e C:15% Ni-Mg<sub>2</sub>/Al.

## 6 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos das caracterizações e ensaios catalíticos pode-se concluir que:

O método de precipitação com os cátions alumínio, magnésio e níquel pode originar estrutura tipo hidrotalcita e a variação da quantidade de magnésio influencia na cristalinidade e no tamanho de partícula.

As análises termogravimétricas mostraram que em ambas as temperaturas de calcinação (650 e 850°C), formaram-se as estruturas dos óxidos mistos desejada, porém a 850°C ocorre diminuição na área superficial específica devido a um maior colapso das lamelas. Entretanto, esta temperatura proporciona uma maior estabilidade dos catalisadores na reação de reforma.

Os ensaios de RTP mostraram que os óxidos mistos obtidos através da decomposição térmica da hidrotalcita, a 650°C, apresentam dois picos de redução, correspondendo a diferentes interações das espécies de níquel com o suporte. As amostras calcinadas a 850°C apresentaram apenas um pico de redução e uma menor área sob os picos de RTP, indicando maior interação do metal com o suporte, resultado da formação do aluminato de níquel, que influenciou na atividade catalítica.

A maior atividade na reação de reforma seca do metano foi observada com o catalisador 12,67% Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al, apesar do mesmo apresentar a menor quantidade de níquel.

Na reação de reforma oxidativa, a calcinação a 650°C dos catalisadores obtidos pelo método de precipitação levou ao aumento da conversão quando comparada com os catalisadores calcinados a 850°C. Na reforma oxidativa, dois catalisadores destacaram-se sob o aspecto de conversão dos reagentes (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>) em gás de síntese (H<sub>2</sub> e CO). O primeiro foi o catalisador 12,6%

Ni-Mg<sub>1,35</sub>/Al calcinado a 650°C, que produziu uma maior fração de hidrogênio em comparação aos demais catalisadores calcinados a 650°C; o segundo foi o catalisador 15% Ni-Mg<sub>3</sub>/Al, preparado pelo método de impregnação, que apresentou maior atividade e uma razão H<sub>2</sub>/CO ideal para a síntese de Fischer-Tropsch.

Uma comparação entre os métodos de precipitação e impregnação mostra que são produzidas espécies de níquel com diferentes interações com o suporte, levando à produção de um gás de síntese com variação na razão molar H<sub>2</sub>/CO. O método de precipitação conduz à formação de partículas menores e mais dispersas, quando comparado com o método de impregnação. Assim, no estudo da reforma do metano para a produção de gás de síntese sobre catalisadores obtidos da decomposição térmica da hidrotalcita, além de serem observadas as condições de operação do reator, devem ser estudadas as características dos catalisadores, pois os mesmos exercem forte influência na razão H<sub>2</sub>/CO produzida.



## **7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Com os resultados obtidos neste trabalho, propõem-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

Estudar a influencia da área metálica e do grau de dispersão da fase ativa nas reações de reforma seca e oxidativa do metano, utilizando catalisadores obtidos da decomposição térmica da hidrotalcitas.

Estudar, usando reações sensíveis à estrutura dos catalisadores, o efeito do tamanho da partícula metálica, em amostras preparadas por precipitação e por impregnação.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] -ADRIIS, A.M; PRUDEM, B.B; LIM, C.J; GRACE, J.R. - Canadian Journal of Chemical Engineering, 74. 177-186. **1996**
- [2] - ARMOR.J.N. - Applied Catalysis A: General.176. 156-176, **1999**.
- [3] - AASBERG-PETERSEN, K.; HANSEN, J.-H.B.; CHRISTENSEN, T.S.; DYBKJÆR, I; CHRISTENSEN, T.S.; NIELSEN, C.S.; MADSEN, S.E.L.W.; ROSTRUP-NIELSEN, J.R. T. Applied Catalysis A: General, 221.379-387, **2001**
- [4] - ASSUMPÇÃO, R.M.V; MORITA, T. – Manual de Soluções, Reagentes e Solventes. **1972**
- [5] - AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K. - Applied Catalysis A: General 241-261. **2003**
- [6] - BARRAI, F.; JACKSON, T.; WHITMORE, N.; CASTALDI, M. J - Catalysis Today. 129. 391–396. **2007**.
- [7] - BELLOTO, M; REBOURS, B; CLAUSE, O; LYNCH, J; BAZIN, D; ELKAIN, E. A. J. - Phys. Chem, 100. 8527-8534 .**1996**.
- [8] - BHARADWAJ. S.S; SSHMIDT, L.D - Fuel Processing Technology, 42. 109-127.**1995**.
- [9] - BOROWIECKI, T.; GOLEBIOWSKI, A - Catalysis Letters, 25. 309-313. **1994**
- [10] - BRADFORD, M.C.J; VANNICE, M.A. - Applied Catalysis A: General, 142. 97-122. **1996**
- [11] - CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. - Catalysis Today ,11. 173-301. **1991**
- [12] - CANTRELL, D.G; GILLIE, L.J; LEE, A.F; WILSON,K – Applied Catalysis A: General, 287. 183-190. **2005**
- [13] - CIENFUEGOS, F; VAITSMAN, D. Analise Instrumental. Interciência: Rio de Janeiro **2000**.

- [14] - CIOLA, R - Fundamentos da catálise. **1981**
- [15] - CLARKE, S.C.- Foster Wheeler. **2003**.
- [16] - CORMA, A; HAMID, S.B.A; IBORRA, S; VELTY, A. - Journal of Catalysis, 234. 340-347. **2005**
- [17] - CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S.B.C.; MORRO, C.C.; OLIVEIRA, L.C.A. - QUÍMICA NOVA 30. 1077-1081. **2007**.
- [18] - CREPALDI; E. L.; VALIM, J. B. - Química Nova, 21. 300-311, **1998**.
- [19] - DIAS, J. A. C., ASSAF, J. M. - Catalysis Today, 85. 59-68. **2003**.
- [20] - EDWARDS, J. H.; MAITRA, A .M. - Fuel Process Technology, 42. 269-289. **1995**.
- [21] - GASPETRO. Disponível em <http://www.gaspetro.com.br>. Acesso agosto **2008**.
- [22] – GINÉS, J.L; AMADEO, N; LABORDE, M; APESTEGUFA, C.R - Applied Catalysis A: General, 131. 283-296. **1995**.
- [23] - GRONCHI, P; CENTOLA, P; DEL RUSSO, R. - Applied Catalysis A: General,152 83-92.**1997**
- [24] - GOH, K; LIM, T; DONG, Z. - Water Research,42. 1343-1368, **2008**.
- [25] - HUFTON, J.R; MAYORGA,S; SIRCAR, S – Aiche journal, 45. 2498-256. **1999**.
- [26] – RUCKENSTEIN, E; HU, Y.H - Applied Catalysis A: General, 133 . 149-161. **1995**
- [27] - JIN, R; CHEN, Y; LI, W; JI, W.C. Y; YU, C; JIANG, Y. – Applied Catalysis A: General, 201 . 71-80. **2000**
- [28] - KIM, T. W; SAHIMI, M; TSOTSIS, T.T. - Industrial Engenier Chemistry, 49. 5794-5801. **2009**
- [29] – KOO, K.Y; ROH, H; SEO, Y.T; SEO, D.J; YOON, W.L; PARK, S.B – Applied Catalysis A: General 340 183-190. **2008**.

- [30] - KOVANDA, F; KOLOUSEK, D; CILOVA, Z ;HULINSKY, V - Applied Clay Science, 28. 101-109. **2005**.
- [31] – LI, K; KUMADA, N; YONESAKI,Y; TAKEI, T; KINOMURA, N; WANG, H; WANG,C – Materials Chemistry and Physics 121. 223 – 229. **2010**
- [32] - LIU, S; XIONG, G; DONG, H; YANG, W. – Applied Catalysis A: General, 202. 141-146. **2000**
- [33] - LIMA, S. M.; ASSAF, J.M. - Catalysis Letters 108. 63-70. **2006**.
- [34] - LIM, S; BEA, J; KIM, K. - International journal of hydrogen energy , 34, 870-876. **2009**
- [35] - LU, G.Q., WANG,S. - Chemtech. 29. 37-43. **1999**.
- [36] – MONDAL, K. C; CHOUDHARY, V.R; JOSHI, U.A. – Applied Catalysis A: General 316 47-52. **2007**.
- [37] - MIYATA, S – Clays and Clay Minerals, 31. 305-311. 1983
- [38] - PARMALIANA, A; ARENA, F; FRUSTERI, F; COLUCCIA, S; MARCHESI,L; MATRA,G; CHUVILIN, A.L. - Journal of Catalysis, 141. 34-47. **1993**
- [39] - PROVENDIER, H; PETIT, C; KIENNEMANN, A. - C. R. Acad. Sci. Paris, Se´rie IIc, Chimie : Chemistry 4, 57–66. **2001**
- [40] - PRINETTO, F; GHIOTTI, G; GRAFFIN, P; TICHIT, D. - Microporous and Mesoporous Materials, 39. 229-247. **2000**
- [41] - QIN, D., LAPSZEWICZ, J., JIANG, X. - Journal of Catalysis, 159. 140-149. **1996**
- [42] - REICHLER, W.T - Minerals.Journal of catalysis, 94. 547-557 .**1985**.
- [43] - RIVAS, V. - Materials Chemistry and Physics, 75.19–25. **2002**
- [44] – RIVAS, M.E; FIERRO, J.L.G; GUIL-LÓPEZ; PEÑA, M.A; LA PAROLA,V; GOLDWASSER, M.R – Catalysis Today, 133 – 135; 367 – 373. **2008**
- [45] - RODRIGUES, J.C – Dissertação de Mestrado. Porto Alegre **2007**

- [46] - ROH, H-S; KOO, K.Y; JEONG, J.H; SEO, Y.T; SEO, D.J; SEO Y-S; YOON, W.L; PARK, S.B – *Catalysis Letters*, 117. **2007**
- [47] - ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Catalytic Steam Reforming. In: ANDERSON, J. R.; BOUDART, M. - *Catalysis: Science and Technology*, 5.1-117. **1984**
- [48] - ROSTRUP NIELSEN, J.R.; SEHESTED, J.; NORSKOV, J. - *Advances in Catalysis*, 47, 65-139, **2002**.
- [49] – SAN-JOSÉ-ALONSO, D; JUAN-JUAN, J; ILLÁN-GÓMEZ, M.J; ROMÁN-MARTÍNEZ, M.C. - *Applied Catalysis A: General*, 371. 54-59. **2009**
- [50] - SOUZA, M.M.V.M.; SCHIMAL, M. - *Applied Catalysis A: General*, 281. 19-24. **2005**.
- [51] - SHARMA, S.K; KUSHWAHA, P.K; SRIVASTAVA, V.K; BHATT, S.D; JASRA, R.V – *Ind. Eng. Chem. Res*, 46. 4856-4865. **2007**
- [52] - TAKENAKA, S; KOBAYASHI, S; OGIHARA, H; OTSUKA, K. - *Journal of Catalysis*, 217. 79-87. **2003**
- [53] - TEIXEIRA, A.C.S.C - *Dissertação de Mestrado em Engenharia Química*.**1993**.
- [54] - TICHIT, D; COQ, B - *Catalysis by hydrotalcites and related materials*, 7. **2003**
- [55] - TSANG, S.C.; CLARIDGE, J.B.; GREEN, M.L.H. - *Catalysis Today*. 23.3-15. **1995**
- [56] - TWIGG M. V. - *Catalyst handbook*. **1989**
- [57] - VELU, S; SUZUKI, K; OKAZAKI, M; OSAKI, T; TOMURA, S; OHASHI, F. - *Chem. Mater*, 11. 2163-2172. **1999**
- [58] - XIANCAI, L; SHUIGEN, L; YIFENG, Y; MIN, W; FEI,H. - *Catalysis Letters*, 118. **2007**
- [59] – [www.scopus.com](http://www.scopus.com)