

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

REFORMA AUTOTÉRMICA DO
METANO: ESTUDO DO PROCESSO
E DE CATALISADORES

TESE DE DOUTORADO

ALUNO: JOELMIR AUGUSTO COSTA DIAS

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF

SÃO CARLOS
2005

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

REFORMA AUTOTÉRMICA DO
METANO: ESTUDO DO PROCESSO
E DE CATALISADORES

AUTOR: JOELMIR AUGUSTO COSTA DIAS

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

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF

SÃO CARLOS-SP
2005

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar

D541ra

Dias, Joelmir Augusto Costa.

Reforma autotérmica do metano: estudo do processo e de catalisadores / Joelmir Augusto Costa Dias. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

215 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Catálise. 2. Catalisadores de níquel. 3. Hidrogênio. 4. Metais nobres. 5. Reforma a vapor. 6. Oxidação parcial do metano. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

“Numerosas, Senhor, as tuas obras.
Quanta sabedoria em todas elas!”
Salmos 103, 24.

Aos meus imprescindíveis: minha família e minha Natália

Agradecimentos

A Deus, pela inspiração, pela fé, pela paz, pela vida!

À minha família, pelo amor, apoio, ternura e por sempre ter mantido a esperança, mesmo quando eu não a tinha mais.

Ao Prof. Dr. Mansur, eterno orientador e amigo, pelos ensinamentos e convivência por este tempo todo (7 anos!), sem perder a paciência, mantendo sempre a sensatez e a tranquilidade, o que é fundamental.

Ao professor José Maria Correia Bueno, pelos ensinamentos e amizade durante este tempo todo.

Ao professor Everaldo, especialmente pela ajuda no simulador de processos.

Aos professores da Catálise pela ajuda, quando possível.

Aos amigos Bene, pela análise de DRIFTS, e Eliezer, pelas análises de DRS e de microscopia eletrônica de transmissão, e pela amizade também.

À Natália, pelo amor, ensinamentos, companhia, apoio, e por não ter me deixado desanimar, principalmente no final do trabalho. Ahhh, e pela impressão da tese também.

Aos grandes amigos Ademir, Amadeus, Espanhol, Oscar, Rômulo e Walter, não só pelas análises, concertos e discussões técnicas, mas também pelas discussões políticas, esportivas, os jogos de xadrez, futebol, as piadas, a companhia...

Aos irmãos da Toca da Porca: Amidala, Biguá, Fabíola, Fabrício, Gui, Isis, Karol, Milena, Nádia, Panda, Rafa, Ramirez, Uga!, Yuri (e também a Dona Gê), pela paciência, companhia e risadas. Também aos agregados, Karina e Carol, a galera 00, as Margaridas e as enfermeiras.

Aos amigos do laboratório: Adriana, Alexandre, Ana Claudia, Carioca, Carlos, Cássia, Dimitrov, Camila, Carol, Gabriela, Graciela, Guaxupé, Janete, Jeferson, Juliana (catálise), Juliana (Bioquímica), Kamilla (bioquímica), Kleper, Leandro (i), Lílian, Priscila, Romilda, Sarah, Tui, Vanessa (bioquímica). Também aos amigos e colegas de orientação André e Sânia, por ter me suportado em convivência mais intensa. À Sânia também pela impressão da tese...

Às pessoas da REPLAN, especialmente à Marisa, pelo apoio na defesa do doutorado.

Aos amigos da Petrobras, especialmente ao Saggese, por ter aberto mão de sua vaga na REPLAN e tornar mais fácil a defesa desta tese, ao Brunim, ao Jeferson, à Cristina e ao Hauy, pelo apoio moral na época da redação e da defesa.

Ao CNPq à FINEP-Petrobras pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo o estudo do processo de reforma autotérmica do metano, e do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, promovido com metais nobres, para este processo.

Na primeira parte do trabalho se estudou a estabilidade à deposição de carbono do processo de reforma autotérmica, através da alimentação de ar na reforma a vapor do metano, a 600°C, em condições favoráveis a deposição de carbono (CH₄/H₂O = 4) em catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃, onde se verificou que a quantidade de coque depositado diminui com o aumento da quantidade de ar. Assim, a reforma autotérmica do metano se mostrou um processo estável, quanto à deposição de carbono.

A segunda parte do trabalho concentrou-se no entendimento do efeito da adição de teores até 0,3% em massa dos metais nobres platina, irídio e paládio em catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃, para os processos de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica do metano. A adição de platina e irídio ao catalisador se deu via cloreto destes metais. Para o paládio se utilizou cloreto e nitrato. Nesta etapa, verificou-se primeiramente que a adição do metal nobre faz com que os catalisadores se reduzam a temperaturas mais baixas, aumentando o grau de redução e a área metálica do catalisador. A pequena quantidade de metal nobre não causou influência eletrônica sensível no níquel. Não se observou efeito nenhum dos promotores na oxidação parcial do metano, uma vez que o catalisador não promovido leva a reação ao equilíbrio termodinâmico. A reforma a vapor, por sua vez, sofre um aumento na conversão, sendo este aumento proporcional à área metálica, independente do metal nobre adicionado. O mesmo ocorre com a reforma autotérmica do metano, o que sugere que a reforma a vapor é a etapa limitante deste processo. Foi concluído que o único efeito importante da adição destas quantidades de platina, paládio e irídio para a reação de reforma a vapor e autotérmica do metano é o aumento da área metálica do catalisador. Os mesmos catalisadores foram sujeitos a testes de partida intermitente da reforma autotérmica do metano sem redução prévia com hidrogênio. Os catalisadores promovidos com platina, irídio e paládio, este último adicionado via nitrato, apresentaram-se ativos. Os catalisadores promovidos com paládio, via cloreto, não exibiram atividade para a reforma autotérmica do metano, sendo ativos apenas para a combustão do metano, devido à não redução do catalisador pelo fato do paládio apresentar forte interação com o suporte, através da formação de oxocloreto de paládio, devido à utilização de cloreto na sua preparação.

Na terceira parte do trabalho foi estudado o comportamento das reações de reforma a vapor e autotérmica e oxidação parcial em reatores com leitos de 1 cm. Mediram-se os perfis de temperatura das reações nos catalisadores promovidos com platina e paládio. Foi constatado que as reações de oxidação parcial e reforma autotérmica ocorrem através da combustão do metano em paralelo com reações de reforma seca e a vapor. Foi observado que nos catalisadores promovidos as temperaturas são mais uniformes ao longo do leito, em relação a amostra não promovida, o que é atribuído às grandes diferenças de atividade.

Abstract

The study of the autothermal reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst, promoted with noble metals was the objective of this work.

In the first part, the stability to coke deposition of the autothermal reforming was studied, through air addition to the feed of steam reforming, at 600°C over Ni/ γ -Al₂O₃, at favourable conditions to coke deposition (CH₄/H₂O=4). It has been observed that the amount of coke decreased with the increase in air addition. This leads to the conclusion that the autothermal reforming of methane is a stable process to coke deposition.

The second part of the work concentrated in the understanding of the effect of small amount (0,3% w/w) of the noble metals platinum, iridium and palladium for the steam reforming, partial oxidation and autothermal reforming of methane. The preparation of the platinum- and iridium-promoted catalysts was made via chloride. For the palladium, chloride and nitrate was used. It has been observed that the addition of noble metals allowed the reduction of the catalyst at lower temperature, increasing the reduction degree and, consequently, the metallic surface area of the catalyst. The small amount of noble metals did not cause any important electronic influence to nickel. Partial oxidation of methane also did not suffer any effect of noble metals, given that the non-promoted catalyst took this reaction to thermodynamic equilibrium. The steam reforming had its conversion increased, and this increase was proportional to the metallic surface area. The same happened with autothermal reforming. This leads to the suggestion that the steam reforming is the limiting step for the autothermal reforming. Thus, it has been concluded that the unique important effect of the addition of platinum, iridium and palladium to the Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst, for autothermal reforming, is the increase in metallic surface area of the catalysts. The same catalysts were submitted to start tests of autothermal reforming of methane, without previous reduction with hydrogen. These tests were made through intermittent starts at 600°C, alternated with air flow at high temperature. The platinum- and iridium-promoted catalysts were active in all starts. For the catalysts promoted with palladium, only the ones prepared via nitrate was active. The palladium-promoted catalysts, via chloride, did not showed activity in autothermal reforming without previous reduction with hydrogen, being active only for combustion of methane, due to the non-reduction, due to the formation of palladium oxochloride, which has a strong interaction with alumina.

In the third part of the work, the behavior of the steam and autothermal reforming and partial oxidation of methane in extended bed reactor was studied. The temperature profiles of the reactions were measured with the catalysts promoted with platinum and palladium. It has been verified that the partial oxidation and autothermal reforming occurs via combustion, parallel with steam and CO₂-reforming. The promoted catalysts showed a flatter temperature profile than non-promoted catalyst, due to the difference of activity among them.

Sumário

| | |
|---|-----|
| Resumo..... | i |
| Abstract..... | ii |
| Sumário..... | iii |
| Índice de Tabelas..... | v |
| Índice de Figuras..... | vi |
| 1- Introdução..... | 1 |
| 2- Revisão Bibliográfica..... | 5 |
| 2.1- Os Processos de Produção de Hidrogênio..... | 5 |
| 2.1.1- Reforma a Vapor do Metano..... | 5 |
| 2.1.2 –Oxidação Parcial do Metano..... | 19 |
| 2.1.3- Reforma seca do metano..... | 30 |
| 2.1.4- Oxidação total ou combustão do metano..... | 32 |
| 2.1.5- Reforma autotérmica do metano..... | 37 |
| 2.2- Catalisadores dos Processos..... | 56 |
| 2.2.1- Catalisadores de níquel suportados em alumina..... | 58 |
| 2.2.2- Catalisadores de platina suportados em alumina..... | 62 |
| 2.2.3- Catalisadores de paládio suportados em alumina..... | 67 |
| 2.2.4- Catalisadores de irídio suportados em alumina..... | 69 |
| 2.2.5- Catalisadores bimetálicos baseados em níquel e metal nobre..... | 70 |
| 2.3- Notas sobre <i>spillover</i> do hidrogênio..... | 74 |
| 3- Objetivos..... | 78 |
| 4- Materiais e Métodos..... | 79 |
| 4.1-Reagentes Utilizados..... | 79 |
| 4.2- Preparação dos catalisadores..... | 80 |
| 4.3- Caracterização dos Catalisadores..... | 82 |
| 4.3.1- Análise química..... | 82 |
| 4.3.2- Difração de Raios X..... | 82 |
| 4.3.3- Determinação de área superficial específica – Método B.E.T..... | 82 |
| 4.3.4- Determinação de volume e raio médio dos poros..... | 83 |
| 4.3.5- Redução a temperatura programada com hidrogênio – TPR-H ₂ | 83 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.6- Dessorção de hidrogênio a temperatura programada – TPD-H ₂ | 84 |
| 4.3.7- Redução a temperatura programada com metano – TPR-CH ₄ | 86 |
| 4.3.8- Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho por transformada de Fourier (DRIFTS)..... | 87 |
| 4.3.9- Microscopia eletrônica de varredura..... | 88 |
| 4.3.10- Análise termogravimétrica e térmica diferencial..... | 88 |
| 4.3.11- Microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). | 89 |
| 4.3.12- Cálculo termodinâmico da composição das partículas metálicas. | 89 |
| 4.3.13- Espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (DRS UV-Vis)..... | 91 |
| 4.4- Ensaio Catalítico..... | 93 |
| 4.4.1- Descrição do equipamento..... | 93 |
| 4.4.2- Estudo do processo de reforma autotérmica do metano | 96 |
| 4.4.3- Testes dos catalisadores bimetálicos em reator diferencial | 97 |
| 4.4.4- Testes de partida | 99 |
| 4.4.5- Estudo das reações em reatores longos..... | 100 |
| 4.4.6- Composição de equilíbrio das reações..... | 102 |
| 5- Resultados e Discussões..... | 103 |
| 5.1- Estudo do processo de reforma autotérmica do metano | 103 |
| 5.2- Estudo do funcionamento do catalisador de níquel e dos promotores... .. | 116 |
| 5.2.1- Caracterizações | 116 |
| 5.2.2- Ensaio Catalítico..... | 154 |
| 5.2.3- Testes de Partida | 177 |
| 5.3- Estudo das reações em reatores longos..... | 194 |
| 5.3.1- Amostra NiAl..... | 194 |
| 5.3.2- Amostra I-PtNiAl..... | 197 |
| 5.3.3- Amostra I-PdNiAl-Cl..... | 199 |
| 5.3.4- Amostra I-PdNiAl-N..... | 201 |
| 6- Conclusões | 203 |
| 7- Sugestões de continuidade | 206 |
| 8- Referências bibliográficas..... | 207 |

Índice de Tabelas

Capítulo 2

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1: Composição do gás natural por região..... | 12 |
| Tabela 2.2: Passos de uma unidade de reforma a vapor. | 13 |
| Tabela 2.3: Composição da carga e do produto de um pré-reformador típico..... | 14 |
| Tabela 2.4: Entalpia de dissociação do metano calculada | 57 |

Capítulo 4

| | |
|--|----|
| Tabela 4.1: Valores das tensões superficiais dos metais..... | 91 |
|--|----|

Capítulo 5

| | |
|--|-----|
| Tabela 5.1: Resultados das análises químicas..... | 116 |
| Tabela 5.2: Análise textural das amostras..... | 117 |
| Tabela 5.3: Teor atômico médio de metais nobres e níquel nas partículas bimetálicas | 136 |
| Tabela 5.4: Teores atômicos dos metais na superfície das partículas..... | 137 |

Índice de Figuras

Capítulo 2

| | |
|--|----|
| Figura 2.1: Micrografia de filamento de carbono obtido de metano em catalisador Ni/MgO a 550°C. | 8 |
| Figura 2.2: Efeito da razão vapor/carbono nas vazões molares de hidrogênio, monóxido de carbono e carbono produzidos. | 12 |
| Figura 2.3: Fluxograma simplificado do processo de reforma a vapor do gás natural..... | 13 |
| Figura 2.4: Reformador tubular projetado pela Haldor-Topsøe | 16 |
| Figura 2.5: Esquema de um reformador de convecção | 17 |
| Figura 2.6: Composição de equilíbrio da oxidação parcial do metano. Temperatura de pré-aquecimento de 200°C e pressão do reator de 1bar | 25 |
| Figura 2.7: Temperatura adiabática, conversão do metano e rendimento a hidrogênio em função da razão de ar na oxidação parcial do metano. Temperatura de pré-aquecimento de 200°C e pressão de 1bar | 26 |
| Figura 2.8: Efeito da temperatura de pré-aquecimento dos reagentes na composição de equilíbrio no reator de oxidação parcial do metano. Pressão do reator de 1bar..... | 27 |
| Figura 2.9: Efeito da temperatura de pré-aquecimento dos reagentes na temperatura adiabática e conversão. Pressão do reator de 1bar..... | 27 |
| Figura 2.10: Diagrama de contorno da deposição de carbono, conversão e temperatura do reator em função da temperatura de pré-aquecimento e da razão de ar em um reator adiabático para oxidação parcial do metano. Pressão do reator: 1bar | 28 |
| Figura 2.11: Comparação entre a conversão do metano durante a oxidação total e o perfil de oxigênio medido em decomposição/oxidação a temperatura programada em catalisadores PdO/La-Al ₂ O ₃ | 34 |
| Figura 2.12: Esquema da ativação do metano na superfície Pd/PdO..... | 35 |
| Figura 2.13: Esquema de um reator autotérmico com combustão homogênea e reforma heterogênea..... | 38 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.14: Efeito da razão de ar e da razão vapor/metano na temperatura adiabática e na conversão em um reator autotérmico. Temperatura de pré-aquecimento de 400°C e pressão do reator de 1,0bar..... | 43 |
| Figura 2.15: Efeito da razão de ar e da razão vapor/metano na formação de carbono em um reator autotérmico a temperatura de pré-aquecimento de 400°C e pressão de 1,0bar | 44 |
| Figura 2.16: Efeito da razão de ar e da razão vapor/carbono na vazão molar de saída de hidrogênio e monóxido de carbono em um reator autotérmico. Temperatura de pré-aquecimento de 400°C e pressão de 1bar | 45 |
| Figura 2.17: Diagrama de contorno da deposição de carbono, conversão e temperatura do reator em função razão de ar e da razão vapor/metano (S/C) em um reator autotérmico. Pressão do reator: 1bar | 46 |
| Figura 2.18: Composição do produto da reforma autotérmica do metano idealizada, em função da razão molar oxigênio/metano | 47 |
| Figura 2.19: Calor de reação da reforma autotérmica do metano, em função da razão oxigênio/metano | 48 |
| Figura 2.20: O efeito da razão oxigênio/metano nos parâmetros menor valor energético e na eficiência do processo de reforma autotérmica do metano idealizado | 49 |
| Figura 2.21: Conversão do metano em função da temperatura durante o processo de aquecimento e de resfriamento na reforma autotérmica do metano..... | 51 |
| Figura 2.22: Conversão do metano em função da temperatura para diversos metais suportados em alumina, na reforma autotérmica do metano..... | 52 |
| Figura 2.23: Conversão do metano em função da temperatura para níquel suportado em diferentes suportes, na reforma autotérmica do metano..... | 53 |
| Figura 2.24: Perfil de temperatura simulado ao longo do leito catalítico para oxidação parcial e reforma autotérmica do metano com água e/ou dióxido de carbono no modelo de reações em série..... | 53 |
| Figura 2.25: Perfil de temperatura simulado ao longo do leito catalítico para oxidação parcial e reforma autotérmica do metano com água e/ou dióxido de carbono no modelo de reações em paralelo. | 54 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.26: Caminhos de reação com oxigênio e hidrogênio de espécies de platina suportadas..... | 64 |
|--|----|

Capítulo 4

| | |
|--|-----|
| Figura 4.1: Fluxograma da linha de reações. | 93 |
| Figura 4.2: Esquema de montagem do reator para os testes em reator diferencial. | 94 |
| Figura 4.3: Esquema de montagem do reator para os testes em reator longo..... | 101 |

Capítulo 5

| | |
|---|-----|
| Figura 5.1: Composição da saída em função do tempo, para o ensaio com $H_2O/CH_4=0,25$ | 104 |
| Figura 5.2: Composição de saída em função da razão O_2/CH_4 na alimentação, após 4h de reação. Razão $H_2O/CH_4=0,25$ na alimentação..... | 105 |
| Figura 5.3: Conversão do metano em função do tempo, para o ensaio com $H_2O/CH_4=0,25$ | 105 |
| Figura 5.4: Conversão de metano após 4h em função da razão molar O_2/CH_4 na alimentação. | 106 |
| Figura 5.5: Conversões do metano a monóxido e a dióxido de carbono, em função da razão O_2/CH_4 | 107 |
| Figura 5.6: Razão entre as conversões do metano a monóxido e a dióxido de carbono em função da razão de alimentação O_2/CH_4 | 107 |
| Figura 5.7: Rendimento a hidrogênio em função da razão O_2/CH_4 | 108 |
| Figura 5.8: Variação da entalpia do processo após 4h em função da razão O_2/CH_4 na alimentação..... | 108 |
| Figura 5.9: Análise termogravimétrica e térmica diferencial das amostras após 8h de testes catalíticos..... | 109 |
| Figura 5.10: (a) Agrupamento das análises termogravimétricas das amostras e (b) quantidade de carbono depositada nas amostras após 8h de teste catalítico. | 110 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.11: Micrografia do catalisador após teste catalítico da amostra NiAl com razões $H_2O/CH_4=0,25$ e $O_2/CH_4=0$ na alimentação. À esquerda, aumento de 10000x e, à direita, aumento de 30000x. | 111 |
| Figura 5.12: Micrografia do catalisador após teste catalítico da amostra NiAl com razões $H_2O/CH_4=0,25$ e $O_2/CH_4=0,04$ na alimentação. À esquerda, aumento de 10000x e, à direita, aumento de 30000x..... | 111 |
| Figura 5.13: Micrografia do catalisador após teste catalítico da amostra NiAl com razões $H_2O/CH_4=0,25$ e $O_2/CH_4=0,08$ na alimentação. À esquerda, aumento de 10000x e, à direita, aumento de 30000x..... | 111 |
| Figura 5.14: Micrografia do catalisador após teste catalítico da amostra NiAl com razões $H_2O/CH_4=0,25$ e $O_2/CH_4=0,13$ na alimentação. À esquerda, aumento de 10000x e, à direita, aumento de 30000x..... | 112 |
| Figura 5.15: Difração de raios X das amostras promovidas com os metais nobres: (a) platina; (b) irídio; (c) paládio via cloreto..... | 117 |
| Figura 5.16: TPRc- H_2 da amostra NiAl..... | 119 |
| Figura 5.17: TPRc- H_2 da amostra I-PtNiAl..... | 120 |
| Figura 5.18: TPRc- H_2 da amostra II-PtNiAl..... | 120 |
| Figura 5.19: TPRc- H_2 das amostras com platina, em comparação com a não promovida. | 121 |
| Figura 5.20: TPRc- H_2 da amostra I-IrNiAl..... | 121 |
| 5.21: TPRc- H_2 da amostra II-IrNiAl..... | 122 |
| Figura 5.22: TPRc- H_2 das amostras com irídio, em comparação com a não promovida. | 122 |
| Figura 5.23: TPRc- H_2 da amostra I-PdNiAl-Cl..... | 123 |
| Figura 5.24: TPRc- H_2 da amostra II-PdNiAl-Cl..... | 123 |
| Figura 5.25: TPRc- H_2 das amostras com paládio, via cloreto, em comparação com a não promovida..... | 124 |
| Figura 5.26: TPRc- H_2 das amostras com paládio, via nitrato, em comparação com a não promovida..... | 125 |
| Figura 5.27: Comparação entre os perfis de TPRc- H_2 das amostras promovidas com os diferentes metais nobres. | 126 |
| Figura 5.28: <i>spillover</i> do hidrogênio sobre a platina | 127 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.29: TPRc-H ₂ para as amostras I-PtNiAl e PtAl. O sinal do catalisador monometálico é multiplicado por 10..... | 128 |
| Figura 5.30: TPRc-H ₂ para as amostras I-IrNiAl e IrAl. O sinal do catalisador monometálico é multiplicado por 10..... | 129 |
| Figura 5.31: TPRc-H ₂ para as amostras I-PdNiAl-N e PdAl-N. O sinal do catalisador monometálico é multiplicado por 10. | 130 |
| Figura 5.32: TPRc-H ₂ para as amostras I-PdNiAl-Cl e PdAl-Cl. O sinal do catalisador monometálico é multiplicado por 10. | 131 |
| Figura 5.33: TPRp-H ₂ das amostras. Os gráficos estão na mesma escala. | 133 |
| Figura 5.34: Variação do grau de redução com o teor de metal nobre dos catalisadores promovidos com: (a) platina; (b) irídio (nominal); (c) paládio via cloreto; (d) paládio via nitrato..... | 134 |
| Figura 5.35: Diagrama de equilíbrio termodinâmico interior-superfície para as ligas: (a) Ni-Pt; (b) Ni-Ir; (c) Ni-Pd..... | 137 |
| Figura 5.36: (a) TPD-H ₂ para as amostras promovidas com platina; (b) Área metálica e tamanho médio das partículas metálicas das amostras promovidas com platina. | 139 |
| Figura 5.37: (a) TPD-H ₂ para as amostras promovidas com irídio; (b) Área metálica e tamanho médio das partículas metálicas das amostras promovidas com irídio. | 140 |
| Figura 5.38: (a) TPD-H ₂ para as amostras promovidas com paládio, via cloreto; (b) Área metálica e tamanho médio das partículas metálicas das amostras promovidas com paládio via cloreto. | 141 |
| Figura 5.39: (a) TPD-H ₂ para as amostras promovidas com paládio, via nitrato; (b) Área metálica e tamanho médio das partículas metálicas das amostras promovidas com paládio via nitrato..... | 141 |
| Figura 5.40: Esquema proposto para crescimento das partículas metálicas no poro do catalisador. | 143 |
| Figura 5.41: Variação da área metálica com o diâmetro médio das partículas... | 143 |
| Figura 5.42: Micrografias de microscópio eletrônico de transmissão da amostra NiAl: (a) Aumento de 75000x; (b) Aumento de 200000x; (c) Aumento de 340000x..... | 144 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.43: Micrografias de microscópio eletrônico de transmissão das amostras: (a) II-PdNiAl-N, com aumento de 160000x; (b) II-PdNiAl-Cl, com aumento de 200000x..... | 145 |
| Figura 5.44: Análise de EDX de uma partícula metálica da amostra II-PdNiAl-N | 145 |
| Figura 5.45: Espectro de DRIFTS de adsorção de monóxido de carbono na amostra NiAl. (a) Todo o espectro; (b) Região do espectro relativo ao níquel. | 147 |
| Figura 5.46: Espectro de DRIFTS de adsorção de monóxido de carbono na amostra II-PtNiAl. (a) Todo o espectro; (b) Região do espectro relativo ao níquel..... | 149 |
| Figura 5.47: Espectro de DRIFTS de dessorção de monóxido de carbono na amostra II-PtNiAl, na região de adsorção do Ni..... | 149 |
| Figura 5.48: Espectro de DRIFTS de adsorção de monóxido de carbono na amostra II-IrNiAl, na região de adsorção do Ni..... | 150 |
| Figura 5.49: Espectro de DRIFTS na região de adsorção de monóxido de carbono no Ni na amostra II-PdNiAl-Cl..... | 150 |
| Figura 5.50: Espectro de DRIFTS de adsorção de monóxido de carbono nas amostras, na região de adsorção do Ni..... | 153 |
| Figura 5.51: Reforma a vapor sobre a amostra NiAl. (a) Composição do produto do processo; (b) Conversão do metano e balanço de energia..... | 154 |
| Figura 5.52: Reforma a vapor sobre as amostras promovidas com Pt..... | 155 |
| Figura 5.53: Reforma a vapor sobre as amostras promovidas com Ir..... | 156 |
| Figura 5.54: Reforma a vapor sobre as amostras promovidas com Pd via Cl. ... | 157 |
| Figura 5.55: Composição do produto do processo de reforma a vapor sobre as amostras: (a) I-PdNiAl-N; (b) II-PdNiAl-N..... | 158 |
| Figura 5.56: Comparação da conversão do metano na reforma a vapor para todas as amostras. | 159 |
| Figura 5.57: Variação da conversão do metano na reforma a vapor com a adição de metal nobre..... | 160 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.58: Variação da conversão do metano na reforma a vapor com a área metálica | 161 |
| Figura 5.59: Oxidação parcial sobre a amostra NiAl. (a) Composição do produto do processo; (b) Conversão do metano e balanço de energia. | 162 |
| Figura 5.60: Oxidação parcial sobre as amostras promovidas com Pt..... | 163 |
| Figura 5.61: Oxidação parcial sobre as amostras promovidas com Ir. | 164 |
| Figura 5.62: Oxidação parcial sobre as amostras promovidas com Pd, via cloreto. | 165 |
| Figura 5.63: Composição do produto do processo de oxidação parcial sobre as amostras (a) I-PdNiAl-N; (b) II-PdNiAl-N..... | 166 |
| Figura 5.64: Comparação da conversão do metano na oxidação parcial para todas as amostras. | 167 |
| Figura 5.65: Composição do produto do processo de reforma autotérmica sobre a amostra NiAl. | 168 |
| Figura 5.66: Reforma autotérmica sobre as amostras promovidas com Pt..... | 169 |
| Figura 5.67: Composição do produto do processo de reforma autotérmica sobre a amostra II-NiAl. | 170 |
| Figura 5.68: Reforma autotérmica sobre as amostras promovidas com paládio, via cloreto..... | 171 |
| Figura 5.69: Composição do produto do processo de oxidação parcial sobre as amostras (a) I-PdNiAl-N.; (b) II-PdNiAl-N..... | 172 |
| Figura 5.70: Comparação da conversão do metano na reforma autotérmica para todas as amostras..... | 173 |
| Figura 5.71: Variação da conversão do metano na reforma a autotérmica com a adição de metal nobre..... | 174 |
| Figura 5.72: Variação da conversão do metano na reforma autotérmica com a área metálica | 176 |
| Figura 5.73: TPR-CH ₄ para a amostra NiAl. | 178 |
| Figura 5.74: (a) TPR-CH ₄ para as amostras promovidas com platina; | 179 |
| (b) ATG das amostras promovidas com platina submetidas a análise de TPR-CH ₄ | 179 |
| Figura 5.75: (a) TPR-CH ₄ para as amostras promovidas com irídio; | 180 |

| | |
|--|-----|
| (b) ATG da amostra I-IrNiAl submetida a análise de TPR-CH ₄ | 180 |
| Figura 5.76: TPR-CH ₄ para as amostras promovidas com paládio via cloreto... .. | 181 |
| Figura 5.77: TPR-CH ₄ para as amostras promovidas com paládio via nitrato. ... | 182 |
| Figura 5.78: Testes de partida a 600°C da amostra NiAl para a reforma autotérmica do metano. Somente para esta amostra foram feitas reduções prévias com hidrogênio, para as partidas 2, 4, 5, 6 e 7. | 184 |
| Figura 5.79: Testes de partida a 600°C para a reforma autotérmica do metano. (a) I-PtNiAl; (b) II-PtNiAl..... | 185 |
| Figura 5.80: Testes de partida a 600°C para a reforma autotérmica do metano. (a) I-IrNiAl; (b) II-IrNiAl..... | 186 |
| Figura 5.81: Testes de partida a 600°C para a reforma autotérmica do metano. (a) I-PdNiAl-Cl; (b) II-PdNiAl-Cl..... | 187 |
| Figura 5.82- Teste de partida a 600°C para a reforma autotérmica do metano. (a) Amostra I-PdNiAl-N; (b) Amostra II-PdNiAl-N..... | 188 |
| Figura 5.83: Difração de raios-X da amostra II-PdNiAl-N após uma partida e após seis partidas. | 189 |
| Figura 5.84: Análise de TPRp-H ₂ da amostra I-PdNiAl-N antes e após testes catalíticos de partida..... | 190 |
| Figura 5.85: TPRp da amostra I-PdNiAl-N com oxidações alternadas e da amostra após 6 partidas na reforma autotérmica do metano..... | 190 |
| Figura 5.86: Resultados de DRS das amostras II-PdNiAl-N e II-PdNiAl-Cl..... | 192 |
| Figura 5.87: Perfil de temperatura no processo de reforma a vapor do metano sobre o catalisador NiAl..... | 194 |
| Figura 5.88: Perfil de temperatura no processo de oxidação parcial do metano sobre o catalisador NiAl..... | 195 |
| Figura 5.89: Perfil de temperatura no processo de reforma autotérmica do metano sobre o catalisador NiAl..... | 196 |
| Figura 5.90: Perfil de temperatura no processo de reforma a vapor do metano sobre o catalisador I-PtNiAl..... | 197 |
| Figura 5.91: Perfil de temperatura no processo de reforma autotérmica do metano sobre o catalisador I-PtNiAl..... | 198 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.92: Perfil de temperatura no processo de reforma a vapor do metano sobre o catalisador I-PdNiAl-Cl..... | 200 |
| Figura 5.93: Perfil de temperatura no processo de reforma autotérmica do metano sobre o catalisador I-PdNiAl-Cl..... | 200 |
| Figura 5.94: Perfil de temperatura no processo de reforma autotérmica do metano sobre o catalisador I-PdNiAl-N..... | 201 |

1- Introdução

Nos últimos anos, o hidrogênio tem se tornado largamente utilizado como insumo para a indústria química e petroquímica. Hidrocraqueamento, produção de amônia, de metanol, síntese de Fischer-Tropsch e fabricação de compostos com fins específicos como produtos farmacêuticos são áreas que empregam hidrogênio [1].

Além disso, o hidrogênio tem emergido como uma fonte alternativa de energia aos combustíveis fósseis existentes. Ele pode ser diretamente queimado em um motor de combustão interna ou eletroquimicamente convertido a eletricidade em um sistema de célula a combustível. Nenhum destes processos produz dióxido de carbono, fuligem ou monóxido de carbono diretamente [2].

Desta forma, grande parte das pesquisas está voltada à aplicação deste gás em células a combustível, que são dispositivos que convertem o hidrogênio a energia por via eletroquímica. Estas são alternativas viáveis, portanto, para a geração de energia limpa. Atualmente, o maior mercado comercial para estes dispositivos são aplicações residenciais e em transportes públicos e privados. A variedade de aplicações da tecnologia de células a combustível alcança desde micro-instalações e instalações portáteis a instalações estacionárias para geração de energia para prédios e para distribuição [3].

Uma variedade de tipos de célula a combustível tem sido desenvolvida: a célula a combustível de polímero sólido (SPFC), também conhecida como membrana de troca de prótons (PEM), que opera a temperaturas em torno de 80°C; a célula a combustível alcalina (AFC), operante a 100°C; célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC) para operações a 200°C; a célula a combustível de carbonato fundido, que opera a 650°C; e a célula a combustível de óxido sólido (SOFC), para operações a temperaturas entre 800°C-1100°C [3].

Cada tipo de célula visa um mercado diferente. Proprietários de estações centrais elétricas investigam o uso das células PAFC, MCFC e SOFC. Esta última promete alta eficiência (45% a 60%). Este tipo de mercado não é restrito ao tamanho ou peso da célula, mas requer sistemas muito duráveis. Unidades de

PAFC de nível de megawatt já foram demonstradas nos Estados Unidos e no Japão [4].

Células a combustível ligadas à rede de transmissão e localizadas em prédios comerciais também oferecem vantagens. Estes sistemas tendem a reduzir o custo de distribuição e transmissão e a ajudar na geração de energia em períodos de picos de consumo. Similarmente, células residenciais representam um grande e atrativo segmento de mercado. No entanto, para estes fins, assim como para o uso em automóveis, existe limitação de tamanho e peso, e é necessário levar em conta a possibilidade de operação intermitente. A PEM tem sido mais estudada para estes usos [4].

O método usado para a produção do hidrogênio para a célula exerce um papel decisivo no projeto do processador de combustível. Para células que funcionam em altas temperaturas, o hidrogênio é produzido por reforma interna de hidrocarbonetos. Já as células de baixa temperatura, como a PEM, necessitam de reformador externo, usando ar, vapor ou a combinação dos dois [3].

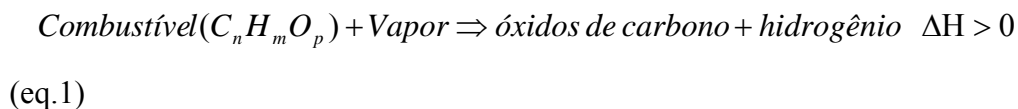
Desta forma, uma unidade de produção de hidrogênio combinada com uma célula a combustível é uma alternativa promissora para aplicações móveis e estacionárias no futuro. A tecnologia de armazenamento e a rede de distribuição de hidrogênio existente estão longe de ser satisfatórias. Portanto, conversores catalíticos de combustíveis eficientes e compactos têm recebido atenção. A eficiência de um processador de combustível pode chegar a 70% para produção de hidrogênio puro, e a eficiência de um sistema processador-célula a combustível pode chegar a 50%, o que está bem acima da eficiência de um motor de combustão interna (15-25%) [5]

Mesmo para as células com reformador externo, a escolha da rota de reforma é baseada no tipo de célula, na demanda e no volume do sistema, e na estratégia de manipulação do calor [3]. O combustível do reformador também pode variar, podendo ser metanol, etanol, gasolina ou diesel, para células portáteis, e gás natural e gás liquefeito de petróleo (GLP), para células estacionárias [4, 6].

Algumas rotas para a reforma do combustível para a produção do hidrogênio têm sido investigadas e são empregadas hoje em processamentos:

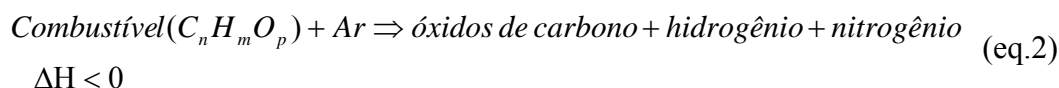
reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica (que combina a oxidação parcial com a reforma a vapor em uma unidade).

A reforma a vapor é provavelmente o método mais comum de produção de hidrogênio nos processos químicos industriais. Ela consiste na equação 1 [4]:



Neste processo, o vapor reage com o combustível (ex. gás natural), na presença de um catalisador, produzindo hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Estes reformadores operam por longos períodos em estado estacionário, e podem fornecer alta concentração de hidrogênio (>70% em base seca). No entanto, a reforma a vapor é fortemente endotérmica, e o projeto de um reformador para este processo é tipicamente limitado pela transferência de calor. Conseqüentemente, estes reatores são projetados para promover a transferência de calor e tendem a ser grandes e pesados, tornando-se pouco atrativos para partidas rápidas e respostas dinâmicas, necessárias em aplicações automotivas e domésticas [4].

A oxidação parcial reage o combustível com uma quantidade substequiométrica de oxigênio, em relação à combustão. Este processo resulta em geração de calor e altas temperaturas (exotérmico) [4]:



O calor gerado pela reação de oxidação leva a temperatura dos gases acima de 1000°C [4].

A reforma autotérmica combina os efeitos térmicos da oxidação parcial e da reforma a vapor do metano, através da alimentação de combustível, água e ar no reator. Este processo, assim como a reforma a vapor e a oxidação parcial, ocorre na presença de catalisador. A reforma a vapor absorve parte do calor gerado pela reação de oxidação, limitando a temperatura máxima do reator [4]. Assim, por reduzir a limitação de transferência de calor da reforma a vapor, obtendo altas concentrações de H₂, o processo de reforma autotérmica não requer sistemas muito grandes, sendo prático para processadores de combustível de pequeno e médio porte. A manipulação do calor pode ser feita finamente pelo

ajuste das razões vapor/carbono e ar/carbono, o que, aliado ao pequeno porte, permite partidas e respostas rápidas [3].

Cálculos teóricos de eficiência do processo de reforma autotérmica de hidrocarbonetos e oxigenados mostram que, em regra geral, para um dado combustível, quanto maior a razão H/C de sua composição, maior sua eficiência energética [4, 7]. E para uma dada razão H/C, quanto maior a razão O/C, mais efetivo se torna o processo. Desta forma, temos que os combustíveis mais indicados em termos de eficiência teórica são o metanol (96,3%) e o metano (93,9%) [4]. Por este motivo, aliado à sua abundância, o metano se torna o principal alvo das pesquisas de reforma autotérmica para produção de hidrogênio-combustível.

2- Revisão Bibliográfica

2.1- Os Processos de Produção de Hidrogênio

Para introduzir os conceitos da reforma autotérmica do metano, torna-se necessário definir os processos de reforma a vapor e de oxidação parcial do metano.

2.1.1- Reforma a Vapor do Metano

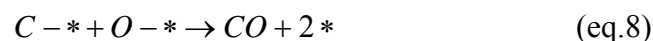
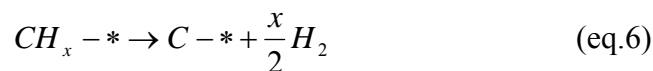
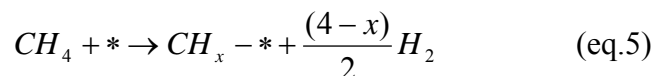
A reforma a vapor do metano é o principal processo industrial de produção de hidrogênio e gás de síntese. Ele consiste basicamente nas seguintes reações [8]:



Este processo tem sido utilizado desde seu desenvolvimento, em 1926, e progressos consideráveis na tecnologia do processo tem sido obtido, até hoje [8].

A primeira patente de catalisadores de níquel para a reforma a vapor foi obtida em 1912. O primeiro reformador tubular usando alimentação de gás natural foi instalado pela Standard Oil, em Baton Rouge, em 1930, mas o processo se espalhou a partir de 1962, quando a ICI partiu dois reformadores tubulares à pressão de 15bar [9].

A reforma a vapor do metano é um processo catalítico. O mecanismo clássico é descrito abaixo, onde o símbolo “*” representa um sítio ativo [10]:



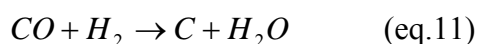
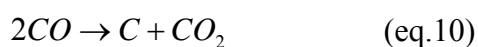
Tradicionalmente, o catalisador para este processo é baseado em níquel ou cobalto suportado em alumina refratária ou aluminato de magnésio, geralmente promovido com alcalinos ou alcalinos terrosos, para acelerar a remoção do

carbono; metais preciosos (Rh, Ru, Pt, Pd, Re) em alumina, ou em óxidos de terras raras, particularmente céria. O efeito dos metais alcalinos na reforma a vapor tem sido sujeito a várias pesquisas, e ainda não está completamente entendido. Usado para o aumento da atividade e por sua habilidade de reduzir a metanação, ou para facilitar a gaseificação do coque, promotores alcalinos apresentam a desvantagem de ter sua volatilidade aumentada em vapor a alta temperatura. Isso pode levar o catalisador à desativação por entupimento dos poros, efeito este que aparenta ser dependente do tipo de suporte e da preparação do catalisador [3].

Como visto pelas equações 3 e 4, o processo é favorecido a baixas pressões. No entanto, muitos consumidores de plantas modernas de H₂, como as unidades produtoras de amônia, requerem este produto a pressões maiores de 20atm. Além disso, as mais modernas plantas de produção de H₂ utilizam o processo denominado *pressure swing adsorption* (PSA) para a purificação do produto, e as unidades que fazem este processo operam mais eficientemente a pressões altas. Adicionalmente, como também pode ser visto nas equações 3 e 4, este é um processo altamente endotérmico, e exige temperaturas de operação a partir de 800°C, o que requer o uso de ligas metálicas caras nos reatores. Grossas paredes são necessárias nestes reatores para suportar esta temperatura e a pressão, e um consumo alto de combustível é requerido para o aquecimento dos tubos do reator [11].

Para o catalisador, a alta temperatura de reação também introduz uma série de problemas potenciais. A estabilidade térmica é certamente um, com o vapor tendendo a favorecer a sinterização do suporte e da fase ativa. Além disso, a temperatura Tammann (de amolecimento superficial) do níquel, está em torno de 590°C, que é bem menor que a temperatura de reação [10].

No entanto, o maior problema está na formação de coque, resumida nas equações abaixo [10]:



Estas reações estão em equilíbrio durante o processo, e a formação de coque via equações 10 e 11 se torna menos favorecida com o aumento da temperatura. Apesar disso, a formação do coque via equação 9 se torna significativa a altas temperaturas e, dependendo da natureza da alimentação, pode rapidamente desativar o catalisador e bloquear o reator [10].

A minimização do coque é, portanto, um dos principais fatores de controle em aplicações industriais da reforma a vapor do metano. A termodinâmica do processo prevê que condições de reação que evitem a formação do coque não são possíveis, mas pode-se trabalhar em condições que minimizem esta formação. Talvez o método mais óbvio é o aumento da razão vapor/carbono, o que de fato é um método de bastante sucesso e usado largamente nas indústrias. No entanto, a provisão de vapor a alta temperatura é cara, e qualquer medida para reduzir a formação do carbono a razões vapor/carbono mais baixas oferece vantagens econômicas significativas ao processo [10].

Apesar do processo de reforma a vapor ser catalisado, a formação homogênea de carbono pela decomposição do metano é possível a temperaturas acima de 600°C. Esta fase de carbono é denominada pirolítica. Ela se deposita revestindo o catalisador e o interior do reator. Sua origem se dá através da formação de radicais livres, que produz fuligem, polímero e carvão. Alguns destes depósitos são formados pela condensação de materiais com alto peso molecular em alguma região fria do reator ou catalisador. Uma vez que as reações que formam esta fase ocorrem na fase gasosa, a diminuição da região aquecida e a diluição dos radicais livres, para evitar polimerização, ajudam a minimização da formação deste tipo de depósito [10].

A formação de coque pelo catalisador, no entanto, é muito mais complexa que a homogênea e bem mais difícil de ser minimizada [11].

Em catalisadores de níquel, a formação de carbono é razoavelmente entendida, apesar de nem todos os aspectos do processo estarem completamente claros. Acredita-se que o hidrocarboneto se dissocia para produzir carbono monoatômico altamente reativo (C_α), que consiste em um intermediário tipo carbeto. Esta fase é facilmente gaseificada pela reação descrita na equação 8 para formar monóxido de carbono. No entanto, se há um excesso desta fase formada,

ou a gaseificação é lenta, a polimerização deste carbono atômico à uma fase grafitica denominada C_β é favorecida. Esta fase polimerizada é muito menos reativa que a fase atômica e, portanto, sua gaseificação é muito mais lenta. Como resultado, a fase C_β pode acumular na superfície ou dissolver no níquel [10,12,13]. Não há certeza se os depósitos de carbono superficiais (encapsulantes) envolvem apenas as fases C_β ou também incluem polímeros originários da fase gasosa [10].

A deposição do carbono na superfície do catalisador tende a aumentar muito a concentração de carbono nesta região. Este aumento ocasiona um forte gradiente de concentração de carbono entre a superfície da partícula metálica e a interface níquel-alumina. Desta forma, em partículas com diâmetros acima de 500nm, o gradiente de concentração proporciona a difusão do carbono acumulado em direção à interface do metal com o suporte, de forma a manter a concentração de carbono na superfície da partícula próxima a Ni_3C , e na face oposta, à concentração de solução saturada de carbono no níquel. A face (100) do níquel se orienta na direção do crescimento da fibra, enquanto que a face (111) forma uma pirâmide com vértice oposto à direção do crescimento do filamento, como mostrado na figura 2.1 [12]. Estes filamentos consistem de cones coaxiais de faces (002) de cristais de grafite, que são alinhados paralelamente à direção da interface metal-carbono [12].



Figura 2.1: Micrografia de filamento de carbono obtido de metano em catalisador Ni/MgO a 550°C [12].

A desativação do catalisador pode resultar do carbono encapsulante, enquanto que o coque tipo whisker não afeta a atividade do catalisador. No entanto, a formação da fibra também é indesejada, por causar entupimento do reator e aumento da perda de carga [10].

Visto que a formação de carbono é um problema sério da reforma a vapor, grande parte dos estudos neste processo consiste nas formas de minimização deste problema.

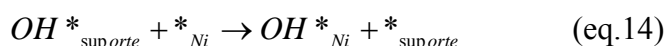
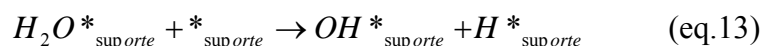
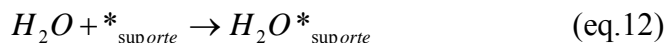
Vários métodos de minimização de coque podem ser explicados pelos mecanismos de formação anteriormente descritos.

O primeiro método utiliza o conceito do “controle do tamanho do conjunto” (*ensemble size control*). É claro, das equações 9-11, que a reforma a vapor requer a adsorção dissociativa do hidrocarboneto para a formação de um intermediário carbonáceo. Também é claro que o coque, pelo menos sobre o catalisador, se origina deste mesmo intermediário carbonáceo. É suposto que a formação do coque catalítico requer conjuntos de partículas maiores que a reforma a vapor, pois é necessária a polimerização de espécies monoatômicas (C_α), enquanto que a gaseificação deste carbono requer apenas um átomo. Desta forma, dado o mecanismo da dissociação (eq. 9-10), a formação de mais de um átomo do tipo C_α demanda mais de um sítio superficial. Como resultado, é razoável que, através do controle do número de sítios em um conjunto, possa ser possível a minimização da deposição de carbono. A adsorção de enxofre na superfície do níquel, por exemplo, parece delinear a superfície dos conjuntos de sítios, sendo observada a eliminação da formação de coque. Este método se demonstrou muito útil, sendo desenvolvido como processo industrial (processo SPARG – Sulfur Passivated Reforming), mas requer controle muito preciso do nível de enxofre na alimentação para operação ótima, pois apesar de forte, a adsorção deste elemento no níquel é um processo dinâmico, e, portanto exige alimentação de pequenas quantidades de ácido sulfídrico na alimentação, e alimentação de quantidades muito grandes deste elemento leva o catalisador à total desativação [10].

O segundo método de controle da formação do coque é baseado na idéia de “prevenção da formação de carbeto” (*preventing carbide formation*). Como descrito anteriormente, o carbeto é sugerido como um intermediário essencial na formação do coque. Então é razoável que a prevenção de sua formação na superfície possa desacelerar todo o processo de deposição de carbono, desde que a dissolução e precipitação ocorram somente via formação de carbeto. A estrutura eletrônica do carbono é muito semelhante à dos metais *p* tetra e penta-valente (tais

como Ge, Sn e Pb, ou As, Sb e Bi). Estes elementos apresentam elétrons p livres na camada mais externa próximos ao orbital s estável. O carbeto de níquel é formado através da interação dos elétrons $2p$ do carbono com os $3d$ do níquel. Portanto, parece possível que os elementos tetra e penta-valente p possam também interagir com os elétrons $3d$ do níquel, portanto reduzindo a chance da formação do carbeto de níquel. Bons resultados quanto à minimização da deposição de carbono são observados com a adição de baixos teores de estanho nos catalisadores de níquel, possivelmente por este mecanismo [10].

Uma outra possibilidade da minimização do acúmulo do coque é acelerar sua remoção. Este procedimento é feito geralmente com promoção do suporte. Os óxidos básicos e de terras raras adicionados aos catalisadores agem por este método [10]. A adsorção mais forte da água é refletida na ordem da reação em relação a este reagente nos modelos cinéticos, e é bem visível em catalisadores promovidos com álcalis. Como o procedimento é feito com promoção do suporte, é assumida a existência de *spillover* (migração superficial de espécies químicas adsorvidas) da água do suporte até a partícula metálica, na forma de H e OH, como esquematizado nas equações 12-14 [14].



Deve-se verificar que a intensificação do fenômeno de *spillover* da água é tão importante quanto o aumento da sua adsorção. Estudos micro-calorimétricos sobre a adsorção de vapor em vários suportes mostrou que o grau de cobertura de equilíbrio e o calor de adsorção são mais baixos na magnésia (com efeito de *spillover* intenso) que em suportes não promovidos (alumina, aluminato de magnésio espinélico). Em contraste, estudos de troca H_2/D_2O mostraram que a taxa de dissociação do vapor é mais pronunciada na magnésia. Isso enfatiza que o *spillover* é um fenômeno dinâmico e que o aumento da resistência à formação do carbono em catalisadores de níquel suportados em magnésia não é causado pelo aumento na adsorção da água, mas sim pelo aumento na taxa de dissociação da

água na magnésia. Como resultado disso, a quantidade de espécies OH^* no níquel aumenta, intensificando assim a remoção do carbono [14].

Por outro lado, a adição de óxidos básicos ao catalisador reduz sua atividade na decomposição do metano. Esta redução se dá devido ao aumento da densidade eletrônica do metal. Este fenômeno também auxilia na minimização da formação de coque, apesar de também reduzir a eficiência do catalisador [10].

Enfim, a reforma a vapor do metano não envolve apenas o níquel. O suporte apresenta um importante papel no processo, garantindo estabilidade térmica e auxiliando na remoção do carbono. Como dito acima, promotores básicos auxiliam na remoção do carbono, e os suportes do catalisador são escolhidos com esta idéia em mente. A ICI opta pelo uso de hidróxido de potássio, a Haldor-Topsøe utiliza magnésia, e a British Gas já utilizou óxido de urânio [10]. No entanto, o uso destes materiais como suporte não é bom, pois não são muito estáveis termicamente. Por exemplo, a magnésia, na presença de água a temperaturas até 425°C , tende a formar hidróxido, que enfraquece a estrutura do catalisador, e o hidróxido de potássio tende a se volatilizar a alta temperatura em presença de vapor. A ICI resolve o problema utilizando-se de um complexo alumina-silicato de potássio e silicato de cálcio e magnésio. A Haldor-Topsøe utiliza o magnésio na forma espinélica com alumina, que oferecem boa resistência térmica ao catalisador [10].

As propriedades dos catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ serão discutidas detalhadamente mais adiante.

O efeito da razão vapor/metano (S:C) e da temperatura no equilíbrio termodinâmico do processo de reforma a vapor está representado na figura 2.2 [2]. Pode-se verificar que a formação de carbono é fortemente afetada pela razão vapor/carbono. A fronteira de carbono (coking boundary), definida como a condição limite dentro da qual o carbono é formado, se move na direção de menores valores de vapor/carbono com o aumento da temperatura. Por exemplo, o aumento da temperatura de 600°C a 800°C desloca a fronteira de carbono de razões vapor/carbono de 1,4 para 1,0. Além disso, o fluxo molar de hidrogênio aumenta e o de monóxido de carbono diminui com o aumento da razão

vapor/carbono, o que torna vantajoso trabalhar a razões mais altas, embora altas taxas de vapor representem maior custo energético [2].

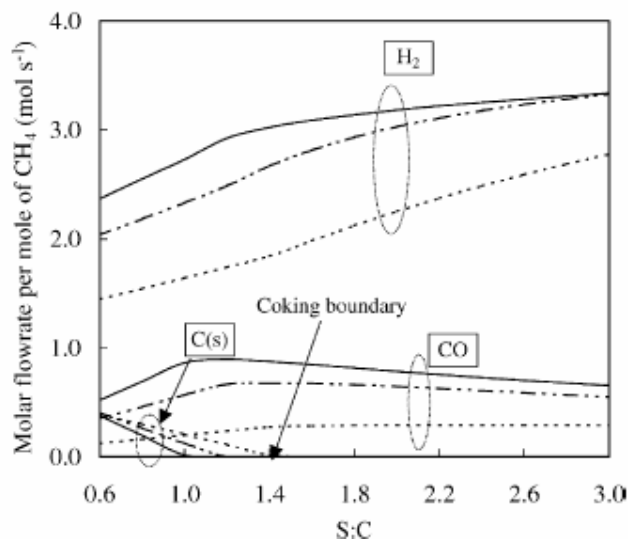


Figura 2.2: Efeito da razão vapor/carbono (S:C) nas vazões molares (molar flowrate per mole of CH₄) de hidrogênio, monóxido de carbono e carbono produzidos. (.....) 600°C; (-·-·-) 700°C; (—) 800°C [2].

O gás natural é muito dependente da região, como mostra tabela 2.1 [11, 15].

Tabela 2.1: Composição do gás natural por região [11, 15].

| Região | Metano | Etano | Propano | H ₂ S | CO ₂ |
|----------------------|--------|---------------------------------------|---------|------------------|-----------------|
| 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 ₂ -C ₅ = 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 |

Assim, devido a esta variedade de compostos e de composição do gás natural, o processo industrial de reforma a vapor é extremamente complexo, e envolve um número razoável de operações unitárias que utilizam diferentes catalisadores e adsorventes. A tabela 2.2 [11] sumariza os vários passos utilizados

em uma unidade industrial de reforma a vapor. A figura 2.3 [11] mostra um fluxograma simplificado da reforma a vapor.

Tabela 2.2: Passos de uma unidade de reforma a vapor.

| Operação | Temperatura (°C) |
|---|------------------|
| Conversão do enxofre (HDS) | 290-370 |
| Remoção do H ₂ S (em ZnO) | 340-390 |
| Remoção do Cloro (em Al ₂ O ₃) | 25-400 |
| Pré-Reforma | 300-525 |
| Reforma a Vapor do Metano | ~850 |
| “Shift” de alta temperatura | 340-360 |
| “Shift” de baixa temperatura | 200 |
| Metanação | 320 |
| Remoção de NO _x (com NH ₃) | 350 |

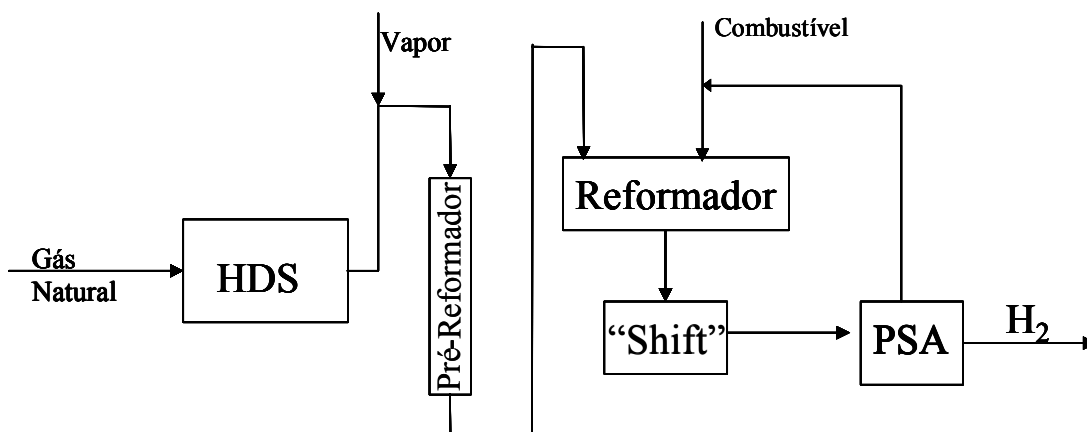


Figura 2.3: Fluxograma simplificado do processo de reforma a vapor do gás natural [11].

Para manutenção da temperatura de operação, vapor é gerado ou utilizado em uma complexa rede de distribuição. O combustível do processo é, em geral, o próprio gás natural.

O primeiro passo do processo industrial de reforma a vapor é a purificação do gás natural, que consiste na remoção do enxofre, cloro e hidrocarbonetos mais pesados. A remoção do enxofre é feita em uma unidade de hidrodessulfurização (HDS – *Hydrodesulfurization*), que consiste em duas etapas: hidrogenação a alta pressão para reduzir tiois a H₂S e olefinas, usualmente sobre catalisadores de sulfetos de Co-Mo; e a remoção do H₂S por adsorção em ZnO. Esta remoção deve ser feita, pois o enxofre envenena irreversivelmente os catalisadores da reforma baseados em níquel. Em alguns casos, traços de cloro

também estão presentes no gás natural, e estes são removidos por um leito de alumina, por também ser veneno aos catalisadores de níquel [11].

Além destes venenos, outra impureza do gás natural (e que também é gerada no processo de HDS) consiste nos hidrocarbonetos maiores que o metano. Estes hidrocarbonetos são muito mais reativos que o metano e, sobre os catalisadores de níquel tradicionais da reforma a vapor, eles podem proporcionar a formação de coque, que rapidamente desativaria o catalisador. Portanto, antes do reformador, geralmente existe uma unidade chamada pré-reformador, que consiste em um reator adiabático para a conversão de todos os hidrocarbonetos pesados a metano, óxidos de carbono, hidrogênio e vapor. Sem esta unidade, a razão vapor/carbono necessária no reformador seria muito alta, o que diminuiria a eficiência térmica do processo [11, 16].

As unidades pré-reformadoras permitem aos fabricantes de H_2 operar com grande variedade de composição de alimentação. A tabela 2.3 mostra as condições de entrada e saída de um pré-reformador típico [11].

Tabela 2.3: Composição da alimentação e do produto de um pré-reformador típico [11]

| | Entrada | Saída |
|-----------------------------|---------|-------|
| Temperatura ($^{\circ}C$) | 500 | 441 |
| Pressão (atm) | 33,5 | 33,0 |
| CH_4 (%) | 93 | 71,6 |
| C_2H_6 (%) | 2,1 | 0 |
| C_3H_8 (%) | 1,0 | 0 |
| H_2 (%) | 3,0 | 22,0 |
| CO (%) | 0 | 0,1 |
| CO_2 (%) | 0 | 6,3 |

Não há muitos estudos na literatura aberta sobre os catalisadores para pré-reformadores. Sabe-se que eles tendem a ter teores muito maiores de níquel (>25% como Ni) que os catalisadores dos reformadores convencionais [11, 16].

Após toda a purificação, o gás natural (agora com praticamente todo teor de hidrocarboneto convertido a metano) é encaminhado ao reformador. Nele ocorre a série de reações descritas anteriormente (eq. 3-4 e 9-11) em um catalisador. Este catalisador consiste em alto teor de Ni (~12 – 20% como NiO) suportado em material refratário, como alumina, promovido com íons básicos,

como potássio e cálcio, e magnésio. Estes catalisadores funcionam por mais de 5 anos (>50000h) em operação contínua e é fornecido por vários fabricantes, incluindo ICI/Synetix, Dycat, United Catalysts e Haldor-Topsøe. Os catalisadores são fabricados em geometrias otimizadas para transferência de calor, geralmente em pequenos cilindros com multi-canais. Um grande número de geometrias de catalisadores é disponível, projetadas visando altas razões área/volume e baixa perda de carga ao longo dos tubos do reformador. Mesmo assim, os fatores de efetividade do catalisador são muito baixos, e grande parte do catalisador no reator não é continuamente utilizado pela reação. Portanto, as taxas de reação na unidade são controladas não só pelas cinéticas intrínsecas de todos os passos das reações, mas também pelas taxas de transferência de massa e calor do gás à superfície dos *pellets* do catalisador. Os catalisadores devem ser resistentes à pressão do gás e à pressão de cerca de 12m de coluna de catalisador, para evitar esmagamento. Além disso, eles precisam resistir a temperaturas de 780-880°C, e também lidar com transientes de partida e alimentação, que podem expô-los ao enxofre e à deposição excessiva de carbono [11].

Existem basicamente 3 tipos de reformadores: o reformador tubular, o reformador de convecção e o reformador autotérmico [17].

O reformador tubular consiste em 4-600 tubos de paredes espessas de ligas de alto teor de Ni. Estes tubos possuem comprimentos de cerca de 14m e diâmetro interno de 5in (12,7cm). Eles são contidos verticalmente em um forno em forma de caixa retangular, semelhante a um celeiro. Grandes queimadores são montados ao longo da parede interna do forno em 4 a 6 andares. Com este arranjo é possível ajustar e controlar a temperatura e o fluxo de calor ao longo do comprimento dos tubos, garantindo assim um perfil ótimo de temperatura em todas as condições operacionais. A alimentação passa por um sistema de distribuição com grampos flexíveis que permite a expansão ou contração dos tubos de acordo com a temperatura [11, 16].

Os tubos são suportados na base e se expandem apenas para cima. Os gases saem do reformador através de tubos refratários, para reutilização do calor [16].

Este tipo de reformador é usado na maioria das instalações para a conversão de hidrocarbonetos leves a gás de síntese e hidrogênio [16].

A figura 2.4 [16] mostra o esquema de um reformador do tipo tubular.

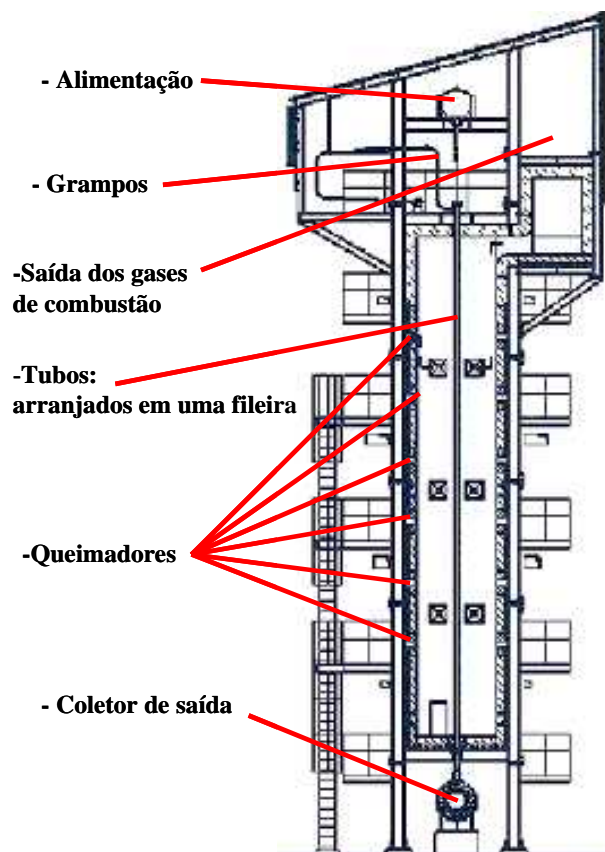


Figura 2.4: Reformador tubular projetado pela Haldor-Topsøe [16].

No reformador de convecção, ou reformador-trocador de calor, parte ou todo o calor requerido pela reforma é suprimido por troca de calor com o gás de processo. Este tipo de reformador também é formado por tubos. Estes são aquecidos por gases escoando no lado externo do tubo. Com o propósito de otimizar a transferência térmica, existe um estrangulamento no caminho do gás de aquecimento na região fria. Este estrangulamento aumenta a turbulência do gás, mantendo alta a transferência térmica mesmo na região de menor diferença de temperatura entre o gás quente e os tubos. O reformador de convecção possui um queimador simples, simplificando o projeto e o controle da unidade. A câmara de combustão é separada da seção dos tubos. O aproveitamento energético do processo fica em torno de 80%, enquanto que o reformador tubular aproveita 50% da energia [16, 17].

A figura 2.5 ilustra um reformador de convecção [17].

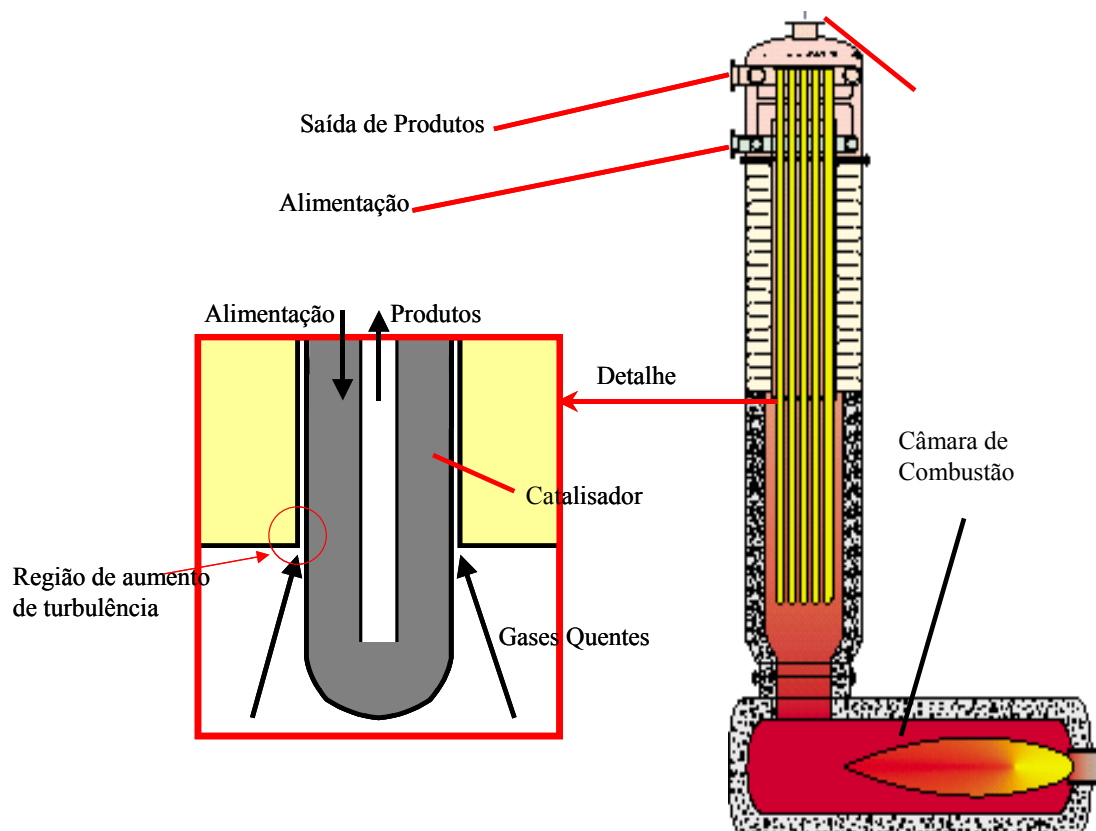


Figura 2.5: Esquema de um reformador de convecção [17].

O terceiro tipo de reformador, o reformador autotérmico, será discutido em seção posterior.

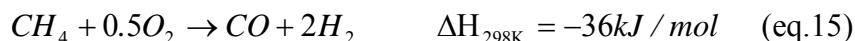
O monóxido de carbono também é produto do processo de reforma a vapor. A não ser que seja do interesse a produção de gás de síntese (mistura H_2/CO), este monóxido de carbono precisa ser removido. Isso se dá através da reação de deslocamento gás-água, ou “shift” (eq.4), que leva a um aumento de produção de H_2 . Esta reação exotérmica não requer a alta temperatura de saída do reformador. Portanto, a temperatura do gás é reduzida, gerando vapor. Para aumentar a eficiência do processo, a “shift” é feita em duas etapas: uma a alta temperatura, entre 340-360°C (HTS – High temperature shift), que utiliza um catalisador com composição típica 90-95% de magnetita estabilizada com 5-10% de cromia; e outra a baixa temperatura, com temperatura aproximada de 200°C (LTS – Low temperature shift), utilizando catalisador com composição aproximada de 33% de CuO , 33% de ZnO e 34% Al_2O_3 [11].

O próximo passo do processo é a purificação do hidrogênio. Nas plantas mais antigas de reforma, o dióxido de carbono é removido através de um sistema de absorção em um solvente, usualmente etanolamina, que reduz a concentração deste gás no produto de 22% a 0,01%. As antigas plantas ainda utilizam unidades de metanação (inversa da reação de reforma a vapor – eq.3), para remover os traços de monóxido de carbono, uma vez que os consumidores de hidrogênio não pode aceitar níveis significativos deste óxido de carbono. Este processo opera a temperatura de entrada de aproximadamente 320°C e utiliza catalisadores de níquel ou rutênio disperso em uma variedade de óxidos [11].

Já nas plantas de hidrogênio mais modernas, o processo de purificação do produto é denominado PSA (Pressure swing adsorption). O equipamento de PSA consiste em dois leitos fixos de peneiras moleculares que adsorvem todos os compostos, com exceção do hidrogênio. O gás efluente do reator de “shift”, após seco, passa por um dos leitos a pressão de 20bar e as impurezas do hidrogênio (dióxido de carbono e traços de monóxido de carbono e metano) vão sendo adsorvidos. Após a saturação da coluna de adsorção, o outro leito passa a ser utilizado e o saturado sofre uma descompressão e conseqüente regeneração. Através da sincronia deste processo, um fluxo contínuo de produto pode ser obtido. O gás resultante da regeneração da coluna, contendo teores importantes de hidrogênio, é queimado juntamente com o combustível no reformador [11].

2.1.2 –Oxidação Parcial do Metano

O processo de oxidação parcial do metano consiste na oxidação sub-estequiométrica do metano [2], sendo resumida na equação 15 [8].



Este processo pode ocorrer de diferentes formas:

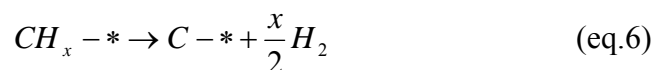
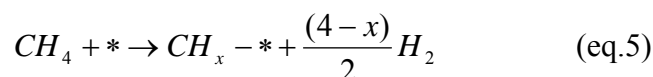
A oxidação parcial não-catalítica (ou térmica) necessita de alta temperatura para garantir a completa conversão do metano com formação reduzida de fuligem. Porém, alguma fuligem sempre se forma e deve ser removida em um sistema de eliminação posterior ao reator [18]. O processo térmico exige temperaturas de 1200°C a 1500°C para garantir total conversão do metano. O produto contém razão H₂/CO tipicamente entre 1,7 e 1,8 [18,19].

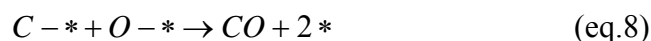
Na oxidação parcial catalítica, os reagentes são pré-misturados e toda a conversão química ocorre em um reator catalítico sem queimador [18]. Para estes processos, diversos catalisadores têm sido estudados, sendo observado que os catalisadores ativos para este processo são os mesmos que demonstram atividade para a reforma a vapor (eq.3), “shift” (eq.4) e oxidação total ou combustão do metano (eq.16) [19]. Isso causa um impacto muito grande no estudo do mecanismo do processo, pois propõe que há uma ligação íntima entre estas quatro reações.



Existem dois mecanismos propostos na literatura para a oxidação parcial do metano. Um mecanismo direto e outro via dois passos.

O mecanismo direto, via um passo, é muito semelhante à reforma a vapor do metano e envolve a dissociação de ambas as espécies de reagentes (metano e oxigênio) e a reação entre estas espécies adsorvidas na superfície do catalisador (eq. 5, 6, 17 e 8) [8].





Pode-se notar que a diferença entre reforma a vapor e a oxidação parcial via direta é apenas a fonte de oxigênio adsorvido, que para a reforma é o vapor de água, e para a oxidação parcial, é o oxigênio molecular.

O outro mecanismo sugerido na literatura é o mecanismo via dois passos. Este mecanismo consiste na oxidação total do metano no início do leito catalítico, seguido de reformas a vapor (discutida na seção anterior) e seca (que será discutida na seção adiante) do metano [8]. Este mecanismo se apresenta bem evidente pelo fato do catalisador ativo para a oxidação parcial do metano ser ativo para a oxidação total do metano, para a reforma a vapor e “shift”.

É citado que a força da ligação O-metal é quem determina o mecanismo do processo. Isso porque, após a adsorção dissociativa do oxigênio (eq.17), caso a espécie formada O apresente uma forte ligação com o metal, ela tende a ficar adsorvida, e reagir com o carbono também adsorvido (eq.6) através da eq.8 e formar o CO. No entanto, se a ligação O-metal for fraca, o O formado tende a se desligar da superfície do metal na forma atômica livre, que é bem menos seletivo que a forma adsorvida e atacará as moléculas de metano não adsorvidas, formando dióxido de carbono e água. Estes dois compostos posteriormente reagirão com o metano excedente formando monóxido de carbono e hidrogênio [8].

Dentre os metais ativos para a oxidação parcial do metano, a platina, o paládio e o níquel apresentam fraca ligação com o oxigênio, levando a oxidação parcial do metano pelo mecanismo via dois passos. Já o ródio, o rutênio e o irídio apresentam ligação mais forte com o O, tendendo portanto a fazer oxidação parcial via direta. Isso é verificado de acordo com a seletividade a monóxido de carbono que cada metal oferece no processo [8].

Em leitos longos, a tendência ao mecanismo via dois passos é evidente para os catalisadores de níquel. Testes mostraram que se formam duas regiões termicamente distintas no leito, sendo o início cerca de 50°C mais quente que o fim, mostrando que ocorre a combustão do metano antes das reformas [8].

Posto que o mecanismo da oxidação parcial para o níquel é via dois passos, outra questão que se apresenta quando se faz a simulação do processo consiste na determinação do grau de redução do níquel. Uma vez que se sabe que na presença de oxigênio ele tende a ficar no seu estado oxidado Ni^{2+} , fase esta inativa para as reformas, que necessita de Ni^0 para ocorrer, a questão é: as reformas são completamente ou parcialmente consecutivas, ou ainda completamente paralelas à combustão do metano [20]?

Alguns ensaios mostraram a existência de três diferentes regiões no leito catalítico durante a oxidação parcial do metano sobre catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Na primeira região, existe a fase NiAl_2O_4 (Ni^{2+}), com atividade moderada para a combustão do metano. Na segunda região, o catalisador consiste em uma mistura de NiO e Al_2O_3 (Ni^{2+}), com alta atividade para a combustão. Finalmente na terceira região, Ni^0 está presente, e ocorre a produção de monóxido de carbono e hidrogênio. Esta observação significaria que as reformas são consecutivas à combustão [20]. No entanto, a simulação do processo contradiz este fato. O teste considerando as reações em série mostrou temperatura e concentrações de produtos na saída muito diferentes do real, se comparado ao modelo que considera as reformas e a oxidação totalmente em paralelo. Apesar disso, o modelo das reações totalmente em paralelo também não expressa exatamente a realidade, o que mostra que, possivelmente, o processo consiste nas reações parcialmente em paralelo [20].

Como era de se esperar, pelo fato de a oxidação parcial envolver as reações de reforma do metano, os problemas da deposição de carbono sobre o níquel e da estabilidade térmica, já citados na reforma a vapor, também ocorrem na oxidação parcial do metano.

Um catalisador clássico de reforma a vapor ($25\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) foi testado na oxidação parcial do metano em temperaturas acima de 650°C e bons resultados foram obtidos, com seletividade a monóxido de carbono e hidrogênio acima da esperada pelo equilíbrio termodinâmico, operando a tempos de contato extremamente baixos. Este resultado está relacionado à formação de pontos quentes (*hot spots*) no leito catalítico, devido à drenagem insuficiente do calor produzido na proximidade do sitio ativo. Neste caso, as seletividades devem ser

relacionadas à temperatura efetiva do sítio catalítico, e não à temperatura média do leito [21].

A influência do suporte na atividade catalítica foi verificada através da comparação de uma série de catalisadores de níquel suportados em Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ e zeólita H-Y. Foi verificado que os suportes mais ácidos reduzem a atividade do catalisador ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e zeólita H-Y). Para explicar este comportamento, propõe-se que a redução do níquel seja muito difícil em sítios ácidos, o que resultaria na formação de poucos sítios metálicos ativos. De qualquer forma, a distribuição de produtos mostra que nestes catalisadores, a oxidação parcial se dá via dois passos [21].

Para uma série de catalisadores de níquel suportados em óxidos de terras-raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb) a atividade no intervalo de temperatura de 300-800°C e a temperatura de partida, ou ignição (temperatura de início da reação) foram determinadas. Para estes catalisadores, a temperatura de ignição está entre 535°C e 560°C, o que é muito baixo se comparado com o catalisador suportado em alumina. É interessante notar que a reação a temperaturas abaixo da temperatura de ignição somente ocorre após o processo se iniciar em temperaturas mais altas [21].

Os catalisadores suportados em óxidos de terras-raras apresentaram pequena diferença entre si, em relação à atividade e a seletividade, mas uma grande diferença foi observada na deposição de carbono. Entre todos estes catalisadores, o melhor foi Ni/La₂O₃. No entanto é interessante notar que, como no caso da reforma a vapor, não há efeito significativo da deposição de carbono na atividade do catalisador, sendo o problema principal o aumento da perda de carga ao longo do leito [21].

Diversos estudos sobre adição de promotores em catalisadores de níquel para evitar o depósito de carbono já foram feitos, seguindo estratégias semelhantes às de promoção da reforma a vapor. A adição de óxidos de alguns metais alcalinos (Li, Na, K) e de terras raras (La, Ce, Y, Sm) a catalisadores Ni/Al₂O₃, além de aumentar a atividade e a estabilidade do catalisador, também diminui a deposição de carbono [22]. A adição de CaO e MgO também se apresenta eficiente. Foi proposto também o uso de suporte baseado em alumino-

silicatos com adição prévia de óxidos CaO e MgO, que mostrou uma taxa menor de deposição de carbono em relação aos catalisadores sem alumino-silicato (Ni/MgO e Ni/CaO) [21].

A classe de perovskitas consiste em óxidos contendo metais de transição com estrutura semelhante à perovskita natural (CaTiO_3). Em geral, a fórmula do óxido tipo perovskita é ABO_3 , onde o cátion B é octaédrico envolto por oxigênio, e o sítio A é localizado na cavidade originada pelo octaedro [21,23]. A substituição de A ou B leva a formação de alguns defeitos na rede. A atividade catalítica deste material, bem conhecida desde 1970, é correlacionada com os defeitos da rede, mesmo que o mecanismo ainda não tenha sido totalmente esclarecido [21].

Também é proposto o uso de Ce para aumentar a resistência do catalisador baseado em $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, com relação à sinterização e à deposição de coque [21].

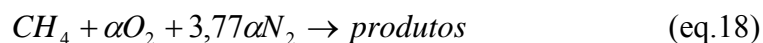
A adição de metais nobres a catalisadores $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ mostra um significativo efeito promotor para a atividade do catalisador, além de diminuir a temperatura de partida [24,25].

Os catalisadores baseados no uso de metais nobres aparentam ser mais ativos que os baseados em níquel para a oxidação parcial do metano, mas eles são de 100 a 150 vezes mais caros. Entre os diferentes metais nobres, o ródio tem sido largamente investigado, tanto de forma mássica (*Rh-black*), quanto suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [21]. Também o rutênio e o irídio podem ser considerados alternativas válidas [21].

O rutênio em baixas concentrações (0.015%) já apresenta atividade. Se suportado em SiO_2 , o rutênio é capaz de oxidar o metano a baixa temperatura ($\sim 400^\circ\text{C}$) [21].

Catalisadores baseados em $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ também tem sido largamente estudados, promovidos com Ce, Zr, óxidos mistos CeZr [26], com bons resultados quanto a atividade e estabilidade a coque, o que é atribuído à capacidade de armazenamento de oxigênio apresentada pelos óxidos de Ce e Zr, que promovem o mecanismo redox de remoção de carbono na superfície metálica [27].

Estudos termodinâmicos do processo de oxidação parcial foram feitos para determinar as condições ideais de composição e temperatura da alimentação, e pressão de reação. Para tal se baseou no modelo geral da oxidação parcial do metano, com alimentação de metano e ar, utilizando-se do modelo da equação 18 [2]:



O coeficiente estequiométrico do O_2 , α , foi variado de 0,0 a 1,2. Define-se razão de ar (Air Ratio) na equação 19 [2]:

$$\text{taxa de ar} = 0,5 \left(\frac{\text{vazão molar de } O_2}{\text{vazão molar de } CH_4} \right) \quad (\text{eq.19})$$

Desta forma, no estudo a razão de ar foi variada de 0 a 0,6.

As condições ideais de reação são definidas com temperatura máxima de reação de 800°C e conversão de 99%. São considerados reator adiabático e condições de equilíbrio termodinâmico, o que implica na não existência de fluxos de calor. Primeiramente, o reator é simulado para várias razões de ar e temperaturas de entrada dos reagentes. A composição de equilíbrio em termos de frações molares de metano, coque, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água estão mostrados na figura 2.6 [2], e foram calculados com a razão de ar variando de 0 a 0,6, na temperatura de pré-aquecimento de 200°C e na pressão de reação de 1bar. O resultado foi dividido em dois grupos baseado na fronteira de deposição de coque (*Coking boundary*). Esta fronteira está situada na razão de ar de 0,3. Na região de coque, que corresponde à região de razão de ar entre 0 e 0,3, a fração molar de hidrogênio aumenta intensamente com o aumento da razão de ar. A quantidade de carbono aumenta até um pico a uma razão de ar de 0,1, reduzindo gradualmente até chegar a zero na razão de ar de 0,3. A partir desta razão, a concentração de hidrogênio rapidamente cai com o aumento da razão de ar, levando a um aumento da concentração de água. A fração molar de monóxido de carbono também cai a partir desta razão de ar, porém o decréscimo deste produto é menos intenso que a do hidrogênio. A queda do hidrogênio e do monóxido de carbono é contrária ao objetivo da oxidação parcial, portanto, a operação deste processo com razões de ar acima de 0,3 é indesejável [2].

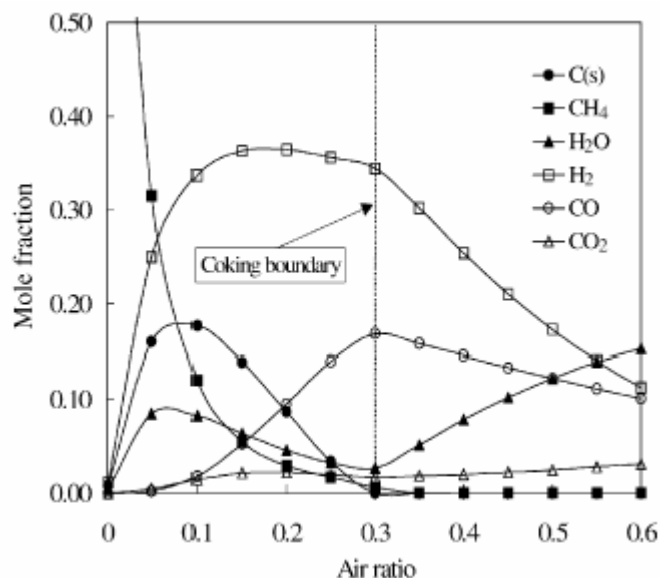


Figura 2.6: Composição de equilíbrio da oxidação parcial do metano. Temperatura de pré-aquecimento de 200°C e pressão do reator de 1bar [2].

O rendimento a hidrogênio (hydrogen yield), definido pela equação 20, a conversão (conversion) e a temperatura adiabática (adiabatic temperature) do processo em função da razão de ar estão ilustrados na figura 2.7 [2]. Na linha de fronteira de coque (coking boundary), o comportamento do rendimento a hidrogênio e da temperatura adiabática mudam drasticamente. O rendimento a hidrogênio aumenta drasticamente com a razão de ar na região com formação de coque, mas cai com o aumento desta razão após a fronteira de coque. A temperatura adiabática do reator aumenta com a razão de ar, mas o aumento é mais intenso na região sem a formação de coque. Na fronteira de coque, a temperatura adiabática é igual a 743°C e a conversão chega a 97% [2].

$$\text{Rend.H}_2 = \frac{[H_2]_{\text{saída}}}{[CH_4]_{\text{entrada}} - [CH_4]_{\text{saída}}} \quad (\text{eq.20})$$

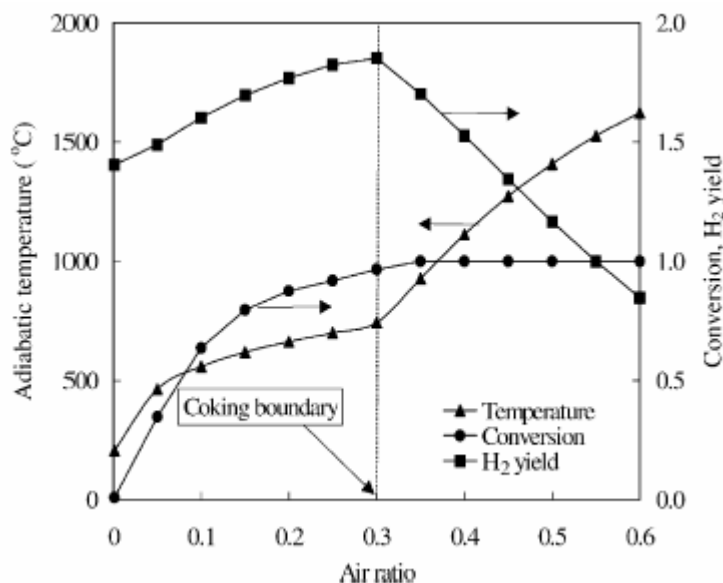


Figura 2.7: Temperatura adiabática (adiabatic temperature), conversão do metano (conversion) e rendimento a hidrogênio (H₂ yield) em função da razão de ar na oxidação parcial do metano. Temperatura de pré-aquecimento de 200°C e pressão de 1bar [2].

A temperatura de pré-aquecimento dos reagentes (metano e ar) pode exercer um efeito importante no reator de oxidação parcial. Os reagentes que entram no reator necessitam de aquecimento a certa temperatura para sustentar as reações catalíticas. Os resultados calculados em relação à temperatura de pré-aquecimento estão apresentados nas figuras 2.8 e 2.9 [2]. As frações molares de hidrogênio e de monóxido de carbono são aumentadas com o aumento da temperatura de pré-aquecimento. O comportamento da deposição de carbono, no entanto, é diferente destes gases. Na região de razão de ar muito baixa (menor que 0,1) a fração molar de carbono aumenta com a temperatura de pré-aquecimento. Em contraste, a fração molar de carbono diminui com o aumento da temperatura de pré-aquecimento quando a razão de ar se torna maior que 0,1. No entanto, a fronteira de coque pouco muda com a temperatura de pré-aquecimento. Isso demonstra que o aumento da temperatura de entrada dos reagentes não é um modo efetivo de se evitar a formação de coque. Com uma razão de ar maior que 0,3, a fração molar de hidrogênio e de monóxido de carbono não são muito sensíveis à temperatura de pré-aquecimento, tendência esta que começa a ficar mais evidente em razões de ar acima de 0,4 [2].

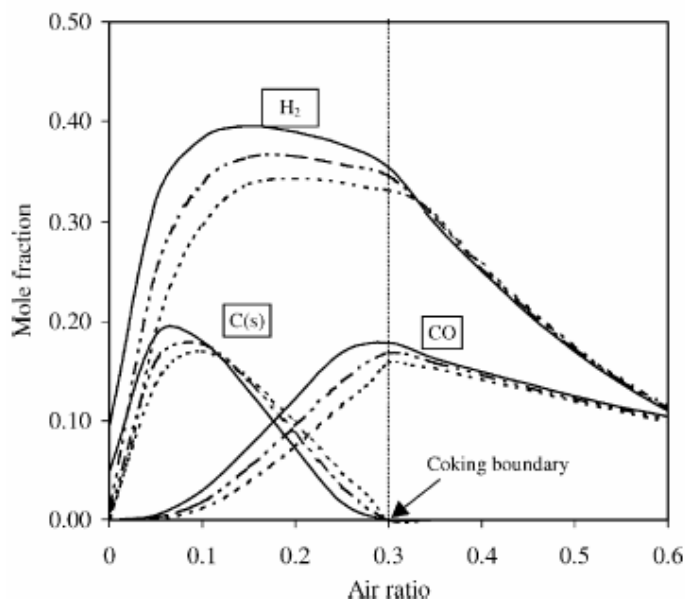


Figura 2.8: Efeito da temperatura de pré-aquecimento dos reagentes na composição de equilíbrio no reator de oxidação parcial do metano. Pressão do reator de 1bar. Temperaturas: (---) 20°C; (- - -) 200°C; (—) 400°C [2].

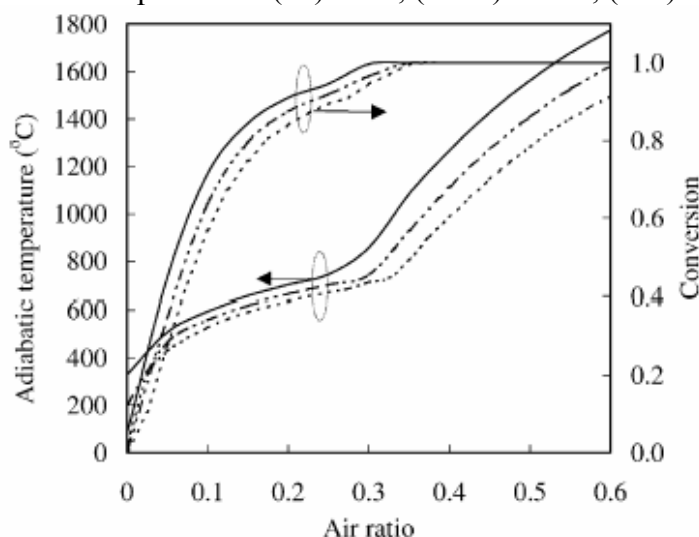


Figura 2.9: Efeito da temperatura de pré-aquecimento dos reagentes na temperatura adiabática (adiabatic temperature) e conversão (conversion). Pressão do reator de 1bar. Temperaturas: (---) 20°C; (- - -) 200°C; (—) 400°C [2].

Os efeitos da temperatura de pré-aquecimento na conversão e na temperatura adiabática da reação são mostrados na figura 2.9. O aumento da temperatura de entrada dos reagentes causa aumento de ambas variáveis em estudo. Portanto, para aumentar a conversão do reformador, é desejável aquecer os reagentes em altas temperaturas, mas isso aumenta a temperatura adiabática do reator, o que pode desativar o catalisador. Por exemplo, a temperatura adiabática

aumenta de 670°C a 857°C com o aumento da temperatura de entrada de 20°C a 400°C na razão de ar de 0,3. No caso de uma razão de ar maior que 0,3, a temperatura adiabática aumenta rapidamente para mais de 800°C com um aumento leve desta taxa. Na realidade, para operar o reator com alto fluxo de reagente, é necessário aquecer os gases o suficiente para manter a reação [2].

Por fim, a figura 2.10 [2] mostra as condições operacionais favoráveis à oxidação parcial do metano em reator adiabático. A condição favorável, como já dito acima, é definida como a que não favorece a formação de coque, leva a temperatura adiabática menor que 800°C e conversão acima de 99%. Essa região é mostrada na figura por setas (Favourable operating region). A razão de ar ótima é de 0,3, com temperatura de pré-aquecimento de 312°C [2].

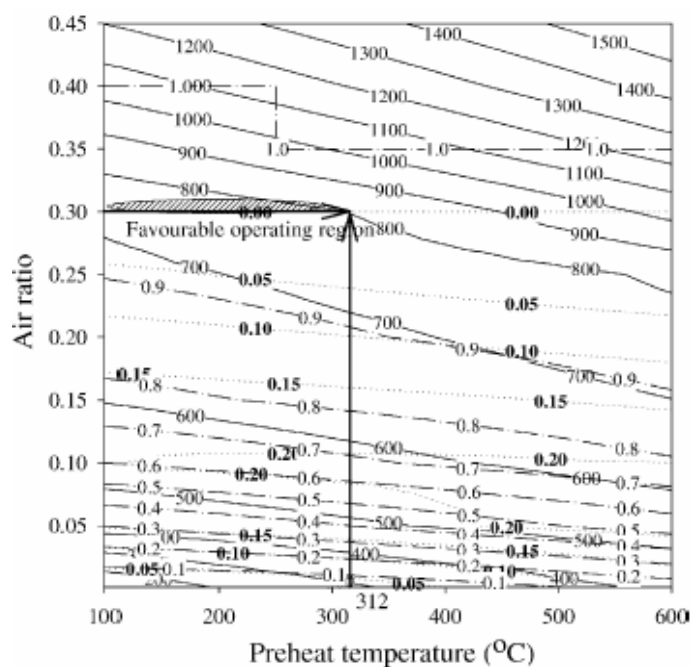


Figura 2.10: Diagrama de contorno da deposição de carbono, conversão e temperatura do reator em função da temperatura de pré-aquecimento (Preheat temperature) e da razão de ar (Air Ratio) em um reator adiabático para oxidação parcial do metano. Pressão do reator: 1bar; (.....) fração molar de carbono; (-.-) conversão; (—) temperatura adiabática (°C) [2].

Outra linha de pesquisa importante para a oxidação parcial do metano tem sido dedicada ao desenvolvimento de catalisadores com baixa perda de carga. Esta propriedade permite operações com tempos de contato muito curtos e, portanto, a formação de produtos secundários é minimizada. Hoje estes estudos se

baseiam em basicamente três tipos: monolitos extrudados, suportados em cerâmicas porosas e telas metálicas [21].

Os monolitos extrudados possuem uma rede cerâmica rígida de diferentes formas, na qual $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é depositada. Os monolitos assim preparados são, então, tratados com deposição dos metais (nobres, em geral) por impregnação incipiente. As partículas de metal nobre representam a fase ativa do catalisador. A rede cerâmica do monolito é feita, em geral, de cordierita, com secção quadrada, contendo cerca de 400 celas quadradas por polegada quadrada. A etapa mais delicada da preparação é a dispersão do metal. Isso porque se a solubilidade do sal precursor do metal for muito baixa, podem ser formados aglomerados metálicos [21]. O uso de ZrO_2 no lugar de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ melhora a estabilidade térmica do catalisador [21]. De fato, é observada uma forte desativação de catalisadores de platina suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que tende a mudar de fase para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que possui uma área superficial muito menor que a fase anterior. Esta diminuição de área favorece a aglomeração e sinterização da platina, e a conseqüente perda de atividade do catalisador [28].

A oxidação parcial do metano já foi testada também em telas metálicas de platina com 10% em ródio, e foram obtidas altos valores de conversão de oxigênio e de seletividade a monóxido de carbono e hidrogênio, mesmo para baixos valores de tempo de contato e razões metano/ar menores que 2. Verifica-se que a adição de ródio é importante para a estabilidade estrutural da tela de platina [21].

O entendimento da oxidação parcial, devido ao seu mecanismo via dois passos, possivelmente o predominante para os catalisadores de níquel, necessita do estudo de mais dois processos que envolvem o metano: a reforma seca do metano, e a combustão ou oxidação total do metano. Estes dois processos serão estudados nas próximas seções.

2.1.3- Reforma seca do metano

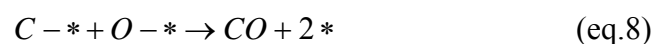
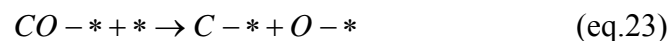
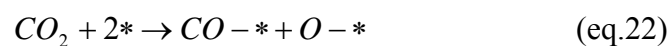
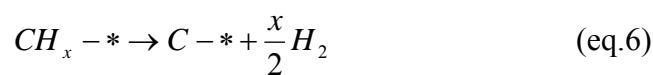
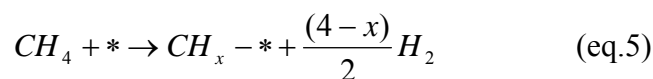
A reforma seca do metano, ou reforma do metano com dióxido de carbono, consiste na reação do metano com o dióxido de carbono gerando hidrogênio e monóxido de carbono, como mostrado na equação 21 [8].



Por levar a produção de um gás com razão teórica hidrogênio/monóxido de carbono igual à unidade, este processo tem potencial para exercer um importante papel na indústria, em conjunto com a reforma a vapor do metano, para a geração de gás de síntese com razões hidrogênio/monóxido de carbono mais apropriada para várias reações, como a síntese de metanol, Fischer-Tropsch, etc. Além disso, este processo apresenta um apelo ambiental, por utilizar metano e dióxido de carbono, que são agentes do efeito-estufa [29].

Muitos catalisadores já foram estudados para o processo, sendo os metais de transição do grupo 8, 9 e 10 os mais ativos. Entre estes, os metais nobres ródio, platina, rutênio e irídio, e o não-nobre níquel são os catalisadores mais estudados. Devido à disponibilidade e preço, o níquel aparenta ser o catalisador adequado para o processo [29].

O mecanismo proposto para o processo de reforma seca do metano é muito semelhante ao da reforma a vapor e da oxidação parcial via um passo, o que talvez explique o fato de os mesmos catalisadores serem ativos para os três processos.



Semelhante aos processos já descritos, na reforma seca a ativação do metano deve ocorrer em sincronia com a decomposição do dióxido de carbono (o composto oxigenado), pois caso isso não ocorra, haverá deposição de carbono.

Neste processo, a reação de deslocamento gás água também está presente, no entanto, na sua forma reversa (eq.4b). Esta reação reduz ainda mais a razão H₂/CO [8].



Como este processo produz um gás com razão H₂/CO máxima igual à unidade, não se observa muito interesse na produção de hidrogênio por este processo, sendo mais indicado para a produção de gás de síntese.

Pode-se verificar que como o mecanismo da reação é muito semelhante à reforma a vapor, os mecanismos de deposição de carbono são os mesmos e, portanto, as estratégias utilizadas também são bastante semelhantes, dando-se destaque maior à aceleração da remoção de carbono por óxidos básicos [8].

É verificado que a adição de cálcio a catalisadores de níquel suportados em alumina promove a adsorção do dióxido de carbono no suporte, aumentando a atividade e estabilidade do catalisador [29].

Aliando a estratégia de aceleração da remoção de carbono com a de diminuição do tamanho de partículas, trabalhos com catalisadores baseados em perovskitas com níquel, lantânio e cério (La_{1-x}Ce_xNiO₃) se apresentam bastante ativos e estáveis para a reforma seca do metano [30].

Também neste caminho, catalisadores de níquel baseados em solução sólida NiO-MgO se apresentam também bastante estáveis quanto à deposição de carbono [31]. O mesmo ocorre com os catalisadores baseados na solução sólida CoO-MgO [32].

2.1.4- Oxidação total ou combustão do metano

A combustão catalítica do metano tem sido intensamente estudada como uma alternativa à combustão térmica convencional. Este método se mostra mais eficiente na produção de energia em combustores de turbinas a gás, o que ajuda a reduzir emissões poluentes. Isso ocorre porque devido à seletividade do catalisador, são obtidos níveis muito baixos de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos [33, 34, 35, 36].



Este processo pode ocorrer tanto sobre metais nobres quanto sobre óxidos de metais de transição. Estas duas famílias de catalisadores têm sido bastante estudadas nas últimas décadas com o objetivo do desenvolvimento de aplicações da combustão catalítica. A principal vantagem dos metais nobres sobre os óxidos de metais de transição é a atividade específica superior, que os faz os melhores candidatos para a combustão de hidrocarbonetos a baixa temperatura. Essa vantagem é mais importante quando o hidrocarboneto em questão é o metano, que é o de maior dificuldade de ativação. Entre os metais nobres, a platina e o paládio são os mais usados e estudados. Eles podem ser obtidos em alto grau de dispersão quando depositados em suportes convencionais como sílica ou alumina. Como é de se esperar, o aumento da dispersão do metal leva ao aumento da atividade catalítica [33, 34, 35, 36].

De fato, quando se estuda a combustão catalítica do metano, praticamente só se estudam os catalisadores baseados em platina e paládio. Como estes dois metais são de interesse particular deste trabalho, serão os explorados nesta seção.

É bem conhecido que a platina e o paládio exibem reatividades ao oxigênio muito diferentes. Na presença de oxigênio, o paládio e a platina se oxidam a PdO e PtO₂ respectivamente. PdO se forma entre 300°C e 400°C, sendo estável em ar a pressão atmosférica e temperaturas até 800°C, a partir da qual o paládio tende a se reduzir a Pd⁰. Em contraste, PtO₂ é muito mais instável, se comparado com o PdO, e se decompõe a temperatura muito mais baixa, ao redor de 400°C. Além disso, PtO₂ é altamente volátil, e esta propriedade é

freqüentemente considerada para explicar a reconstrução de superfícies de platina em atmosfera de oxigênio pelo transporte na forma deste óxido por distâncias nanométricas. Assim, PdO se forma facilmente em condições oxidantes, enquanto que a platina tende a permanecer metálica nas mesmas condições. Essas idéias se aplicam a catalisadores destes metais suportados: os catalisadores de paládio suportado adsorvem quantidades de oxigênio muito maiores que os catalisadores de platina (cerca de 100 vezes quando suportados em alumina) entre 80 e 600°C [33].

É de concordância geral que, nas condições de reação, especialmente em atmosfera rica em oxigênio, o óxido de paládio é formado e representa a principal fase ativa, e diversos estudos mostram a importância desta fase na reação. A transformação reversível $\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd}^0$ na presença de oxigênio é claramente visualizada em análises termo-gravimétricas. A figura 2.11 [33] mostra o perfil típico de concentração de oxigênio (O_2 concentration) obtido em experimentos de decomposição/oxidação a temperatura programada de um catalisador PdO suportado em alumina estabilizada com lantânio (5% em Pd impregnado na alumina a partir de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$), e de conversão do metano na reação de oxidação total sobre estes catalisadores (CH_4 conversion). Ao menos dois picos de decomposição de PdO (positivos) podem ser observados a temperaturas acima de 700°C na rampa de aquecimento, enquanto que um pico de reoxidação é observado abaixo de 500°C (negativo) no resfriamento. Isso indica que há um intervalo de temperatura no passo de resfriamento onde o PdO não é reoxidado, ficando o paládio no estado metálico. Esta observação, associada com a idéia de que o paládio metálico é muito menos ativo que o PdO, explica o comportamento catalítico durante o ciclo de aquecimento-resfriamento. Uma forte queda na conversão do metano durante o resfriamento é observado na região onde o Pd se mantém no estado metálico até a formação do PdO, exibindo valores idênticos aos do ciclo de aquecimento, antes da decomposição do PdO. É claro, no entanto, que dependendo das condições experimentais utilizadas no teste catalítico, a queda de atividade pode ser mais ou menos pronunciada. Isso suporta a idéia de que o paládio na fase oxidada é muito mais ativo que o mesmo na fase metálica [33, 34].

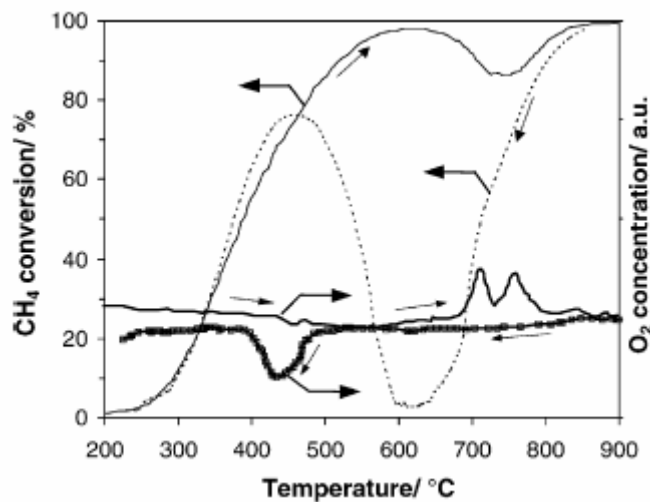


Figura 2.11: Comparação entre a conversão do metano durante a oxidação total (CH_4 conversion %) e o perfil de oxigênio medido em decomposição/oxidação a temperatura programada (O_2 concentration / a.u.) em catalisadores $\text{PdO/La-Al}_2\text{O}_3$ [33].

Estudos do processo em catalisadores de paládio pré-reduzidos mostraram que a oxidação sempre ocorre via uma rápida formação de uma monocamada de oxigênio seguida de um passo de oxidação lenta, levando o paládio à quase total oxidação [33].

A questão de qual é o ótimo estado do PdO_x entre o oxigênio adsorvido no Pd metálico, uma camada superficial de PdO em um núcleo de Pd ou PdO maciço, foi estudada comparando a evolução da reação e o consumo de oxigênio em função do tempo. Foi verificado que uma monocamada de oxigênio se forma muito rapidamente a 300°C , enquanto a atividade é baixa, o que leva à conclusão de que o oxigênio adsorvido no Pd^0 é pouco ativo. Exposição adicional a oxigênio ocasionou a lenta oxidação do paládio até a quase completa oxidação da partícula, levando a atividade a um crescimento simultâneo, o que proporcionou a conclusão de que partículas de paládio totalmente oxidadas são o estado ótimo do paládio para a oxidação total do metano. Assim propõe-se que, para a reação de oxidação total do metano sobre o óxido de paládio, os pares iônicos Pd^{2+} e O^{2-} ativam a ligação C-H por um mecanismo heterolítico [33].

Outro mecanismo proposto para a oxidação total do metano em catalisadores de paládio é o de oxi-redução, envolvendo a reação do metano adsorvido em metal com superfície oxidada do paládio, seguida da reoxidação do

paládio com o oxigênio, como mostrado na figura 2.12 [33]. Este mecanismo se sustenta muito bem com ensaios com isótopos ^{18}O [33].

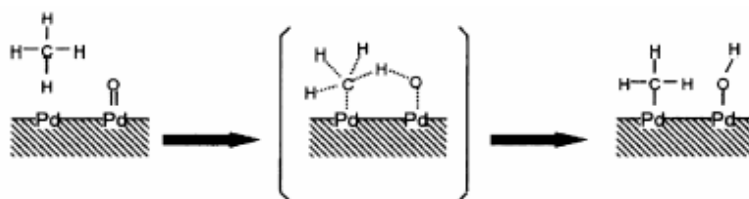


Figura 2.12: Esquema da ativação do metano na superfície Pd/PdO [33].

A aplicação de platina em oxidação é muito menos estudada do que o paládio. Para os catalisadores de platina, aparentemente é necessário fazer uma distinção entre partículas grandes e partículas pequenas de metal. Trabalhos experimentais em cristais de platina mostram que o oxigênio reage com as duas camadas superiores da superfície, quimissorvendo-se dissociativamente na superfície em temperaturas menores que 500°C . Quando suportadas, partículas pequenas e grandes de platina podem coexistir. No entanto, partículas grandes são responsáveis pelas taxas de reação mais altas. Também é verificado que a platina pouco oxidada se apresenta mais ativa que as espécies fortemente oxidadas. Assim, operações em situações ricas em metano tendem a oxidar menos a superfície da platina, o que resulta em atividades, deste catalisador, maiores que nos catalisadores de paládio, nestas condições [33].

É proposto que a ativação do metano sobre a platina seja homolítica, sendo o oxigênio um inibidor da reação a altos graus cobertura, o que concorda com a alta atividade em condições ricas em metano e a baixa atividade em condições oxidantes, exatamente o contrário do que ocorre com o paládio [33].

Sugere-se que o processo de oxidação total do metano seja sensível à estrutura do catalisador, sendo verificadas grandes variações na atividade com a variação de dispersão e de tamanho de partículas [33]. A platina, quando dispersa, tende a formar PtO_2 muito facilmente, diferente da sua fase mais aglomerada, que tende a se revestir com oxigênio adsorvido, sendo que a fase PtO_2 apresenta atividade na oxidação de 10 a 100 vezes mais baixa que as partículas com oxigênio adsorvido. O paládio também apresenta sensibilidade ao tamanho das partículas, sendo as grandes muito mais ativas que as pequenas [35]. No entanto, a sensibilidade à estrutura do paládio é contestada quando se observam resultados

que mostram que a sinterização de partículas pequenas de paládio formando partículas maiores não muda a atividade do catalisador [33]. O estudo de sensibilidade à estrutura na oxidação com catalisadores de platina e paládio é muito controverso, devido ao fato de se utilizar com frequência fontes cloradas destes metais. O cloro se apresenta como um sério veneno ao catalisador e sua presença pode alterar os resultados das pesquisas sobre sensibilidade a estrutura do processo [33].

Testes que compararam catalisadores de paládio suportados em Al_2O_3 e em $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ verificaram que, neste último suporte, o paládio apresentou grande atividade para a oxidação total. Ensaio de dessorção de oxigênio a temperatura programada mostraram que a propriedade de redução/oxidação do paládio é melhorada empregando-se $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-36NiO}$ como suporte, sendo que este catalisador adsorve mais oxigênio em temperaturas menores. Além disso, também foi verificado que este suporte auxilia o óxido de paládio a se manter na fase oxidada, o que é um fator importante para a atividade do catalisador [36].

Catalisadores baseados em cobalto também se apresentam ativos para a oxidação total do metano, embora estes sejam bem menos ativos e estáveis que os metais nobres. Para este metal, a fase ativa aparenta ser o composto Co_3O_4 , possivelmente por mecanismo de oxi-redução do cobalto que, nesta estrutura, está presente como Co^{2+} e Co^{3+} : o oxigênio oxida o Co^{2+} a Co^{3+} , e o Co^{3+} oxida o metano, voltando a Co^{2+} [37].

2.1.5- Reforma autotérmica do metano

Como foi visto na seção 2.1.1, o grande limitante para a reforma a vapor do metano é a transferência térmica entre o fornecimento do calor e a reação. O mesmo problema também enfrenta a reforma seca do metano. Desta forma, diversos estudos têm sido feitos para melhor integração energética entre os processos e a geração de calor, dentre eles o desenvolvimento da reforma autotérmica do metano, que em uma definição geral, consiste na união da reforma (tanto seca quanto a vapor) com a oxidação do metano [1-6, 8, 9, 11, 16-21, 38-53].

Os processos de reforma autotérmica do metano podem ser de dois tipos: o que envolve a reação exotérmica homogênea e a endotérmica heterogênea, e o que ambas as reações são heterogêneas. Esta classificação será adotada neste trabalho.

2.1.5.1- Exotérmica homogênea + endotérmica heterogênea

Este tipo de reforma autotérmica é o mais utilizado na indústria hoje.

É um processo no qual toda a conversão do hidrocarboneto ocorre em apenas um reator, equipado com combustão interna com oxigênio. Deve-se notar que algumas plantas de produção de hidrogênio utilizam reatores autotérmicos como reformadores secundários. Neste caso, a alimentação inicia sua conversão em um reformador tubular antes de entrar no reformador autotérmico. Os reformadores secundários de plantas de amônia utilizam ar como fonte de oxigênio, enquanto que nas plantas de metanol, se utiliza oxigênio puro. A concentração de combustível em um reformador autotérmico é muito maior que em um reformador secundário, portanto, condições de escoamento, condições térmicas e o risco de formação de fuligem são completamente diferentes entre estes dois processos, resultando em diferentes projetos [16].

Neste processo, o metano é alimentado juntamente com água e oxigênio, que pode ser proveniente do ar. Primeiramente o metano reage com o oxigênio em um grande vaso refratário, sofrendo combustão não catalítica a temperaturas de 1200 a 1250°C. Abaixo da região de combustão, porém no mesmo reator, um

leito de catalisador de Ni realiza a reforma a vapor do metano que não foi queimado. As pressões de operação variam de 20 a 70atm. As grandes vantagens deste processo são: a flexibilidade na alimentação e o fato de ser desnecessário o uso de combustível externo para a geração do calor necessário para a reação. [11].

Desta forma, um reformador autotérmico deste tipo consiste em um vaso refratário compacto com um queimador, uma câmara de combustão, dividido em zona de combustão e zona térmica, e zona catalítica [16]. A figura 2.13 mostra o esquema de um reator autotérmico com combustão homogênea [17-adaptado].

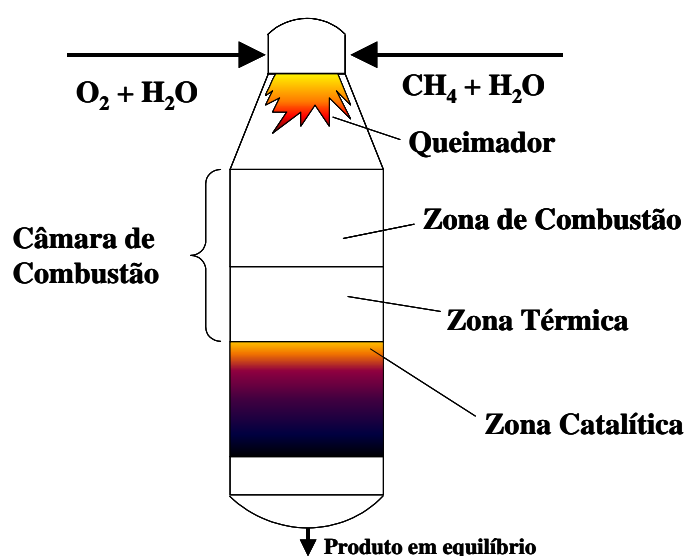


Figura 2.13: Esquema de um reator autotérmico com combustão homogênea e reforma heterogênea [17-adaptado].

O queimador é o elemento-chave da tecnologia dos reformadores autotérmicos. Ele garante a mistura das correntes de alimentação em uma chama turbulenta. O núcleo da chama apresenta temperatura extremamente alta, geralmente passando de 2000°C , e a transferência de calor da chama para o queimador por radiação ou circulação dos gases quentes precisa ser minimizada. Portanto, o projeto de um queimador baseado no entendimento dos princípios fluidodinâmicos da mistura e da combustão é necessário para a operação segura e um tempo de vida satisfatório [16]. Este projeto é feito visando mistura efetiva na zona de combustão, temperaturas baixas do queimador, combustão livre de

fuligem, e distribuição homogênea da composição e temperatura dos gases na entrada do leito catalítico [19].

A zona de combustão é a própria chama turbulenta, onde o oxigênio e o hidrocarboneto se misturam e reagem. Normalmente admite-se que a combustão ocorre imediatamente após a mistura, devido à sua alta razão de reação. A combustão procede como um processo sub-estequiométrico, com razão oxigênio/metano de 0,55-0,6 [16]. A reação que ocorre nesta região está esquematizada na equação 24 [19].



A chamada zona térmica é a parte da câmara de combustão onde reações adicionais do hidrocarboneto procedem por via homogênea. As principais reações que ocorrem nesta zona são as reformas (a vapor e seca – eq.3 e 21) térmicas do metano, e a reação de deslocamento gás-água (“shift” – eq.4), mas várias reações de pirólise podem ocorrer também [16].

Após a câmara de combustão, vem a zona catalítica, na qual a conversão final do hidrocarboneto ocorre através de reações catalíticas heterogêneas. Na saída da zona catalítica, o gás de síntese estará em equilíbrio com respeito à reforma do metano e à “shift” (eq.3 e 4) [16].

O topo do leito catalítico é exposto aos gases que provêm da câmara de combustão a temperaturas entre 1100°C e 1400°C, portanto uma alta estabilidade térmica do catalisador é exigida. Catalisadores de níquel suportados em magnésia-alumina espinélico (aluminato de magnésio – $MgAl_2O_4$) apresentam alta estabilidade térmica e atividade para operação em reformadores autotérmicos e secundários. A reação é limitada pela difusão dos gases na superfície externa dos *pellets*, significando que o processo deve ser feito a altas velocidades espaciais. Na prática, o volume do reator é determinado pela distribuição ótima de escoamento e perda de carga [16].

A combustão sub-estequiométrica sempre envolve risco de combustão incompleta, com a formação de fuligem, precursores de fuligem e hidrocarbonetos de alto peso molecular. Na combustão, a formação de fuligem depende principalmente da mistura na alimentação, da temperatura, da pressão e da razão água/carbono. Para eliminar a fuligem, o projeto do queimador deve visar a

máxima mistura possível. A operação normal de um reformador autotérmico é livre de fuligem, mas sua formação pode ocorrer durante a partida, quando pressões e temperaturas baixas são encontradas. O catalisador converte a fuligem, quando formada, a compostos “limpos”, os quais podem ser observados nos condensados do processo. A fuligem passa no reator sem ameaçar o catalisador [19].

Análises dos gases quentes que saem da zona térmica em diversas condições de operação mostraram a existência de compostos intermediários à formação da fuligem. Altas concentrações de etileno e acetileno são encontradas em situações de baixa pressão. A fuligem formada nestas condições contém compostos poliaromáticos, como pireno ($C_{16}H_{10}$) e coroneno ($C_{24}H_{12}$). Em condições normais de operação, concentrações muito baixas de etileno e acetileno estão presentes após a combustão. Os precursores de formação de fuligem são eliminados pelo catalisador, desde que o processo ocorra a pressões acima de 12bar. Não se observa muita influência da composição da alimentação na concentração de etileno e de acetileno [19].

Estes resultados concordam com investigações fundamentais dos mecanismos da combustão. É proposto que o mecanismo da combustão do metano, em condições sub-estequiométricas, procede através da formação de compostos tipo C_2 , como etileno e acetileno, antes das reações entre os radicais formarem monóxido de carbono como produto final. O acetileno é assumido como precursor de fuligem, que consiste em hidrocarbonetos poliaromáticos com quantidades variáveis de hidrogênio [19].

A reforma autotérmica do metano com combustão homogênea é, uma tecnologia flexível e pode produzir gás de síntese com várias composições diferentes, ajustando-se apenas as condições operacionais. Tradicionalmente a pressão de operação do processo é acima de 20bar [19].

O custo operacional de tecnologias de gás de síntese que consomem oxigênio é sensível ao preço deste. Portanto, um baixo consumo deste gás e uma alta conversão de hidrocarboneto são essenciais. Altas temperaturas de pré-aquecimento reduzem o consumo do oxigênio. O investimento para plantas de reforma autotérmica com combustão homogênea com razões

hidrogênio/monóxido de carbono de 1,5 a 2 é menor que para outras tecnologias de gás de síntese, mas o custo operacional será compatível se o oxigênio for disponível a custo moderado [19].

Atualmente, esta tecnologia tem sido utilizada intensamente para a produção de amônia e metanol, mas apresenta aplicações potenciais em outros processos, como [19]:

- Produção de $H_2/CO=2$, para combustíveis sintéticos;
- Produção de CO puro, $H_2/CO=1$ e H_2 puro;
- Plantas de hidrogênio para operações flexíveis.

As vantagens da reforma autotérmica são [19]:

- Projetos compactos;
- Baixo investimento;
- Economia de escala;
- Flexibilidade de operação (curtos períodos de partida e rápidas mudanças de carga);
- Operação livre de fuligem.

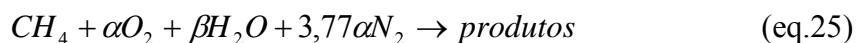
2.1.5.2- Exotérmica heterogênea + endotérmica heterogênea

Esta tecnologia ainda não se aplica industrialmente por não ser totalmente dominada. Não existem muitos estudos sobre este processo, sendo que a grande parte dos que existem são teóricos e ainda não trazem muitos dados experimentais. Além disso, não existe consenso sobre o mecanismo do processo, eficiência de catalisadores e possibilidade de formação de coque.

Este processo ocorre na presença de um catalisador, o qual controla o caminho da reação e, portanto, determina a extensão da oxidação parcial e da reforma do metano. A reforma absorve o calor gerado pela oxidação, limitando a temperatura máxima do reator [4].

Estudos termodinâmicos mostram que as condições de trabalho ideais, consideradas livres de deposição de carbono, apresentam conversão de 99% e

temperatura adiabática máxima de 800°C. Para estes estudos considera-se o processo como descrito na equação 25 [2].



Nesse estudo, o coeficiente estequiométrico do oxigênio, α , varia de 0 a 1, o qual corresponde à variação da razão de ar (eq.19) de 0 a 0,5. Para cada valor da razão de ar, o coeficiente estequiométrico da água, β , varia de 0 a 1,2. O sistema é estudado sob condições adiabáticas, e a temperatura adiabática do reator é calculada de acordo com as condições de entrada (razão de ar, razão vapor/metano, temperatura de pré-aquecimento e pressão do reator) [2].

A temperatura adiabática (adiabatic temperature) e a conversão (conversion) na reforma autotérmica em termos da razão de ar (air ratio) e a razão vapor/metano (S:C) estão mostradas na figura 2.14 [2]. A razão de ar afeta significativamente a conversão e a temperatura adiabática. A conversão rapidamente aumenta com a razão de ar e alcança 1,0 (100%) na razão de ar de 0,3, independente da razão vapor/metano. Para razões de ar maiores que 0,3, a temperatura adiabática continua a aumentar, apesar da conversão se manter em 1,0. Isto ocorre devido à oxidação do hidrogênio e do monóxido de carbono a água e dióxido de carbono pelo excesso de oxigênio alimentado. A razão vapor/metano também afeta tanto a conversão quanto a temperatura adiabática. Com o aumento desta taxa, a uma razão de ar constante, a conversão se torna menor e a temperatura adiabática diminui. Quando vapor é injetado no reator autotérmico, a reação de reforma a vapor ocorre, reação esta fortemente endotérmica. Portanto, uma alta taxa vapor/metano resulta em uma menor temperatura do reator, o que ocasiona a menor conversão [2].

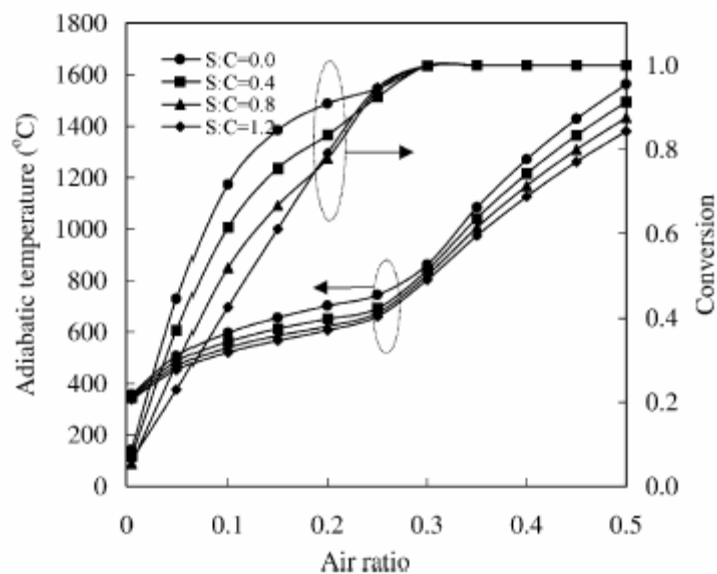


Figura 2.14: Efeito da razão de ar (Air ratio) e da razão vapor/metano (S:C) na temperatura adiabática (adiabatic temperature) e na conversão (conversion) em um reator autotérmico. Temperatura de pré-aquecimento de 400°C e pressão do reator de 1,0bar [2].

A formação de carbono em função da razão vapor/carbono e a razão de ar estão ilustradas na figura 2.15 [2]. Uma alta razão vapor/carbono desloca a fronteira de formação de coque para uma razão de ar menor. Como um exemplo, a fronteira de coque se move da razão de ar de 0,3 para 0,2 se a razão vapor/metano aumenta de 0,0 a 1,0. Para uma razão vapor/carbono de 1,2, não há formação de coque para qualquer valor de razão de ar. Para evitar a formação de coque a uma dada razão de ar, uma razão ótima vapor/carbono pode ser obtida destes resultados [2].

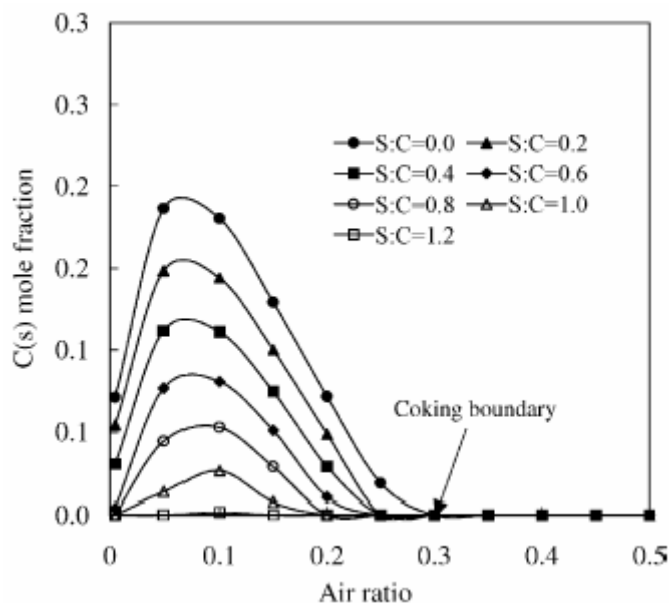


Figura 2.15: Efeito da razão de ar e da razão vapor/metano na formação de carbono em um reator autotérmico a temperatura de pré-aquecimento de 400°C e pressão de 1,0bar [2].

Os efeitos da razão de ar e da razão vapor/metano na composição de equilíbrio estão na figura 2.16 [2]. As vazões molares (molar flowrate per mole of CH_4) de hidrogênio e monóxido de carbono atingem um pico a razões de ar de 0,25 e 0,3 respectivamente. Com o aumento da razão vapor/metano, a vazão molar de hidrogênio aumenta, mas a vazão de monóxido de carbono diminui, aumentando assim a razão hidrogênio/monóxido de carbono do produto. Por outro lado, se a razão de ar aumenta além de 0,25, a vazão molar de hidrogênio cai mais acentuadamente quando comparada com a queda da vazão molar de monóxido de carbono. Isto ocorre devido à oxidação do hidrogênio ser mais rápida do que a do monóxido de carbono na região de alta razão de ar [2].

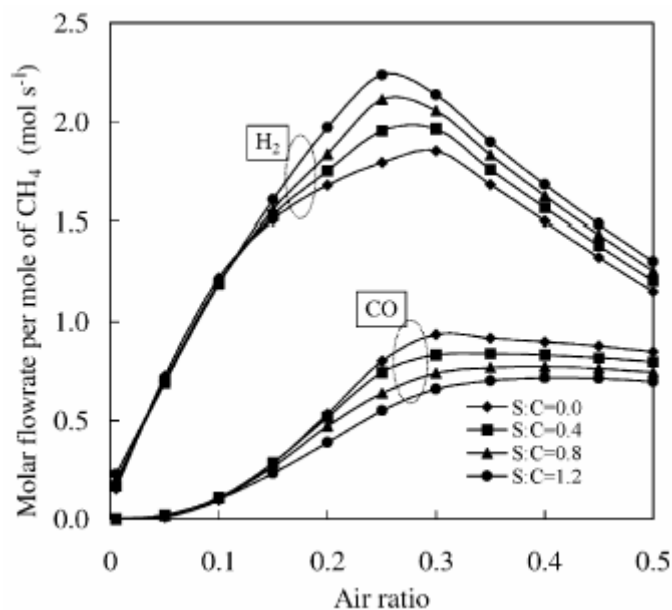


Figura 2.16: Efeito da razão de ar e da razão vapor/carbono na vazão molar de saída (Molar flowrate per mole of CH₄) de hidrogênio e monóxido de carbono em um reator autotérmico. Temperatura de pré-aquecimento de 400°C e pressão de 1bar [2].

Para se determinar as condições favoráveis de operação do reator autotérmico, a formação de carbono, temperatura adiabática e conversão foram analisados em termos da razão vapor/metano e da razão de ar. O diagrama de contorno que representa os resultados destes cálculos está apresentado na figura 2.17 [2]. A temperatura de entrada (temperatura de pré-aquecimento) no reator foi fixada em 400°C, e a pressão do reator em 1bar. Da figura 2.17, determina-se a condição ideal de operação, que são assumidas em conversão de 99% (0,99), ausência de coque e temperatura adiabática de 800°C. Como resultado se verifica razão de ar de 0,29 e razão vapor/metano de 0,35, em temperatura de pré-aquecimento de 400°C. Esta condição é mostrada na figura 2.17 com setas. A região favorável de operação se estende a razões vapor/metano além de 0,35, quando a razão de ar é mantida a 0,29. A área marcada mostra a região de operação favorável (favourable operating region). Pode-se ver que a razão de ar ótima existe em uma região muito estreita, enquanto que a razão vapor/metano pode se estender a valores acima de 0,35 [2].

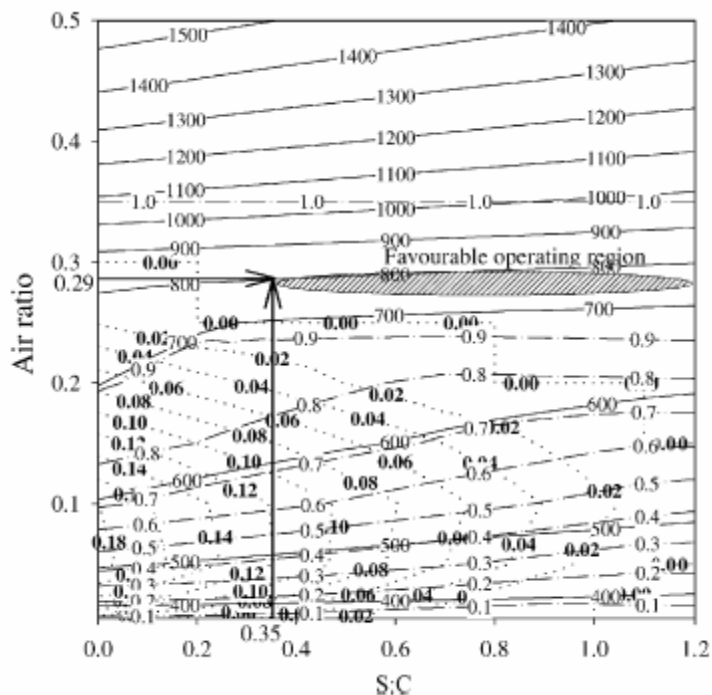
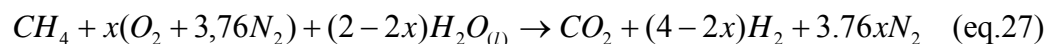


Figura 2.17: Diagrama de contorno da deposição de carbono, conversão e temperatura do reator em função razão de ar (Air Ratio) e da razão vapor/metano (S/C) em um reator autotérmico. Pressão do reator: 1bar; (.....) fração molar de carbono; (- · -) conversão; (—) temperatura adiabática (°C) [2].

Visando a produção de combustível, alguns estudos têm sido feitos sobre a eficiência térmica do processo. Esta eficiência pode ser definida pela equação 26 [4]:

$$Ef\% = \frac{MVEHP}{MVEC} \cdot 100\% \quad (\text{eq.26}),$$

onde MVEHP significa menor valor energético do hidrogênio produzido, e MVEC significa menor valor energético do combustível usado. MVEHP pode ser definido pelo produto do rendimento em hidrogênio e o seu calor de combustão. Estes cálculos para a reforma autotérmica do metano se baseiam na equação 27 [4].



Esta equação representa situação de maior produção de hidrogênio (sem produção de monóxido de carbono por considerar que a reação “shift” - eq.4 - apresenta conversão de 100%). O termo x corresponde à razão oxigênio/metano (termo α da equação 25). Como resultado do modelo, diminuindo-se a razão x

aumenta-se a demanda de água, com aumento na concentração de hidrogênio no produto. Ao valor extremo de $x = 0$, a reação se reduz à reforma a vapor (combinação das eqs. 3 e 4), e o valor de $x = 2$ indica combustão [4]. Nesta situação, a figura 2.18 [4] mostra os teores máximos de hidrogênio, dióxido de carbono e nitrogênio que podem ser produzidos de acordo com a equação 27, em função da razão molar (molar ratio) x [4].

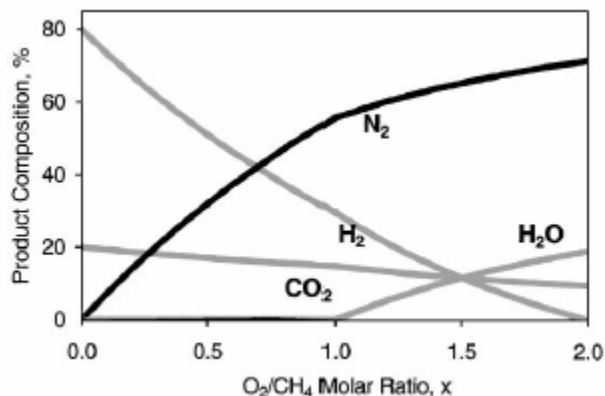


Figura 2.18: Composição do produto (product composition) da reforma autotérmica do metano idealizada, em função da razão molar oxigênio/metano (O_2/CH_4 molar ratio, x) [4].

Nas condições de reforma a vapor ($x=0$), o produto contém 80% em hidrogênio. Com o aumento da razão x a concentração de hidrogênio diminui, chegando a 0 no valor $x=2$ (combustão) [4].

A equação 28 define o calor da reação simbolizada pela equação 27 [4].

$$\Delta H_{298K} = 60472 - 136634x \text{ cal/gmol} \quad (0 \leq x \leq 1) \quad (\text{eq.28})$$

Para valores de $x > 1$, a água passa a ser um produto da reação. Desta forma, dependendo da fase da água produzida, o calor da reação pode ser expresso pela equação 29a, para água líquida, ou 29b, para água em estado vapor [4].

$$\Delta H_{298K} = 60472 - 136634x \text{ cal/gmol} \quad (x > 1), \text{ água líquida} \quad (\text{eq.29a})$$

$$\Delta H_{298K} = 39434 - 115596x \text{ cal/gmol} \quad (x > 1), \text{ água vapor} \quad (\text{eq.29b})$$

A figura 2.19 [4] mostra o calor de reação para a reforma autotérmica do metano (heat of reaction), em função da razão molar oxigênio/metano (O_2/CH_4 molar ratio, x). Em $x = 0$, a reação se apresenta fortemente endotérmica. Com o aumento da quantidade de oxigênio a reação se torna menos endotérmica até a

situação termoneutra ($\Delta H_{298} = 0$), em $x = x_0 = 0,44$. Além deste ponto, a reação se torna exotérmica. Para $x > 1$, onde água passa a ser um produto e o calor da reação passa a ser determinado pela fase deste produto, a curva se divide em duas, sendo a sólida para água líquida e a pontilhada para água no estado vapor [4].

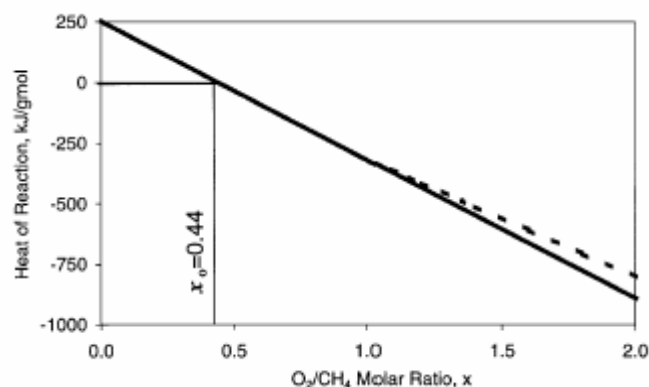


Figura 2.19: Calor de reação (heat of reaction) da reforma autotérmica do metano, em função da razão oxigênio/metano (O_2/CH_4 molar ratio, x). A linha pontilhada representa a formação de vapor, a $x > 1$ [4].

Retornando ao cálculo da eficiência do processo, para $x \geq x_0$, onde o processo é exotérmico, o valor MVEC é simplesmente o calor de combustão do combustível, pois a reação não necessita de calor externo. No entanto, sob condições endotérmicas ($x < x_0$), combustível adicional deve ser queimado para fornecer a energia necessária à reação. Desta forma, o parâmetro MVEC representa o valor do calor de todo o combustível utilizado no processo, incluindo tanto o reformado quanto o queimado externamente [4].

A figura 2.20 [4] mostra o efeito da razão oxigênio/metano nos valores MVEHP e MVEC, e na eficiência do processo (calculada pela equação 26). Para este cálculo, o MVEHP foi determinado pela equação 30 [4].

$$MVEHP = (4 - 2x) \cdot 57798 \quad \text{cal / gmol de metano} \quad (\text{eq.30})$$

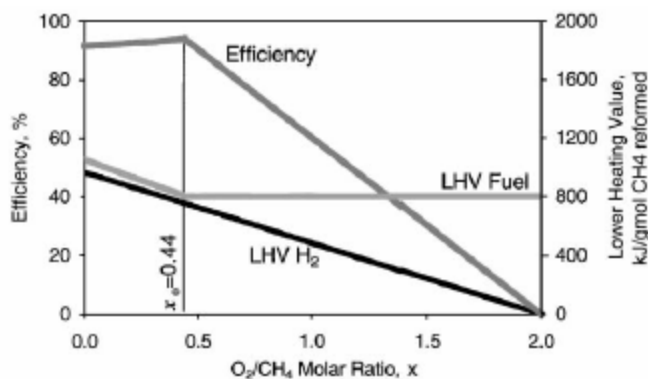


Figura 2.20: O efeito da razão oxigênio/metano (O_2/CH_4 molar ratio, x) nos parâmetros menor valor energético (lower heating value): MVEC (LHV Fuel) e MVEHP (LHV H₂) e na eficiência (efficiency) do processo de reforma autotérmica do metano idealizado [4].

O rendimento em hidrogênio (e , portanto, o valor de MVEHP) varia linearmente com o x na equação 27, e isso é refletido no gráfico da figura 2.19. Para valores de $x < x_0$, a reação é endotérmica, e, portanto, requer a combustão de metano adicional para fornecimento do calor necessário na reforma a vapor. Por esta razão o valor MVEC requerido para reformar um mol de metano aumenta quando o valor de x diminui na região endotérmica. Para $x > x_0$, onde a reação é exotérmica, a combustão adicional não é necessária, e o valor de MVEC se torna constante. O efeito combinado dos dois modos de reação reflete-se na curva de eficiência, que mostra que a eficiência teórica máxima é obtida em x_0 , ou seja, na condição termoneutra, onde o requerimento energético é perfeitamente balanceado. Neste ponto, a eficiência máxima teórica vale 93,9%. A perda de eficiência (6,1%) é atribuída ao calor latente de vaporização da água da alimentação (ver eq.27), uma vez que o valor de MVEHP considera no estado vapor a água produzida na queima do hidrogênio [4].

Nas condições exotérmicas ($x > x_0$), o calor gerado em excesso aumenta a temperatura do reator. Este calor em excesso é removido do reator pelo produto como calor sensível, e pode ser aproveitado em outra parte do processo [4].

O processo de reforma autotérmica do metano, portanto, se apresenta mais eficiente termicamente do que a reforma a vapor. A reforma a vapor do metano, em contrapartida, produz uma maior concentração de hidrogênio na saída

(80%, em relação aos 53,9% da autotérmica na condição ideal). Apesar desta diferença na concentração ser significativa, seu efeito no potencial eletroquímico da célula a combustível, o qual, de acordo com a equação de Nernst, varia com o logaritmo da concentração, é muito pequeno. Isso mostra que a reforma autotérmica do metano é um processo mais indicado que a reforma a vapor para a produção de hidrogênio para combustível de células [4].

Apesar de se conseguir prever termodinamicamente o comportamento da reação, tanto em termos de seletividade, quanto em termos de deposição de carbono e consumo de energia, na prática o processo é muito mais complicado. A ação catalítica na reforma a vapor de hidrocarbonetos já foi exaustivamente estudada. Porém, no caso da oxidação parcial, como já dito, e da reforma autotérmica, muito pouco se sabe, e pesquisas mais profundas necessitam ser feitas para aplicação dos processos em produção de hidrogênio. Desta forma, é possível que se observe deposição de carbono, e que a distribuição de produtos seja bem diferente do que se prevê pela termodinâmica, e isso dependerá do catalisador a ser usado [43].

Como não poderia ser diferente, os mesmos catalisadores ativos para a oxidação parcial e para a reforma a vapor do metano são os estudados para aplicação em reforma autotérmica do metano.

A atividade do catalisador 10%Ni/Al₂O₃ para a reforma autotérmica (CH₄:O₂:H₂O 1:0,1:2,5) do metano foi verificada em função da temperatura, no processo de aquecimento e de resfriamento (figura 2.21 [43]). Durante o aquecimento, a conversão do metano é menor que 10% em todo o intervalo de temperaturas. Ao contrário, durante o resfriamento a partir de 850°C, a conversão do metano é alta e próxima ao equilíbrio. A atividade baixa no processo de aquecimento é atribuída à oxidação do níquel com o oxigênio gasoso. A ativação do oxigênio ocorre em uma região de temperatura mais baixa que a oxidação catalítica do metano nas condições autotérmicas. Portanto, na operação autotérmica, a oxidação do níquel deve ser evitada. Catalisadores de metais nobres não apresentam diferença de atividade durante processos de aquecimento e de resfriamento, uma vez que sua oxidação não ocorre [43].

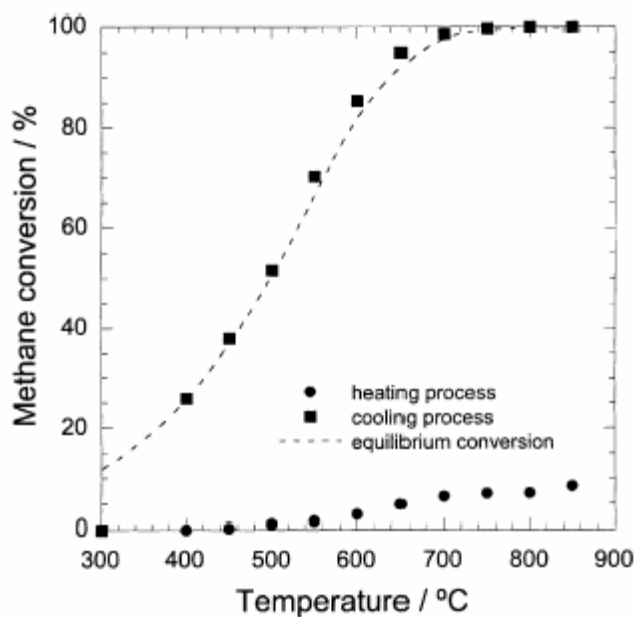


Figura 2.21: Conversão do metano (methane conversion) em função da temperatura durante o processo de aquecimento (heating process) e de resfriamento (cooling process) na reforma autotérmica do metano (CH_4 16,7%; O_2 1,7%, H_2O 41,6%, N_2 (balanço)) [43].

A reforma autotérmica do metano ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 1:0,1:2,5) também foi testada sobre vários catalisadores de metal suportado. A carga de metal foi fixa em 2% em massa suportado em alumina. A atividade mostrou-se dependente do metal. O ródio foi o metal mais ativo. A seqüência de atividade foi $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Pt} > \text{Co}$ (figura 2.22 [43]). Esta seqüência concorda com a relatada na reforma a vapor. A adição de pequenas quantidades de oxigênio, portanto, não aparentou mudar significativamente o padrão de atividade dos metais da reforma a vapor [43].

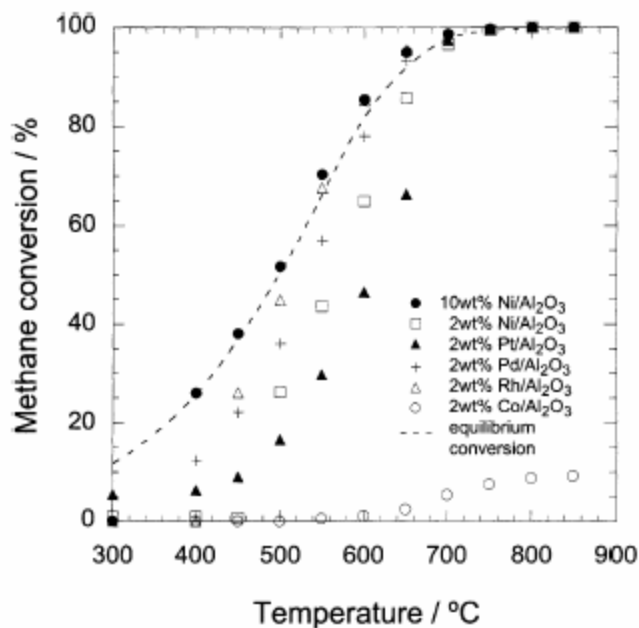


Figura 2.22: Conversão do metano (methane conversion) em função da temperatura para diversos metais suportados em alumina, na reforma autotérmica do metano (CH_4 16,7%; O_2 1,7%, H_2O 41,6%, N_2 (balanço)) [43].

Apesar de menos ativo em comparação com o ródio nos mesmos teores (2%), a atividade do catalisador de níquel com teor de 10% é maior que a do ródio nos mesmos 2%. Do ponto de vista prático, como o níquel é muito mais barato que o ródio, altos teores ainda o tornam mais viável que os metais preciosos [43].

Portanto, como o níquel se apresenta como o catalisador de melhor relação atividade/preço, ele se torna o mais indicado candidato a catalisador base do processo.

O efeito do suporte dos catalisadores de níquel também foi estudado. É verificado que a atividade de 10%Ni/ZrO₂ é quase a mesma do 10%Ni/Al₂O₃, estes bem mais ativos que o 10%Ni/SiO₂, como mostrado na figura 2.23 [43].

Assim como a oxidação parcial, a reforma autotérmica também apresenta como dúvida ainda não esclarecida se a reação de oxidação é paralela, em série ou um intermediário entre série-paralelo com a reforma [20].

Simulações mostram que no modelo de reações em série, o perfil de temperaturas do leito catalítico prediz um pico de temperatura alta, sendo este pico correspondente à partida da reação endotérmica (figura 2.24 [20]). Já no

modelo de reação em paralelo, um patamar de temperatura é observado no lugar do pico (figura 2.25) [20].

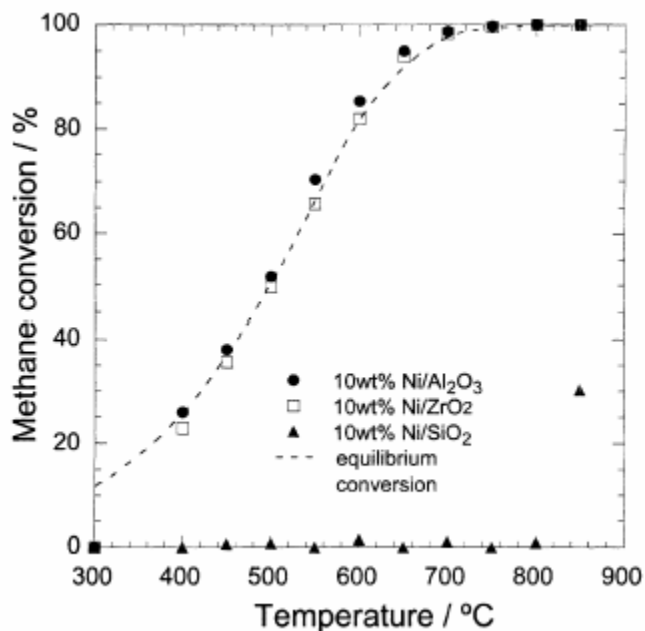


Figura 2.23: Conversão do metano (methane conversion) em função da temperatura para níquel suportado em diferentes suportes, na reforma autotérmica do metano (CH_4 16,7%; O_2 1,7%, H_2O 41,6%, N_2 (balanço)) [43].

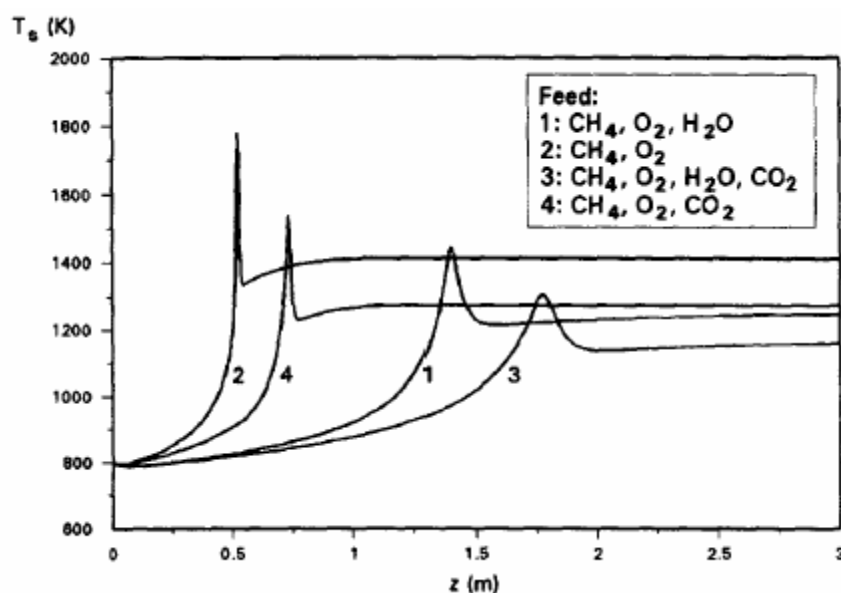


Figura 2.24: Perfil de temperatura simulado ao longo do leito catalítico para oxidação parcial e reforma autotérmica do metano com água e/ou dióxido de carbono no modelo de reações em série. Pressão do reator de 25bar [20].

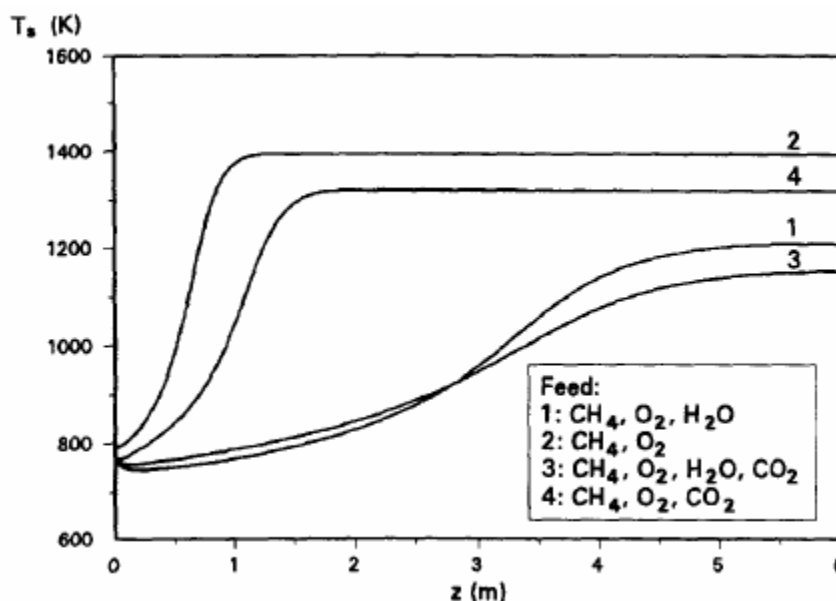


Figura 2.25: Perfil de temperatura simulado ao longo do leito catalítico para oxidação parcial e reforma autotérmica do metano com água e/ou dióxido de carbono no modelo de reações em paralelo. Pressão do reator de 25bar [20].

A adição de vapor de água, ou de dióxido de carbono à alimentação desloca o pico da temperatura no sentido da corrente de gases, ao mesmo tempo em que causa um alargamento e uma diminuição na sua amplitude, no caso do modelo de reações puramente em série. Já no modelo de reações em paralelo, a adição de água ou de dióxido de carbono leva a um retardamento do patamar, além de baixar a temperatura onde este patamar se estabelece [20].

Quando a água e/ou o dióxido de carbono são adicionados, as reformas se iniciam mais cedo no reator, portanto a temperatura máxima é menor. Esta diminuição de temperatura diminui as taxas de reação da reforma e da combustão, empurrando na direção do fluxo de reagentes tanto o pico, no modelo de reação em série, quanto a estabilização, no modelo de reação em paralelo [20].

Ensaio de reforma autotérmica com medidas de temperatura ao longo do leito catalítico, em catalisadores de ródio, platina e paládio suportados em *pellets* de alumina, mostram que nos catalisadores mais ativos, a zona de combustão e de reforma se sobrepõem, favorecendo a transferência de energia entre sítios de combustão e reforma [54].

Estudos da reforma autotérmica do metano foram feitos em catalisadores compostos de níquel e platina suportados para se verificar a influência da

disposição destes metais no leito catalítico. Assumindo a platina como catalisador para a oxidação parcial do metano e o níquel como catalisador para a reforma a vapor do metano, testes com leitos separados de platina e níquel, leitos mistos dos catalisadores e catalisadores bimetálicos foram feitos. Foi verificado que leitos separados levaram à menor conversão, enquanto os catalisadores bimetálicos apresentaram as maiores conversões. Isso foi atribuído à transferência de calor entre a oxidação e a reforma, de forma que quando em leitos separados, o processo ocorreria em série, sendo o metano primeiramente oxidado no leito de platina e a reforma acontecendo na seqüência, no leito de níquel; já no catalisador bimetálico, ocorreria o mecanismo em paralelo, uma vez que o sítio responsável pela oxidação estaria muito próximo ao responsável pela reforma a vapor, e a transferência de calor seria bem mais eficiente [8, 45].

Alguns estudos sobre processos autotérmicos focam o reator. Estes estudos visam o aumento da transferência térmica entre as reações de oxidação parcial e a reforma a vapor. Diversos reatores alternativos aos tubulares de leito fixo são sugeridos, como reator de leito fluidizado [48], que apresenta a vantagem de intensa mistura e, conseqüentemente, maior transferência de calor; reatores monolíticos, que permitem fluxos intensos de reagentes, e conseqüente transferência de calor convectiva favorecida [52]; e reatores de fluxo reverso, que consiste em ciclos de oxidação e reforma alternados em contra-corrente no mesmo reator [47, 55]. Neste último tipo, primeiramente, metano, oxigênio e hidrogênio entram por um lado do reator, e a reação exotérmica entre estes gases aquece o leito. Após o aquecimento, a alimentação do metano, oxigênio e hidrogênio é cessada e se inicia a alimentação de metano e água pelo lado inverso do reator, iniciando-se assim a reforma a vapor e resfriando-se o reator. Após o resfriamento, o ciclo se reinicia [47, 55].

2.2- Catalisadores dos Processos

Como já foi citado nas seções anteriores, são comuns os catalisadores ativos tanto para a oxidação parcial, quanto para as reformas seca, a vapor e, conseqüentemente a autotérmica. Para que as reações de reforma e oxidação do metano ocorram, um dos passos fundamentais consiste na adsorção e dissociação do metano.

Estudos mostram que, para ser efetivo na adsorção do metano, o catalisador deve estar reduzido e a adsorção é dependente da geometria do sítio metálico. A ligação do metano, no estado CH_4 , com o metal é muito fraca, uma vez que esta molécula saturada é bastante estável. Os átomos metálicos da parte superior da partícula são levemente mais favoráveis do que os átomos dos vales para a adsorção desta molécula. A ligação pode se dar via metal-H ou metal-C. As distâncias das ligações metal-H são geralmente longas, especialmente Ag-H. As ligações Ir-H e Pt-H são relativamente curtas. As distâncias metal-H diminuem na ordem Ni-H > Pd-H > Pt-H. A ligação Rh-H é também significativamente maior que a Ir-H. Além disso, devido à aproximação, existe uma pequena transferência de carga ($0,1e$) do Ir ou Pt ao CH_4 . Nos outros metais, a carga Mulliken na espécie CH_4 é positiva, indicando transferência de carga deste para o metal [56].

Já o $\text{CH}_3\bullet$ pode se adsorver fortemente na superfície do metal. As ligações não são as mesmas para os diferentes metais. No rutênio, ródio e cobre, os sítios de vale são preferidos, enquanto que nos outros metais, os sítios de topo são os ativos. A energia de adsorção nos metais varia na ordem Ni > Pt > Pd > Cu > Au > Ag. A energia de adsorção nestes três últimos é significativamente menor que nos outros [56].

Para a adsorção das espécies $\text{CH}_2\bullet$, $\text{CH}\bullet$ e $\text{C}\bullet$, os sítios de vale são claramente os preferidos. Além disso, a transferência de carga do metal ao grupo $\text{CH}_x\bullet$ é significativo. A carga negativa na espécie CH_x aumenta do níquel à platina e do cobre ao ouro (na seqüência da tabela periódica), como conseqüência de uma redução da eletronegatividade da superfície do topo à base do grupo do metal na tabela periódica [56].

A adsorção do H é favorecida nos sítios de vale, com exceção do irídio, onde esta espécie prefere ligação com os sítios de topo. Os cálculos mostram que a energia de adsorção do H nos metais de cunhagem (cobre, prata e ouro) é significativamente menor que nos metais dos grupos 8, 9 e 10 da tabela periódica (Ru, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt). Um fato notável é que o valor da energia de adsorção do H é muito menor que a energia requerida para a quebra das ligações C-H [56].

A dissociação do metano na superfície do metal envolve sua desidrogenação seqüencial (eq.31):



Os valores da entalpia de dissociação (ΔH_s) do metano estão na tabela 2.4 [56].

Tabela 2.4: Entalpia de dissociação do metano calculada [56].

| $(\Delta H_s \text{ eV})$ | Ru | Rh | Ir | Ni | Pd | Pt | Cu | Ag | Au |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| $CH_{4,s} \rightarrow CH_{3,s} + H_s$ | 0,06 | 0,12 | 0,50 | 0,03 | 0,71 | 0,63 | 1,60 | 2,76 | 2,31 |
| $CH_{3,s} \rightarrow CH_{2,s} + H_s$ | 0,05 | -0,26 | -0,15 | 0,18 | 0,82 | 0,65 | 1,15 | 2,33 | 1,92 |
| $CH_{2,s} \rightarrow CH_{1,s} + H_s$ | -0,44 | -0,73 | -0,66 | -1,26 | -0,24 | -0,71 | 1,32 | 2,15 | 1,08 |
| $CH_s \rightarrow C_s + H_s$ | 0,34 | 0,20 | 0,59 | 0,24 | 0,15 | 0,44 | 2,37 | 2,84 | 2,71 |
| $CH_{4,s} \rightarrow C_s + 4H_s$ | 0,01 | -0,67 | 0,28 | -0,81 | 1,44 | 1,01 | 6,44 | 10,08 | 8,02 |

As desidrogenações ilustradas na equação 31, quando na fase gasosa (reação sem os índices s), os valores de ΔH_g são CH₃-H 4,85eV; CH₂-H 5,13eV; CH-H 4,93eV; e C-H 3,72eV. No níquel, o primeiro passo da desidrogenação é praticamente termoneutro. Para as subseqüentes desidrogenações das espécies CH_x, dois passos são exotérmicos e os outros passos são levemente endotérmicos. No paládio e na platina, um passo é levemente exotérmico, e os outros, pouco endotérmicos. Para o ródio, três passos são suavemente exotérmicos e os outros levemente endotérmicos. Para os metais de cunhagem, todos os passos são razoavelmente endotérmicos [56].

A soma das entalpias para os quatro passos dá a entalpia de dissociação total. Este é um valor mais realista da atividade do metal na dissociação do

metano. O valor obtido para os diversos metais está na última linha da tabela 2.4. A dissociação total é bastante exotérmica sobre o níquel e o ródio; é levemente endotérmica no rutênio e no irídio e é endotérmica no paládio e na platina. Isso indica que a dissociação do metano no níquel e no ródio é termodinamicamente mais favorável que nos outros metais [56].

A dissociação do metano nos metais de cunhagem é bastante endotérmica, indicando que estes metais não são bons catalisadores para os processos que envolvem a dissociação do metano e, portanto, para os processos a serem estudados neste trabalho [56].

2.2.1- Catalisadores de níquel suportados em alumina

O níquel, como foi visto nas seções anteriores, é o catalisador mais usado nos sistemas industriais de reforma a vapor e, por apresentar intensa atividade na oxidação parcial, também é um bom catalisador para a reforma autotérmica. Além de bom reformador, ele também é utilizado em hidrogenações de compostos orgânicos aromáticos ou não, para sínteses orgânicas e fabricação de gorduras [57]. Além disso, os estudos anteriormente mostrados indicam que o níquel, juntamente com o ródio, entre os metais de transição dos grupos 8, 9 e 10 da tabela periódica, favorece a dissociação do metano mais intensamente.

Desta forma, o níquel se apresenta ativo para as reações de reforma e oxidação por ser um bom adsorvente de metano, adsorção esta que consiste em um dos passos principais para as reações [58], pois aí irá ocorrer a quebra desta molécula de difícil ativação [56]. No entanto, um fator muito importante para a atividade do níquel é o material onde ele é suportado. Atualmente, como já citado anteriormente, o suporte mais utilizado é a alumina.

Quando a γ -alumina é impregnada com íons Ni^{2+} e aquecido a temperaturas acima de 600°C , duas reações ocorrem concorrentemente na superfície da alumina: uma produz um composto espinélico do tipo NiAl_2O_4 , denominado aluminato de níquel, e a outra leva à segregação de óxido de níquel livre. O óxido de níquel suportado na superfície da alumina apresenta uma fraca interação com a superfície deste suporte e se reduz facilmente em temperaturas entre 350°C e 700°C , enquanto que, no composto de superfície do tipo aluminato,

o níquel apresenta uma interação muito forte com a alumina e dificilmente se reduz em temperaturas abaixo de 700°C em atmosfera de hidrogênio. Adicionalmente, a proporção de compostos de superfície de níquel em relação ao óxido de níquel livre aumenta com a temperatura de calcinação [8, 29, 57, 58, 59, 60, 61]. A formação de aluminato só é verificada na presença de γ -Al₂O₃, não sendo observada quando o níquel é adicionado à α -Al₂O₃, sendo importante verificar que o aquecimento do sistema NiO/ γ -Al₂O₃ também tende a segregar a fase óxido de níquel quando aquecido a temperaturas de transição entre as duas fases da alumina [8, 29]. Deve ser lembrada a importância da redutibilidade do níquel, uma vez que ele só é ativo nos processos estudados quando no estado de oxidação Ni⁰. No entanto não deve ser desprezado o fato de espécies do tipo aluminato gerarem sítios Ni⁰ muito mais dispersos que as espécies do tipo óxido [58].

É verificado que quando o níquel é impregnado em γ -Al₂O₃ previamente impregnada com metais de caráter básico, a saber, os alcalinos, alcalinos terrosos e terras raras, sua redução se dá em temperaturas bem menores do que quando se utiliza γ -Al₂O₃ não promovida [29,58,62]. Isso ocorre porque, assim como o níquel, o óxido formado por estes metais apresenta caráter básico e irá reagir com os grupos hidroxila ácidos na superfície da alumina, produzindo o composto de superfície, concorrendo com o níquel, portanto, nesta interação [58,62]. A adição dos metais básicos após as etapas de impregnação do níquel e calcinação não se mostra eficiente para esta propriedade de redução de interação, uma vez que neste caso a interação alumina-níquel já estará estabelecida quando se dá a adição do metal básico [29].

Além disso, em particular para o lantânio, verifica-se um aumento da estabilidade térmica da alumina, evitando sua transição da fase γ (com alta área superficial) para α (com baixa área superficial) a temperaturas acima de 1200°C, estabilidade esta atribuída à formação de LaAlO₃, que diminui a tensão superficial do suporte [62].

Outro efeito apreciável da adição de metais básicos aos catalisadores de níquel suportados na alumina é o aumento da estabilidade em relação à deposição de carbono, pela estratégia de aceleração da gaseificação do metano [63].

É importante notar também que muitos parâmetros influenciam na reação de reforma a vapor, tanto em termos de composição metálica e do suporte, quanto em relação às propriedades texturais. Estas influências são sentidas diretamente pelas equações dos modelos cinéticos do processo, tornando impossível uma equação cinética generalizada. Isso principalmente porque o suporte exerce uma influência muito grande na adsorção da água, sendo os parâmetros relativos a esta etapa os mais sensíveis à alteração da composição e estrutura do suporte [14,64].

A química de superfície do níquel suportado na alumina é bastante complexa. Estudos de espectroscopia na região do infravermelho, em catalisadores reduzidos com teores de metal de até 1%, indicam a presença de átomos de níquel carregados positivamente, tanto com valores de carga fracionários, como íons bivalentes fortemente estabilizados na alumina. Particularmente, a presença de impurezas como íons sulfato no suporte, ou mudanças na preparação ou no pré-tratamento podem mudar marcadamente a natureza do sítio de níquel [65]. Em adição, constatou-se também que o envenenamento do sítio de níquel por sulfeto é favorecido em sítios de maior coordenação, independente da cobertura destes metais por monóxido de carbono ou hidrogênio [66].

Sabe-se que, após a redução, nem todo o níquel metálico é superficial. Grande parte deste metal se aglomera no interior de partículas grandes, ou fica coberto pela alumina. De fato, os catalisadores industriais de níquel suportados em alumina, após redução a 850°C em hidrogênio, apresentam dispersões da ordem de 6 a 20% [67].

Diversos estudos sobre suportes alternativos para os catalisadores de níquel têm sido feitos. Catalisadores de níquel suportados em zircônia se mostram bastante ativos para a reforma a vapor do metano a 500°C. Além disso, a interação deste suporte com o níquel não aparenta ser tão forte quanto é a deste com alumina, sendo que, em ensaios de redução a temperatura programada de amostras calcinadas a 700°C, o níquel suportado em zircônia inicia sua redução em

temperaturas próximas de 370°C, sendo seu pico de redução em 600°C. No entanto, a sílica aparenta ser um suporte com ainda menor interação com o níquel, sendo que sua redução se inicia por volta de 350°C, encerrando-se em 600°C, durante ensaios de redução a temperatura programada [60].

Outros tipos catalisadores de níquel têm sido estudados, como soluções sólidas do tipo NiO-MgO [31, 68] e perovskitas de diversas composições [23,30,69], que também apresentam resultados interessantes.

2.2.2- Catalisadores de platina suportados em alumina

Platina dispersa em alumina também é um catalisador bastante estudado para os processos de reforma [70]. Fatores importantes do desempenho deste catalisador são a interação metal-suporte, a dispersão do metal, a difusão deste no suporte, a possibilidade de formação de compostos entre o metal e o suporte ou a ocorrência de processos de transferência eletrônica [71].

Em geral, para os metais nobres, a dispersão é um parâmetro de extrema importância, uma vez que, devido ao alto preço, procura-se sempre atingir a maior exposição possível destes metais.

Vários precursores de platina podem ser utilizados para impregnação na alumina, entre eles o H_2PtCl_6 , Pt- π -metilalil, $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, entre outros [70].

Quando se utiliza como fonte de platina o H_2PtCl_6 e se calcina o catalisador em atmosfera oxidante, podem ser formadas duas espécies cloradas, denotadas por $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]_s$ e $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]_s$, e espécies oxidadas do tipo PtO_x . A primeira espécie é formada quando a temperatura de calcinação é baixa (em torno de 300°C), e esta apresenta temperatura de redução de cerca de 260°C . Quando o catalisador, após a impregnação da platina, é calcinado em temperaturas entre 500°C e 600°C , forma-se a segunda espécie, com temperatura de redução de 290°C . A diferença entre estas duas espécies é verificada nos ensaios de redução a temperatura programada e nos espectros de UV-VIS. O consumo de hidrogênio para a redução das espécies cloradas corresponde à redução de Pt^{4+} a Pt^0 [70].

Quando reduzidos e reoxidados, os catalisadores apresentam comportamento interessante. Quando a reoxidação se dá em 200°C , os ensaios de redução a temperatura programada mostram pico a cerca de 100°C , correspondente a espécies denominadas α - $[\text{PtO}_2]_s$. No entanto, se a reoxidação se dá a temperaturas de 500°C ou 600°C , a curva de redução a temperatura programada mostra sinal de redução do catalisador na mesma temperatura que na amostra apenas calcinada a 500°C , sugerindo a formação das espécies $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]_s$. A formação desta espécie também se dá caso o catalisador seja aquecido a 500°C ou 600°C em argônio, mesmo tendo sido reoxidado a 300°C [70].

A reversibilidade da redução e oxidação da espécie $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]_s$ é atribuída ao fato do cloro não sair do catalisador até a temperatura de 600°C . Mesmo após sete ciclos de redução e reoxidação, o conteúdo de cloro na amostra se mantém constante. O mesmo ocorre com o estado de oxidação e a dispersão da platina. Obviamente, o íon cloro permanece na alumina após a redução da platina e fica disponível para a formação da espécie clorada após aquecimento da espécie $\alpha\text{-}[\text{PtO}_2]_s$ [70].

A dispersão do catalisador via H_2PtCl_6 é muito alta, e independe do tratamento com oxigênio em temperaturas até 600°C [70].

Em temperaturas de reoxidação acima de 700°C , uma forte queda da intensidade do pico de redução é observada nos ensaios de redução a temperatura programada. A 850°C e 900°C , não há espécie redutível na superfície [70].

Os mesmos testes foram feitos com catalisadores de platina impregnada sobre a alumina via Pt- π -metilalil. Estes catalisadores, quando reduzidos a 500°C , apresentaram dispersão muito semelhante aos clorados. No entanto, os testes de reoxidação mostraram a formação de $\alpha\text{-}[\text{PtO}_2]_s$ mesmo depois de reoxidação acima de 500 ou 550°C . Com aquecimento acima de 550°C , observa-se uma espécie adicional, denominada $\beta\text{-}[\text{PtO}_2]_s$. No entanto, um tratamento com HCl desta amostra, seguida por calcinação a 500°C em ar mostra a formação da espécie $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]_s$ [70].

Quando se utilizam catalisadores com $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ como fonte da fase metálica, observa-se a formação de partículas maiores de platina em relação às outras fontes. Isto provavelmente é causado pela maior basicidade da fonte de platina. Tratamento adicional com oxigênio a 400°C ou 550°C não mostrou influência, tanto na valência da platina quanto na sua dispersão, verificando-se a formação de uma mistura de espécies $\alpha\text{-}[\text{PtO}_2]_s$ e $\beta\text{-}[\text{PtO}_2]_s$. Após a amostra reduzida ser tratada com HCl e reoxidada a 600°C , um considerável aumento na dispersão média foi observado. As curvas de redução a temperatura programada mostraram que a redispersão é diretamente conectada com a formação de $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]_s$. Tratamento adicional da amostra a 550°C leva a uma lenta, mas contínua redispersão [70]. A redispersão com adição de HCl foi possível mesmo em catalisador fortemente sinterizado [70].

Desta forma, verificaram-se quatro espécies diferentes de complexos oxidados de platina: as livres de cloro α -[PtO₂]_s e β -[PtO₂]_s e as cloradas [Pt^{IV}(OH)_xCl_y]_s e [Pt^{IV}O_xCl_y]_s. A valência da platina é +4 em todas estas espécies. O número de ligantes x e y pode variar. O índice s simboliza complexo de superfície, estabilizado por alguma interação com a alumina. A definição das espécies formadas, especialmente as cloradas, apresenta alguma discordância na literatura. Já foi proposto que elas consistiam em uma outra fase de composto com Pt(II), talvez em uma estrutura espinélica com a alumina. Também já se propôs a formação de PtCl₂, mas os indícios mais fortes indicam a formação de Pt(IV) e destas fases complexas[70].

As transformações da platina na alumina estão ilustradas na Figura 2.26 [70].

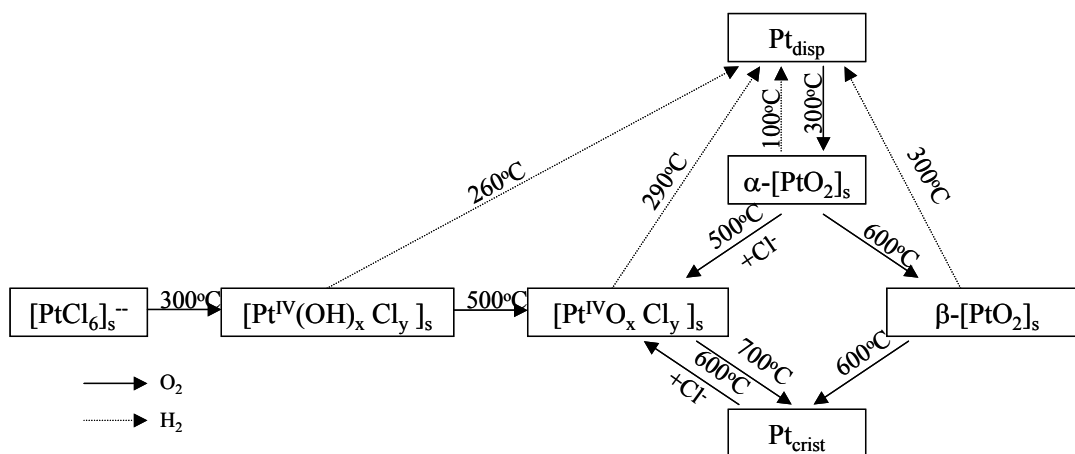


Figura 2.26: Caminhos de reação com oxigênio e hidrogênio de espécies de platina suportadas [70].

As temperaturas de transformação dependem, até certo ponto, da natureza da alumina e da concentração de platina. Neste esquema, nem todas as reações possíveis estão ilustradas, mas apenas as investigadas. As reações com hidrogênio são mostradas com linhas pontilhadas, juntamente com as temperaturas de pico dos ensaios de redução a temperatura programada [70].

Após a impregnação usual com H₂PtCl₆, o platinato é transformado por um primeiro tratamento com oxigênio, em aproximadamente 300°C, a [Pt^{IV}(OH)_xCl_y]_s e em temperaturas entre 450°C e 600°C a [Pt^{IV}O_xCl_y]_s. A redução deste complexo de superfície resulta em platina altamente dispersa. Reoxidação

entre 200°C e 400°C fornece α -[PtO₂]_s livre, além de óxidos menores e platina dispersa residual. Em temperaturas mais altas, entre 450°C e 600°C, o cloro residual na alumina, ou adicionado, reage com a espécie platinada e [Pt^{IV}O_xCl_y]_s é formado. Este produto da reoxidação é idêntico ao produto do primeiro tratamento com oxigênio. O ciclo de redução e oxidação pode ser repetido. Em oxigênio, em temperatura acima de 700°C, o complexo de superfície se decompõe e platina cristalina é formada. O processo reverso de redispersão com formação de [Pt^{IV}O_xCl_y]_s é possível, desde que o catalisador contenha cloro, tanto residual, quanto adicionado. É importante notar que a formação desta espécie é diretamente conectada com a redispersão do metal. Pode ser questionado se o cloro apenas catalisa a formação de espécies dispersantes de superfície, ou se é um componente desta espécie. Do ponto de vista termodinâmico, é impossível que o catalisador, na mesma temperatura (600°C) possa reverter a direção da sinterização à redispersão, como observado em experimentos. Portanto, o cloro deve se tornar um componente da espécie dispersante, ou seja, a esta espécie é consiste na [Pt^{IV}O_xCl_y]_s [70].

A redução de um catalisador sem cloro também fornece platina dispersa. Após a oxidação entre 200°C e 550°C, α -[PtO₂]_s é formada. Este óxido é convertido em altas temperaturas (acima de 600°C) a β -[PtO₂]_s, ou, se cloro é adicionado, a [Pt^{IV}O_xCl_y]_s, entre 450°C e 600°C. A decomposição do β -[PtO₂]_s, conectada com a formação de platina cristalina, se inicia acima de 600°C. A reação reversa de reoxidação dispersiva da platina cristalina é impossível em catalisadores livres de cloro [70].

Este processo de redispersão em oxigênio tem atraído interesse especial por causa de sua importância no processo de regeneração do catalisador. Sobre este processo é possível chegar a três conclusões: (i) não há redispersão da platina cristalina sem reoxidação. A redispersão é acompanhada por um aumento do estado de oxidação da platina, o que significa que os processos de oxidação e dispersão estão inseparavelmente conectados; (ii) esta oxidação dispersiva da platina cristalina é impossível em catalisador livre de cloro; (iii) a oxidação dispersiva da platina cristalina resulta na formação de [Pt^{IV}O_xCl_y]_s, que é a espécie dispersante [70].

Esta conclusão de que a espécie $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]_s$ é a dispersante é suportada pelo fato do intervalo de temperatura onde esta espécie é formada ser idêntico à temperatura de redispersão, aproximadamente 500°C a 600°C [70].

Com base nestas conclusões, é proposto o modelo de redispersão: no primeiro passo, átomos de platina localizados na superfície são oxidados com oxigênio. No segundo passo, estes sítios oxidados são atacados por íons de cloro provenientes da superfície da alumina. Nesta reação, $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]_s$ é formada. Como resultado, a platina é removida do cristal e se dispersa no suporte [70].

O modelo proposto para as reações de superfície está sumarizado a seguir: de acordo com o modelo, o ânion $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ é adsorvido nos sítios Al positivos da alumina durante a impregnação, por troca com os grupos $[\text{OH}]$ presentes na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em oxigênio a 300°C, o Cl é parcialmente substituído por $[\text{OH}]$, formando a espécie $[\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{2-}$. Em temperatura mais alta, o ligante $[\text{OH}]$ é transformado em O^{2-} e água, resultando em $[\text{PtO}_2\text{Cl}_2]^{2-}$. Os números propostos de Cl, $[\text{OH}]$ e O^{2-} neste complexo são exemplos prováveis das diferentes possibilidades com Pt^{IV} . Compostos com estes números específicos são observados via espectroscopia de reflectância na região do ultravioleta-visível. Acredita-se que este composto clorado leva a uma maior dispersão da platina por estar ligado a sítios específicos da alumina, diferente dos compostos não clorados, que se apresentam em forma desordenada na superfície deste suporte. Com redução cuidadosa deste composto, platina dispersa é obtida [72].

2.2.3- Catalisadores de paládio suportados em alumina

Os catalisadores baseados em paládio têm sido usados na indústria em reações de hidrogenação, desidrogenação e oxidação, e em automóveis, nos conversores catalíticos da exaustão. Mais recentemente pesquisas têm sido feitas visando a substituição de platina e ródio por paládio, que é mais barato e abundante [73].

No entanto, o uso destes sistemas catalíticos em condições drásticas, como altas temperaturas, pode causar perda de atividade devido à sinterização de partículas metálicas [73].

Sabe-se que a temperatura de decomposição do PdO mássico em 1atm com oxigênio é de cerca de 870°C [74].

Assim como ocorre para sistemas com platina, a fonte de paládio também apresenta uma influência grande na dispersão do metal sobre o catalisador. Quando se adiciona 1% de paládio na alumina, via nitrato de paládio, com posterior calcinação a 500°C, os ensaios de redução a temperatura programada mostram redução total em temperatura ambiente (25°C) e atmosfera de hidrogênio. Isso não ocorre com catalisadores preparados a partir de cloreto de paládio com os mesmos teores e nas mesmas condições, onde não se vê redução até temperatura de 160°C. Para os catalisadores preparados via cloreto, no entanto, o aumento do teor de paládio para 5% leva a uma pequena redução a 25°C, mas dois picos de redução, em 80°C e em 350°C são observados. Aumentando-se ainda o teor de paládio para 10%, verifica-se um perfil similar ao catalisador com 5%, mas com redução mais intensa em 25°C. O perfil de redução semelhante ao apresentado pelo catalisador com 1% de paládio via nitrato só é obtido com teores de 15% na série preparada via cloreto, com redução praticamente predominante a 25°C [73].

Após reoxidação a 500°C, verifica-se redução praticamente total a 25°C para todas as amostras, com exceção da amostra com 1% de paládio obtida via cloreto, que apresentou pico de redução novamente em 160°C, embora tenha apresentado uma pequena redução em temperatura ambiente [73].

Também é verificada uma tendência de diminuição do grau de dispersão do catalisador com o aumento do teor de metal. Entretanto, observa-se que o catalisador com 1% de paládio proveniente de cloreto apresenta dispersão 3,5 vezes maior que o catalisador com o mesmo teor de paládio adicionado via nitrato. Além disso, todos os catalisadores apresentam diminuição do grau de dispersão entre dois ciclos de redução-oxidação, com exceção do com 1% de paládio via cloreto, que não apresentou alteração na dispersão. Os catalisadores com 15% de paládio via cloreto e 1% de paládio via nitrato são os que apresentam maior redução de dispersão ao longo dos ciclos de redução-oxidação [73].

A estabilidade da dispersão da amostra de paládio preparada via cloreto é atribuída à formação de espécies do tipo $Pd_xO_yCl_z$, também observadas em análises de espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) e de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível (DRS). Estas espécies apresentam maior interação com a alumina, estabilizando a dispersão, mas também dificultando a redução. Também é verificado que o cloreto leva à formação de partículas menores de paládio sobre a alumina, quando comparado com o nitrato [73].

Além disso, nos catalisadores de paládio preparados via nitrato e suportados em alumina, verifica-se foto-redução durante análise de XPS, com pouca exposição a raios-X (50 *scans*). Já para os catalisadores preparados via cloreto, a foto-redução ocorre com exposição maior aos raios-X (200 *scans*), o que leva à conclusão que radiação pode decompor o $Pd_xO_yCl_z$ [73].

Desta forma, como na fase reduzida do catalisador o cloro permanece no suporte, espera-se que no caso do sistema paládio/alumina, o comportamento seja idêntico ao observado no sistema platina/alumina [73].

2.2.4- Catalisadores de irídio suportados em alumina

Estudos mostram que a redução destes catalisadores suportados em alumina produz partículas de irídio bastante dispersas, com tamanhos dependentes da temperatura de redução e do método de preparação, como acontece com todos os metais. A partir de ensaios de redução a temperatura programada, verifica-se que a redução das espécies Ir^{3+} se dá por completo em torno de 300°C [75].

A estequiometria de quimissorção de hidrogênio sobre este metal depende do seu teor no catalisador. Até dois átomos de hidrogênio podem se quimissorver por átomo de irídio, em teores de 0,2% a 1%. Com o aumento da temperatura de redução, a razão H/Ir diminui gradualmente, sendo sempre baixa, quando o irídio é suportado em sílica [75].

Estudo das partículas metálicas de catalisadores $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostram uma grande estabilidade na distribuição do tamanho das partículas durante a decomposição de hidrazina [76].

2.2.5- Catalisadores bimetálicos baseados em níquel e metal nobre.

São verificados dois tipos principais de efeitos da adição de metais nobres aos catalisadores: aumento da atividade ou aumento da estabilidade à deposição de coque no catalisador.

A adição de platina a catalisadores de níquel é bastante estudada. Sabe-se que esta apresenta resultados muito bons com relação à promoção da atividade do catalisador, em diversos processos.

A produção de hidrogênio via reforma a vapor do n-butano é fortemente promovida pela adição de platina ao catalisador de níquel suportado em alumina (0,2%Pt-15%Ni/ δ -Al₂O₃), tanto aumentando a conversão quanto a seletividade hidrogênio/metano consumido, em relação ao catalisador monometálico de níquel suportado em alumina, sugerindo “efeito sinérgico” entre os sítios de platina e de níquel [5].

Catalisadores bimetálicos de níquel-platina/alumina (0,2%Pt-15%Ni/ δ -Al₂O₃) também apresentaram atividade superior aos monometálicos de platina e níquel misturados, para a reforma autotérmica do metano com reforma a vapor. Para entendimento deste resultado, o catalisador foi considerado bi-funcional, sendo a platina responsável pela oxidação parcial, e o níquel pela reforma a vapor do metano. Desta forma, quando os dois metais estão em um mesmo suporte, formando um catalisador bimetálico, o sítio que faz a reação exotérmica está mais próximo do responsável pela reação endotérmica, intensificando-se assim a transferência de calor no processo e aumentando a atividade do catalisador bimetálico em relação à mistura dos monometálicos [45].

Na reforma autotérmica do propano, catalisadores bimetálicos 0,2%Pt-15%Ni/ δ -Al₂O₃ também apresentam atividade superior ao monometálico de níquel, sendo este efeito também atribuído à bi-funcionalidade do catalisador, de forma que a platina catalise a oxidação parcial e o níquel catalise a reforma a vapor. Nesse trabalho não foi observada a formação de liga Ni-Pt [77].

O sistema níquel-platina também se apresenta bastante ativo para a reforma seca e para a reforma autotérmica seca (com dióxido de carbono ao invés da água) do metano. Para a reforma autotérmica seca do metano, verifica-se que catalisadores 0,3%Pt-10%Ni/Al₂O₃ preparados por impregnação seqüencial exibiram atividades mais altas em menores temperaturas de leito, tanto em relação aos catalisadores bimetálicos preparados por co-impregnação quanto aos monometálicos. Este efeito foi atribuído ao aumento da redutibilidade do níquel, via formação de liga e/ou *spillover* de hidrogênio (fenômeno que será discutido mais adiante) [44, 49].

Também é verificado efeito promotor da platina, do paládio e do ródio em soluções sólidas do tipo Ni_{0,03}Mg_{0,97}O na reforma seca do metano. Nestes catalisadores, a adição de 0,021% de metal nobre (porcentagem atômica em relação à quantidade de metal total) leva a uma maior atividade, o que é atribuído ao aumento da redutibilidade do catalisador. Uma maior estabilidade à deposição de carbono também é verificada nestes testes. No catalisador promovido com platina, reduzido a 850°C, verifica-se a formação de liga Pt-Ni [40].

A adição de rutênio e paládio em catalisadores de níquel suportados em sílica, reduzidos a 600°C, também exerce uma forte influência no desempenho catalítico para a reação de reforma seca do metano, sendo que, entre os dois metais nobres, o rutênio exerce melhor influência em termos de atividade e seletividade. A diferença entre os metais nobres é atribuída à maior facilidade de formação de partículas bimetálicas nos catalisadores com rutênio em relação aos catalisadores com paládio [78].

Na oxidação parcial, a adição de platina, paládio ou rutênio diminui drasticamente a temperatura de ignição da reação sobre catalisadores de níquel suportados em alumina. Isso ocorre porque a temperatura de ignição da reação sobre catalisadores monometálicos de metais nobres é mais baixa que a temperatura de ignição sobre os catalisadores monometálicos de níquel. Portanto, na presença destes metais, é esperado que a redução do níquel seja acelerada pela formação de hidrogênio no metal nobre durante a ignição deste, e também o *spillover* do hidrogênio atômico, que é mais ativo que o molecular. Também aqui há sugestão de formação de liga metal nobre-níquel [24].

Também é verificado efeito promotor da platina em catalisadores de níquel suportados em sílica (1%Pt-5%Ni/SiO₂) durante a hidrogenação de acetonitrila em fase gasosa. Os catalisadores Pt-Ni são muito mais ativos e resistentes a desativação que os monometálicos Ni e Pt. Além disso, quando o níquel é adicionado sobre Pt/SiO₂, o catalisador se torna mais ativo que a preparação via co-impregnação. Para estes catalisadores mais ativos, resultados de XPS e de TPD indicam que a superfície das partículas metálicas presentes é composta de uma quantidade maior de átomos de níquel, e que a exposição deste metal aumenta com o aumento da temperatura de reação. Esta hipótese se sustenta pelo fato da seletividade dos catalisadores bimetálicos neste processo ser a mesma apresentada por um catalisador monometálico Ni/SiO₂, e diferente da apresentada pelo monometálico Pt/SiO₂, embora a atividade do bimetálico seja muito maior que a dos monometálicos. São sugeridos também alterações eletrônicas e efeitos geométricos no níquel, causados pela platina [79].

A adição de paládio a catalisadores de níquel suportados em γ -alumina para a reforma a vapor de n-octano também aumenta significativamente a atividade deste catalisador, aumentando também a seletividade a hidrogênio, em relação ao catalisador monometálico de níquel. A presença do paládio também aumenta a estabilidade quanto à deposição de carbono [80].

Catalisadores bimetálicos Ir-Ni, suportados em lantana (0,25%Ir-0,5%Ni/La₂O₃) são muito mais ativos e seletivos a gás de síntese do que os catalisadores monometálicos na oxidação parcial do metano. Enquanto os catalisadores monometálicos produzem apenas dióxido de carbono e água, os bimetálicos produzem altos teores de hidrogênio e monóxido de carbono. Isto é atribuído a um efeito de diminuição de temperatura de redução do níquel com a adição de irídio, e o aumento de resistência da fase metálica à oxidação [25].

A promoção da redução do níquel com adição de platina é constatada por ensaios de redução a temperatura de catalisadores de Ni/SiO₂. Verifica-se que a adição de platina leva a diminuição da temperatura de redução do níquel, fenômeno este atribuído a *spillover* do hidrogênio dissociado sobre a platina em direção ao níquel ainda não reduzido. É importante salientar que para que haja este fenômeno, a distância entre as partículas reduzidas e não reduzidas não deve

ser muito longa, de forma que o efeito é mais pronunciado quando os dois metais estão no mesmo suporte do que em uma mistura mecânica de catalisadores monometálicos [8].

Catalisadores bimetálicos ródio-níquel sobre hidrotalcitas MgAl-2 durante a reforma autotérmica do metano também apresentam atividade superior aos catalisadores monometálicos de níquel e de ródio. A presença de ródio previne a oxidação do níquel, e conseqüente desativação do catalisador, a altas velocidades espaciais. O ródio ancora partículas de liga metálica ródio-níquel resultando na formação de partículas metálicas pequenas, com alto grau de exposição. A parte do ródio exposta na partícula contribui para manter o níquel reduzido [81].

O efeito da adição de prata (até 0,6%) a catalisadores de níquel já foi verificado, observando-se um aumento significativo na estabilidade em relação à deposição de carbono dos catalisadores 15%Ni/Al₂O₃ na reforma a vapor do metano. No entanto, a adição de baixos teores deste metal leva a uma diminuição da atividade do catalisador [62].

2.3- Notas sobre *spillover* do hidrogênio

A mobilidade de reagentes e intermediários é um fenômeno bastante conhecido na catálise heterogênea. As espécies móveis são formadas na superfície de sítios que são distintos de onde a reação ocorre. Muito frequentemente, eles podem mostrar um tipo especial de atividade, o que pode abrir um novo caminho para o processo catalítico. Em alguns casos, a ativação das espécies e os sítios de reação do catalisador são separados (às vezes até em fases diferentes), e a espécie ativa formada na superfície de um sítio (por exemplo, em partículas de metais de transição, no caso do hidrogênio) se difunde até a superfície do outro sítio (exemplo, a um centro ácido em zeólitas) sem perder sua atividade. Este efeito é chamado de *spillover*, definido na Primeira Conferência em *Spillover* (Lyon, 1983) da seguinte forma: “*Spillover* envolve o transporte de uma espécie ativa adsorvida ou formada em uma primeira fase até outra fase que, nas mesmas condições, não adsorveria ou formaria a espécie. O resultado pode ser a reação desta espécie na segunda fase com outro gás adsorvido e/ou reação com, e/ou ativação da segunda fase.”. O fenômeno de *spillover* tem sido observado em muitas espécies pequenas, tal como o hidrogênio (e seus isótopos), oxigênio, nitrogênio, monóxido de carbono, o grupo funcional isocianato, e espécies orgânicas [82].

O *spillover* foi observado pela primeira vez por Kuriacose, nos seus estudos no fim da década de 1950 com a dessorção de hidrogênio de GeH_4 em contato com platina. Ele verificou que a formação de hidrogênio se quadruplica na presença da platina devido a uma recombinação de hidrogênio atômico facilitada pelo fio de platina. Este resultado experimental só podia ser explicado pela difusão de hidrogênio atômico até o fio, *i.e.* *spillover*, onde ele se recombina em hidrogênio molecular, que se dessorve mais facilmente. A primeira evidência do *spillover* se originou da observação da formação de H_xWO_3 a partir de WO_3 a temperatura ambiente, após aplicação de hidrogênio na presença de um catalisador contendo platina [82].

Apesar do *spillover*, especialmente do hidrogênio, ter sido continuamente estudado nas últimas quatro décadas, muitas questões ainda se mantêm não

respondidas. Especialmente sobre a natureza das espécies ativadas e sobre sua interação com a superfície ainda existem muitas questões não resolvidas [82].

A ocorrência de *spillover* de hidrogênio tem sido demonstrada na presença de muitos metais suportados, tais como Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, os quais adsorvem hidrogênio dissociativamente. Em particular, em espectroscopia na região do infravermelho, isso tem sido verificado para a platina. Apenas duas bandas foram observadas na adsorção de uma mistura de hidrogênio/deutério na platina, correspondendo a Pt-H e Pt-D, enquanto que três bandas, correspondendo a H₂, HD e D₂ ligados à platina, seriam esperadas no caso de adsorção molecular. Este resultado foi confirmado por ressonância magnética nuclear, que também indica presença de hidrogênio atômico. É claro que o fato de se formar H e D no catalisador contendo metais que adsorvem hidrogênio dissociativamente não permitem afirmar que estas espécies tenham migrado pela superfície. No entanto, a necessidade de dissociação no metal sugere que as espécies migrantes neste caso sejam atômicas [82].

Além disso, a habilidade das espécies de hidrogênio formadas de entrar dentro da rede de óxidos, como o WO₃ e MoO₃ também é um indicativo de sua natureza atômica. Este processo ocorre à temperatura ambiente quando o metal dissociador do hidrogênio está presente. Na ausência do metal, a migração do hidrogênio para dentro da estrutura destes óxidos ocorre somente a temperaturas acima de 400°C [82].

Na comparação entre Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ na interação com o hidrogênio, por dessorção a temperatura programada, verificou-se a existência de um pico característico do hidrogênio migrado ao suporte, a 480°C, nas amostras com metal. Este pico não se verifica na dessorção de hidrogênio da alumina após tratamento com hidrogênio molecular, mas foi verificado após tratamento com hidrogênio atômico, o que mostra que este pico pode ocorrer tanto pela presença do hidrogênio migrado, quanto pela adsorção de átomos de hidrogênio [82].

Um grande número de efeitos correspondendo ao *spillover* do hidrogênio e à produção de hidrogênio atômico externamente têm sido interpretado postulando a natureza atômica do hidrogênio proveniente do *spillover*. No entanto, apesar de após o *spillover* do hidrogênio e após a aplicação de átomos de

hidrogênio, os mesmos efeitos serem observados, a interação dos átomos de hidrogênio com a superfície pode mudar sua natureza física, especialmente sua carga. Conseqüentemente, pode ser concluído apenas que a adsorção dissociativa no metal e a formação externa de átomos H são dois meios de formar espécies atômicas ativas e de deixar estas espécies entrar em contato com a superfície. Portanto, a natureza física da espécie ativada por *spillover* deve ser considerada levando em conta sua interação com o suporte [82].

Diferentes espécies são discutidas para descrever o fenômeno de *spillover*: átomos H, íons H^+ e H^- , pares iônicos e H^{3+} . Um grande número de experimentos mostra a presença de hidrogênio atômico e de H^+ nos mesmos sistemas em condições semelhantes de análise, aparentemente variando seu estado dependendo do método de análise. Desta forma, a questão da natureza do hidrogênio no *spillover* só pode ser discutida considerando interações específicas destas espécies com o suporte [82].

Através da interpretação de uma variedade de experimentos, pode-se considerar o hidrogênio adsorvido como um doador de elétrons localizado na superfície do suporte. O estado eletrônico do hidrogênio adsorvido deve ser calculado levando em conta leis da mecânica quântica quanto ao sistema sólido/adsorbato. A carga do hidrogênio reflete na razão entre fracamente quimissorvido (hidrogênio neutro) e fortemente quimissorvido (hidrogênio iônico). Propõe-se a coexistência das fases H atômico e H^+ na superfície. Portanto resultados aparentemente contraditórios envolvendo a adsorção do hidrogênio podem ser entendidos. [83].

Desta forma, a razão entra a concentração das espécies de hidrogênio H/H^+ só pode ser determinada através das propriedades eletrônicas do sistema. Portanto, a capacidade de adsorção de H atômico e H iônico pode ser fortemente influenciada através da dopagem do sólido com doadores ou aceptores eletrônicos. Por exemplo, a adição de um doador eletrônico aumenta a densidade eletrônica do sólido, conseqüentemente diminuindo a transferência eletrônica do hidrogênio atômico ao sólido, enfraquecendo a adsorção. Este efeito é verificado com a adição de Ga_2O_3 , como doador eletrônico, ou Li_2O , como acceptor eletrônico, em

níquel. Verificou-se que a quantidade de hidrogênio adsorvido é maior na amostra promovida com Li, e menor na promovida com Ga, o que afirma o modelo [83].

Técnicas transientes e medidas de dessorção a temperatura programada baseadas na resposta de condutividade elétrica na caracterização do sistema H₂-Pt/Al₂O₃ mostram um aumento da condutividade elétrica na reação entre O₂-H₂, o que é explicado pela contribuição da condutividade protônica como resultado do aumento do número de prótons móveis: no momento da ignição da reação O₂-H₂, a quantidade de espécies hidrogênio móvel aumenta rapidamente, para compensar a “extinção” do hidrogênio pela queima. Isso evidencia o *spillover* de espécies de H⁺ na platina [84].

A quimissorção de hidrogênio na superfície de metais requer a dissociação da molécula H₂ no primeiro passo. Este processo é freqüentemente acompanhado pelo deslocamento de átomos da superfície do metal, levando a um fenômeno de reconstrução da superfície. Esta reconstrução da superfície pode ser um estágio precursor do ataque químico dos átomos de hidrogênio ao interior do metal, levando à ocupação dos chamados sítios de sub-superfície, à difusão ao interior da partícula e, finalmente, à formação de hidreto. Todos estes processos dependem extensivamente da estrutura cristalográfica da superfície. Desta forma, apenas um desarranjo leve nos átomos das camadas superiores da superfície ocorre no Rh, Ru e Re; uma reconstrução de fase estável com concentração de hidrogênio bem definida ocorre no Fe, Co e Ni; e reestruturação progressiva com difusão interna do hidrogênio e formação de hidreto é verificada no Pd [85]. Isso resulta a facilidade de armazenamento de hidrogênio no paládio, e a decomposição de hidreto nos ensaios de redução a temperatura programada de catalisadores baseados neste metal [73, 85].

3- Objetivos

Tendo em vista a necessidade da produção viável de hidrogênio para uso como combustível, observando que o processo de reforma autotérmica do metano apresenta a maior eficiência térmica para esta produção, eficiência esta fundamental para a produção de combustíveis, o objetivo central deste trabalho é o estudo do processo de reforma autotérmica do metano.

Visto que a reforma autotérmica do metano é um processo catalítico, o estudo de catalisadores ativos para o processo passa a ser uma etapa fundamental do trabalho.

Como o catalisador de níquel suportado em alumina se tornou convencional para o processo de reforma a vapor, devido ao seu preço e atividade, a promoção deste catalisador com platina, irídio e, particularmente, paládio é o foco principal do trabalho, visando o entendimento do efeito promotor dos metais nobres frente ao processo de reforma autotérmica do metano. A atenção particular ao paládio se dá devido ao seu preço, bastante inferior aos outros dois metais nobres.

4- Materiais e Métodos

4.1-Reagentes Utilizados

Para a preparação, caracterização e testes dos catalisadores, os materiais abaixo foram utilizados:

- γ -Al₂O₃ em *pellets* esféricos de 5mm (Degussa.)
- Ni(NO₃)₂.6H₂O (Aldrich Chem. Co.)
- H₂PtCl₆.2H₂O (Aldrich Chem. Co.)
- PdCl₂ (Aldrich Chem. Co.)
- Solução aquosa de Pd(NO₃)₂ 20% em massa (Aldrich Chem. Co.)
- IrCl₃.xHCl (Aldrich Chem. Co.)
- HCl 37% (Mallinckrodt AR)
- Ar Sintético (AGA)
- Hélio (AGA)
- Nitrogênio (AGA)
- Metano (AGA)
- Argônio (AGA)
- Hidrogênio (AGA)
- Mistura 5%H₂/N₂ (AGA)
- Mistura 2%CH₄/He (AGA)
- Mistura 1%O₂/N₂ (White Martins)

4.2- Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados por impregnações sucessivas via úmida dos metais na forma iônica sobre a alumina.

γ -Al₂O₃ em *pellets* (Degussa.) foi condicionada na granulometria de 115-150mesh e calcinada a 550°C por 5h, em fluxo de 80ml/min de ar sintético, com rampa de aquecimento de 10°C/min, para remoção de compostos voláteis possivelmente adsorvidos.

Na impregnação, uma solução aquosa 0,3mol/l de níquel foi preparada a partir de Ni(NO₃)₂.6H₂O e transferida a um balão de fundo redondo, juntamente com a alumina. O balão foi conectado a um rota-evaporador, acoplado a uma trompa de vácuo e mantido a 70°C, com agitação da suspensão, até a total evaporação do solvente. Em seguida, esta foi submetida a calcinação a 550°C por 5h em fluxo de 80ml/min de ar sintético, com rampa de aquecimento de 10°C/min, para decomposição do nitrato a óxido de níquel, resultando na fixação do níquel na alumina. Uma parte foi separada e o restante foi submetido às impregnações com metais nobres, seguindo-se o mesmo procedimento e utilizando soluções aquosas de ácido hexacloroplatínico e de cloreto de irídio III. Outros dois conjuntos de amostras foram preparados, partindo-se de cloreto ou de nitrato de paládio. Como o cloreto de paládio é muito pouco solúvel em água, houve necessidade de este ser dissolvido em solução de ácido clorídrico antes da diluição em água. O nitrato de paládio já se encontrava em solução, sendo necessária apenas sua diluição em água. Como as quantidades de metais nobres adicionadas ao catalisador foram muito baixas, foram necessárias maiores diluições que a empregada ao sal de níquel, para possibilitar a suspensão da alumina no balão de impregnação. Em seguida, todas as amostras foram calcinadas a 600°C por 5h em fluxo de 80ml/min de ar, com rampa de aquecimento de 10°C/min, para a fixação dos metais nobres no catalisador. A amostra sem metal nobre foi submetida ao mesmo tratamento térmico.

Após as calcinações finais, foram obtidas 9 amostras, que receberam as seguintes denominações:

- NiAl: amostra sem metal nobre;

- I-PtNiAl e II-PtNiAl: amostras com teores nominais de 0,1 e 0,3% em massa de platina;
- I-IrNiAl e II-IrNiAl, amostras com teores nominais de 0,1 e 0,3% em massa de irídio;
- I-PdNiAl-Cl e II-PdNiAl-Cl compostos com teores de 0,1 e 0,3% em massa de paládio, proveniente de cloreto de paládio;
- I-PdNiAl-N e II-PdNiAl-N, amostras com teores de 0,1 e 0,3% em massa de paládio, proveniente de nitrato de paládio.

O teor nominal de níquel, em todos os catalisadores, foi igual a 15%.

Também foram preparados catalisadores monometálicos de metal nobre, com teores nominais de 0,3% em massa, seguindo-se o mesmo procedimento utilizado para o níquel. As amostras foram denominadas PtAl, IrAl, PdAl-Cl e PdAl-N.

4.3- Caracterização dos Catalisadores

4.3.1- Análise química

Os teores de platina, paládio e níquel foram determinados por análise química, por espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente, em espectrômetro modelo Atomscan 25, da marca Thermo JarrellAsh.

4.3.2- Difração de Raios X

Estas análises foram efetuadas, para identificação das fases cristalinas formadas durante a preparação dos catalisadores, em difratômetro Rigaku Miniflex (30kV – 10mA), com varredura de 3° a 80°, a 2°/min, utilizando a radiação CuK- α , com filtro de níquel. Os resultados foram comparados com trabalhos anteriores e com a base de dados ICDD – International Center of Diffraction Data [8].

4.3.3- Determinação de área superficial específica – Método B.E.T.

As medidas de área superficial específica foram realizadas pelo método de B.E.T., em equipamento Quantachrome NOVA modelo 1200. As amostras foram previamente ativadas a 300°C, em nitrogênio, e resfriadas até a temperatura de -195°C, para possibilitar a adsorção física deste gás, em diferentes valores de pressão parcial [8].

Admitindo-se como válidas as hipóteses de B.E.T., com baixas pressões parciais para que não haja condensação capilar, aplicou-se a equação 32 para determinação do volume da monocamada adsorvida sobre a superfície do catalisador [8].

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

Onde: P é a pressão de operação;

V é o volume de gás adsorvido;

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

c é uma constante relativa às entalpias de adsorção e condensação do gás;
 V_m é o volume da monocamada de adsorção [8].

Com o valor de V_m , calculou-se o número de moléculas adsorvidas na monocamada a partir da equação 33. Sabendo que uma molécula de N_2 ocupa $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ a -195°C , determinou-se a área específica dos catalisadores [8].

$$n = \frac{V_m \cdot N_A}{VM} \quad (\text{eq.33})$$

Onde: n é o número de moléculas adsorvidas;

N_A é o número de Avogadro;

VM é o volume molar do gás na CNTP [8].

4.3.4- Determinação de volume e raio médio dos poros

Foram determinados, no mesmo equipamento utilizado na medida de área específica, a partir da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a -196°C . Considerando-se predominância de poros cilíndricos, o raio médio foi estimado pela equação

$$r = \frac{2 \cdot V}{S} \quad (\text{eq.34})$$

Onde: r é o raio médio dos poros;

V é o volume total dos poros;

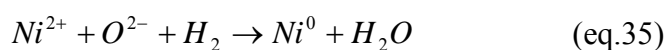
S é a área específica do catalisador (B.E.T.) [8].

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

Duas séries de ensaios foram efetuados no equipamento Micromeritics Pulse ChemSorb 2075, equipado com detector de condutividade térmica. A primeira série, denominada redução contínua a temperatura programada (TPRc- H_2), foi realizada para identificar as espécies de níquel redutíveis presentes no catalisador. Utilizou-se 50mg de catalisador, vazão de 30ml/min de mistura H_2/N_2 e rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, até 1000°C .

A segunda série de testes foi realizada nas mesmas condições de redução aplicadas no ensaio catalítico, que será descrito mais adiante. Neste caso, utilizou-se 100mg de catalisador, vazão de 80ml/min de mistura H₂/N₂, rampa de aquecimento de 10°C/min até 600°C e permanência em patamar de temperatura por 3h. A quantidade de H₂ consumida foi utilizada para o cálculo do grau de redução do catalisador. Para uma amostra em especial, foram feitas três análises, alternadas com resfriamento desde 600°C até a temperatura ambiente, em fluxo de mistura 1%O₂/N₂.

O cálculo do grau de redução foi realizado a partir das áreas sob as curvas de TPR, com auxílio de curva de calibração. Considerou-se a estequiometria da redução da equação 35.



Nesta reação, a água, gerada era capturada em uma trapa de etanol resfriado com nitrogênio líquido. Com o consumo de hidrogênio calculado, obteve-se a quantidade de níquel reduzido e através da relação entre o níquel reduzido e o níquel presente no catalisador, determinou-se o seu grau de redução. Deve ser observado que a redução do metal nobre não foi computada, devido ao baixo teor deste metal em relação à quantidade de níquel presente no catalisador.

4.3.6- Dessorção de hidrogênio a temperatura programada – TPD-H₂

Ensaio de dessorção de hidrogênio a temperatura programada foram utilizados para calcular a área metálica do catalisador. Estes ensaios também podem mostrar a possível influência eletrônica do metal nobre sobre o níquel, através de deslocamento de picos [86]. Os testes foram realizados no mesmo equipamento utilizado para os ensaios de TPR-H₂. Nestas análises, o catalisador, depois de reduzido por 3h a 600°C em mistura de 5%H₂/N₂ (amostra pós-TPR-H₂ com patamar), foi resfriado em fluxo de argônio até 25°C. Nesta temperatura, foi submetido a fluxo de 25ml/min de hidrogênio puro por 1h para a adsorção. Em seguida, o hidrogênio foi substituído por fluxo 30ml/min de argônio, por 24h, para a purga de hidrogênio acumulado nos poros, para que somente o hidrogênio

quimissorvido permanecesse no catalisador. Após a purga, iniciou-se o ensaio de dessorção do hidrogênio, em fluxo de 30ml/min de argônio, com velocidade de aquecimento 10°C/min até 600°C e permanência nesta temperatura até o fim do processo. Deve-se notar que, após a redução, o resfriamento deve ser feito na ausência de hidrogênio (em argônio), para evitar a adsorção forte do hidrogênio na alumina e a formação de compostos do tipo hidroaluminatos [8, 82].

Com uma calibração semelhante à das análises de TPR-H₂, e com a integração da curva de TPD-H₂, calculou-se a quantidade de hidrogênio adsorvido no catalisador. A adsorção do hidrogênio no níquel está representada na equação 36 (adsorção dissociativa), que foi utilizada para a determinação do número de sítios de níquel expostos:



Através da relação entre os sítios de níquel expostos e a quantidade de níquel reduzida (dada pelo TPR-H₂), determina-se o grau de dispersão do catalisador [8]. Considerando que cada sítio de níquel apresenta área superficial de $6,5 \times 10^{-20} \text{m}^2$, obtém-se a área metálica do catalisador [8].

Uma estimativa do diâmetro médio das partículas de metal foi realizada. Conhecido o grau de redução calculou-se a massa e o volume do metal reduzido (densidade do níquel metálico: $8,9 \times 10^3 \text{kg/m}^3$). Considerando partículas na forma de hemisférios, vale a equação 37:

$$d = \frac{6V}{A} \quad (\text{eq.37})$$

Onde: d é o diâmetro médio das partículas metálicas;

V é o volume de metal reduzido;

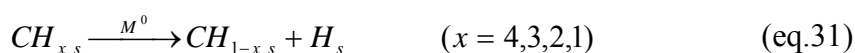
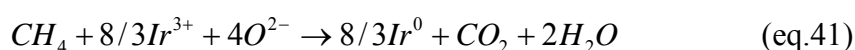
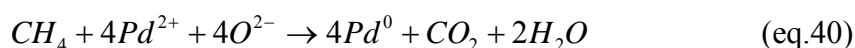
A é a área metálica.

Com o valor do diâmetro médio foi possível calcular o volume médio das partículas (considerando partículas hemisféricas).

4.3.7- Redução a temperatura programada com metano – TPR-CH₄

Para que possa ser aplicado em sistemas de células a combustível de pequeno porte, uma propriedade importante que o catalisador deve apresentar é a capacidade de proporcionar partida rápida, que consiste na auto-ativação, sem necessidade de redução prévia com hidrogênio [3]. Como na mistura reacional da reforma autotérmica o agente redutor é o metano, este é o responsável pela redução do catalisador. Desta forma, estes ensaios de redução a temperatura programada com metano foram realizados para verificar a possibilidade de auto-ativação e a temperatura em que esta ocorre. Esta análise foi realizada no mesmo equipamento utilizado para as análises de TPR-H₂ e de TPD-H₂. Utilizou-se 100mg de catalisador, vazão de 30ml/min de mistura 2%CH₄/He, rampa de aquecimento de 5°C/min e permanência em patamar a 600°C, até o fim do processo.

As reações simplificadas que governam o processo são as seguintes:



O equipamento foi operado com polaridade negativa. Desta forma, a liberação de dióxido de carbono juntamente com a água, por apresentarem condutividade térmica muito semelhante ao metano, porém bem menor que o hélio, tenderá a formar um pequeno sinal no sentido positivo, uma vez que o consumo de um mol de metano leva à liberação de um mol de dióxido de carbono e um mol de água segundo as equações 38 a 41. No entanto, a partir do momento em que se dá a formação de sítios metálicos, o processo representado pelas equações 31, 42 e 43 deve prevalecer, sendo que o consumo do metano pode ser

significativamente maior que a liberação de água, principalmente associada à liberação de hidrogênio (eq.42) e acumulação de carbono, e o sinal da análise passa a apresentar orientação na direção negativa.

Desta forma, apesar de diversas reações poderem ocorrer, os produtos liberados serão água, dióxido de carbono e, após a formação do metal, hidrogênio. Portanto, devido à complexidade do processo, não é possível se fazer cálculos com os resultados, do tipo grau de redução e área metálica, que eventualmente fosse diferente das medidas com TPR-H₂ e TPD-H₂. Os resultados desta análise serão interpretados qualitativamente, importando a temperatura de início da redução.

Com esta análise foi possível verificar a temperatura em que o catalisador, sem prévia redução com hidrogênio, se tornou ativo para a dissociação do metano e, conseqüentemente, para as reações de reforma do metano.

4.3.8- Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho por transformada de Fourier (DRIFTS)

Com o objetivo de verificar alterações eletrônicas no níquel, devido à presença do metal nobre, e a possibilidade de segregação e recobrimento da partícula de níquel por estes metais, foram realizadas análise de DRIFTS, com monóxido de carbono como molécula sonda, em equipamento Nicolet Magna-IR Spectrometer 750.

As amostras foram preparadas através de redução de 100mg por 3h a 600°C em 80ml/min de 5%H₂/N₂. Após a redução, as amostras foram passivadas a -70°C em fluxo de 1%O₂/N₂ e depois transferidas ao espectrômetro. Após a transferência, foi realizada uma nova redução a 500°C com 100ml/min de hidrogênio puro por 2h, diretamente no equipamento. Terminada a redução, ainda a 500°C, a alimentação do sistema foi trocada para 40ml/min de argônio e a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente, para adsorção de monóxido de carbono, através de pulsos de 12torr de pressão parcial deste gás em argônio e purga por 5min após cada pulso [8].

Após a purga, o espectro era coletado. O procedimento foi repetido até a saturação da superfície, constatada a partir da não alteração do espectro com novos pulsos de monóxido de carbono [8].

Após a saturação, iniciou-se o ensaio de dessorção, com elevação da temperatura em intervalos de 25°C. O espectro era coletado após um tempo de estabilização de 5min. O procedimento se repetiu até a total dessorção do monóxido de carbono, que foi constatado pela ausência de picos na análise [8].

4.3.9- Microscopia eletrônica de varredura

Para constatar a possível formação de fibras de carbono no catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, as amostras, após teste catalítico de estabilidade na reforma autotérmica, foram submetidas a ensaios de microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram revestidas com ouro, para evitar acúmulo de carga eletrostática. Os ensaios foram realizados em microscópio eletrônico Zeiss DSM 940 A. Para a visualização das fibras de carbono, a análise foi feita com elétrons secundários.

4.3.10- Análise termogravimétrica e térmica diferencial

Análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas, após os testes de estabilidade na reforma autotérmica, para quantificar a formação de carbono no catalisador. Utilizou-se o equipamento SDT 2960 SIMULTANEOUS DSC-TGA TA-INSTRUMENTS, com fluxo de ar sintético, e aquecimento a 10°C/min até 1000°C. Foram determinados a quantidade de carbono e observadas a eventual formação de fases de diferente interação com o catalisador e a temperatura de decomposição destas fases. Análises térmicas diferenciais (ATD) foram realizadas simultaneamente.

4.3.11- Microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).

Microscopia eletrônica de transmissão, realizada em microscópio Philips CM120, foi aplicada a amostras de catalisador de níquel monometálico e bimetálicos níquel-paládio, para verificar o tamanho e a composição das partículas metálicas.

4.3.12- Cálculo termodinâmico da composição das partículas metálicas

Esta seção é baseada na literatura [86].

Como os catalisadores produzidos neste trabalho são bimetálicos, duas questões necessitam ser esclarecidas:

- 1- há formação de partículas bimetálicas?
- 2- havendo tais partículas, qual sua composição superficial?

No caso de a resposta da primeira questão ser afirmativa, cálculos de termodinâmica de superfície podem prever a composição superficial de partículas metálicas, desde que estas estejam em equilíbrio. Para tal, é necessário definir a energia livre de Gibbs para a superfície e o interior de uma partícula, em uma liga AB:

$$G^s = E^s + P \cdot V^s - T \cdot S^s - \gamma A = \mu_A^s \cdot n_A^s + \mu_B^s \cdot n_B^s \quad (\text{eq.44})$$

$$G^b = E^b + P \cdot V^b - T \cdot S^b = \mu_A^b \cdot n_A^b + \mu_B^b \cdot n_B^b \quad (\text{eq.45})$$

Onde: G é a energia livre de Gibbs;

E é a entalpia;

P é a pressão;

T é a temperatura;

S é a entropia;

γ é a tensão superficial;

A é a área superficial do metal;

μ_i é o potencial químico do componente i ;

n_i é o número de mols de componente i ;

Os índices s e b correspondem a superfície e interior da partícula, respectivamente.

Para o caso de solução ideal (soluções bastante diluídas, como as estudadas neste trabalho), o lado extremo direito das equações 44 e 45 pode ser escrito da forma:

$$n_A^s \mu_A^{s,0} + n_A^s \cdot R \cdot T \cdot \ln x_A^s + n_B^s \mu_B^{s,0} + n_B^s \cdot R \cdot T \cdot \ln x_B^s - \gamma A = G^s \quad (\text{eq.46})$$

$$n_A^b \mu_A^{b,0} + n_A^b \cdot R \cdot T \cdot \ln x_A^b + n_B^b \mu_B^{b,0} + n_B^b \cdot R \cdot T \cdot \ln x_B^b = G^b \quad (\text{eq.47})$$

Onde: R é a constante dos gases;

x_i é a fração molar do componente i .

O índice 0 corresponde ao componente puro.

Os potenciais químicos dos componentes na superfície são definidos nas equações 48 e 49:

$$\mu_A^s = \left(\frac{\partial G^s}{\partial n_A^s} \right)_{T,P,n_B^s} \quad (\text{eq.48})$$

$$\mu_B^s = \left(\frac{\partial G^s}{\partial n_B^s} \right)_{T,P,n_A^s} \quad (\text{eq.49})$$

O mesmo pode ser escrito para o interior (índice b).

No equilíbrio, os potenciais químicos de um dado componente na superfície e no interior da partícula são idênticos.

$$\mu_A^s = \mu_A^b \quad (\text{eq.50})$$

Substituindo-se as equações 48, 49 e 50 nas equações 46 e 47, chega-se à equação 51.

$$\mu_A^{s,0} + R \cdot T \cdot \ln x_A^s - \gamma \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial n_A^s} \right) = \mu_A^{b,0} + R \cdot T \cdot \ln x_A^b \quad (\text{eq.51})$$

Para o metal A puro, aplica-se a equação 52.

$$\mu_A^{s,0} - \mu_A^{b,0} = \gamma \left(\frac{\partial A}{\partial n_A^s} \right)$$

(eq.52)

Como os sistemas analisados são soluções de A em B muito diluídas pode-se admitir sem cometer erro grosseiro que o acréscimo de área devido ao elemento A é igual ao acréscimo devido ao elemento B, ou seja,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_A^s}\right) = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B^s}\right) = a \quad (\text{eq.53})$$

Onde a é a área de cada átomo exposto do metal.

Desta forma, pode-se formular a equação de equilíbrio entre os componentes, onde ambos estão presentes na superfície e no interior da partícula (equação 54).

$$\gamma_A \cdot a + R \cdot T \cdot \ln x_A^s - R \cdot T \cdot \ln x_A^b = \gamma_B \cdot a + R \cdot T \cdot \ln x_B^s - R \cdot T \cdot \ln x_B^b \quad (\text{eq.54})$$

Sabendo que $x_A + x_B = 1$, tanto para a superfície (s), quanto para o interior da partícula (b), chega-se à equação da composição:

$$\frac{x_A^s}{(1-x_A^s)} = \frac{x_A^b}{(1-x_A^b)} \cdot \exp\left(\frac{(\gamma_B - \gamma_A) \cdot a}{R \cdot T}\right) \quad (\text{eq.55})$$

Esta aproximação de solução ideal prediz o valor mais alto de segregação possível. A introdução de não-idealidades pode diminuir a segregação e a introdução de efeitos de tamanho pode até reverter sua direção.

Para os cálculos da composição foram utilizados os valores das tensões superficiais da tabela 4.1 [86]:

Tabela 4.1: Valores das tensões superficiais dos metais

| Metal | Tensão Superficial γ (mJ/m ² a 0K) |
|-------|--|
| Ni | 2450 |
| Pd | 2100 |
| Pt | 2550 |
| Ir | 3100 |

O valor de a utilizado nestes cálculos foi o mesmo aplicado ao cálculo da área metálica ($a = 6,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{átomo} = 3,9 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{mol}$).

4.3.13- Espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível (DRS UV-Vis)

As amostras promovidas com o maior teor de paládio, via cloreto e via nitrato (PdAl-Cl, PdAl-N, II-PdNiAl-Cl, II-PdNiAl-N), foram submetidas a

análise de espectroscopia de reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível para verificar o composto de paládio formado no catalisador antes da redução.

O branco da análise foi feito com alumina, para as amostras monometálicas de paládio, e com a amostra NiAl, para as amostras PdNiAl.

4.4- Ensaios Catalíticos

4.4.1- Descrição do equipamento

Todos os ensaios catalíticos foram realizados na mesma montagem experimental, esquematizada na figura 4.1. Os gases alimentados ao sistema passam por um controlador de fluxo mássico (MKS Instruments, mod.247, com 4 canais). O reagente líquido (água) é alimentado por bomba pistão. Os reagentes são misturados na entrada do vaporizador, que opera a cerca de 270°C, e seguem para o reator, aquecido por um forno tubular equipado com controle de temperatura e de velocidade de aquecimento.

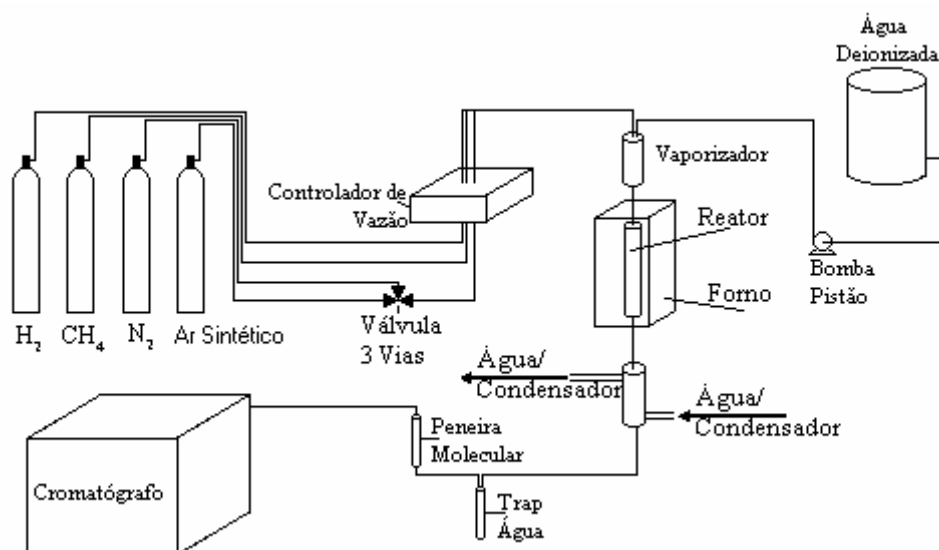


Figura 4.1: Fluxograma da linha de reações.

Os efluentes do reator são encaminhados a um condensador e a uma trapa, para remoção da água. A água residual (na pressão parcial de saturação) ainda presente na corrente de gás é removida em uma coluna de peneira molecular do tipo 13X. O efluente seco é analisado em cromatógrafo Varian 3800, equipado com duas válvulas com comando pneumático para injeção e dois detectores de condutividade térmica: um com nitrogênio como gás de arraste e coluna empacotada com peneira molecular 13X, para análise do hidrogênio e outro com hélio e duas colunas em série, sendo a primeira com recheio Porapak[®]-N para a retenção do dióxido de carbono, e a segunda com peneira molecular 13X, para

separação de nitrogênio, oxigênio, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

Utilizou-se reator com diâmetro interno de 0,9cm, construído em quartzo amorfo. Os catalisadores, com granulometria 115-150 mesh foram suportados, no interior do reator, em lã de quartzo e alfa-alumina. Um termopar, protegido por bainha de quartzo, monitorava a temperatura de reação, como mostra a Figura 4.2.

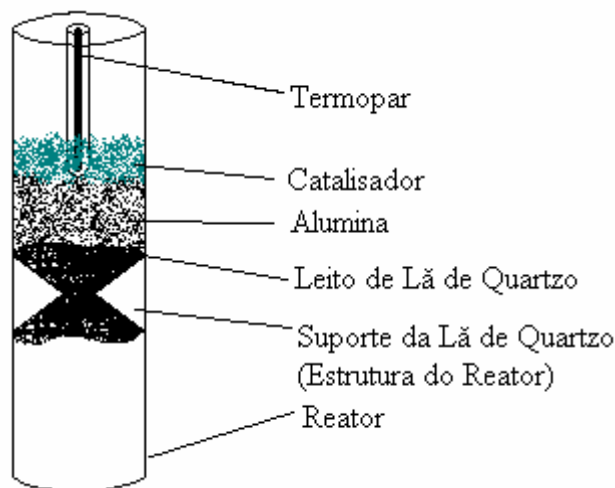


Figura 4.2: Esquema de montagem do reator para os testes em reator diferencial.

A conversão de metano foi calculada por balanço de carbono, considerando desprezíveis as quantidades retidas na forma de coque, uma vez que estas são muito pequenas em relação às vazões dos produtos. Para uma dada alíquota de gás, o metano como CH_4^0 corresponde à soma das frações molares de metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono da análise (equação 56).

$$CH_4^0 = CO + CH_4 + CO_2 \quad (\text{eq.56})$$

A conversão do metano é calculada, portanto, pela equação 57.

$$x\% = \frac{CH_4^0 - CH_4}{CH_4^0} \quad (\text{eq.57})$$

As conversões do metano a monóxido e a dióxido de carbono, e o rendimento a hidrogênio foram calculados pelas equações 58a, 58b e 58c, respectivamente. Este último termo foi calculado com base em metano convertido.

$$x_{CO}\% = \frac{CO}{CH_4^0} \quad (\text{eq.58a})$$

$$x_{CO_2} \% = \frac{CO_2}{CH_4^0} \quad (\text{eq.58b})$$

$$R_{H_2} \% = \frac{H_2}{CH_4^0 \cdot x} \quad (\text{eq.58c})$$

No balanço de energia, considerou-se a diferença de entalpia entre o gás que sai e o que entra no reator. O valor é ponderado na vazão de metano, e o valor de ΔH é dado, portanto, por mol de metano alimentado (equação 59).

$$\Delta H = \frac{H^s - H^e}{F_{CH_4}^0} \quad (\text{eq.59})$$

Os valores das entalpias de entrada e saída (H^e e H^s respectivamente) foram calculados pela soma das entalpias individuais dos gases na temperatura das correntes, a partir da entalpia de formação a 25°C, e os valores dos calores específicos dos gases a pressão constante [87], foram determinados de acordo com a equação 60.

$$H_i = H_i^{f,298K} + \int_{298}^T C_{p_i} dT \quad (\text{eq.60})$$

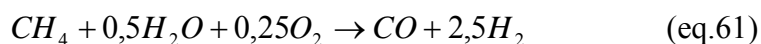
Onde: o índice i indica componente;

o índice $f,298K$ indica formação a 298K (25°C)

o índice T representa temperatura da corrente.

4.4.2- Estudo do processo de reforma autotérmica do metano

Estudou-se a atividade do catalisador, a estabilidade à deposição de carbono, a variação de entalpia e a composição dos gases gerados pela reforma autotérmica do metano. Partindo-se do processo de reforma a vapor em condições propícias à deposição de carbono (baixa razão vapor/carbono) e utilizando o catalisador monometálico Ni/ γ -Al₂O₃, foram realizados ensaios com diferentes razões de alimentação ar(oxigênio)/metano. Estes testes tiveram por base a situação termoneutra [43], representada pela equação 61.



Uma massa de 0,1000g de catalisador foi reduzida *in situ* pela passagem de 5%H₂/N₂ a 600°C, por 3h, com rampa de aquecimento de 10°C/min.

Os testes foram realizados a 600°C, pressão de 1bar absoluto, por 8 horas, com alimentação de 80ml/min de metano (a 1bar e 23°C), equivalente a 3,28x10⁻³mol/min e de 0,88g/h de água, que equivale a 8,15x10⁻⁴mol/min, correspondendo à razão vapor/metano de 0,25, ou seja, metade do valor estequiométrico da equação 61, razão esta extremamente favorável à deposição de carbono, como já descrito. As vazões de ar (21,3% em oxigênio) foram de 0ml/min, 16,25ml/min, 32,5ml/min e 48,75ml/min, correspondendo às razões molares O₂/CH₄ de 0, 0,04, 0,08 e 0,13 respectivamente, sendo este último correspondente à metade do valor estequiométrico da equação 61.

Durante os testes foi monitorada a composição dos gases de saída, para o cálculo do grau de conversão e do balanço de energia do processo. Após os testes, as amostras foram submetidas a análises termogravimétricas e análises de microscopia eletrônica de varredura, para caracterizar o carbono formado.

4.4.3- Testes dos catalisadores bimetálicos em reator com leitos estreitos.

Os catalisadores bimetálicos foram testados em três processos: na reforma a vapor, na oxidação parcial e na reforma autotérmica do metano, em condições estáveis quanto à deposição de carbono, com leitos de catalisador estreitos (até 1mm) para aproximação à situação isotérmica e com velocidades espaciais W/F (massa de catalisador dividido por fluxo molar de reagente) próximas entre si para facilitar a comparação dos resultados de um mesmo catalisador.

4.4.3.1- Reforma a vapor do metano

Os testes de reforma a vapor foram realizados com 0,1000mg de catalisador reduzido *in situ* a 600°C, com uma mistura 5% H_2/N_2 , por 3h, e a rampa de aquecimento de 10°C/min. Variou-se a temperatura do sistema de 600°C a 350°C, em intervalos de 50°C. As análises foram realizadas em triplicata, utilizando-se do valor médio para os cálculos. Para cada temperatura, foram calculados a conversão e o balanço de energia do processo.

As vazões de reagentes foram 40ml/min (1bar e 23°C) de metano, equivalente a $1,6 \times 10^{-3}$ mol/min e 7,1g/h de água, que equivale à vazão molar de $6,6 \times 10^{-3}$ mol/min, correspondendo à razão vapor/carbono de 4. A pressão absoluta utilizada nos testes foi de 1bar. A velocidade espacial W/F do processo foi de 12,2g.min/mol.

4.4.3.2- Oxidação parcial do metano

Após redução das amostras seguindo o mesmo procedimento da reforma a vapor, com o reator a 500°C, iniciava-se o processo com hidrogênio, para proteger a amostra de oxidação no contato com o oxigênio, seguido de adição de ar, mantendo-se o fluxo de hidrogênio. Um aumento significativo da temperatura era observado, em decorrência da oxidação do hidrogênio. Após estabilização da temperatura, a alimentação do metano era iniciada e a de hidrogênio encerrada.

Após esta etapa, a temperatura era ajustada novamente a 600°C, para início da análise dos produtos.

Assim como para a reforma a vapor utilizou-se 0,1000g de amostra, vazão de metano de 40ml/min, a 1bar e 23°C ($1,6 \times 10^{-3}$ mol/min), e 93,9ml/min de ar, a 1bar e 23°C, com 21,3% de oxigênio ($0,8 \times 10^{-3}$ mol/min de oxigênio, $3,9 \times 10^{-3}$ mol/min de ar). A pressão absoluta do teste foi de 1bar. A velocidade espacial do processo (W/F) foi de 18,2g.min/mol, e a razão oxigênio/metano de 0,5.

Também como na reforma a vapor, variou-se a temperatura de reação em intervalos de 50°C, de 600°C a 300°C. Em cada temperatura, foram realizadas três análises, computando-se suas médias. Foram calculados a conversão e o balanço de energia do processo.

4.4.3.3- Reforma autotérmica do metano

O procedimento de redução foi o mesmo utilizado na reforma a vapor e oxidação parcial. Após a redução, o catalisador foi levado a 500°C e iniciou-se o processo com hidrogênio, seguida da adição de ar e de metano. Após alguns instantes, o fluxo de hidrogênio foi encerrado e, obtida a estabilização da temperatura, foi iniciada a alimentação de água. A temperatura foi ajustada em 600°C e, após estabilização, iniciavam-se as análises.

Variou-se a temperatura de reação de 600°C a 350°C, em intervalos de 50°C. Para cada temperatura, foram feitas três análises, sendo computada a média das três.

As vazões de alimentação foram de 20ml/min de metano, medido a 23°C e 1bar ($8,2 \times 10^{-4}$ mol/min), 47ml/min de ar (21,3% O₂), medido também a 23°C e 1bar ($1,9 \times 10^{-3}$ mol/min de ar, com $4,1 \times 10^{-4}$ mol/min de oxigênio), e 3,9g/h de água ($3,3 \times 10^{-3}$ mol/min). A pressão do reator no teste foi de 1bar absoluto. A razão vapor/metano do processo foi de 4, e a razão oxigênio/metano foi 0,5. A velocidade espacial do processo (W/F) foi de 16,6g.min/mol.

4.4.4- Testes de partida

Os testes de partida foram feitos para verificar a atividade do catalisador na reforma autotérmica do metano, sem prévia redução com hidrogênio, e a capacidade de funcionamento intermitente do catalisador. Massas de 0,1000g de catalisador foram submetidas a aquecimento, em fluxo de ar sintético, até 530°C. Nesta temperatura iniciava-se a alimentação de metano e de água. Após ajuste da temperatura a 600°C dava-se início à análise dos produtos, em triplicata, computando-se o valor médio das frações molares. Quando necessária, foi realizada redução prévia, *in situ*, do catalisador, a 600°C, com fluxo de 40ml/min de hidrogênio puro.

Após as análises, se encerrava a alimentação de água e metano, e o catalisador era submetido a fluxo de ar a 600°C, por cerca de uma hora, para reoxidação do metal e desativação do catalisador. Com o catalisador desativado, a temperatura era novamente levada a 530°C, em fluxo de ar e, nesta temperatura, um novo processo de partida era realizado. Este procedimento foi repetido por cinco vezes para cada amostra.

Os testes foram realizados a pressão absoluta de 1bar e com vazões de reagentes iguais à da reforma autotérmica do metano. Após o teste, algumas amostras foram removidas do reator e submetidas a análises de redução a temperatura programada com hidrogênio com patamar a 600°C e a difração de raios X.

4.4.5- Estudo das reações em reatores longos

As amostras promovidas com platina e paládio e a não promovida foram submetidas a testes em reatores longos (1,1cm), com o intuito de se verificar o perfil de temperatura do processo em reatores não isotérmicos.

Estes estudos foram feitos com carga de 1,0000g de catalisador no reator. Para tal, as amostras foram previamente reduzidas em fluxo de 80ml/min de mistura 5% H_2/N_2 por 3h a 600°C. Estes testes foram feitos com as amostras NiAl, I-PtNiAl, I-IrNiAl, I-PdNiAl-Cl e I-PdNiAl-N.

Foram feitos testes de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica do metano. Para o teste de reforma a vapor, foram utilizadas vazões de 140ml/min de metano, que corresponde a $5,7 \times 10^{-3}$ mol/min, e 24,85g/h de vapor, que equivale a $2,30 \times 10^{-2}$ mol/min (vapor:metano = 4:1). Para a oxidação parcial, utilizou-se de 140ml/min de metano, correspondendo a $5,7 \times 10^{-3}$ mol/min e 326,7ml/min de ar sintético, contendo $2,8 \times 10^{-3}$ mol/min de oxigênio (oxigênio:metano = 0,5:1). Já para os testes de reforma autotérmica do metano foram utilizados 80ml/min de metano, que equivale a $3,2 \times 10^{-3}$ mol/min, 14,2g/h de vapor, que corresponde a $1,31 \times 10^{-2}$ mol/min, e 187,8ml/min de ar sintético, com $1,6 \times 10^{-3}$ mol/min de oxigênio (metano:oxigênio:vapor = 1:0,5:4). As velocidades espaciais (W/F) para a reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica foram respectivamente 34,8g.min/mol, 53,1g.min/mol e 42,0g.min/mol.

Os testes foram feitos com entrada dos gases no leito a 480°C, para que não se superasse a temperatura de redução do catalisador (600°C) ao longo do leito. A pressão de reação ficou próxima da ambiente.

O reator foi montado de acordo com o esquema da Figura 4.3. este sistema era envolto em uma camisa de cobre para uniformizar a transferência de calor do forno ao longo do leito catalítico.

Neste teste, com o auxílio de uma régua sobre o reator, o termopar foi ajustado para medir a temperatura no início do leito e era deslocado ao longo do poço para medida de temperatura ao longo do leito.

Antes de se iniciar a reação o perfil de temperatura do leito era medido para calibração do sistema sem reação, em fluxo de nitrogênio e vapor nas vazões dos testes.

Dado o início do processo, as temperaturas eram medidas após um tempo de estabilização do sistema.

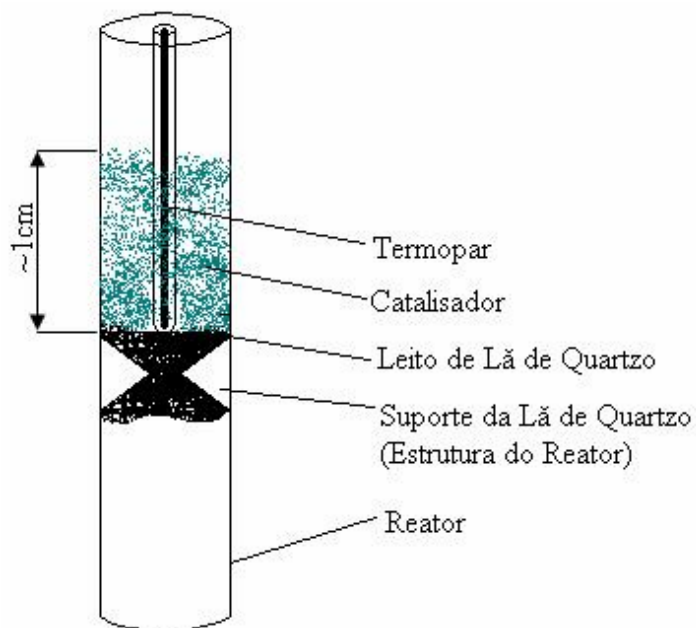


Figura 4.3: Esquema de montagem do reator para os testes em reator longo.

4.4.6- Composição de equilíbrio das reações.

As concentrações dos produtos das reações estudadas, considerando equilíbrio termodinâmico, foram calculadas a partir do simulador de processos químicos *Aspen Plus v.10* (Aspen Technology Inc.).

Para a reforma a vapor, foram consideradas as reações mostradas nas equações 3 e 4:



Para o processo de oxidação parcial, considerou-se, além destas duas reações, a equação 16.



5- Resultados e Discussões

A seção de resultados e discussões será dividida em três partes: estudo do processo de reforma autotérmica do metano; estudo funcionamento do catalisador de níquel e dos promotores; e ensaios em reatores longos.

5.1- Estudo do processo de reforma autotérmica do metano

A reforma autotérmica consiste na combinação da reforma a vapor com a oxidação parcial do metano [1-11, 16-21, 38-53]. É, portanto, de se esperar que os problemas de deposição de carbono no catalisador, que ocorrem nos dois processos, aconteçam também na autotérmica. De fato, alguns trabalhos citam a deposição de carbono como um inconveniente do processo [2, 20, 43]. Como as informações da literatura sobre este assunto são pouco comuns, realizaram-se estudos para verificar a viabilidade deste processo em relação à deposição de carbono, através da adição de ar, junto com os outros reagentes da reforma a vapor utilizando o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ a 600°C, em condições favoráveis à formação de depósitos de carbono.

Os resultados da composição da corrente do produto em função do tempo, para cada razão de alimentação O₂/CH₄ estão na figura 5.1. Nesta figura, pode-se perceber que não há água na saída em nenhum dos testes, o que leva à conclusão de que ela é totalmente consumida durante o ensaio. No experimento com razão de alimentação O₂/CH₄ = 0, como não foi inserido ar na alimentação, também não se observam oxigênio e nitrogênio no produto. Nos outros experimentos é observada a presença de nitrogênio no produto, por este ser um inerte na pressão utilizada nos testes. Porém o oxigênio, assim como a água, também é totalmente consumido.

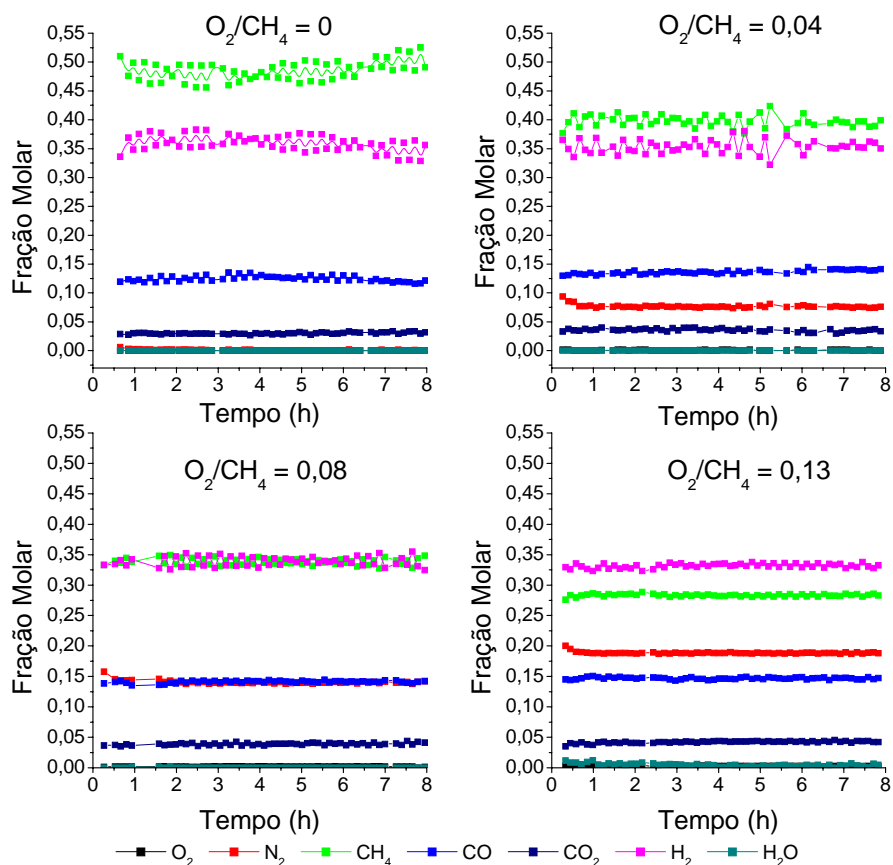


Figura 5.1: Composição da saída em função do tempo, para o ensaio com $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0,25$.

A formação de pequena quantidade de dióxido de carbono no teste sem oxigênio se dá devido à reação de deslocamento gás-água (eq.4).

A figura 5.2 mostra o efeito da variação da razão O_2/CH_4 na alimentação sobre a composição dos gases de saída, após quatro horas de reação. Com exceção das frações molares de nitrogênio e de metano, não se verificam alterações significativas no produto.

A presença de nitrogênio não acarreta prejuízo ao processo de produção de hidrogênio para células a combustível, pois esta diluição pouco interfere no potencial das células [4].

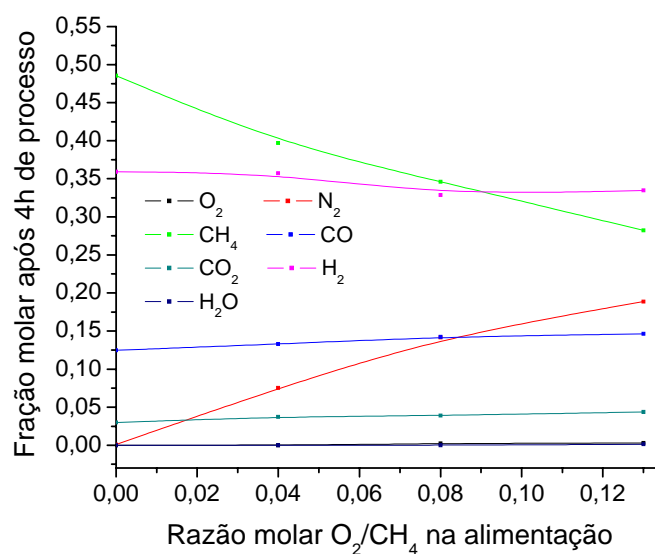


Figura 5.2: Composição de saída em função da razão O_2/CH_4 na alimentação, após 4h de reação. Razão $H_2O/CH_4=0,25$ na alimentação.

A figura 5.3 mostra o comportamento da conversão do metano ao longo dos testes.

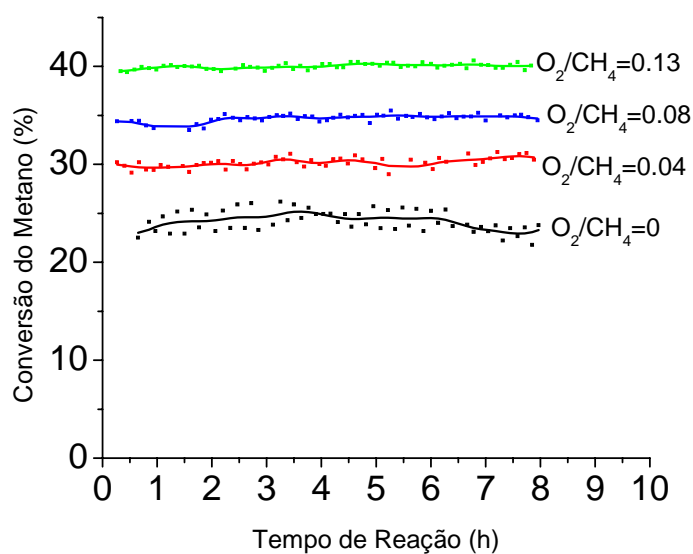


Figura 5.3: Conversão do metano em função do tempo, para o ensaio com $H_2O/CH_4=0,25$.

Pode-se verificar que, embora sofram pequenas oscilações, as curvas de conversão não mostram tendência de perda de atividade do catalisador, mesmo nos testes com razão $O_2/CH_4 = 0$, o que sugere que, caso haja a formação de

carbono, ele não é do tipo encapsulante, que recobre a superfície do metal, pois este causa uma perda de atividade [10].

É constatado também na figura 5.3 que, na ausência de oxigênio, a conversão do metano oscila próximo de 25%, correspondendo à limitação do processo pelo vapor de água (a estequiometria do processo de reforma a vapor é de $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$ próxima de 1:1 – eq.3 e 4). Por este motivo, não se verifica a saída de água na figura 5.1, pois esta é totalmente consumida. No entanto, devido à existência da reação “shift” (eq.4), que consome parte do vapor, o valor de conversão está um pouco abaixo de 25%.

Observa-se na figura 5.3 um aumento da conversão do metano com o aumento do teor de oxigênio, também apresentado na figura 5.4, após 4 horas de reação. Este aumento se dá pela oxidação do metano sobre os sítios de níquel, uma vez que os compostos oxigenados do processo, o vapor e o próprio oxigênio, estão em quantidade muito baixa e são, portanto, os limitantes do processo. Pelo fato do aumento da conversão ser praticamente linear com o teor de oxigênio, pode-se concluir que este se dá exclusivamente pela limitação da alimentação, uma vez que a reação se encontra distante do equilíbrio termodinâmico.

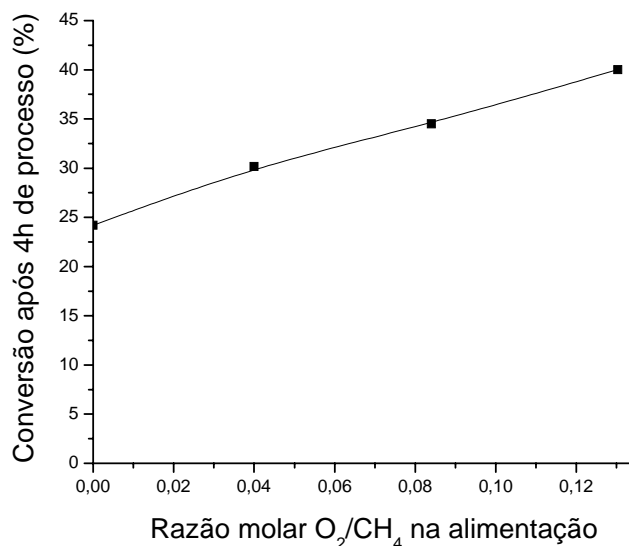


Figura 5.4: Conversão de metano após 4h em função da razão molar O_2/CH_4 na alimentação.

Na figura 5.5 são apresentadas as conversões do metano a monóxido e a dióxido de carbono. A conversão a monóxido de carbono aumenta com a adição de oxigênio, o que está de acordo com estudo termodinâmico do processo [2].

Entretanto, como pode ser visto na figura 5.6, a razão de produtos CO/CO₂ apresenta tendência de queda com aumento do teor de O₂ na alimentação. Isso pode se dar, tanto através de uma oxidação mais profunda do metano, quanto pela oxidação do monóxido de carbono, com a adição do oxigênio.

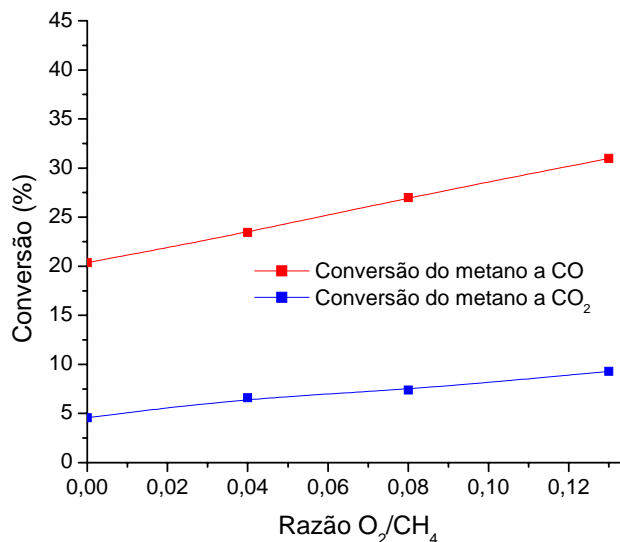


Figura 5.5: Conversões do metano a monóxido e a dióxido de carbono, em função da razão O₂/CH₄.

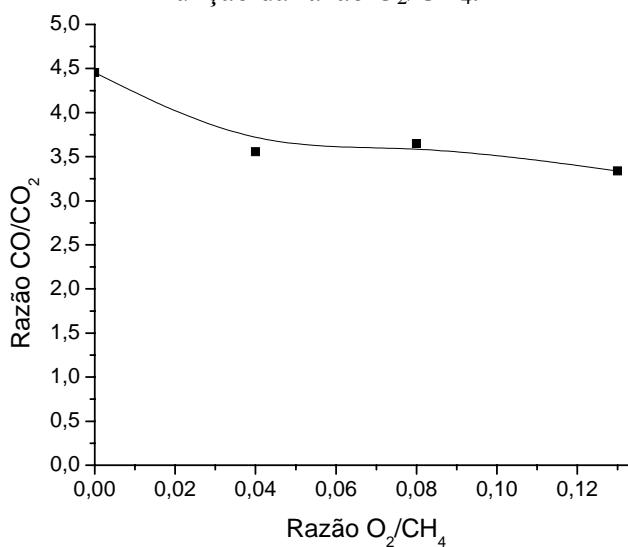


Figura 5.6: Razão entre as conversões do metano a monóxido e a dióxido de carbono em função da razão de alimentação O₂/CH₄.

Na figura 5.7 pode ser percebida uma leve tendência à diminuição do rendimento do metano a hidrogênio, com o aumento da razão O₂/CH₄. Isto ocorre porque a oxidação parcial do metano (eq.15) apresenta um rendimento a hidrogênio menor que a reforma a vapor (eq.3).

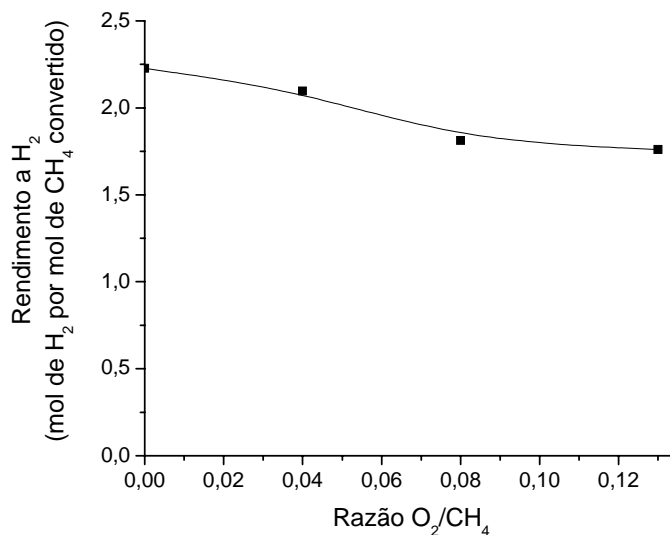


Figura 5.7: Rendimento a hidrogênio em função da razão O₂/CH₄.

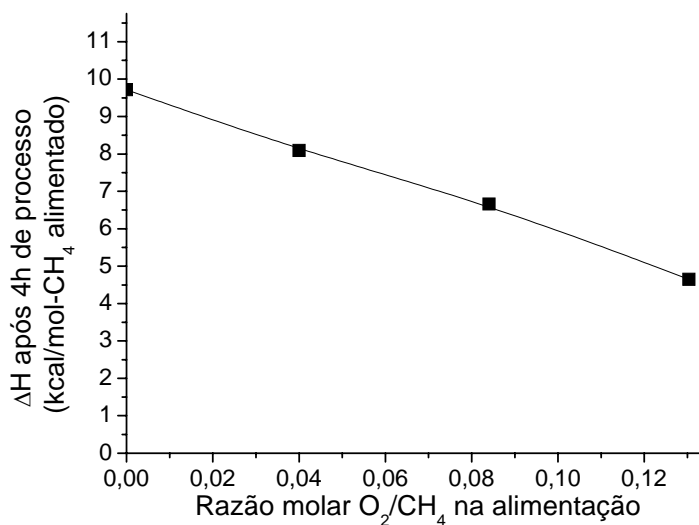


Figura 5.8: Variação da entalpia do processo após 4h em função da razão O₂/CH₄ na alimentação.

A figura 5.8 mostra a variação de entalpia do processo (balanço de energia) em função da razão O₂/CH₄ da alimentação. Verifica-se que o processo na ausência de oxigênio é endotérmico. Com a adição de oxigênio, se observa a tendência de decréscimo, praticamente linear, da diferença de entalpia com o

aumento da razão O_2/CH_4 , o que se ocorre devido às variações de entalpia das reações mostradas nas eq.3 e 15.

Deve se observar que, com a razão de alimentação $O_2/CH_4 = 0,13$, o balanço de energia deveria mostrar a situação termoneutra, caso as reações pudessem ser representadas pela equação 62 [43]:



O fato de a reação apresentar uma variação levemente positiva da entalpia significa que o modelo não é totalmente válido. De fato, a equação 62 não prevê a formação de dióxido de carbono, que na verdade ocorre, como visto na figura 5.1. Isso mostra que o modelo teórico de reação representada por esta equação não é perfeitamente adequado.

Os resultados das análises termogravimétricas e térmicas diferenciais das amostras após oito horas de reação estão na figura 5.9.

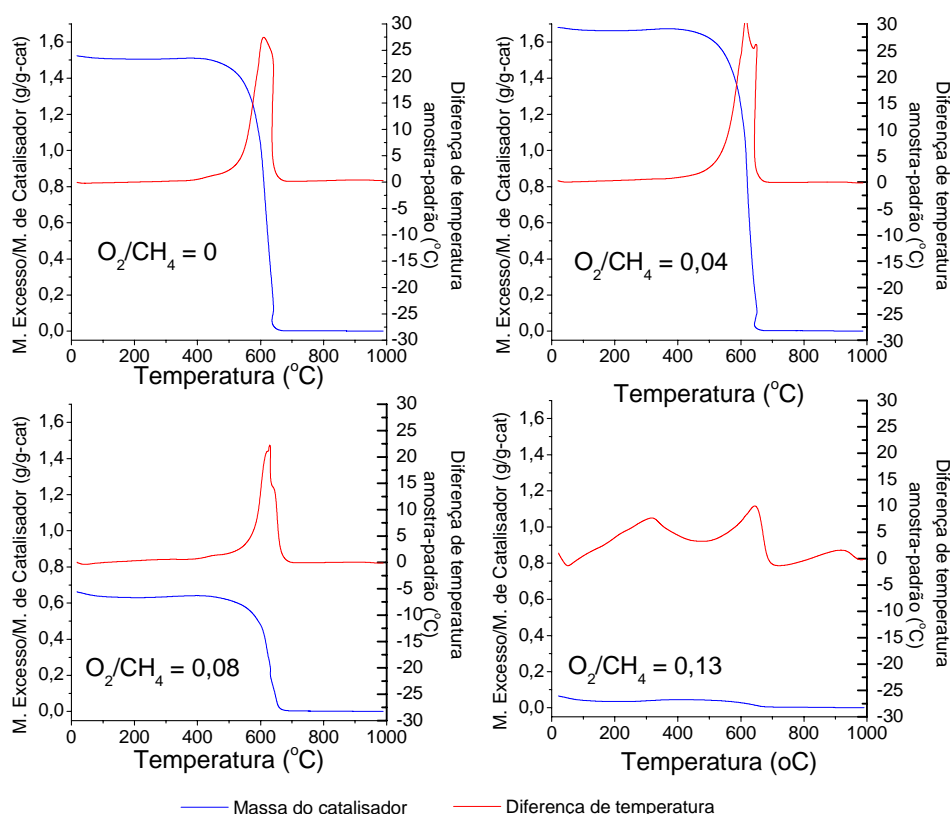


Figura 5.9: Análise termogravimétrica e térmica diferencial das amostras após 8h de testes catalíticos.

O eixo à esquerda de cada gráfico é o valor calculado pela equação 63.

$$Valor = \frac{MP - MF}{MP} \quad (\text{eq.63})$$

Onde: MP é o valor da massa pesada na termobalança à dada temperatura;
 MF é o valor da massa final, após toda a perda na análise.

Pode-se verificar, pelos resultados de ATD na figura 5.9, que a perda de massa é acompanhada por um aumento da temperatura da amostra. Este aumento indica que a reação é exotérmica, correspondendo à queima do carbono acumulado, uma vez que a análise é feita em atmosfera oxidante. Também é visível que a perda de massa se dá predominantemente a uma temperatura fixa, de 600°C, independente da quantidade de oxigênio adicionado na reação de reforma autotérmica, o que é um indicativo de que todo o carbono que se deposita apresenta igual interação com o catalisador, podendo significar a predominância de apenas uma fase de carbono. Observa-se também uma grande variação na quantidade de carbono com as diferentes razões O_2/CH_4 . Esta diferença é mais visível na figura 5.10.

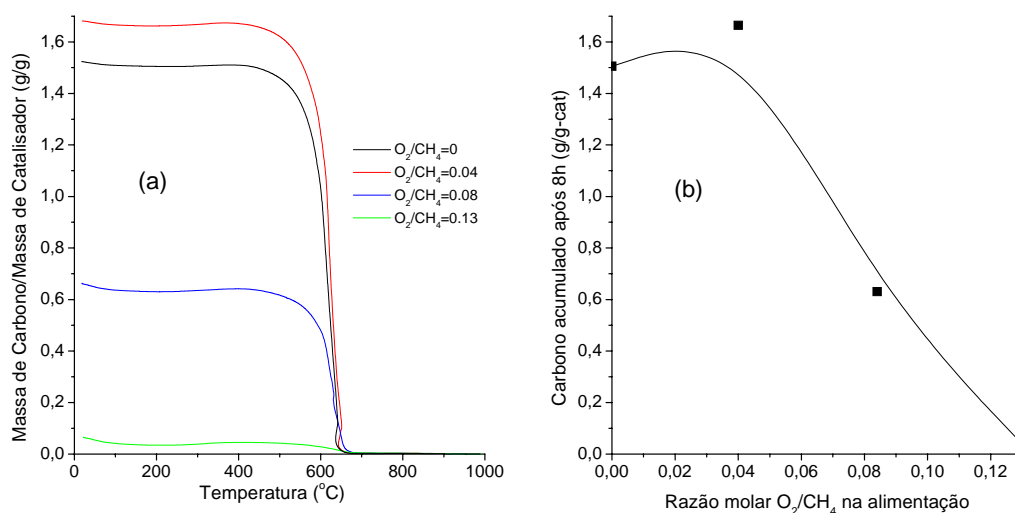


Figura 5.10: (a) Agrupamento das análises termogravimétricas das amostras e (b) quantidade de carbono depositada nas amostras após 8h de teste catalítico.

As figuras 5.11-5.14 mostram as micrografias dos catalisadores após 8h de reação, feitas em microscópio eletrônico de varredura.

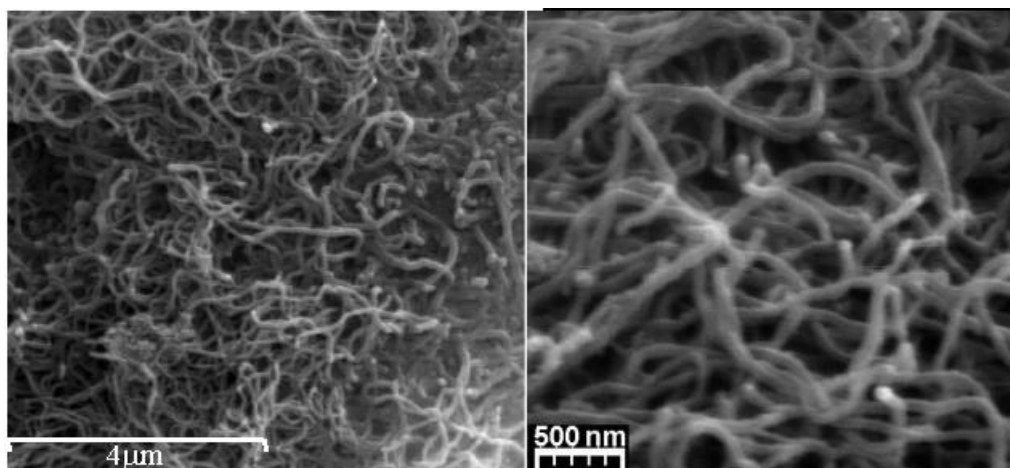


Figura 5.11: Micrografia do catalisador após teste catalítico da amostra NiAl com razões $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0,25$ e $\text{O}_2/\text{CH}_4=0$ na alimentação. À esquerda, aumento de 10000x e, à direita, aumento de 30000x.

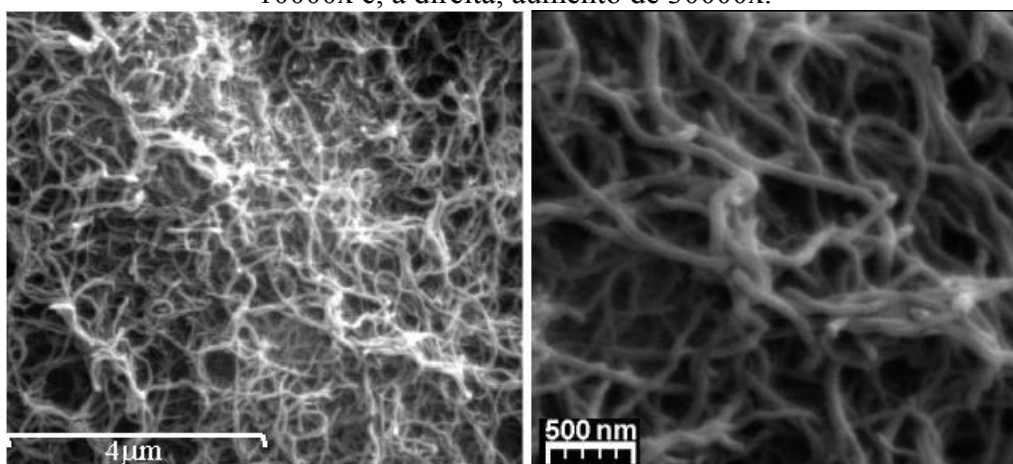


Figura 5.12: Micrografia do catalisador após teste catalítico da amostra NiAl com razões $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0,25$ e $\text{O}_2/\text{CH}_4=0,04$ na alimentação. À esquerda, aumento de 10000x e, à direita, aumento de 30000x.

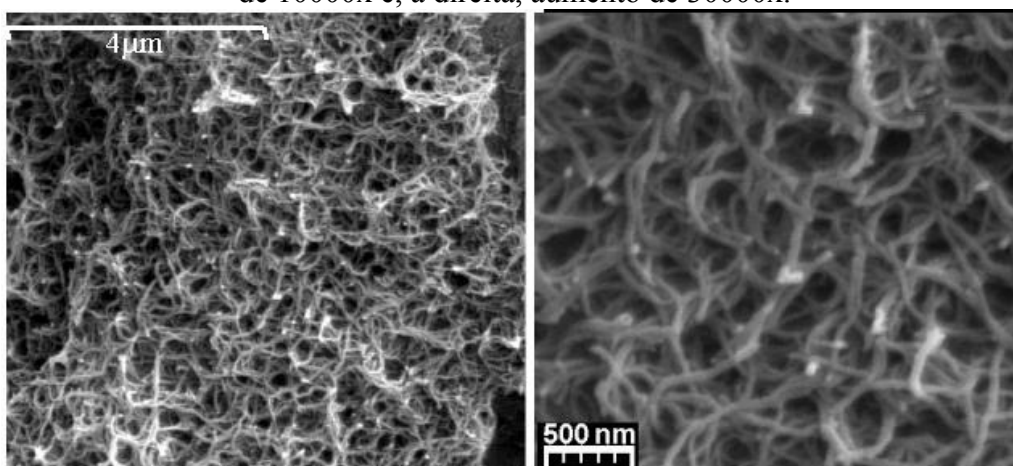


Figura 5.13: Micrografia do catalisador após teste catalítico da amostra NiAl com razões $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0,25$ e $\text{O}_2/\text{CH}_4=0,08$ na alimentação. À esquerda, aumento de 10000x e, à direita, aumento de 30000x.

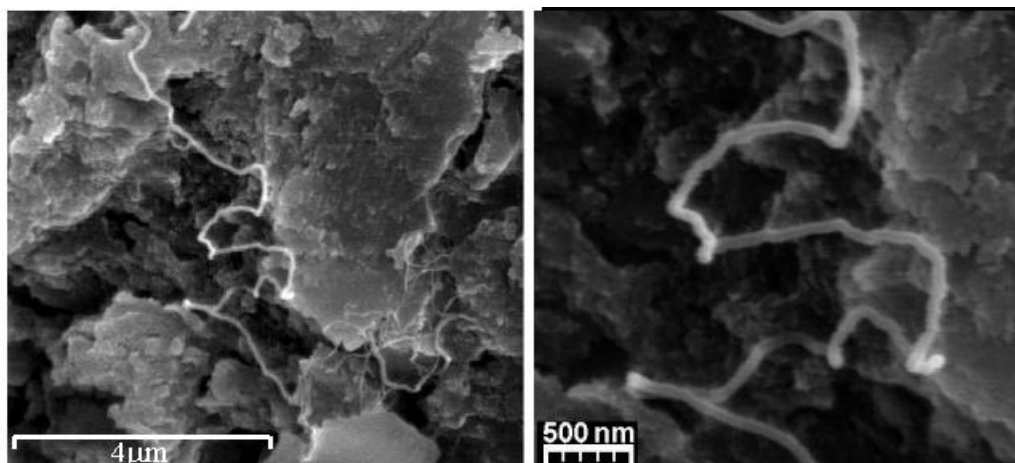
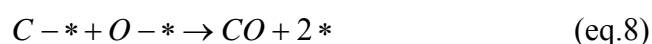


Figura 5.14: Micrografia do catalisador após teste catalítico da amostra NiAl com razões $H_2O/CH_4=0,25$ e $O_2/CH_4=0,13$ na alimentação. À esquerda, aumento de 10000x e, à direita, aumento de 30000x.

Pode-se verificar, nestas micrografias, que a deposição de carbono se dá na forma de filamentos. Estes filamentos são depósitos característicos das reações de reforma do metano. Para que estes depósitos ocorram, primeiramente ocorre a dissociação do metano em carbono atômico adsorvido, também denominado de (C_α). Esta fase de carbono é altamente reativa e faz parte do mecanismo das reações de reforma, devendo ser removido pelo oxigênio atômico adsorvido, proveniente do composto oxigenado da reforma, segundo a reação da equação 8 [10, 12, 13].



Se há escassez de oxigênio atômico, devido a uma baixa quantidade de vapor ou oxigênio, como ocorre nestes experimentos, esta remoção não ocorre e este átomo de carbono poderá se dissolver na superfície do níquel e migrar, por difusão, para a interface níquel-suporte, movido pelo gradiente de concentração. O carbono se acumulará no suporte, formando a fibra de carbono, fase esta denominada *whisker* [12]. Esta fibra não afeta a atividade do níquel, como foi observado na figura 5.3, uma vez que o carbono se acumula entre o níquel e o suporte, e a superfície permanece acessível, porém o volume do catalisador tende a aumentar, proporcionando aumento da perda de carga do processo [12].

Constata-se, também, que, com razões de alimentação $H_2O/CH_4=0,25$ e $O_2/CH_4=0,13$, a 600°C a reação de reforma autotérmica do metano é

potencialmente viável em relação à desativação do catalisador por deposição de carbono.

A análise termodinâmica do processo mostra que para razões vapor/metano próximas de 0,2, apenas com razões oxigênio/metano 0,5 (air ratio = 0,25) o processo está livre da deposição de carbono, como foi observado na figura 2.15 [2]. Portanto a não-deposição de carbono ocorrendo para condições mais severas não pode ser explicado pela termodinâmica, e sim pelo comportamento do catalisador.

Dois modelos podem ser utilizados para explicar a diminuição do acúmulo do carbono:

O primeiro é o de remoção deste através da oxidação pelo oxigênio. Como a difusão do carbono através da partícula do níquel ocorre por todo o processo [10,12,13], espera-se que não haja variação significativa na taxa de formação de carbono ao longo do tempo de experimento. Foi constatada, no teste reacional sem adição de oxigênio, a deposição de 1,5g de carbono por grama de catalisador, por 8h. Isso significa uma taxa média de $3,125 \times 10^{-3}$ g/g-cat/min ou uma taxa molar de $2,604 \times 10^{-4}$ mol/g-cat/min. Para que não haja formação de filamento de carbono, é necessário que o carbono depositado seja imediatamente removido pelo oxigênio, sem acúmulo. Para que isto ocorra, a vazão de oxigênio adicionada deve ser, no mínimo, igual à metade da velocidade de acúmulo de carbono ($1,302 \times 10^{-4}$ mol/g-cat/min), considerando a oxidação deste a monóxido de carbono (eq.64), ou igual à taxa de acúmulo ($2,604 \times 10^{-4}$ mol/g-cat/min), considerando a formação de dióxido de carbono (eq.65).



As vazões molares específicas de oxigênio utilizadas (vazão molar dividida pela massa de catalisador) foram de 0mol/g-cat/min ($O_2/CH_4 = 0$), $1,3 \times 10^{-3}$ mol/g-cat/min ($O_2/CH_4 = 0,04$), $2,6 \times 10^{-3}$ mol/g-cat/min ($O_2/CH_4 = 0,08$), e $4,3 \times 10^{-3}$ mol/g-cat/min ($O_2/CH_4 = 0,13$).

Com a adição de ar até a razão O_2/CH_4 até 0,08, a deposição de carbono é mais rápida que a sua remoção, ocorrendo acúmulo na forma de filamentos, o que pode ser um indicativo de que a ligação do oxigênio ao carbono é a etapa

limitante. Não é possível afirmar com certeza, no entanto, se a espécie que remove o carbono é o oxigênio molecular ou o atômico. Já na razão O_2/CH_4 igual a 0,13, não há acúmulo de carbono, o que indica que só nestes teores de oxigênio a velocidade de remoção supera a de deposição de carbono. Ocorre aumento da conversão com o aumento do oxigênio alimentado por ser este o reagente limitante do processo.

O outro modelo considera o “controle do tamanho das partículas” (*ensemble size control*), que é um método de minimização da deposição de coque sobre o catalisador. A deposição de coque no catalisador requer a polimerização do carbono monoatômico adsorvido (C_a). Esta polimerização, para ocorrer, exige a presença de mais sítios ativos próximos do que os requeridos pela reação de reforma ou oxidação do metano. Desta forma, limitando a partícula metálica em um número de sítios insuficiente para a polimerização, a deposição de carbono pode ser evitada nos processos de reforma e oxidação do metano. Este método é denominado de controle de tamanho de partículas. O processo SPARG (Sulfur Passivated Reforming), propriedade da empresa Haldor-Topsøe, utiliza este conceito, através da adição de uma pequena quantidade de ácido sulfídrico na alimentação do processo. O ácido sulfídrico é um veneno para o catalisador de níquel e, em pequenas quantidades, desativa alguns sítios das partículas metálicas, diminuindo-se a quantidade de sítios próximos, e minimizando, assim, a deposição de coque [10].

A adsorção do oxigênio resulta em oxidação e, conseqüentemente, desativação do sítio de níquel em algumas regiões da partícula, formando ilhas de sítios ativos sobre regiões inativas. Por analogia ao processo SPARG, pode-se falar que estas ilhas, por serem menores que as partículas originais, apresentam menor tendência à deposição de carbono. Isso é evidenciado pela diminuição dos diâmetros médios das fibras de carbono, com o aumento da razão O_2/CH_4 , como mostraram as análises de microscopia eletrônica de varredura. As fibras formadas no processo sem alimentação de oxigênio apresentam tamanhos médios de 150nm, passando para 100nm na razão de alimentação O_2/CH_4 de 0,04 e chegando a 70nm, na razão de alimentação O_2/CH_4 de 0,08, como mostram as figuras 5.11-5.14. Neste modelo, portanto, a diminuição do diâmetro deve-se à

diminuição do tamanho da partícula, através do envenenamento com oxigênio, o que desfavorece a formação de carbono até sua inibição, na razão $O_2/CH_4 = 0,13$.

Não é possível determinar-se o exato mecanismo da diminuição da formação de carbono com a adição de oxigênio, uma vez que os modelos apresentados apresentam boa concordância com os fenômenos observados. Possivelmente, o que ocorre é uma combinação destes modelos, sendo o diâmetro da fibra de carbono controlado pela remoção de carbono pelo oxigênio ligado ao níquel na fronteira entre as regiões ativa e passivada.

É possível concluir, portanto que, uma vez que o processo de reforma autotérmica do metano, que é uma combinação de reforma a vapor e oxidação parcial, apresentou-se estável em relação à deposição de carbono nas condições de alimentação com excesso de metano, é evidente que esta deposição não será observada em condições onde o metano é limitante, condições estas de maior interesse de trabalho, por este ser o combustível do processo. Portanto, conclui-se que a desativação do catalisador por coque não é um problema para a reforma autotérmica do metano.

5.2- Estudo do funcionamento do catalisador de níquel e dos promotores

Esta seção compreende os estudos de caracterização e ensaios catalíticos feitos sobre os catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃, bem como os promovidos com platina, irídio e paládio, preparados com impregnação de sais dos metais nobres baseados em cloreto.

5.2.1- Caracterizações

5.2.1.1- Análises Químicas

Os resultados das análises químicas dos catalisadores não reduzidos estão na tabela 5.1

Tabela 5.1: Resultados das análises químicas

| Amostra | Teor de Ni (%) | Teor de Pt (%) | Teor de Pd (%) |
|--------------|----------------|----------------|----------------|
| NiAl | 12,1 | - | - |
| I-PtNiAl | 14,4 | 0,05 | - |
| II-PtNiAl | 14,2 | 0,27 | - |
| I-PdNiAl-Cl | 12,6 | - | 0,10 |
| II-PdNiAl-Cl | 12,0 | - | 0,24 |

5.2.1.2- Difração de raios X

A figura 5.15 mostra os resultados dos ensaios de difração de raios-X para as amostras promovidas com paládio, via cloreto, platina e irídio, em comparação com a amostra não promovida. São observados, picos de óxido de níquel e de gama-alumina. Pode-se verificar, portanto, que a adição dos metais nobres não altera significativamente a estrutura cristalina do catalisador de níquel suportado em alumina antes da redução, o que se deve aos baixos teores e à incorporação predominantemente superficial destes metais no catalisador. A não alteração do catalisador pelos metais nobres deve-se. Devido à semelhança dos resultados, os difratogramas das amostras promovidas com paládio via nitrato não estão mostrados nesta figura.

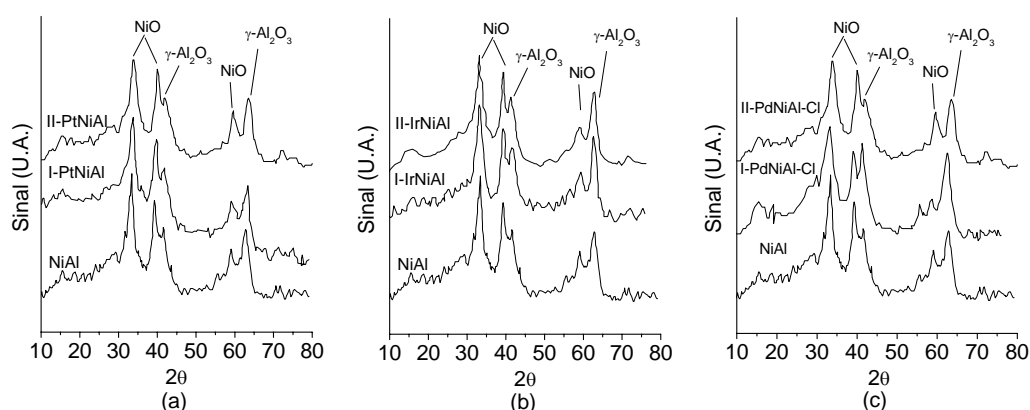


Figura 5.15: Difração de raios X das amostras promovidas com os metais nobres: (a) platina; (b) irídio; (c) paládio via cloreto.

5.2.1.3- Análise de área superficial específica (B.E.T.), volume de poros e raio médio de poros.

Os resultados das medidas de área superficial específica, volume total e raio médio dos poros estão na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Análise textural das amostras

| Amostra | Área Superficial Específica (m ² /g) | Volume total de poros (cm ³ /g) | Raio médio de poros (nm) |
|----------------------------------|---|--|--------------------------|
| γ-Al ₂ O ₃ | 194,2 | 0,433 | 4,28 |
| NiAl | 137,2 | 0,320 | 4,48 |
| II-PtNiAl | 139,2 | 0,331 | 4,53 |
| II-PdNiAl-Cl | 132,2 | 0,300 | 4,38 |
| I-PdNiAl-N | 139,7 | 0,343 | 4,92 |
| I-IrNiAl | 156,1 | 0,480 | 4,80 |

Não são verificadas alterações significativas na área superficial, no volume de poros e, conseqüentemente, no raio médio de poros com a adição dos metais nobres no catalisador, o que se dá devido ao baixo teor destes metais, assim como ocorre na estrutura cristalina do catalisador.

A alumina pura submetida a esta análise não sofreu nenhum processo de calcinação anterior e, por isso, apresenta área superficial bem superior às amostras de catalisador, que foram impregnados e calcinados.

5.2.1.4- Ensaios de redução contínua a temperatura programada com hidrogênio (TPRc-H₂)

Estes ensaios foram efetuados para se investigar a ação da adição dos metais nobres sobre a redução do níquel com hidrogênio.

O resultado da análise TPRc-H₂ da amostra NiAl está na figura 5.16. Observa-se a predominância de quatro picos de redução, com o mais intenso próximo de 720°C. Estes picos são atribuídos à existência de espécies com diferentes interações com o suporte, sendo que as de maior interação se reduzem em temperaturas mais altas.

A impregnação da γ -Al₂O₃ com íons Ni²⁺ seguido de aquecimento a temperaturas a partir de 600°C tem como consequência basicamente duas reações superficiais concorrentes: uma que resulta na produção de compostos do tipo aluminato de níquel, e outra que tem como resultado a segregação de óxido de níquel livre. O óxido de níquel livre apresenta uma fraca interação com o suporte, se reduzindo a temperaturas baixas, entre 350°C e 700°C. Já nos compostos do tipo aluminato de níquel, o níquel apresenta interação muito mais forte com o suporte, sendo sua redução muito difícil abaixo de 700°C. A proporção de compostos do tipo aluminato em relação aos do tipo óxido aumenta com o aumento da temperatura de calcinação [8, 29, 57-61]. Assim, no resultado apresentado na figura 5.16, o pico de redução a temperatura mais baixa, próxima a 400°C, pode ser atribuída a óxido de níquel livre, e os picos de redução a temperatura mais alta, acima de 750°C são atribuídas à fase aluminato de níquel. As espécies que se reduzem a temperaturas intermediárias são, possivelmente, compostos não estequiométricos, que se situam entre o óxido e o aluminato de níquel. Deve-se ter muito cuidado com a atribuição dos picos intermediários, pois a redução apresenta um mecanismo muito complexo, e em adicional, a redução de uma espécie de níquel pode catalisar a redução de outra espécie intimamente ligada a esta, diminuindo a temperatura de redução da espécie de maior interação [88]. Desta forma, a decomposição do perfil de redução representa somente um resultado matemático, não podendo ser atribuído a ele nenhum significado físico

rigoroso, somente apresentando idéia aproximada da distribuição de espécies de diferente interação com o suporte.

Deve ser ressaltado que o aluminato de níquel não é observado em catalisadores de níquel impregnados sobre outra fase de alumina senão a fase γ - Al_2O_3 , como é o caso neste trabalho [8, 29].

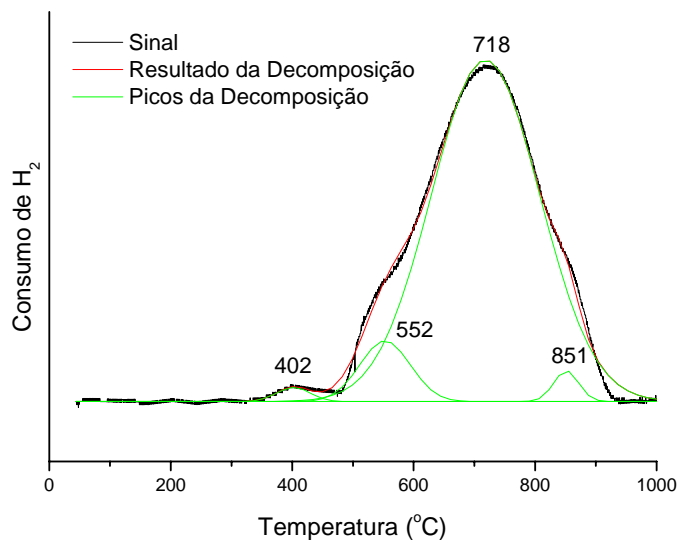


Figura 5.16: TPRc-H₂ da amostra NiAl

A adição de pequenos teores de platina leva a uma modificação significativa no perfil de redução destes catalisadores, como mostram as figuras 5.17 e 5.18. A redução em temperaturas mais baixas deve-se ao fenômeno de *spillover* do hidrogênio [8, 24, 40, 44, 49]. Como a platina é um metal nobre, ela se reduz em temperaturas mais baixas que o níquel e catalisa a redução deste através da dissociação do hidrogênio molecular [82]. Deve ser observado, no entanto, que o níquel, depois de reduzido, também passa a ser um sítio para dissociação do hidrogênio [82]. Assim, a redução de espécies de níquel com menor interação com o suporte leva a uma diminuição da temperatura de redução de espécies com maior interação, o que torna mais difícil a atribuição de picos de redução do TPR às espécies de níquel na superfície [88].

As figuras 5.17 e 5.18 apresentam os resultados da análise de TPRc-H₂ das amostras I-PtNiAl e II-PtNiAl. Estes mostram que o aumento do teor de platina não altera significativamente o perfil da análise. Além disso, os catalisadores com platina apresentam os mesmos picos que os catalisadores sem

platina, o que evidencia, juntamente com a análise de difração de raios-X, a não alteração estrutural destes pela adição deste metal nobre. Isto é mostrado na figura 5.19, que compara os perfis de redução das amostras NiAl, I-PtNiAl e II-PtNiAl.

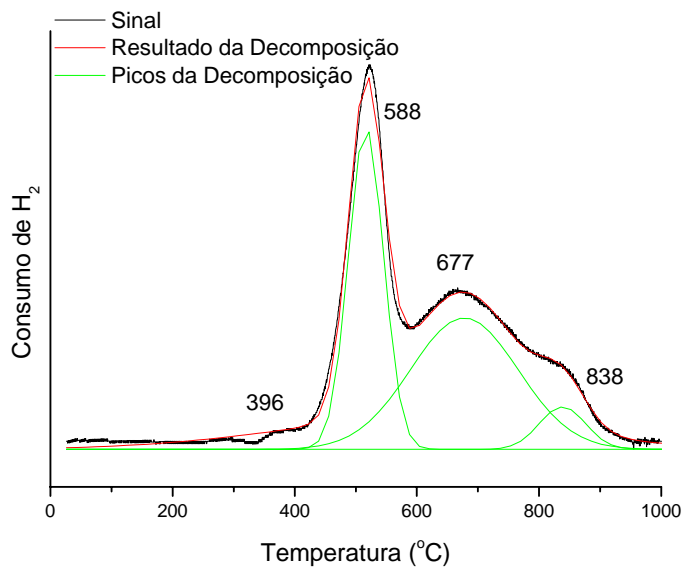


Figura 5.17: TPRc-H₂ da amostra I-PtNiAl

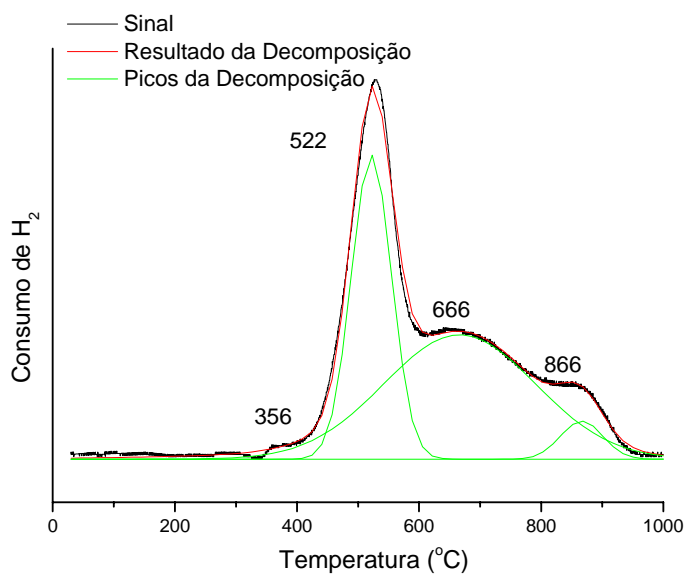


Figura 5.18: TPRc-H₂ da amostra II-PtNiAl.

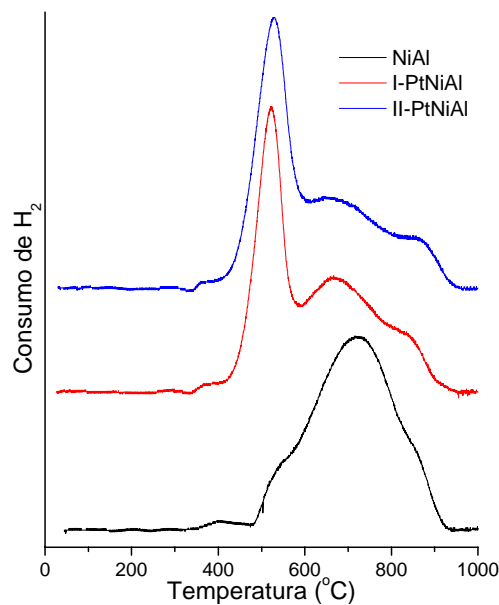


Figura 5.19: TPRc-H₂ das amostras com platina, em comparação com a não promovida.

As figuras 5.20 e 5.21 apresentam os perfis de redução das amostras com irídio. Não são observadas diferenças significativas entre as amostras com teores diferentes de irídio, o que é mais visível na figura 5.22.

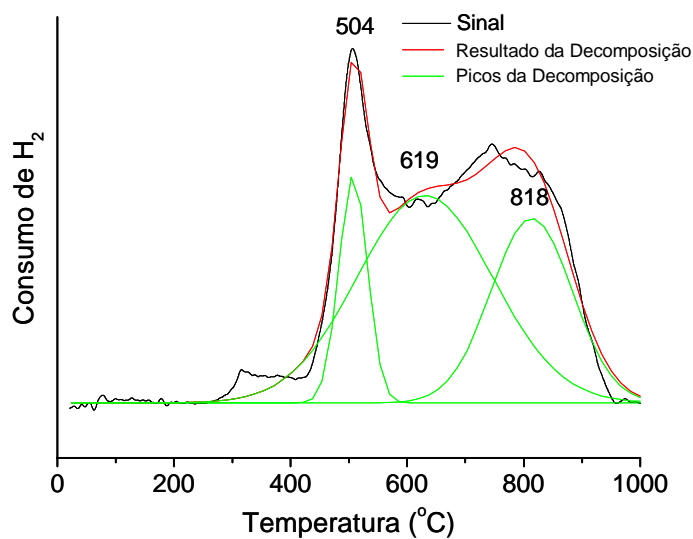
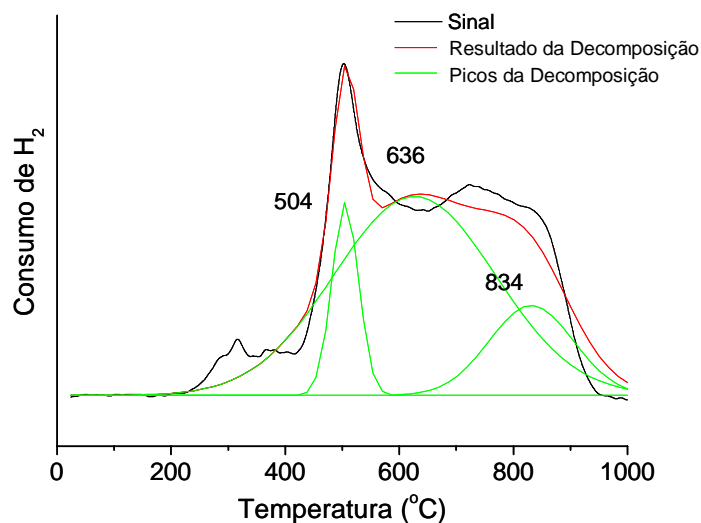
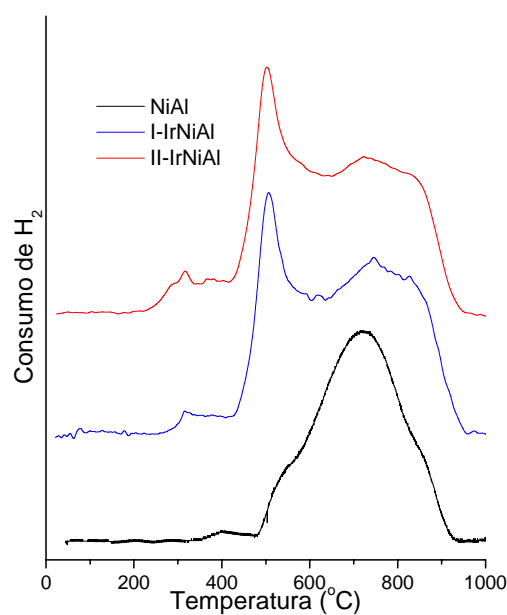


Figura 5.20: TPRc-H₂ da amostra I-IrNiAl

5.21: TPRc-H₂ da amostra II-IrNiAlFigura 5.22: TPRc-H₂ das amostras com irídio, em comparação com a não promovida.

Assim como no caso da platina, a adição de irídio não leva à formação de picos extras, reforçando a hipótese de que não há alteração estrutural do catalisador, vista na difração de raios-X. Os picos de redução a temperaturas mais baixas ficam mais intensos, devido ao fenômeno de *spillover* do hidrogênio, uma vez que o irídio, assim como a platina, é um metal nobre que se reduz em

temperatura mais baixa que o níquel, além de também adsorver hidrogênio dissociativamente [25].

As figuras 5.23 e 5.24 mostram as análises de TPRc-H₂ para as amostra promovidas com paládio, adicionado via cloreto.

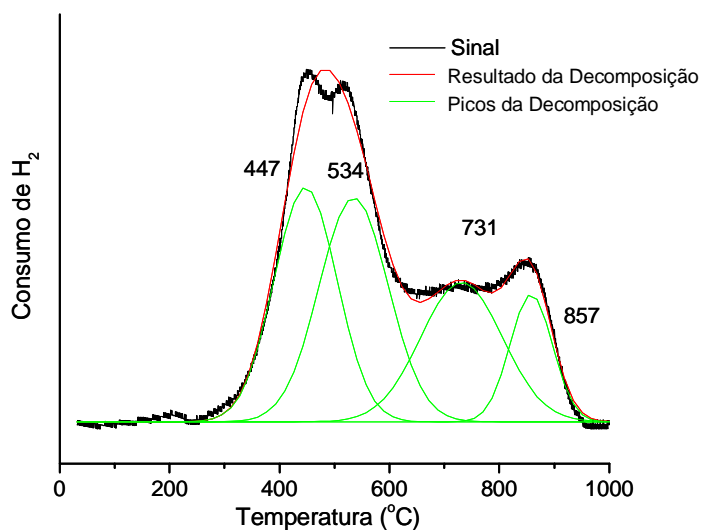


Figura 5.23: TPRc-H₂ da amostra I-PdNiAl-Cl

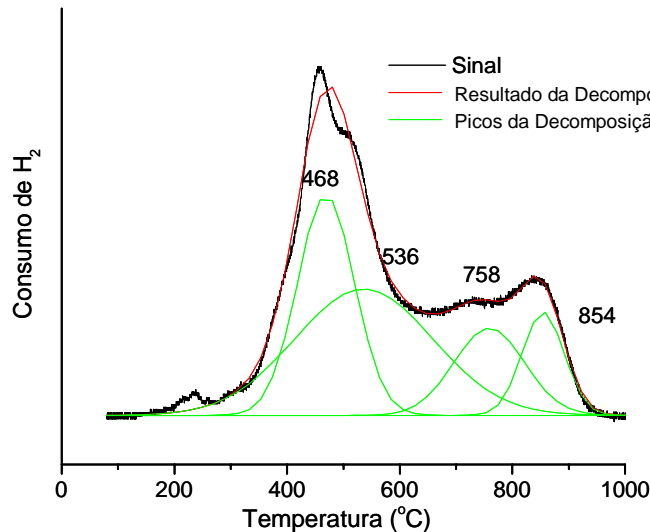


Figura 5.24: TPRc-H₂ da amostra II-PdNiAl-Cl

A figura 5.25 mostra a comparação dos resultados de TPRc-H₂ entre as amostras promovidas com paládio e a amostra não promovida.

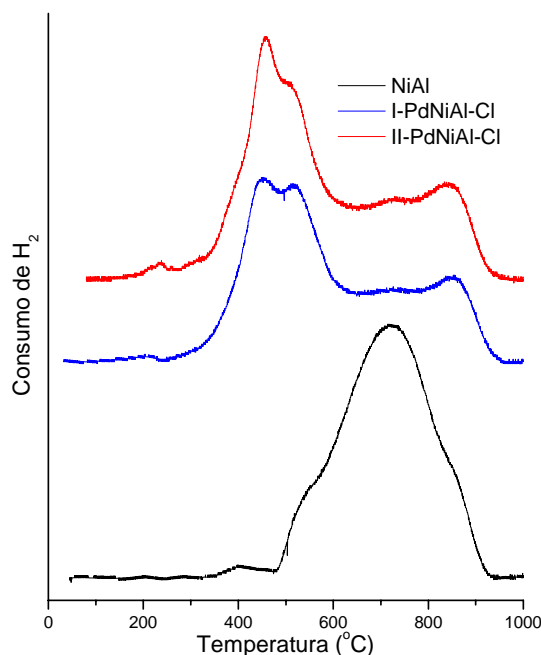


Figura 5.25: TPRc-H₂ das amostras com paládio, via cloreto, em comparação com a não promovida.

O paládio também favorece a redução do níquel [24, 40]. Isso é atribuído ao fenômeno de *spillover* do hidrogênio, assim como ocorre para o irídio e para a platina. A ocorrência deste fenômeno é observada na presença de Pd devido a sua adsorção dissociativa do hidrogênio [82].

Pode-se observar que o paládio promove a redução do níquel com dois picos a temperaturas mais baixas, sendo que o primeiro se sobressai, com o aumento do teor de paládio.

As figuras 5.23 e 5.24 mostram uma tentativa de decomposição do resultado experimental, para facilitar as análises, obtidas com ajustes de gaussianas. Este tipo de ajuste representa muito bem comportamentos de populações. Assim, se houvesse formações de novas espécies de níquel com a adição de metal nobre, possivelmente ele enquadraria melhor os resultados. No entanto, não ocorre formação de novas espécies, mas apenas mudanças de mecanismos de redução, o que altera significativamente o comportamento das curvas. A posição dos picos de todos os ajustes também não apresenta base teórica, e também representam mudanças de mecanismos de redução.

Os resultados dos ensaios de redução a temperatura programada com as amostras da série PdNiAl-N são mostrados na Figura 5.26.

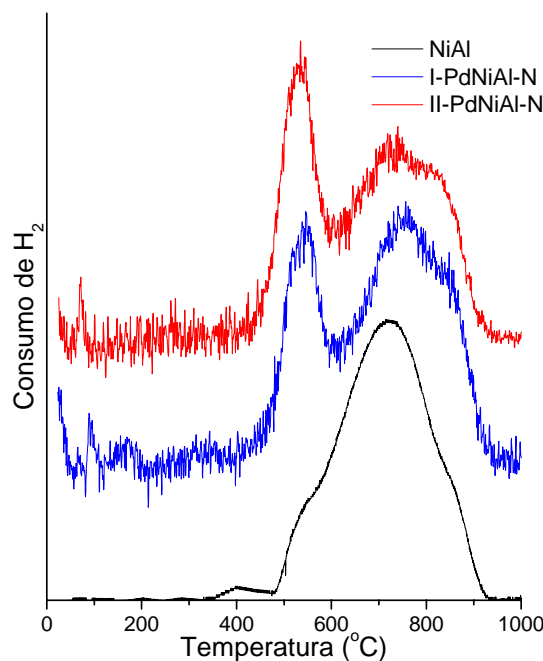


Figura 5.26: TPRc-H₂ das amostras com paládio, via nitrato, em comparação com a não promovida.

Na comparação entre as amostras I-PdNiAl-N, II-PdNiAl-N e NiAl verifica-se que o paládio provindo de nitrato também promove a redução do catalisador e que seu aumento intensifica a redução em temperatura mais baixa.

Pode-se perceber uma mudança no perfil de redução destas amostras em relação à série PdNiAl-Cl (figura 5.25), sendo que quando a fonte de paládio é o nitrato, o perfil de redução se assemelha mais com as amostras da série PtNiAl e IrNiAl.

A Figura 5.27 mostra uma comparação entre os metais nobres. Pode-se perceber que o catalisador promovido com paládio via cloreto apresenta dois picos a mais baixas temperaturas. Também se verifica que a redução em temperatura mais baixa se inicia em temperaturas aproximadamente iguais para as três outras amostras. A amostra promovida com platina é a que apresenta a redução mais intensa abaixo de 600°C, o que refletirá nos resultados dos testes catalíticos e nas medidas de grau de redução, apresentados nas próximas seções.

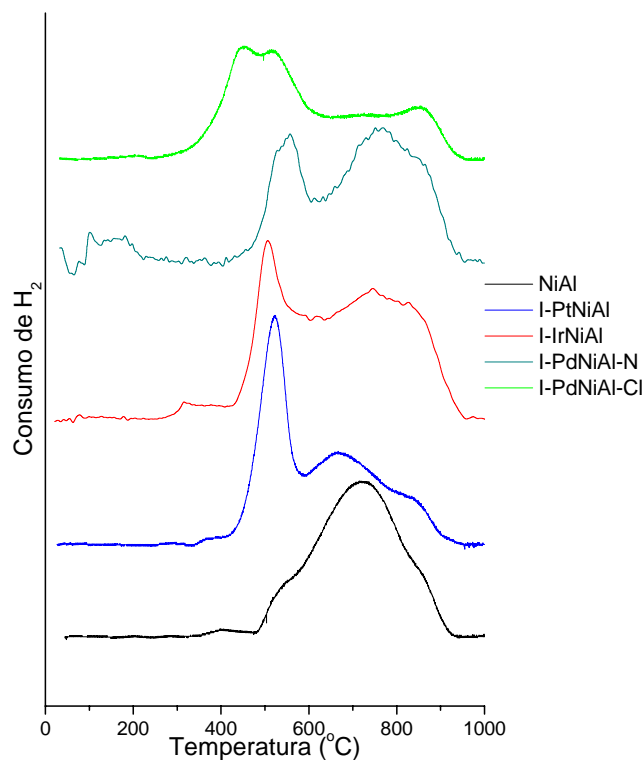


Figura 5.27: Comparação entre os perfis de TPRc-H₂ das amostras promovidas com os diferentes metais nobres.

A diferença entre os perfis de redução de cada catalisador é função do mecanismo que limita a redução do níquel nestas amostras promovidas, que se dá através do mecanismo proposto, ilustrado na Figura 5.28 [8]. Primeiramente, deve ocorrer a redução do metal nobre ao estado metálico. Após este processo, o hidrogênio deve se adsorver no metal nobre (etapa I), se dissociar sobre este (etapa II) e migrar, como hidrogênio atômico, por sobre o suporte até uma partícula de níquel ainda oxidado (etapa III) [82, 84]. Após esta migração, o hidrogênio atômico reduz o níquel, formando níquel metálico (etapa VI). Esta redução ocorre a temperatura mais baixa que a redução por hidrogênio molecular.

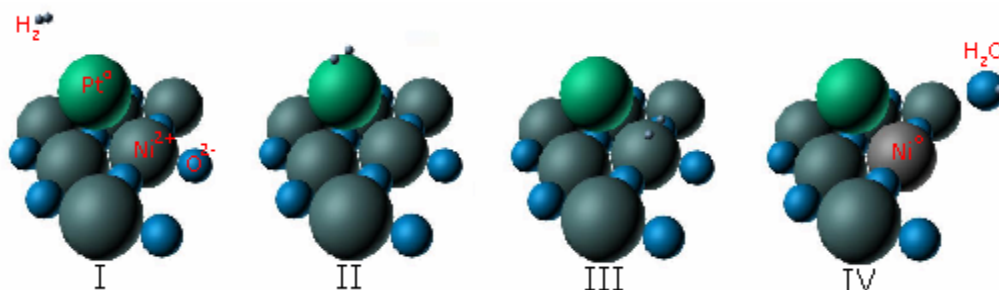


Figura 5.28: *spillover* do hidrogênio sobre a platina [8].

É visível, portanto, que existem três etapas que limitam a temperatura mínima da redução do níquel: a redução do metal nobre, a adsorção e *spillover* do hidrogênio sobre o metal e a redução do níquel pelo hidrogênio atômico. Sabe-se que, tanto a platina quanto o paládio e o irídio quimissorvem hidrogênio dissociativamente em temperaturas próximas à ambiente [86], o que mostra que os fenômenos de quimissorção e de dissociação do hidrogênio não são os limitantes.

Para verificar o mecanismo de promoção de redução da platina, a Figura 5.29 traz a comparação entre os perfis de redução dos catalisadores I-PtNiAl e PtAl. Pode-se perceber que a redução do níquel se inicia após a redução total da platina, existindo platina metálica, sem níquel reduzido, por certo intervalo de temperatura. A literatura prevê a formação de duas fases de óxidos compostos de platina, quando esta provém de compostos com cloro: $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]_s$ e $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]_s$. É proposto que ambas as fases se reduzam diretamente a platina metálica, sem passar por Pt^{2+} , sendo que a primeira se reduz a 260°C e a segunda a 280°C [70]. O pico de redução de platina na Figura 5.29 está em temperaturas próximas a estas fases. No entanto, não é possível afirmar com certeza se há a existência de apenas uma das fases ou se há a combinação das duas, uma vez que o sinal de redução não é muito forte e bem definido.

Como após a redução da platina se observa um aumento de temperatura sem a redução do níquel, é evidente que a redução deste metal nobre não é o fator limitante da redução do níquel no catalisador promovido com platina. Desta forma, os limitantes do processo podem ser o fenômeno de *spillover* ou a redução do níquel pelo hidrogênio atômico.

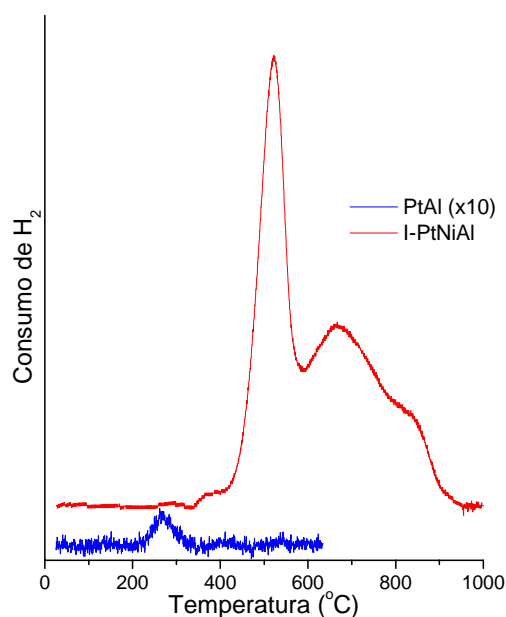


Figura 5.29: TPRc-H₂ para as amostras I-PtNiAl e PtAl. O sinal do catalisador monometálico é multiplicado por 10.

É comprovado que o *spillover* do hidrogênio é proporcional ao gradiente de concentração de hidrogênio na superfície. Verifica-se em experimentos de combustão do hidrogênio sobre catalisadores de platina, que a condutividade elétrica da superfície do catalisador aumenta após a ignição da reação, o que é explicado pela contribuição da condutividade protônica existente devido ao movimento de íons H⁺ adsorvidos na superfície em direção ao ponto de injeção do oxigênio, para compensar a extinção do hidrogênio pela reação de combustão, sendo este movido, portanto, pelo gradiente de concentração [84]. Portanto pode-se prever que, caso este fenômeno seja o limitante do início do processo de redução, o aumento do teor de metal nobre na superfície do catalisador levaria a uma diminuição da temperatura de início da redução, por provocar um aumento da quantidade de hidrogênio atômico na superfície metálica, aumentando o gradiente de concentração deste elemento entre a superfície metálica (platina) e a oxidada (níquel). Como isso não ocorre, é improvável, portanto, que o *spillover* do hidrogênio seja o fator limitante do processo. Desta forma, possivelmente o fator limitante do início da redução do níquel em catalisadores promovidos com platina é a redução do níquel por hidrogênio atômico.

Na Figura 5.30, apresenta-se uma comparação das curvas de redução das amostras I-IrNiAl e IrAl. Pode-se constatar que a redução do níquel nos catalisadores promovidos por irídio se dá após a redução total deste metal nobre, assim como no catalisador promovido pela platina. Assim, possivelmente nas amostras promovidas com irídio, também existe uma faixa de temperatura onde há o irídio metálico, mas a redução do níquel ainda não ocorre. Como se sabe que este metal é capaz de dissociar o hidrogênio em temperaturas próximas à ambiente [86], o fenômeno limitante da redução destes catalisadores cai, portanto, sobre o *spillover* do hidrogênio pela alumina, ou sobre a redução do níquel por hidrogênio atômico. Pelo mesmo modelo proposto no caso da platina, acredita-se que o fator limitante do início da redução seja a redução do níquel pelo hidrogênio atômico. Devido à grande semelhança dos perfis de redução, possivelmente os catalisadores promovidos com platina e com irídio apresentam o mesmo fator limitante do início da redução.

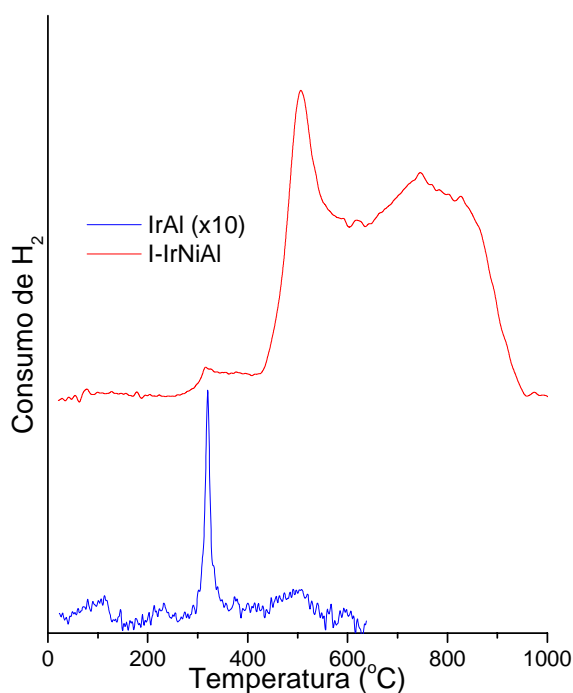


Figura 5.30: TPRc-H₂ para as amostras I-IrNiAl e IrAl. O sinal do catalisador monometálico é multiplicado por 10.

A Figura 5.31 mostra o perfil de redução da amostra I-PdNiAl-N, em comparação com a amostra PdAl-N. Pode-se verificar que, quando a adição do paládio se dá via nitrato, a redução deste metal nobre ocorre a temperatura bem

próxima a ambiente, o que é explicado pela baixa interação do metal com o suporte, uma vez que a decomposição do nitrato de paládio sobre a alumina resultará em óxido de paládio livre [73]. Além disso, se verifica a formação de um pico negativo, característico de liberação de hidrogênio, o que é explicado pela decomposição de espécies de hidreto de paládio, que se formam facilmente após a redução do paládio a baixa temperatura [73]. Assim como nas amostras promovidas com platina e irídio, que se reduzem a temperaturas baixas, nas amostras de catalisador de níquel promovidas com paládio adicionado via nitrato, a etapa limitante também é a redução do níquel por hidrogênio atômico. Este modelo também explica porque, apesar da liberação de hidrogênio a cerca de 260°C decorrente da decomposição do hidreto de paládio, não ocorre redução do níquel a esta temperatura. O modelo também explica a grande semelhança que há nos perfis de redução das amostras PtNiAl, IrNiAl e PdNiAl-N, como mostra a Figura 5.27.

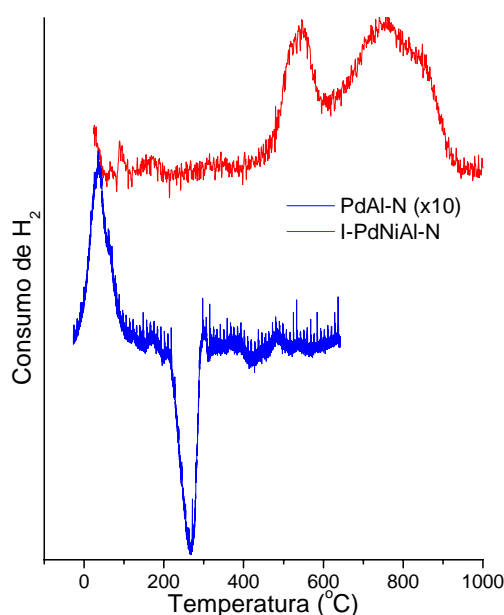


Figura 5.31: TPRc-H₂ para as amostras I-PdNiAl-N e PdAl-N. O sinal do catalisador monometálico é multiplicado por 10.

A Figura 5.32 mostra a comparação dos perfis de redução dos catalisadores I-PdNiAl-Cl e PdAl-Cl. Na amostra PdAl-Cl se observa a redução do paládio apenas na temperatura de 400°C. Além disso não é observada a formação de nenhum pico de decomposição de hidreto de paládio. Isso ocorre

devido à alta temperatura de redução do paládio, quando adicionado ao catalisador via cloreto. A alta temperatura de redução é atribuída a uma interação forte entre o paládio e o suporte, através da formação de compostos do tipo $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$, denominados oxocloretos. Estes compostos são observados quando o cloreto de paládio é impregnado na alumina e o sistema é aquecido a temperatura acima de 500°C [73], e serão discutidos em seção adiante.

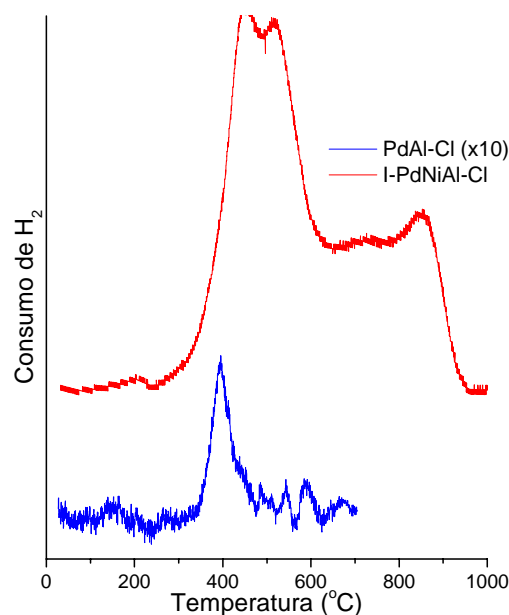


Figura 5.32: TPRc- H_2 para as amostras I-PdNiAl-Cl e PdAl-Cl. O sinal do catalisador monometálico é multiplicado por 10.

Verifica-se ainda, na Figura 5.32, que a redução do níquel no catalisador promovido com paládio via cloreto se dá na mesma temperatura da redução do paládio, o que indica que o processo de redução dos catalisadores promovidos por este metal é limitado pela redução do paládio. O fato de este catalisador apresentar mecanismo limitante do início da redução diferente dos catalisadores promovidos com platina ou irídio justifica a diferença do perfil de redução entre eles.

Como o paládio é um metal nobre, a sua redução apresenta potencial padrão positivo em relação ao hidrogênio, e sua redução é exotérmica. Isto pode explicar a presença de dois picos de redução a baixa temperatura na amostra I-PdNiAl-Cl, sendo o primeiro devido ao aquecimento da superfície do catalisador pela redução do paládio, e o segundo pico pela redução do níquel pelo hidrogênio atômico dissociado sobre o paládio. Esta hipótese pode ser sustentada por dois

fatos: a intensificação do primeiro pico de redução a baixa temperatura com o aumento do teor de paládio no catalisador, como mostrou a figura 5.25, que pode ser devido a um maior aquecimento da superfície devido à redução de uma maior quantidade de paládio; e a coincidência do segundo pico de redução a baixa temperatura das amostras PdNiAl-Cl com o primeiro pico de redução das amostras promovidas com paládio via nitrato, platina e irídio, o que mostra que depois de reduzido o metal nobre, o mecanismo limitante de redução passa a ser o mesmo em todas as amostras

5.2.1.5- Ensaios de redução a temperatura programada com hidrogênio, com patamar (TPRp-H₂): Grau de Redução

Para determinar o valor do grau de redução nos testes catalíticos com maior precisão, foram realizados ensaios de ativação nas mesmas condições empregadas antes destes testes: aquecimento a 10°/min até 600°C e permanência neste patamar de temperatura por três horas. Os perfis de redução das amostras promovidas com os metais nobres e do catalisador monometálico NiAl são apresentados na Figura 5.33. Observa-se que a redução das amostras se encerrava após cerca de 30 minutos de permanência a 600°C. No entanto, para garantir a estabilização da área metálica, antes de todos os testes catalíticos o processo de redução se estendeu por 3 horas.

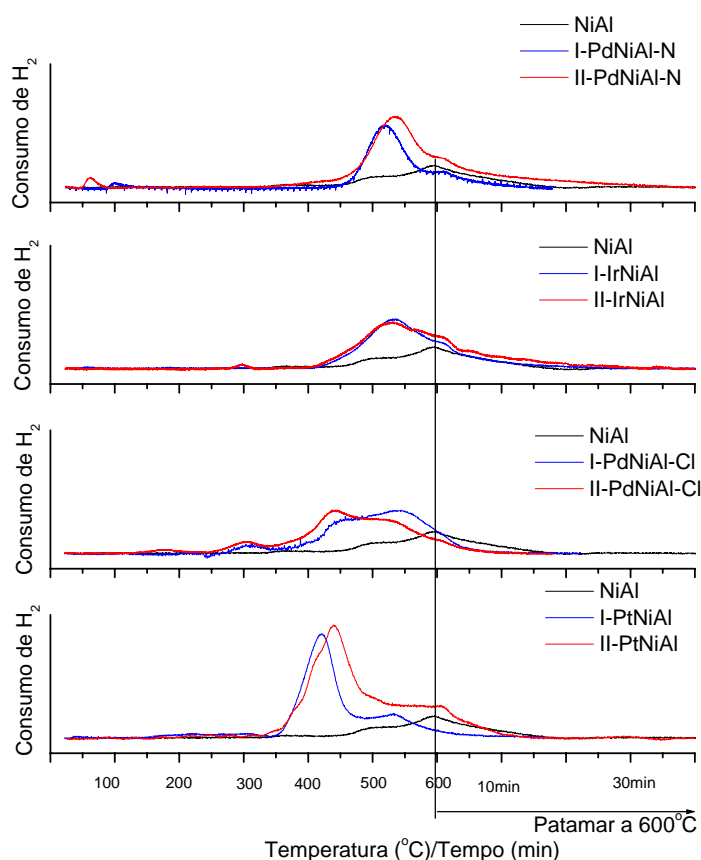


Figura 5.33: TPRp-H₂ das amostras. Os gráficos estão na mesma escala.

A Figura 5.34 mostra a variação do grau de redução com os teores de platina, irídio e paládio, calculado por integração das áreas sob as curvas.

Observa-se um grande aumento do grau de redução com o aumento do teor de platina, chegando próximo a 100% na amostra com 0,27%. Pode-se verificar comportamento semelhante entre amostras com irídio e paládio, este último adicionado tanto via cloreto quanto via nitrato, representado por um aumento constante do grau de redução. Somente os catalisadores promovidos com platina chegam a apresentar redução próxima a 100%.

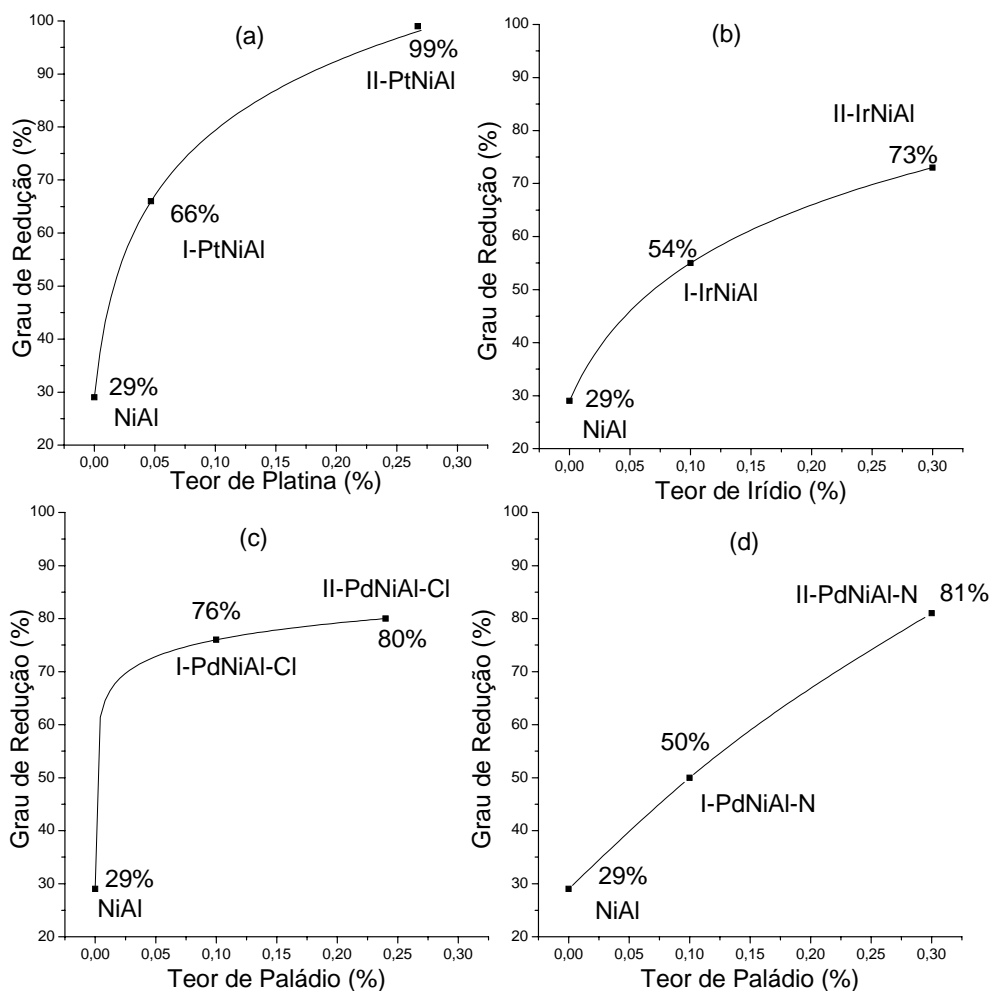


Figura 5.34: Variação do grau de redução com o teor de metal nobre dos catalisadores promovidos com: (a) platina; (b) irídio (nominal); (c) paládio via cloreto; (d) paládio via nitrato.

É interessante observar que ocorre aumento do grau de redução do catalisador com o aumento do teor de metal nobre, mesmo não tendo havido deslocamento dos picos para temperaturas menores, como visto na seção anterior. Isto pode sugerir uma mudança da limitação ao início do processo de redução. Pode-se supor que, rompida a barreira energética da redução do níquel por

hidrogênio atômico, descrita na 5.2.1.4 como etapa limitante, o processo passa a ser limitado pela quantidade de metal nobre na superfície. Esta quantidade está diretamente ligada à de hidrogênio atômico na superfície, o que indica que, a partir do início da redução do níquel, a etapa limitante seja o *spillover* do hidrogênio.

5.2.1.6- Estimativa da composição da superfície metálica.

Nesta secção, considera-se a possibilidade de formação de ligas nos catalisadores bimetálicos Ni-Pt, Ni-Ir e Ni-Pd, uma vez que estes metais são bastante solúveis entre si, por possuírem tamanhos e estruturas cristalinas e semelhantes, condições suficientes para a formação de liga do tipo substitucional, embora não se pode ainda afirmar ao certo a existência destas ligas no catalisador nestas condições. Procurou-se determinar as composições interna e externa da partícula metálica, investigando se há segregação de algum metal e a intensidade com que esta ocorre. Esta questão é discutida considerando a formação de liga e equilíbrio termodinâmico.

Para os cálculos de composição superficial da partícula bimetálica, deve-se determinar o teor de metal nobre nela contido, considerando que este se reduz totalmente e migra para a partícula de níquel. A quantidade de níquel exposto foi determinada a partir do grau de redução. Na tabela 5.3 são apresentados os teores médios de níquel e de metal nobre nas partículas bimetálicas, considerando distribuição uniforme destes metais.

Tabela 5.3: Teor atômico médio de metais nobres e níquel nas partículas bimetálicas

| Amostra | Metal Nobre | Teor de Metal Nobre (% atômico) | Teor de Níquel (% atômico) |
|-----------|-------------|------------------------------------|-------------------------------|
| I-PtNiAl | Platina | 0,16 | 99,84 |
| II-PtNiAl | Platina | 0,58 | 99,42 |
| I-IrNiAl | Irídio | 0,37 | 99,63 |
| II-IrNiAl | Irídio | 0,83 | 99,17 |
| I-PdNiAl | Paládio | 0,58 | 99,42 |
| II-PdNiAl | Paládio | 1,36 | 98,64 |

A Figura 5.35 (a) mostra o diagrama de equilíbrio para o sistema níquel-platina, na região de teor de platina de interesse. Como a tensão superficial da platina é apenas um pouco maior do que a do níquel, a tendência desta se incorporar ao interior da partícula metálica de níquel, para diminuir a tensão superficial do sistema, não leva a uma grande diferença de composição no interior e na superfície da partícula bimetálica [86]. Para o sistema níquel-irídio, observa-se que o irídio apresenta tensão superficial também maior que o níquel, porém com uma diferença de tensão superficial maior do que entre o níquel e a platina,

fazendo com que este metal nobre tenda a ir muito mais para o interior da partícula de níquel [86], como mostra a Figura 5.35 (b). Já na Figura 5.35 (c), que mostra o diagrama de equilíbrio para o sistema níquel-paládio, pode-se perceber um comportamento oposto ao apresentado pelo sistema níquel-platina e níquel-irídio: neste caso, o paládio apresenta tendência a ir para a superfície. Isto ocorre porque o paládio apresenta tensão superficial menor que o níquel [86].

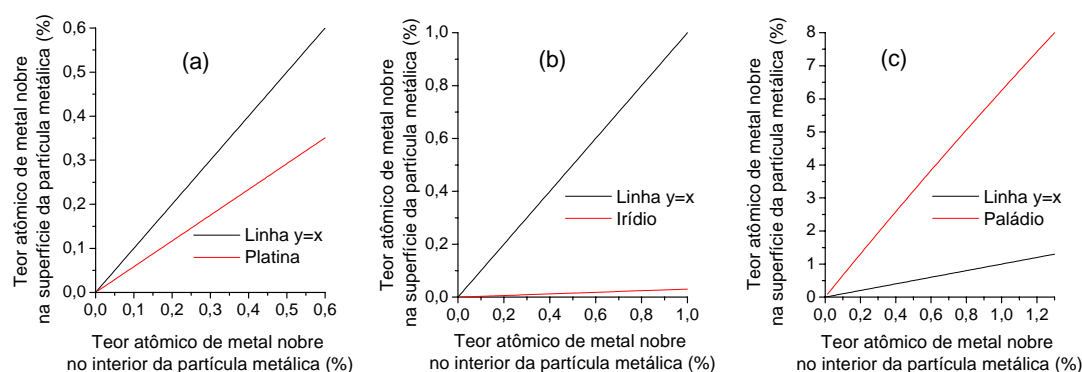


Figura 5.35: Diagrama de equilíbrio termodinâmico interior-superfície para as ligas: (a) Ni-Pt; (b) Ni-Ir; (c) Ni-Pd

A tabela 5.4 mostra as porcentagens atômicas calculadas de metais nobres na superfície do catalisador, considerando o teor atômico de metal no interior da partícula igual ao teor médio apresentado na tabela 5.3. Caso esta hipótese não seja verdadeira, o teor de metal na superfície estará superestimado [86]. Como estes cálculos foram realizados para determinar a máxima segregação do metal nobre para a superfície das partículas bimetálicas, o fato de estar superestimado não traz muitos problemas. Pode-se observar que o teor dos metais nobres na superfície é muito pequeno em relação ao de níquel. Mesmo no caso da amostra com maior teor de paládio, que apresenta segregação mais intensa, o teor de níquel na superfície é superior a dez vezes o teor de paládio.

Tabela 5.4: Teores atômicos dos metais na superfície das partículas

| Amostra | Teor atômico de metal nobre na superfície (%) | Teor atômico de níquel na superfície (%) |
|-----------|---|--|
| I-PtNiAl | 0,09 | 99,91 |
| II-PtNiAl | 0,34 | 99,66 |
| I-IrNiAl | 0,01 | 99,99 |
| II-IrNiAl | 0,02 | 99,98 |
| I-PdNiAl | 3,68 | 96,32 |
| II-PdNiAl | 8,36 | 91,64 |

5.2.1.7- Dessorção de Hidrogênio a Temperatura Programada – TPD-H₂: Área metálica

Provavelmente, este é o método mais simples de caracterização de superfícies de metais e ligas metálicas, através dos fenômenos de adsorção e dessorção de um gás. Nesta análise, a posição dos picos de dessorção pode, muitas vezes, ser relacionada com componentes individuais de ligas metálicas e, quando ocorrem, mudanças na posição dos picos podem trazer informações importantes sobre a superfície do metal [86].

Uma vez que a adsorção e a dessorção de hidrogênio não são sensíveis ao tamanho de partícula, as mudanças na posição dos picos só podem ser atribuídas a mudanças eletrônicas causado por formação de ligas, embora este teste não seja conclusivo para se verificar este fenômeno [86]. Neste trabalho, uma outra possibilidade de mudança da posição dos picos é a segregação do metal nobre sobre partículas de níquel, podendo causar revestimento desta, o que ocasionaria o surgimento de picos diferentes, correspondentes ao metal segregado [86]. Deve-se notar que esta hipótese só é válida se partículas bimetálicas são formadas e se estas não estiverem no equilíbrio termodinâmico, para que o teor de metal nobre na superfície destas partículas seja maior que o de níquel.

A Figura 5.36(a) traz os resultados de TPD-H₂ para as amostras promovidas com platina, em comparação com a sem metal nobre. Observa-se uma grande diferença da dessorção do hidrogênio das amostras promovidas em relação à não-promovida. No entanto, esta diferença se concentra apenas na intensidade do sinal, sendo que as curvas apresentam o mesmo perfil, sem aparecimento de picos extras. Deste modo, os resultados dos ensaios de TPD-H₂ não mostram segregação de platina à superfície, exatamente como previsto pelo modelo teórico. O aumento significativo do sinal de dessorção, com a adição de platina, indica que este metal aumenta fortemente a área metálica do catalisador.

A variação da área metálica com o teor de platina, juntamente com o tamanho médio de partículas metálicas calculado com os dados de TPD-H₂ e TPRp-H₂ são apresentados na Figura 5.36(b). Um baixo teor de platina já aumenta intensamente a área metálica. No entanto, com adição extra de platina, esta sofre

um leve decréscimo. Já os tamanhos médios das partículas apresentam comportamento inverso, sendo reduzidos com a adição de pequenas quantidades de platina, mas apresentam um leve aumento com o aumento do teor deste metal.

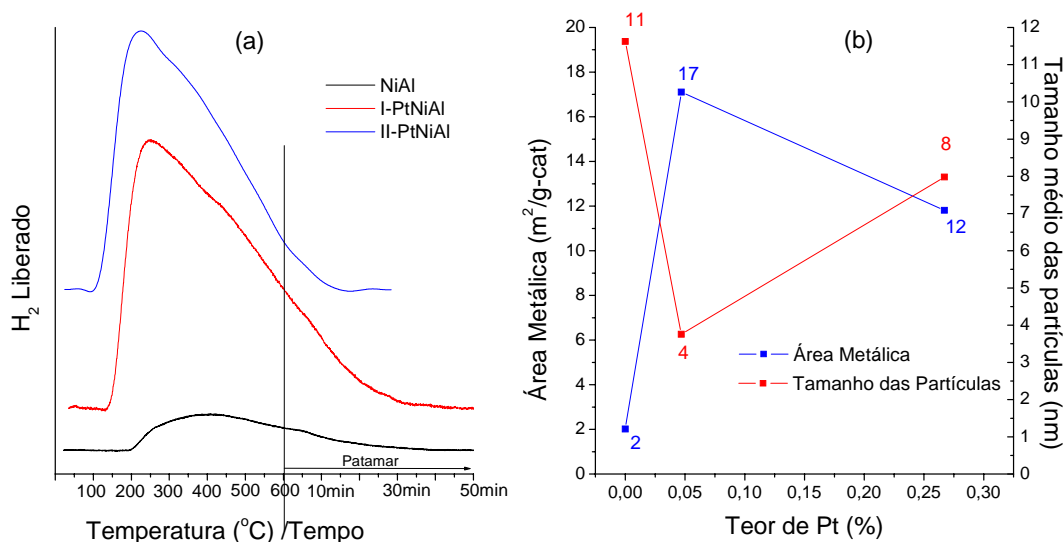


Figura 5.36: (a) TPD-H₂ para as amostras promovidas com platina; (b) Área metálica e tamanho médio das partículas metálicas das amostras promovidas com platina.

Os catalisadores de níquel promovidos com irídio não apresentam comportamento diferente dos promovidos com platina, sendo visível, na Figura 5.37(a), a semelhança dos perfis de TPD-H₂ entre as amostras promovidas e a não-promovida, embora haja uma diferença grande na quantidade de hidrogênio desorvida. A área metálica e o tamanho médio das partículas metálicas dos catalisadores promovidos com irídio estão na Figura 5.37(b). Como a platina, a adição de irídio altera a área metálica e o tamanho de partículas dos catalisadores de níquel, resultando em áreas muito maiores e partículas metálicas bem menores que as do catalisador não-promovido. O aumento do teor de irídio altera levemente a área metálica, o que é acompanhado por um também leve aumento no tamanho médio das partículas metálicas. Nota-se também que o efeito promotor da platina é mais intenso que o do irídio.

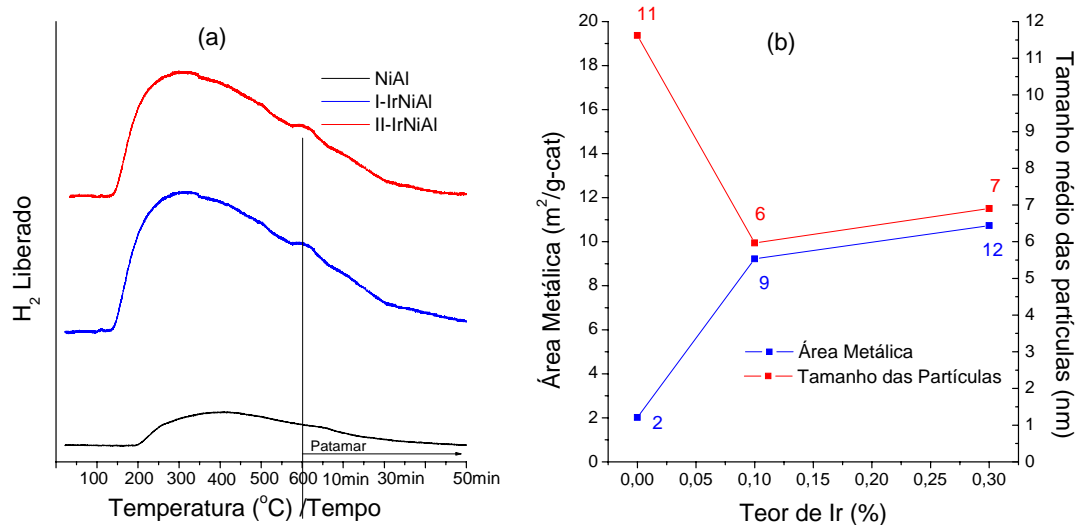


Figura 5.37: (a) TPD-H₂ para as amostras promovidas com irídio; (b) Área metálica e tamanho médio das partículas metálicas das amostras promovidas com irídio.

A Figura 5.38 (a) mostra os perfis de dessorção de hidrogênio para os catalisadores promovidos com paládio, via cloreto, em relação ao catalisador não promovido. Não são verificadas alterações expressivas para estas amostras com paládio, em relação ao não promovido, com exceção da intensidade do sinal, que é significativamente maior nos catalisadores promovidos. Isto se reflete nos valores de área metálica e tamanho médio das partículas, mostrados na Figura 5.38 (b). Pode-se verificar aumento da área metálica com a adição de paládio, embora esta sofra um pequeno decréscimo com o aumento do teor de paládio. Já o tamanho das partículas diminui bastante em relação ao catalisador não promovido, passando por um mínimo no teor intermediário de paládio e voltando a crescer com teor mais alto.

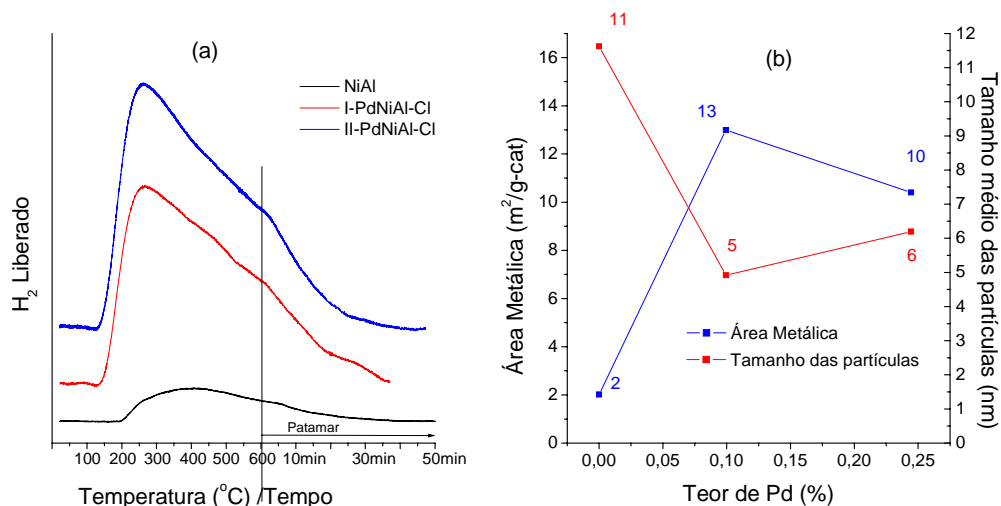


Figura 5.38: (a) TPD-H₂ para as amostras promovidas com paládio, via cloreto; (b) Área metálica e tamanho médio das partículas metálicas das amostras promovidas com paládio via cloreto.

Os resultados de dessorção de hidrogênio a temperatura programada das amostras PdNiAl-N estão na Figura 5.39(a). Para estas amostras também não são verificados picos adicionais ou deslocamento de picos nas amostras promovidas com paládio, via nitrato, em relação à amostra não promovida, o que indica inexistência de alteração eletrônica ou segregação significativa do paládio, exatamente como ocorre nas amostras preparadas com adição de paládio via cloreto e nas amostras promovidas com platina ou irídio.

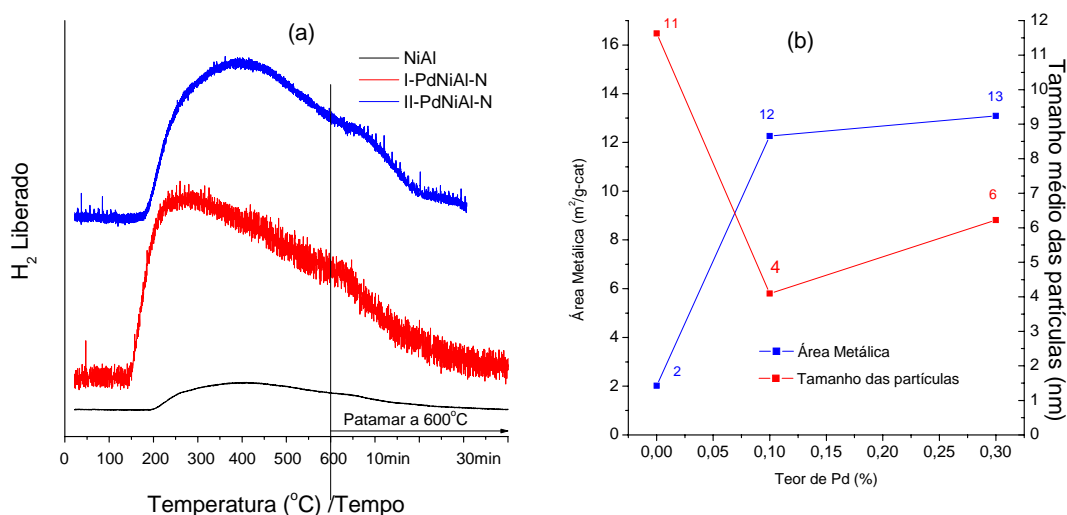


Figura 5.39: (a) TPD-H₂ para as amostras promovidas com paládio, via nitrato; (b) Área metálica e tamanho médio das partículas metálicas das amostras promovidas com paládio via nitrato.

A Figura 5.39(b) mostra a variação da área metálica e do tamanho médio das partículas com a variação do teor de paládio nos catalisadores PdNiAl-N. Pode-se verificar que a área metálica sofre um grande aumento com a adição de pequeno teor de paládio, mas não se altera significativamente com teores mais altos, apesar da variação do grau de redução, mostrado na figura 5.34 (d). Pode-se observar que a diferença de área metálica entre as amostras PdNiAl e PdNiAl-N é atribuída somente ao mecanismo da redução, devido à força de interação entre o paládio e o suporte, que é diferente para cada fonte de metal diferente [73].

Fazendo uma avaliação mais geral sobre o efeito da adição destes promotores, pode-se afirmar que é apreciável o aumento da área metálica do catalisador com a adição de metais nobres, como era esperado, devido ao aumento do grau de redução, visto na seção 5.2.1.5. A diminuição do tamanho médio das partículas, em relação ao catalisador não promovido, indica que a adição de metal nobre favorece a redução de partículas menores de níquel, que na ausência destes metais, não se reduzem, por apresentarem maior interação com o suporte. Deve-se notar que não há aumento da dispersão do níquel induzida pelos metais nobres, sendo que as mesmas partículas grandes formadas no catalisador não-promovido também serão formadas no promovido. O que ocorre é simplesmente o aumento da redução de partículas menores, que resulta em diminuição do tamanho médio das partículas.

Já o aumento das partículas e diminuição da área metálica do catalisador, com aumento do teor de platina e de paládio, é um comportamento que deve ser apontado. Este resultado não se justifica muito claramente, porém um modelo é proposto para explicá-lo: pode-se perceber que o diâmetro médio das partículas metálicas, no caso dos catalisadores promovidos, é da mesma ordem de grandeza do raio médio dos seus poros, medido por adsorção/condensação de nitrogênio, e mostrado na seção 5.2.1.3. Desta forma, como nas amostras com maior teor de metal nobre, o grau de redução é alto, é possível que partículas de níquel muito próximas se reduzam dentro dos poros. Estas podem sofrer fusão superficial e unirem-se, conforme o esquema mostrado na Figura 5.40, causando tanto o aumento do tamanho de partículas, como a diminuição da área metálica.

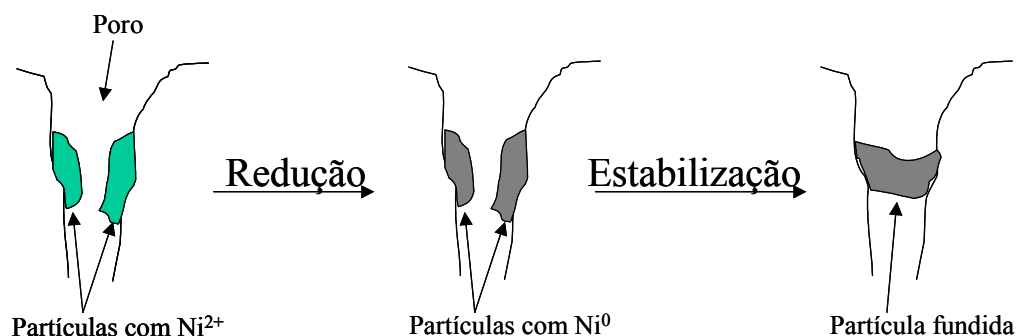


Figura 5.40: Esquema proposto para crescimento das partículas metálicas no poro do catalisador.

Este modelo foi formulado a partir dos resultados apresentados na Figura 5.41, que mostra a variação da área metálica do catalisador, em função do tamanho (diâmetro) médio das partículas, em comparação com o raio médio dos poros do catalisador, para os catalisadores promovidos. Pode-se verificar uma queda muito grande da área metálica com o aumento do diâmetro médio das partículas. Isso indica que a queda de área metálica com o aumento do teor de metal nobre está relacionada com o aumento do grau de redução, que forma partículas metálicas muito próximas dentro dos poros. Estas partículas sofrem fusão superficial, se unindo, diminuindo sua área exposta. Como a área metálica é muito menor que a área superficial específica do catalisador, não se pode esperar que este fenômeno cause diminuição na área superficial específica. Seriam necessárias outras evidências para comprovar o mecanismo proposto.

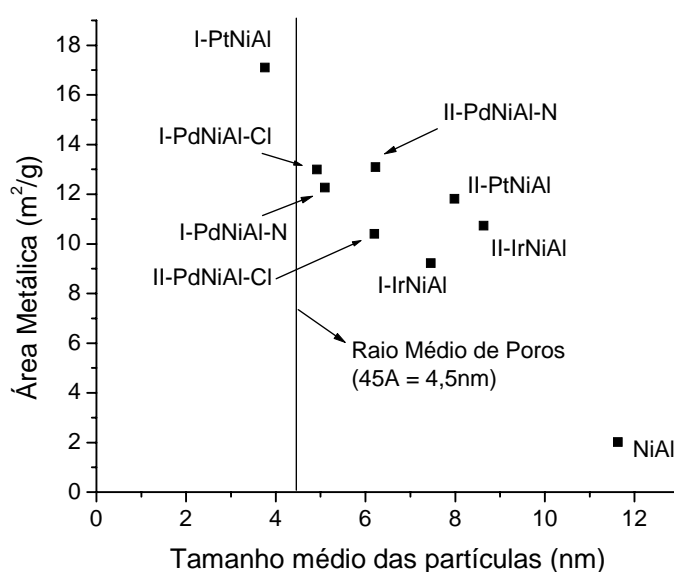


Figura 5.41: Variação da área metálica com o diâmetro médio das partículas.

5.2.1.8- Microscopia eletrônica de transmissão e análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).

A Figura 5.42 mostra as micrografias de regiões da amostra NiAl

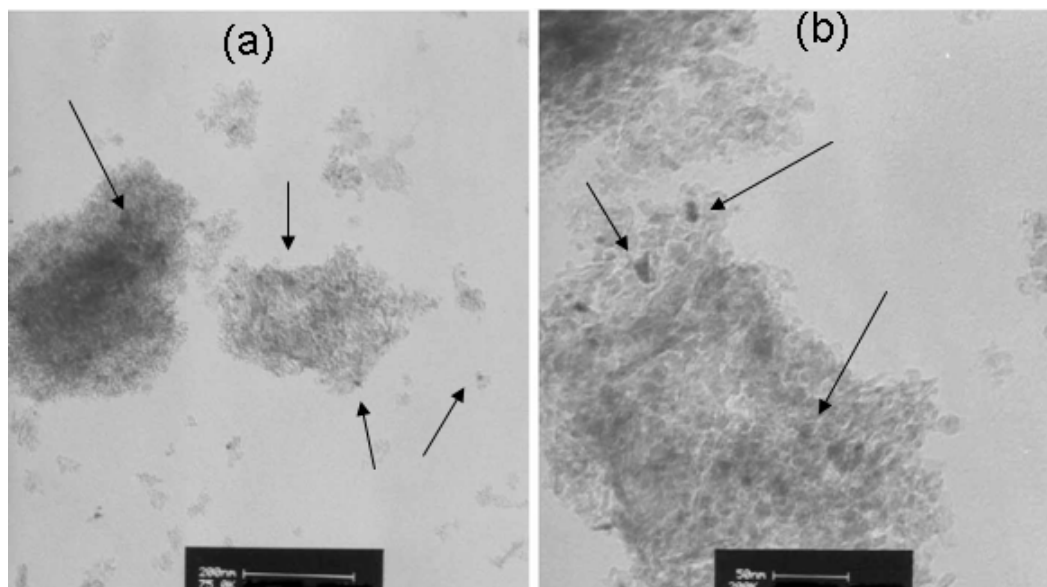


Figura 5.42: Micrografias de microscópio eletrônico de transmissão da amostra NiAl: (a) Aumento de 75000x; (b) Aumento de 200000x.

Os pontos mais escuros marcados com setas representam partículas metálicas. Verifica-se que estas partículas apresentam tamanhos variados.

Na Figura 5.43 são ilustradas as micrografias das amostras II-PdNiAl-N e II-PdNiAl-Cl. Pode-se observar a presença de partículas metálicas de dimensões aproximadas às das presentes na Figura 5.42. Entretanto, nas amostras promovidas com paládio, verificam-se partículas menores em maior quantidade que na amostra não promovidas.

A Figura 5.44 apresenta o resultado da análise de EDX de uma das partículas metálicas na Figura 5.43 (a). Não se observa a presença de paládio na partícula de níquel. Isso pode indicar que a partícula analisada contém muito pouco ou nenhum paládio, sugerindo que este metal esteja disperso na alumina. Entretanto, não se pode descartar a hipótese de o paládio estar disperso heterogeneamente entre as partículas metálicas.

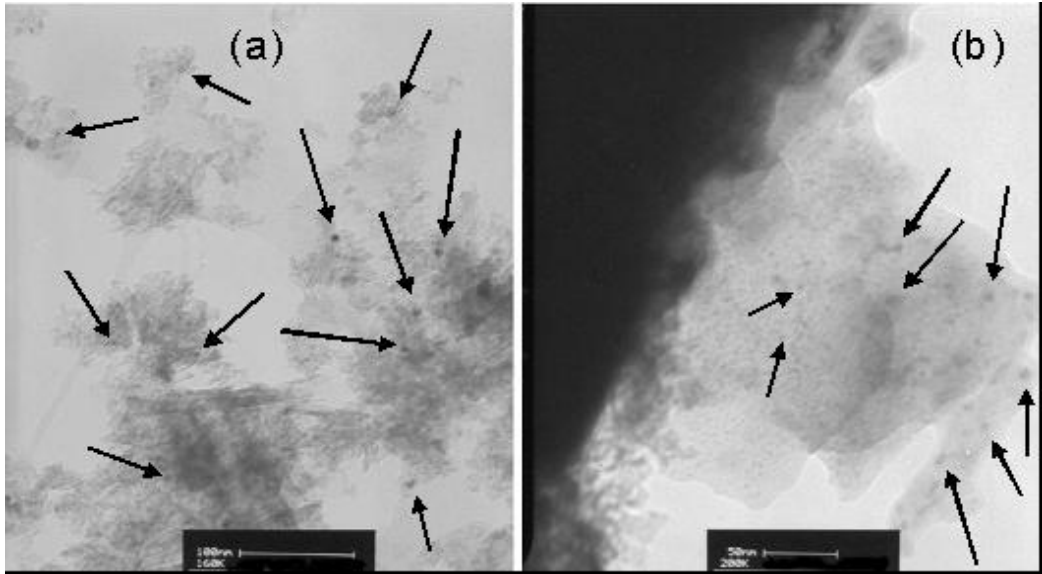


Figura 5.43: Micrografias de microscópio eletrônico de transmissão das amostras: (a) II-PdNiAl-N, com aumento de 160000x; (b) II-PdNiAl-Cl, com aumento de 200000x.

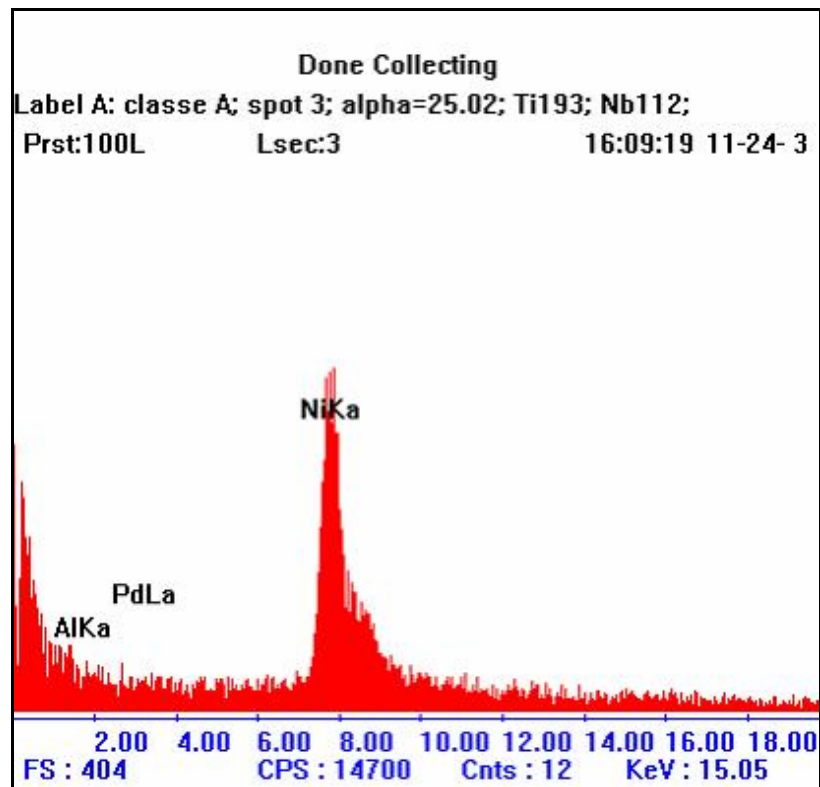


Figura 5.44: Análise de EDX de uma partícula metálica da amostra II-PdNiAl-N

5.2.1.9- Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS), com monóxido de carbono como molécula-sonda.

5.2.1.9.1- Amostra NiAl

Os resultados de adsorção de monóxido de carbono sobre a amostra NiAl são apresentados na Figura 5.45 (a). Este se adsorve primeiramente na partícula de níquel, na região correspondente ao níquel metálico, entre 2100 e 1800 cm^{-1} . No entanto, com o aumento da pressão parcial deste gás, o sinal se desloca para a região de adsorção de carbonato sobre a superfície. Isto se dá, possivelmente, pela decomposição do monóxido de carbono através da reação do Boudouard (eq.10) sobre a partícula de níquel, seguida do *spillover* do dióxido de carbono até o suporte, formando carbonato, devido à acidez da alumina [8].



A formação do dióxido de carbono leva à formação de coque e ao recobrimento da partícula por carbono, o que causa a perda do sinal correspondente ao níquel a altas pressões parciais de monóxido de carbono. A região do espectro correspondente à adsorção de monóxido de carbono sobre o níquel é mostrada na Figura 5.45(b), em escala aumentada. Observa-se que, em pressões parciais de 24torr, há a formação de duas regiões de adsorção de monóxido de carbono. Uma de alta frequência, entre 2100 e 2000 cm^{-1} , que denominaremos AF, e outra de baixa frequência, entre 1950 e 1850 cm^{-1} , denominada BF. Devido à total desativação da partícula de níquel após adsorção em altas pressões parciais de monóxido de carbono, não foi possível se realizar testes de dessorção.

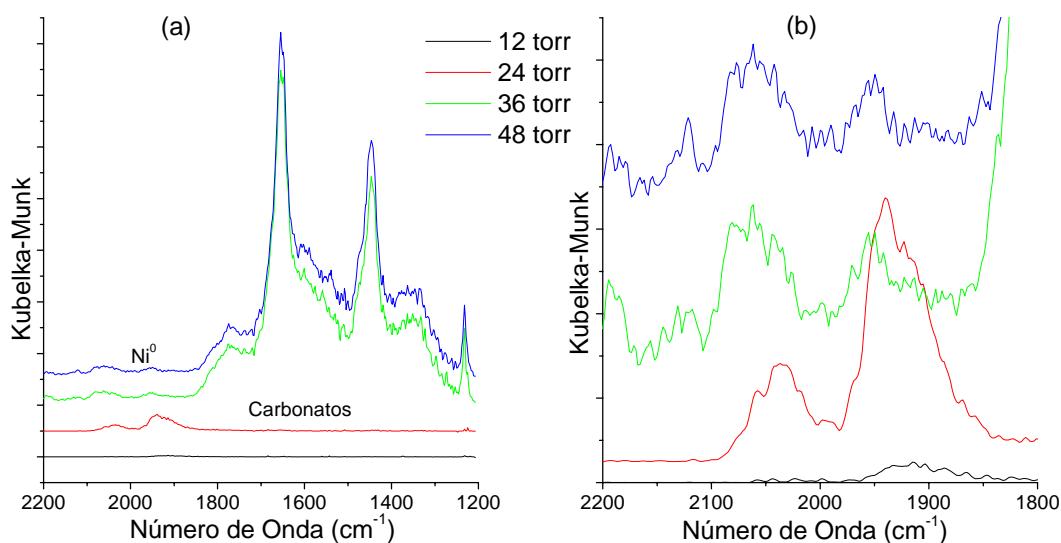


Figura 5.45: Espectro de DRIFTS de adsorção de monóxido de carbono na amostra NiAl. (a) Todo o espectro; (b) Região do espectro relativo ao níquel.

O estudo da adsorção de monóxido de carbono sobre níquel mostra a presença destas duas regiões, com duas bandas cada uma. Estas são atribuídas, em geral, a monóxido de carbono linear, na região que surge a altos números de onda, predominante em partículas pequenas, e a espécie com monóxido de carbono em ponte, na região de número de onda mais baixo [62, 65, 66, 81, 89-92]. No entanto, é controversa a afirmação de que catalisadores com predominância de partículas pequenas apresentam a região de alta frequência mais intensa que a região a baixa frequência, e vice-versa [91, 92]. A atribuição das bandas a espécies de monóxido de carbono é ainda mais controversa. Há uma tendência à atribuição da banda de menor número de onda na região AF a monóxido de carbono linearmente ligado a um sítio de níquel. A partir daí, alguns autores atribuem a banda de maior número de onda da banda AF a monóxido de carbono múltiplo, ou subcarbonilo, característico de defeitos na superfície, o que é comprovado constatando-se que o monóxido de carbono se adsorve em maior quantidade que o hidrogênio em amostras com predominância deste pico, indicando que há mais de uma molécula de CO por sítio de níquel [89, 90, 92]. Outros estudos atribuem esta banda a moléculas de monóxido de carbono ligadas a átomos de níquel que estão interagindo com uma fase óxida, como níquel não

reduzido, uma vez que em testes com menor grau de redução, esta banda é mais intensa [91].

A região de baixo número de onda também é um pouco controversa quanto à atribuição de suas bandas. Muitos estudos afirmam que esta região corresponde às espécies de monóxido de carbono tipo ponte. Alguns estudos atribuem a banda de maior número de onda desta região a monóxido de carbono tipo ponte bidentada, e a banda com menor número de onda a espécies multicentradas [89]. Outros estudos atribuem a banda de maior número de onda a espécies de monóxido de carbono adsorvido no plano (111) do níquel, e a banda de menor número de onda a espécies adsorvidas no plano (100), através de evidências que estas espécies sofrem efeito dipolo-dipolo mais intenso que as espécies (111) [92].

5.2.1.9.2- Amostra II-PtNiAl

Os resultados da adsorção de monóxido de carbono na amostra promovida com platina estão apresentados na Figura 5.46. Nestes espectros também se observa a formação de carbonatos, assim como na amostra sem promotor (Figura 5.46(a)). O fato das bandas referentes ao níquel não terem se decomposto pode ser atribuído à alta área metálica. A Figura 5.46(b) mostra o espectro de DRIFTS da amostra II-PtNiAl na região do níquel metálico. Aqui também é observada a formação das duas regiões de adsorção, a AF e a BF, presentes no catalisador NiAl. Neste caso, a formação da banda de alta frequência da região AF é mais evidente que na amostra NiAl, sendo mais intensa em alto grau de cobertura.

A Figura 5.47 mostra os espectros de dessorção da amostra, na região de adsorção do monóxido de carbono sobre o níquel. Verifica-se que a banda de alto número de onda da região AF é bastante instável, tendendo a se decompor em temperatura baixa em relação à decomposição das outras espécies. Por sua vez, a banda de baixo número de onda da região AF é bastante estável e permanece até cerca de 200°C. Acima de 100°C observa-se a presença de uma banda próximo a 1875cm⁻¹ que pode ter se originada de um deslocamento da banda da região BF,

devido à diminuição de efeitos dipolo-dipolo, ou à persistência de uma das bandas que compõe esta região, sendo mais forte este tipo de ligação entre o monóxido de carbono e o níquel.

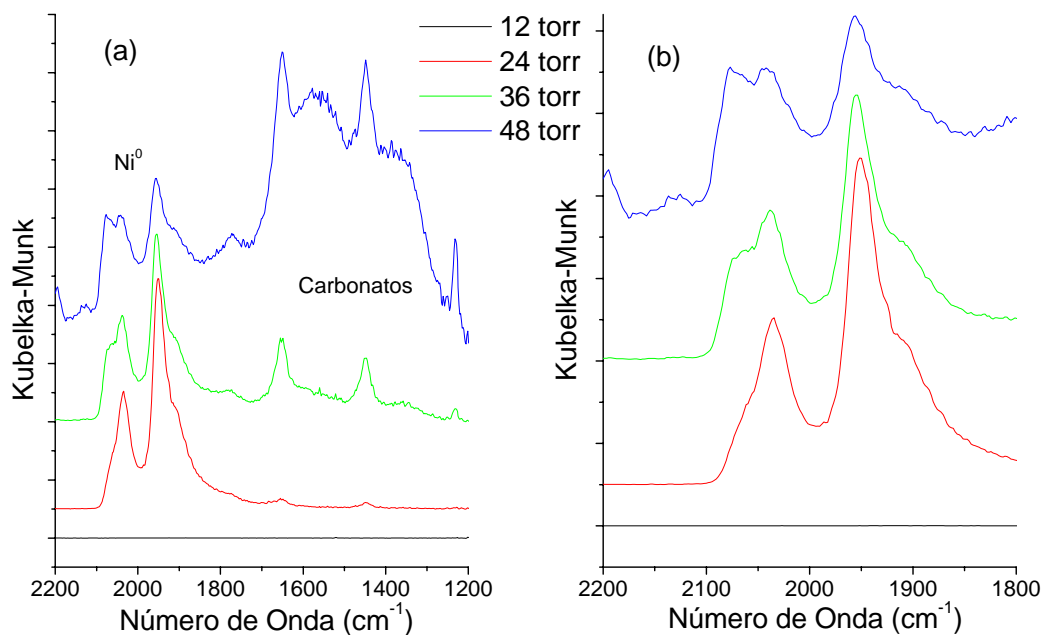


Figura 5.46: Espectro de DRIFTS de adsorção de monóxido de carbono na amostra II-PtNiAl. (a) Todo o espectro; (b) Região do espectro relativo ao níquel.

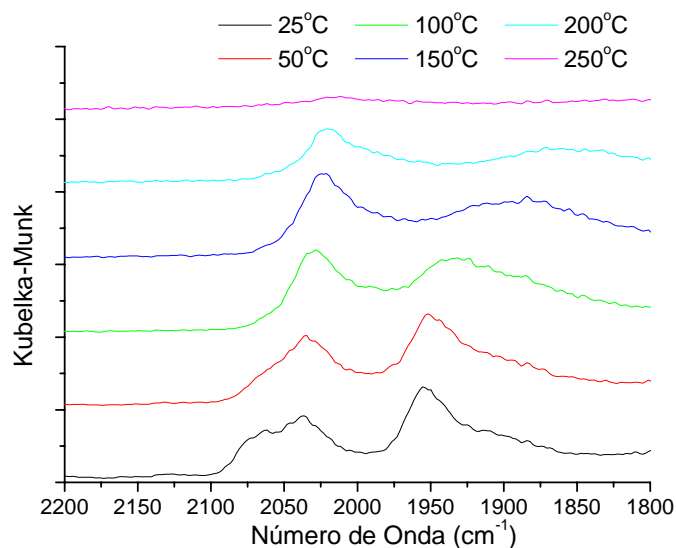


Figura 5.47: Espectro de DRIFTS de desorção de monóxido de carbono na amostra II-PtNiAl, na região de adsorção do Ni.

5.2.1.9.3- Amostra II-IrNiAl

A Figura 5.48 mostra o espectro de adsorção de monóxido de carbono, na região do níquel metálico, sobre a amostra promovida com irídio.

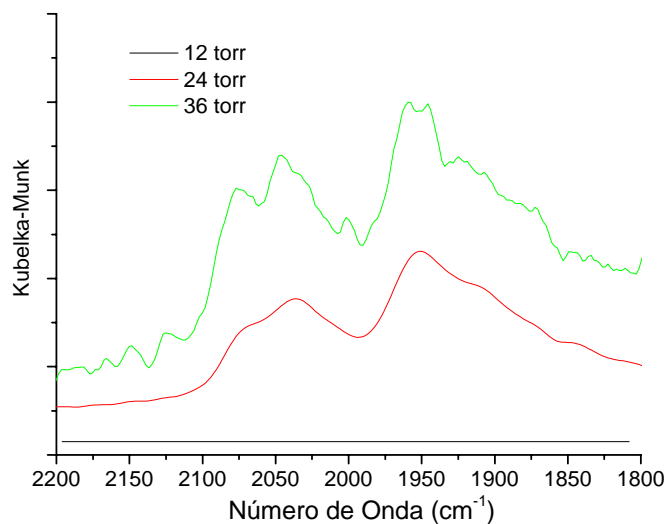


Figura 5.48: Espectro de DRIFTS de adsorção de monóxido de carbono na amostra II-IrNiAl, na região de adsorção do Ni.

Nesta figura, assim como no catalisador com platina, também é clara a formação da banda de alto número de onda na região AF. Esta banda se intensifica com o aumento do grau de cobertura.

Para esta amostra, também devido à forte interferência da região do carbonato, não foi possível se obter espectros de dessorção.

5.2.1.9.4- Amostra II-PdNiAl-Cl

O resultado de adsorção de monóxido de carbono na amostra promovida com paládio, via cloreto, está na Figura 5.49(a). Pode-se verificar que esta apresenta a banda de alto número de onda da região AF bastante intensa, que se torna ainda mais intensa com o aumento do grau de cobertura. As mesmas bandas presentes nas amostras anteriores podem ser vistas nesta amostra. A Figura 5.49(b) mostra a estabilidade térmica das bandas formadas. Verificam-se semelhanças muito grandes com o processo de dessorção da amostra com platina. A banda de alto número de onda da região AF se decompõe em temperatura muito baixa, como ocorre com o catalisador com platina, tornando improvável a relação desta banda com algum sítio existente exclusivamente nesta amostra, como sítios de paládio. É mais provável que este pico seja característico do níquel.

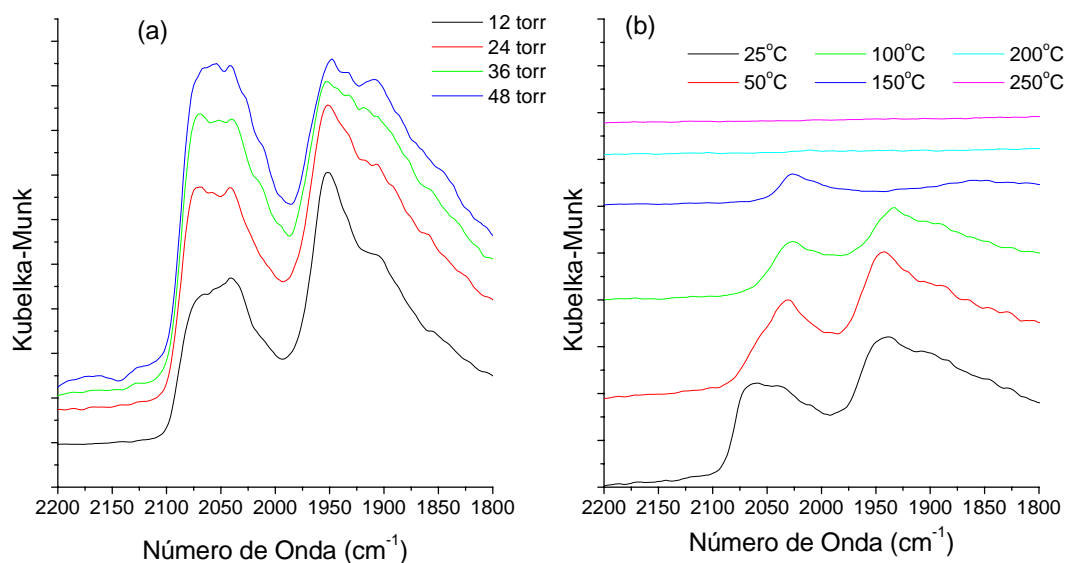


Figura 5.49: Espectros de DRIFTS na região de adsorção de monóxido de carbono no níquel : (a) Adsorção; (b) Dessorção.

5.2.1.9.5- Comparação das amostras

A Figura 5.50 mostra os espectros de DRIFTS da adsorção de monóxido de carbono a 24torr para todas as amostras. A análise de espectroscopia na região do infravermelho foi realizada visando observar a presença de alguma alteração eletrônica do níquel provocada pela presença do metal nobre, ou alguma segregação ou exposição deste metal nobre na superfície do catalisador. Se houvesse interferência eletrônica significativa do metal nobre no níquel, seriam visíveis deslocamentos intensos de banda de adsorção, na região AF, por esta ser menos sensível ao tamanho da partícula [91]. No entanto, conforme mostra a Figura 5.50, nenhuma alteração significativa do número de onda foi observada nesta banda, indicando que não houve alteração eletrônica sensível nas partículas de níquel devido à adição de metais nobres. A alteração nas outras bandas, principalmente na região BF, diz respeito a efeitos dipolo-dipolo, devido à grande diferença de área metálica entre os catalisadores, que favorece a adsorção de quantidades diferentes de monóxido de carbono.

Se a hipótese de exposição significativa dos metais nobres fosse verdadeira, que ocorreria no caso de segregação intensa destes metais para a superfície do níquel, picos adicionais destes metais nobres seriam visíveis nos espectros de DRIFTS, e estes picos adicionais seriam notados na Figura 5.50, o que não ocorre, descartando-se esta hipótese.

Desta forma, através da análise de DRIFTS com adsorção de monóxido de carbono, pode-se concluir que a superfície metálica do catalisador se constitui predominantemente de níquel.

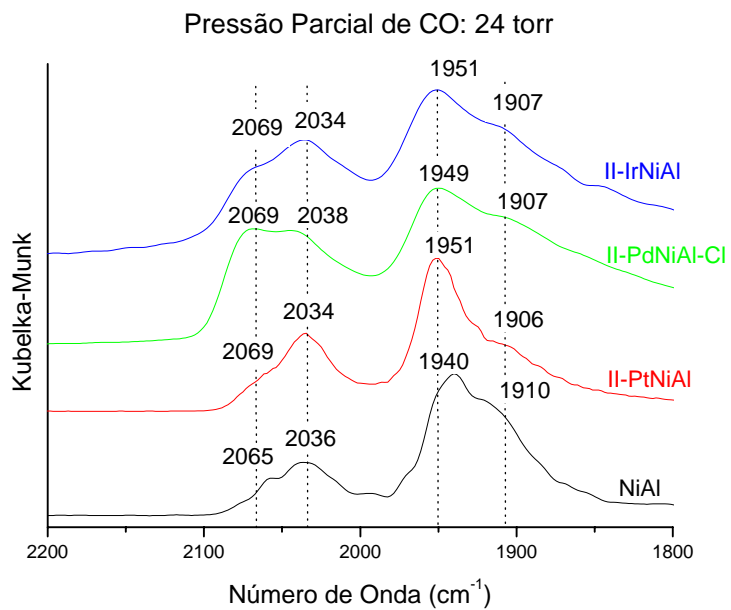


Figura 5.50: Espectro de DRIFTS de adsorção de monóxido de carbono nas amostras, na região de adsorção do Ni.

5.2.2- Ensaios Catalíticos

5.2.2.1- Reforma a vapor do metano

Para um melhor entendimento do comportamento dos catalisadores na reforma autotérmica do metano, o desempenho dos catalisadores, frente cada uma das reações, foi avaliado em separado. Iniciou-se com a reforma a vapor.

5.2.2.1.1- Amostra NiAl

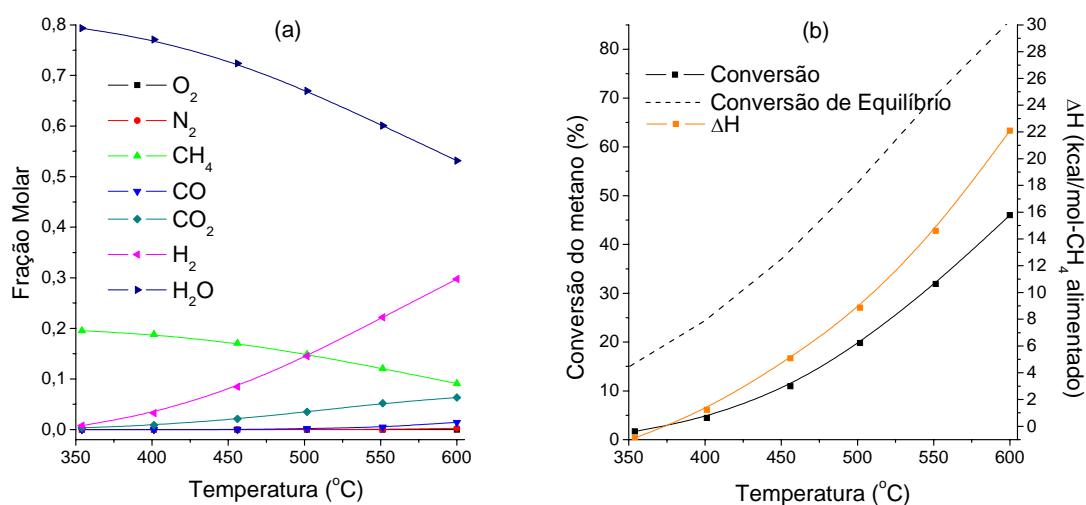


Figura 5.51: Reforma a vapor sobre a amostra NiAl.

(a) Composição do produto do processo; (b) Conversão do metano e balanço de energia.

A composição dos efluentes do reator de reforma a vapor do metano, operando com o catalisador NiAl, está ilustrada na Figura 5.51(a).

Pode-se observar um aumento das frações molares de dióxido de carbono, monóxido de carbono e, principalmente, de hidrogênio, com o aumento da temperatura. Isto ocorre simultaneamente à diminuição das frações molares de água e metano, refletindo o aumento da conversão com o aumento da temperatura, que é melhor observado na Figura 5.51(b). Verifica-se que, entre os produtos que contêm carbono, o dióxido de carbono aparece em maior quantidade que o monóxido de carbono, devido à atividade do catalisador para a reação de deslocamento gás-água (eq.4), ocasionada pela grande quantidade de água

presente. Este é um resultado positivo, pois é interessante por reduzir a quantidade de monóxido de carbono no produto, que é um veneno para as células a combustível de baixa temperatura.



Além disso, como é de se esperar, pela natureza endotérmica da reação de reforma a vapor (eq.3), verifica-se, ainda através da Figura 5.51(b), uma variação positiva da entalpia ao longo do experimento, sendo esta ainda maior com o aumento da temperatura, devido ao aumento da conversão do metano.



5.2.2.1.2- Amostras promovidas com platina

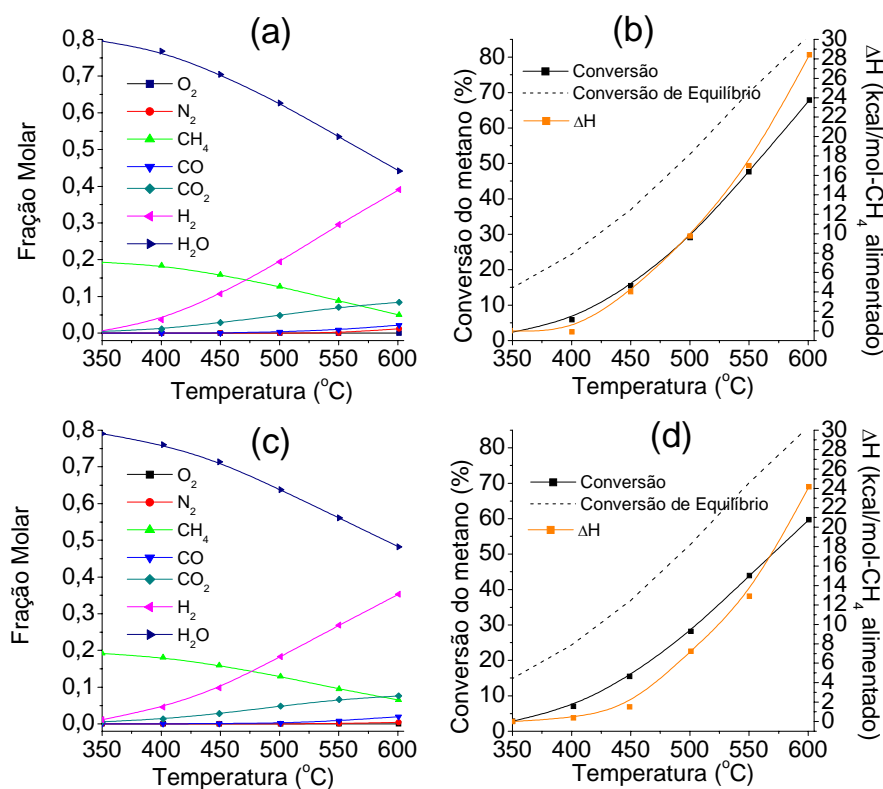


Figura 5.52: Reforma a vapor sobre as amostras promovidas com Pt.

- (a) Composição do produto do processo para a amostra I-PtNiAl;
 (b) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra I-PtNiAl;
 (c) Composição do produto do processo para a amostra II-PtNiAl;
 (d) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra II-PtNiAl.

Os resultados da composição da corrente produto da reforma a vapor do metano sobre os catalisadores promovidos com platina estão na Figura 5.52.

Podem-se observar comportamentos relativos à composição do produto, com a variação da temperatura, semelhantes ao da amostra sem platina. Também se verifica semelhança entre as amostras nas figuras que mostram a conversão e o balanço de energia. Destaca-se, porém, que as amostras promovidas com platina apresentam conversões muito maiores e, como conseqüência, variações de entalpia muito mais intensas.

5.2.2.1.3- Amostras promovidas com irídio

Não se observam mudanças significativas no comportamento quanto às frações molares da corrente de produtos e ao comportamento da conversão e balanço de energia das amostras promovidas com irídio, em relação à amostra não promovida, como mostra a Figura 5.53.

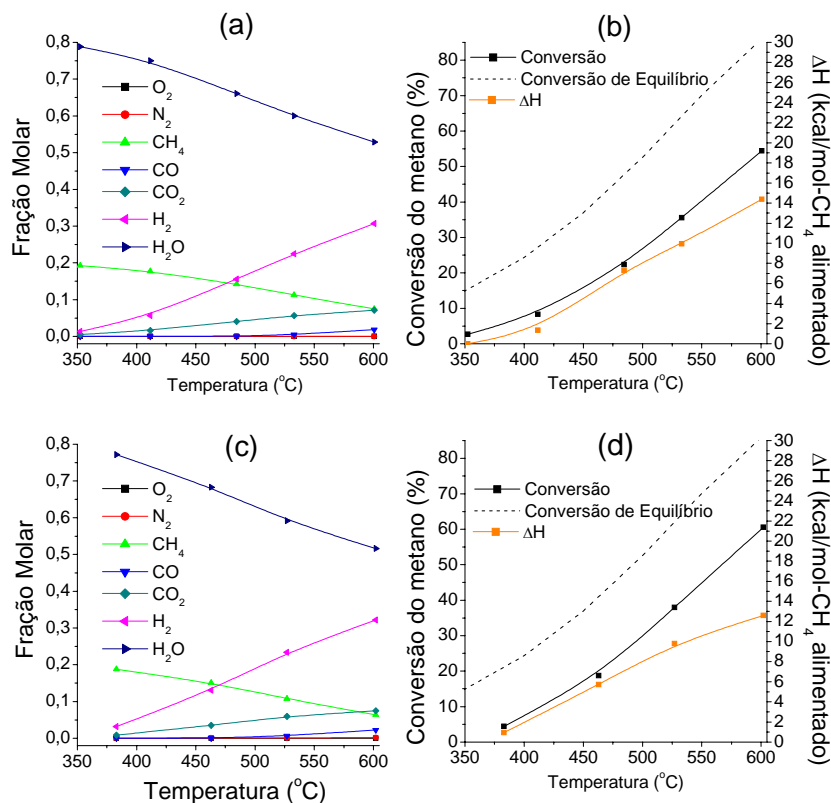


Figura 5.53: Reforma a vapor sobre as amostras promovidas com Ir.
 (a) Composição do produto do processo para a amostra I-IrNiAl;
 (b) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra I-IrNiAl;
 (c) Composição do produto do processo para a amostra II-IrNiAl;
 (d) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra II-IrNiAl.

5.2.2.1.4- Amostras promovidas com paládio, via cloreto.

Estas amostras apresentam comportamentos quanto à conversão, variação de entalpia e composição do produto, semelhantes às anteriores, como mostra a Figura 5.54.

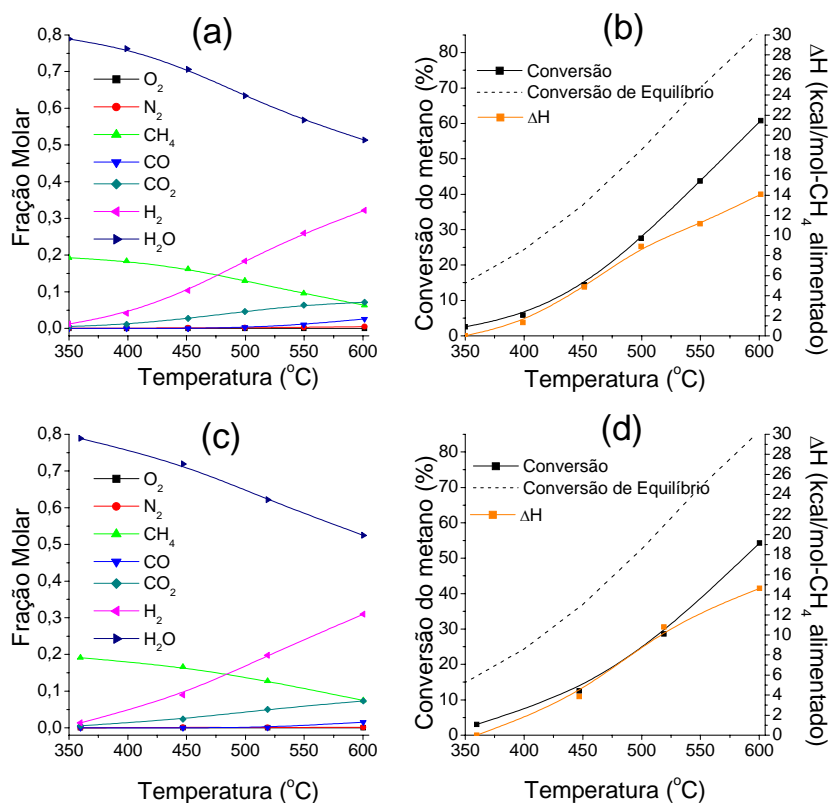


Figura 5.54: Reforma a vapor sobre as amostras promovidas com Pd via Cl.
 (a) Composição do produto do processo para a amostra I-PdNiAl-Cl;
 (b) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra I-PdNiAl-Cl;
 (c) Composição do produto do processo para a amostra II-PdNiAl-Cl;
 (d) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra II-PdNiAl-Cl.

5.2.2.1.5- Amostras promovidas com paládio, via nitrato.

A composição dos efluentes da reação de reforma a vapor sobre os catalisadores I-PdNiAl-N e II-PdNiAl-N, apresentada nas figuras 5.76(a) e 5.76(b), respectivamente, mostra um comportamento muito semelhante às estudadas na seção 5.2

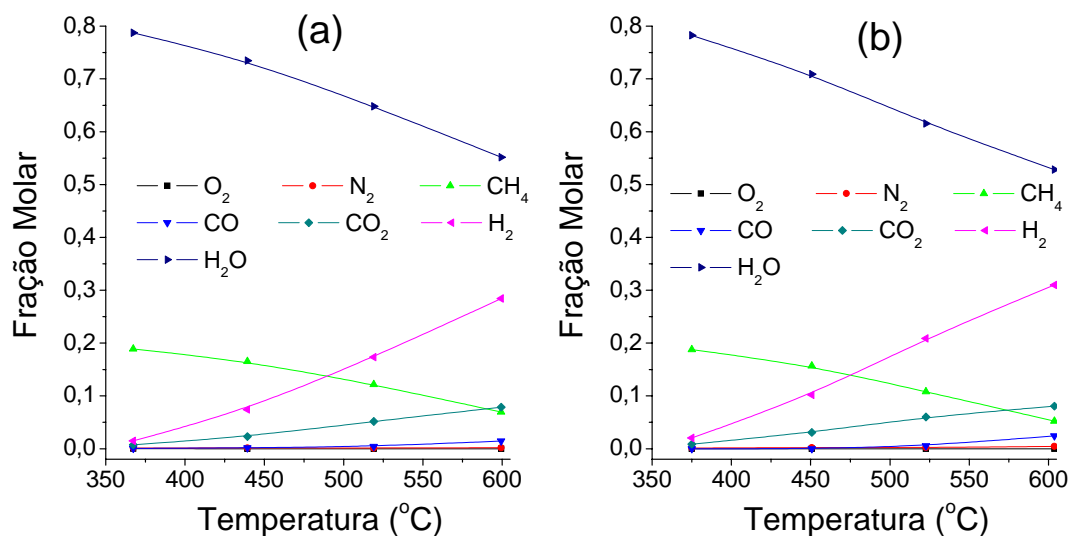


Figura 5.55: Composição do produto do processo de reforma a vapor sobre as amostras: (a) I-PdNiAl-N; (b) II-PdNiAl-N.

5.2.2.1.6- Comparação das amostras

As figuras 5.45 a 5.76 mostraram que a adição de platina, irídio e paládio, tanto via cloreto quanto via nitrato, nos baixos teores aplicados neste trabalho, não alteram o comportamento da reação em função da temperatura. No entanto, verificam-se diferenças significativas nas conversões de metano catalisadas por estas amostras, principalmente nas temperaturas mais altas, como mostra a Figura 5.56. Em uma primeira análise, estes resultados sugerem a existência de um “efeito sinérgico” dos metais nobres sobre o níquel.

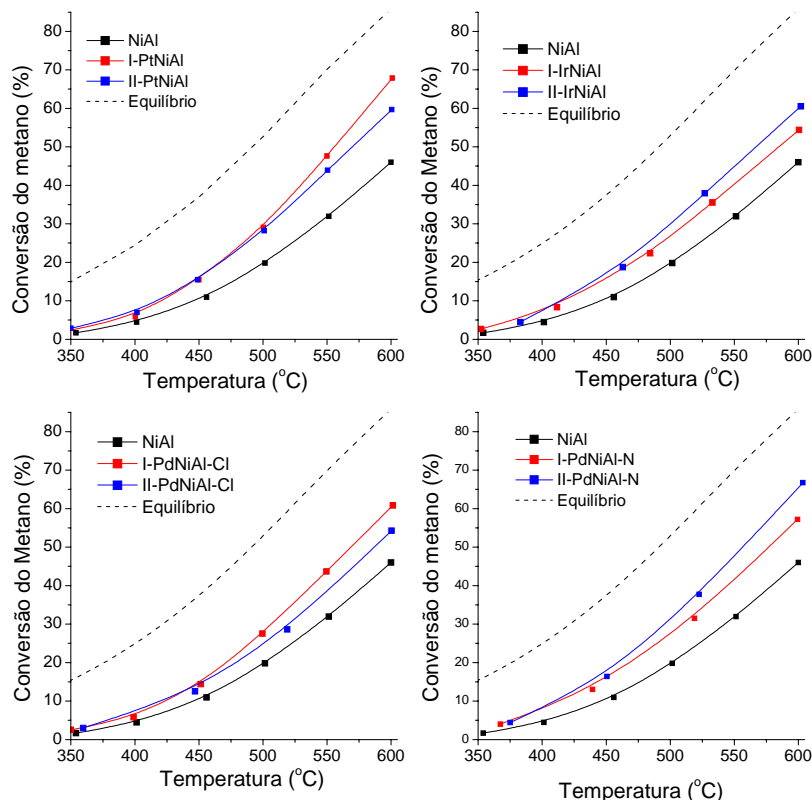


Figura 5.56: Comparação da conversão do metano na reforma a vapor para todas as amostras.

Uma vez que estes metais nobres, a exemplo do níquel, são ativos para a reforma a vapor, a primeira e mais simples hipótese que surge é a de que estes servirão de sítios ativos, adicionais e independentes do níquel. Se esta hipótese fosse verdadeira, o aumento da quantidade de metal nobre no catalisador resultaria em aumento da conversão do metano.

A Figura 5.57 mostra a variação da conversão do metano a 600°C com o aumento do teor dos metais nobres. Pode-se verificar que, embora para as amostras promovidas por irídio e por paládio, via nitrato, o aumento no teor de metal nobre aumenta a conversão do metano, nas amostras promovidas por platina e por paládio não há um aumento regular da conversão com o teor de metal nobre, passando por um máximo no menor teor de metal nobre. Isto indica que, de um modo geral, o motivo do aumento da conversão do metano não é exatamente o efeito catalítico do metal adicionado.

Uma outra hipótese, para explicar o aumento da conversão do metano, seria a formação de partículas bimetálicas, com segregação de metais nobres, caso

estes sejam muito mais ativos que o níquel [78]. Neste caso, surgem duas possibilidades para serem analisadas: a partícula bimetálica poderia estar em equilíbrio termodinâmico, ou não. Caso estivesse no equilíbrio, não haveria segregação da platina e do irídio, e o teor de paládio seria muito baixo em relação ao níquel, como pode ser visto na tabela 5.4. De fato, não há segregação significativa dos metais nobres, como mostra o espectro de DRIFTS (Figura 5.50), sendo as partículas metálicas predominantemente de níquel. Além disso, como mostra a Figura 5.57, o aumento do teor destes metais nobres nos catalisadores não aumenta a conversão do metano para todas as amostras, como era de se esperar se o mecanismo de promoção fosse este. No caso da partícula bimetálica não estar em equilíbrio termodinâmico, a única possibilidade desta contribuir para o aumento da conversão seria pelo recobrimento da partícula de níquel com os metais nobres, supondo que estes sejam mais ativos na reforma a vapor que o níquel. Mas, caso isso ocorresse, a análise de DRIFTS mostraria picos referentes a estes metais, o que definitivamente não ocorre.

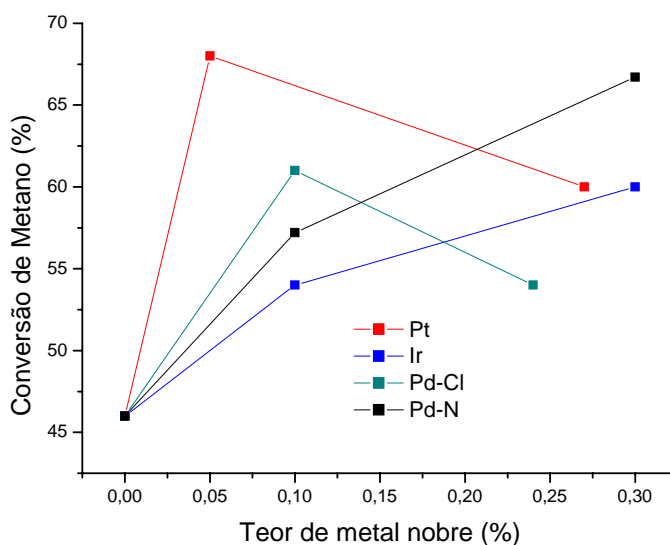


Figura 5.57: Variação da conversão do metano na reforma a vapor com a adição de metal nobre.

A diminuição da densidade eletrônica do níquel pela adição do metal nobre também causaria um aumento na atividade do catalisador, provocando o aumento da conversão do metano na reforma a vapor. No entanto, caso ocorresse este efeito eletrônico de forma significativa, a análise de DRIFTS mostraria

deslocamentos dos picos de adsorção de monóxido de carbono, principalmente o correspondente a monóxido de carbono linear, o que não é observado, como mostra a Figura 5.50, podendo-se descartar também esta hipótese.

Foi verificado na seção 5.2.1.7, que a adição de metal nobre aumenta a área metálica de níquel do catalisador, devido a fatores como o aumento do grau de redução. Além disso, o comportamento da área metálica é o mesmo da conversão do metano em função do teor de metal nobre, na reforma a vapor, como pode ser visto nas figuras 5.34, 5.35, 5.36, 5.73 e 5.50, o que sugere uma relação forte entre estes dois fatores. De fato, a Figura 5.58 mostra que ocorre aumento da conversão do metano com o aumento da área metálica do catalisador.

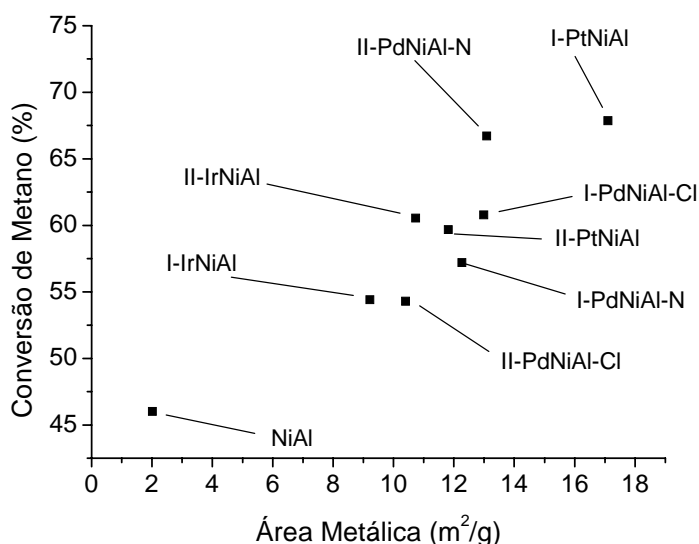


Figura 5.58: Variação da conversão do metano na reforma a vapor com a área metálica

Este comportamento sugere que o efeito da adição de pequenas quantidades destes metais nobres ao catalisador de níquel promove um aumento da conversão do metano na reforma a vapor, simplesmente por aumentar a área metálica exposta, que corresponde diretamente ao número de sítios ativos do catalisador. No entanto, deve ser salientado que não se descarta a hipótese de haver alteração eletrônica do níquel devido ao metal nobre. Porém, neste trabalho, como as quantidades de metal nobre são muito pequenas em relação à de níquel, possíveis alterações eletrônicas se tornam desprezíveis, em comparação ao efeito da área metálica.

5.2.2.2- Oxidação Parcial

5.2.2.2.1- Amostra NiAl

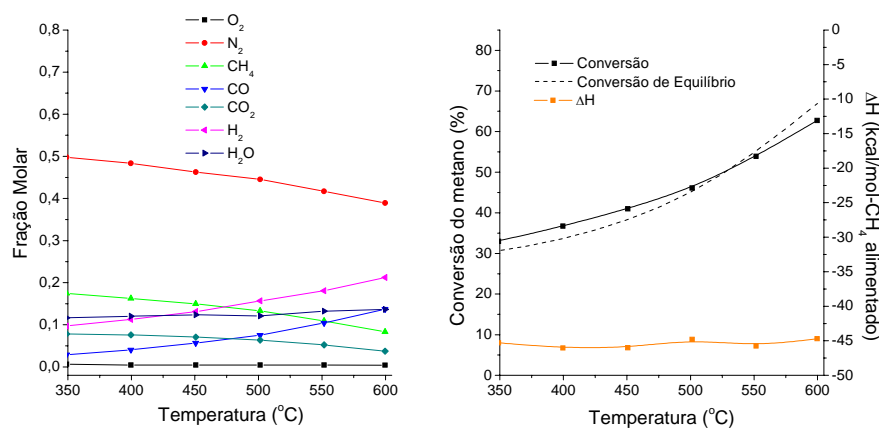


Figura 5.59: Oxidação parcial sobre a amostra NiAl. (a) Composição do produto do processo; (b) Conversão do metano e balanço de energia.

A composição dos efluentes da reação de oxidação parcial sobre o catalisador NiAl é mostrada na Figura 5.59(a). Pode-se perceber que o nitrogênio é o composto mais abundante, em consequência da alimentação de ar ao reator. Na alimentação de células a combustível, o nitrogênio não se apresenta como um problema, pois estas operam em pressões próximas à ambiente, onde este gás é inerte e, além disso, como o potencial eletroquímico varia com o logaritmo da concentração, a diluição do hidrogênio não constitui um problema [4]. Outra observação importante é a ausência de oxigênio na saída do reator restando, no entanto, metano, sendo evidente que o metano não é consumido totalmente pelo oxigênio, como seria o esperado se a reação estivesse ocorrendo via um passo, o que mostra que uma parte do metano sofre combustão, consumindo todo o oxigênio, formando água e dióxido de carbono, que reage com o metano restante, através de reforma a vapor e reforma seca, para formar hidrogênio, sendo este o mecanismo via dois passos. Além disso, verifica-se que a produção de hidrogênio é associada à produção de monóxido de carbono, sendo paralelas as curvas da composição destes dois compostos.

A Figura 5.59(b) mostra o comportamento da conversão do metano e da variação de entalpia da reação sobre os catalisadores NiAl. Nas condições utilizadas, a conversão chega ao equilíbrio termodinâmico. Isto indica que, sobre

este catalisador, a reação é bastante rápida. Além disso, a variação constante de entalpia do processo ao longo da faixa de temperaturas, independente da conversão do metano, é mais uma evidência de que o processo se dá via dois passos: a combustão do metano ocorre totalmente durante todo o intervalo de temperaturas, liberando uma quantidade de energia muito grande, que as reformas a vapor e seca não conseguem absorver, mesmo nas altas temperaturas, devido à diferença de ΔH entre estes processos. (eq.16, 3 e 21).



5.2.2.2- Amostras promovidas com platina

Nenhuma mudança é verificada no comportamento da reação sobre estas amostras, em relação à amostra NiAl, como mostra a Figura 5.60.

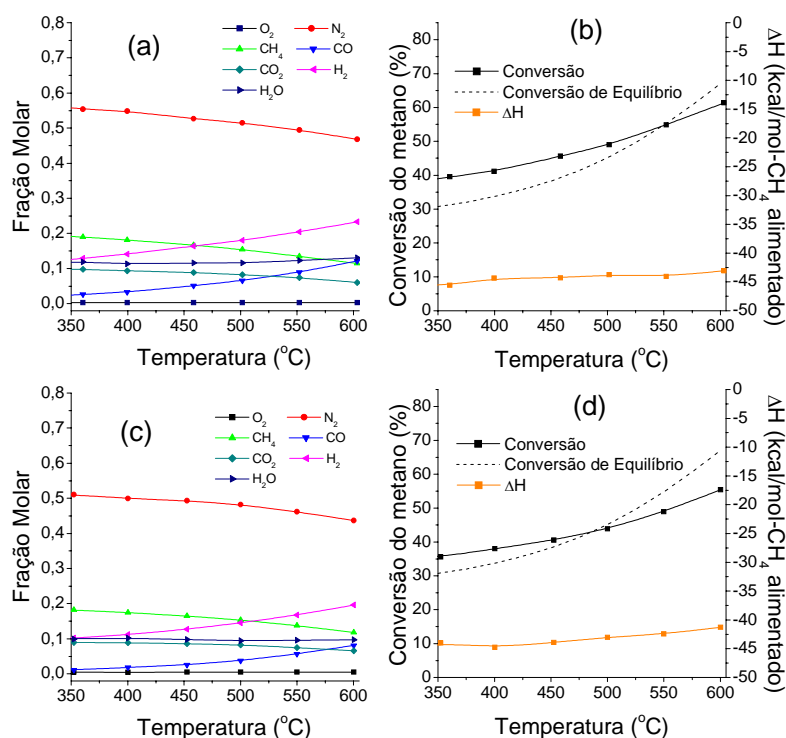


Figura 5.60: Oxidação parcial sobre as amostras promovidas com Pt.

- (a) Composição do produto do processo para a amostra I-PtNiAl;
 (b) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra I-PtNiAl;
 (c) Composição do produto do processo para a amostra II-PtNiAl;
 (d) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra II-PtNiAl.

5.2.2.2.3- Amostras promovidas com irídio

Os resultados da oxidação parcial sobre estes catalisadores estão ilustrados na Figura 5.61, e não apresentam alterações comportamentais em relação aos das amostras anteriores.

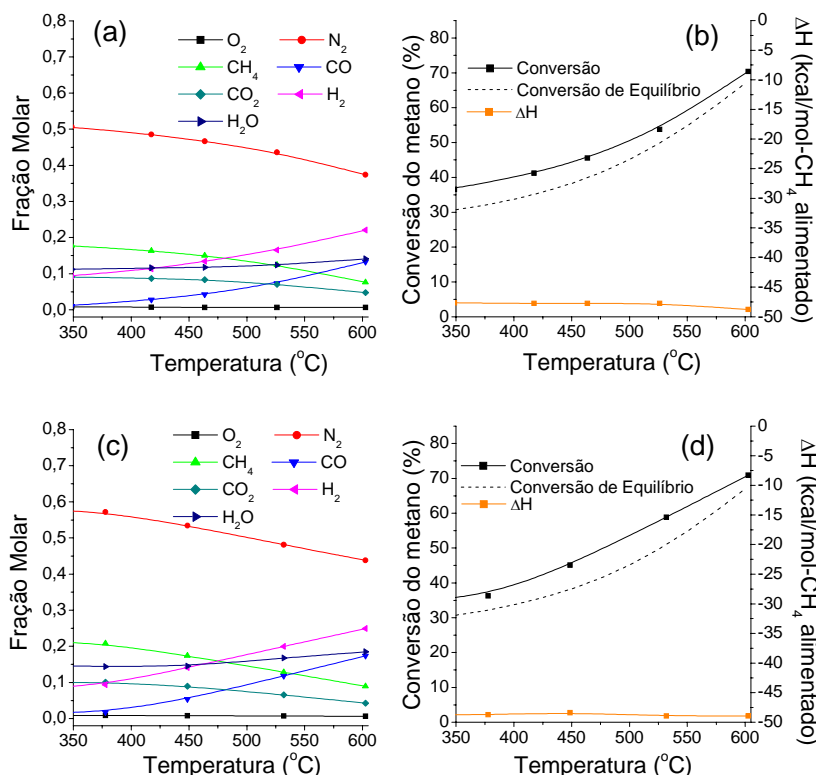


Figura 5.61: Oxidação parcial sobre as amostras promovidas com Ir.
 (a) Composição do produto do processo para a amostra I-IrNiAl;
 (b) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra I-IrNiAl;
 (c) Composição do produto do processo para a amostra II-IrNiAl;
 (d) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra II-IrNiAl.

5.2.2.2.4- Amostras promovidas com paládio via cloreto

Os resultados de oxidação parcial sobre a amostra com adição de paládio, via cloreto, são apresentados na Figura 5.62 e mostram que não houve mudança no comportamento da reação sobre estas amostras em relação às anteriores.

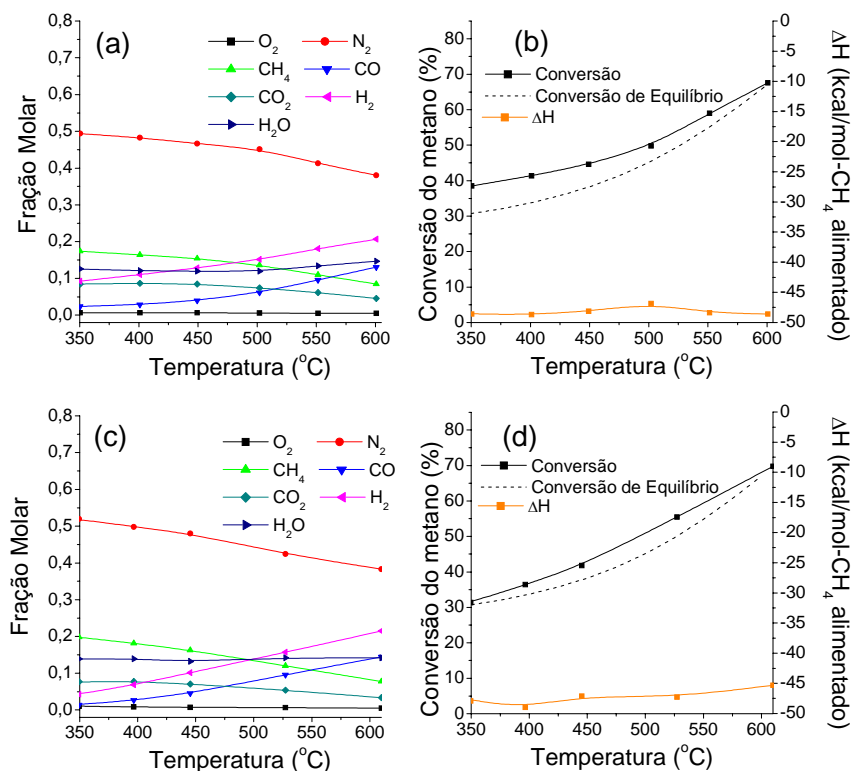


Figura 5.62: Oxidação parcial sobre as amostras promovidas com Pd, via cloreto.

- (a) Composição do produto do processo para a amostra I-PdNiAl-Cl;
 (b) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra I-PdNiAl-Cl;
 (c) Composição do produto do processo para a amostra II-PdNiAl-Cl;
 (d) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra II-PdNiAl-Cl.

5.2.2.2.5- Amostras promovidas com paládio via nitrato

Os resultados da reação de oxidação parcial do metano sobre as amostras I-PdNiAl-N e II-PdNiAl-N estão nas figuras 5.78(a) e 5.78(b), respectivamente, e mostram que o comportamento é o mesmo das amostras anteriores.

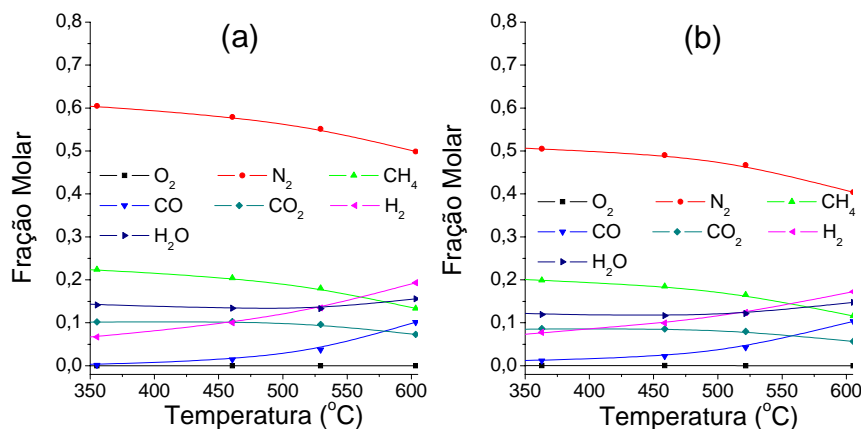


Figura 5.63: Composição do produto do processo de oxidação parcial sobre as amostras (a) I-PdNiAl-N; (b) II-PdNiAl-N.

5.2.2.2.6- Comparação das amostras

As amostras não apresentaram, dentro de uma margem de erro, comportamentos diferentes entre si na oxidação parcial do metano, conforme mostra a Figura 5.64. Todas apresentam conversões muito próximas ao equilíbrio termodinâmico, pois mesmo sobre o catalisador sem promotor a oxidação parcial já operava no equilíbrio.

Como já foi constatado que o mecanismo predominante do processo é o processo via dois passos (combustão + reforma) e como se verificou que a combustão ocorre totalmente para qualquer temperatura, conclui-se que os passos limitantes do processo de oxidação parcial são as reações de reforma do metano. Portanto, como foi observado um aumento na conversão do metano durante a reforma a vapor com a adição de metal nobre, na seção anterior, era de se esperar que a adição destes aumentasse também a conversão do metano na oxidação. No entanto, como a amostra NiAl já leva à conversão de equilíbrio, que é o limite natural da reação, a adição do metal nobre nestes catalisadores para não exerce, nas condições aqui empregadas, nenhuma influência. Possivelmente, com valores mais altos de velocidade espacial dos gases, a adição do metal nobre começa a influenciar, pelo fato da área metálica tornar-se o limitante do processo. Entretanto, como estes experimentos foram realizados para verificar-se a influência dos promotores nas reações de reforma a vapor e oxidação parcial, individualmente, antes do estudo da reforma autotérmica, nas mesmas condições

de velocidade espacial, pode-se concluir que qualquer alteração da conversão ou do comportamento do processo de reforma autotérmica não irá ocorrer devido a alterações na oxidação parcial, uma vez que esta reação estará sempre no equilíbrio termodinâmico.

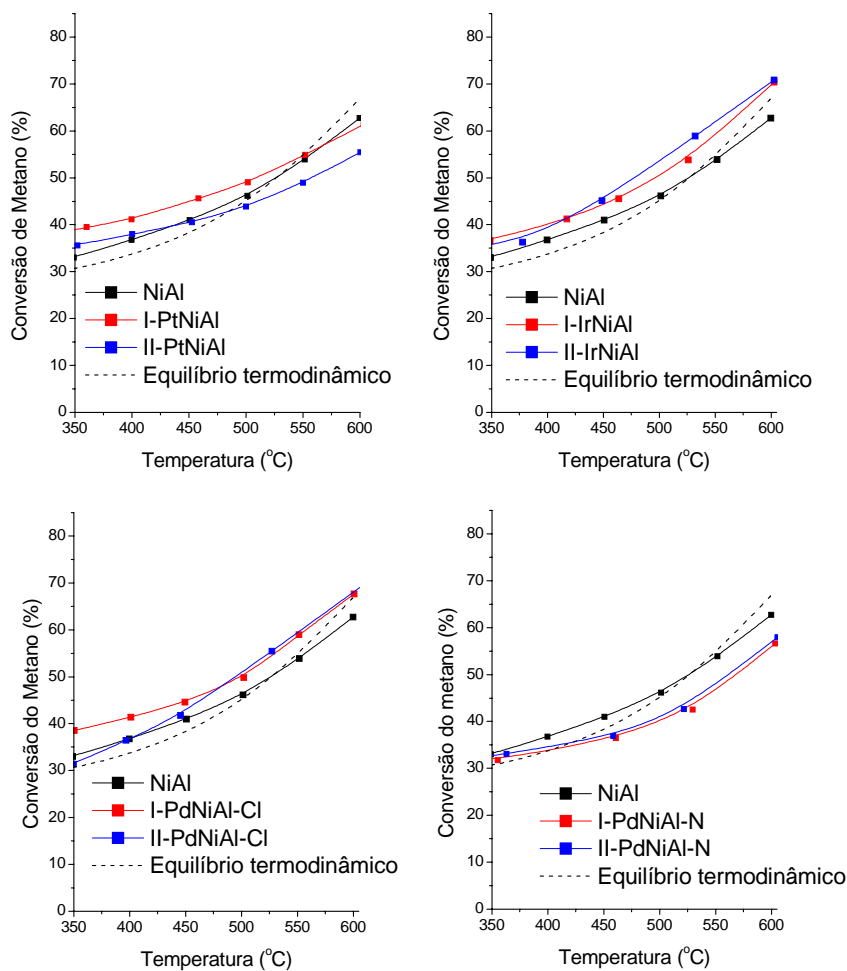


Figura 5.64: Comparação da conversão do metano na oxidação parcial para todas as amostras.

5.2.2.3- Reforma Autotérmica

5.2.2.3.1- Amostra NiAl

A distribuição de produtos da reforma autotérmica do metano, sobre a amostra NiAl, é mostrada na Figura 5.65 (a). Os teores de água e nitrogênio se justificam pela alimentação em excesso da primeira e pelo uso de ar como fonte de oxigênio. A baixa concentração de hidrogênio indica a baixa atividade do catalisador. No entanto, esta aumenta significativamente com o aumento da temperatura, acompanhada de aumento da quantidade de dióxido de carbono e maior consumo de metano. É importante notar que o teor de oxigênio é praticamente nulo acima de 400°C, evidenciando a combustão do metano. A concentração de monóxido de carbono é baixa e, diferentemente da oxidação parcial, não aumenta paralelamente à quantidade de hidrogênio produzido, devido ao excesso de água na alimentação, que favorece a reação de deslocamento gás-água (eq.4):

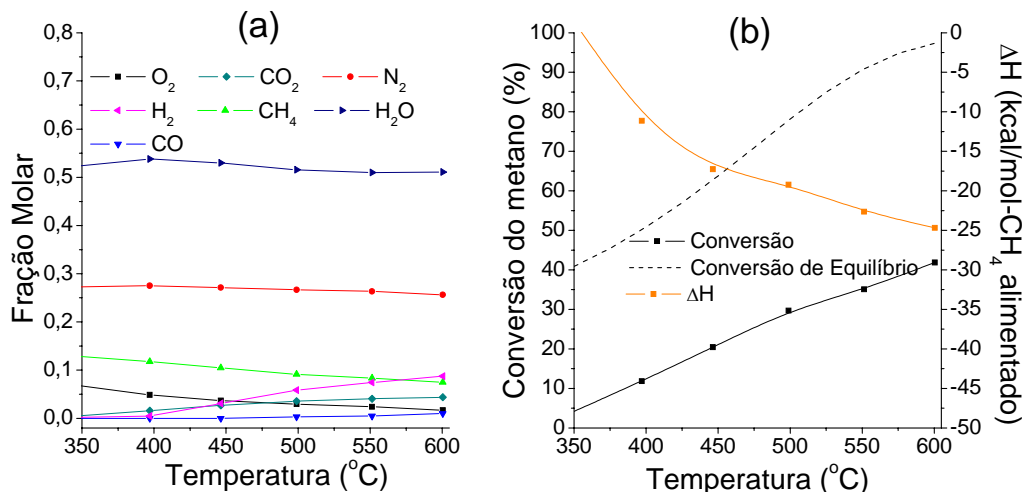


Figura 5.65: Composição do produto do processo de reforma autotérmica sobre a amostra NiAl.

(a) Composição do produto do processo; (b) Conversão do metano e balanço de energia.

Na Figura 5.65 (b) pode-se perceber que a conversão de metano é baixa e que a reação é levemente exotérmica, porém a quantidade de energia liberada é bem menor que a da oxidação parcial. Isto é importante para a produção de

hidrogênio como combustível, pois mostra a viabilidade da auto-sustentação térmica do reator com utilização de isolamento adequado, dispensando uma fonte externa de combustível. Também é importante o fato de a conversão do metano no equilíbrio chegar próximo de 100% a 600°C, pois isto torna viável que se opere o processo em temperaturas muito mais baixas que a da reforma a vapor, que industrialmente está em torno de 800°C, desde que o catalisador utilizado seja bem ativo.

5.2.2.3.2- Amostras promovidas com platina

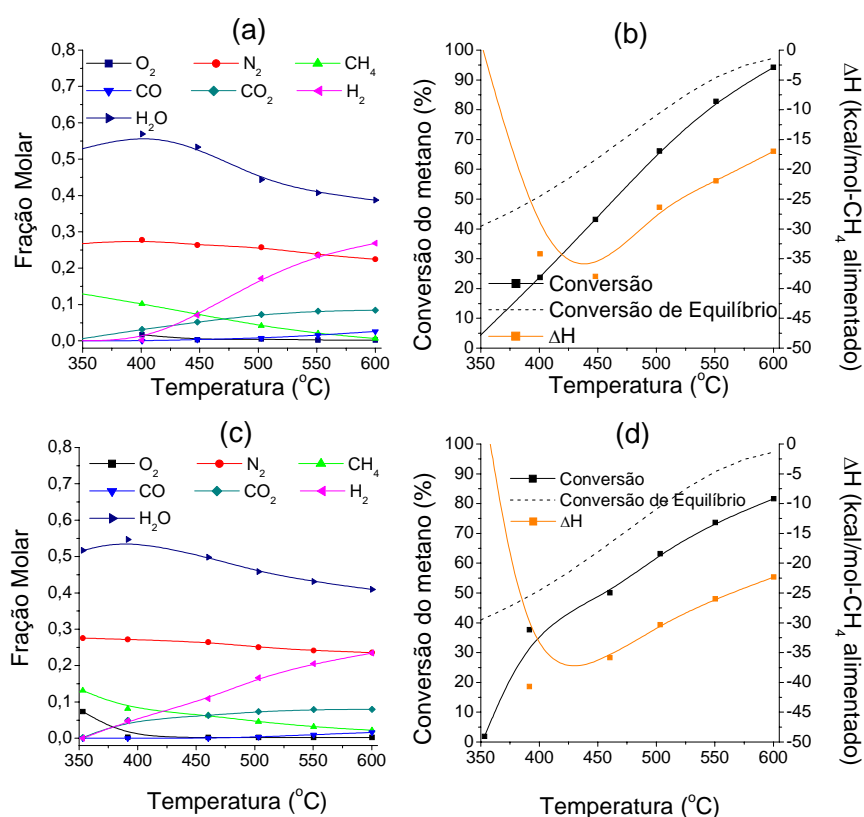


Figura 5.66: Reforma autotérmica sobre as amostras promovidas com Pt.

- (a) Composição do produto do processo para a amostra I-PtNiAl;
 (b) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra I-PtNiAl;
 (c) Composição do produto do processo para a amostra II-PtNiAl;
 (d) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra II-PtNiAl.

A Figura 5.66 traz a distribuição de produtos da reforma autotérmica do metano sobre catalisadores promovidos com platina. Diferentemente da amostra anterior, uma grande quantidade de hidrogênio é produzida, associada a uma maior produção de dióxido de carbono, em consequência da maior atividade desta

amostra, sendo que, a 600°C, a conversão já está próxima ao valor de equilíbrio. No entanto, apesar desta maior atividade, não houve aumento muito significativo da quantidade de monóxido de carbono, devido à reação de deslocamento gás-água que, pelo excesso de água, tenderá a converter o monóxido de carbono a dióxido de carbono, gerando hidrogênio adicional.

É importante observar também que, em temperaturas próximas a 350°C, devido a uma profunda oxidação do níquel pelo oxigênio presente na mistura reacional em consequência do resfriamento do sistema, o catalisador deixa de ser ativo. Desta forma, em temperaturas acima desta, a combustão se inicia, liberando uma grande quantidade de calor, que é absorvida pela reforma a vapor. Dado que a combustão é limitada pela quantidade de oxigênio, durante todo o processo, quanto maior a conversão, maior a intensidade da reforma, ou seja, quanto maior a temperatura do processo, maior a absorção do calor. Isso explica o comportamento da curva de variação de entalpia. Ao contrário da reação de oxidação parcial, neste processo, devido à grande quantidade de água alimentada, a quantidade de calor absorvida pela reforma não é desprezível em relação ao calor liberado pela combustão do metano.

5.2.2.3.3- Amostra promovida com irídio

Este catalisador apresenta comportamento semelhante às amostras com platina, como mostra a Figura 5.67.

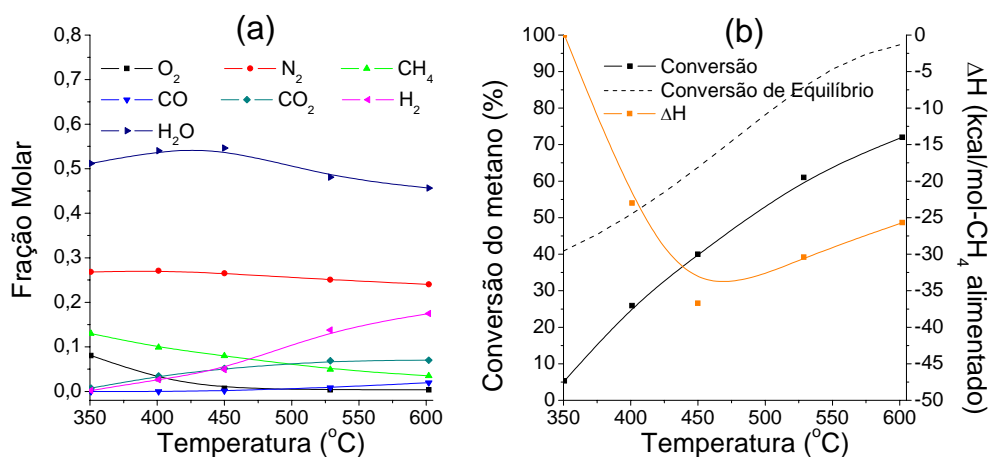


Figura 5.67: Composição do produto do processo de reforma autotérmica sobre a amostra II-NiAl.

(a) Composição do produto do processo; (b) Conversão do metano e balanço de energia.

5.2.2.3.4- Amostras promovidas com paládio via cloreto

O comportamento destes catalisadores é semelhante ao dos anteriores promovidos com platina e irídio, como mostra a Figura 5.68.

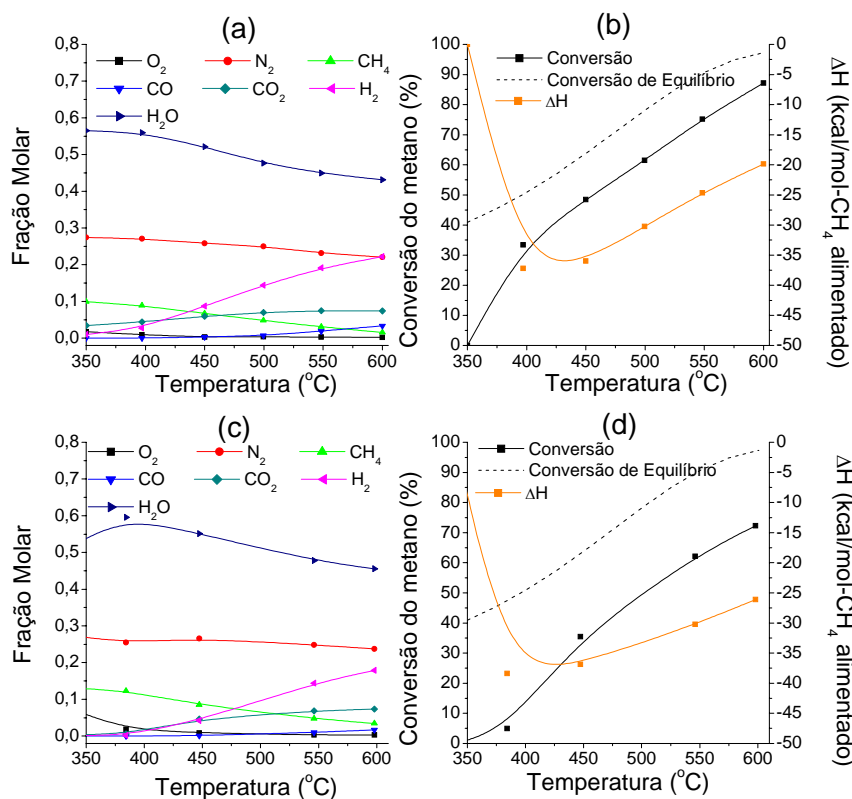


Figura 5.68: Reforma autotérmica sobre as amostras promovidas com paládio, via cloreto.

- (a) Composição do produto do processo para a amostra I-PdNiAl-Cl;
- (b) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra I-PdNiAl-Cl;
- (c) Composição do produto do processo para a amostra II-PdNiAl-Cl;
- (d) Conversão do metano e balanço de energia para a amostra II-PdNiAl-Cl.

5.2.2.3.5- Amostras promovidas com paládio via nitrato

Os resultados da composição dos produtos da reforma autotérmica do metano sobre as amostras I-PdNiAl-N e II-PdNiAl-N estão nas figuras 5.80(a) e 5.80(b), respectivamente.

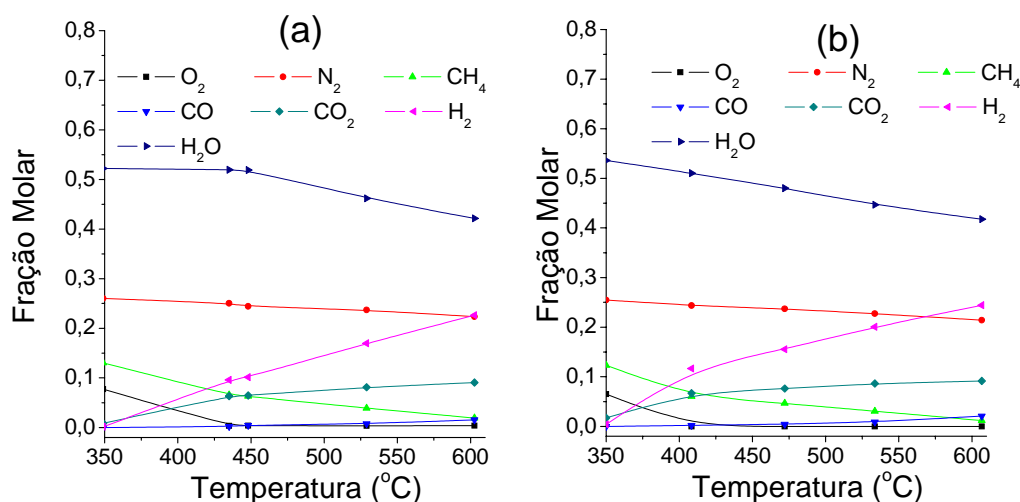


Figura 5.69: Composição do produto do processo de oxidação parcial sobre as amostras (a) I-PdNiAl-N.; (b) II-PdNiAl-N.

Não se verifica alteração no comportamento da reforma autotérmica sobre os catalisadores da série PdNiAl-N, em relação às amostras estudadas na seção 5.2.

5.2.2.3.6- Comparação das amostras

Os catalisadores promovidos apresentam comportamentos parecidos. As conversões foram menores que a de equilíbrio. Todos os catalisadores se desativaram, por oxidação, em temperaturas abaixo de 350°C. Próximo a esta temperatura, o ΔH tornou-se bastante negativo, mostrando que passa a ocorrer intensa atividade relacionada com a combustão do metano e baixa atividade nas reações endotérmicas. No entanto, este parâmetro vai se tornando menos negativo com o aumento da temperatura, à medida que as reações endotérmicas vão se tornando mais intensas. Outra semelhança entre as amostras é o maior teor de dióxido de carbono quando comparado ao de monóxido de carbono, devido à reação de deslocamento gás-água. Esta característica é muito útil para a produção de hidrogênio para células a combustível que operam a baixa temperatura, uma vez que o monóxido de carbono é um veneno para os eletrodos destes dispositivos.

Apesar do comportamento do processo ser muito semelhante sobre todos os catalisadores, a conversão do metano em cada um deles é diferente, como

mostram as figuras 5.70 e 5.71. A adição de metal nobre aos catalisadores de níquel provoca um grande aumento do grau de conversão. Algumas hipóteses podem ser levantadas para explicar este fenômeno.

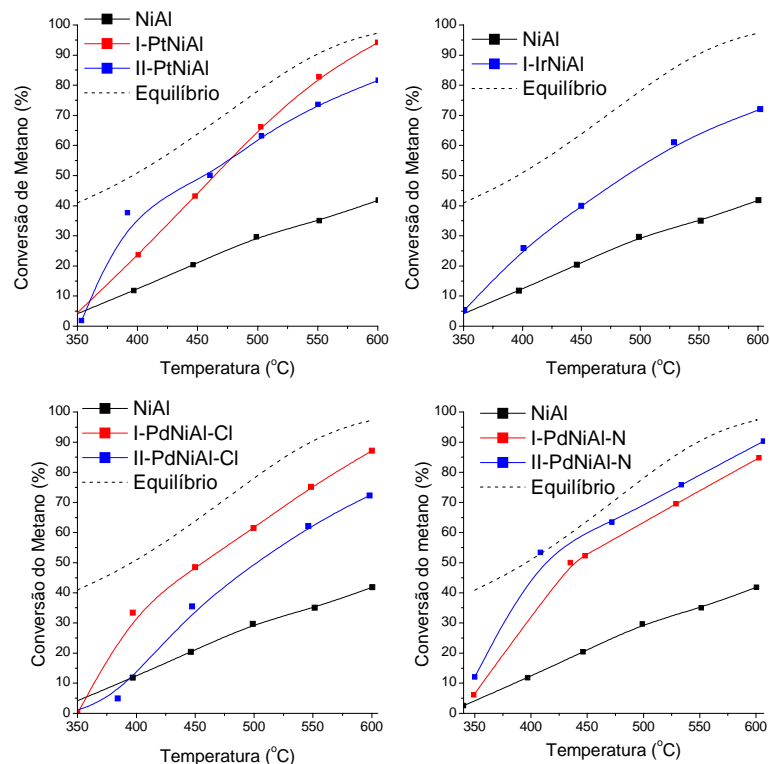


Figura 5.70: Comparação da conversão do metano na reforma autotérmica para todas as amostras.

A primeira, e mais simples, consiste no fato de os metais nobres adicionados serem ativos para as reações de combustão e reformas do metano [3, 8, 20-22, 26, 28-30, 33-36]. Assim, com a adição de metais nobres no catalisador se aumentaria a quantidade de fase ativa sobre o suporte. Entretanto, no caso de esta hipótese ser verdadeira, haveria um aumento da conversão do metano com aumento do teor de metais nobres adicionado. A Figura 5.71 mostra claramente que o comportamento da conversão do metano não é crescente em relação ao teor de metal nobre, o que elimina esta hipótese.

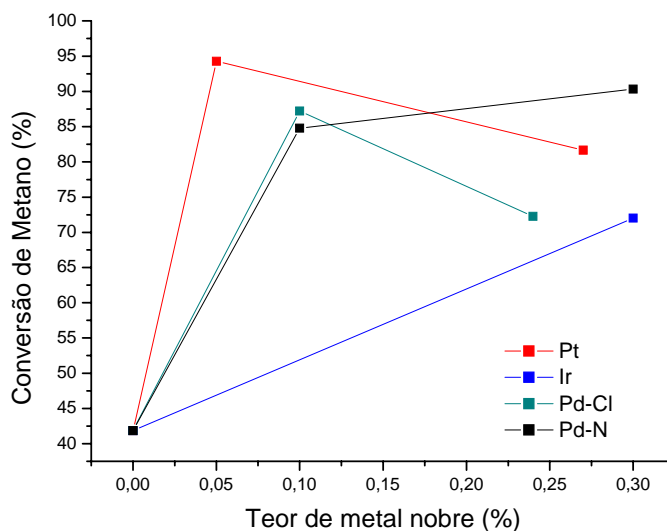


Figura 5.71: Variação da conversão do metano na reforma a autotérmica com a adição de metal nobre.

Influência eletrônica do metal nobre sobre o níquel é outra hipótese que poderia justificar algum aumento de atividade do catalisador com a adição de metal nobre, com transferência eletrônica do níquel ao metal nobre, com conseqüente aumento de atividade do níquel [86], efeito inverso ao apresentado devido à adição de metais básicos ao catalisador de níquel [10]. Entretanto, as análises de DRIFTS mostraram que não há deslocamento significativo de bandas de adsorção de CO sobre o níquel, significando que o efeito eletrônico dos metais nobres sobre o níquel não é significativo nestes teores.

Outra hipótese que é levantada para explicar o aumento da atividade do catalisador de níquel pela adição de metal nobre consiste na segregação destes metais sobre a superfície do níquel, sendo os metais nobres mais ativos que o níquel [78]. Esta hipótese também não pode ser verdadeira pelo fato de a segregação de componentes em partículas metálicas ser diretamente proporcional à quantidade deste, como mostrado na análise termodinâmica da superfície, sendo esperado aumento da conversão do metano com o aumento do teor de metal nobre, o que não ocorre, como visto na Figura 5.71. Além disso, também foi mostrado neste trabalho que as segregações de platina e paládio sobre o níquel não são favoráveis, e a segregação dos teores de paládio adicionado não permitem uma concentração muito alta deste metal nobre sobre a superfície. Por fim, a análise de DRIFTS não mostra a formação significativa de picos de adsorção de

monóxido de carbono sobre estes metais, sendo a superfície dos catalisadores promovidos essencialmente formadas por níquel, o que também contraria esta hipótese.

Também é explorada a hipótese da formação de um catalisador bifuncional com a adição de metal nobre sobre o níquel. Esta hipótese considera que a reação de combustão ocorre sobre o metal nobre, liberando energia, que será transportada ao sítio de níquel para as reações de reforma, que ocorreriam sobre este sítio níquel [45]. Desta forma, caso houvesse a formação de catalisadores bifuncionais, o metal nobre seria o catalisador da oxidação parcial. Se esta hipótese fosse verdadeira, seria de se esperar que, durante o processo de oxidação parcial, o níquel fosse pouco ativo e a adição do metal nobre aumentasse significativamente a conversão do metano. No entanto, na seção anterior, foi mostrado que o catalisador de níquel não-promovido é bastante ativo para a oxidação parcial, atingindo-se a conversão de equilíbrio termodinâmico, sendo impossível um incremento de conversão com a adição de metal nobre, como mostra a Figura 5.64.

É importante notar que o comportamento da conversão da reforma autotérmica do metano em relação à adição de metal nobre, a 600°C, é bastante semelhante ao da reforma a vapor, como pode ser visto na Figura 5.71. Isto sugere que a etapa limitante, no processo autotérmico, é a reforma a vapor, uma vez que, nestas condições de alimentação, a oxidação parcial, é bem mais rápida e já se encontra no equilíbrio termodinâmico. Isto indica que o efeito da presença destes promotores sobre o catalisador de níquel, para a reforma autotérmica, é o mesmo que para a reforma a vapor do metano, ou seja, o aumento de área metálica. A Figura 5.72 mostra um aumento contínuo da conversão do metano a 600°C com o aumento da área metálica, independente do metal nobre adicionado, de maneira semelhante ao que ocorre na reforma a vapor do metano. Esta figura mostra que o efeito da adição de pequenas quantidades dos metais nobres platina, irídio ou paládio, tanto via cloreto quanto via nitrato, ao catalisador é o de provocar um aumento da área metálica, que corresponde a um aumento do número de sítios ativos do catalisador. Estes promotores são capazes de promover a redução do níquel em temperaturas mais baixas. Eles se reduzem antes do óxido de níquel e

tornam-se sítios de adsorção e dissociação de hidrogênio, formando hidrogênio atômico, que reduz o níquel muito mais facilmente que o hidrogênio molecular. Este efeito é independente da natureza do metal, desde que este apresente a capacidade de redução e dissociação do hidrogênio. No caso dos promotores aqui investigados, o paládio parece ser, do ponto de vista econômico, o mais interessante, uma vez que é o mais barato entre os metais nobres dos grupos 8, 9 e 10 da tabela periódica [93, 94].

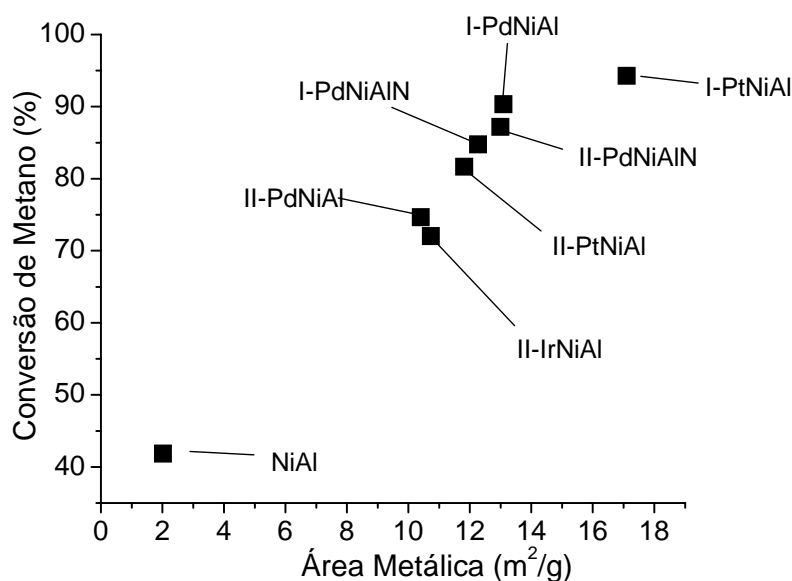


Figura 5.72: Variação da conversão do metano na reforma autotérmica com a área metálica

5.2.3- Testes de Partida

Outra propriedade importante do catalisador desenvolvido para a reforma autotérmica do metano, visando a produção de hidrogênio para o uso em células a combustível de pequeno porte, é a capacidade de proporcionar partidas rápidas e intermitentes, sem necessidade de prévia redução com hidrogênio. Com isso, evita-se o armazenamento de hidrogênio e o dispêndio de tempo e energia durante esta ativação, visto que ela é feita em hidrogênio, a alta temperatura e por um tempo longo. A partida rápida é diretamente ligada à capacidade de auto-redução, ou seja, à redução com a própria mistura reacional. Nesta seção será mostrada a capacidade de auto-redução do catalisador, através de testes de redução a temperatura programada com metano (TPR-CH₄), e a capacidade de manter a atividade por várias partidas intercaladas com fluxo de ar em alta temperatura.

5.2.3.1- Redução a temperatura programada com metano (TPR-CH₄).

Estes testes mostram a capacidade de auto-redução do catalisador com a própria mistura reacional.

5.2.3.1.1- Amostra NiAl não promovida

O resultado obtido com a amostra não promovida é apresentado na Figura 5.73 e mostra que esta não sofre auto-redução em temperaturas até 600°C, sendo improvável que ela possibilite partida rápida na reforma autotérmica, sem redução prévia com hidrogênio.

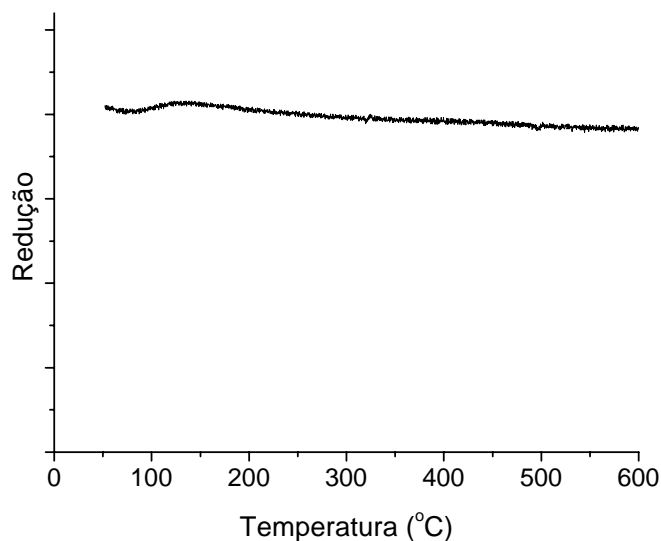


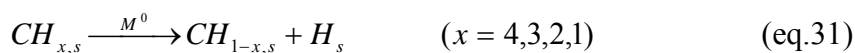
Figura 5.73: TPR-CH₄ para a amostra NiAl.

5.2.3.1.2- Amostras promovidas com platina

A Figura 5.74(a) mostra os perfis de redução das amostras promovidas com platina comparadas com a amostra não promovida. Pode-se observar que a partir de 465°C, ocorre a formação de um pequeno pico positivo, provavelmente devido à liberação de água e de dióxido de carbono, segundo a reação descrita pela equação 39.



Logo em seguida, ocorre a formação de uma banda negativa intensa, devido à decomposição do metano sobre o metal nobre, segundo a equação 31 [56], e à liberação de hidrogênio, como mostra a equação 42. A redução do níquel nesta fase se dá pelo hidrogênio adsorvido, segundo a equação 43. Além disso, o níquel reduzido também é um sítio para a reação 31, favorecendo ainda mais a geração de hidrogênio adsorvido e promovendo a redução de níquel adicional [56].



A liberação de hidrogênio é cessada após um tempo. Este fenômeno ocorre porque esta região do gráfico é associada à formação de coque sobre a

superfície, como consequência da reação 31. Este coque se deposita sobre a superfície metálica e acaba com a capacidade de decomposição do metano. O coque formado foi observado por análise termogravimétrica das amostras após o TPR-CH₄, como mostra a Figura 5.74(b). Verifica-se que a amostra I-PtNiAl é a que apresenta maior quantidade de carbono, devido provavelmente, à maior área metálica exposta.

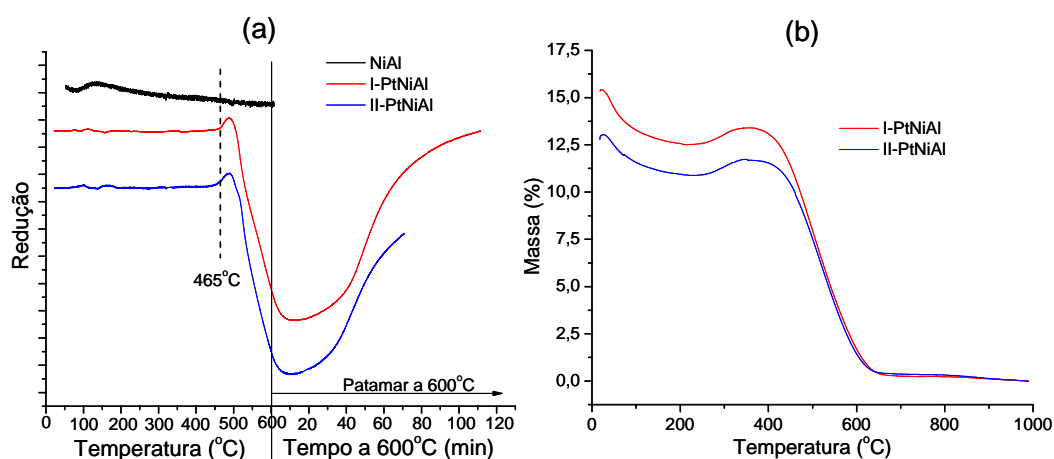


Figura 5.74: (a) TPR-CH₄ para as amostras promovidas com platina; (b) ATG das amostras promovidas com platina submetidas a análise de TPR-CH₄.

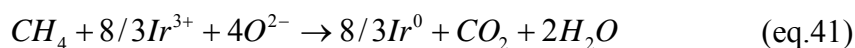
Outra observação importante na Figura 5.74 (a) é a temperatura de início da redução, igual para ambas as amostras com platina, independente do teor, exatamente como ocorreu durante os ensaios de TPR-H₂ (ver figura 5.19), o que mostra que, neste caso, a quantidade de metal nobre não é uma variável.

Pode-se concluir, portanto, que estas amostras apresentam um grande potencial de se auto-reduzir na reforma autotérmica do metano.

5.2.3.1.3- Amostras promovidas com irídio

Estas amostras apresentam comportamento semelhante às amostras promovidas com platina, exceto pela temperatura de início da redução, que no caso das amostras com irídio é de 480°C, como mostra a Figura 5.75(a).

O pico positivo a 480°C se dá pela reação 41.



E, da mesma forma como as amostras promovidas com platina, a região de sinal de redução negativo corresponde à redução do níquel e liberação de hidrogênio segundo as equações 31, 42 e 43, com conseqüente deposição de carbono e perda da capacidade de decomposição do metano [56].

A análise termogravimétrica da amostra I-IrNiAl após o TPR-CH₄ é mostrada na Figura 5.75(b), e evidencia a deposição de carbono pela reação 31.

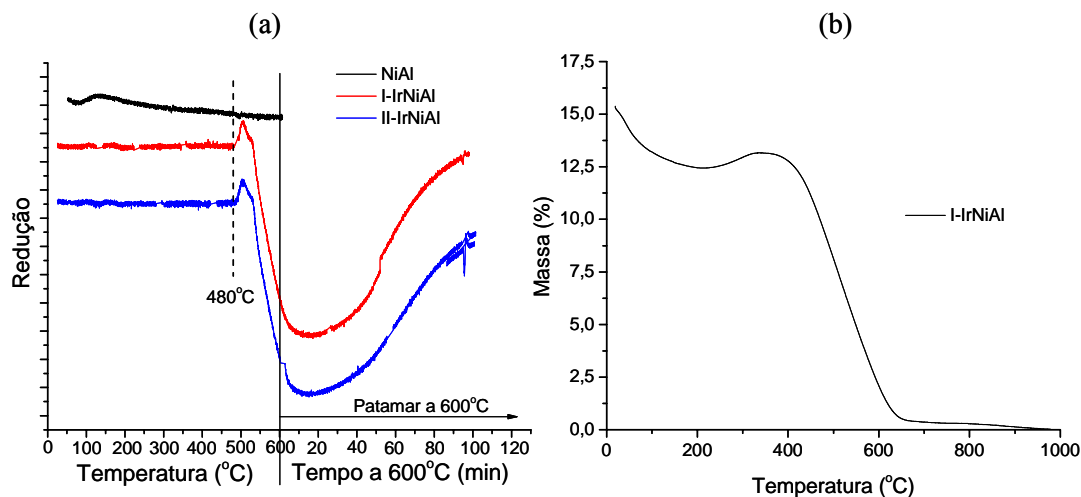


Figura 5.75: (a) TPR-CH₄ para as amostras promovidas com irídio; (b) ATG da amostra I-IrNiAl submetida a análise de TPR-CH₄.

5.2.3.1.4- Amostras promovidas com paládio via cloreto.

Os resultados de ensaio de redução a temperatura programada com metano das amostras promovidas com paládio via cloreto são apresentados na Figura 5.76. Verifica-se que o paládio não promove a auto-redução do níquel, embora este metal nobre também apresente capacidade de adsorção dissociativa do metano [56]. Isso só pode ocorrer devido à dificuldade de redução do paládio, pela formação de compostos tipo Pd_xO_yCl_z [73], uma vez que esta espécie apresenta interação forte com o suporte. Deve ser ressaltado que estas amostras também apresentam diferente comportamento na análise de redução a temperatura programada com hidrogênio, como mostrou a seção 5.2.1.4.

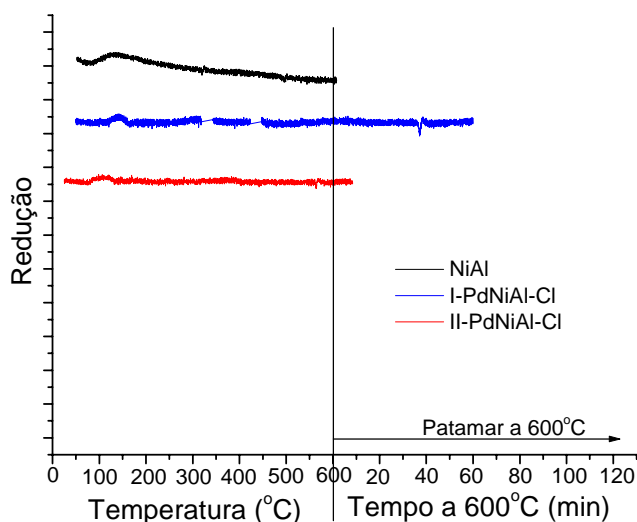
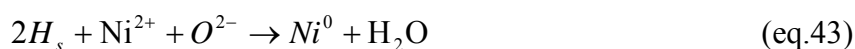
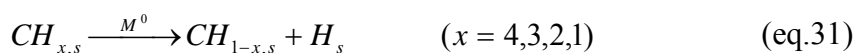
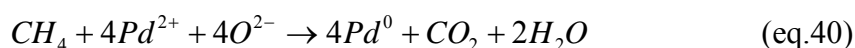


Figura 5.76: TPR-CH₄ para as amostras promovidas com paládio via cloreto.

Embora compostos com cloro também sejam formados nas amostras promovidas com platina e irídio, as figuras 5.28, 5.29 e 5.30 mostram que compostos clorados de paládio apresentam a maior temperatura de redução com hidrogênio, dentre os metais nobres, como também é observado na literatura [73]. Desta forma pode-se concluir que nas condições analisadas não há redução do paládio pela reação 40. Assim, como não há redução do paládio, não há formação de sítios de decomposição de metano e de formação de hidrogênio, segundo a reação mostrada na equação 31. Sem a formação de hidrogênio, não há redução do níquel, pela reação 43.



Desta forma, pode-se prever que catalisadores promovidos com paládio, preparados via cloreto, não sofrerão auto-redução na reforma autotérmica do metano.

5.2.3.1.5- Amostras promovidas com paládio via nitrato

Os resultados do TPR-CH₄ das amostras da série PdNiAl-N estão na Figura 5.77.

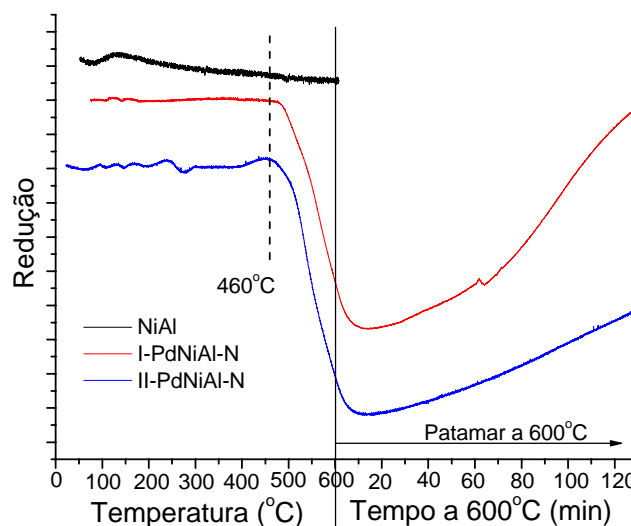
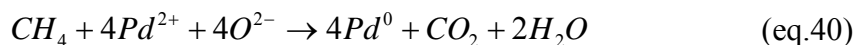
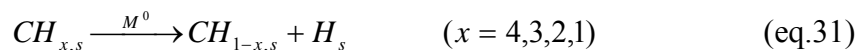


Figura 5.77: TPR-CH₄ para as amostras promovidas com paládio via nitrato.

As amostras apresentam temperaturas de redução com metano em torno de 460°C, diferentes das preparadas com cloreto, que não apresentaram redução até 600°C. As diferenças também são percebidas nos ensaios de TPRc-H₂, onde o perfil de redução das amostras preparadas com nitrato de paládio apresenta semelhança com o das promovidas com platina e irídio, metais estes que se reduzem em temperaturas menores que o níquel. Quando adicionado na forma de cloreto, devido à formação de compostos do tipo oxocloretos, o paládio apresenta uma interação muito forte com o suporte, o que não ocorre quando a adição é feita via nitrato [73]. Com interação mais fraca com o suporte, quando via nitrato, o paládio se reduz em temperaturas próximas à ambiente, diversamente do paládio provindo de cloreto, que apresenta redução em 400°C [73]. Desta forma, nos catalisadores preparados com paládio via nitrato, com a redução paládio ocorrendo a uma temperatura muito baixa (eq.40), este se torna sítio ativo para a catálise da redução do níquel, pela dissociação do metano (eq.31 e eq.43), exatamente como ocorria com a platina e o irídio.





Além disso, verifica-se que, assim como nos casos da platina e do irídio, a temperatura de redução com metano não depende do teor de paládio no catalisador, podendo-se observar o mesmo comportamento nas curvas de redução entre estas amostras.

A capacidade de redução com metano indica que esta amostra, também tem um grande potencial de se auto-ativar na reforma autotérmica do metano, assim como as promovidas com platina e com irídio.

5.2.3.2- Testes catalíticos de partida

5.2.3.2.1- Amostra NiAl

Os resultados de atividade, do balanço de energia e a fração molar de hidrogênio nos efluentes da reação, obtidos nos testes de partida a 600°C, são apresentados na Figura 5.78. Não se verifica atividade na primeira partida da reforma autotérmica do metano. Isso mostra que esta não se auto-reduz, como era previsto pela análise de TPR-CH₄. Após redução em hidrogênio puro, a amostra foi ativa (partida 2), apresentando conversão maior que a observada nos testes de atividade. Isto provavelmente ocorre por aumento do grau de redução pela utilização de hidrogênio puro, que apresenta pressão parcial de hidrogênio muito maior que a mistura utilizada na redução do catalisador durante os testes de atividade, na seção 5.2.2.3. No entanto, após exposição do catalisador ao ar a 600°C este não apresentou atividade (partida 3), sendo reativado apenas após nova redução com hidrogênio, porém com atividade menor que a da partida 2 (partida 4). A partir daí, o catalisador somente apresentou atividade após prévia redução com hidrogênio, sendo que esta decresceu a cada teste, chegando a 40%, que corresponde ao valor obtido no teste de atividade a 600°C, mostrada na seção 5.2.2.3.1.

O balanço de energia mostra um aumento da quantidade de energia liberada ao longo dos testes de partida. Isso ocorre devido à perda de redutibilidade do níquel, com conseqüente perda da área metálica. Esta perda de área metálica afeta principalmente a reforma a vapor, responsável pelo consumo da energia liberada pela combustão do metano, uma vez que, como já foi demonstrado na seção 5.2.2, a conversão do metano nas reações de reforma é diretamente proporcional à área metálica. Desta forma, quando a área metálica do catalisador diminui, a reação de oxidação, por ser muito rápida, se sustenta, aquecendo o leito, enquanto que as reações de reforma perdem conversão, deixando de absorver a energia liberada pela oxidação, e aumentando a quantidade de energia liberada pelo processo.

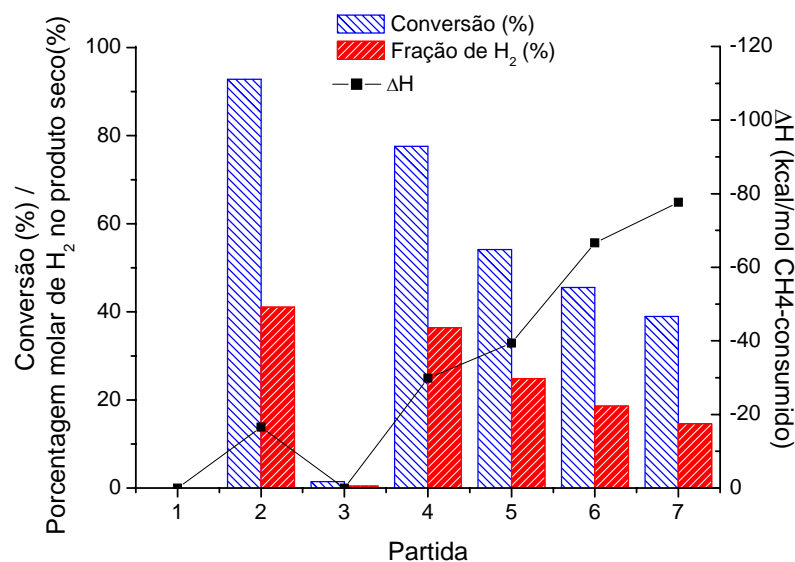


Figura 5.78: Testes de partida a 600°C da amostra NiAl para a reforma autotérmica do metano. Somente para esta amostra foram feitas reduções prévias com hidrogênio, para as partidas 2, 4, 5, 6 e 7.

Além disso, estes testes, particularmente no caso da primeira partida, mostram que a combustão do metano, assim como as reformas a vapor e seca, também necessita de níquel metálico, não ocorrendo nos catalisadores sem redução prévia.

O comportamento aqui descrito indica que este catalisador, além de não apresentar auto-redução, em concordância com o teste de TPR-CH₄, não é estável para partidas intermitentes, não sendo viável sua utilização para alimentação de células a combustível com partida intermitente.

5.2.3.2.2- Amostras promovidas com platina

A Figura 5.79 mostra os resultados do teste de partida com os catalisadores PtNiAl. Estes são capazes de iniciar a reação sem prévia redução com hidrogênio, como previsto pela análise de TPR-CH₄. Além disso, apresentam atividade em todas as partidas, produzindo uma grande quantidade de hidrogênio e gerando baixa quantidade de calor, com valores de ΔH próximos aos apresentados pelo teste de atividade (seção 5.2.2.3.2). Adicionalmente, verifica-se que a conversão permanece estável ao longo dos testes de atividade, assim como a quantidade de energia liberada pelo processo, o que torna este catalisador bastante indicado para células a combustível de funcionamento intermitente. O calor liberado é bem menor que na amostra anterior, devido à alta atividade das reações de reforma, mostrada pela quantidade de hidrogênio gerada.

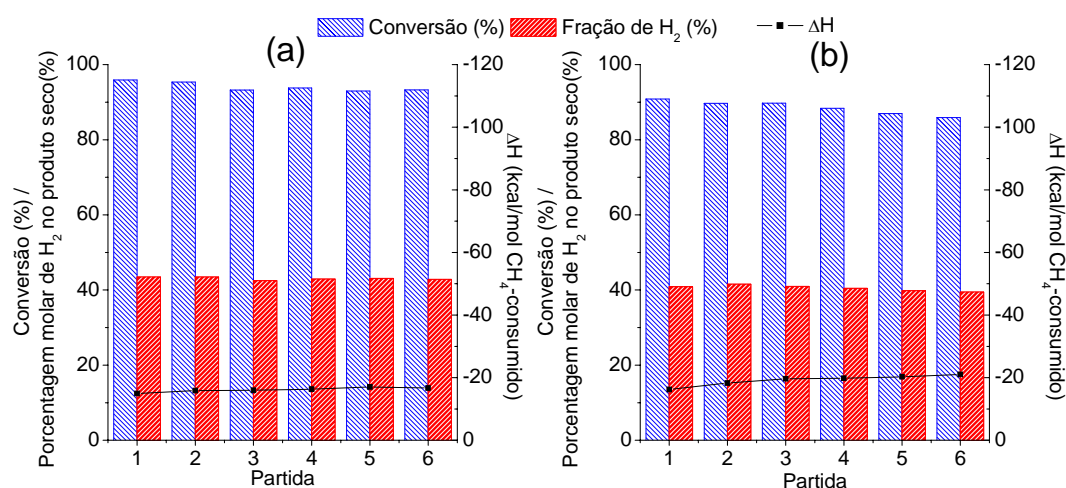


Figura 5.79: Testes de partida a 600°C para a reforma autotérmica do metano. (a) I-PtNiAl; (b) II-PtNiAl.

5.2.3.2.3- Amostras promovidas com irídio

A Figura 5.80 mostra que os catalisadores IrNiAl apresentam o mesmo comportamento dos anteriores.

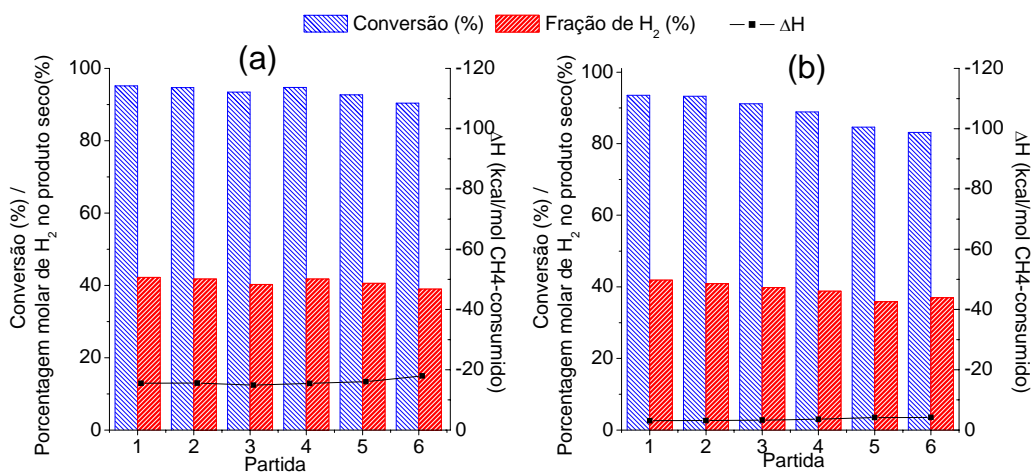


Figura 5.80: Testes de partida a 600°C para a reforma autotérmica do metano. (a) I-IrNiAl; (b) II-IrNiAl.

Observa-se uma pequena perda de atividade ao longo do teste, provavelmente devido à estabilização da área metálica, tendendo a conversão a valores próximos do teste de atividade. Como previsto pelo TPR-CH₄, as amostras apresentaram ignição para a reforma autotérmica do metano, mostrando-se bastante ativas durante todo o teste de partida, sem necessidade de redução com H₂.

5.2.3.2.4- Amostras promovidas com paládio via cloreto

Estes catalisadores não apresentaram auto-redução durante os testes de TPR-CH₄. Desta forma, não se espera atividade para a reforma autotérmica sem prévia redução com hidrogênio. A Figura 5.81 mostra os resultados dos testes de partida com estas amostras.

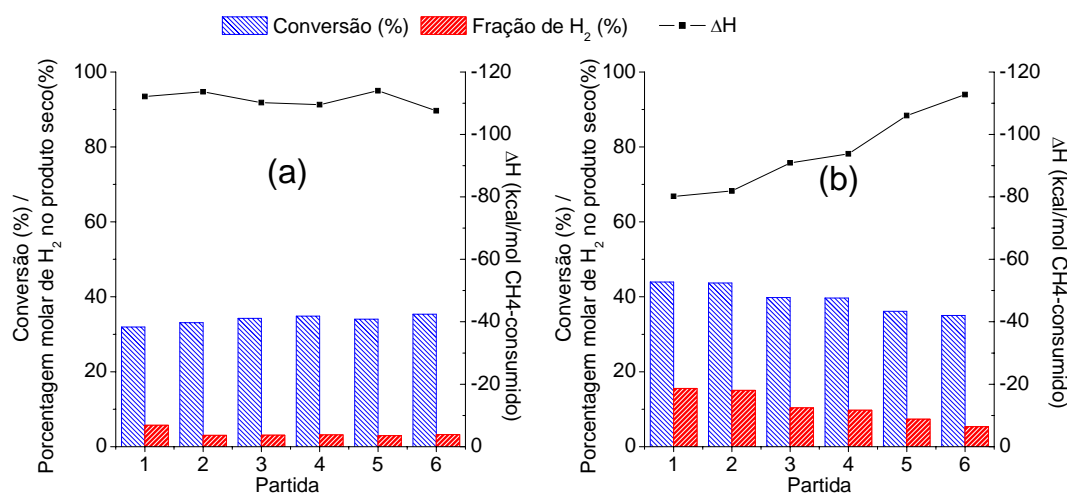


Figura 5.81: Testes de partida a 600°C para a reforma autotérmica do metano. (a) I-PdNiAl-Cl; (b) II-PdNiAl-Cl.

Pode ser observada conversão do metano em todas as partidas sem redução prévia com hidrogênio, o que aparenta ser incoerente com a análise de TPR-CH₄. No entanto, estas são muito baixas e a quantidade de hidrogênio gerado também é pequena. Isto indica que a reação predominante é a combustão do metano, uma vez que o paládio no estado oxidado é um excelente catalisador para a combustão do metano [33-36]. No catalisador com maior teor de paládio, é possível observar uma maior quantidade de hidrogênio, provavelmente devido à formação de pontos quentes que favorecem a redução de alguns poucos sítios metálicos. No entanto, o teor de hidrogênio e a conversão do metano caem ao longo das partidas, acompanhados pelo aumento da quantidade de energia liberada pelo processo, indicando perda de área metálica.

Assim, conclui-se que o paládio, quando adicionado via cloreto não é um bom promotor para a reforma autotérmica do metano para células a combustível de funcionamento intermitente, pois não apresenta partida sem redução com hidrogênio.

5.2.3.2.5- Amostras promovidas com paládio via nitrato

A Figura 5.82 mostra os testes de partida das amostras PdNiAl-N. Pode-se observar que, como previsto pelo teste de TPR-CH₄, estas apresentam ignição a 600°C na reforma autotérmica do metano, com intensa formação de hidrogênio no produto, sem necessidade de redução prévia com hidrogênio. Além disso, também

se pode observar uma boa capacidade de operação intermitente, com atividade praticamente constante e igual à apresentada no teste de atividade, após redução com hidrogênio. Desta forma, pode ser concluído que a adição de paládio, via nitrato, viabiliza a utilização do paládio como promotor de atividade e de ignição de catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃, o que representa uma grande vantagem econômica, devido à diferença de preço entre os metais nobres [93].

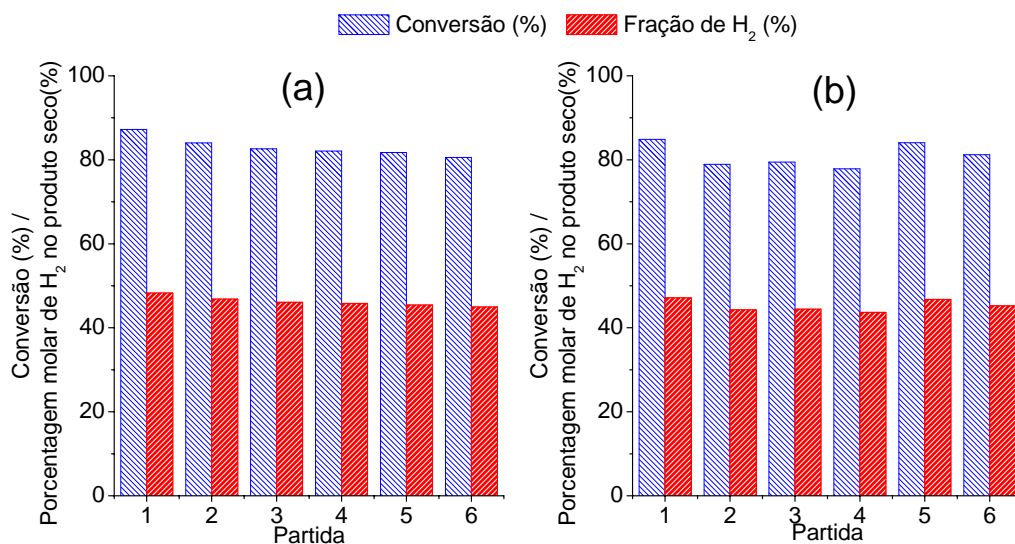


Figura 5.82- Teste de partida a 600°C para a reforma autotérmica do metano. (a) Amostra I-PdNiAl-N; (b) Amostra II-PdNiAl-N.

5.2.3.3- Análises após teste de partida.

Para verificar a estabilidade do catalisador durante as partidas, análises de DRX da amostra II-PdNiAl foram realizadas após a primeira e a sexta partidas. Para que esta amostra seja considerada estável, é necessário que esta não deve alterar sua estrutura cristalina após os testes catalíticos. A Figura 5.83 mostra os resultados da análise de DRX desta amostra. Pode-se observar que a estrutura cristalina do catalisador não se altera ao longo de seis partidas, o que indica estabilidade estrutural da amostra durante a reforma autotérmica do metano.

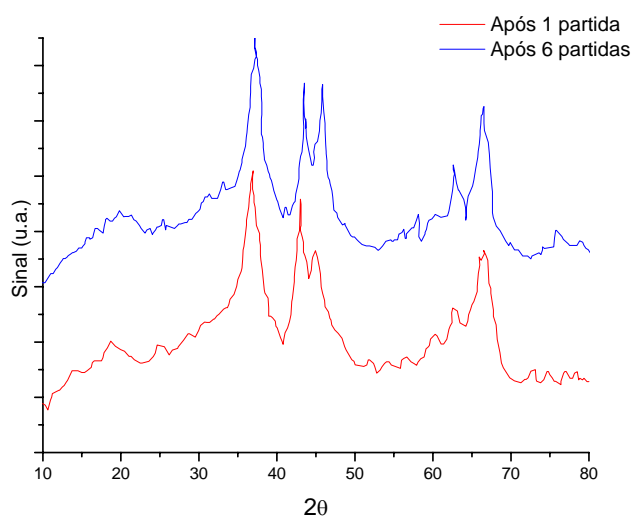


Figura 5.83: Difração de raios-X da amostra II-PdNiAl-N após uma partida e após seis partidas.

Sabe-se, portanto, que a amostra II-PdNiAl-N não apresenta mudanças na estrutura cristalina do interior da partícula, conclusão que pode ser estendida às outras amostras. No entanto, a análise de DRX não é suficiente para fornecer informações sobre eventuais alterações na superfície do catalisador.

A análise de TPR-H₂ apresenta-se bastante sensível a alterações superficiais da amostra, pois qualquer alteração de estrutura da superfície tende a modificar a interação do metal com o suporte, alterando-se assim a temperatura de redução deste metal.

A amostra I-PdNiAl-N foi submetida a análises de TPR-H₂ antes dos testes de partida, e após 6 partidas. Os resultados estão na Figura 5.84.

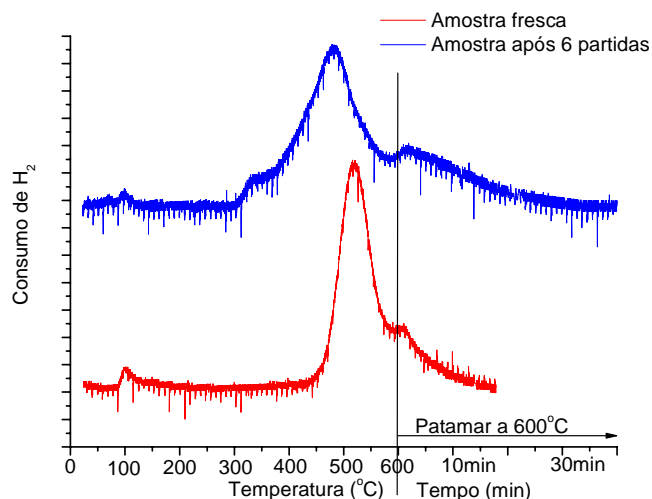


Figura 5.84: Análise de TPRp-H₂ da amostra I-PdNiAl-N antes e após testes catalíticos de partida.

Estes testes mostram que há uma alteração na superfície do catalisador após os testes de partida, com deslocamento do pico de redução para temperaturas cerca de 100°C menores. Isto indica que após o teste, há a formação de uma fase de níquel com uma interação com o suporte mais fraca que a inicial.

Para verificar se o catalisador é realmente estável ao teste de partida, é necessário saber se esta alteração superficial é contínua ou se ela ocorre apenas após a primeira redução. Esta verificação foi realizada através de análises seqüenciais de TPRp-H₂ da amostra I-PdNiAl-N, com oxidação em fluxo de oxigênio entre as análises. Os resultados desta seqüência de análises estão na Figura 5.85.

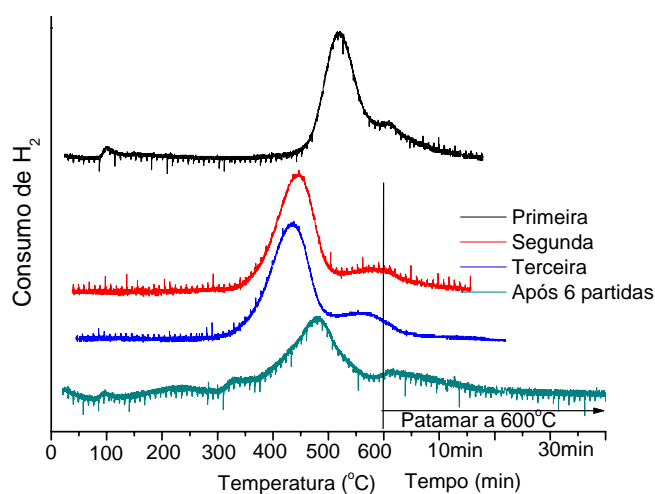


Figura 5.85: TPRp da amostra I-PdNiAl-N com oxidações alternadas e da amostra após 6 partidas na reforma autotérmica do metano.

Nesta figura, pode-se verificar que a amostra, após a primeira redução e posterior oxidação sofre alterações significativas em sua superfície, devido à quebra da interação do níquel com a alumina. Após esta ruptura, a oxidação do níquel não forma espécies com interações tão fortes com a alumina, sendo reduzido em temperatura mais baixa, como mostra a curva vermelha. A segunda oxidação acaba formando as mesmas espécies que a primeira, o que faz com que a curva vermelha e a azul sejam idênticas. Desta forma, pode-se prever que as próximas oxidações do níquel formarão espécies parecidas, não se esperando, portanto, alterações dos perfis de TPRp após várias oxidações.

Além disso, pode-se verificar que a análise de TPRp da amostra I-PdNiAl-N após seis testes de partida é semelhante aos perfis de redução após a oxidação do níquel, o que mostra que, após a primeira redução, a superfície da amostra não se altera mais tão significativamente após oxidações sucessivas com ar. Assim, pode-se concluir que os catalisadores da série PdNiAl-N são estáveis a partidas intermitentes e, como são bastante ativos e apresentam a capacidade de auto-redução na reforma autotérmica, são catalisadores bastante indicados para a produção de hidrogênio para células a combustível com partidas rápidas e intermitentes.

5.2.3.4- Espectroscopia de refletância difusa na região do visível e ultravioleta com transformada de Fourier (DRS).

Estas análises foram feitas para se verificar a diferença entre os compostos de paládio formados nas amostras promovidas com paládio via cloreto e via nitrato. A Figura 5.86 mostra os resultados das análises de DRS das amostras promovidas com paládio, II-PdNiAl-Cl e II-PdNiAl-N.

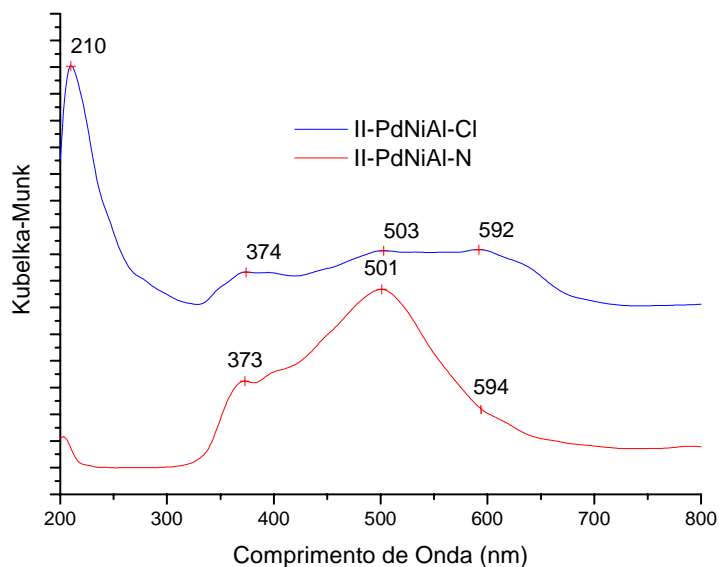


Figura 5.86: Resultados de DRS das amostras II-PdNiAl-N e II-PdNiAl-Cl

A análise da amostra II-PdNiAl-Cl mostra inicialmente uma banda intensa a 210nm, e uma região de comprimentos de ondas maiores, com bandas a 374nm, 503nm e 592nm, como mostra a Figura 5.86. Já a amostra II-PdNiAl-N não apresenta a intensa banda na região de 210nm, porém apresenta a região de comprimento de onda mais alto, com bandas em 373nm, 501nm e 594nm.

Em geral, bandas abaixo de 350nm são atribuídas a transferências de carga, e bandas acima deste valor são atribuídas a transições do tipo d-d. Bandas próximas a 210nm são atribuídas à transferência de carga Pd→Cl [73]. De fato, a Figura 5.86 mostra, para a amostra II-PdNiAl-Cl, uma banda nesta região de transferência de carga Pd→Cl, banda esta inexistente na amostra II-PdNiAl-N. Esta banda é característica de compostos do tipo Pd_xO_yCl_z, que apresentam forte interação entre o paládio e o suporte. Isso explica o comportamento diferente, em se tratando de redução, entre amostras promovidas com paládio via cloreto e via nitrato. As amostras com paládio adicionado via cloreto apresentam redução do paládio com hidrogênio a temperaturas altas, entre 300°C e 400°C, como visto na seção 5.2.1.4, indicando forte interação com o suporte. Esta interação é típica das espécies do tipo Pd_xO_yCl_z detectadas nesta amostra [73]. Devido também à forte interação com o suporte, estas amostras não são redutíveis com metano, como mostrou a seção 5.2.3.1, e, como o paládio permanece na fase oxidada, o

catalisador apresenta uma atividade significativa para a combustão do metano, como mostrou a seção 5.2.3.2. Além disso, como o cloro apresenta certa dificuldade para sair do suporte abaixo de 600°C [70, 73], não é esperado que a interação entre o suporte e o paládio, e conseqüentemente a dificuldade de redução do catalisador PdNiAl-Cl se reduza após um ciclo de redução-oxidação como ocorre nas amostras PdNiAl-N (ver seção 5.2.3.3).

A análise da amostra II-PdNiAl-N mostra apenas bandas com comprimento de onda acima altos, sendo atribuídos a transferência de carga do tipo Pd→O (próximo de 330nm) e transições d-d (acima de 350nm) [73, 95]. Estas bandas também estão presentes nas amostras II-PdNiAl-Cl.

Deve-se ressaltar que antes destas análises foi feito o background com a amostra NiAl, para que os sinais de reflectância referentes ao níquel não escondesse os sinais referentes ao paládio, o que certamente ocorre devido à grande diferença de teores.

5.3- Estudo das reações em reatores longos

5.3.1- Amostra NiAl

O resultado do perfil de temperatura do ensaio de reforma a vapor do metano esta ilustrados na figura 5.87.

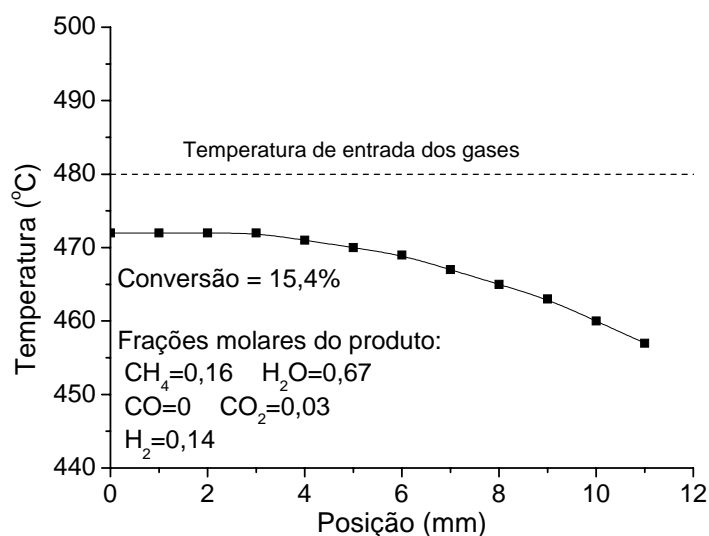


Figura 5.87: Perfil de temperatura no processo de reforma a vapor do metano sobre o catalisador NiAl.

Esta figura apresenta o perfil de temperatura típico de uma reação endotérmica [96]. Pode-se verificar que a temperatura da reação cai ao longo do comprimento do leito. Além disso, como a Figura 5.51-b mostra, a conversão do metano na temperatura de entrada do leito sobre o catalisador NiAl é baixa, e a diminuição da temperatura ao longo do leito não permite uma conversão de metano muito alta na saída do reator (15,4%). A temperatura baixa de saída favorece a reação de deslocamento gás-água (eq.4), produzindo um gás isento de CO.

Na figura 5.88 está ilustrado o resultado de perfil de temperatura da amostra NiAl submetido à reação de oxidação parcial do metano.

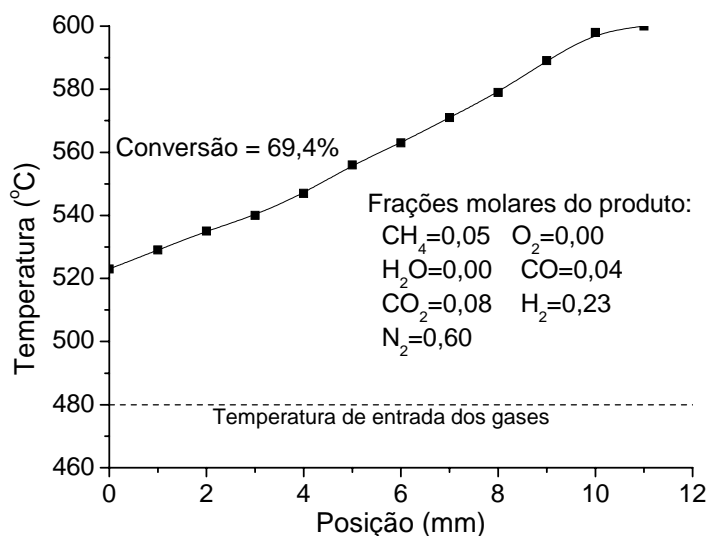


Figura 5.88: Perfil de temperatura no processo de oxidação parcial do metano sobre o catalisador NiAl.

Observa-se nesta figura um aumento intenso de temperatura ao longo do leito catalítico. Isso ocorre devido à natureza exotérmica do processo. Também é verificado que a temperatura aumenta até alcançar um patamar de 600°C. Nesta temperatura, a conversão alcança o valor de 69,4%. Este valor de conversão corresponde ao equilíbrio termodinâmico, como mostra a Figura 5.59b. Deve-se observar que não há água no produto.

Dois modelos são propostos para o mecanismo da reação de oxidação parcial do metano sobre catalisadores: o mecanismo direto, via um passo, que considera a oxidação parcial direta envolvendo a combinação do carbono adsorvido com o oxigênio adsorvido formando monóxido de carbono (eq. 5, 6, 17 e 8), e o mecanismo via dois passos, que considera a oxidação total do metano, seguido de reforma a vapor e reforma seca [8]. Em catalisadores de níquel, é mais aceito o mecanismo via dois passos [8, 20, 21]. No entanto, não se sabe ainda se estas reações se passam paralelamente ou em série no leito catalítico [21].

Estudos de simulação do processo predizem que no caso de as reações se sucederem em série, o perfil de temperatura do reator apresentará um pico de alta temperatura, sendo este pico correspondente à partida da reação endotérmica (ver figura 2.24 [20]).

Caso a hipótese de reações totalmente em paralelo seja verdadeira, no lugar de um pico de temperatura é esperado um patamar de temperatura sobre o equilíbrio termodinâmico [20].

A figura 5.88 mostra um aquecimento do reator até um patamar a 600°C, onde a conversão atinge o equilíbrio termodinâmico. Isso mostra que o modelo de reações em paralelo se mostra mais adequado para se explicar o processo de oxidação parcial do metano.

A reação de reforma autotérmica do metano sobre a amostra NiAl, ilustrada na figura 5.89, também fundamentam este modelo de reações em paralelo para os processos de oxidação parcial e, conseqüentemente, reforma autotérmica do metano.

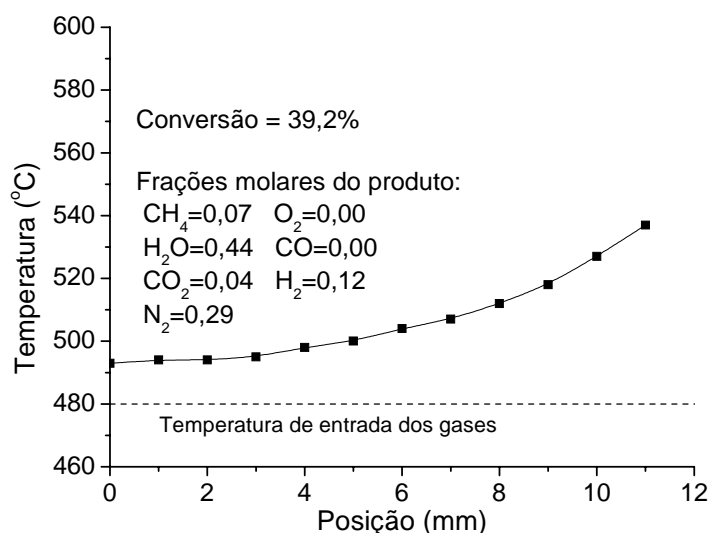


Figura 5.89: Perfil de temperatura no processo de reforma autotérmica do metano sobre o catalisador NiAl

Na figura 5.89 se vê um aumento contínuo da temperatura ao longo do leito catalítico, aumento este bem semelhante ao modelo da simulação do processo de reforma autotérmica com as reações de oxidação total do metano e reformas em paralelo. O patamar da temperatura é retardado pela alimentação da água, que é reagente da reforma a vapor, responsável pelo consumo de energia do processo e abrandamento do efeito de aumento da temperatura [20]. Desta forma, estes resultados fundamentam a hipótese de que a zona de combustão se sobrepõe à zona de reforma. Isso resulta no favorecimento à transferência térmica da região endotérmica à região exotérmica [54].

Deve-se notar, no entanto, que, apesar de as reações serem em paralelo, as reações não ocorrem na mesma velocidade, havendo assim predominância de processos diferentes em seções diferentes do reator. A modelagem do processo em paralelo mostra a predominância da oxidação do metano no início do leito, com aumento da temperatura, e da reforma do metano no fim do leito, com abrandamento do aumento de temperatura [97]. O perfil de temperatura previsto por este modelo se enquadra nos resultados experimentais obtidos neste trabalho, como mostrou a figura 2.25 [97]. Devido à baixa atividade apresentada por este catalisador, o perfil de temperatura apresentado por esta amostra corresponde ao início do leito simulado apresentado na figura 2.25 (comprimento equivalente entre 0 e 0,4) [97].

5.3.2- Amostra I-PtNiAl

O resultado da reação de reforma a vapor do metano sobre o catalisador I-PtNiAl se encontra na figura 5.90.

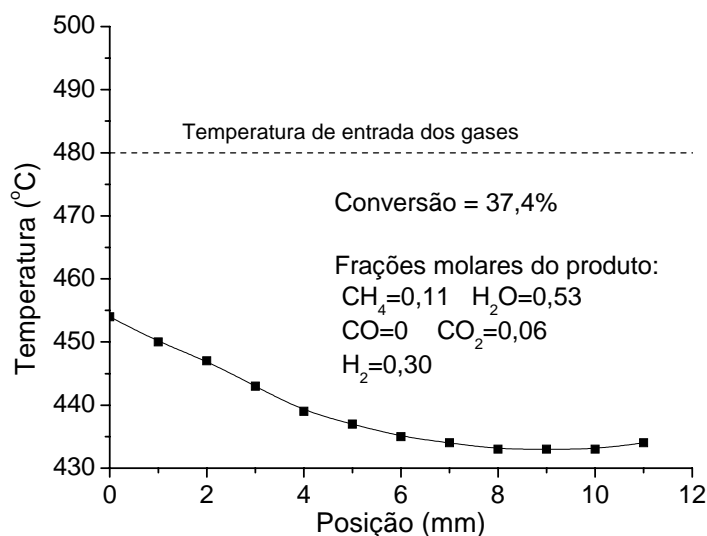


Figura 5.90: Perfil de temperatura no processo de reforma a vapor do metano sobre o catalisador I-PtNiAl

Nesta figura é verificado um perfil levemente diferente da figura 5.91. Isso se dá devido à diferença de atividade entre as amostras NiAl e I-PtNiAl, o que já foi mostrado na seção 5.2.2.1. Pode-se observar que o perfil de temperatura do leito alcança um patamar a 433°C, com uma leve ascensão no fim do leito. Este patamar significa que o equilíbrio termodinâmico foi atingido, o que é mais

evidente analisando o fato de, à temperatura de 430°C, a conversão de equilíbrio ser próxima a 32%, como mostra a Figura 5.51. Portanto, como a amostra NiAl é razoavelmente menos ativa que a amostra I-PtNiAl, os perfis de temperatura das reações de reforma a vapor sobre estes catalisadores são levemente diferentes, sendo que o perfil exibido pela amostra NiAl equivale aos primeiros milímetros do leito da amostra I-PtNiAl submetidos a este processo. Esta diferença de atividade também explica a diferença entre as temperaturas do início dos leitos de cada amostra. Como a amostra I-PtNiAl é mais ativa que a NiAl, a velocidade que a reação se procede no início do leito de catalisador promovido é maior que no leito de catalisador não promovido, o que resulta na temperatura menor no início do leito da amostra I-PtNiAl, em relação à amostra NiAl.

O leve aumento de temperatura no final do leito de catalisador se dá devido ao fato de a parede do reator ter sido mantida à temperatura de 480°C, sendo que, uma vez atingido o equilíbrio, a reação cessa e não consome mais energia do sistema, o leito seja aquecido.

Na figura 5.91 está ilustrado o perfil de temperatura da reforma autotérmica do metano sobre a amostra I-PtNiAl.

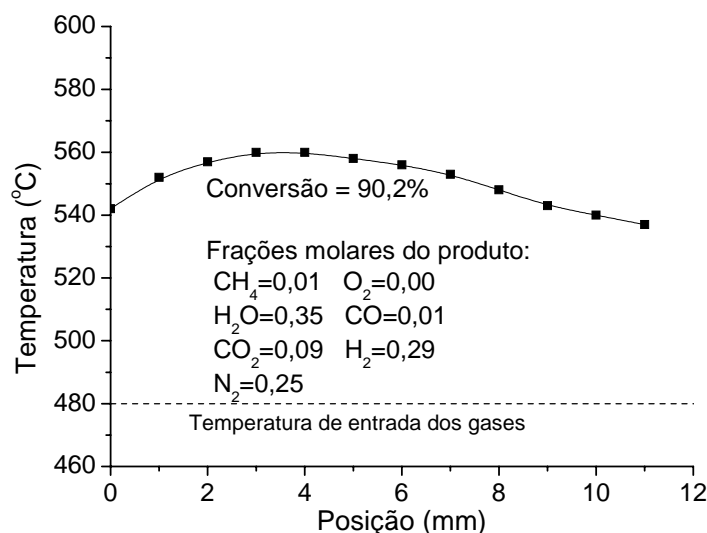


Figura 5.91: Perfil de temperatura no processo de reforma autotérmica do metano sobre o catalisador I-PtNiAl

O perfil de temperatura exposto nesta figura está de acordo com a modelagem da reação de reforma autotérmica constituída da combustão do metano em paralelo com a reforma do metano, como mostra as figuras 2.24 e 2.25

[20, 97]. Verifica-se que neste sistema, no início do leito há liberação de energia e depois uma absorção de energia.

Como não há a formação de nenhum pico de temperatura no leito, pode-se concluir que as reações de reforma e oxidação do metano não ocorrem em série, e sim em paralelo [20]. O comportamento de ascensão da temperatura até um máximo, seguido de um decréscimo, indica que, embora as reações ocorram em paralelo, existe a predominância da combustão no início do leito, aumentando a temperatura até o esgotamento do oxigênio, ponto a partir de onde as reações de reforma passam a predominar, causando uma leve queda na temperatura [97]. Esta queda é intensificada por perdas de temperatura para a parede do reator, que é mantida a 480°C.

Também deve ser notado que a conversão do metano alcançada no processo (90,2%) corresponde à conversão de equilíbrio termodinâmico na temperatura do fim do leito catalítico (540°C), como mostra a Figura 5.65. Isso ocorre pela alta atividade apresentada pelo catalisador I-PtNiAl para as reações estudadas, como mostrou a Figura 5.66. Desta forma, a diferença entre as figuras 5.89 e 5.91 é atribuída à diferença de atividade entre os catalisadores, sendo que o perfil de temperatura apresentado pela amostra NiAl é equivalente aos primeiros milímetros do leito catalítico do ensaio da amostra I-PtNiAl.

Assim como na reforma a vapor, no processo de reforma autotérmica existe uma diferença de temperatura entre os inícios dos leitos de catalisador NiAl e I-PtNiAl. Isto também ocorre devido à diferença de atividade catalítica dos catalisadores, sendo que, como as reações de oxidação predominam no início do leito, a amostra mais ativa apresenta temperatura inicial maior que a menos ativa.

5.3.3- Amostra I-PdNiAl-Cl

O perfil de temperatura da reação de reforma a vapor do metano sobre o catalisador I-PdNiAl-Cl está na figura 5.92.

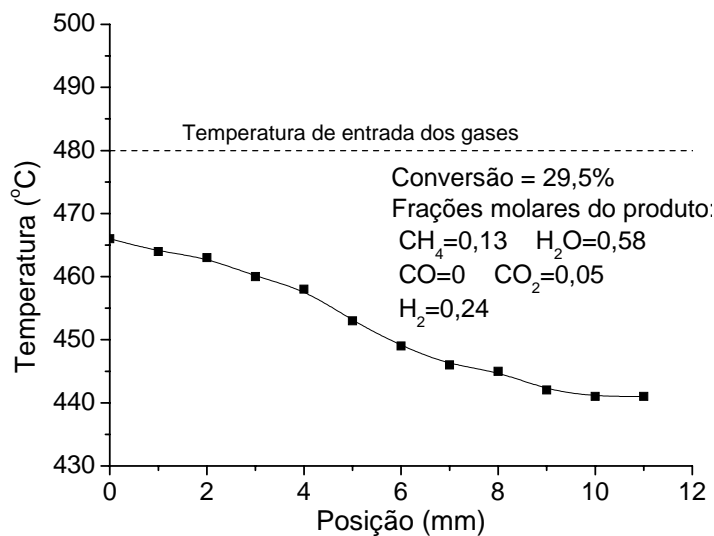


Figura 5.92: Perfil de temperatura no processo de reforma a vapor do metano sobre o catalisador I-PdNiAl-Cl

Pode-se verificar nesta amostra um comportamento muito semelhante à amostra I-PtNiAl. A queda de temperatura ao longo do reator é característica do processo endotérmico [96]. Assim como a amostra I-PtNiAl, a amostra I-PdNiAl também leva o processo ao equilíbrio termodinâmico, sendo caracterizado pelo patamar de temperatura ao final do leito, a 440°C, e pela conversão muito próxima do equilíbrio nesta temperatura, que vale 34,5%.

A figura 5.93 mostra o perfil de temperatura do processo de reforma autotérmica do metano sobre o catalisador I-PdNiAl-Cl.

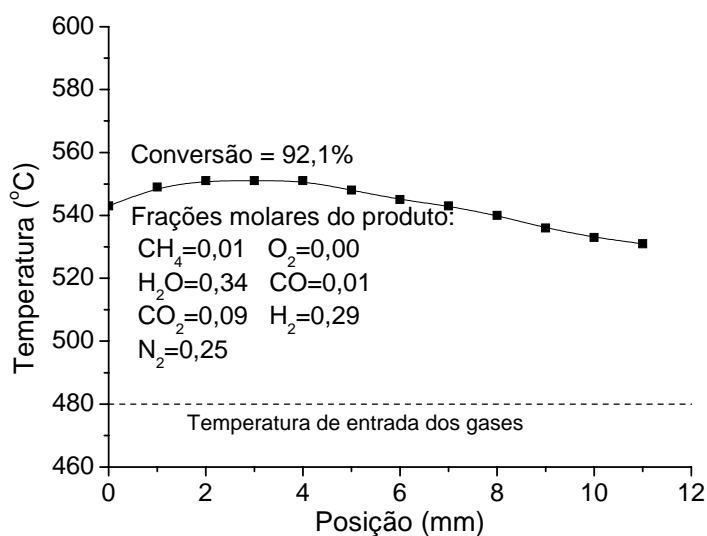


Figura 5.93: Perfil de temperatura no processo de reforma autotérmica do metano sobre o catalisador I-PdNiAl-Cl.

Pode-se verificar que o comportamento da amostra I-PdNiAl-Cl é idêntica à amostra I-PtNiAl na reforma autotérmica do metano. Também nesta amostra não há a formação de pico de alta temperatura no leito, mostrando o comportamento semelhante ao exibido na simulação do processo autotérmico com as reações de combustão e reforma do metano em paralelo [20], sendo predominante a combustão no início do leito, com conseqüente aumento da temperatura até um máximo, seguido pelas reações de reforma, que causam decréscimo da temperatura [97].

Também é atingida a conversão de equilíbrio termodinâmico ao final do leito.

Esta grande semelhança entre as amostras I-PtNiAl e I-PdNiAl-Cl ocorre devido à grande semelhança na atividade catalítica destes dois catalisadores, quando ambos são reduzidos previamente com hidrogênio, como mostrou a Figura 5.72. Isto se dá devido ao fato de o metal nobre somente promover o aumento da área metálica de níquel exposta, através da promoção da redução por *spillover*, como já foi discutido na seção 5.2.

5.3.4- Amostra I-PdNiAl-N

O perfil de temperatura da reforma autotérmica do metano sobre o catalisador I-PdNiAl-N está na figura 5.94.

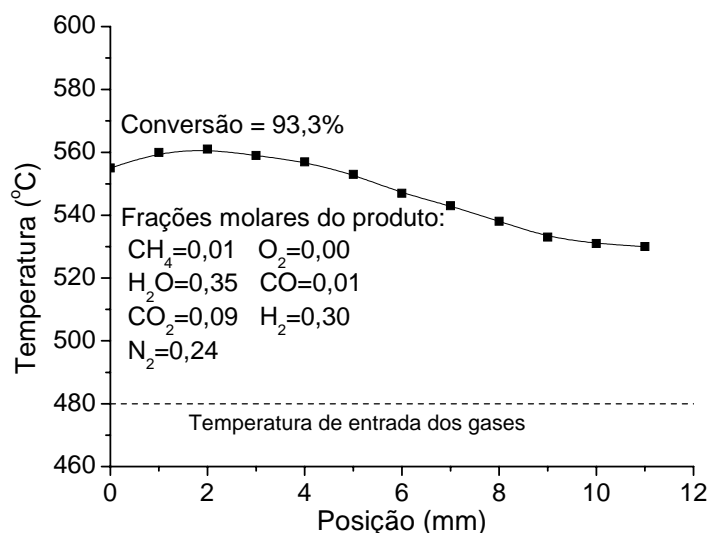


Figura 5.94: Perfil de temperatura no processo de reforma autotérmica do metano sobre o catalisador I-PdNiAl-N.

Nesta figura pode-se perceber grande semelhança no perfil de temperatura do processo de reforma autotérmica do metano entre as amostras I-PtNiAl, I-PdNiAl-Cl e I-PdNiAl-N. Para a amostra I-PdNiAl-N também se observa perfil de temperatura semelhante ao simulado para o processo com reações em paralelo [20], com predominância da combustão no início do leito, onde há um aumento de temperatura, e das reações de reforma na seqüência, com um resfriamento do leito [97].

Pode-se observar que esta amostra também leva o processo ao equilíbrio termodinâmico na temperatura de saída.

A semelhança de perfil se dá devido à grande semelhança de atividade destas amostras, como foi visto na Figura 5.72, quando estas são previamente reduzidas com hidrogênio, fundamentando a idéia de que o efeito dos metais nobres se concentra na promoção da redução do níquel e na maior exposição deste ao processo, como já explicado na seção 5.2.

6- Conclusões

As seguintes conclusões sobre o trabalho podem ser enunciadas:

- a reforma autotérmica do metano sobre catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ é um processo estável, não ocorrendo deposição de carbono, pois a adição de oxigênio à reforma a vapor, em condições extremamente favoráveis à desativação por coque, diminui drasticamente esta deposição, sendo que já a partir de quantidades pequenas de oxigênio alimentado a deposição de carbono deixa de ocorrer. Antes disso, a deposição se dá em forma de fibras, que não alteram a atividade do catalisador, porém aumentam o volume do leito. Com a adição do ar, há uma diminuição do diâmetro destas fibras, o que sugere que o mecanismo de diminuição da deposição do carbono com a adição de oxigênio se dá através do controle do tamanho de partículas: o oxigênio se liga ao níquel, limitando a partícula exposta e diminuindo a probabilidade de polimerização do carbono resultante da decomposição do metano;
- a adição de pequenas quantidades dos metais nobres platina, paládio e irídio ao catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, aumenta significativamente a conversão do metano na reação de reforma autotérmica, de forma idêntica à observada na reforma a vapor do metano, o que faz com que se atribua a esta reação a mesma etapa limitante do processo autotérmico, uma vez que todas as amostras testadas levaram a oxidação parcial ao equilíbrio. Estes aumentos das conversões do metano nas reformas a vapor e autotérmica sobre os catalisadores promovidos são atribuídos ao aumento de sua área metálica pela adição dos metais nobres, independentemente da sua natureza, uma vez que não se verifica influência eletrônica ou segregação significativa dos metais nobres sobre o níquel. Além disso, a pequena quantidade de metal nobre adicionada não é suficiente para provocar alterações na estrutura cristalina interna do catalisador. Não é possível chegar a conclusões sobre a eventual formação de liga metálica entre o níquel e o metal nobre, ou sobre a formação de sítios monometálicos isolados;
- A área metálica do catalisador sofreu um forte aumento com a adição do metal nobre, devido ao aumento do grau de redução do catalisador, que se dá por redução de pequenas partículas metálicas que não são reduzidas no catalisador não

promovido. Isso ocorre pelo fato dos metais nobres dos grupos 8, 9 e 10 da tabela periódica apresentar facilidade de redução em temperaturas baixas e de dissociarem o hidrogênio molecular a hidrogênio atômico, que é muito mais ativo na redução. Após a formação do hidrogênio atômico sobre a superfície do metal nobre, este migra pela superfície do catalisador até um átomo de níquel oxidado, fenômeno este denominado *spillover*. Quando este hidrogênio atômico encontra o níquel oxidado, estando a temperatura alta o suficiente, ocorre a redução do níquel;

- A redução do catalisador com metano, observada nas amostras com platina e irídio e paládio, quando adicionado via nitrato, possibilita a partida na reforma autotérmica sem necessidade de redução prévia com hidrogênio. Isso ocorre também devido à menor temperatura de redução dos metais nobres dos grupos 8, 9 e 10 da tabela periódica, associada à propriedade de dissociação destes metais, que também se aplica ao metano, formando hidrogênio atômico. Neste modelo, o metal nobre é reduzido pelo metano, que é um agente redutor mais fraco que o hidrogênio. Espera-se, portanto, que a redução se inicie em temperaturas mais altas quando se usa metano como agente redutor no lugar do hidrogênio. Na análise de TPR-CH₄, verificou-se que a temperatura de redução do catalisador não depende do teor de metal nobre, variando apenas com a natureza do metal. Assim, a platina é a que promove a redução em menor temperatura dentre os adicionados via cloreto, não passando de 465°C, seguido pelos catalisadores com irídio, que apresentam redução a 480°C. Esta propriedade é importante para a utilização dos catalisadores na produção de hidrogênio para células a combustível de pequeno porte. Este efeito, porém, não foi observado nos catalisadores promovidos com paládio, quando adicionado via cloreto, pois este metal, nesta forma de adição, forma compostos do tipo Pd_xCl_yO_z, denominados oxocloretos de paládio, que ocasionam uma forte interação entre o paládio e o suporte, fazendo com que sua redução se torne mais difícil, tanto com hidrogênio quanto com metano. Assim, os catalisadores promovidos com paládio preparados via cloreto não apresentam redução com o metano até a temperatura de 600°C. Isso impede que o catalisador apresente ignição na reforma autotérmica, ocorrendo apenas a combustão do

metano, que tem como produtos CO_2 e água. Este metal é um excelente catalisador para a oxidação total do metano;

- os catalisadores promovidos com platina, irídio e paládio, adicionado via nitrato, foram ativos nos testes de partidas intermitentes e alternadas com fluxo de ar a alta temperatura, sem necessidade de redução com hidrogênio. Foi produzida uma grande quantidade de hidrogênio, com a conversão tendendo à observada no teste de atividade (após redução a 600°C em hidrogênio). Isso mostra que estas amostras, principalmente as promovidas com platina, são bons catalisadores para produção de hidrogênio para alimentação de células a combustível de funcionamento intermitente. As amostras promovidas com paládio, adicionado via cloreto, por outro lado, levaram à combustão do metano em todas as partidas testadas, não formando hidrogênio em nenhuma delas;

- Segundo as análises de difração de raios-X, o catalisador com paládio, preparado via nitrato, não sofreu alteração na estrutura cristalina da partícula após seis partidas na reforma autotérmica do metano. Análises de redução a temperatura programada com hidrogênio mostraram que, após a primeira redução do catalisador e posterior exposição ao ar, a superfície do catalisador se estabiliza, apresentando sempre os mesmos picos de redução, nas mesmas temperaturas, durante os testes subsequentes. A primeira redução quebra a forte interação entre o níquel e o suporte e as oxidações subsequentes formarão sempre as mesmas espécies de níquel, que apresentam interação bem fraca com o suporte. Desta forma, pode-se concluir que os catalisadores promovidos com paládio via nitrato são estáveis a partidas intermitentes e ótimos catalisadores para produção de hidrogênio para células combustíveis de funcionamento intermitente, sem necessidade de redução prévia com hidrogênio.

- Ensaios de oxidação parcial e reforma autotérmica em reatores longos mostraram que as reações de combustão e reformas do metano ocorrem em paralelo, porém a combustão é mais rápida. Além disso, foi verificado que o perfil de temperatura para os catalisadores promovidos com platina e paládio, tanto adicionado via cloreto quanto via nitrato, apresentam menores variações de temperaturas no leito catalítico, do que a amostra não promovida, devido à alta área metálica, que fornece condições favoráveis para que as reações ocorram

paralelamente, com integração energética mais eficiente entre os sítios ativos de combustão e reformas do metano.

7- Sugestões de continuidade

Deixam-se as seguintes sugestões para seqüência do trabalho:

- busca de técnicas de caracterização que possibilitem a investigação sobre a formação de ligas níquel-metal nobre no catalisador;
- aumento de escala do processo de reforma autotérmica sobre estes catalisadores, simulando condições reais de processo de geração de hidrogênio.

8- Referências bibliográficas

- [1] AVCI, A.K.; TRIMM, D.L.; ÖNSAN, Z.I. Heterogeneous reactor modeling for simulation of catalytic oxidation and steam reforming of methane. *Chemical Engineering Science*, 56, p.641-649, 2001.
- [2] SEO, Y.-S.; SHIRLEY, A.; KOLACZKOWSKI, S.T. Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. *Journal of Power Sources*, 108, p.213-225, 2002.
- [3] GHENCIU, A.F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. *Current Opinion in Solid State and Material Science*, 6, p.389-399, 2002.
- [4] AHMED,S.; KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuel for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, p. 291-301, 2001.
- [5] AVCI, A.K.; TRIMM, D.L.; AKSOYLU, A.E., ÖNSAN, Z.I. Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt-Ni catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 258, p. 235-240, 2004.
- [6] CAVALLARO, S.; FRENI, S. Syngas and electricity production by an integrated autothermal reforming/molten carbonate fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 76, p.190-196, 1998.
- [7] LUTZ, A.E.; BRADSHAW, R.W.; BROMBERG, L. RABINOVCH, A. Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, p.809-816, 2004.
- [8] DIAS, J.A.C. Estudo da influência de baixos teores de platina em catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ nos processos de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa do metano. *Dissertação de Mestrado*, São Carlos-SP, DEQ-UFSCar, 2002.
- [9] ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Syngas in perspective. *Catalysis Today*, 71, p.243-247, 2002.
- [10] TRIMM, D.L. Catalysts for control of coking during steam reforming. *Catalysis Today*, 49, p.3-10, 1999.
- [11] ARMOR, J.N. The multiples roles for catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysis A: General*, 176, p.159-176, 1999.

- [12] CHESNOKOV, V.V.; ZAIKOVSKII, V.I.; BUYANOV, R.A.; MOLCHANOV, V.V.; PLYASOVA, L.M. Morphology of carbon from methane on nickel-containing catalysts. *Catalysis Today*, 24, p.265-267, 1995.
- [13] SNOECK, J.-W.; FROMENT, G.F.; FOWLES, M. Filamentous carbon formation and gaseification: thermodynamics, driving force, nucleation, and steady-state growth. *Journal of Catalysis*, 169, p.240-249, 1997.
- [14] ROSTRUP-NIELSEN, J.R. New aspects of syngas production and use. *Catalysis Today*, 63, p.159-164, 2000.
- [15] Gaspetro. Disponível em <http://www.gaspetro.com.br>. Acesso em 9 de fevereiro de 2004.
- [16] DYBKJÆR, I. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas – an overview of available processes. *Fuel Processing Technology*, 42, p.85-107, 1995.
- [17] Haldor-Topsøe – The Catalyst and Technology Company. Disponível em <http://www.haldorTopsøe.com>. Acesso em 8 de março de 2005.
- [18] 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. Technologies for large-scale gas conversion, *Applied Catalysis A: General*, 221, p.379-387, 2001.
- [19] CHRISTENSEN, T.S.; PRIMDAHL, I.I. Improve syngas production using autothermal reforming, *Hydrocarbon Processing*, p.39-46, march 1994.
- [20] DE GROOTE, A.M.; FROMENT, G.F. Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. *Applied Catalysis A: General*, 138, p.245-264, 1996.
- [21] FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. *Journal of Power Sources*, 87, p.28-38, 2000.
- [22] MIAO, Q.; XIONG, G.; SHENG, S.; CUI, W.; XU, L.; GUO, X. Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide. *Applied Catalysis A: General*, 154, p.17-27, 1997.
- [23] DE LIMA, S.M. Preparação e caracterização de perovskitas $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ para a reforma do metano com CO_2 . *Dissertação de Mestrado*, São Carlos-SP, DEQ-UFSCar, 2002.

- [24] CHOUDHARY, V.R.; PRABHAKAR, B.; RAJPUT, A.M. Beneficial effects of noble metal addition to Ni/Al₂O₃ catalyst for oxidative methane-to-syngas conversion, *Journal of Catalysis*, 157, p.752-754, 1995.
- [25] NAKAGAWA, K.; IKENAGA, N.; TEGN, Y.; KOBAYASHI, T.; SUZUKI, T. Partial oxidation of methane to synthesis gas over iridium-nickel bimetallic catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 180, p.183-193, 1999.
- [26] SILVA, P.P.; SILVA, F.^a; SOUZA, H.P.; LOBO, A.G.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B.; HORI, C.E. Oxidação parcial do metano utilizando catalisadores de Pt/CeZrO₂/Al₂O₃. In: 12.º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis-RJ, 2003, *Anais v.1*, p.610-615.
- [27] MATTOS, L.V.; SOUZA, H.P.; DE OLIVEIRA, E.R.; REGO, C.E.E.L.; PASSOS, F.B.; NORONHA, F.B. Oxidação parcial do metano em catalisadores Pt/Ce-ZrO₂. In: 12.º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis-RJ, 2003, *Anais v.1*, p.569-573.
- [28] ALBERTAZZI, S.; ARPENTINIER, P.; BASILE, F.; DEL GALLO, P.; FORNASARI, G.; GARY, D.; VACCARI, A.; Deactivation of Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst in the partial oxidation of methane to síntesis gas. *Applied Catalysis A: General*, 247, p. 1-7, 2003.
- [29] DIAS, J.A.C.; ASSAF, J.M.; Influence of calcium content in Ni/CaO/ γ -Al₂O₃ catalyst for CO₂-reforming of methane. *Catalysis Today*, 85, p.59-68, 2003.
- [30] DE LIMA, S.M.; ASSAF, J.M. Perovskitas La_{1-x}Ce_xNiO₃ como catalisadores para a reforma do metano com CO₂. In: 12.º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis-RJ, 2003, *Anais v.1*, p.642-647.
- [31] GARÓFANO, J.L.R.; ASSAF, J.M. Reforma do metano com CO₂ sobre solução sólida níquel-magnésia. *Anais do COBEQ-IC*, 2003, em impressão.
- [32] DA SILVA, A.L.M., Uso de soluções sólidas (CoMg)O como catalisadores para oxidação parcial do metano e reforma do metano com CO₂, *Dissertação de Mestrado*, São Carlos-SP, DEQ-UFSCar, 2004.
- [33] GÉLIN, P.; PRIMET, M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, p.1-37, 2002.

- [34] PERSSON, K.; THEVENIN, P.O.; JANSSON, K.; AGRELL, J.; JÄRÅS, S.G.; PETTERSSON, L.J. Preparation of alumina-supported palladium catalysts for complete oxidation of methane, *Applied Catalysis A: General*, 249, p.165-174, 2003.
- [35] HICKS, R.; QI, H.; YOUNG, M.L.; LEE, R.G. Structure sensitivity of methane oxidation over platinum and palladium. *Journal of Catalysis*, 122, p.280-294, 1990.
- [36] WIDJAJA, H.; SEKIZAWA, K.; EGUCHI, K.; ARAI, H. Oxidation of methane over Pd/mixed oxides for catalytic combustion, *Catalysis Today*, 47, p.95-101, 1999.
- [37] TRIGUEIRO, F.E.; DE CARVALHO, C.E.G.; FERREIRA, C.M.; GONZALEZ, W.A.; VOLTA, J.-C.; DE OLIVEIRA, P.G.P. Combustão catalítica do metano a partir de catalisadores tipo Co/ γ -Al₂O₃ preparados pelo método sol-gel. In: 12.º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis-RJ, 2003, *Anais v.2*, p.957-962.
- [38] DICKS, A.L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. *Journal of Power Sources*, 61, p.113-124, 1996.
- [39] MA, L.; TRIMM, D.L.; JIANG, C. The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbon to hydrogen I. The kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 138, p.275-283, 1996.
- [40] CHEN, Y.-G.; TOMISHIGE, K.; YOKOYAMA, K.; FUJIMOTO, K. Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the Ni_{0.03}Mg_{0.97}O solid solution catalysts for the reforming of CH₄ with CO₂. *Applied Catalysis A: General*, 165, p.335-347, 1997.
- [41] RAMPE, T.; HEINZEL, A.; VOGEL, B. Hydrogen generation from biogenic and fossil fuels by autothermal reforming. *Journal of Power Sources*, 86, p.536-541, 2000.
- [42] ERSOZ, A.; OLGUN, H.; OZDOGAN, S.; GUNGOR, C.; AKGUN, F.; TIRIS, M. Autothermal reforming as a hydrocarbon fuel processing option for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 118, p.384-392, 2003.
- [43] AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 241, p.261-269, 2003.

- [44] TOMISHIGE, K.; KANAZAWA, S.; SATO, M.; IKUSHIMA, K.; KUNIMORI, K. Catalyst design of Pt-modified Ni/Al₂O₃ catalyst with flat temperature profile in methane reforming with CO₂ and O₂. *Catalysis Letters*, 84, p.69-74, 2002.
- [45] MA, L.; TRIMM, D.L. Alternative catalyst bed configurations for the autothermal conversion of methane to hydrogen. *Applied Catalysis A: General*, 138, p.265-273, 1996.
- [46] KOLIOS, G.; FRAUHAMMER, J.; EIGENBERGER, G. Efficient reactor concepts for coupling of endothermic and exothermic reactions. *Chemical Engineering Science*, 57, p.1505-1510, 2002.
- [47] GLÖCKLER, B.; KOLIOS, G.; EIGENBERGER, G. Analysis of a novel reverse-flow reactor concept for autothermal methane steam reforming. *Chemical Engineering Science*, 58, p.593-601, 2003.
- [48] OPOKU-GYAMFI, K.; ADESINA, A.A. Forced composition cycling of a novel thermally self-sustaining fluidised-bed reactor for methane reforming. *Chemical Engineering Science*, 54, p.2575-2583, 1999.
- [49] XU, H.; SHI, K.; SHANG, Y.; ZHANG, Y.; XU, G.; WEI, Y. A study on the reforming of natural gas with steam, oxygen and carbon dioxide to produce syngas for methanol feedstock. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 147, p.41-46, 1999.
- [50] BHARADWAJ, S.S.; SCHMIDT, L.D.; Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. *Fuel Processing Technology*, 42, p.109-127, 1995.
- [51] CHOUDHARY, V.R.; UPHADE, B.S.; MAMMAN, A.S. Partial oxidation of methane to syngas with or without simultaneous CO₂ and steam reforming reactions over Ni/AlPO₄. *Microporous and Mesoporous Materials*, 23, p.61-66, 1998.
- [52] HAGH, B.F. Optimization of autothermal reactor for maximum hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.28, i.12, p.1369-1377, 2003.
- [53] CHAN, S.H.; WANG, H.M. Carbon monoxide yield in natural gas autothermal reforming process. *Journal of Power Sources*, 101, p.188-195, 2001.
- [54] LI, B.; MARUYAMA, K.; NURUNNABI, M.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Temperature profiles of alumina-supported noble metal catalysts in autothermal reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 275, p.157-172, 2004.

- [55] KOLIOS, G.; FRAUHAMMER, J.; EIGENBERGER, G. Autothermal fixed-bed reactor concepts. *Chemical Engineering Science*, 55, p.5945-5967, 2000.
- [56] LIAO, M.-S.; ZHANG, Q.-E. Dissociation of methane on different transition metals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 136, p.185-194, 1998.
- [57] SMEDS, S.; SALMI, T.; LINDFORS, L.P.; KRAUSE, O. Chemisorption and TPD studies of hydrogen on Ni/Al₂O₃. *Applied Catalysis A: General*, 144, p.177-194, 1996.
- [58] CHEN, Y.; HU, C.; GONG, M.; ZHU, X.; CHEN, Y.; TIAN, A. Chemisorption of methane over Ni/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 152, p.237-244, 2000.
- [59] CASELLA, M.L.; NICHIO, N.N.; GONZÁLES, M.G.; FERRETTI, O.A. Study of different support and precursor compounds for supported nickel oxyreforming catalysts. *Materials Letters*, 37, p.290-293, 1998.
- [60] MATSUMURA, Y.; NAKAMORI, T. Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature. *Applied Catalysis A: General*, 258, p.107-114, 2004.
- [61] KUBELKOVÁ, L.; NOVÁKOVÁ, J.; JAEGER, N.I.; SCHULZ-EKLOFF, G. Characterization of nickel species at Ni/γ-Al₂O₃ and Ni/faujasite catalysts by carbon monoxide adsorption. *Applied Catalysis A: General*, 95, p.87-101, 1993.
- [62] PARIZOTTO, N.V. Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Ni/Al₂O₃: Estrutura superficial dos catalisadores com promotores de resistência à deposição de carbono. *Dissertação de Mestrado*, São Carlos-SP, DQ-UFSCar, 2003.
- [63] HORIUCHI, T.; SAKUMA, K.; FUKUI, T.; KUBO, Y.; OSAKI, T.; MORI, T. Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 144, p.111-120, 1996.
- [64] HOU, K.; HUGHES, R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/α-Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 82, p.311-328, 2001.
- [65] PERI, J.B. Infrared studies of Ni held at low concentrations on alumina supports. *Journal of Catalysis*, 86, p.84-94, 1984.

- [66] REWICK, R.T.; WISE, H. Infrared study of hydrogen sulfide and carbon monoxide adsorption in the presence of hydrogen on alumina-supported nickel catalysts. *The Journal of Physical and Chemistry*, v.86, n.6, p.751-752, 1978.
- [67] DEWAELE, O.; FROMENT, G.F. TAP study of the mechanism and kinetics of the adsorption and combustion of methane on Ni/Al₂O₃ and NiO/Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 184, p.499-513, 1999.
- [68] YAMAZAKI, O.; TOMISHIGE, K.; FUJIMOTO, K. Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio. *Applied Catalysis A: General*, 136, p.49-56, 1996.
- [69] TAKEHIRA, K.; HAYAKAWA, T.; HARIHARA, H.; ANDERSEN, A.G.; SUZUKI, K.; SHIMIZU, M. Partial oxidation of methane to synthesis gas over (Ca, Sr) (Ti, Ni) oxides. *Catalysis Today*, 24, p.237-242, 1995.
- [70] LIESKE, G.; LIETZ, G.; SPINDLER, H.; VÖLTER, J. Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt/γ-Al₂O₃ catalysts I. Temperature-programmed reduction, adsorption and redispersion of platinum. *Journal of Catalysis*, 81, p.8-16, 1983.
- [71] FRITSCH, A.; LÉGARÉ, P. XPS study of the Pt/Al₂O₃ interface. *Surface Science*, 184, p.L355-L360, 1987.
- [72] LIESKE, G.; LIETZ, G.; SPINDLER, H.; VÖLTER, J. Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt/γ-Al₂O₃ catalysts II. Ultraviolet-visible studies, sintering of platinum and soluble platinum. *Journal of Catalysis*, 81, p.17-25, 1983.
- [73] GASPAR, A.B.; DIEGUEZ, L.C. Dispersion stability and methylcyclopentane hydrogenolysis in Pd/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 201, p.241-251, 2000.
- [74] RUCKENSTEIN, E.; CHEN, J.J. Spreading and surface tension gradient driven phenomena during heating of alumina-supported palladium crystallites in oxygen. *Journal of Catalysis*, 70, p.233-236, 1981.
- [75] SOLYMOSI, F.; NOVÁK, É.; MOLNÁR, A. Infrared spectroscopic study on CO-induced structural changes of iridium on an alumina support. *Journal of Physical Chemistry*, 94, p.7250-7255, 1990.
- [76] SOARES NETO, T.G.; COBO, A.J.G.; CRUZ, G.M. Textural properties evolution of Ir and Ru supported on alumina catalysts during hydrazine decomposition in satellite thruster. *Applied Catalysis A: General*, 250, p.331-340, 2003.

- [77] ÇAĞLAYAN, B.S.; AVCL, A.K.; ÖNSAN, Z. İ. AKSOYLU, A.E. Production of hydrogen over bimetallic Pt-Ni/ δ -Al₂O₃ I. Indirect partial oxidation of propane. *Applied Catalysis A: General*, in press.
- [78] CRISAFULLI, C.; SCIRÈ, S.; MAGGIORE, R.; MINICÒ, S.; GALVAGNO, S. CO₂ reforming of methane over Ni-Ru and Ni-Pd bimetallic catalysts. *Catalysis Letters*, 59, p.21-26, 1999.
- [79] ARAI, M.; EBINA, T.; MASAYUKI, S. Synergistic effects of supported Pt-Ni bimetallic catalysts in atmospheric gas-phase hydrogenation of acetonitrile. *Applied Surface Science*, 148, p.155-163, 1999.
- [80] ZHANG, J.; WANG, Y.; MA, R.; WU, D. Characterization of alumina-supported Ni and Ni-Pd catalysts for partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 243, p.251-259, 2003.
- [81] NAKAGOAKA, K.; JENTYS, A.; LERCHER, J.A. Methane autothermal reforming with and without ethane over mono- and bimetal catalysts prepared from hydrotalcite precursors. *Journal of Catalysis*, 229, p.185-196, 2005.
- [82] ROLAND, U.; BRAUNSCHWEIG, T.; ROESSNER, F. On the nature of spilt-over hydrogen. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 127, p.61-84, 1997.
- [83] ROLAND, U.; ROESSNER, F. A new model on the nature of spilt-over hydrogen. *Studies in Surface Science and Catalysis*. v. 112: *Spillover and Migration of Surface Species on Catalysts*. Amsterdã, Holanda, Elsevier, 1997.
- [84] STOICA, M.; CALDARARU, M.; RUSU, F.; IONESCU, N.I. Some experimental evidences for hydrogen spillover on Pt/Al₂O₃ catalysts by electrical conductivity transient response. *Applied Catalysis A: General*, 183, p.287-293, 1999.
- [85] CHRISTMANN, K. Some general aspects of hydrogen chemisorption on metal surfaces. *Progress in Surface Science*, v.48, n.1-4, p.15-26, 1995.
- [86] PONEC, V.; BOND, G.C. *Studies in surface science and catalysis v.95: Catalysis by metals and alloys*. Amsterdã, Holanda, Elsevier, 1995.
- [87] REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; SHERWOOD, T.K. *The properties of gases and liquids*. Nova Yorque, Estados Unidos, McGraw-Hill Book Company, 1977.

- [88] CORDERO, R. L. Caracterización de catalizadores por TPR, TPO y TPS. *2.º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, p.307-327, 2001.
- [89] HU, C.; CHEN, Y.; LI, P.; MIN, H.; CHEN, Y.; TIAN, A. Temperature-programmed FT-IR study of the adsorption of CO and co-adsorption of CO and H₂ on Ni/Al₂O₃. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 110, p.163-169, 1996.
- [90] HADJIIVANOV, K.; MIHAYLOV, M.; KLISSURSKI, D.; STEFANOV, P.; ABADJIEVA, N.; VASSILEVA, E.; MINTCHEV, L. Characterization of Ni/SiO₂ catalysts prepared by successive deposition and reduction of Ni²⁺ ions. *Journal of Catalysis*, 185, p.314-323, 1999.
- [91] PRIMET, M.; DALMON, J.A.; MARTIN, G.A. Adsorption of CO on well-defined Ni/SiO₂ catalysts in the 195-373K range studied by spectroscopy and magnetic methods. *Journal of Catalysis*, 46, p.25-36, 1977.
- [92] BLACKMOND, D.G.; KO, E.I. Structural sensitivity of CO adsorption and H₂/CO coadsorption on Ni/SiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, 96, p.210-221, 1985.
- [93] Kitco – Gold Precious Metals – Buy Gold Sell Gold, Silver, Platinum – Charts, Graphs, Prices, Q. Disponível em <http://www.kitco.com/>. Acessado em 8 de março de 2005.
- [94] AMM.com. Disponível em <http://www.amm.com/ref/platgrp.htm>. Acessado em 8 de março de 2005.
- [95] NORONHA, F.B.; ARANDA, D.A.G.; ORDINE, A.P.; SCHMAL, M. The promoting effect of Nb₂O₅ addition to Pd/Al₂O₃ catalysts on propane oxidation. *Catalysis Today*, 57, p.275-282, 2000.
- [96] BIESHEUVEL, P.; KRAMER, G.J. Two-section reactor model for autothermal reforming of methane to synthesis gas. *AIChE Journal*, 49, n.º 7, p.1827-1837, 2003.
- [97] HOANG, D.L.; CHAN, S.H. Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*, 268, p.207-216, 2004.