

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

**Catalisadores Ni/BaO-Al₂O₃ e Ni/BaO-SiO₂ para Reforma do metano
com CO₂.**

ALUNA: Janete Cavalcante Almeida

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Mansur Assaf

SÃO CARLOS- SP

2012

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

**Catalisadores Ni/BaO-Al₂O₃ e Ni/BaO-SiO₂ para Reforma do metano
com CO₂.**

JANETE CAVALCANTE ALMEIDA

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

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Mansur Assaf

SÃO CARLOS- SP

2012

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

A447cn Almeida, Janete Cavalcante.
Catalisadores Ni/BaO-Al₂O₃ e Ni/BaO-SiO₂ para reforma
do metano com CO₂ / Janete Cavalcante Almeida. -- São
Carlos : UFSCar, 2013.
100 f.

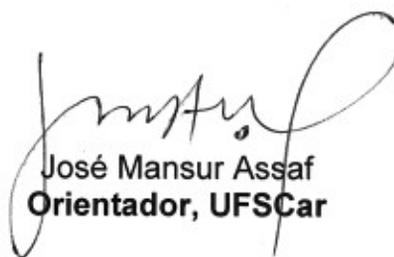
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2012.

1. Catalisadores. 2. Reforma - metano. 3. Al₂O₃. 4. SiO₂.
5. Bário. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **JANETE CAVALCANTE ALMEIDA** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 26 DE ABRIL DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



José Mansur Assaf
Orientador, UFSCar



Elisabete Moreira Assaf
USP



Alessandra Fonseca Lucrédio
UFSCar

A minha família.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida, por ter me dado paciência e força pra vencer essa etapa de minha vida.

Ao professor: Dr. José Mansur Assaf pela orientação, ajuda, amizade, e pela confiança na realização deste trabalho desenvolvido na Área de reatores químicos.

Aos meus pais, João e Maria, e irmãos Jean e James pelo apoio e incentivo.

Ao Joaquim, pelo amor, companhia e apoio incondicional.

À professora Msc. Graça Ciríaco, da minha universidade de origem – UESPI, que me incentivou a estar aqui e prosseguir na carreira acadêmica.

As companheiras de república Adriana, Sâmea e Paula pela compreensão.

As minhas amigas Renata Beraldo e Tatiana de Freitas, que compartilharam comigo as dificuldades do dia-a-dia e os bons momentos nas horas de descontração.

A todos os meus amigos que seguiram por este caminho.

Aos meus amigos do grupo: Tatiana e Silmara, e os demais que me ajudaram me explicando o funcionamento de tudo no laboratório e as conversas sobre a linha de pesquisa.

Aos amigos da área de catálise: Fernanda, Letícia, Amanda, Cristhiane, Jailson, Alano, Alexandre, Deise, Patricia, Diogo, Cícero, Cristiane, Kele, Kátia, Ivana, Adriano, Isabel, Sato, Magmir, Renata Uema e Gabriel.

Enfim, a todos que de alguma forma me auxiliaram nessa caminhada.

Ao Cnpq, pela bolsa concedida.

Um dia aprendi que...

Depois de algum tempo você aprende a diferença, a sutil diferença, entre dar a mão
acorrentar uma alma.

Começa a aprender que não se deve comparar com os outros, mas com o melhor
que você mesmo pode ser;

Descobre que se leva muito tempo para se tornar a pessoa que quer ser e que o
tempo é curto;

E aceita que não importa quão boa seja uma pessoa, ela vai feri-lo de vez em
quando e você precisa perdoá-la por isso.

Aprende que, ou você controla seus atos ou eles o controlarão e que ser flexível,
não significa ser fraco ou não ter personalidade, pois não importa quão delicada e
frágil seja uma situação, sempre existem dois lados.

Aprende que heróis são pessoas que fizeram o que era necessário fazer,
enfrentando as conseqüências;

Aprende que paciência requer muita prática;

Aprende que maturidade tem mais a ver com os tipos de experiências que se teve e
o que você aprendeu com elas do que com quantos aniversários você celebrou;

Aprende que com a mesma severidade com que julga, você será em algum
momento condenado;

Aprende que o tempo não é algo que se possa voltar atrás.

E você aprende que realmente pode suportar que é forte e que pode ir muito mais
longe depois de pensar que não se pode mais.

Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar,
se não fosse o medo de tentar.

William Shakespeare

Resumo

Neste trabalho foram avaliadas as atividades de catalisadores de níquel frente à reforma a seco do metano. Devido à baixa área superficial, esses foram suportados em SiO_2 e Al_2O_3 , a fim de verificar o efeito do suporte na atividade catalítica. Para isso, catalisadores $12\%\text{Ni}/_x\text{OBa}/\text{SiO}_2$ e $12\%\text{Ni}/_x\text{OBa}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x= 6, 8$ e 12%), foram preparados, caracterizados e submetidos a ensaios catalíticos na reação de reforma do metano com dióxido de carbono, com o objetivo de avaliar o efeito da adição do bário ao suporte. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida e caracterizados por difração de raios X pelo método do pó, fisissorção de nitrogênio pelo método B.E.T., área, volume e raio do poro, redução à temperatura programada com H_2 e fluorescência de raios X. Os ensaios catalíticos mostraram que todos os catalisadores mostraram-se ativos nas reações de reforma a seco do metano e a conversão dos produtos foi dependente do tipo do catalisador avaliado. De acordo com os resultados obtidos, destacam-se os catalisadores com 12% teor de adição de bário em massa, tanto o suportado em SiO_2 quanto em Al_2O_3 .

ABSTRACT

In this work the activity of nickel catalysts were appraised regarding the dry reforming of methane. Due to the low surface area, the catalysts were supported on SiO_2 and Al_2O_3 , in order to verify the effect of the support on the catalytic activity. For that, catalysts $12\%\text{Ni}/_x\text{OBa}/\text{SiO}_2$ and $12\%\text{Ni}/_x\text{OBa}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=6, 8$ and 12%) were prepared, characterized and submitted to catalytic assays in the methane reforming reaction with carbon dioxide, with the objective of evaluating the effect of the addition of barium to the support. The catalysts were prepared by the wet impregnation method and characterized by powder x-ray diffraction, nitrogen physisorption by the B.E.T.method, area, volume and pore radius, temperature programmed reduction with H_2 and X-ray fluorescence. The catalytic assays showed that all the catalysts were shown active in the dry reforming of methane and the conversion of the products was dependent on the type of catalyst appraised. According to the obtained results, they stand out the catalysts with 12% barium in mass addition supported on SiO_2 as well as Al_2O_3 .

SUMÁRIO

Resumo.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	v
INDICE DE TABELAS.....	vi
INDICE DE FIGURAS.....	vii
1- INTRODUÇÃO.....	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 – Gás natural.....	3
2.2 – Produção de H ₂ com fins energéticos.....	5
2.3 – Conversão do metano a gás de síntese.....	8
2.3.1 – Processos de geração de gás de síntese.....	8
2.4 – Sistema catalítico.....	17
2.5 – Suporte.....	18
2.5.1 – Alumina.....	18
2.5.2 – Sílica.....	19
2.6 – Efeito da adição de promotores.....	20
2.7 – Avaliação da Estabilidade do Catalisador.....	22
2.7.1 – Desativação.....	22
3 – OBJETIVO.....	27
4 – PARTE EXPERIMENTAL.....	28
4.1 – Preparação de Catalisadores.....	28
4.1.1 – Materiais.....	28
4.2 – Caracterizações dos catalisadores.....	33
4.2.1 – Fluorescência de Raios X (FRD).....	33
4.2.2 – Difração de Raios X pelo método do pó (DRX).....	34
4.2.3 – Fisissorção de Nitrogênio - Área Superficial Específica.....	36
4.2.4 – Determinação de volume e raio médio dos poros.....	38
4.2.5 – Redução à temperatura programada com hidrogênio – TPR-H ₂	40
4.3 – Atividades Catalíticas.....	42
4.3.1 – Equipamento Utilizado.....	42
4.3.2 – Análise dos efluentes.....	44

4.3.3 - Cálculo das composições dos gases efluentes.....	46
4.3.4 – Procedimento experimental.....	50
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	52
5.2 – Difração de Raios X (DRX).....	53
5.2.1 – Suportes	53
5.2.2 – Catalisadores	56
5.3 – ÁREAS SUPERFICIAL ESPECÍFICA (S).....	65
5.4 – Determinação de volume (V_p) e raio médio dos poros(r_p).....	69
5.5 – Redução a temperatura programada com hidrogênio – TPR- H_2	72
5.6 – ENSAIOS CATALITICOS.....	80
5.6.1 - Ensaio com 6,5 horas de duração.....	80
5.6.2 - Ensaio com 24 horas de duração.....	89
6 – CONCLUSÕES.....	92
7– SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO	94
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	95

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DEMA	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difração de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LabCat	Laboratório de Catálise
PPG-EQ	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
RTP-H ₂	Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada
TCD	Detector de Condutividade Térmica
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo
PSA	Pressão de Adsorção
SMR	Reforma a Vapor do Metano
CPO	Oxidação Parcial Catalítica
ATR	Reforma Autotérmica

INDICE DE TABELAS

Tabela 0-1 – Composição do Gás Natural Bruto em Alguns Países (GasNet, 2010)..	4
Tabela 4-1- Propriedades Típicas do suporte γ -Al ₂ O ₃	28
Tabela 4-2 - Propriedade típicas do Suporte Sílica Aerosil 380	29
Tabela 4-3- Propriedade do promotor	29
Tabela 4-4 - Características do precursor utilizado	30
Tabela 4-5-- Fatores de resposta térmica relativa.....	47
Tabela 5-1 - Teor mássico de níquel e bário presentes nos catalisadores suportados em sílica preparados pelo método de impregnação úmida calcinados a 600 °C.	52
Tabela.5-2 - Teor mássico de níquel e bário presentes nos catalisadores suportados em alumina preparados pelo método de impregnação úmida calcinados a 600 °C. .	53
Tabela.5-3 - Teor mássico de níquel e bário presentes nos catalisadores suportados em alumina preparados pelo método de impregnação sucessiva e calcinados a 750 °C.	53
Tabela 5-4 --Valores médio do tamanho do cristalito obtidos a partir do método descrito por Scherrer (calcinados a 600°C e calcinados a 750°C)	65
Tabela 5-5 - Áreas específicas para os catalisadores suportados em sílica	66
Tabela 5-6 - Áreas específicas para os catalisadores suportados em alumina	66
Tabela 5-7 - Dados obtidos através das curvas de TPR dos catalisadores estudados calcinados a 600 °C.....	79
Tabela 5-8 - Dados obtidos através das curvas de TPR dos catalisadores estudados calcinados 750 °C	79
Tabela 5-9 - Médias das conversões de CH ₄ e CO ₂ e razão H ₂ /CO em 6,5 horas de reação	82
Tabela 5-10: Médias das conversões de CH ₄ e CO ₂ e razão H ₂ /CO em 6,5 horas de reação	87

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Infra-estrutura do Hidrogênio para uso com fins energéticos (Fonte: Armor, 2005).....	7
Figura 4.1 - Esquema de preparação dos catalisadores I	30
Figura 4.2 - Esquema de preparação dos catalisadores II	32
Figura 4.3. - Esquema da Linha de reação	42
Figura 5.1 - Difratoograma de raio x da γ -Al ₂ O ₃ comercial (a) catalisador (b) padrão JCPDS	54
Figura 5.2 - Difratoograma de Raio X da sílica aerosil® (a) catalisador (b) padrão JCPDS	55
Figura 5.3 - Difratoograma de raios X do catalisador na forma oxida de níquel-alumina calcinado a 600°C. (a) catalisador e (b) padrões JCPDS.	56
Figura 5.4 - Difratoograma de raios X dos catalisadores suportados em alumina calcinados a 600°C. (a) catalisadores e (b) padrões JCPDS.....	58
Figura 5.5 - Difratoograma de raios X dos catalisadores suportados em alumina calcinados a 750°C. (a) catalisador e (b) padrões JCPDS.	60
Figura 5.6 - Difratoograma de raios X dos catalisadores suportados em sílica calcinados a 600°C. (a) catalisadores (b) padrões JCPDS.....	62
Figura 5.7- Difratoograma de raios X dos catalisadores suportados em sílica calcinados a 750°C. (a) catalisadores (b) padrões JCPDS.....	63
Figura 5.8 - Variação da área superficial especifica nos catalisadores suportados em γ -Al ₂ O ₃	67
Figura 5.9 - Variação da área superficial especifica nos catalisadores suportados em SiO ₂	68
Figura 5.10 - Variação do volume de poro dos catalisadores suportados em γ -Al ₂ O ₃ com teor de bário (%Ba).....	69
Figura 5.11 - Variação do volume de poro nos catalisadores suportados em SiO ₂ com teor de bário (%Ba).....	70

Figura 5.12 - Variação do raio de poro nos catalisadores suportados em γ -Al ₂ O ₃ com teor de bário (%Ba)	71
Figura 5.13 - Variação do raio de poro nos catalisadores suportados em SiO ₂ com teor de bário (%Ba)	72
Figura 5.14- Perfil de TPR do catalisador Ni/Al ₂ O ₃ calcinados a 600°C.	73
Figura 5.15 - Perfil de TPR dos catalisadores suportados em alumina calcinados a 600° C.....	74
Figura 5.16 - Perfil de TPR dos catalisadores suportados em alumina calcinados a 750°C.....	75
Figura 5.17 - Perfil de TPR do catalisador Ni/SiO ₂ calcinado a 600°C.....	76
Figura 5.18 – Perfil de TPR para os catalisadores suportados em sílica calcinados a 600°C.....	77
Figura 5.19 - Perfil de TPR do catalisador Ni/SiO ₂ calcinado a 750 °C.....	78
Figura 5.20 - Perfil de TPR dos catalisadores suportados em SiO ₂ calcinado a 750°C.....	78
Figura 5.21 - Conversão de CH ₄ em produtos em função do tempo de reação para catalisadores suportados em γ -Al ₂ O ₃ (a)- calcinados a 600° C e (b) – calcinados a 750° C.....	81
Figura 5.22 - Conversão de CO ₂ em produtos em função do tempo de reação para catalisadores suportados em γ -Al ₂ O ₃ (a)- calcinados a 600° C e (b) – calcinados a 750° C.....	82
Figura 5.23 - Razão H ₂ /CO em função do tempo de reação para os catalisadores suportados em alumina (a= calcinados a 600°C e b= calcinados a 750°C).	85
Figura 5.24 - Conversão de CH ₄ em produtos em função do tempo de reação para catalisadores suportados em Sílica (a)- calcinados a 600° C e (b) – calcinados a 750° C.....	86
Figura 5.25 - Conversão de CO ₂ em produtos em função do tempo de reação para catalisadores suportados em Sílica (a)- calcinados a 600° C e (b) – calcinados a 750°	86
Figura 5.26 - Razão H ₂ /CO em função do tempo de catalisadores suportados em sílica (a= calcinados a 600°C e b= calcinados a 750°C).....	87

Figura 5.27 - Conversão de CH_4 em produtos em função do tempo de reação para catalisadores calcinados a 750°C	90
Figura 5.28 - Conversão de CO_2 em produtos em função do tempo de reação para catalisadores calcinados a 750°C	90
Figura 5.29 - Razão H_2/CO em função do tempo para os catalisadores calcinados a 750°C	91

CAPITULO 1

1- INTRODUÇÃO

A maioria dos estudos focados na produção de gás de síntese está relacionada às reações de conversão do metano, principal componente do gás natural. (VASCONCELOS *et al.*, 2007). A produção de hidrogênio de alta pureza e produtos químicos com alto valor agregado, como hidrocarbonetos líquidos livres de enxofre obtidos, pela síntese de Fischer-Tropsch, compostos oxigenados, dentre outros, a partir do gás de síntese tem impulsionado as pesquisas neste sentido ao longo dos anos.

O processo de reforma de metano com CO_2 é um processo relevante do ponto de vista ambiental, uma vez que o CO_2 um dos responsáveis pelo efeito estufa pode ser convertido juntamente com o CH_4 em gás de síntese. (ROSTRUP-NIELSEN, 1993).

Muitos catalisadores contendo metais nobres tais como ródio, platina, rutênio, paládio ou níquel, têm mostrado elevada seletividade para CO e H_2 além de uma alta conversão quando suportados em óxidos irredutíveis como Al_2O_3 , SiO_2 e MgO .

Dentre estes catalisadores, os que apresentam o melhor desempenho são os metais nobres, mas o alto custo destes metais faz com que se busque o desenvolvimento de catalisadores de níquel mais ativos e mais estáveis frente à desativação por deposição de carbono e oxidação da fase ativa. Vários estudos indicam que a adição de óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e de lantanídeos sobre o suporte contribui para a redução da formação de carbono (TAKAHASHI, 2005).

Tendo em vista a necessidade do desenvolvimento de catalisadores de níquel que sejam ativos e seletivos para processos de produção de gás de síntese com razões adequadas H_2/CO e resistentes à formação de carbono foram preparados catalisadores de níquel com adição de óxidos de bário suportados em alumina ou em sílica.

Para compreensão do comportamento catalítico, as amostras foram caracterizadas com técnicas físico-químicas, como a redução a temperatura programada, adsorção de nitrogênio pelo método B.E.T. (área superficial específica, volume de poro e raio de poro), fluorescência de raios X, difração de raios X pelo método do pó e ensaios catalíticos.

No segundo capítulo desta dissertação é apresentada uma breve revisão bibliográfica a respeito do gás natural, produção de gás de síntese com fins energéticos, assim como sua conversão e o processo de geração, sistemas catalíticos, a reforma a seco do metano, seu mecanismo, os suportes, o efeito da adição de promotores e a avaliação da estabilidade com itens como a desativação, envenenamento e coqueamento.

No terceiro capítulo são apresentados os objetivos do presente trabalho. No quarto capítulo, os métodos de preparação dos catalisadores bem como as condições utilizadas nos ensaios de caracterização físico-química. No quinto capítulo, os resultados experimentais são apresentados, discutidos e comparados com os trabalhos disponíveis na literatura. No sexto capítulo são apresentadas as conclusões e algumas sugestões para continuidade deste trabalho.

CAPITULO 2

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Gás natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos cuja composição abrange do metano (CH_4) ao hexano (C_6H_6), sendo o metano o principal componente. Apresenta também pequenas quantidades de componentes diluentes, como o nitrogênio e o vapor d'água, e contaminantes (gás sulfídrico e dióxido de carbono). É considerado rico quando a soma das percentagens de todos os componentes mais pesados que o propano (C_3), inclusive, é maior que 7% (GasNet, 2010).

O gás natural é mais leve do que o ar (densidade $0,6 \text{ kg/m}^3$). Não tem cheiro e a sua combustão fornece de 8.000 a 10.000 kcal/m^3 . Ocorre na natureza em solução no petróleo (gás associado) ou no estado livre (gás não associado) (Vasconcelos, 2006). A presença e proporção destes elementos dependem fundamentalmente da localização do reservatório, se em terra ou no mar, sua condição de associado ou não, do tipo de matéria orgânica ou mistura da qual se originou, da geologia do solo e do tipo de rocha onde se encontra o reservatório, etc.(GasNet, 2010).

Para exemplificar a diversidade e a variabilidade da composição do Gás Natural Bruto, bem como a predominância do gás Metano, apresenta-se a seguir a Tabela 2.1 – com a composição do Gás Natural Bruto em Alguns Países.

Tabela 0-1 – Composição do Gás Natural Bruto em Alguns Países (GasNet, 2010).

ORIGEM	Composição em % volume						Densidade (kg/m ³)	Poder Calorífero Superior (MJ/Nm ²)
Pais/ Campo	Metano CH ₄	Etano C ₂ H ₆	Propano C ₃ H ₈	C4 e maiores	CO ₂	N ₂		
USA/Panh.	81,8	5,8	3,4	2,2	0,1	6,9	-	42,7
USA/Ashlaw	75,0	24,0				1,0	-	46,7
Canadá	88,5	4,3	1,8	1,8	0,6	2,6	-	43,4
Rússia	97,8	0,5	0,2	0,1	0,1	1,3	-	39,6
Austrália	76,0	4,0	1,0	1,0	16,0	2,0	-	35,0
França	69,2	3,3	1,0	1,1	9,6	0,6	-	36,8
Alemanha	74,0	0,6	-	-	17,8	7,5	-	29,9
Holanda	81,2	2,9	0,4	0,2	0,9	14,4	0,640	31,4
Pérsia	66,0	14,0	10,5	7,0	1,5	1,0	0,870	52,5
Mar do Norte	94,7	3,0	0,5	0,4	0,1	1,3	0,590	38,6
Argélia	76,0	8,0	3,3	4,4	1,9	6,4	-	46,2
Venezuela	78,1	9,9	5,5	4,9	0,4	1,2	0,702	47,7
Argentina	95,0	4,0	-	-	-	1,0	0,578	40,7
Bolívia	90,8	6,1	1,2	0,0	0,5	1,5	0,607	38,8
Chile	90,0	6,6	2,1	0,8	-	-	0,640	45,2
Brasil								
Rio de Janeiro	89,44	6,7	2,26	0,46	0,34	0,8	0,623	40,22
Bahia	88,56	9,17	0,42		0,65	1,2	0,615	39,25
Alagoas	76,9	10,1	5,8	1,67	1,15	2,02	-	47,7
Rio Grande do Norte	83,48	11	0,41	-	1,95	3,16	0,644	38,54
Espírito Santo	84,8	8,9	3,0	0,9	0,3	1,58	0,664	45,4
Ceará	76,05	8,0	7,7	4,3	1,06	1,53	-	52,4

Legalmente, através da definição estabelecida na Lei nº 9.478/97, GN ou Gás natural é todo hidrocarboneto que permaneça em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros. Essa foi alterada pela Lei nº 11.909/2009 dispondo sobre as atividades de tratamento, processamento, estocagem, liquefação, regaseificação e comercialização de gás natural. (ANP, 20011).

Na exploração petrolífera, parte do gás é reinjetada nos poços de maneira a aumentar a parcela efetivamente recuperável das reservas. No entanto, grande parte do gás ainda é queimada em *flares*. O gás natural pode ser também utilizado para a geração de eletricidade nas usinas termoelétricas, ou pode ainda haver a liquefação do mesmo a gás natural liquefeito. Existe ainda a possibilidade de se converter o gás natural diretamente em combustíveis líquidos. No entanto, a opção mais estudada é a conversão indireta do gás natural, que consiste na transformação inicial do gás natural em gás de síntese, para só então transformá-lo em produtos de maior valor agregado.

2.2 – Produção de H₂ com fins energéticos

O hidrogênio é uma matéria prima extremamente importante e estratégica devido à sua utilização em uma grande variedade de processos de refino do petróleo, tais como hidrotreamento e hidrocraqueamento, e petroquímicos como a produção de amônia, metanol, a síntese de Fischer-Tropsch; a fabricação de compostos com fins específicos, como produtos farmacêuticos, também são áreas que empregam hidrogênio (AVCI *et al.*, 2001; ROSTRUP-NIELSEN, 2002; REZAEI *et al.*, 2006; AL-FATISH *et al.*, 2007).

Ainda, o hidrogênio tem emergido como uma fonte alternativa de energia aos combustíveis fósseis existentes, pois ele pode ser diretamente queimado em um motor de combustão interna ou eletroquimicamente convertido à eletricidade em um sistema de célula a combustível. O uso do hidrogênio como combustível oferece uma importante redução nas emissões de NO_x, CO e CO₂ (SEO *et al.*, 2002; ARMOR, 1999). Estes são alguns fatores que têm despertado um crescente interesse pela sua produção, e, portanto, vem sendo alvo de inúmeras pesquisas que buscam alternativas viáveis para este processo.

Hoje em dia, há uma considerável preocupação em se obter combustíveis menos poluentes ao meio ambiente e, sendo o H₂ um combustível não poluente e altamente energético, tem levado a um aumento crescente na demanda de sua produção.

Atualmente, o hidrogênio é largamente produzido pela reação endotérmica de reforma a vapor do metano (Equações 1 e 2) para produzir H₂ e CO. Nos Estados Unidos 95 % da produção do H₂ vêm do metano (VALENTINI *et al.*, 2003, ARMOR, 2005).

Como no processo de reforma o H₂ é gerado juntamente com CO, produtores estão sempre tentando achar caminhos para se obter um maior rendimento em H₂. Isto é possível, pela remoção de CO do gás de síntese através da reação de deslocamento gás-água (water-gas shift) (Equação 2) onde o monóxido de carbono reage com vapor de água gerando CO₂. O CO₂ produzido é removido através de processos de absorção com solventes químicos e constitui um subproduto do processo.



A Figura 2.1 mostra a interação dos passos de geração, estocagem, transporte, recuperação, produção e finalmente o uso do H₂ como combustível. O hidrogênio utilizado em células a combustível necessita ser purificado, e a distribuição para milhões de consumidores deve ser realizada de forma prática e

efetiva, minimizando gastos quanto ao transporte. Logo, comprimir o H₂ permitirá transportar um maior número de mols de H₂ até os centros consumidores. Mas isto não será possível sem um meio de produzir H₂ economicamente (ARMOR, 2005).

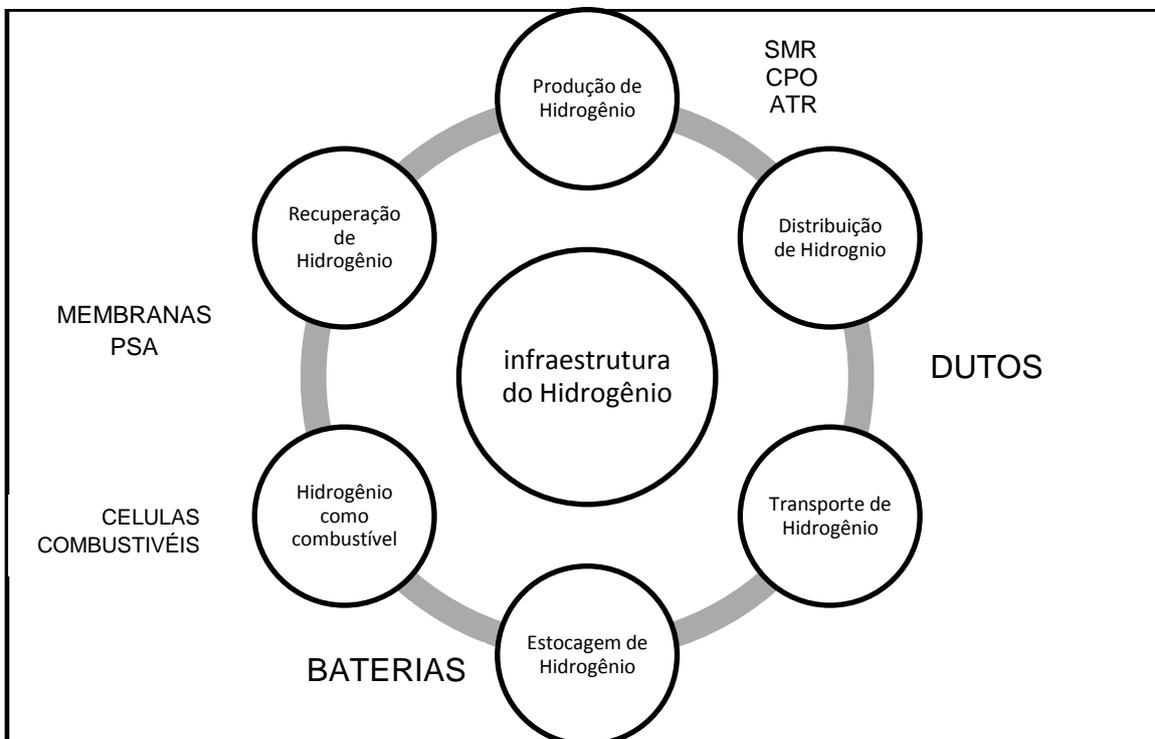


Figura 2.1- Infra-estrutura do Hidrogênio para uso com fins energéticos (Fonte: Armor, 2005).

Alternativamente, o metano pode ser convertido pela reforma com dióxido de carbono, ou reforma a seco do metano, (Equação 3), a qual leva a uma razão molar H₂ /CO =1, sendo esse um processo indicado para a geração de gás de síntese tendo em vista a grande concentração de CO.



2.3 – Conversão do metano a gás de síntese

Diferentes tecnologias existem para a geração de gás de síntese com diferentes razões H_2/CO , onde as proporções molares variam entre 1 e 2, (VALENTINI *et al*, 2003). Sendo assim, é possível aperfeiçoar a produção de acordo com a síntese pretendida, como por exemplo, obtenção de combustíveis líquidos, H_2 para células a combustível, síntese de metanol e amônia, entre outras. (ARMOR, 2005; LIMA e ASSAF, 2006). Dentro deste contexto, várias são as rotas catalíticas para obtenção do gás de síntese a partir do metano, sendo estas descritas a seguir, com especial enfoque na reforma a seco do metano, objeto de estudo desta dissertação.

2. 3.1 – Processos de geração de gás de síntese

2.3.1.1 - REFORMA A VAPOR

O processo de reforma a vapor converte um hidrocarboneto em uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano, em três etapas em série como mostrado a seguir (Equações 1, 2 e 1b) (ARMOR, 1999; VALENTINI *et al.*, 2003; VASCONCELOS, 2006):



A reação (Equação 1) é chamada reação de reforma com vapor e, ocorre em temperaturas altas, acima de 800°C, envolvendo a quebra de metano diretamente em gás de síntese, com uma razão molar de H₂:CO de 3:1, sem a formação de produtos intermediários (ROSTRUP-NIELSEN, 2002).

As reações (Equações 2 e 1b) estão presentes no processo industrial para a produção de hidrogênio. A reação (Equação 2) é a reação de deslocamento gás-água (reação de *shift*), favorecida a baixas temperaturas (ARMOR, 1999; VASCONCELOS, 2006).

A composição do produto gasoso pode ser estimada a partir de cálculos termodinâmicos, uma vez que, na maior parte dos casos, a composição da mistura obtida é próxima àquela do gás em equilíbrio. As várias composições gasosas possíveis de serem obtidas através da reação (Equações 1 e 1b) resultam no uso da reforma como etapa fundamental em vários processos.

No processo de reforma pode ocorrer reações paralelas indesejáveis, como a *reação de Boudouard* (Equação 4), onde ocorre o desproporcionamento do CO, a reação de decomposição direta do metano (Equação 5) e a reação de formação do carbono (Equação 6), as quais causam a limitação do tempo de vida do catalisador além do bloqueio parcial ou total dos tubos do reator (ROSTRUP-NIELSEN *et. al*, 2002).



Dentre os catalisadores utilizados para o processo de reforma, o catalisador de Ni suportado em materiais como a alfa-alumina contendo aditivos é o mais utilizado. Esses aditivos são íons alcalinos como potássio e cálcio dentre outros, que servem para diminuir a deposição de carbono sobre o catalisador, levando à desativação do catalisador (ARMOR, 1999). Problema esse muitas vezes

contornado através da alimentação de excesso de vapor, embora exista uma tendência a minimizar a razão de alimentação $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ para reduzir o consumo de água e o de energia necessária para a vaporização reduzindo assim os custos do processo. Fica assim evidente a necessidade do desenvolvimento de catalisadores mais estáveis para o processo (DIAS e ASSAF, 2003).

Catalisadores do tipo $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, são os mais utilizados na reforma a vapor do metano, porém, necessitam de modificação em sua composição e estrutura a fim de minimizar a deposição de carbono. Uma maneira de se minimizar a deposição de carbono é pela adição de promotores ou aditivos, os quais têm o objetivo de acelerar as reações de remoção do carbono. Normalmente esses promotores consistem em compostos de potássio, cálcio e magnésio (LIMA e ASSAF, 2006).

2.3.1.2 – OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Outro processo para a conversão de metano é a oxidação parcial, a qual pode ocorrer por dois mecanismos: indireto, que consiste na combustão (Equação 8) seguida da reforma do metano com CO_2 (Equação 3) e da reforma a vapor (Equação 1), e o direto que é aquele no qual o metano reage diretamente com O_2 , gerando os produtos da oxidação parcial (Equação 7). Estudos mostraram que sob determinadas condições e com a utilização de catalisadores específicos, a formação direta do gás de síntese a partir do metano e do oxigênio é possível (AL-FAITH *et al.*, 2000; ROSTRUP-NIELSEN, 2002).



O processo de oxidação parcial do metano (Equação 7) é o ideal para a tecnologia GTL no que se refere à produção de gás de síntese, uma vez que fornece uma razão $H_2:CO = 2:1$, ideal para alguns processos de síntese de Fischer-Tropsch (AL-FATISH, 2007; CAO, 2006; SONG, 2006).

A reação de oxidação parcial é exotérmica, o que significa uma economia de energia, ao mesmo tempo em que a presença de O_2 reduz a formação de depósitos de carbono em altas temperaturas aumentando o tempo de vida do catalisador. Porém é um processo desvantajoso, por necessitar da utilização de O_2 puro em escala industrial (ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 2002; VASCONCELOS, 2006).

O desenvolvimento de tecnologia barata para a produção de O_2 pode ser uma alternativa para a redução dos custos de produção do gás de síntese. Uma tentativa envolvendo a eliminação da planta de O_2 inclui a concepção de um reator com adição de oxigênio através de membranas seletivas (ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 2002).

Neste processo, a deposição do carbono, que é termodinamicamente favorável, deve ser considerada e pode se dar pela decomposição catalítica do metano (Equação 5), ou como desproporcionamento do monóxido de carbono (Equação 4)(LIMA e ASSAF, 2006).

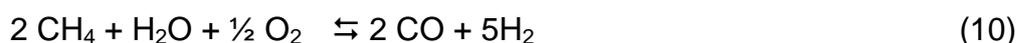
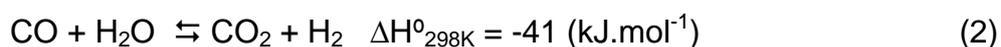
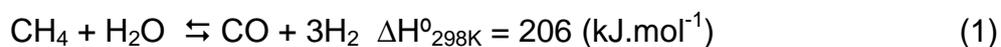


Para o processo de oxidação parcial do metano, os catalisadores de Rh, Ru e Ir apresentam ligações O-metal fortes e são mais ativos que os catalisadores de Pt e Pd. Considerando catalisadores de Ni suportados, estudos sugerem que estes são ativos e seletivos para a oxidação parcial do metano e que a formação de coque pode ser inibida pela presença de óxidos de metais alcalinos ou de terras raras (LIU *et al.*, 2001).

2.3.1.3 - REFORMA AUTOTÉRMICA

O processo de reforma autotérmica do metano consiste em uma combinação entre os processos de reforma a vapor (Equação 1) e oxidação parcial (Equação 9), no qual a reforma do metano com vapor é realizada em presença de oxigênio (ARMOR, 1999; AYABE *et al.*, 2003).

O termo autotérmico é utilizado uma vez que neste processo são realizadas reações exotérmicas e endotérmicas. Sendo assim, o calor gerado pela oxidação parcial é utilizado pela reforma a vapor, otimizando os custos energéticos da unidade industrial (AYABE *et al.*, 2003). Isto constitui uma grande vantagem deste processo em comparação aos outros, uma vez que, nos reatores convencionais há a utilização de queima externa de outros combustíveis para a geração de calor. As reações envolvidas no processo são (ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 2002):



A principal vantagem da reforma autotérmica consiste em que a razão H_2/CO no gás de síntese produzido pode ser facilmente ajustada através da razão $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ na alimentação, fazendo com que haja um direcionamento para a síntese do produto desejado (ARMOR, 1999).

Assim como em outros processos de geração de gás de síntese a partir de metano, os catalisadores utilizados, geralmente à base de níquel, sofrem desativação pela formação de coque em sua superfície, sendo assim necessário catalisadores mais estáveis (ARMOR, 1999; ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 2002, VASCONCELOS, 2006).

2.3.1.4. – REFORMA COM CO₂

A reação do metano com o dióxido de carbono gerando hidrogênio e monóxido de carbono é chamada de reforma a seco do metano ou reforma do metano com dióxido de carbono. A equação é demonstrada abaixo (DIAS e ASSAF, 2004; MC-GUIRE, 2011).

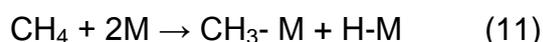


A reforma a seco do metano possibilita o consumo de grandes quantidades de CO₂, contribuindo para a preservação do meio ambiente (efeito estufa). Este processo é promissor na geração de hidrogênio (H₂) e gás de síntese (CO + H₂), com baixas razões molares entre H₂ e o CO, utilizados nas oxo-sínteses e na produção de gasolina sintética por meio da síntese de Fischer-Tropsch. (GONÇALVES, 2005; ROSTRUP-NIELSEN, 2002, MC-GUIRE, 2011).

Metais nobres como Rh, Ru, Pd, Ir e Pt e metais não-nobres como o Fe, Co e Ni apresentam alta atividade e seletividade quando aplicados nos processos de reforma, levando ao desenvolvimento de catalisadores mais ativos, seletivos e resistentes a formação de coque. (ARMOR, 1999; GONÇALVES, 2005)

2.3.1.5 – Mecanismo da reforma seca do metano

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 (ROSTRUP-NIELSEN *et al*, 2002; DIAS, 2002; LIMA, 2006).



Onde M é o sítio ativo

Pela sequencia acima, pode-se perceber que são produzidas espécies do tipo $(\text{CH}_x)_{\text{ads}}$ resultando na presença de carbono indesejável. Este carbono formado na superfície do catalisador provoca o bloqueio dos sítios ativos, impedindo a sucessão da dissociação do metano. Em relação à ativação do CO_2 , considera-se semelhante, através do mecanismo (LIMA, 2006):



Como as espécies de metano e dióxido de carbono sofrem dissociação independentemente, percebeu-se que a dissociação do metano (Equação 13) é facilitada pelo oxigênio adsorvido, resultante da dissociação do dióxido de carbono (Equações 15 e 16). Porém, a dissociação deste é estimulada pela presença do hidrogênio adsorvido (Equação 14) resultante da dissociação do metano.

Na reforma seca, a ativação do metano necessita 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 é presente, no entanto, na sua forma reversa (Equação 3b). Esta reação reduz ainda mais a razão H₂/CO (DIAS e ASSAF, 2008).



A reforma seca do metano produz uma mistura H₂/CO com razão igual à unidade, não sendo que não adequada para a produção de hidrogênio, mas sim à 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 (Equação 13 e 14) são os mesmos e, portanto, as estratégias (Equação 15 e 16) utilizadas também são bastante semelhantes, dando-se destaque maior à aceleração da remoção de carbono por óxidos básicos (LEE, 2004; POMPEU, 2007; DIAS, 2008).

É verificado que a adição de cálcio a catalisadores de níquel suportados em alumina promovem a adsorção do dióxido de carbono no suporte, aumentando a atividade e estabilidade do catalisador (DIAS e ASSAF, 2003).

Aliando a estratégia de aceleração da remoção de carbono (Equação 15 e 16) com a de diminuição do tamanho de partículas, catalisadores baseados em níquel se apresentam bastante ativos e estáveis para a reforma seca do metano (DIAS e ASSAF, 2003; LIMA, 2005; AL-FATESH, 2011).

Continuando com essas duas estratégias, catalisadores de níquel baseados em solução sólida NiO-MgO se apresentam bastante estáveis e com alta atividade, sem a formação de carbono na reforma a seca do metano. Tudo isso, porque o catalisador após ativação leva a formação de partículas de Ni metálico altamente dispersas, ocorrendo assim uma maior interação metal-suporte, o que pode reduzir a formação de carbono. O mesmo ocorre com os catalisadores baseados na solução sólida CoO-MgO (LEE, 2004; LIMA, 2003; DIAS e ASSAF, 2008; GARCÍA-DIÉGUEZ *et al.*, 2010).

A adição de cátions alcalinos terrosos, como Mg^{2+} , Ca^{2+} e Ba^{2+} dentre outros melhoram as propriedades do suporte. Dentro deste contexto, Zhenxing *et al.* (1996) estudaram a adição de óxidos alcalinos e óxidos de lantanídeos em catalisadores Ni/Al_2O_3 para reação de reforma seca de metano e observaram um efeito positivo com uma melhora no desempenho do mesmo, principalmente com o uso de lantânio como promotor. Tal melhora, provavelmente, está relacionada a um possível aumento na dispersão do metal no suporte tanto como com a interação níquel-óxido de lantânio.

Sun *et al.* (2005) compararam a atividade catalítica de Ni/Y_2O_3 , Ni/La_2O_3 e Ni/Al_2O_3 para a produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol e observaram que o Ni/La_2O_3 se mostrou mais resistente à deposição de coque. Neste caso, ocorre a formação de espécies de oxicarbonato de lantânio ($La_2O_2CO_3$), as quais poderiam reagir com a superfície de carbono depositado durante a reação e, assim, prevenir a desativação do catalisador.

A adição de óxidos de terras raras ao catalisador também tem sido relatado como uma alternativa para a redução da deposição de carbono (BARROS, *et al.* 2010). Considerando-se que na reforma seca do metano, a adição de La_2O_3 em catalisadores de Ni provou sua eficácia na remoção do carbono através da formação de espécies do tipo de óxicarbonatos ($La_2O_2CO_3$) que são formados pela adsorção de CO_2 no La_2O_3 podendo reagir para remover espécies carbonáceas desenvolvidas nas superfícies do Ni (SUGISAWA, *et al.* 2011).

2.4 – Sistema catalítico

Em diversos estudos, vários catalisadores metálicos (Ni, Co, Ni-Cu, Pt, Pd, Rh), dispersos em óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , La_2O_3 , etc.) têm se mostrado apropriados para a reforma a seco de metano. Dentre os metais de transição, o Ni exibiu atividade catalítica comparável aos metais nobres. Sua alta seletividade para a formação de hidrogênio combinado ao baixo custo faz do Ni uma fase ativa adequada para aplicações práticas (DIAS e ASSAF, 2003; VALENTINI *et al*, 2003). Entretanto, catalisadores baseados em Ni sofrem desativação por formação de coque e sinterização mais facilmente que catalisadores compostos por metais nobres, diminuindo a vida útil do catalisador. É possível contornar estas limitações através da modificação do material no qual o metal se encontra suportado.

Uma maneira de prolongar a vida útil e a estabilidade dos catalisadores de níquel suportados é a adição de promotores de metais alcalinos terrosos, como cálcio e magnésio, que atuam como modificadores do suporte e/ou da fase ativa, podendo aumentar a atividade e a resistência à deposição de carbono durante as reações a altas temperaturas.

O método de preparação do catalisador também exerce influência sobre a distribuição dos sítios ativos, grau de interação metal-suporte, bem como sobre a resistência à sinterização nas altas temperaturas em que ele é empregado (VASCONCELOS, 2006).

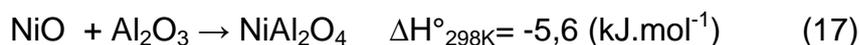
2.5 – Suporte

2.5.1 – Alumina

Reações de reforma a seco do metano requerem suportes com boa resistência mecânica, alto volume de poros e baixa sinterização. A alumina, principalmente na sua forma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, são amplamente usadas como suportes catalíticos em reações químicas. As propriedades mecânicas do catalisador são críticas e limitam a escolha dos materiais usados como suporte (FRENI, 2000). Estes são baseados em óxidos cerâmicos, como alumina - Al_2O_3 , magnésia MgO , espinélio de magnésio e alumínio - MgAl_2O_4 (GARCÍA-DIÉGUEZ, *et al.* 2010). A alumina, principalmente na sua forma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, é amplamente usada como suporte catalítico em reações químicas.

Comercialmente, os catalisadores disponíveis apresentam uma composição de NiO , em média, de 15% em peso, porém esse valor pode variar de 7% até 79%. Esses catalisadores apresentam geralmente, a dispersão e a área metálica dependente da quantidade de metal depositado no suporte (FRENI, 2000).

Para catalisadores de Ni suportados em alumina, durante a calcinação, o óxido de níquel do catalisador pode reagir com o suporte, segundo a reação:



A formação de aluminato de níquel pode ocorrer a temperaturas próximas a 697°C , mas uma interação mais fraca entre o NiO e a Al_2O_3 pode ser verificada a temperaturas mais baixas. É possível a formação de aluminato de níquel a temperaturas inferiores a 597°C , porém é raramente identificável sozinho por

métodos de raios X (DIAS e ASSAF, 2001; ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 2002; VASCONCELOS, 2006).

Dentre as aluminas existentes, o suporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é bastante empregado devido ao seu baixo preço. O suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é pouco estável a temperaturas maiores que 700°C por causa da deteriorização térmica do suporte. Isso causa sinterização e conduz a um fechamento dos poros, reduzindo a na área específica assim como também deve causar transformação de fase em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a qual muda a atividade da superfície e fornece uma estrutura de baixa área específica (ROH *et. al.*, 2003). Essa transformação de fase da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com o aquecimento leva a perda de um grupo hidroxila e reduz sua área superficial por sinterização, sendo transformada em $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 900°C e 1150°C , respectivamente.

2.5.2 – Sílica

Dentre os catalisadores suportados em sílica, o Ni/SiO₂ tem sido investigado amplamente. As formas de preparação podem modificar as propriedades estruturais. Altas dispersões de Ni foram alcançadas usando reagentes como ácido cítrico. A cristalização de sais durante a secagem e a calcinação leva ao aparecimento das partículas de NiO (TAKAHASHI *et al.*, 2004).

O uso do catalisador em temperaturas acima de 1000°C leva a um decréscimo em volume de poros e área superficial da sílica. Isso seria uma desvantagem em utilizar a sílica como suporte de catalisador (TAKASHINA *et. al.*, 2001).

Freni (2000) avaliou a influência do suporte na atividade catalítica através de comparativo em uma série de catalisadores de níquel suportados em Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, dentre outros e percebeu que os suportes mais ácidos reduzem a atividade do catalisador, comportamento explicado pela redução de níquel em sítios ácidos é muito difícil resultando na formação de poucos sítios metálicos.

2.6– Efeito da adição de promotores

Promotor é um composto que possui baixa ou nenhuma atividade catalítica, mas se adicionado em pequenas porções ao catalisador ocasiona em uma melhor atividade, estabilidade e seletividade para a reação almejada. Sabe-se que suporte com terras raras provocam um aumento da reforma e possivelmente um decréscimo na formação de carbono (AL-FATISHI *et al.*, 2007).

Promotores podem agir catalisando a formação de intermediário, como também pode modificar a estrutura eletrônica, bem como provocar defeitos estruturais (XIANCAI, *et al.*, 2005; GÁRCIA-DIÉGUEZ *et al.*, 2010). Os promotores não influenciam na interação do hidrogênio com o níquel superficial.

A adição de promotores básicos pode conduzir à estabilidade do catalisador e ao aumento do carbono depositado. Essa deposição pode ser evitada quando o níquel é depositado sobre os suportes que possuem basicidade forte de Lewis, que pode ser alcançada, pela adição de óxidos alcalino-terrosos no suporte. Com o aumento da basicidade de Lewis espera-se aumentar a habilidade do catalisador em quimissorver dióxido de carbono e, assim, reduzir a formação de carbono via a reação de desproporcionamento de CO ($2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$) (LIMA, 2006).

Adicionalmente, as propriedades da alumina e da sílica podem ser melhoradas pela adição de cátions dos alcalinos terrosos, como Mg^{2+} , e Ca^{2+} , Ba^{2+} dentre outros. Em relação aos quatro metais alcalinos do grupo II, bário, berílio, cálcio e magnésio, estes mostram, em geral, menor atividade na síntese de Fischer-Tropsch (FTS), menor atividade em WGS e maior seletividade para metano em relação aos catalisadores promovidos com potássio (ZHENXING *et al.* 1996).

Zhenxing *et al.* (1996) estudaram a adição de óxidos alcalinos e óxidos lantanídeos em catalisadores Ni/Al_2O_3 para reação de reforma seca de metano e notaram uma melhora no desempenho da mesma utilizando, principalmente, óxidos como promotor. Tal melhora, provavelmente, está relacionada tanto ao possível aumento na dispersão do metal no suporte, como com a interação níquel-óxido do promotor.

Narayanan e Uma, (1988) estudam a aplicação de bário e lantânio como promotores de catalisadores Ni/Al_2O_3 na reforma seco do metano, onde se percebeu o aumento da estabilidade térmica, uma diminuição na formação de coque e melhor atividade catalítica, bem como sua interação e redução junto a esse catalisador.

Dias e Assaf (2003), estudaram a influência da adição do cálcio ao catalisador $Ni/\gamma-Al_2O_3$ na reforma do metano com CO_2 . Estes catalisadores foram preparados por impregnação sucessiva do suporte com níquel e cálcio. A presença do cálcio diminuiu a resistência do suporte à sinterização e se aglomerou como grânulos de óxidos sobre os poros pequenos, bloqueando-os. Pelo estudo de uma variação do teor de cálcio, observou-se que para menores teores houve um aumento na conversão e a estabilidade do catalisador, enquanto que, em altos teores, ocorreu decréscimo na atividade, que foi associado ao aumento da densidade eletrônica do catalisador.

2.7 – Avaliação da Estabilidade do Catalisador

2.7.1 – Desativação

O catalisador pode sofrer desativação no processo devido a vários fatores (SANTOS, 2002; VASCONCELOS, 2006) o que torna indispensável a substituição de catalisadores depois de um determinado tempo, o qual pode ser curto ou longo (TRIMM, 1999; SANTOS, 2002; VASCONCELOS, 2006). A escolha correta dos catalisadores (composição, tamanho dos grãos e poros, dispersão e área da fase ativa, forma, resistência mecânica, estabilidade e custo), do tipo e tamanho dos reatores, das condições de operação e das matérias-primas que podem necessitar de purificação previa é de grande importância, pois isso torna a vida útil dos catalisadores limitada pelas necessidades de paradas nas instalações para regenerá-los ou substituí-los. (TRIMM, 1999; SANTOS, 2002; VASCONCELOS, 2006).

Um catalisador utilizado para promover uma determinada reação, em um processo industrial tem como possíveis causas que afetaram em maior ou menor grau a desativação uma ou mais propriedades tais como: o envenenamento, o coqueamento e a sinterização do catalisador (CIOLA, 1981; SANTOS, 2002).

Os tipos possíveis de desativação podem provocar:

- Diminuição da seletividade da reação principal;
- Abaixamento de conversão, devido à perda da atividade intrínseca do catalisador por diminuição da área ativa e/ou do número de centros ativos por limitação à transferência de massa resultantes do bloqueamento dos poros (exemplificando, deposição de coque);

- Aumento da queda de pressão em reatores de leito fixo e má estabilidade das condições de escamento nos leitos fluidizados;
- Má distribuição dos fluidos nos leitos fixos e perda de material nos leitos fluidizados, quando há diminuição da resistência mecânica ao atrito dos grãos de catalisador, que é quase sempre uma consequência de outras formas de desativação.

A seguir, serão descritas as varias formas de desativação.

2.7.1.1 – Envenenamento

Catalisadores heterogêneos são constituídos tipicamente por pequenos cristais de metal ou óxidos metálicos dispostos sobre suportes inertes. O envenenamento ocorre por uma forte quimissorção de reagentes, produtos ou impurezas sobre os sítios ativos do metal, induzindo à mudança na superfície ou na formação de outros compostos.

O envenenamento de catalisadores é um dos maiores problemas associados à sua aplicação industrial, pois muitas vezes existem impurezas nas alimentações tecnicamente e/ou economicamente impossíveis de serem removidas que podem ser adsorvidas de modo irreversível nos centros ativos, em competição com as espécies reagentes, traduzindo-se esta situação numa diminuição da atividade, que pode levar à necessidade de substituir o catalisador ao fim de um tempo muito curto, já que a regeneração é usualmente impraticável (SANTOS, 2002; VASCONCELOS, 2006).

Os processos também podem sofrer modificações de seletividade, sendo as várias reações afetadas de modo diferente pela adsorção de veneno no catalisador. Isto é especialmente freqüente nos catalisadores multifuncionais onde a adsorção dessas impurezas não é energeticamente igual nos vários tipos de centros ativos, cada um associado a uma determinada reação. As alterações de seletividade referidas podem ter efeitos globalmente benéficos, ainda que à custa de uma menor atividade do catalisador (SANTOS, 2002).

2.7.1.2 – Coqueamento

A deposição do carbono sobre a superfície do catalisador, onde este pode bloquear os seus poros e sítios ativos são chamados de coqueamento. A deposição de carbono elementar é um processo resultante da reação de desproporcionamento de monóxido de carbono, enquanto o coque é resultado da decomposição ou condensação de hidrocarbonetos, podendo ser sua natureza constituída por hidrocarbonetos de elevado peso molecular ou até formações grafíticas (TRIMM, 1999).

Por coque entende-se todo um conjunto de substâncias carbonadas de estruturas diversas que vão desde as altamente cristalinas (grafite) às praticamente amorfas, dependendo do modo como são obtidas, sendo que estes depósitos podem ter origem catalítica ou pirolítica (VASCONCELOS, 2006).

O carbono catalítico resulta da ação catalítica de certas superfícies, como as metálicas e as que possuem certos centros ativos ácidos, como os catalisadores de craqueamento. Há casos em que se podem depositar nos catalisadores várias formas de carbono, como ocorre no processo de reforma a

seco, em que se observa o aparecimento de carbono catalítico e pirolítico (TRIMM, 1999; SANTOS, 2002; VASCONCELOS, 2006).

Assim, se o coque é formado, ele pode originar-se de diversas fontes. Devido às elevadas temperaturas de reação, o coqueamento é resultante de reações em fase gasosa que passam por intermediários carbonosos que se condensam na superfície. As reações envolvem polimerização de radicais livres. Desta forma, o coque em fase gasosa pode ser acumulado no catalisador, particularmente se em presença de hidrocarbonetos mais leves.

Na comparação entre catalisadores, autores verificaram que para Ni/ γ - Al_2O_3 e Ni/ SiO_2 , a oxidação se torna mais difícil e os picos ocorrem em torno de 700°C. A quantidade de coque medida indicou que o catalisador Ni/MgO é o que possuía a menor quantidade de coque formada enquanto o Ni/ α - Al_2O_3 foi o que apresentou a maior quantidade (SANTOS, 2002; GONÇALVES, 2005; VASCONCELOS, 2006).

Segundo a literatura (SANTOS, 2002, GONÇALVES, 2005), VASCONCELOS, 2006), há formação de dois tipos de carbono no catalisador Ni/MgO e um tipo no catalisador Ni/ SiO_2 . O depósito no Ni/ SiO_2 é atribuído ao carbono grafítico que foi oxidado a alta temperatura, enquanto que no catalisador Ni/MgO o carbono é mais reativo e oxidado à temperatura mais baixa. Observaram a presença de dois tipos de carbono depositados sobre os catalisadores Ni/ Al_2O_3 . Eles são oxidados a 500 e 650°C, respectivamente.

2.7.1.3 – Sinterização

Um dos processos de desativação mais freqüentes que ocorre nos catalisadores baseados em Ni, nos processo de reforma do metano é a sinterização. Neste caso, ocorre a perda de área superficial específica do suporte devido a um colapso na estrutura. Essa mesma perda leva a uma queda na atividade catalítica, já que o níquel metálico é uma fase ativa do catalisador no processo de reforma (TRIMM, 1999).

A sinterização é influenciada pela temperatura, pela atmosfera, pela estrutura e composição do suporte. A sinterização ocorre geralmente em temperaturas acima de 500°C. Como o processo de reforma é conduzido em temperatura acima desse valor, a sinterização de níquel se torna um problema para o sistema. Dependendo do suporte, com sua porosidade, este pode limitar o crescimento controlando a sinterização das partículas de níquel (AL-FATISHI *et al.*, 2007).

CAPITULO 3

3 – OBJETIVO

A partir da revisão acima, com o objetivo de contribuir para o entendimento do processo de obtenção de gás de síntese com catalisadores a partir da reação de metano com dióxido de carbono, o objetivo desse trabalho foi:

- Desenvolvimento, caracterização e aplicação de catalisadores com 12% em peso de níquel, suportados em sílica ou suportados em alumina para a conversão do CH_4 com CO_2 em gás de síntese. Este teor foi escolhido para evidenciar o efeito da adição de bário,

- Adição de bário como promotor na razão de 6%, 8% e 12% em peso, visando estudar o efeito deste na estrutura do catalisador, bem como seu efeito na distribuição dos produtos reacionais.

CAPITULO 4

4 – PARTE EXPERIMENTAL

4.1 – Preparação de Catalisadores

4.1.1 Materiais

4.1.1.1 – Suportes

Um dos suportes utilizados foi a γ -Al₂O₃ comercial da Degussa e suas propriedades típicas estão listadas na Tabela 4.1, a seguir:

Tabela 4-1- Propriedades Típicas do suporte γ -Al₂O₃

PROPRIEDADES DO SUPORTE	
Área Superficial BET (m ² /g)	209
Volume de Poros (cm ³ /g)	0,6

A γ -Al₂O₃ foi fornecida na forma de pellets. Para facilitar o acesso dos reagentes aos centros ativos localizados nos poros, optou-se por trabalhar com o suporte na forma de pó, onde este triturado e foi selecionado a granulometria de 60-

100 mesh e calcinado a 500°C em fluxo de 80 mL.min⁻¹ de ar sintético, com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, para remoção de compostos voláteis possivelmente adsorvidos.

Outro suporte utilizado foi a sílica Aerosil ®, marca comercial da DEGUSSA e suas propriedades típicas estão listadas na Tabela 4.2

Tabela 4-2 - Propriedade típicas do Suporte Sílica Aerosil 380

PROPRIEDADES DO SUPORTE	
Área Superficial BET (m²/g)	257
Volume de Poro (cm³/g)	0,6

A sílica Aerosil® foi fornecida na forma de pó. Este foi seco na estufa por 24 h a 110° C. O BaCO₃ adquirido foi manuseado sem tratamento prévio.

Tabela 4-3- Propriedade do promotor

BaCO ₃	Fornecedor: ACROS ORGANICS
	Massa Molecular: 197,35 g.mol ⁻¹
	Teor de Ba: 99%
	Teor de Outros Sais: ≤1%

4.1.1.2. A Fase Ativa

O precursor utilizado foi o Ni(NO₃)₂.6H₂O. As características do precursor utilizado são apresentadas na Tabela 4.4:

Tabela 4-4 - Características do precursor utilizado

PRECURSOR	CARACTERÍSTICAS
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Fornecedor: Fluka
	Massa Molecular: 290,81 g.mol ⁻¹
	Teor de Ni: 98%
	Teor de Outros Sais: ≤2%

4.1.1.3.- Metodologia de Preparação

4.1.1.3.1 - Preparação dos catalisadores impregnados em γ -alumina e sílica

A Figura 4.1 apresenta, esquematicamente, o processo de preparação dos catalisadores pelo método de impregnação.

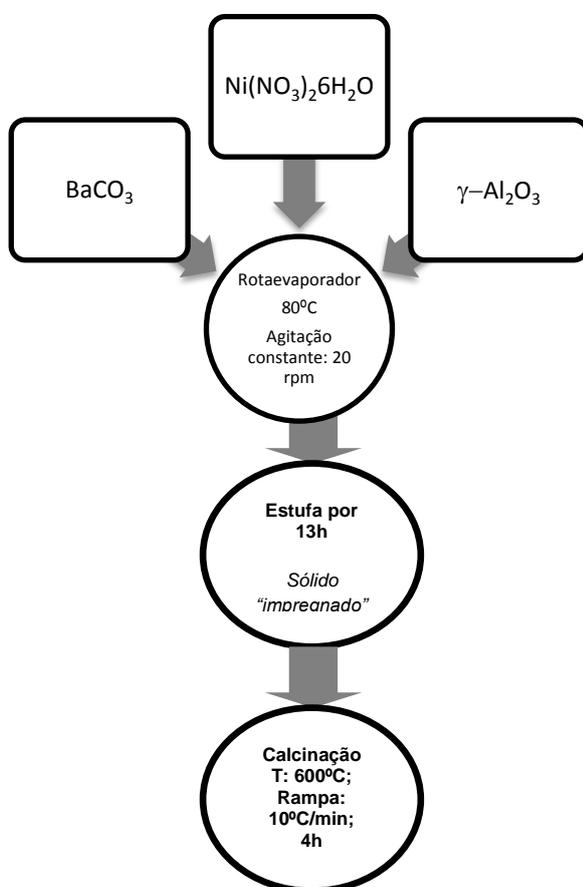


Figura 4.1 - Esquema de preparação dos catalisadores I

Os catalisadores de níquel foram preparados sobre as diferentes matrizes de bário-alumina e bário-sílica. Para a deposição de níquel, foi usado sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) mediante o método de impregnação úmida (Figura 4.1) em evaporador rotativo a 80°C , seguido de secagem em estufa a 110°C e calcinação a 600°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sob atmosfera oxidante ($80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Os catalisadores foram preparados com teores de níquel de 12% em massa. Este teor de níquel foi escolhido para evidenciar o efeito da adição de bário ao suporte de alumina e/ou sílica. Maiores concentrações de níquel poderiam levar a altas atividades catalíticas, sobrepondo a influência da modificação do suporte e dificultando a comparação entre os catalisadores.

Os catalisadores foram denominados Ni/6BaA, Ni/8BaA e Ni/12BaA, de acordo com o teor de bário no suporte. Para comparação, foi preparado pelo mesmo método um catalisador de níquel suportado em Al_2O_3 , denominado Ni/A. Também foram preparados catalisadores denominados Ni/6BaS, Ni/8BaS e Ni/12BaS, suportados em sílica. Para comparação, foi preparado pelo mesmo método um catalisador de níquel suportado em SiO_2 , denominado Ni/S.

Outro grupo de catalisadores foi preparado mediante o método de impregnação sucessiva (Figura 4.2). Preparou-se inicialmente uma suspensão impregnante contendo o sal BaCO_3 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em evaporador rotativo a 80°C , seguido da secagem em estufa a 110°C e calcinação a 750°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera oxidante ($80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) por 4 horas. Para a deposição de níquel, foi usado sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) em evaporador rotativo a 80°C , seguido de secagem em estufa a 110°C e calcinação a 750°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera oxidante ($80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

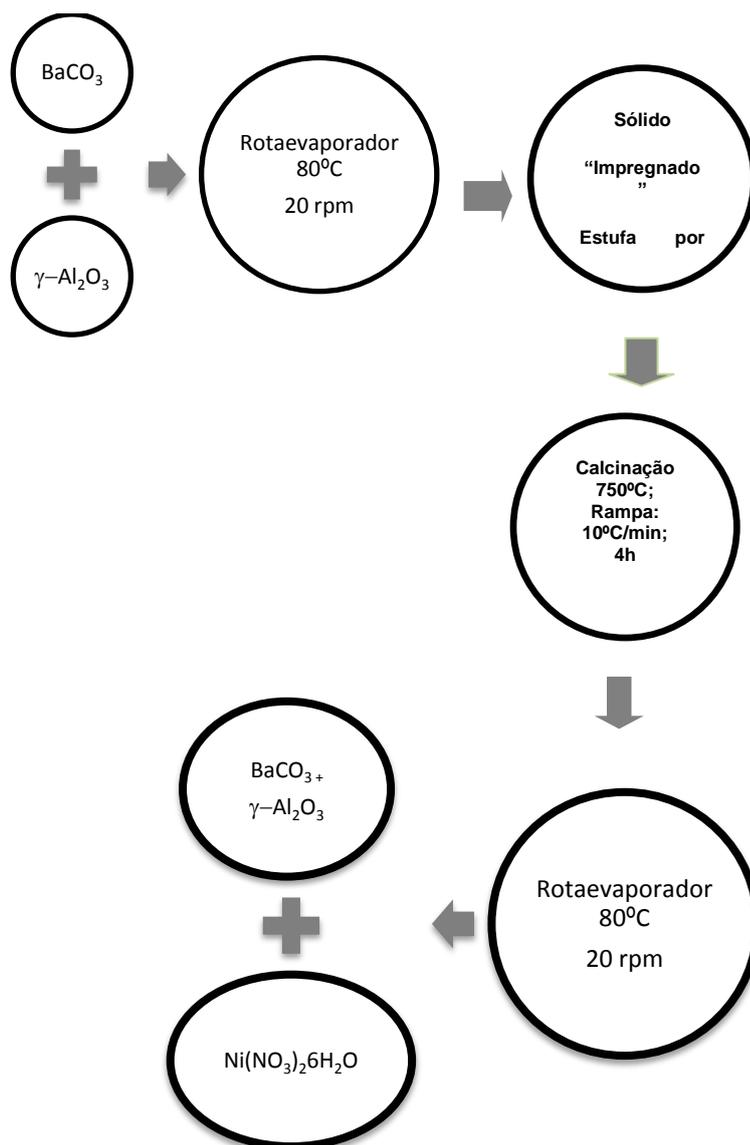


Figura 4.2 - Esquema de preparação dos catalisadores II

4.2 – Caracterizações dos catalisadores

4.2.1 – Fluorescência de Raios X (FRD)

A fluorescência de raios X é uma poderosa técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Na fluorescência de raios X usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Os fótons-gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. Com elevada probabilidade, os elétrons arrancados ao átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis mais K ou L. Quando o átomo se relaxa, podemos observar a emissão de fótons correspondentes às transições eletrônicas $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação.

O processo de preparação de uma amostra envolve várias operações e inicia-se pela homogeneização da amostra, passando pela retirada de alíquotas e posterior preparação do material de forma a torná-lo adequado para análise de raios X. A amostra é definida como o objeto que é colocado no suporte do espectrômetro de raios X e, posteriormente, utilizado para produzir os dados da análise. O resultado final desejado para uma preparação de amostras é fazer com que o volume relativamente pequeno da amostra analisada pelo feixe de raios X (a camada superior da amostra a partir da qual a radiação secundária do analito escapa da amostra e é contada pelo sistema de detecção) seja representativo do material.

A técnica de análise de Fluorescência de Raios X determina o teor exato dos componentes contidos em uma amostra de catalisador. Esta análise foi realizada no equipamento Energy dispersive X-ray spectrometer, modelo Ray Ny EDX-720, fabricante: Shimadzu. Realizado do laboratório LCE, no Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA- desta instituição.

4.2.2 – Difração de Raios X pelo método do pó (DRX)

Conhecida a composição química dos vários elementos do catalisador, é necessário determinar a natureza e estrutura dos compostos químicos. Estas determinações são efetuadas por métodos baseado na utilização de feixes de raios X.

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

A difração de raios X é uma técnica que estuda a estrutura de um sólido a nível atômico e, em planos de distancia reticular d , obedece à condição de reflexão de Bragg (Equação. 4.1)

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

Onde:

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

θ = ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração

d = distância interplanar

Através dessa equação, pode-se avaliar o espectro de difração e conhecer tanto a distância entre os planos do cristal e sua orientação em relação ao feixe incidente quanto ao tipo de átomo ou molécula responsável pelo espalhamento do feixe. O ângulo θ é determinado diretamente na análise.

Esta técnica tem como principais aplicações a identificação do material (se é cristalino ou não), a verificação da presença de fases indesejáveis e a determinação da cristalinidade com relação a outro material considerado padrão.

As análises foram efetuadas para identificação das fases cristalinas formadas durante a preparação dos catalisadores, em difratômetro Rigaku (30kV – 10mA), com varredura de 10° a 70° , a $2\theta \cdot \text{min}^{-1}$, utilizando a radiação CuK- α , com filtro de níquel. Equipamento instalado no Departamento de Engenharia Química.

O diâmetro do cristalito foi calculado de acordo com a equação de Scherrer (Equação 4. 2):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (4.2)$$

Onde:

D = diâmetro da partícula;

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

$\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$

β = largura da meia altura do pico considerado

θ = ângulo de Bragg considerado

O valor β é determinado considerando a seguinte Equação:

$$\beta = (B_{obs}^2 - b^2)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

onde B_{obs} é a largura a meia altura referente à amostra e b é a largura a meia altura referente ao padrão SiO_2 monocristalino.

Os resultados foram comparados com trabalhos anteriores e com a base de dados do programa: X Ray powder diffraction software - *Philips X'Pert HighScore*, que contem a base de dados do JCPDS – International Center of Diffraction Data, 2001.

4.2.3 – Fisissorção de Nitrogênio - Área Superficial Específica

As áreas superficiais específicas foram determinadas por fisissorção de N_2 , utilizando a equação B.E.T. linearizada. Um medidor de área específica Quantachrome NOVA 1200 foi utilizado, e este se encontra no laboratório do grupo de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

O método B.E.T. foi elaborado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller, baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de dados experimentais, determinar-se o

volume de N_2 (V_m) necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvente.

As amostras foram previamente ativadas a $300^\circ C$, em nitrogênio, e resfriada até a temperatura de $-196^\circ C$, para possibilitar a adsorção física deste gás, em diferentes valores de pressão parcial.

Determinaram-se as áreas usando 4 pontos da isoterma de adsorção para pressões relativas P/P_0 menores que 0,35, onde P é a pressão parcial de nitrogênio e P_0 sua pressão de saturação nas condições experimentais adotadas.

Utilizando a equação de B.E.T., (Equação 4.4) calculou-se o volume do nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4.4)$$

Onde:

V = volume de N_2 adsorvido à pressão P ;

P = pressão da operação;

P_0 = pressão de saturação do N_2 líquido;

C = constante relativa às entalpias de adsorção e condensação do gás;

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

Calculou-se a partir do valor de V_m , o número de moléculas adsorvidas na monocamada com a Equação 4.5. Sabendo-se que uma molécula de N_2 ocupa $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ a $-196^\circ C$ (BRUNAUER, et al., 1938) determinou-se a área específica dos catalisadores.

$$S = \frac{V_M \cdot a \cdot N_A}{V_M} \quad (4.5)$$

Onde: S é a área superficial específica da amostra;

N_A é o número de Avogadro;

a é a área de projeção da molécula de N_2 para a monocamada.

V_M é o volume molar do gás nas CNTP.

Esse processo é conhecido como fisissorção de N_2 (CIOLA, 1981)

4.2.4 – Determinação de volume e raio médio dos poros

O volume total dos poros foi determinado no mesmo equipamento utilizado na medida da área específica (Equação 4.6), a partir da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a -196°C , pelo método de adsorção de um gás, chamado Barret-Joyner-Halenda – BJH. (CIOLA, 1981)

$$\ln(P/P_0) = 2\sigma V/r RT \quad (4.6)$$

onde:

r = raio do poro;

P/P_0 = pressão relativa de vapor de líquido pela pressão de vapor saturado;

σ = tensão superficial;

V = volume molar do gás adsorvido na fase líquida e na temperatura T ;

R = constante dos gases

Considerando-se predominância de poros cilíndricos, o raio médio foi estimado pela equação 4.7:

$$r = \frac{2 \cdot V}{S} \quad (4.7)$$

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.)

4.2.5 – Redução à temperatura programada com hidrogênio – TPR-H₂

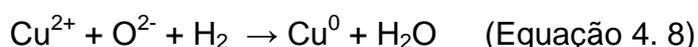
A técnica de Redução a Temperatura Programada é utilizada com a finalidade de se obter informações sobre a redutibilidade de espécies oxidadas, usualmente óxidos de metais dispersos sobre um suporte.

Durante a análise, faz-se passar um gás redutor (mistura padrão de 5% H₂/N₂) sobre a amostra em condições controladas de vazão e pressão, enquanto a temperatura é uniformemente aumentada. A quantidade de hidrogênio consumida durante a reação das espécies oxidadas é medida através do detector de condutibilidade térmica, obtendo-se assim uma visão qualitativa da redutibilidade do catalisador. A análise relata o número de espécies reduzidas através da quantidade de picos definidos no perfil de TRP.

Os ensaios de TPR foram realizados no equipamento Micromeritics Pulse ChemSorb 2075, equipado com detector de condutividade térmica (TCD). Utilizou-se 100 mg de catalisador, em um porta-amostra em forma de U, de quartzo devido a altas temperaturas utilizada nos ensaios, vazão de 30 ml.min⁻¹ de mistura de 5% H₂/N₂ e rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. A faixa de temperatura da análise, é da temperatura ambiente até 1000°C, e a pressão no reator a atmosférica. O registro das análises e aquisição dos dados através de um computador acoplado ao equipamento.

Partindo dos resultados obtidos dos perfis de TPR (curva), calculou-se o grau de redução das amostras na fase Ni²⁺ a Ni⁰. Para esse cálculo foi realizada a análise de TPR de uma amostra de CuO puro. Como esse óxido apresenta 100% de redução, determinou-se a área sob a curva de TPR relacionando esta com o número de moles de hidrogênio consumidos.

Considerou-se a estequiometria de redução da Equação 4.8.



Esta curva de calibração foi obtida pela redução de CuO a Cu⁰. Sabendo que 1 mol de H₂ é necessário para promover a redução de 1 mol de CuO a Cu⁰. A partir destes dados e através dos cálculos da área total calculada para o catalisador de níquel calculou-se a quantidade de hidrogênio consumido na redução, através da relação (Equação 4.9):

$$N_{H_2} = \frac{A_T \cdot n}{A_R} \quad (4.9)$$

Sendo que:

N_{H_2} = quantidade H₂ (mols) consumidos pela redução

A_T = área total obtida

A_R = área total obtida na redução do padrão de CuO

n = número de mols de H₂ consumido na redução de CuO

Depois do cálculo do consumo de H₂ para a redução, foi realizado o cálculo do grau de redução através dos resultados de Fluorescência de raios X, calculada pela seguinte expressão (Equação 4.10):

$$\alpha = \frac{\text{número de moles de Ni reduzidos na amostra}}{\text{número de moles de Ni presente na amostra}} \quad (4.10)$$

Para obter as áreas dos picos de TPR, foram feitas as deconvoluções das curvas e o programa utilizado foi o OriginPro 8.1.

4.3 – Atividades Catalíticas

Os catalisadores preparados foram submetidos a testes catalíticos para verificar seu comportamento quanto à desativação tendo em vista a reação da reforma seca (CO_2) do metano. Procurou-se verificar com isso a influência do teor e da forma de adição do bário nos catalisadores de níquel/alumina e níquel/sílica.

4.3.1 – Equipamento Utilizado

Para a realização dos testes catalíticos foi utilizado o equipamento apresentado na Figura 4.3, para a reforma a seco. Os gases que alimentaram o sistema partiram de um reservatório (cilindro de gases) com válvulas reguladoras de pressão de saída.

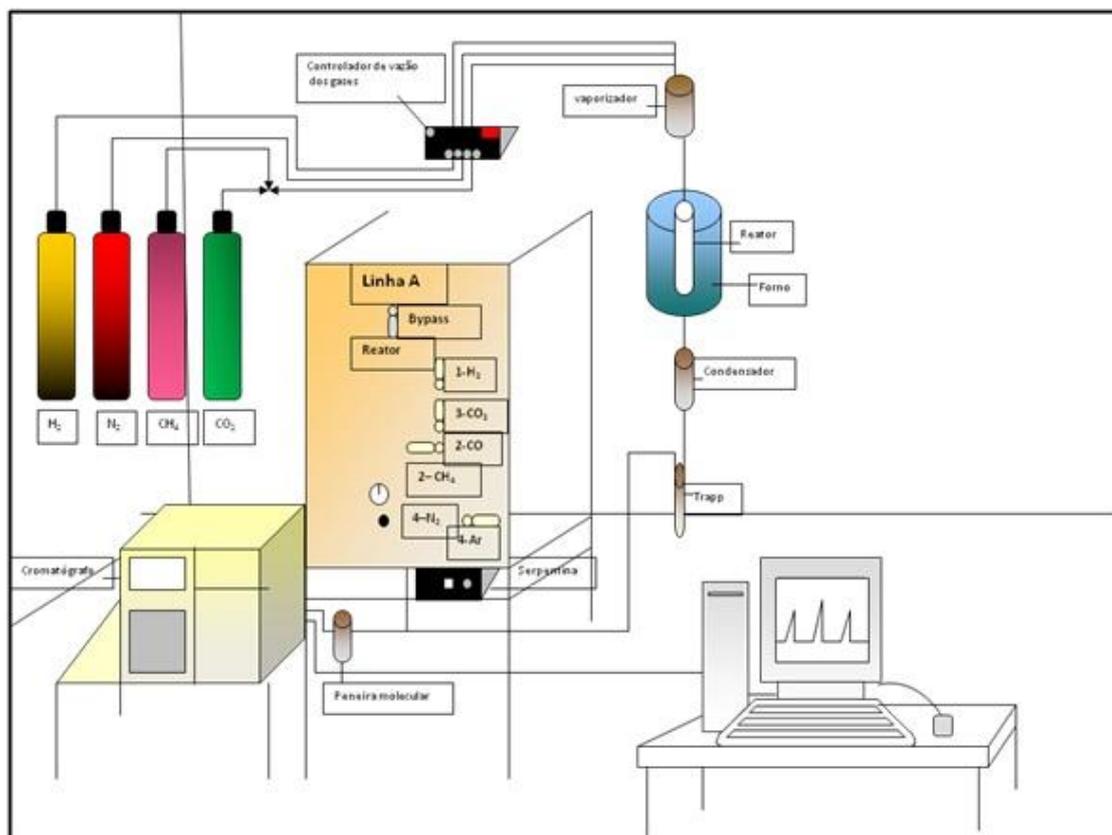


Figura 4.3. - Esquema da Linha de reação

O gás hidrogênio armazenado era controlado por uma válvula agulha (no painel), e traduzida em um medidor de fluxo mássico com indicador digital (MATHENSON, 0-500 sccm air). Para os gases dióxido de carbono e metano foram utilizados dois medidores/controladores de fluxos mássicos com indicador digital (MATHESON). O nitrogênio utilizado para a limpeza da linha e verificação de eventuais vazamentos era conduzido pelo mesmo duto de dióxido de carbono, utilizando-se uma válvula de três vias que possibilita a seleção do gás. Para a interrupção de cada fluxo, eram utilizadas válvulas do tipo abre-fecha (válvulas esferas).

O sistema reacional utilizado era composto de um reator tubular de leito fixo de quartzo (Figura 4.4) composto de uma placa sinterizada do mesmo material do reator e de um poço de um termopar para o controle da temperatura do leito catalítico da reação. Esse reator ficava posicionado verticalmente no interior de um forno-tubular elétrico (EDG – FT-3) com controle de temperatura (Flyever Equipamentos FE50RP). Para a medida de temperatura no leito catalítico foi utilizado um termopar do tipo Cromel-Alumel. Um manômetro digital (ZURICH 0-10 bar) foi utilizado para o controle da pressão interna do reator.

Na saída do reator, toda a tubulação era envolvida com uma resistência elétrica e aquecida, para evitar uma eventual condensação de efluentes, que provocariam pulsações no sistema. Um termopar do mesmo tipo descrito acima monitorava a temperatura desta região e enviava os dados a um medidor digital com controle de temperatura. Antes da chegada, a pressão do cromatógrafo dos gases era controlada através de um manômetro de mercúrio e ajustada por uma válvula agulha, possibilitando sempre garantir a mesma pressão de entrada no cromatógrafo.

A vazão de entrada também era regulada através de válvulas de agulha e mensurada através de um fluxímetro de bolha, colocado em série com um medidor de fluxo mássico (MKS type 247), garantindo-se assim sempre o mesmo fluxo e entrada. O fluxo de efluentes que não passava pelo cromatógrafo era medido

através de outro fluxímetro de bolha localizado no “by-pass” da linha. A medida da pressão era feita através de um barômetro (Präzisions-Barometers Compensiert).

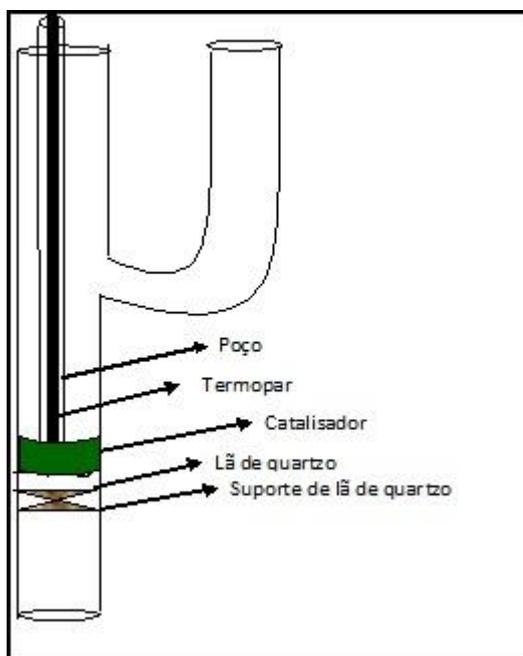


Figura 4.4 – Esquema de montagem do reator para ensaios catalíticos

Para a análise dos efluentes e processamento das informações foi utilizado um cromatógrafo VARIAN CG 3800, acoplado a computador para a aquisição dos dados.

4.3.2 – Análise dos efluentes

A análise dos produtos na saída do reator foi realizada através do método de cromatografia gasosa num Cromatógrafo da VARIAN modelo 3800, com

dois detectores de condutividade térmica, com um deles utilizando hélio como gás de arraste, e o outro, nitrogênio.

O equipamento utilizado era promovido com uma válvula de 10 vias, com acionamento pneumático e controlado por um software de análise, a qual fazia a injeção da amostra a ser analisada. Os componentes assim injetados eram adsorvidos em três colunas: uma PORAPAK-N®, para reter o dióxido de carbono e duas peneiras moleculares 13X para os demais componentes (uma para o H₂ e a outra para N₂, CH₄ e CO). A PORAPAK-N® e uma das peneiras moleculares estão em séries, onde o gás de arraste é o He, e estas está em paralelo com a outra peneira molecular, pela qual passa N₂ como gás de arraste.

Os componentes, monóxido de carbono, metano e nitrogênio são desorvidos de acordo com seu respectivo tempo de retenção e analisados no detector. Por ordem, no cromatograma obtido, temos: H₂, N₂, CO₂, CH₄ e CO. O tempo total de análise foi estabelecido em 10 minutos. Um microcomputador Intel® Core™ 2 Quad CPU Q8400 @2,66GHz, 2.66GHZ, 3,5GB de RAM. Extensão de endereço físico com o auxílio de um software apropriado foi utilizado a integração dos picos.

As seguintes condições de operação do cromatógrafo foram utilizadas:

- Gás de arraste (Front) – Hélio;
- Gás de arraste (Middle) – Nitrogênio
- Vazão do gás de arraste – 30 mL.min⁻¹;
- Temperatura da coluna - 45°C
- Temperatura de injetor – 140°C;
- Temperatura do detetor – 150°C;
- Corrente do filamento do detetor – 174mA.

4.3.3 - Cálculo das composições dos gases efluentes

Para o cálculo das composições de metano, dióxido de carbono, o método do padrão externo foi utilizado. O teor de água, que eventualmente poderia ser formado durante a reação é pequeno o suficiente para não ser considerado nos cálculos da distribuição dos produtos.

O cálculo das composições molares foi feito utilizando a equação fornecida pela própria estação de trabalho (VARIAN, Manual da estação de trabalho) (Equação 4.11):

$$Y_i = \frac{A_i Fator_i}{DIV \cdot 1000} MULT \quad (4.11)$$

Onde: Y_i = fração molar da substância i (%);

A_i = área sob o cromatograma para a substância i ;

$Fator_i$ = fator de resposta térmica relativa da substância i ;

DIV = divisor adotado igual a 1;

$MULT$ = multiplicador adotado igual a 1.

Os valores dos fatores de respostas térmicas foram determinados experimentalmente utilizando-se uma mistura padrão de metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Inicialmente, injetou-se a mistura padrão de composição conhecida em 20/5/2/32 de metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio respectivamente, e nitrogênio para balanço. Pressão e vazão foram selecionadas, que seriam utilizadas em todas as

Janete Cavalcante Almeida – Dissertação de Mestrado – DEQ - UFSCar

medidas experimentais. A análise resultou em picos cujos valores das áreas aplicados à Equação 4.12, permitiram o calculo dos fatores para os gases injetados.

A Equação 4.12 também é sugerida pelo manual VARIAN estação de trabalho.

$$Fator_i = \frac{Quant_i Quant_{padr}}{A_i} \cdot 1000 \quad (4.12)$$

Onde:

$Quant_i$ = concentração molar da substancia i na mistura de calibração(%);

$Quant_{padr}$ = quantidade de amostra padrão injetada. Ajuste com valor sugerido pelo manual da estação igual à unidade.

Os valores dos fatores de respostas térmicas calculados estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4-5-- Fatores de resposta térmica relativa

Gás	Fator (10^{-6})
CH ₄	1,66
CO ₂	1,05
N ₂	1,21
CO	1,93

A partir desses dados as frações molares de cada gás no efluente do reator foram determinadas. Devido à baixa pressão de escoamento, este gás pôde ser considerado ideal. Portanto, a partir da Equação 4.13, a vazão molar total dos efluentes foi calculada, conhecendo-se as medidas de vazão volumétrica, pressão e temperatura de escoamento.

$$F = \frac{P.Q}{R.T} \quad (\text{eq. 4.13})$$

Onde:

P = pressão absoluta de escoamento dos gases (atm);

Q = vazão volumétrica total da mistura ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$);

R = constante universal dos gases = $8,314 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$;

T = temperatura absoluta do gás efluente na medida da vazão Q
(K);

F = vazão molar total da mistura ($\text{mols} \cdot \text{s}^{-1}$).

Com o valor da vazão molar total da mistura foi possível calcular a vazão molar de cada componente através do produto entre fração molar e vazão total (Equação. 4.14)

$$F_i = Y_i \cdot F \quad (4.14)$$

Onde:

F_i = vazão molar do componente ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$);

Y_i = fração molar (adimensional);

F = vazão molar total da mistura ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$).

A partir desses dados, calculou-se:

A conversão de cada reagente através das equações (4.15) e (4.16):

$$X_{CH_4} = \frac{\text{mol de metano reagido}}{\text{mol de metano alimentado}} = \frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad (4.15)$$

$$X_{CO_2} = \frac{\text{mol de } CO_2 \text{ reagido}}{\text{mol de } CO_2 \text{ alimentado}} = \frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}}{F_{CO_2}^0} \quad (4.16)$$

Onde: F_i^0 = Vazão molar do componente i na alimentação;

F_i = Vazão molar do componente i na saída do reator.

As vazões de entrada da mistura, assim como dos componentes puros, foram medidas e controlados antes do início do ensaio, para assim obter-se o “branco” antes de cada reação realizada. A injeção era realizada sempre com o controle das vazões de saída do reator, para possibilitar a realização dos cálculos posteriores de conversão.

4.3.4 – Procedimento experimental

O ensaio iniciou-se pelo aquecimento do reator até a temperatura de ativação 550°C, com passagem de H₂ e N₂ no mesmo fluxo de ativação (sendo o fluxo de H₂ puro de 20 mL.min⁻¹ e N₂ de 30 mL.min⁻¹). Ao atingir esta temperatura, pressurizava-se o reator a 0,03 com H₂ e N₂, deixando-o em atmosfera redutora por duas horas e utilizando-se um “*by-pass*” ao reator, ajustavam-se as vazões dos gases reagentes (CH₄ e CO₂) através do controlador mássico. Após a estabilização do fluxo, os mesmos eram injetados no cromatógrafo em condições pré-estabelecidas de modo a se obter o “branco”.

Depois de vencidas estas etapas, o reator era despressurizado mudando-se o fluxo de gases da posição “*by pass*” para a de alimentação do reator, dando-se início da reação na temperatura desejada. Após o sistema entrar em regime permanente iniciava-se as injeções, ajustando-se a pressão de entrada dos gases efluentes do reator no cromatógrafo, sendo a vazão dos gases efluentes medida a cada injeção nos dois fluxímetros de bolha.

As condições de operação do reator utilizado foram:

- temperatura de ativação – 550°C;
- tempo de ativação – 2 h;
- fluxo de alimentação do hidrogênio – 20 mL.min⁻¹;
- fluxo de alimentação do nitrogênio – 30 mL.min⁻¹;
- pressão de reação – ambiente;
- temperatura de reação – 700°C;
- fluxo de alimentação do metano – 25 mL.min⁻¹;
- fluxo de alimentação do dióxido de carbono – 25 mL.min⁻¹;

- tempo de reação – 6,5 h.

Fez-se também um teste de estabilidade dos catalisadores nas mesmas condições por um período de 24 horas.

CAPITULO 5

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 são apresentados os resultados dos experimentos de fluorescência de raios X realizados nas amostras em sua forma óxida, os quais permitiram quantificar os teores reais dos elementos de cada.

Os resultados mostram que as quantidades de metais presentes em todos os catalisadores sintetizados apresentaram boa concordância com os valores nominais. Os resultados dos catalisadores preparados por impregnação sucessiva, Tabela 5.3, mostraram que o teor de Ni, foi um pouco maior que o valor teórico o que pode ter ocorrido provavelmente devido ao procedimento experimental utilizado na preparação dos catalisadores. No caso dos catalisadores suportados em Al_2O_3 , o teor de metal apresentou maior desvio do valor teórico em relação ao suporte SiO_2 possivelmente devido à maior umidade do óxido Al_2O_3 .

Tabela 5-1 - Teor mássico de níquel e bário presentes nos catalisadores suportados em sílica preparados pelo método de impregnação úmida calcinados a 600 °C.

Catalisador	% Ni		% Ba	
	Experimental	Nominal	Experimental	Nominal
Ni12%SiO ₂	12,3	12	-	-
Ni12%Ba6%SiO ₂	12,7	12	5,8	6
Ni12%Ba8%SiO ₂	12,4	12	7,1	8
Ni12%Ba12%SiO ₂	12,8	12	11,0	12

Tabela.5-2 - Teor mássico de níquel e bário presentes nos catalisadores suportados em alumina preparados pelo método de impregnação úmida calcinados a 600 °C.

Catalisador	% Ni		% Ba	
	Experimental	Nominal	Experimental	Nominal
Ni12%Al ₂ O ₃	12,3	12	-	-
Ni12%Ba6%Al ₂ O ₃	12,8	12	7,2	6
Ni12%Ba8%Al ₂ O ₃	12,8	12	8,2	8
Ni12%Ba12%Al ₂ O ₃	12,9	12	12,4	12

Tabela.5-3 - Teor mássico de níquel e bário presentes nos catalisadores suportados em alumina preparados pelo método de impregnação sucessiva e calcinados a 750 °C.

Catalisador	Ni		Ba	
	Experimental	Nominal	Experimental	Nominal
Ni12%Ba6%Al ₂ O ₃	13,6	12	7,2	6
Ni12%Ba8%Al ₂ O ₃	13,1	12	8,4	8
Ni12%Ba12%Al ₂ O ₃	13,1	12	12	12

5.2 – Difração de Raios X (DRX)

5.2.1 – Suportes

5.2.1.1 Alumina

Utilizou-se a γ -alumina comercial como suporte de alguns dos catalisadores produzidos.

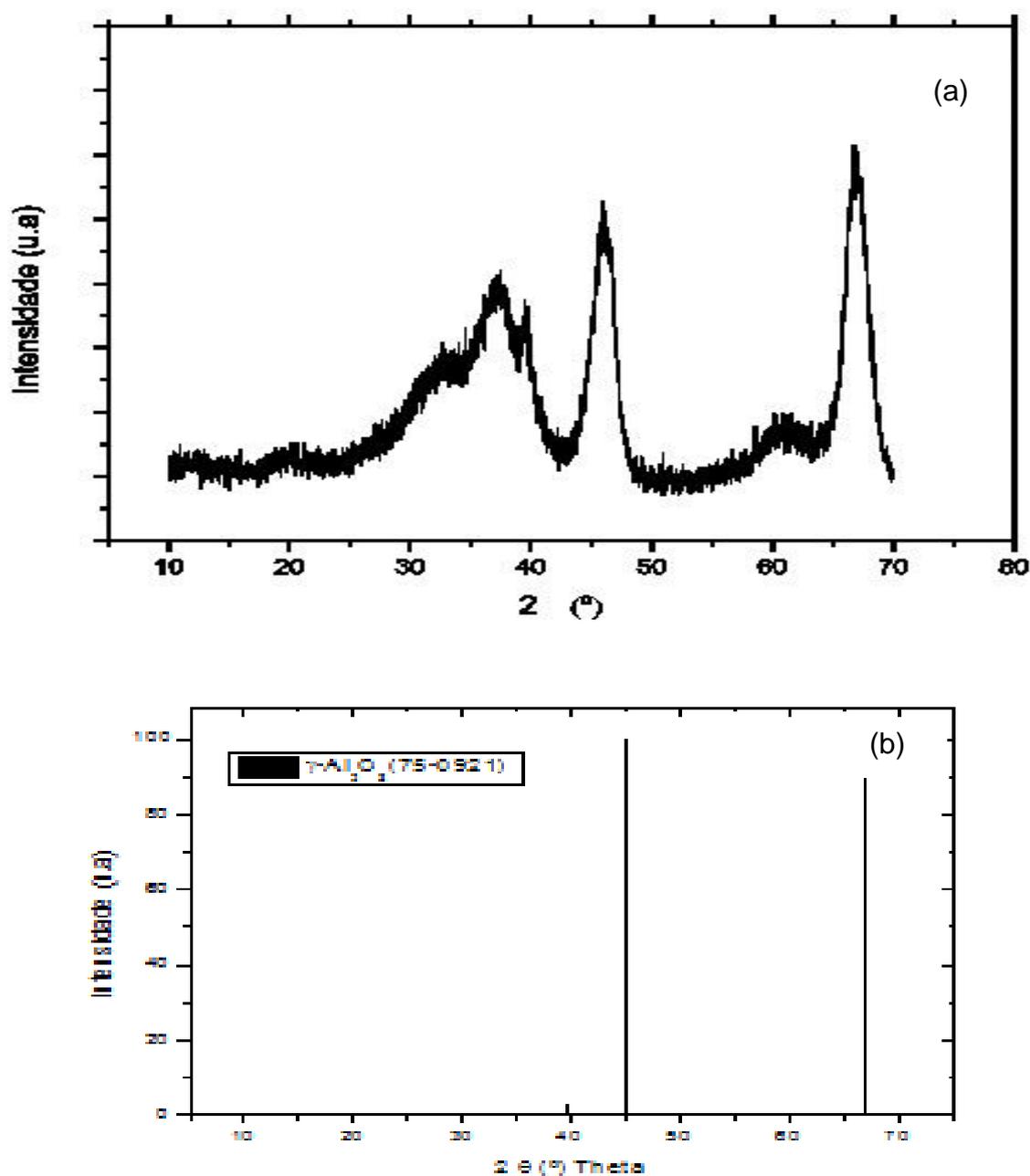


Figura 5.1 - Difratoograma de raio x da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (a) catalisador (b) padrão JCPDS

Pelo difratograma mostrado na Figura 5.1, confirmou-se a fase γ -alumina pela presença de picos em $2\theta = 37,0^\circ$; $45,0^\circ$ e $67,0^\circ$ e por comparação com padrões (JCPDS 75-0921) do Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

5.2.1.2 – Sílica

Utilizou-se a sílica Aerosil como suporte dos demais catalisadores produzidos.

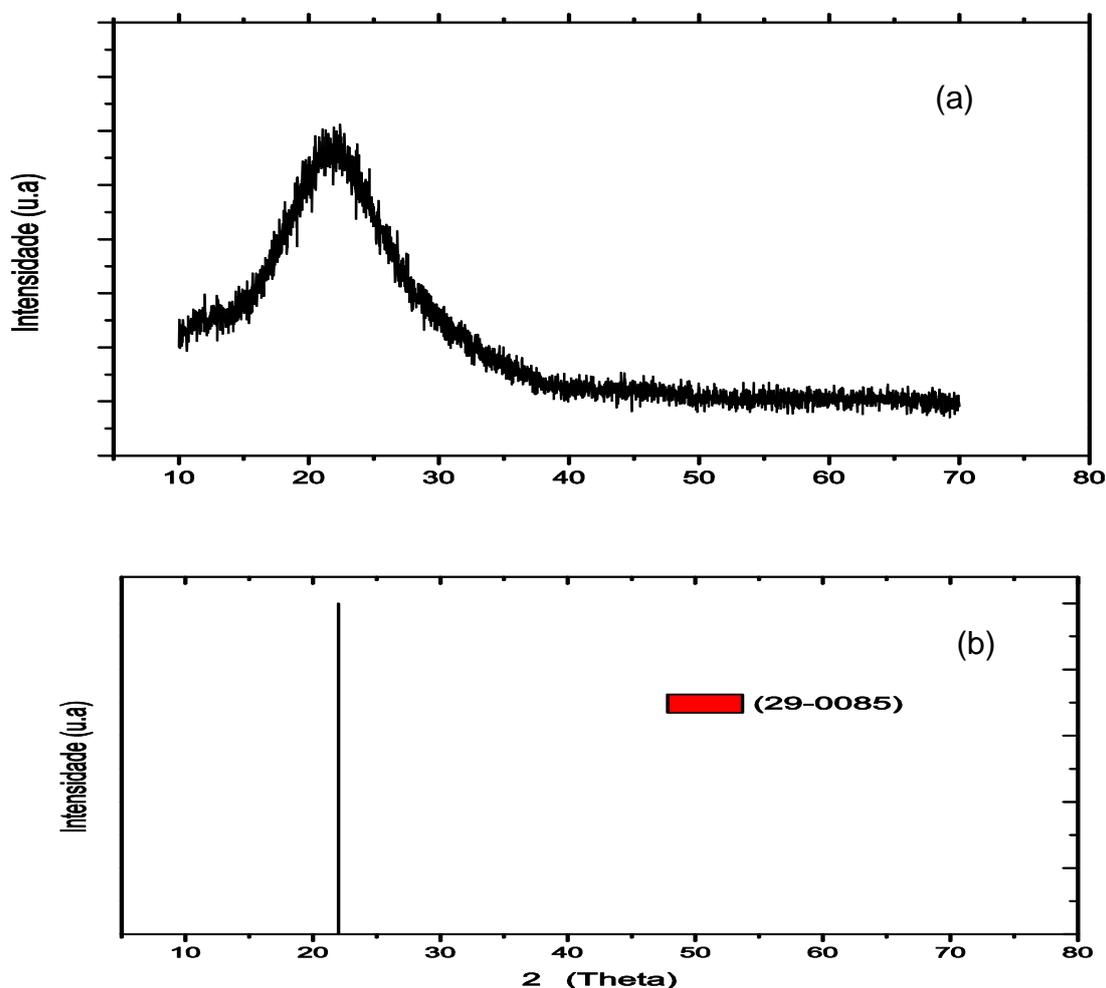


Figura 5.2 - Difratoograma de Raio X da sílica aerosil® (a) catalisador (b) padrão JCPDS

Pelo difratograma mostrado na Figura 5.2, confirma-se o composto sílica, de acordo com os padrões do JCPDS (29-0085) em sua fase amorfa, com o máximo do pico alargado de difração em $2\theta = 22,0^\circ$.

5.2.2 – Catalisadores

5.2.2.1 Catalisadores suportados em alumina

O difratograma de raios X do catalisador níquel/alumina pode ser visto na Figura 5.3.

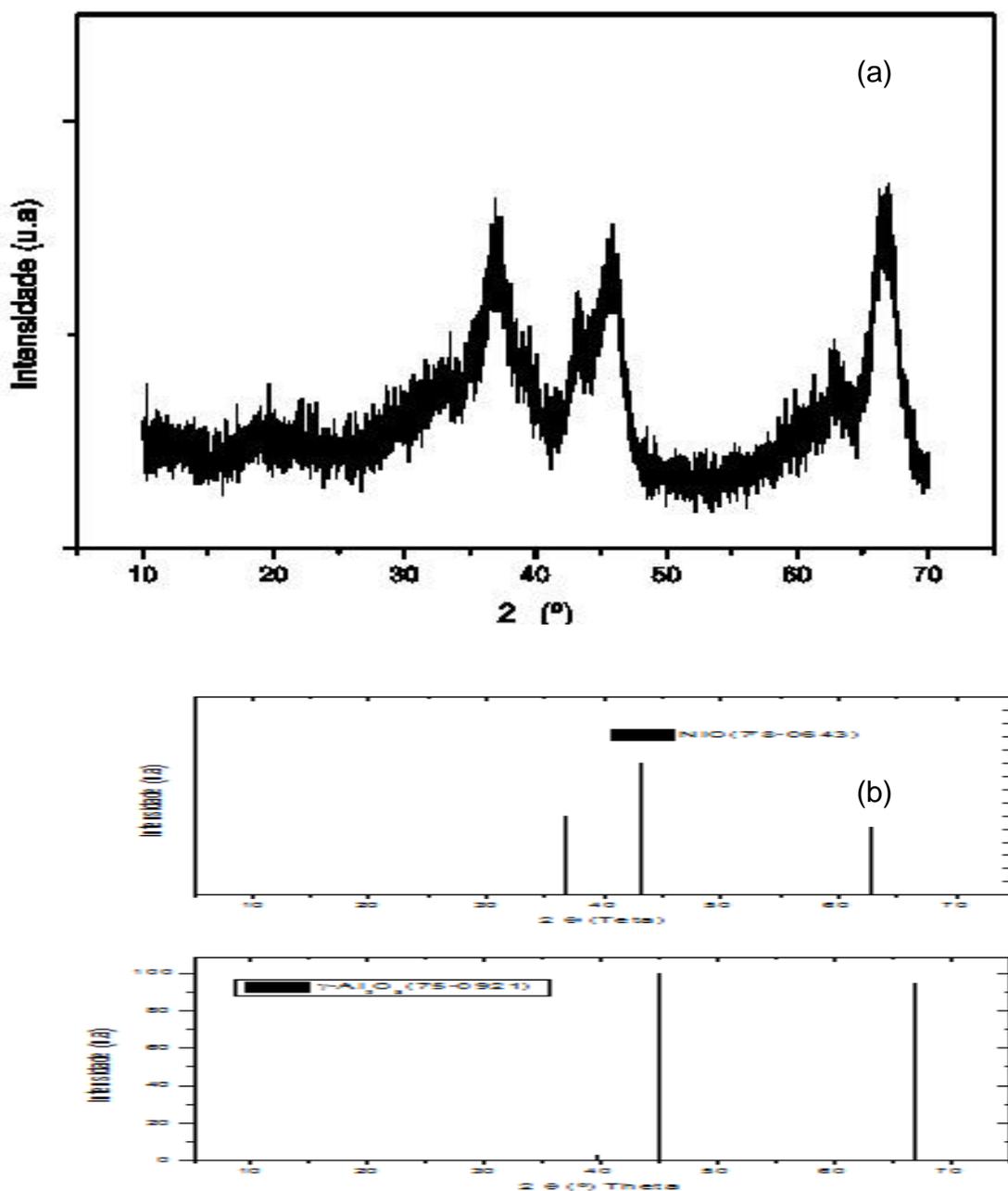


Figura 5.3 - Difratograma de raios X do catalisador na forma oxida de níquel-alumina calcinado a 600°C. (a) catalisador e (b) padrões JCPDS.

Os picos que aparecem no difratograma podem ser atribuídos aos planos de reflexão da γ -alumina ou da fase de NiO formada com a adição de níquel ao suporte alumina. A proximidade dos picos principais dos compostos de γ -alumina e NiO torna difícil a identificação separada dessas fases numa mesma amostra, uma vez que podem ocorrer deslocamentos na posição angular dos picos de difração em função da interação entre as fases, além da amostra se apresentar apenas parcialmente cristalina. A presença da fase NiO foi confirmada, através dos ensaios de Redução a Temperatura Programada apresentados na seção 5.5.

Os catalisadores na forma de óxido, contendo o promotor bário nas diversas concentrações (0, 6, 8 e 12 %) têm seus difratogramas apresentados na Figura 5.4.

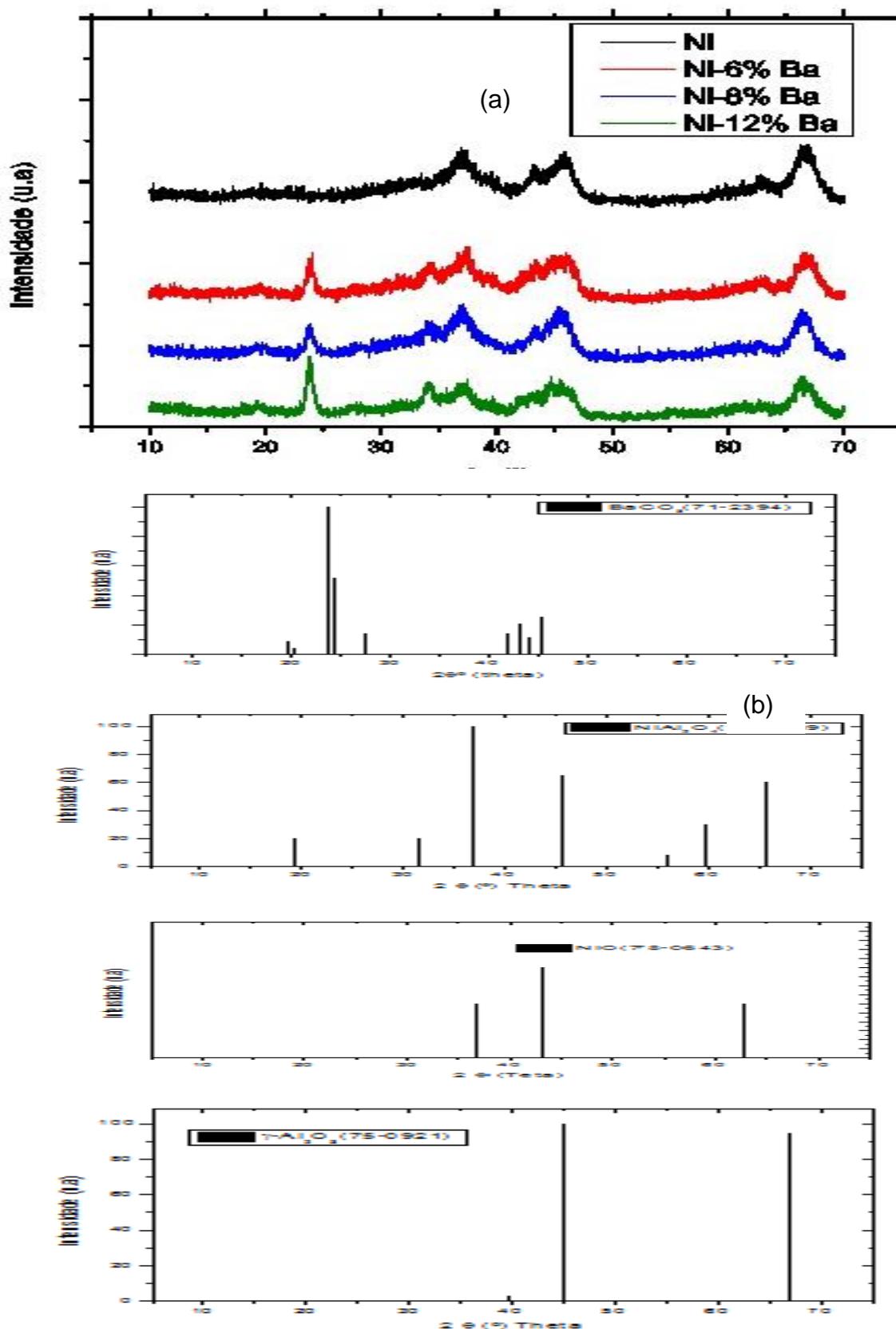


Figura 5.4 - Difratoograma de raios X dos catalisadores suportados em alumina calcinados a 600°C. (a) catalisadores e (b) padrões JCPDS.

Os picos em $2\theta = 37,9^\circ$; $45,0^\circ$ e $66,0^\circ$, foram atribuídos à estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Foram observados também a presença de óxidos como o NiO, BaCO_3 , BaCO_3 e/ou NiAl_2O_4 . Os sinais referentes à fase NiO (78-0643) foram observados em posição $2\theta = 37,3^\circ$; $43,3^\circ$ e $63,0^\circ$, para os sinais referentes à BaCO_3 (71-2394) foram observados picos em $2\theta = 23,9^\circ$; $24,5^\circ$; $42,1^\circ$; $44,3^\circ$ enquanto que para a fase NiAl_2O_4 (10-0339) foram observados sinais em $2\theta = 19,2^\circ$; $31,4^\circ$; $37,0^\circ$; $45,7^\circ$; $55,9^\circ$, $59,6^\circ$ e $65,6^\circ$.

Os catalisadores na forma de óxido, contendo o promotor bário nas diversas concentrações (0, 6, 8 e 12 %) calcinados a 750°C têm seus difratogramas apresentados na Figura 5.5.

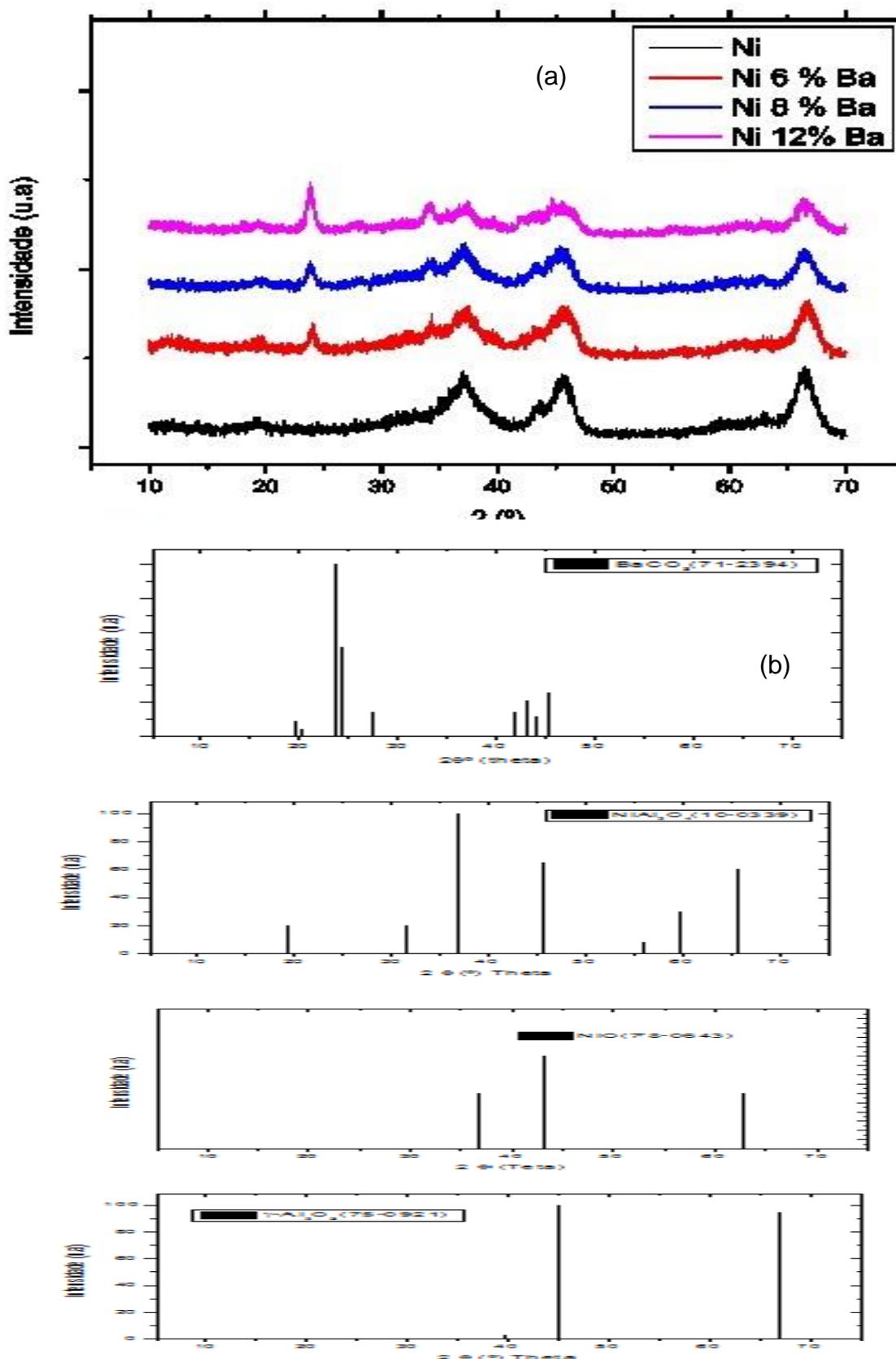


Figura 5.5 - Difratoograma de raios X dos catalisadores suportados em alumina calcinados a 750°C. (a) catalisador e (b) padrões JCPDS.

Pode-se observar o pico intenso próximo a $2\theta = 24^\circ$ confirmando a presença do BaCO_3 (Figura 5.5). O bário tem o papel de promotor, ou como chamam alguns autores (NARAYANAN e UMA, 1988), de modificador, para poder compreender a influência sobre a redução e dispersão de catalisadores como $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. Ressaltam que a adição de bário influencia nas propriedades físicas da alumina.

Possivelmente o bário forma uma camada de óxido na superfície da alumina, dificultando assim a interação entre o metal e o suporte. Na literatura, catalisadores de $\text{Ba/Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 450°C revelaram evidência de formação de compostos entre bário e alumina. Provavelmente, como o bário constitui apenas uma camada de óxido na superfície da alumina, impede a interação entre o metal e o suporte, auxiliando na redução de níquel (não estabilizado pelo suporte), mas não a dispersão, uma vez que facilmente este material reduzido e sem interação com o suporte pode sofrer aglomeração das partículas presentes. (NARAYANAN e UMA, 1988).

5.2.2.2 Catalisadores suportados em sílica

Os difratogramas de raios X dos catalisadores NiO suportados em sílica com adição de bário podem ser vistos na Figura 5.6 e Figura 5.7 calcinados a 600°C e 750°C , respectivamente.

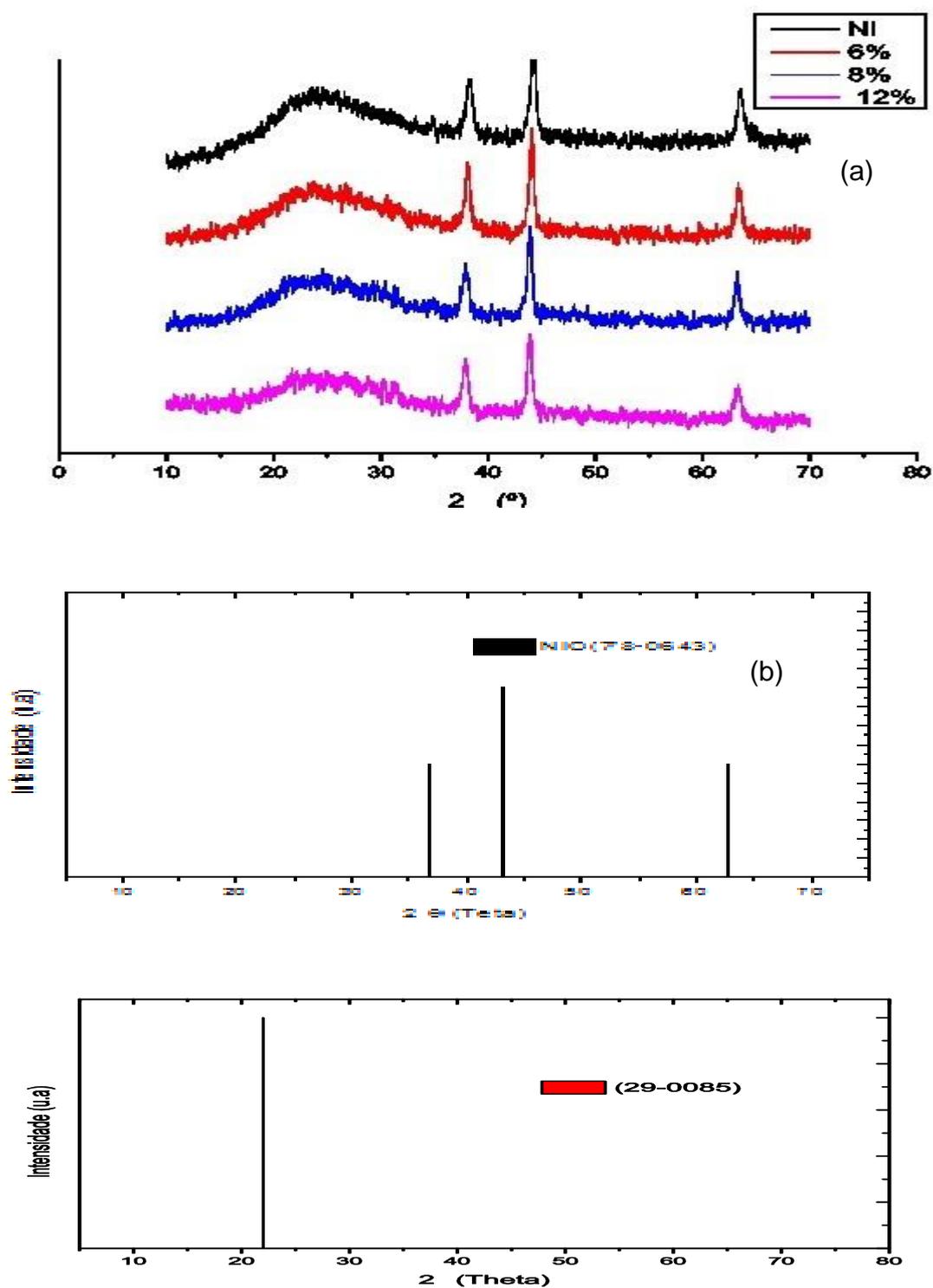


Figura 5.6 - Difratoograma de raios X dos catalisadores suportados em sílica calcinados a 600°C. (a) catalisadores (b) padrões JCPDS.

Os picos que aparecem no difratograma podem ser atribuídos ao plano de difração da sílica (29-0085) em $2\theta = 22,9$ com sua forma amorfa e ao NiO, com os

picos em $2\theta = 37,9^\circ$; $44,9^\circ$ e $63,3^\circ$. O primeiro se torna assimétrico com a adição de níquel e bário (TAKAHASHI *et al.*, 2005) (Fig. 5.6 e 5.7).

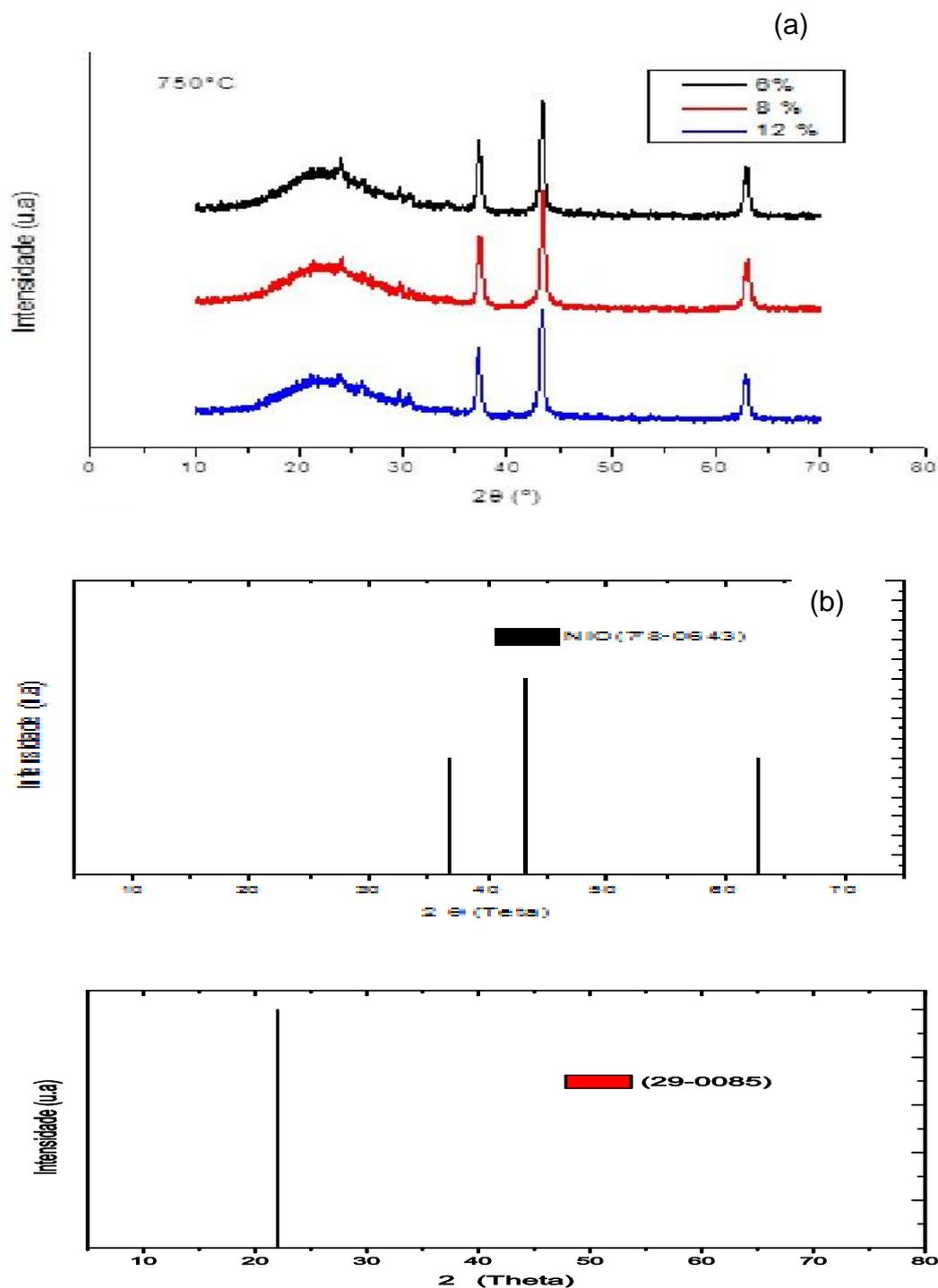


Figura 5.7- Difratoograma de raios X dos catalisadores suportados em sílica calcinados a 750°C. (a) catalisadores (b) padrões JCPDS.

A presença da fase NiO foi confirmada através dos ensaios de Redução a Temperatura Programada apresentados na seção 5.5.

O aumento da temperatura de calcinação de 600°C para 750°C ocasionou uma diminuição no alargamento dos picos de difração característicos do NiO. Isso é um indicativo do aumento do tamanho de cristalito e, conseqüentemente, do aumento do tamanho de partícula. Esse comportamento já era esperado visto que uma maior temperatura de calcinação fornece maior força motriz para o crescimento das partículas. Segundo Costa *et al.*, 2007, esse crescimento provoca aproximação dos núcleos das partículas, diminuindo a distância entre os clusters e isso faz com que se aumente o tamanho das partículas.

O interesse de se calcular o diâmetro do cristalito de um determinado material, é avaliar os efeitos provocados pela inserção de cátions no sistema. Na Tabela 5.4 são apresentados os valores de diâmetros do cristalito determinados pela equação de Scherrer aplicada ao principal pico de difração do composto NiO. Observa-se um aumento do tamanho de cristalito nos compostos contendo BaO, confirmando que adição deste composto, por enfraquecer a interação metal-suporte, resulta em partículas de NiO maiores e, como consequência, resultará em menor dispersão do material reduzido.

Tabela 5-4 --Valores médio do tamanho do cristalito obtidos a partir do método descrito por Scherrer (calcinaados a 600°C e calcinaados a 750°C)

Amostras	D (nm) – Scherrer (temp. de calcinação)
Ni SiO ₂	8,9 ^{600°C}
Ni6%Ba SiO ₂	20,3 ^{600°C}
	20,6 ^{750°C}
Ni8%Ba SiO ₂	15,3 ^{600°C}
	15,5 ^{750°C}
Ni12%Ba SiO ₂	13,1 ^{600°C}
	13,4 ^{750°C}
Ni Al ₂ O ₃	4,4 ^{600°C}
	4,9 ^{750°C}
Ni 6% Ba Al ₂ O ₃	12,1 ^{600°C}
	12,6 ^{750°C}
Ni 8% Ba Al ₂ O ₃	13,1 ^{600°C}
	13,8 ^{750°C}
Ni 12% Ba Al ₂ O ₃	7,4 ^{600°C}
	7,9 ^{750°C}

5.3 – ÁREAS SUPERFICIAL ESPECÍFICA (S)

Os valores encontrados de área superficial para os catalisadores são mostrados na Tabela 5.5 onde se pode observar a diminuição da área especifica da sílica com adição de promotor e fase ativa e na Tabela 5.6 os valores para os catalisadores suportados em alumina.

Tabela 5-5 - Áreas específicas para os catalisadores suportados em sílica

Suporte e catalisadores	Área BET (m ² /g)	Suporte e catalisadores	Área BET (m ² /g)
<i>Ni/SiO₂_a</i>	218	<i>Ni/SiO₂_b</i>	218
<i>NiBa6%/SiO₂_a</i>	195	<i>NiBa6%/SiO₂_b</i>	187
<i>NiBa8%/SiO₂_a</i>	175	<i>NiBa8%/SiO₂_b</i>	184
<i>NiBa12%/SiO₂_a</i>	172	<i>NiBa12%/SiO₂_b</i>	159

a = calcinados a 600°C;

b = calcinados a 750°C.

Tabela 5-6 - Áreas específicas para os catalisadores suportados em alumina

Suporte e catalisadores	Área BET (m ² /g)	Suporte e catalisadores	Área BET (m ² /g)
<i>Ni/Al₂O₃</i>	166	<i>Ni/Al₂O₃_b</i>	170
<i>NiBa6%/Al₂O₃_a</i>	151	<i>NiBa6%/Al₂O₃_b</i>	144
<i>NiBa8%/Al₂O₃_a</i>	156	<i>NiBa8%/Al₂O₃_b</i>	136
<i>NiBa12%/Al₂O₃_a</i>	146	<i>NiBa12%/Al₂O₃_b</i>	114

Nos catalisadores suportados em alumina, as análises das áreas superficiais (Figura 5.8) mostram que ao adicionarem-se os óxidos sobre o suporte, ocorre um decréscimo na área superficial do catalisador. Esses decréscimos podem ser devidos ao recobrimento dos poros da alumina pelos promotores e pela baixa área específica desses óxidos adicionados, proporcionando assim a diminuição da área específica do conjunto de suporte-promotor (SILVA, 2009; SÀNCHEZ *et al.* 2007; GONÇALVES, 2005; DIAS 2003).

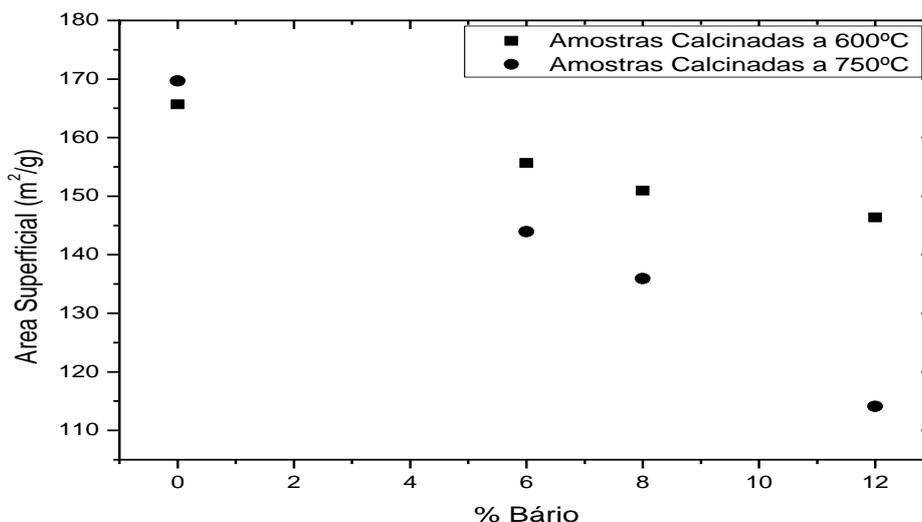


Figura 5.8 - Variação da área superficial específica nos catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Em relação aos catalisadores suportados em sílica (Figura 5.9), o tratamento térmico também provoca uma redução na área superficial específica dos catalisadores, devido a uma aglomeração das partículas, diminuindo desta forma a área superficial. (TAMIYAMA, 2003; TAKAHASHI *et al*, 2004; GONÇALVES, 2005).

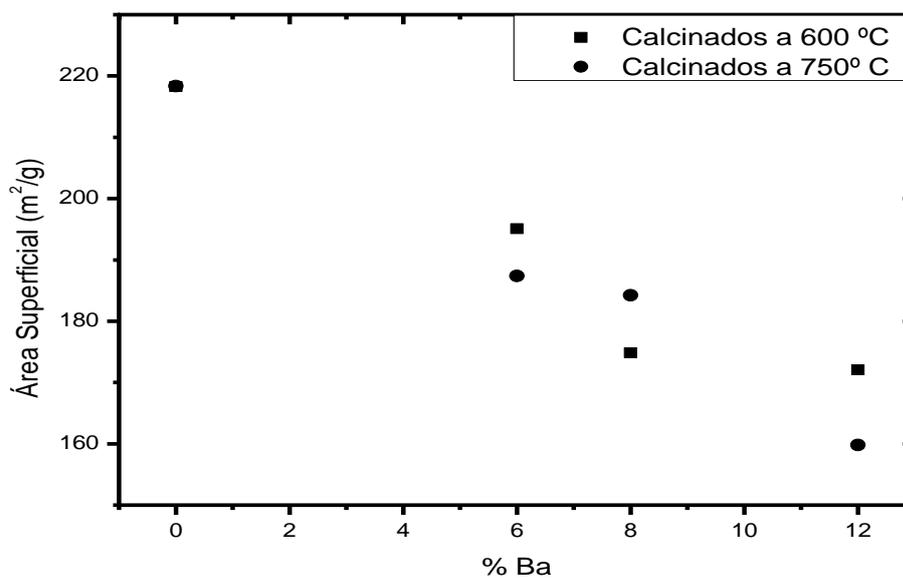


Figura 5.9 - Variação da área superficial específica nos catalisadores suportados em SiO₂

O bário interage com o metal e o suporte, devido ao seu valor de raio atômico (1,29 Å) e com o aumento da temperatura de calcinação, evidencia-se a formação de compostos entre bário e alumina, porém com sílica não ocorre interação entre bário, metal e suporte. Isso ajuda na redução de níquel, mas não em sua dispersão (NARAYANA e UMA, 1988).

5.4 – Determinação de volume (V_p) e raio médio dos poros(r_p)

As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam as variações do volume de poro (V_p) e as Figuras 5.12 e 5.13 as de raio de poro (r_p) com o aumento no teor de bário adicionado aos catalisadores.

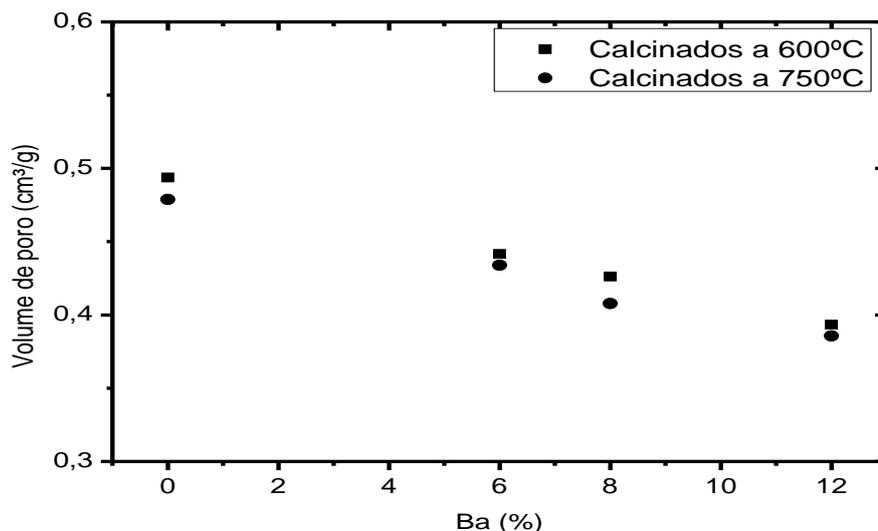


Figura 5.10 - Variação do volume de poro dos catalisadores suportados em γ - Al_2O_3 com teor de bário (%Ba)

Observou-se uma diminuição do volume de poros com o aumento do teor de bário, tanto nos catalisadores calcinados a 600°C quanto com os calcinados a 750° , suportados em alumina (Figura 5.10). Isso acontece porque nesse caso, assim como na área superficial, o bário interfere na interação do metal com o suporte e torna mais fraca, conseqüentemente, a dispersão (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al*, 2007; ROH *et al*, 2003).

Para os catalisadores suportados em sílica (Figura 5.11) ocorre o mesmo processo na adição do bário; a interação do metal com o suporte se torna enfraquecida, favorecendo a diminuição do volume (NARAYANAN e UMA, 1988; TAKAHASHI *et. al.*, 2004).

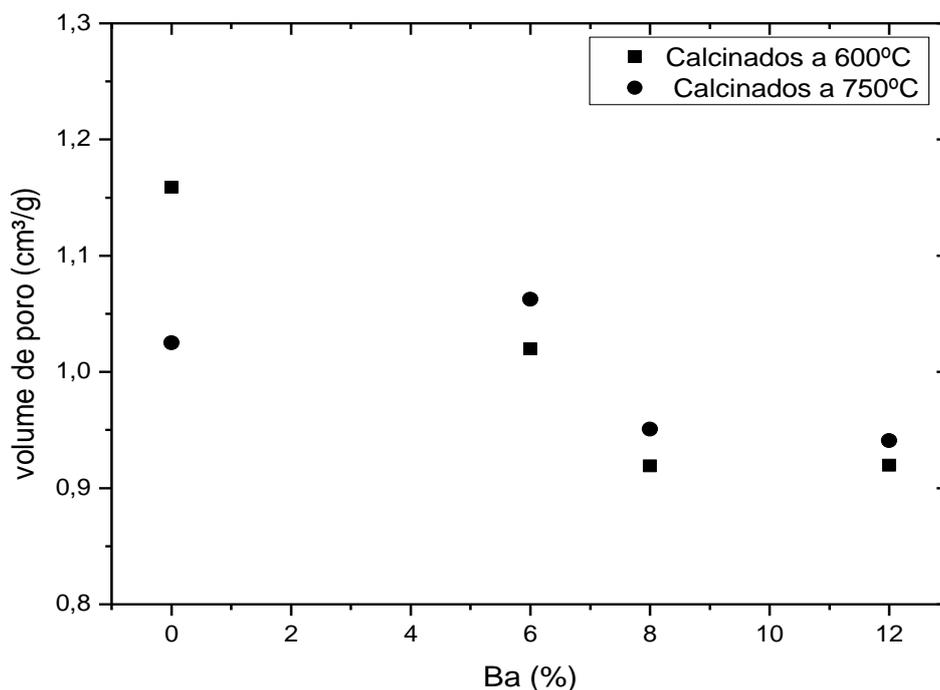


Figura 5.11 - Variação do volume de poro nos catalisadores suportados em SiO₂ com teor de bário (%Ba)

O raio médio de poros apresenta variação conforme ocorre aumento no teor de bário adicionado aos catalisadores (Figura 5.12). A obstrução dos poros menores poderia ser uma das conseqüências do aumento no raio do poro, decorrente de uma maior deposição de BaO sobre o suporte, resultando em uma diminuição do volume dos poros do catalisador bem como da área superficial, conforme observado no item anterior (Figura 5.11) (DIAS e ASSAF, 2003).

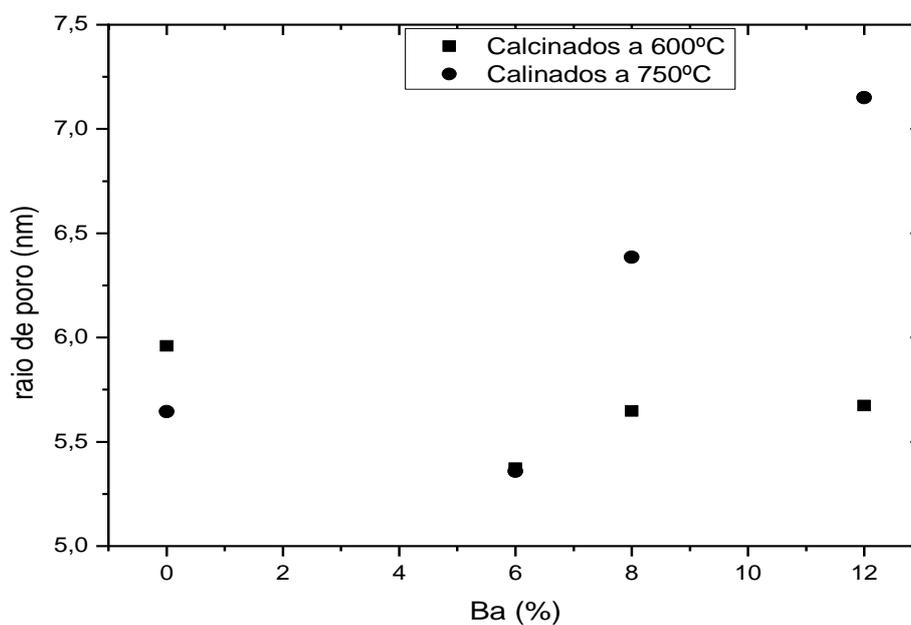


Figura 5.12 - Variação do raio de poro nos catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teor de bário (%Ba)

Pode-se perceber na Figura 5.13 que os catalisadores suportados em sílica sofrem a influência do bário sobre o suporte. Sua influência sobre a redução e dispersão nesses catalisadores se deve ao fato de que a interação entre promotor-suporte foi enfraquecida. (NARAYANAN e UMA, 1988).

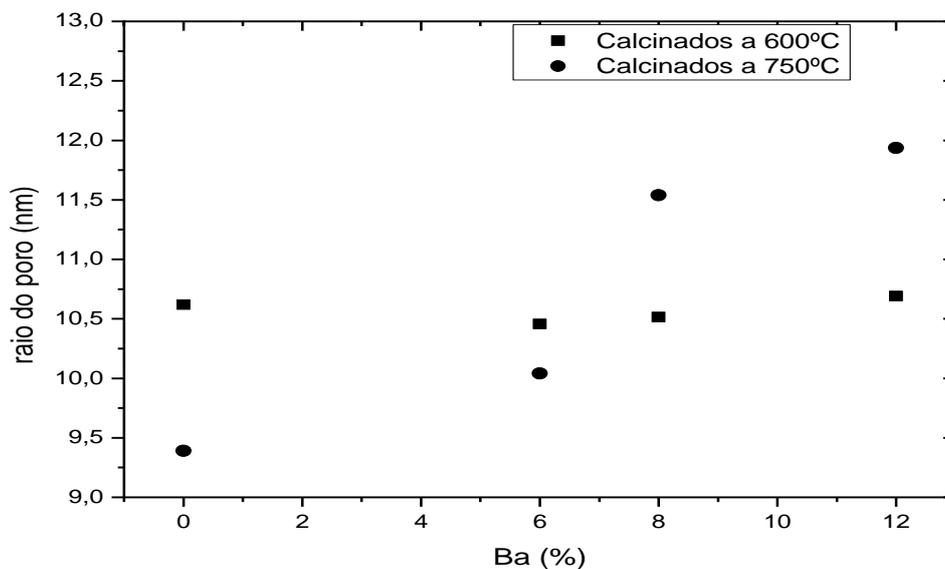


Figura 5.13 - Variação do raio de poro nos catalisadores suportados em SiO_2 com teor de bário (%Ba)

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

A técnica é empregada em catalisadores metálicos por ter diversas aplicações. Esta permite determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução das espécies metálicas no suporte, indicando a redução destas espécies e as possíveis interações existentes entre metal e suporte, metal e promotor, além de metal e venenos.

Os perfis de redução das amostras de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e demais catalisadores com adição de bário como promotor e calcinados a 600°C são vistos na Figura 5.14 e 5.15 e os calcinados a 750°C são vistos na Figura 5.16.

A amostra $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresenta 3 picos de redução, nas temperaturas de 385° , 534° e 740°C ; nas espécies com picos em menor temperatura, estes

correspondem à redução de óxidos de níquel livre, com fraca interação com o suporte, atribuído a redução da espécie Ni^{2+} para espécies para formar espécies Ni^0 como representado pela Equação 18.

O pico de redução a 534°C, o de maior consumo de hidrogênio, correspondente à redução de partículas de óxido de níquel (NiO), formadas durante a preparação, representa a redução de espécies com maior interação com o suporte quando comparado com o pico de 385°C. Estes sofrem redução em temperatura próxima da primeira etapa da redução, conforme representada na equação 6 (TANABE, *et al.*, 2009). E o pico de 740°C corresponde à redução de aluminato de níquel, no qual o níquel apresenta uma forte interação com o suporte (SÁNCHEZ SÁNCHEZ *et al.*, 2007; LIU e AU, 2003). Este pico esta relacionado à redução de espécie Ni^{2+} para formar espécies Ni metálico de acordo com a representação da equação 18. (LIMA *et al.*, 2007).

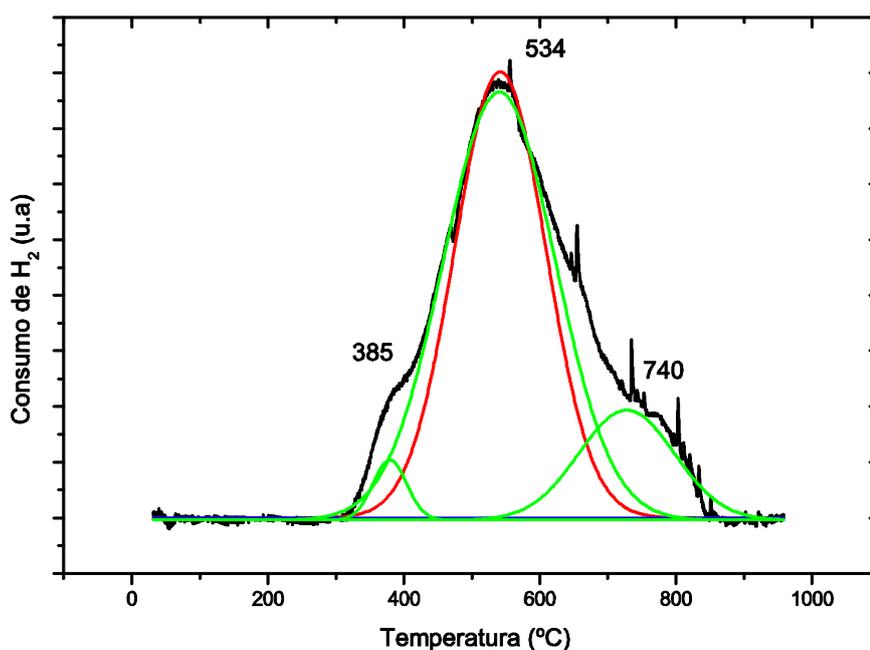


Figura 5.14- Perfil de TPR do catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 600°C.

No processo de impregnação, a alumina é colocada em contato com a solução aquosa de nitrato de níquel que tem pH ácido, podendo ocorrer um ataque à superfície, criando assim um defeito na rede cristalina permitindo a entrada de íons Ni^{+2} nessa rede, favorecendo assim a formação da espécie de aluminato de níquel na superfície. Em menor extensão, nas etapas da calcinação e redução pode ocorrer a difusão de íons Ni^{+2} para o interior da estrutura do suporte, tornando mais estável o aluminato de níquel (DIAS e ASSAF, 2008).

DIAS e ASSAF (2001), também constataram experimentalmente que quando um suporte de γ -alumina é impregnado com íons Ni (II) e aquecido a temperaturas superiores a 600°C , duas reações concorrentes acontecem na superfície da alumina: uma produz superfícies semelhantes a “espínélica” de NiAl_2O_4 e a outra origina um óxido de Ni livre. A proporção deste óxido de níquel aumenta com o aumento da temperatura de calcinação e pode ser fortemente reduzida através da adição de outros íons na superfície da alumina (Figura 5.15).

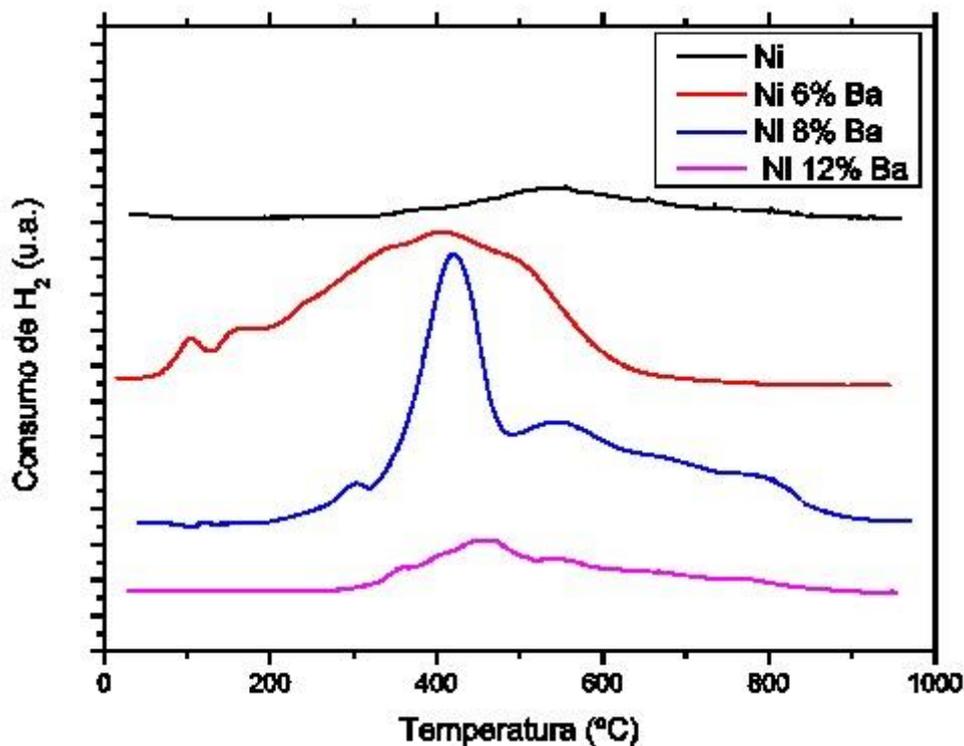


Figura 5.15 - Perfil de TPR dos catalisadores suportados em alumina calcinados a 600°C .

Esses compostos que se reduzem em temperaturas próximas a 600°C, apresentam difratogramas de raios x que correspondem a NiO. Este tem um arranjo estrutural que lhe confere uma estabilidade térmica maior que o nível segregado. Ao adicionar o promotor bário, constata-se que ele exerce pouca influência na interação do níquel com o suporte (LIU e AU, 2003; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ *et al*, 2007).

O perfil de TPR das amostras calcinadas a 750 °C mostram um pico em 732°C que correspondem à redução de aluminato de níquel, resultante da interação mais intensa de NiO com o suporte (LIU e AU, 2003). Ao observar os perfis desses catalisadores (Figura 5.16), é importante notar que há um deslocamento dos picos, isso pode ser atribuído à maior interação entre o metal e o suporte.

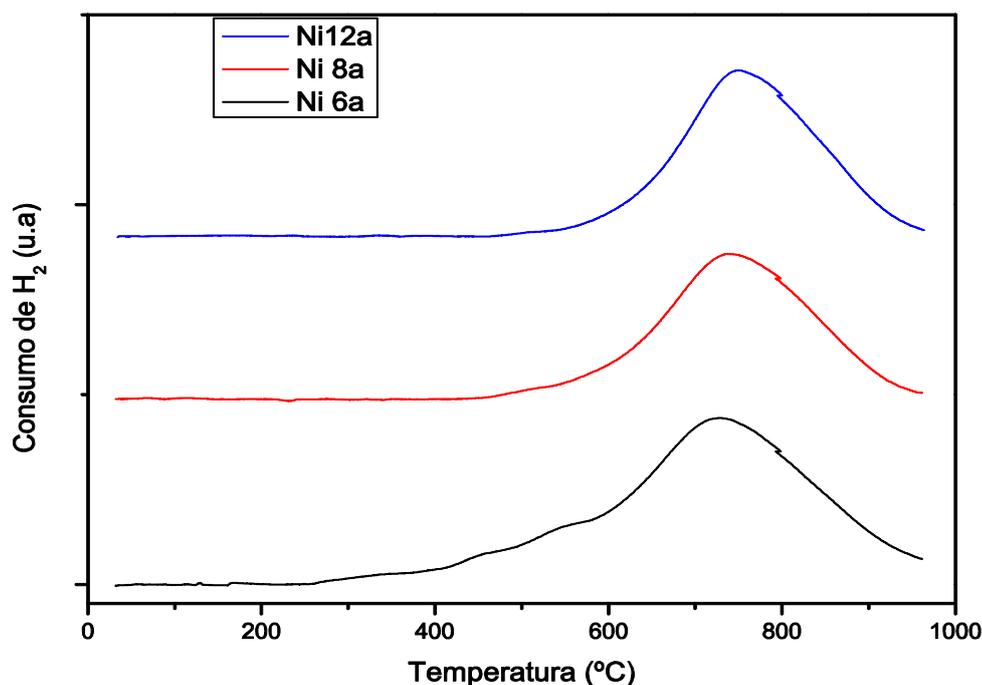


Figura 5.16 - Perfil de TPR dos catalisadores suportados em alumina calcinados a 750°C.

As Figuras 5.17 a 5.20 mostram os perfis de TPR dos catalisadores suportados em sílica sem e com adição de bário (6%, 8% e 12%), calcinados nas temperaturas de 600°C e 750°C.

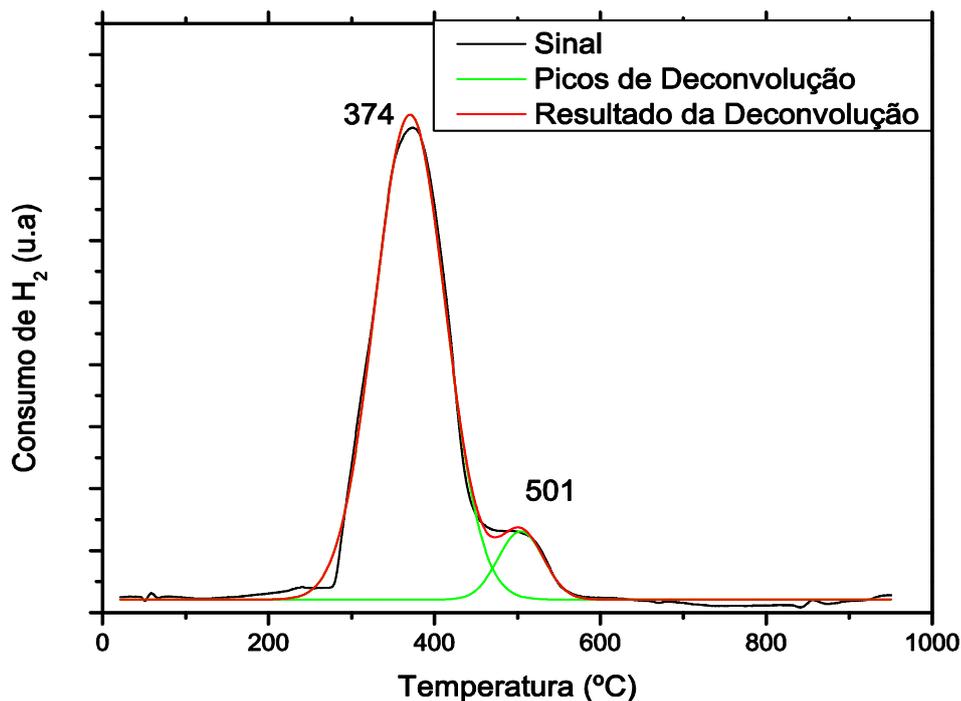


Figura 5.17 - Perfil de TPR do catalisador Ni/SiO₂ calcinado a 600°C

A amostra Ni/SiO₂ (Figura 5.17) calcinada a 600 °C, apresenta 2 picos de redução, nas temperaturas de 374°C e 501°C; onde o pico em 374 °C, de maior intensidade, é referente à redução de óxidos de níquel livre, assim como o pico de redução em 501 °C, formados durante a preparação. Tem sido relatado que os óxidos de níquel e os associados à sílica são reduzidos em 300°C-400°C e 400°C-500°C, respectivamente. (TOMIYAMA *et al*, 2003; TAKAHASHI *et al*. 2004).

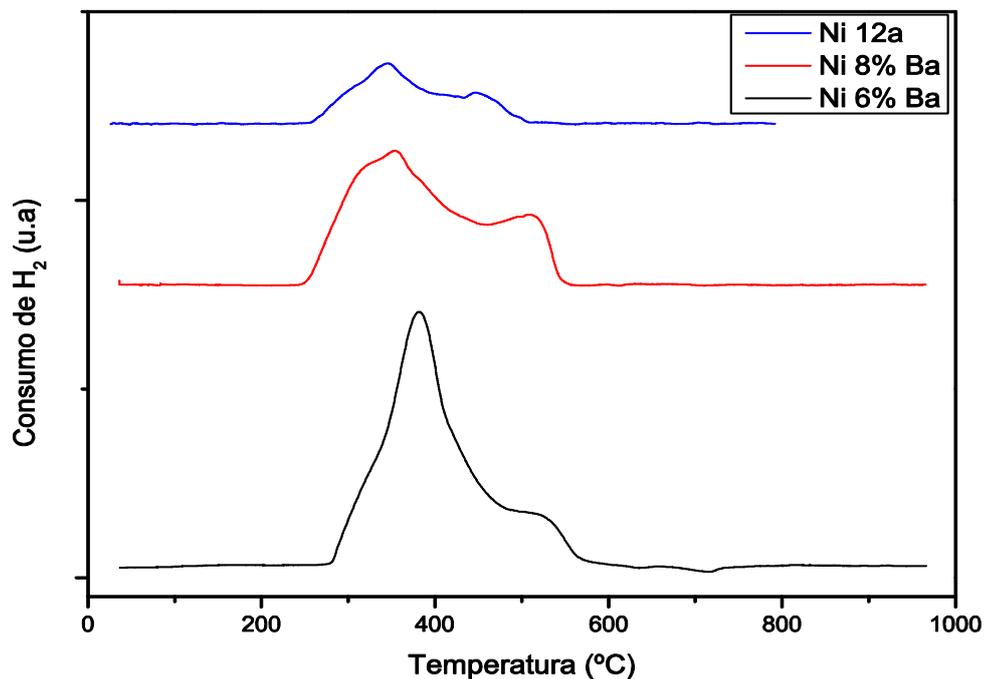


Figura 5.18 – Perfil de TPR para os catalisadores suportados em sílica calcinados a 600°C.

Pode-se observar pela Figura 5.18 que com o aumento da adição de bário, ocorre um deslocamento dos picos para menores temperaturas. Observam-se dois picos de redução, nas temperaturas de 365 °C e 521 °C, onde o primeiro, de maior intensidade, é referente à redução de óxidos de níquel. O pico em 521 °C corresponde à redução de cristais de óxido de níquel.

Para as amostras calcinadas em 750°C, Figuras 5.19 e 5.20, pode-se observar que a amostra Ni/SiO₂ calcinada a 750°C apresentou perfil semelhante ao da amostra calcinada em 600°C. As amostras promovidas com bário também apresentaram perfil semelhante ao obtido com as amostras calcinadas em 600°C. A amostra Ni/SiO₂ (Figura 5.19) calcinada a 750 °C, apresenta dois picos de redução, nas temperaturas de 353°C e 494°C. Não houve uma variação significativa quando se compara aos calcinadas a 600°C.

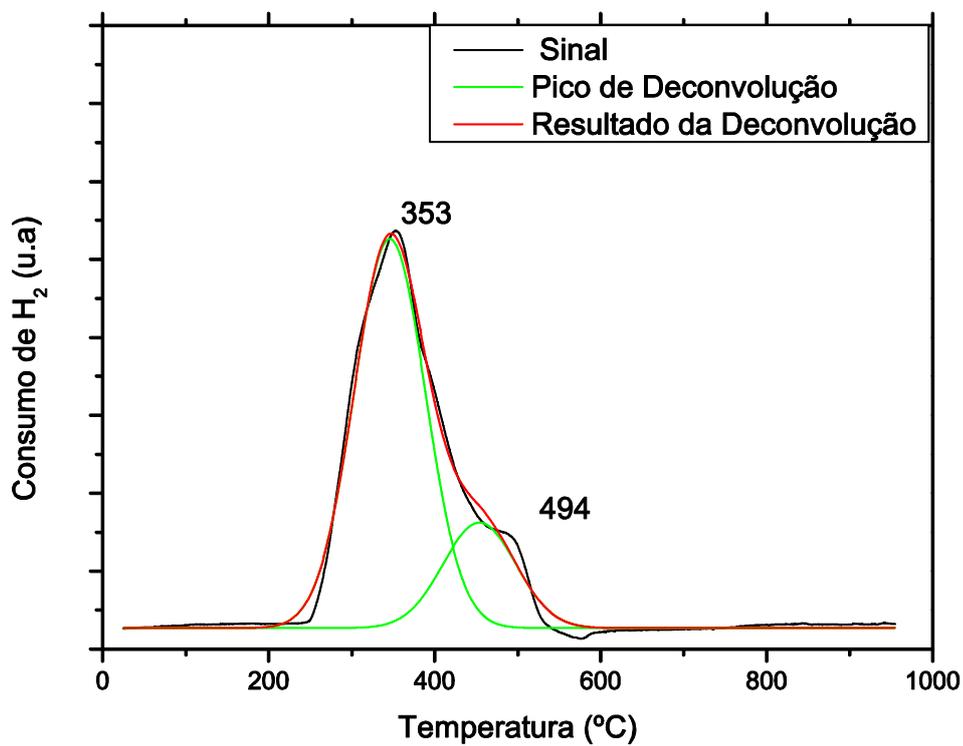


Figura 5.19 - Perfil de TPR do catalisador Ni/SiO₂ calcinado a 750 °C

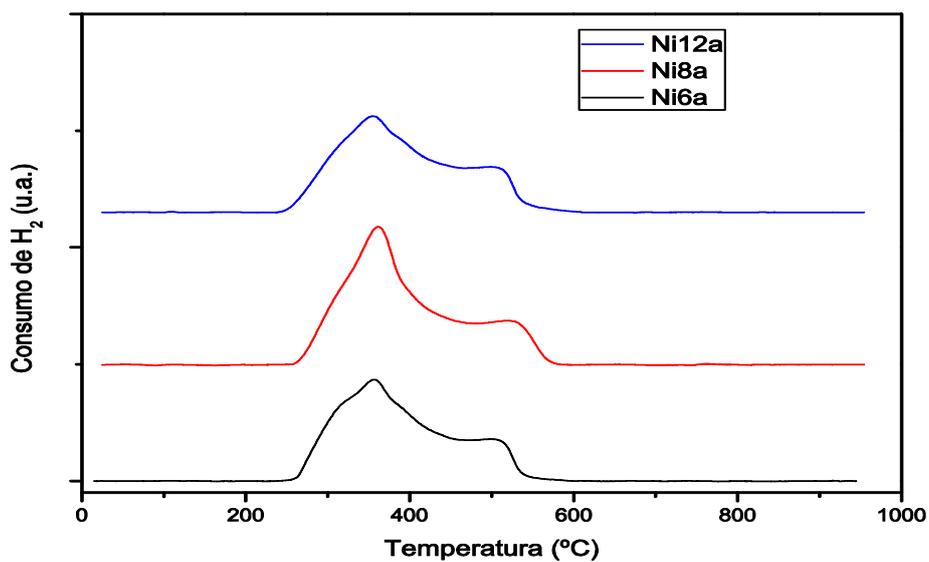


Figura 5.20 - Perfil de TPR dos catalisadores suportados em SiO₂ calcinado a 750°C.

Em comparação com as amostras suportadas em alumina, estes catalisadores se reduzem em temperaturas mais baixas, indicando menor interação com o suporte e menor dispersão da fase ativa.

A partir das áreas sob os picos e das quantidades de níquel presente nos catalisadores, determinada pela fluorescência de raios X, calculou-se o grau de redução e também o consumo de H₂ (Tabelas 5.7 e 5.8). No cálculo do grau de redução foi utilizado, como padrão, o consumo de H₂ na redução de CuO.

Tabela 5-7 - Dados obtidos através das curvas de TPR dos catalisadores estudados calcinados a 600 °C

Catalisadores	Nº de mol de H ₂ teórico (10 ⁻⁵ mol)	Nº de mol de H ₂ consumido (10 ⁻⁵ mol)	Grau de Redução (%)
Ni/Al ₂ O ₃	14,34	13,34	97,4
NiBa6%/Al ₂ O ₃	12,57	11,46	88,9
NiBa8%/Al ₂ O ₃	12,36	11,74	88,5
NiBa12%/Al ₂ O ₃	12,25	11,90	88,1
Ni/SiO ₂	13,58	13,36	92,1
NiBa6%/SiO ₂	13,65	12,50	94,6
NiBa8%/SiO ₂	14,17	12,88	96,3
NiBa12%/SiO ₂	14,64	13,61	96,9

Percebe-se que, através da Tabela 5.7, que ocorre uma diminuição no grau de redução dos catalisadores suportados em alumina enquanto que para os suportados em sílica houve um aumento no grau de redução à medida que aumenta o teor de bário nos catalisadores (GÁRCIA-DIÉGUEZ, *et al.*, 2010).

Tabela 5-8 - Dados obtidos através das curvas de TPR dos catalisadores estudados calcinados 750 °C

Catalisadores	Nº de mol de H ₂ teórico (10 ⁻⁵ mol)	Nº de mol de H ₂ consumido (10 ⁻⁵ mol)	Grau de Redução (%)
NiBa6%/Al ₂ O ₃	12,62	11,71	82,3
NiBa8%/Al ₂ O ₃	12,54	11,96	84,3
NiBa12%/Al ₂ O ₃	13,57	12,75	85,6

Na literatura encontram-se contradições a respeito da influência da adição de promotores na redução de catalisadores suportados em alumina e sílica. Todos os catalisadores suportados em alumina com adição de bário apresentam redução em torno de 88%. Porém, foi observada uma diminuição no grau de redução com a adição de bário. O grau de redução diminuiu de 97% no catalisador sem bário para 88% com adição do mesmo.

Para os catalisadores suportados em sílica o grau de redução aumentou desde um valor de 92% nos catalisadores sem bário até 96% no catalisador contendo 12% de bário que foi calcinado a 600°C. Portanto, aparentemente, o bário é, nesse caso, um promotor na redução de óxido de níquel.

Ao verificar os efeitos da variação de temperatura de calcinação, Tabela 5.8 observa-se que as estruturas obtidas a 750°C, mostraram-se mais estáveis que as obtidas a 600°C, pois os picos de redução sofreram deslocamento para a direita, aumentando assim a estabilidade, devido à formação do aluminato de níquel nos catalisadores (GÁRCIA-DIÉGUEZ *et al*, 2010; NARAYANAN e UMA, 1988).

5.6 – ENSAIOS CATALITICOS

5.6.1 - Ensaio com 6,5 horas de duração

Os catalisadores foram submetidos a testes catalíticos utilizando a reação de reforma de metano com CO₂. As condições de operação estão descritas na seção 4.3.4 e os cálculos apresentados na seção 4.3.3. Construíram-se curvas de conversão do metano (X_{CH_4}) e conversão do CO₂ (X_{CO_2}) em função do tempo de reação, para os diferentes catalisadores. Essas curvas são apresentadas nas Figuras 5.21 e 5.22, para os catalisadores suportados em alumina e nas Figuras

5.24 e 5.25 para os catalisadores suportados em sílica. Nas Figuras 5.23 e 5.26 são apresentadas as relações de produtos H₂/CO.

5.6.1.1 - Catalisadores suportados em Al₂O₃

Pode-se perceber nas Figuras 5.21 a 5.23 que, nas condições experimentais usadas, todos os catalisadores foram ativos para a reação estudada apresentando uma conversão do metano constante durante o tempo de estudo.

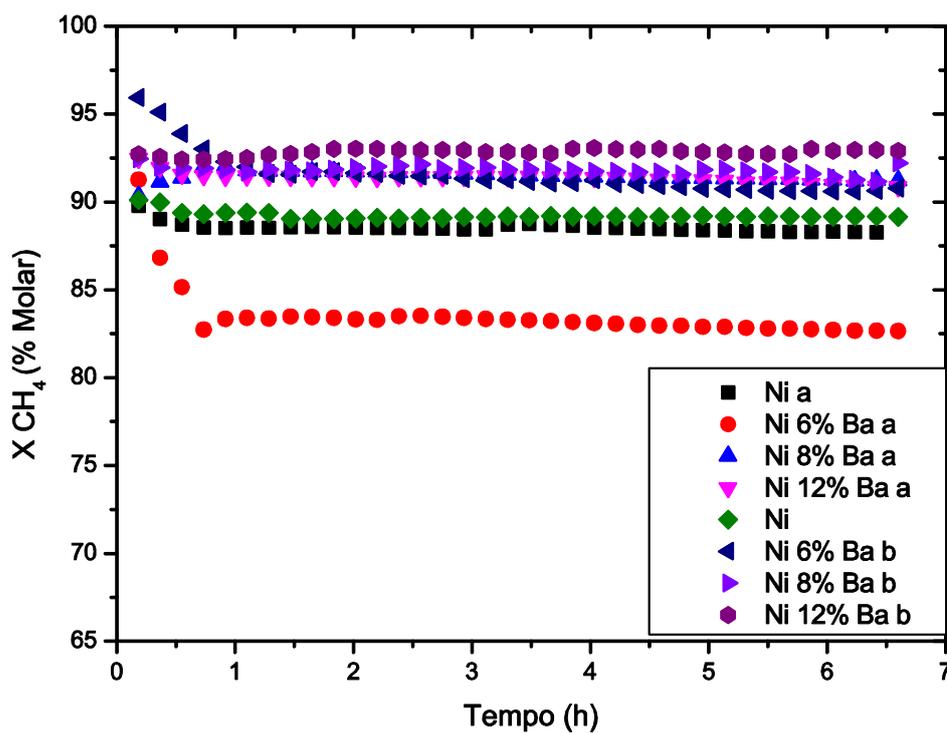


Figura 5.21 - Conversão de CH₄ em produtos em função do tempo de reação para catalisadores suportados em γ -Al₂O₃ (a)- calcinados a 600° C e (b) – calcinados a 750° C.

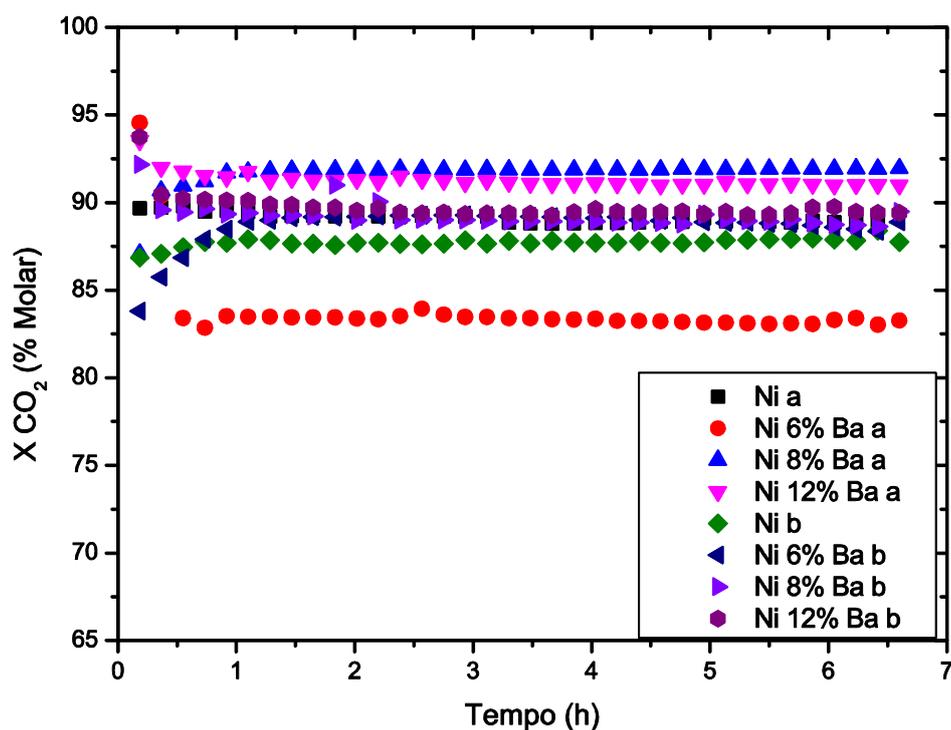


Figura 5.22 - Conversão de CO₂ em produtos em função do tempo de reação para catalisadores suportados em γ -Al₂O₃ (a)- calcinados a 600° C e (b) – calcinados a 750° C.

A Tabela 5.5 apresenta os valores médios de conversão obtidos para os catalisadores em 6,5 horas de reação.

Tabela 5-9 - Médias das conversões de CH₄ e CO₂ e razão H₂/CO em 6,5 horas de reação

Amostra	Conversão de CH ₄ (%)	Conversão de CO ₂ (%)	H ₂ /CO
Ni ^a	88,6	89,1	0,9
Ni6Ba ^a	83,3	83,7	1,2
Ni8Ba ^a	91,5	91,7	0,9
Ni12Ba ^a	91,4	91,3	0,9
Ni ^b	89,2	87,7	0,9
Ni6Ba ^b	91,5	88,7	1,1
Ni8Ba ^b	91,8	89,2	1,1
Ni12Ba ^b	92,8	89,7	1,1

^a amostra calcinada em 600°C

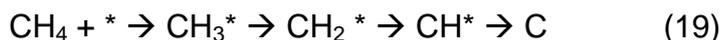
^b amostra calcinada em 750°C

Nas amostras calcinadas a 600°C, os catalisadores apresentaram valores semelhantes de conversão de metano e CO₂. A amostra com 6% de bário foi a que apresentou o pior desempenho e as amostras com 8 e 12% de bário foram as que apresentaram as melhores conversões do conjunto, com valores aproximadamente iguais. A amostra sem adição de bário apresentou conversão média de 88,6%, valor similar ao mesmo catalisador calcinado a 750°C, mostrando uma baixa influência do método de preparação nessa temperatura. No conjunto calcinado a 750°C, a adição de bário e níquel foi feita por impregnação sucessiva e observa-se que, diferentemente das amostras calcinadas a 600°C, a adição de bário aumentou a conversão do metano para todas as amostras do conjunto, porém, nesse conjunto observa-se uma menor conversão de CO₂ em relação à conversão do metano.

Nos casos em que os valores de conversão de metano foram ligeiramente maiores que a de dióxido de carbono, pode ser um indicativo de que outras reações podem estar ocorrendo simultaneamente à reação de reforma (Equação 3), tais como a reação de deslocamento gás-água (Equação 1), termodinamicamente possível na temperatura de 600°C, e que diminui a seletividade tanto para H₂ quanto para CO e a reação de Boudouard (Equação 4) (AL-FATISH *et. al.* 2009), a qual diminui a seletividade para a CO, levando a uma razão H₂/CO maior que 1 e deposição de carbono.



A Figura 5.23 apresenta os valores da razão H₂/CO obtida para os catalisadores e os valores médios estão apresentados na Tabela 5.9. Observa-se que para as amostras que apresentaram conversões de metano maiores que a conversão de CO₂, amostras promovidas calcinadas a 750°C, a razão H₂/CO foi maior que 1, sugerindo um favorecimento da decomposição do metano formando carbono, demonstrado na reação abaixo (Equação 19):



O metano é considerado (ROSTRUP-NIELSEN, 2002), o maior responsável pela deposição de carbono nos catalisadores. A adição dos promotores alcalinos como o CaO, SrO e BaO (NARAYANAN e UMA, 1988) pode resultar em uma mudança na adsorção nos sítios metálicos de espécies resultantes da decomposição de metano para espécies ativadas geradas pela dissociação de CO₂ assegurando dessa maneira a supressão da decomposição de CH₄. Os diferentes teores de bário podem ter afetado a interação do metal-suporte na distribuição dos produtos. Segundo Narayana e Uma, 1988, Xincal *et al.*, 2005 e García-Diéguez *et al.*, 2010, o bário atua no aumento da dispersão de níquel sobre o suporte, assim impede a sinterização de alumina a temperaturas elevadas. Relataram também que, quando os promotores CaO, BaO ou SrO são suportados em alumina, inibem a sinterização dos catalisadores. Eles afirmam ainda que esse promotor BaO, incorporado no catalisador níquel-alumina, aumenta a estabilidade térmica e sua atividade catalítica.

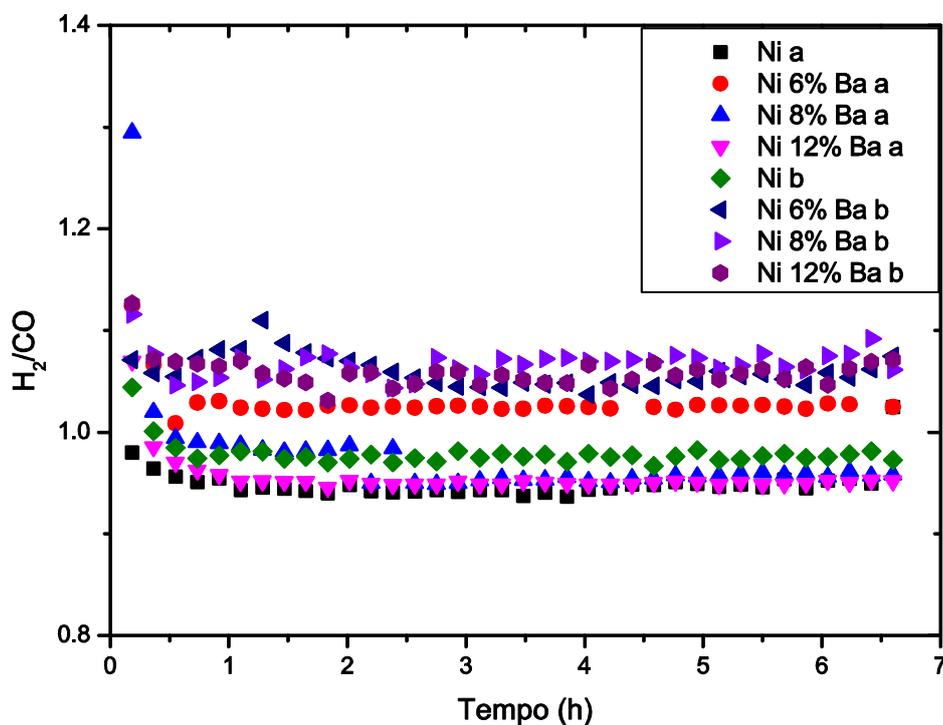


Figura 5.23 - Razão H_2/CO em função do tempo de reação para os catalisadores suportados em alumina (a= calcinados a $600^\circ C$ e b= calcinados a $750^\circ C$).

5.6.1.2 - Catalisadores suportados em SiO_2

Os catalisadores foram testados sob as mesmas condições usadas para os suportados em alumina. As Figuras 5. 24 a 5.25 apresentam as conversões de metano e CO_2 , respectivamente para cada catalisador. A média das conversões e razão H_2/CO é apresentada na Tabela 5.10.

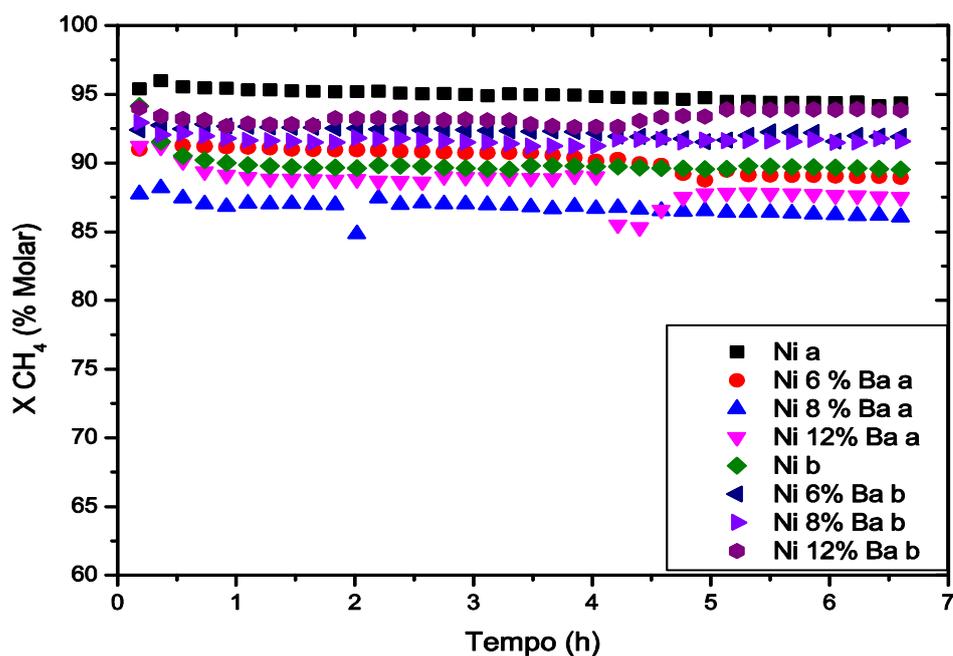


Figura 5.24 - Conversão de CH_4 em produtos em função do tempo de reação para catalisadores suportados em Sílica (a)- calcinados a 600°C e (b) – calcinados a 750°C .

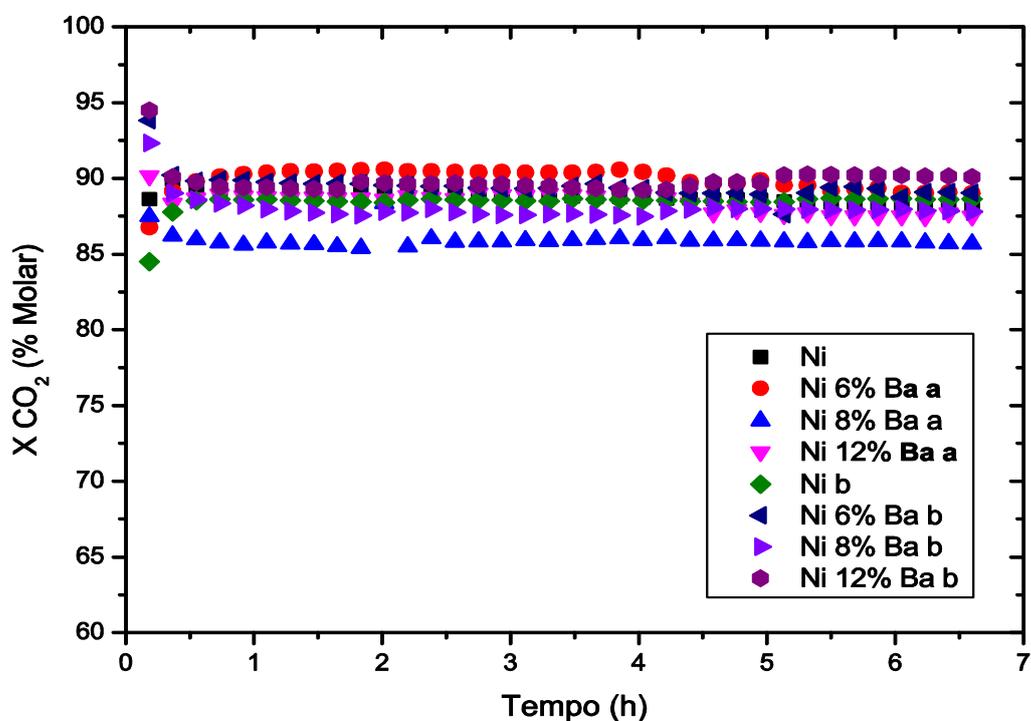


Figura 5.25 - Conversão de CO_2 em produtos em função do tempo de reação para catalisadores suportados em Sílica (a)- calcinados a 600°C e (b) – calcinados a 750°C

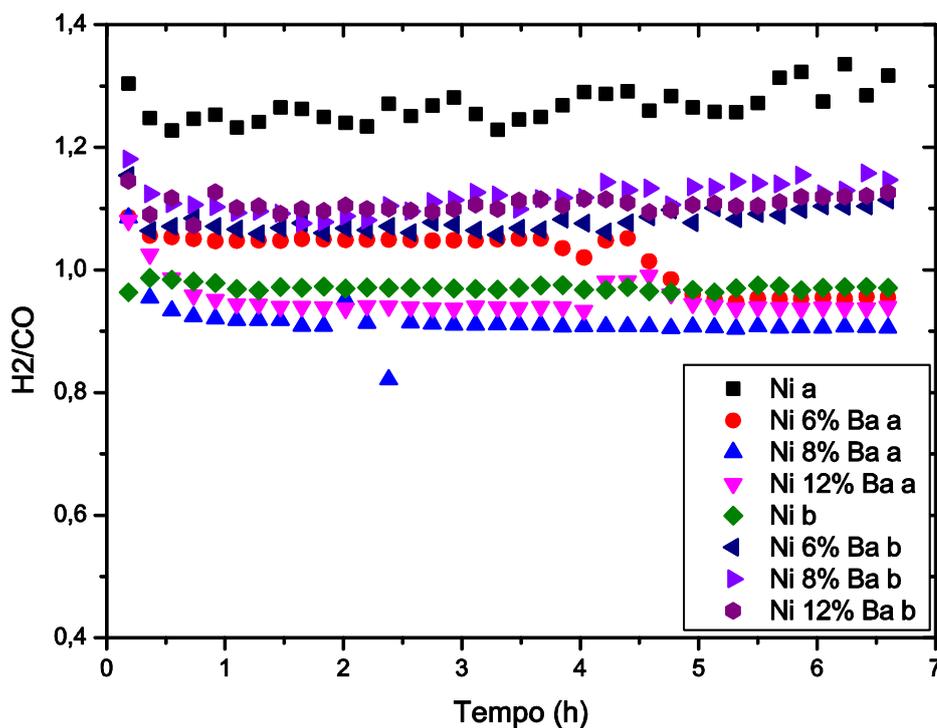


Figura 5.26 - Razão H_2/CO em função do tempo de catalisadores suportados em sílica (a= calcinados a $600^\circ C$ e b= calcinados a $750^\circ C$).

Tabela 5-10: Médias das conversões de CH_4 e CO_2 e razão H_2/CO em 6,5 horas de reação

Amostra	Conversão de CH_4 (%)	Conversão de CO_2 (%)	H_2/CO
Ni ^a	94,9	88,8	1,3
Ni6Ba ^a	92,5	92,2	1,0
Ni8Ba ^a	86,7	85,9	0,9
Ni12Ba ^a	88,3	88,4	1,1
Ni ^b	94,9	88,7	1,3
Ni6Ba ^b	92,2	89,4	1,1
Ni8Ba ^b	91,9	87,9	1,1
Ni12Ba ^b	93,3	89,8	1,1

^a amostra calcinada em $600^\circ C$

^b amostra calcinada em $750^\circ C$

De acordo com os resultados, a maioria dos catalisadores apresentaram conversão do metano maior que a de CO_2 , com exceção dos catalisadores modificados com bário calcinados a 600°C . A maior conversão de metano pode ser um indicativo do favorecimento da decomposição de metano (equação 19) ou da reação de Boudouard (equação 4), as quais levam a razão de H_2/CO para valores maiores que 1. A amostra Ni calcinada a 600°C apresentou uma alta conversão de metano associada ao uma razão H_2/CO de 1,27 indicando um favorecimento da decomposição de metano nessa amostra. Al-Fatishi, (2007) usando catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ni/SiO_2 verificou que a conversão inicial de CH_4 (Figura 5.24) e CO_2 (Figura 5.25) decresce e a razão de produtos H_2/CO (Figura 5.26) varia entre 0,8 e 1,3 entre os catalisadores e afirma que a sílica não é um bom suporte para reação de reforma a seco do metano por não ser estável, e por aglomerar depósitos de carbono.

Com a adição de bário observa-se um decréscimo na conversão de metano, com valores próximos à conversão de CO_2 e valores da razão H_2/CO próximo de 1, o que é um indicativo que a presença de bário teve um efeito positivo diminuindo a decomposição do metano. Nas amostras calcinadas a 750°C não se observou grandes diferenças entre os catalisadores promovidos com bário e a amostra sem bário, porém as amostras com adição de bário levaram a razões H_2/CO maiores que 1.

Durante a reação, o BaO , quando presente em menor proporção, aumenta a conversão do CO_2 , formando óxidos fortemente iônicos e atrai este gás para a superfície do catalisador, facilitando a gaseificação de espécies de carbono oriundas da decomposição do metano.

5.6.2 - Ensaio com 24 horas de duração

Os catalisadores Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃, Ni-12%BaO/SiO₂, Ni-12%BaO/Al₂O₃, foram submetidos a testes catalíticos com 24 h de duração e os resultados são apresentados nas Figuras 5. 27 e 5. 28.

Nota-se que a amostra Ni/SiO₂ apresentou um comportamento diferente dos demais, pois esta não se mostrou ativa constantemente, ou seja, a conversão de CH₄ (Figura 5.27) foi diminuindo ao longo da reação.

Os testes de estabilidade evidenciam que o catalisador Ni12%BaO/SiO₂ manteve-se estável no período de reação para a conversão do CH₄. Para a conversão do CO₂ (Figura 5.28), todos catalisadores apresentam estabilidade no período de reação, exceto o catalisador Ni/SiO₂, para o qual a conversão de CO₂, assim como a de metano, decresce com o tempo de reação. Tal comportamento pode estar relacionado com a formação de depósitos carbonáceos, os quais comprometem o desempenho do catalisador.

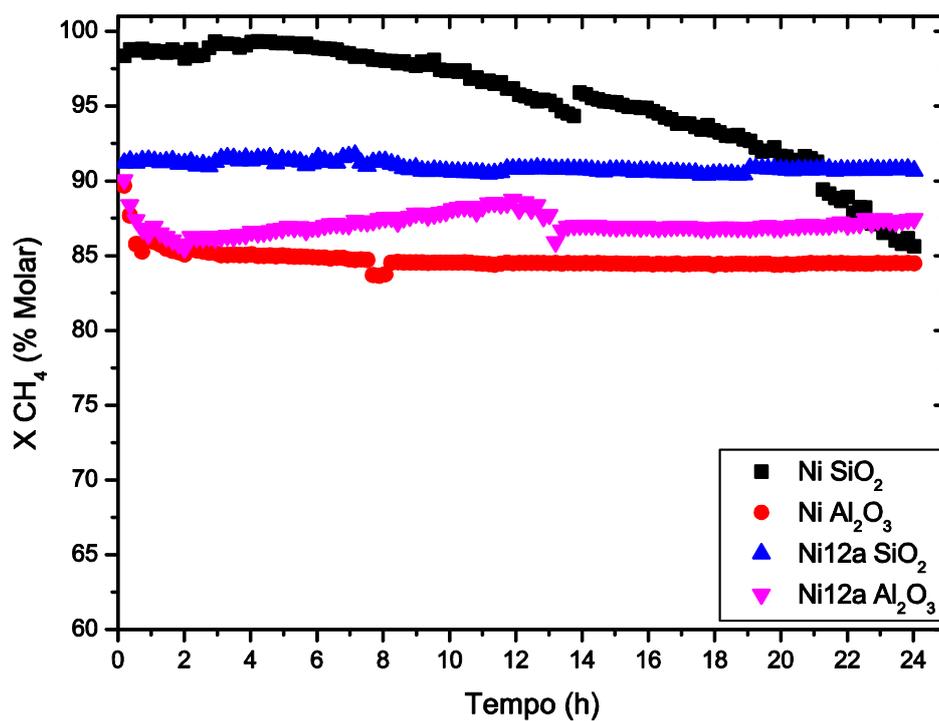


Figura 5.27 - Conversão de CH_4 em produtos em função do tempo de reação para catalisadores calcinados a 750°C

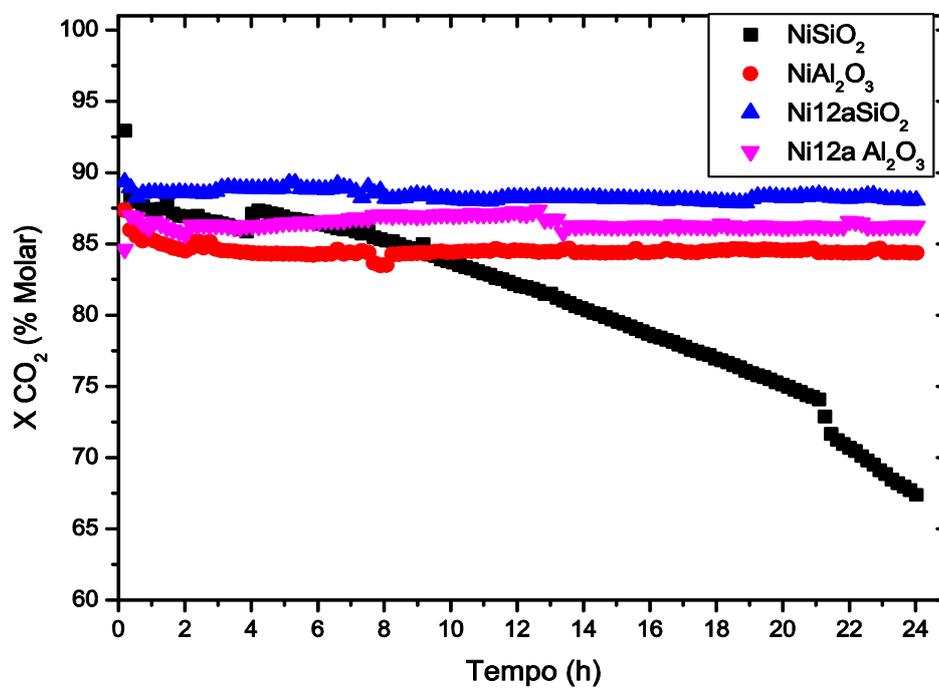


Figura 5.28 - Conversão de CO_2 em produtos em função do tempo de reação para catalisadores calcinados a 750°C .

Considerando a razão H_2/CO , observa-se uma queda com o tempo de reação para a amostra Ni/SiO_2 calcinada a $750^\circ C$, evidenciando a desativação do catalisador. Essa amostra apresentou uma razão $H_2/CO > 1$, indicando uma maior produção de H_2 frente ao CO , isso associado à maior conversão do CH_4 frente a do CO_2 pode indicar um favorecimento da decomposição do metano (equação 19) e reação de Boudouard (equação 4). Os outros catalisadores se mostraram estáveis nas 24h de ensaio, apresentando a formação de um gás de síntese com razão H_2/CO próxima de 1, a qual é requerida para reação de Fischer-Tropsch (AL-FATISH, 2009).

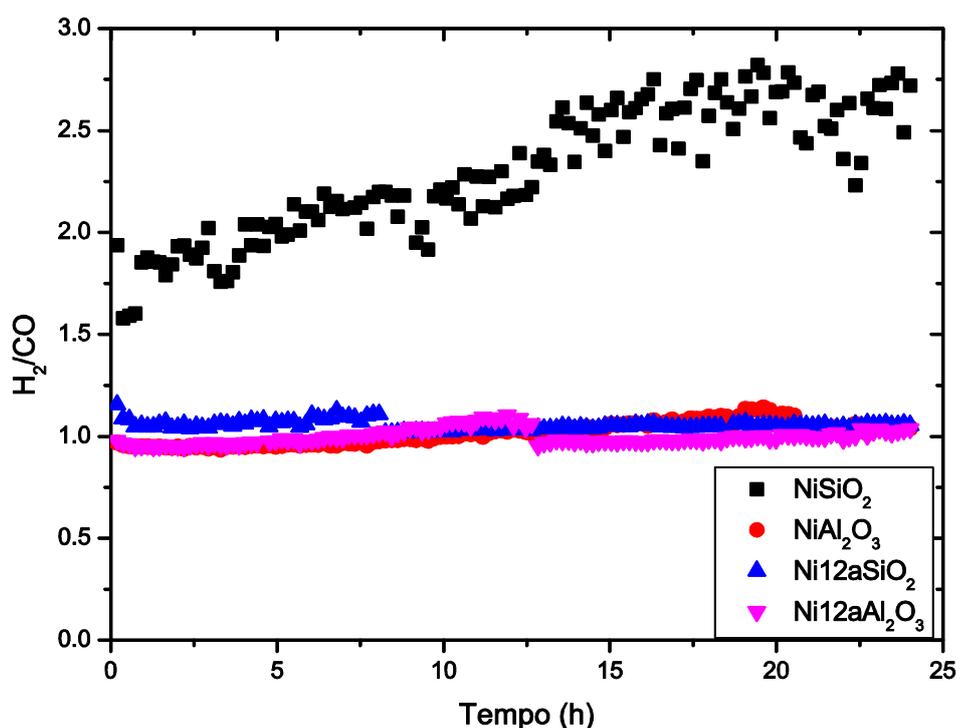


Figura 5.29 - Razão H_2/CO em função do tempo para os catalisadores calcinados a $750^\circ C$

CAPITULO 6

6 – CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados, pode-se concluir que a incorporação de bário em catalisadores de níquel suportados em alumina e em sílica tem como resultado mudanças na sua estrutura e desempenho catalítico na reforma de metano com CO₂.

As análises de fisissorção de nitrogênio mostram um recobrimento parcial dos suportes: a sílica e a alumina apresentaram, após a impregnação sucessiva do promotor e do metal no suporte, diminuição nas áreas específicas e volumes de poros dos catalisadores.

Verificou-se também que o aumento do teor de bário provoca o aumento no raio dos poros desses catalisadores suportados em alumina e/ou sílica, devido ao bloqueio dos poros de menor.

Em relação à preparação e às temperaturas de calcinação dos catalisadores suportados em alumina, percebeu-se o surgimento da fase de NiAl₂O₄ como predominante. A fase NiO está presente em menor quantidade, mas aumenta com a adição de bário. Quando níquel é adicionado à sílica, as fases presente são a amorfa da sílica e a fase NiO.

Os resultados de DRX confirmaram que o níquel estava presente como NiO nos catalisadores calcinados a 600°C e a 750°C e suportados em alumina, estes também confirmam a estrutura da γ -Al₂O₃ e NiAl₂O₄. Para os suportados em sílica, constata-se apenas os picos referentes ao NiO.

As análises dos perfis de TPR obtidos para os catalisadores suportados em alumina calcinados a 600°C e 750°C, bem como os suportados em sílica, mostram os picos de redução de Ni²⁺ para Ni metálico. As curvas de redução das amostras e os cálculos da quantidade teórica e real de hidrogênio necessárias revelou que a redução do níquel não foi total, sendo que uma pequena porcentagem desses metais permaneceu não reduzido.

Os ensaios catalíticos frente às reações de reforma do metano com dióxido de carbono mostram o bom desempenho dos catalisadores. Os catalisadores com maiores teores de bário são mais ativos que os demais, tanto os suportados em alumina como os suportados em sílica. A adição de bário aumenta a estabilidade dos catalisadores. A razão H₂/CO (gás de síntese), produto desejável nesta reação, foi praticamente a mesma para todos os catalisadores.

Assim, os catalisadores que tiveram o melhor desempenho nas reações de reforma do metano a seco foi o NiAl₂O₃, Ni12%BaO/SiO₂ e Ni12%BaO/Al₂O₃. Isso mostra que, o teor mássico ideal de bário em Ni/SiO₂ e Ni/Al₂O₃, seria 12%.

CAPITULO 7

7- SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

Para melhor entendimento do comportamento dos catalisadores na reação de reforma do metano sugere-se:

- Verificar o desempenho com diferentes vazões de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2$, a fim de avaliar o efeito da variação na razão dos componentes na distribuição dos produtos;
- Quantificação da formação de depósitos carbonáceos;
- Fazer medidas de microscopia eletrônica nos catalisadores passivados, após os testes catalíticos, para verificar a morfologia dos depósitos de carbono;
- Realizar estudos de DRX “*in situ*” nos catalisadores para tentar verificar possíveis diferenças na estrutura cristalina.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=582#g> – Acesso em: 15/12/2011.

AL-FATESH, A. S. A; FAKEEHA, A. H.; ABASAEED, A. E. Effects of Selected Promoters on Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst Performance in Methane Dry Reforming. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 9-10, p. 1604-1609, set 2011.

AL-FATISH. A. S., IBRAIM, A. A.. <hdl.handle.net/123456789/4149> acessado em 03.03.2011 – A conferencia de Engenharia de 7 sauditas: 4(2-5) 73-86. 2007;

ARMOR, J.N. Catalysis and the hydrogen economy. **Catalysis letter** .Vol. 101, n 3-4, p. 131-135, 2005.

ARMOR, J.N. The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂. **Applied Catalysis A: General**. n. 21, p. 159-176, 1999.

AVCI, A. K. TRIMM, D. L.; ÖSNAN, Z. I. Heterogeneous reactor modeling for simulation of catalytic oxidation and steam reforming of methane. **Chemical Engineering Science**, v. 56, 2001.

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**. n. 241, p. 261-269, 2003.

BARROS B.S., MELO D.M.A., LIBS S., KIENNEMANN A. CO₂ reforming of methane over La₂NiO₄/ α -Al₂O₃ prepared by microwave assisted self-combustion method. **Appl. Catal., A** 2010; 378: 69–75.

BOUKHA, Z., M., KACIMI, M. F. R., PEREIRA, J. L., FARIA, J. L., FIGUEIREDO AND M., ZIYAD, Methane dry reforming on Ni loaded hydroxyapatite and fluoroapatite, **Applied Catalysis A: General**, Vol. 317, pp. 299-309. 2007

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H. e TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, 60:309-19, 1938.

CAO, W.; ZHENG, D. Exergy regeneration in an O₂/CO₂ gas turbine cycle with chemical recuperation by CO₂ reforming of methane. **Energy Conversion and Management**, v. 47, n. 18-19, p. 3019-3030, nov 2006.

CIOLA, R. **Fundamento da catálise**, Editora Moderna, 1^o Edição. São Paulo. 1981.

COSTA, A. C. F. M.. RAMALHO, M. A. F. 1, NEIVA, L. S., ALVES-Jr, S., KIMIMNAMI R. H. G. A. GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2.3 p. 14-19. 2007.

DIAS, J. A C.; ASSAF, J. M. Autothermal reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals. **Journal of Power Sources**, v. 130, n. 1-2, p. 106-110, maio 2004.

DIAS, J. A C.; ASSAF, J. M. Autothermal reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ promoted with Pd The effect of the Pd source in activity, temperature profile of reactor and in ignition. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1-2, p. 243-250, 1 jan 2008.

DIAS, J. A C.; ASSAF, J. M. Influence of calcium content in Ni/CaO/ γ -Al₂O₃ catalysts for CO₂-reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 85, n. 1, p. 59-68, set 2003.

FATHI, M.; BJORGUM, E.; VIIG, T.; ROKSTAD, O.A. Partial oxidation of methane to synthesis gas: elimination of gas phase oxygen. **Catalysis Today**. n. 63, p. 489-497, 2000.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLAROS, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. **Journal of Power Sources**, 87, p. 28-38, 2000.

GARCÍA-DIÉGUEZ, M. HERRERA, M. C. PIETA, I. S. LARRUBIA, M. A; ALEMANY, L. J. NiBa catalysts for CO₂-reforming of methane. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 14, p. 1133-1136, ago 2010.

GASNET. O site do Gás Natural. Disponível em: http://www.gasnet.com.br/novo_gasnatural/gas_completo.asp#gas1 : acesso em 10 de novembro de 2010.

GONÇALVES, G. MARTINELLI, F. Q. MAIERU, C. *et. al.*. Ni- Catalisadores sol - gel de Ni - Al₂O₃ aplicados na reforma de metano com CO₂. p. 17-22, 2005.

GONTIJO. M. R. F. Investigação das propriedades elétricas e magnéticas no composto BaNb_xFe_{2-x}O₄. Dissertação de Mestrado. 2007.

GUO, J., H., LOU AND X., ZHENG. The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst", **Carbon**, Vol. 45, pp. 1314-1321. 2007

JCPDS – Joint Commite on Powder Diffraction Standars, International Center of Diffraction Data. Pensilvânia, USA. 1994 (CD)

LEE, J-H; E-GU, LEE; OH-SH, JOO; K-D, JUNG, "Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane", **Applied Catalysis A: General**, Vol. 269, pp. 1–6. 2004.

LIMA, S. M., ASSAF, J. M., Síntese e caracterização de perovskita LaNi_(1-x)Co_xO₃ como precursores de catalisadores para a conversão do metano à gás de síntese pela reforma com CO₂, **Quim.Nova**, v.30, p.298-303, 2007.

LIU, B. S., C. T., AU, "Carbon deposition and catalyst stability over La₂NiO₄/γ-Al₂O₃ during CO₂ reforming of methane to syngas", **Applied Catalysis A: General**, Vol. 244 , pp. 181-195. 2003,

MCGUIRE, N. E., SULLIVAN, N. P., DEUTSCHACHMANN, O., ZHU, H., KEE. R., Dry reforming of methane in a stagnation-flow reactor using Rh supported on strontium-subtituted hexaaluminate. **Applied Catalysis A: General**. n. 394, p. 257-265, 2011.

NARAYANAN, S. and UMA. K. Modification of γ -alumina by barium and lanthanum, and the consequential effect on the reducibility and dispersibility of nickel. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1**, ,v. 84, p.521-527. 1988.

POMPEO, F., N.N., NICHIO, M.M.V.M., SOUZA, D.V., CESAR, O.A., FERRETTI, M., SCHMAL. Study of Ni and Pt catalysts supported on α -Al₂O₃ and ZrO₂ applied in methane reforming with CO₂", **Applied Catalysis A: General**, Vol. 316, pp. 175-183. 2007.

PROFETI, L. P. R; TICIANELLI, A., F. ASSAF, E. M. Production of hydrogen by ethanol Steam Reforming on Co/Al₂O₃ Catalysts: Effect of Addition of Small Quantities of Noble Metals. **J. Power Sources**, 175, 482- 489, 2008.

REZAEI, M.; S.M., ALAVI, S., SAHEBDELFAR ;ZI-FENG YAN. Syngas production by methane reforming with carbon dioxide on noble metal Catalysts", **Journal of Natural Gas Chemistry**, Vol.15, pp. 327-334. 2006.

ROH, H.-SEOG; JUN, K.-WON; BAEK, S.-CHAN; PARK, S.-EON. Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni / θ -Al₂O₃ Catalysts : Effect of Ni Content. Notes, v. 23, n. 8, p. 1166-1168, 2003.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Syngas in perspective. **Catalysis Today**. n. 71, p. 243-247, 2002.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.C., NAVARRO, R.M. FIERRO, J.L.G. Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy** v. 32. p. 1462–1471, 2007

SANTOS, D. C. R. M. Caracterização de catalisadores de reforma de metano com vapor, Dissertação de mestrado, Niterói, 2002, p. 77, Universidade Federal Fluminense.

SEO, Y. SHIRLEY, A.; KOLACZKOWSKI, S. T. Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. **Journal of Power Sources**, v. 108, 2002.

SONG, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. **Catalysis Today**, v. 115, n. 1-4, p. 2-32, jun 2006.

SUGISAWA M., TAKANABE K., HARADA M., KUBOTA J., DOMEN K. Effects of La addition to Ni/Al₂O₃ catalysts on rates and carbon deposition during steam reforming of n-dodecane. **Fuel Processing Technology** 2011; 92: 21–25.

SUN, J.; QIU, X. P.; WU, F.; ZHU, W. T.; Int. **J. Hydrogen energy**. 30, 437. 2005.

TAKAHASHI, R, SATO, S, SODESAWA, T, TOMIYAMA, S. CO₂- reforming of methane over Ni/SiO₂ catalyst prepared by homogeneous precipitation in sol-gel-derived silica gel. **Appl Catal A** 286:142–147.2005.

TAKAHASHI, R. SATO, S. SODESAWA, T. YOSHIDA, M.; TOMIYAMA, S. Addition of zirconia in Ni/SiO₂ catalyst for improvement of steam resistance. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, n. 1-2, p. 211-215, out 2004.

TAKENAKA, S. TOMIKUBO, Y. KATO, E.; OTSUKA, K. Sequential production of H₂ and CO over supported Ni catalysts. **Fuel**, v. 83, n. 1, p. 47-57, jan 2004.

TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. **Catalysis Today**, 49, 3-10.1999.

VALENTINI, A.; CARRENO, N. L.V; LEITE, E.R.; GONÇALVES, R. F.; SOLEDADE, L. E. B. MANIETTE, Y. LONGO, E. PROBST, L. F. D. Improved Activity and Stability of Ce promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Latin American Applied Research**, v. 34, p. 165-172, 2004.

VASCONCELOS, N. Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbio. Dissertação de mestrado, Niterói, 2006, p. 94, Universidade Federal Fluminense.

VERYKIOS X. E. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. Int. **J. Hydrogen Energy** 2003; 28:1045-1063.

XINCAI, L., MIN, W., ZHINHUA, L., FEI, H., Studies on nickel-based catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 290. p. 81-86, 2005.

ZHANG Z., VERYKIOS X.E., Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts. **Appl. Catal., A**. 138: 109-133. 1996.

ZHENXING, C; WU,Q; LI, J; ZHU, Q.; Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst. **Catalysis Today**. 30, 147-155. 1996.