

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

**Catalisadores de Ni/Al₂O₃ promovidos com Au e Ag aplicados à
Reforma a Vapor do Metano**

Kleper de Oliveira Rocha

Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

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

São Carlos - SP

2005

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

R672cn

Rocha, Kleper de Oliveira.

Catalisadores de Ni/Al₂O₃ promovidos com Au e Ag aplicados à reforma a vapor do metano / Kleper de Oliveira Rocha. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

89 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Catalisadores. 2. Cinética. 3. Preparação de amostra (química analítica). 4. Energia de ativação. 5. Efeito de compensação. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

*Eterno não é que
dura para sempre,
mas sim o que sabiamente
muda com o tempo.*

Honestos, temos meio caminho andado.

*Dedico este trabalho à minha mãe Marilda
pelo apoio, preocupação e amor (eu te amo!), ao
meu pai Paulo e meus irmãos Rafael e Gabriel
pelos ensinamentos de família e o amor e à
Sueli por mostrar que a verdade deve ser dita
sem omissões, com sinceridade, sempre.*

Agradecimentos

Agradeço ao Professor José Maria pela orientação, sempre cobrando e ajudando.

Agradeço ao professor Everaldo que no começo do trabalho deu todo apoio e atenção necessária ao começo de um estudo que, infelizmente, não vingou, mas, mesmo assim, sempre atencioso com tudo.

Aos amigos Benê, Natália, Graciela, Lílian, André, Álvaro, Sônia, Wellington, Ana Cláudia, Góes, Sheila, Karina, Janete, Leandro, Joelmir, Leonardo, Aislan e todos aqueles que mesmo não mencionando aqui estão sempre no coração, pelas conversas, ensinamentos e discussões.

A minha vovó Lia e meu vovô Pérsio, minha tia Cecília, ao meu tio Geraldo e à minha tia Emília e o tio Robson pela preocupação constante os quais serei eternamente grato pela ajuda.

Aos técnicos: Oscar, Rômulo, Walter e Espanhol por toda a ajuda, conversa jogada fora e brincadeiras.

Ao CTPetro e ao CNPq pela bolsa concedida.

Obrigado!

Resumo

Catalisadores de 15%Ni/Al₂O₃ foram preparados por impregnação com solução aquosa de Ni(NO₃)₂ e promovidos com Au e Ag. O Au foi adicionado através da impregnação sucessiva da solução aquosa de [Au(NH₃)₄](NO₃)₃. A Ag foi adicionada por co-impregnação com solução aquosa de AgNO₃-Ni(NO₃)₂. O efeito da Ag e do Au no comportamento catalítico do Ni/Al₂O₃ foi verificado na reforma a vapor do CH₄. Os catalisadores foram caracterizados por redução a temperatura programada (TPR), dessorção a temperatura programada de H₂ (TPD-H₂) e espectroscopia no infravermelho do CO adsorvido com transformada de Fourier (FTIR). Resultados de TPR indicaram que o NiO está em baixa interação com o suporte e a temperatura de redução do NiO é independente da presença de Ag ou Au. Dados de FTIR do CO adsorvido mostram que a Ag e Au suprimem a adsorção do CO poli-coordenado em relação ao CO linear. Ag ou Au sobre a superfície do Ni apresenta um papel determinante no bloqueio de formação de carbono grafítico na reforma a vapor do CH₄. O ajuste da equação de Arrhenius à taxa total de reação mostra um efeito de compensação entre a energia de ativação aparente (E_a^{ap}) e o logarítmico do fator pré-exponencial (k_0). O aumento da linear da E_a^{ap} com o aumento do $\ln k_0$ é observado aumentando o teor de Ag e Au, o qual é seguido pelo decréscimo da atividade catalítica. Estes resultados sugerem que os intermediários CH_x, formados na etapa determinante da velocidade global, mostram uma baixa interação com a superfície do Ni. O aumento da resistência à formação de grafite pela presença de Ag e Au é atribuído principalmente ao bloqueio dos átomos de Ni de baixa coordenação, os quais são altamente ativos para ativação do CH₄ e atuam como sítios nucleadores da formação de grafite.

Abstract

15%Ni/Al₂O₃ catalysts was obtained by impregnation with Ni(NO₃)₂ aqueous solution and promoted with Au and Ag. The Au was successively impregnated with aqueous solution of [Au(NH₃)₄](NO₃)₃. The Ag was co-impregnated with aqueous solution of AgNO₃- Ni(NO₃)₂. The effect of Ag and Au on the catalytic behavior of Ni/Al₂O₃ catalysts in the reaction of steam reforming of CH₄ was elucidated. The catalysts were characterized by temperature-programmed reduction (TPR), temperature-programmed desorption of H₂ (TPD-H₂) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of CO adsorption. TPR results indicated that NiO is in weak interaction with support and the temperature reduction of NiO is independent of Ag and Au presence. FTIR data of CO adsorbed showed that Ag and Au suppress the CO adsorption in poly-coordination relative to the linear CO. Ag or Au on the Ni surface presents a determinant role in the block of graphitic carbon formation in the reaction of steam reforming of CH₄. The fit of Arrhenius equation to rate of the total reaction showed a compensation effect between the apparent activation energy (E_a^{ap}) and logarithmic of prefactor (k_0). The linear increase of E_a^{ap} with rise of $\ln k_0$ is observed increasing Ag and Au loading, which is followed by decreasing of the catalytic activity. These results suggest that the CH_x intermediates, formed in the determinant stage of global velocity, show low interaction of with surface of Ni. The increase of the resistance for graphite formation by presence of Ag or Au is mainly attributed to the block of highly uncoordinated Ni atoms, which are higher activity to activation of CH₄ and act as nucleation site for graphite formation.

Sumário

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 – O CATALISADOR.....	4
2.2 - DEPOSIÇÃO DE CARBONO.....	13
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 - SÍNTESE DO COMPLEXO $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$	21
3.2 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	22
3.2.1 – <i>Tratamentos térmicos da Al_2O_3</i>	22
3.2.2 – <i>Impregnação do Ni</i>	23
3.2.3 – <i>Impregnação do promotor Au</i>	24
3.2.4 – <i>Impregnação do promotor Ag</i>	25
3.2.5 – <i>Preparação do NiAl com solução de ácido</i>	26
3.3 – CARACTERIZAÇÃO DO $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$	26
3.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	26
3.4.1 – <i>Redução a Temperatura Programada (TPR)</i>	26
3.4.2 – <i>Dessorção de H_2 à Temperatura Programada (TPD-H_2)</i>	27
3.4.3 – <i>Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do Infravermelho com Transformada de Fourier e Adsorção de CO (DRIFTS – CO)</i>	28
3.5 – ATIVIDADE CATALÍTICA.....	29
3.5.1 – <i>Medidas de Energia de Ativação Aparente (E_a^{ap})</i>	32
3.5.2 – <i>Ensaio de acelerados de estabilidade</i>	33
3.5.3 – <i>Correção da atividade</i>	34
3.5.4 – <i>Cálculos realizados</i>	34
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 – REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	36
4.2 – DESSORÇÃO DE H_2 A TEMPERATURA PROGRAMADA. (TPD – H_2)	38
4.3 – INFRAVERMELHO	40
4.4 – DRIFTS-CO	42
4.5 – ATIVIDADE CATALÍTICA PARA A REFORMA A VAPOR DO CH_4	51
4.5.1 – <i>Catalisadores de NiAl e NiAl promovido</i>	51
4.5.2 – <i>Medida de atividade no inverso do tempo de residência ($1/\zeta$) igual 0</i>	56
4.5.3 - <i>Dados experimentais de Energia de Ativação Aparente (E_a^{ap})</i>	57
4.5.4 – <i>Deposição de Carbono sobre a superfície do Ni</i>	67
5 - CONCLUSÕES.....	74
6 - SUGESTÕES.....	75
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 – VALORES DE E_A E FATOR PRÉ-EXPONENCIAL (K_0) OBTIDOS POR WEI E IGLESIA.	9
TABELA 3.1 – LISTA DOS REAGENTES UTILIZADOS COM SUAS PUREZAS, FÓRMULA E FORNECEDORES.	21
TABELA 3.2 – CATALISADORES PROMOVIDOS COM AU E SUAS RESPECTIVAS SIMBOLOGIAS	25
TABELA 3.3 – CATALISADORES PROMOVIDOS COM AG E SUAS RESPECTIVAS SIMBOLOGIAS	25
TABELA 4.1 – RESULTADOS DE DISPERSÃO CALCULADOS POR DTP – H_2 PARA OS CATALISADORES DE NiAL PROMOVIDOS E NÃO PROMOVIDOS.	38
TABELA 4.2 – NÚMERO DE ÁTOMOS NOMINAL/ M^2 PARA OS METAIS AG, AU E Ni ⁽²⁵⁾	39
TABELA 4.3 – IDENTIFICAÇÃO DAS BANDAS DE INFRAVERMELHO PARA O SAL $[Au(NH_3)_4](NO_3)_3$..	41
TABELA 4.4 – POSIÇÃO DAS BANDAS CARACTERÍSTICAS DE INFRAVERMELHO PARA O NO_3^- E NH_3 . 42	
TABELA 4.5 – VALORES DE FUNÇÃO TRABALHO ⁽²²⁾	54
TABELA 4.6 – FATORES PRÉ-EXPONENCIAL CALCULADO PELA TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO E ENERGIA DE ATIVAÇÃO (E_A) PARA OS TRABALHOS DE WEI E IGLESIA.....	59

Lista de Figuras

FIGURA 2.1 – PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO DO CH ₄ SOBRE O Ni(111) EM FUNÇÃO DA COBERTURA DE AU. DE DENTRO: PROBABILIDADE DE DISSOCIAÇÃO SOBRE A SUPERFÍCIE DE Ni(111) LIMPA E COM 1 OU 2 ÁTOMOS DE AU VIZINHO.	6
FIGURA 2.2 – CONVERSÃO DO N-BUTANO EM FUNÇÃO DO TEMPO DURANTE A REFORMA A VAPOR COM MISTURA 3% N-BUTANO, 7% HIDROGÊNIO, 3% ÁGUA EM HÉLIO E VELOCIDADE ESPACIAL DE 1,2 H ⁻¹	7
FIGURA 2.3 – χ^2 – ESPECTRO DE EXAFS, $\chi^{(k)}$, APÓS A EXTRAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DO ESCUDO DO VIZINHO MAIS PRÓXIMO DA CAMADA L ₃ DO AU NO CATALISADOR AU/Ni.	7
FIGURA 2.4 – ENERGIA DAS ESPÉCIES SOBRE Ni(211) E Ni(111). TODAS AS ENERGIAS SÃO RELATIVAS AO CH ₄ E H ₂ O NAS FASES GASOSAS E CALCULADAS USANDO OS RESULTADOS PARA AS ESPÉCIES INDIVIDUAIS.....	8
FIGURA 2.5 – MAGNITUDE DO ESPECTRO DE EXAFS COM TRANSFORMADA DE FOURIER NA CAMADA L ₃ DO AU À TEMPERATURA AMBIENTE.....	9
FIGURA 2.6 – EFEITO DA $P_{H_2}P_{CH_4}/P_{H_2O}$ NA FORMAÇÃO DE CARBONO.	15
FIGURA 2.7 – ENERGIA DE ADSORÇÃO CALCULADA PARA O ÁTOMO DE C SOBRE A SUPERFÍCIE DE Ni(111) EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO AO LONGO DA SUPERFÍCIE.	20
FIGURA 3.1 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DE MONTAGEM DO REATOR DE QUARTZO PARA ENSAIO DE REFORMA A VAPOR DO CH ₄	30
FIGURA 3.2 – VÁLVULAS NA POSIÇÃO DE CARREGAMENTO DO LOOPING.	31
FIGURA 3.3 – POSIÇÃO DE ANÁLISE DOS EFLUENTES DA PENEIRA MOLECULAR 5 ^a	31
FIGURA 3.4 – POSIÇÃO DE ANÁLISE DO EFLUENTE DA PORAPAK N.	31
FIGURA 3.5 – ESQUEMA DA LINHA DE GASES UTILIZADA NA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO CH ₄	32
FIGURA 4.1 – PERFIS DE RTP PARA OS CATALISADORES DE NiAl E NiAl PROMOVIDO COM AU 37	37
FIGURA 4.2 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS SAIS DE AU UTILIZADOS NESTE TRABALHO..... 40	40
FIGURA 4.3 – ESPECTROS DE DRIFTS DE ADSORÇÃO DE CO COM PULSOS DE P _{CO} = 9 TORR (PULSOS 1 E 2) E P _{CO} = 22 TORR PULSOS (3 E 4) PARA O CATALISADOR NiAl..... 43	43
FIGURA 4.4 – ESPECTRO DE DRIFTS DA DESSORÇÃO DO CO ADSORVIDO, SOB FLUXO DE N ₂ , EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O CATALISADOR NiAl. 44	44
FIGURA 4.5 - ESPECTROS DE DRIFTS DE ADSORÇÃO DE CO COM PULSOS DE P _{CO} = 9 TORR (PULSOS 1 E 2) E P _{CO} = 22 TORR PULSOS (3 E 4) PARA O CATALISADOR 0,3AgNiAl..... 46	46
FIGURA 4.6 - ESPECTROS DE DRIFTS DE ADSORÇÃO DE CO COM PULSOS DE P _{CO} = 9 TORR (PULSOS 1 E 2) E P _{CO} = 22 TORR PULSOS (3 E 4) PARA O CATALISADOR 0,55AuNiAl..... 46	46
FIGURA 4.7 - ESPECTROS DE DRIFTS DE ADSORÇÃO DE CO COM PULSOS DE P _{CO} = 9 TORR (PULSOS 1 E 2) E P _{CO} = 22 TORR PULSOS (3 E 4) PARA O CATALISADOR 1,1AuNiAl..... 47	47

FIGURA 4.8 – ESPECTRO DE DRIFTS DA DESSORÇÃO DO CO ADSORVIDO, SOB FLUXO DE N ₂ , EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O CATALISADOR 0,3AGNiAL	49
FIGURA 4.9 - ESPECTRO DE DRIFTS DA DESSORÇÃO DO CO ADSORVIDO, SOB FLUXO DE N ₂ , EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O CATALISADOR 0,55AuNiAL	49
FIGURA 4.10 - ESPECTRO DE DRIFTS DA DESSORÇÃO DO CO ADSORVIDO, SOB FLUXO DE N ₂ , EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O CATALISADOR 1,1AuNiAL	50
FIGURA 4.11 – ATIVIDADE DOS CATALISADORES DE NiAL E NiAL PROMOVIDO COM AU (A) E COM AG (B).....	52
FIGURA 4.12 – RESULTADOS DE TOF À 520°C PARA OS CATALISADORES DE NiAL (■), 0,18AuNiAL (●), 0,55AuNiAL (▲), 1,1AuNiAL (▼), 1,8AuNiAL (◆), 0,1AGNiAL (◄), 0,3AGNiAL (►) E 0,6AGNiAL (●)	55
FIGURA 4.13 – ATIVIDADE CATALÍTICA À 520°C EM FUNÇÃO DE 1/ζ PARA O CATALISADOR NiAL. .	56
FIGURA 4.14 – LNK ₀ E TOF (520°C) EM FUNÇÃO DA E _A ^{AP} DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO CH ₄ PARA OS CATALISADORES NiAL (■), 0,18AuNiAL (●), 0,55AuNiAL (▲), 1,1AuNiAL (▼), 1,8AuNiAL (◆), 0,1AGNiAL (◄), 0,3AGNiAL (►) E 0,6AGNiAL (◊)	57
FIGURA 4.15 – RELAÇÃO ENTRE A E _A ^{AP} E O LNK ₀ PARA OS CATALISADORES NiAL (■), 0,18AuNiAL (●), 0,55AuNiAL (▲), 1,1AuNiAL (▼), 1,8AuNiAL (◆), 0,1AGNiAL (◄), 0,3AGNiAL (►), 0,6AGNiAL (◊), 1,6Pt/ZrO ₂ (□), 7Ni/MgO (○), 0,4Rh/Al ₂ O ₃ (△), 3,2Ru/Al ₂ O ₃ (▽), 0,8Ir/ZrO ₂ (◇)	67
FIGURA 4.16 – TPO DO CATALISADOR DE NiAL.	68
FIGURA 4.17 – TPO DOS CATALISADORES DE AGNiAL.....	68

1 – Introdução

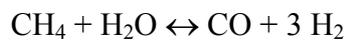
Atualmente uma das grandes preocupações quando se menciona o termo “Fontes de energia alternativa” está relacionado ao impacto ambiental que estas fontes trarão. Devido à crescente preocupação com o controle da poluição ambiental, tem sido dada muita atenção à utilização de células a combustível para geração de energia elétrica em fontes estacionárias e em veículos. O emprego de células a combustível leva a uma grande redução das emissões de CO, de hidrocarbonetos não queimados e de NO. As células a combustível também apresentam uma eficiência bem maior do que os motores de combustão convencionais.

Entre os combustíveis para emprego em células combustíveis, o hidrogênio é o mais eficiente.

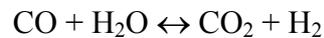
Para que se possa utilizar o H₂ como combustível, primeiro é necessário produzi-lo. Como principal matéria prima para a geração de H₂ tem-se o gás natural, o qual está altamente disponível no mercado nacional já que sua reserva atingiu o patamar dos quase 250 bilhões de m³, além dos gasodutos existente entre Brasil e Bolívia⁽¹⁾, os quais se tornam fontes de metano.

Segundo Trimm, D. L.⁽³⁾, a reforma de hidrocarbonetos leves tem tido considerável importância industrial para a produção de gás de síntese (CO + H₂) e H₂. Dentre os processos de reforma, aquela feita com vapor de água e CH₄ é a mais desenvolvida industrialmente devido à grande disponibilidade do gás natural, rico em CH₄.^(2,3)

O gás natural brasileiro é constituído em sua maior parte, em torno de 92%, por CH₄, 6% de etano, dividindo-se o resto entre hidrocarbonetos mais pesados, nitrogênio e dióxido de carbono (CO₂). O gás natural pode ser utilizado em vários processos de reforma visando à produção de H₂, como é o caso deste trabalho, através da reforma a vapor do CH₄ representado por:



Paralelamente a reação de reforma tem-se também a reação de deslocamento gás água representada por:



Para que o processo de reforma a vapor do CH₄ possa ser realizado é necessária a utilização de um catalisador. Industrialmente o catalisador utilizado é o Ni/Al₂O₃, que apesar de apresentar um baixo custo tem como inconveniente a deposição de carbono e a conseqüente desativação quando se trabalha com composições de hidrocarboneto e vapor próximas da composição estequiométrica.

Para que a desativação por deposição de carbono seja evitada, industrialmente utiliza-se uma razão vapor/carbono (V/C) superior à estequiométrica, ou seja, com valores entre 3 e 4. Porém, a utilização de quantidade de vapor acima da estequiométrica acarreta um ônus de custo ao processo já que a quantidade de energia necessária para se vaporizar a água será maior.

Visando-se evitar a deposição de carbono e mudanças estruturais no catalisador são utilizados promotores metálicos e/ou óxidos ao catalisador de Ni/Al₂O₃. Neste trabalho serão utilizados os promotores metálicos Ag e Au para o Ni visando à obtenção de catalisadores resistentes à deposição de carbono. Este trabalho tem por objetivo estudar o papel destes promotores no aumento da resistência à deposição de carbono.

2 – Revisão Bibliográfica

Nesta seção serão apresentados os trabalhos publicados na literatura aberta relacionados ao estudo realizado.

2.1 – O Catalisador

Trimm ⁽²⁾, reporta a utilização do níquel (Ni) suportado como catalisador para a reforma à vapor do CH₄, devido ao baixo custo do metal e à sua alta atividade deste. Contudo, as altas temperaturas associadas à reforma a vapor visando à produção de H₂, também favorecem a formação de carbono, o qual promove a desativação do catalisador por encapsulamento ou entupimento do leito. Estratégias para minimizar a formação de carbono têm sido propostas como, por exemplo:

- i) i) limitar a formação de carbono com a adição de H₂O além do valor estequiométrico, o que encarece o processo de reforma;
- ii) ii) uso de catalisadores alternativos como os de metais nobres, mais resistentes ao carbono e mais ativos, todavia, muito mais caros que os catalisadores a base de Ni;
- iii) iii) alimentação de traços de enxofre, processo desenvolvido industrialmente que requer um controle preciso da quantidade alimentada;
- iv) iv) adição de metais promovendo o catalisador de Ni para controle do tamanho de partícula, importante no processo de formação de

carbono. Este autor sugere que este último tipo de promoção reduz a formação de carbono através do controle do tamanho de partícula e na interferência da formação de carbeto de níquel, intermediário do carbono encapsulante ou do carbono whisker.

É interessante que o segundo metal adicionado forme uma liga superficial com Ni já que o carbeto é formado também superficialmente e que o metal forme o mesmo tipo de ligação que o carbeto faz com o Ni. Neste sentido é esperado que as propriedades do Ni sejam modificadas com a adição do promotor⁽³⁾.

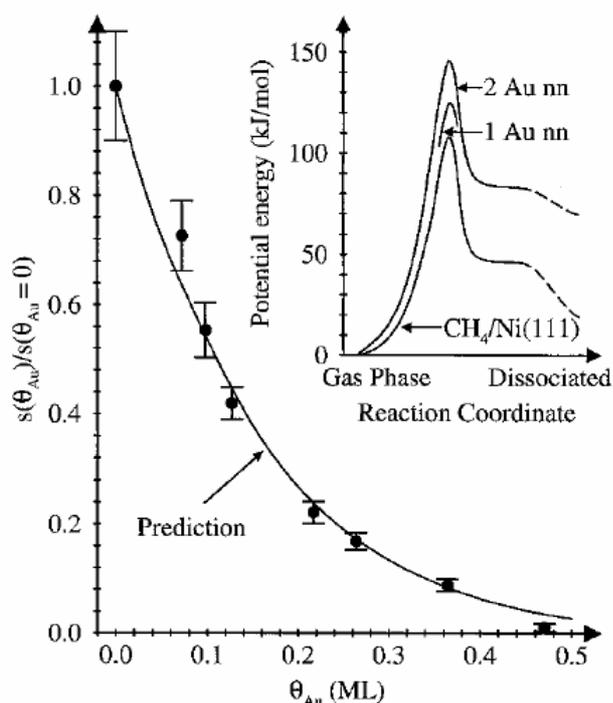
Besenbacher e autores⁽⁴⁾ mostram que o Au ligado à superfície do catalisador de Ni aumenta a sua efetividade na reforma a vapor. O sistema Au/Ni pertence à classe de metais que formam ligas estáveis na superfície e o calor de solução do Au no Ni é positivo (27 kJ/mol) indicando que o primeiro metal forma liga superficial. Os autores citam ainda que o Au possui uma densidade eletrônica mais extensa que o átomo de Ni e que este tem sua densidade eletrônica superficial aumentada quando átomos de Au formam ligas superficiais. Poderia se dizer que os átomos de Au ajudam a diminuir a energia superficial do Ni. Ligando a modificação do catalisador de Ni pelo Au à reforma a vapor, os autores discutem que dois fatores são determinantes para a aplicabilidade do catalisador:

- v) a habilidade da superfície em ativar a molécula de hidrocarboneto. Esta ativação é prejudicada conforme a quantidade de promotor é aumentada, tendo sido isto determinado por DFT (Teoria da Densidade Funcional), sendo que um átomo de Au vizinho ao átomo de Ni aumenta em 16 kJ/mol e dois átomos de Au aumenta

em mais de duas vezes este a barreira de dissociação do CH₄ (Figura 2.1);

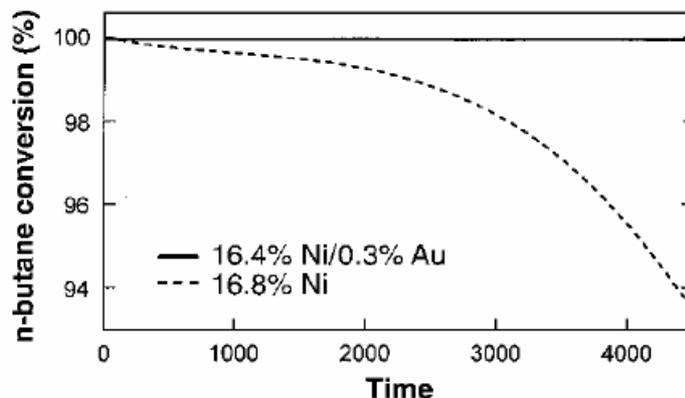
- vi) ii) a tendência da superfície em fazer com que o C ligado forme grafite, a qual é prejudicada de forma mais efetiva que a ativação da molécula de CH₄, a ser discutido no próximo tópico.

Experimentalmente os autores observaram que na reforma a vapor do n-butano não houve formação de carbono (Figura 2.2) além de observarem a formação da liga superficial entre o Au e o Ni, determinado por EXAFS (Figura 2.3).



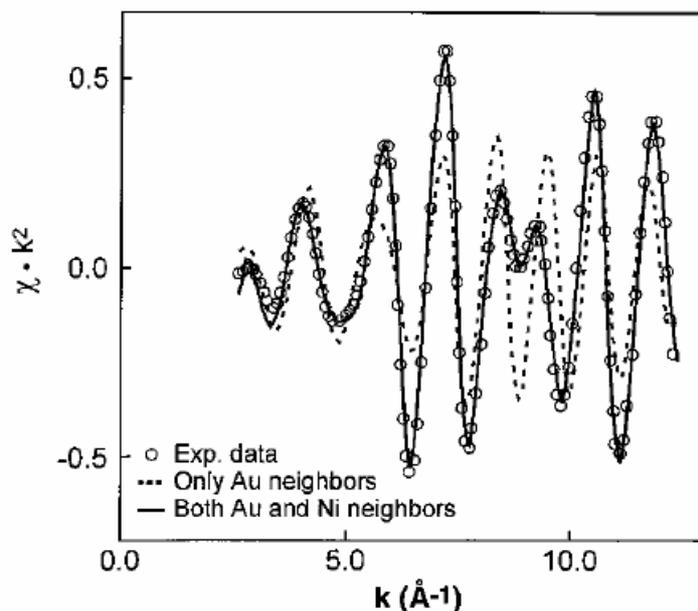
Fonte: Science, 1998, v. 279, p. 1914 ⁽⁴⁾.

Figura 2.1 – Probabilidade de dissociação do CH₄ sobre o Ni(111) em função da cobertura de Au. De dentro: probabilidade de dissociação sobre a superfície de Ni(111) limpa e com 1 ou 2 átomos de Au vizinho.



Fonte: Science, 1998, v. 279, p. 1914 ⁽⁴⁾.

Figura 2.2 – Conversão do n-butano em função do tempo durante a reforma a vapor com mistura 3% n-butano, 7% hidrogênio, 3% água em hélio e velocidade espacial de 1,2 h⁻¹.

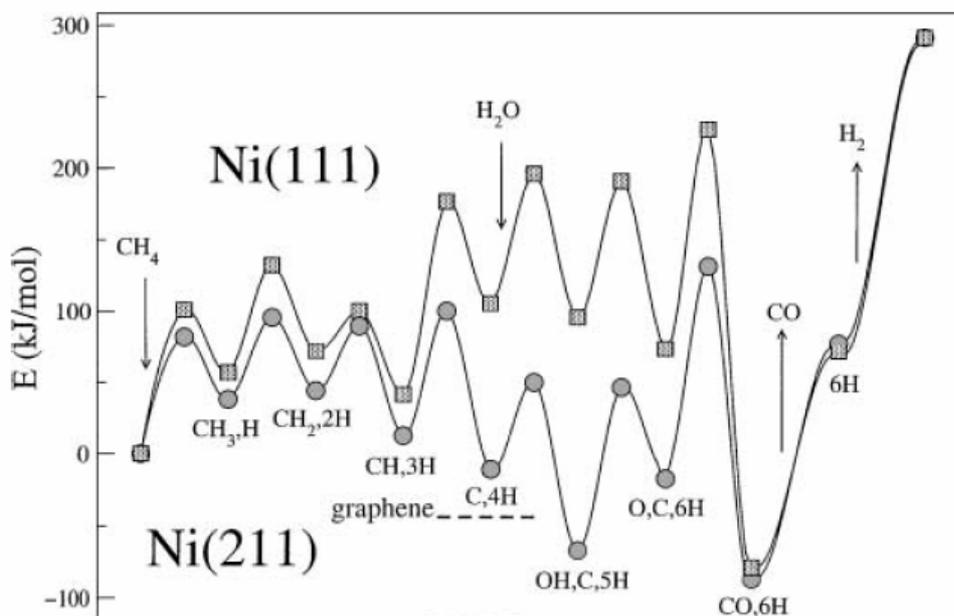


Fonte: Science, 1998, v.279, p. 1914 ⁽⁴⁾.

Figura 2.3 – k^2 – Espectro de EXAFS, $\chi^{(k)}$, após a extração da contribuição do escudo do vizinho mais próximo da camada L₃ do Au no catalisador Au/Ni.

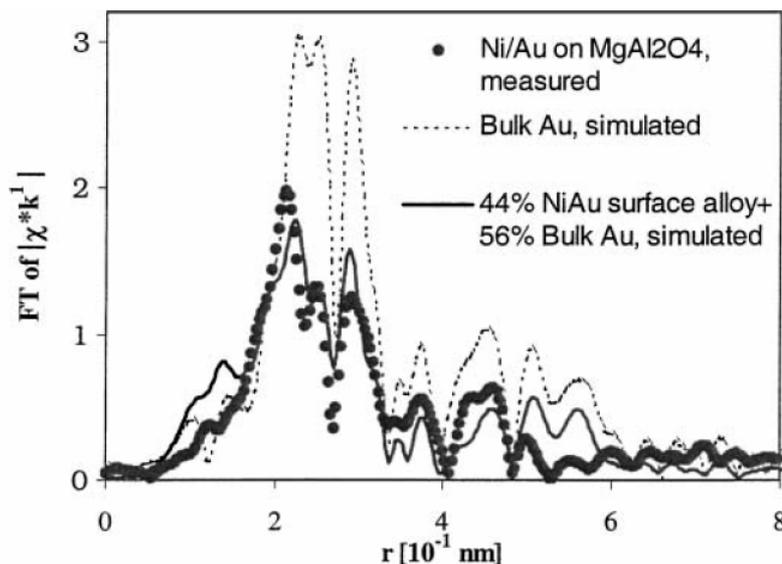
Bengard e autores ⁽⁵⁾ citam que nos catalisadores de Ni há no mínimo dois tipos de sítios ativos para a reforma a vapor, como pode ser observado na Figura 2.4: i) superfícies do tipo degraus ou cantos, que são os mais ativos e associados à nucleação da formação de grafite e; ii) superfícies do tipo terraços que são menos

ativos para a reforma e que estão presentes em maior quantidade. Os valores de DFT para o átomo de Au ligado à superfície de Ni do tipo degraus ou cantos é favorecida em 36kJ/mol em relação à superfície planar de Ni. Na Figura 2.5 é ilustrado o espectro de EXAFS obtido pelos autores onde indica a formação de liga superficial entre Au e o Ni.



Fonte: Journal of Catalysis, 2002, v. 209, p. 366⁽⁵⁾.

Figura 2.4 – Energia das espécies sobre Ni(211) e Ni(111). Todas as energias são relativas ao CH₄ e H₂O nas fases gasosas e calculadas usando os resultados para as espécies individuais.



Fonte: Journal of Catalysis, 2002, v. 209, p. 376 ⁽⁵⁾.

Figura 2.5 – Magnitude do Espectro de EXAFS com Transformada de Fourier na camada L_3 do Au à temperatura ambiente.

Wei e Iglesia ^(6-9, 23), realizaram o estudo da medida de energia de ativação (E_a) da reação de reforma a vapor do CH_4 para vários metais onde alguns valores são mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Valores de E_a e fator pré-exponencial (k_0) obtidos por Wei e Iglesia.

Catalisador	E_a (kJ/mol)	k_0 ($s^{-1} \cdot kPa^{-1}$)	Referência
1,6%Pt/ZrO ₂	75	$2,0 \times 10^4$	8
0,4%Rh/Al ₂ O ₃	109	$7,3 \times 10^5$	7
7,0%Ni/MgO	102	$2,5 \times 10^5$	6
3,2%Ru/Al ₂ O ₃	91	$4,7 \times 10^4$	9
0,8% Ir/ZrO ₂	87	$9,9 \times 10^4$	23

Os autores puderam verificar que a variação da P_{CH_4} era linearmente proporcional à taxa direta da reação de reforma e que a variação das P_{H_2O} , P_{H_2} e

P_{CO} não influenciaram na taxa direta da reação. Segundo os autores, estas respostas cinéticas para as concentrações de reagentes e produtos são consistentes com a taxa determinante da ativação do CH_4 sobre superfícies essencialmente livres de intermediários ou produtos co-adsorvidos. ⁽⁷⁾

Bligaard e autores ⁽¹⁰⁾ citam que o efeito de compensação foi observado em 1908 por Wilson para o caso da emissão de elétrons a partir de uma superfície de platina aquecida em atmosfera de H_2 . Posteriormente foi descoberto em catálise heterogênea por Palmer e Constable, tendo sido observado para um grande número de reações químicas homogêneas e heterogêneas. Os autores, através da reação de síntese da amônia, explicaram o efeito de compensação nos termos da mudança do regime cinético concomitante com as mudanças na energia de ativação aparente (E_a^{ap}), sendo esta referente àquela medida experimentalmente, e no fator pré-exponencial. Em suas observações puderam verificar que o processo de síntese não pode ter uma baixa energia de ativação sem que haja compostos intermediários mais estáveis na superfície, ou seja, os sítios ativos para a reação estariam bloqueados devido ao nitrogênio quimissorvido. Para a reforma a vapor isto implicaria em uma ativação do CH_4 de forma mais rápida e produzindo um carbono mais estável superficialmente, matando o catalisador. Os autores consideraram uma seqüência simples de etapas para o modelo cinético com a molécula precursora de fácil ativação e puderam verificar que somente dois parâmetros envolvendo as propriedades do catalisador eram necessários para a solução do modelo: a E_a e a energia de quimissorção dissociativa (ΔE_1), as quais apresentaram uma relação linear entre si implicando que o ΔE_1 pode ser usado para caracterizar o sistema. O modelo apresentou, claramente, o efeito de

compensação, relacionado, ainda, à fração de sítios expostos. Isto quer dizer que uma mudança na E_a^{ap} e no fator pré-exponencial é causado por uma mudança no regime cinético, e este, por uma mudança na cobertura da superfície. Os autores propuseram também as mesmas etapas de reação, contudo para uma molécula de forte interação, portanto mais difícil de dissociar, onde primeiro ocorria a quimissorção seguida de dissociação. Observaram que neste caso o efeito de compensação ocorre da mesma forma podendo-se supor que uma mudança da fração de sítios expostos causasse uma mudança no regime cinético. Com o uso de cálculos de teoria de densidade funcional (DFT) Bligaard e autores⁽¹⁰⁾ apresentam que o efeito de compensação, para a reação de síntese da amônia, e que o modelo empregado contém o efeito de compensação sendo que este não é apenas devido a mudanças na barreira de ativação e do fator pré-exponencial da etapa limitante de velocidade. Os autores procuram através da teoria do estado de transição explicar o efeito de compensação comparando a dissociação do N_2 sobre a superfície de Ru e Pd, observando que a barreira para dissociação difere em 200 kJ/mol entre estas superfícies, porém o pré-fator calculado difere em apenas 10% . Resultados similares são obtidos para ativação do CH_4 sobre as superfícies de diferentes metais (Pt, Rh, Ru e Ni), onde o fator pré-exponencial calculado apresenta valores similares entre si^(9, 10), mostrando que o efeito de compensação não pode ser explicado pelos cálculos realizados pela teoria do estado de transição. Bligaard e autores⁽¹⁰⁾ utilizando a reação de síntese da amônia demonstram que existe uma relação linear entre a energia de ativação para a etapa limitante de velocidade, a qual é a dissociação do N_2 , e a estabilidade do N^* adsorvido na superfície, ou seja, a energia de ligação. Portanto a energia do estado de transição segue

essencialmente a energia de adsorção do N^* na superfície dos diferentes metais. Estes dados significam que não existe catálise com baixa barreira para ativação do reagente, pois isto implicaria em uma forte interação do reagente com o sítio ativo, bloqueando-o.

Por outro lado a baixa estabilidade do N_2 na superfície implica em uma alta E_a^{ap} e alta concentração de sítios ativos livres para que ocorra a reação também impossibilitando a reação devido a não ativação da molécula. Existe então um ótimo de atividade em função da energia de adsorção. Com os dados de TOF calculados utilizando o modelo cinético de síntese da amônia, assumindo todos os parâmetros constantes com exceção E_a e a energia potencial dos intermediários da reação, os autores obtiveram um máximo de velocidade de reação em função da energia de adsorção do N_2 . O efeito de compensação entre o fator pré-exponencial e E_a^{ap} , calculados a partir do modelo cinético de síntese da amônia, apresenta um significativo aumento na região onde se observa um aumento de velocidade de reação com o aumento da energia de adsorção do nitrogênio.

Parizotto ⁽¹⁷⁾ estudou catalisadores de Ni/Al_2O_3 promovidos com Ag aplicados à reforma a vapor do CH_4 e observou que a presença de Ag em teor $\leq 0,3\%$ em peso promove um deslocamento das bandas de alta frequência, obtidas por DRIFTS-CO, para menor frequência, sugerindo a formação de sítios do tipo $Ag-Ni$ e maior densidade eletrônica, em relação ao catalisador de $15Ni/Al_2O_3$. Nos ensaios acelerados de estabilidade, aos quais eram realizados com razão vapor/carbono = 0,5 e temperatura de $600^\circ C$, a resistência à deposição de carbono é atribuída à formação de sítios tipo $Ag-Ni$, sendo que esta interação promove a geração de efeitos geométricos e modificações eletrônicas na superfície do metal,

o que desfavorece a formação de filamentos de carbono. Os catalisadores preparados pela autora foram utilizados neste trabalho visando a medidas de atividade catalítica que serão descritas em detalhes no capítulo de materiais e métodos.

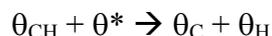
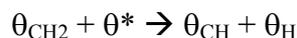
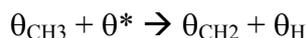
2.2 - Deposição de Carbono

Nos últimos anos vários mecanismos para reação de reforma a vapor do CH₄ tem sido propostos. Estes vários mecanismos podem ser divididos em duas classes: a) os mecanismos do tipo proposto por Xu e Froment⁽¹⁹⁾, no qual o CH₄ é inicialmente adsorvido na superfície do Ni (*CH₄) e as etapas determinantes da velocidade de reação são aquelas onde envolvem a decomposição de intermediários oxigenados adsorvido na superfície do catalisador do tipo CHO* \leftrightarrow CO* + H* e CHO* + O* \leftrightarrow CO₂* + H*; b) outra classe de mecanismos é descrito por Wei e Iglesia⁽⁷⁾, no qual a etapa determinante da velocidade é a adsorção do CH₄ através da colisão da molécula de CH₄ com a superfície do catalisador formando intermediários do tipo *CH_x, este intermediário se decompõe até a formação do carbono atômico na superfície do catalisador *C. O carbono então formado reage com o oxigênio atômico na superfície *O para a formação de CO.

Segundo os mecanismos chamados aqui de classe a) a formação de carbono na superfície do catalisador ocorre através de reações paralelas do tipo:



e o mecanismo chamado de classe b) o carbono atômico é um intermediário para formação de CO. Os resultados experimentais para a formação de carbono sobre a superfície de catalisador de Ni, obtidos por Wei. e Iglesia ⁽⁷⁾ concordam com o mecanismo denominado aqui de classe b, o qual pode ser representado pelas etapas elementares representadas por:



Segundo este mecanismo de reação a concentração de carbono termodinamicamente ativo (a_{C^*}) depende da pressão parcial dos reagentes e produtos, dos valores das constantes de velocidade e constantes de equilíbrio de varias etapas elementares da reação global ⁽⁶⁾.

Segundo este mecanismo de reação a concentração de carbono termodinamicamente ativo para a reação é dado por:

$$a_{\text{C}^*} = k_c [(k_1 P_{\text{CH}_4} / K_2 k_3 K_4 P_{\text{CO}_2}) + (k_{-3} P_{\text{CO}} / K_2 k_3 K_4 P_{\text{CO}_2})] P_{\text{CO}} \quad (2.1)$$

onde K_2 ...constante de equilíbrio para a reação $\text{CO} + \text{O}^* \leftrightarrow \text{CO}_2$;

K_4 ...constante de equilíbrio para a reação $\text{H}^* + \text{H}^* \leftrightarrow \text{H}_2$;

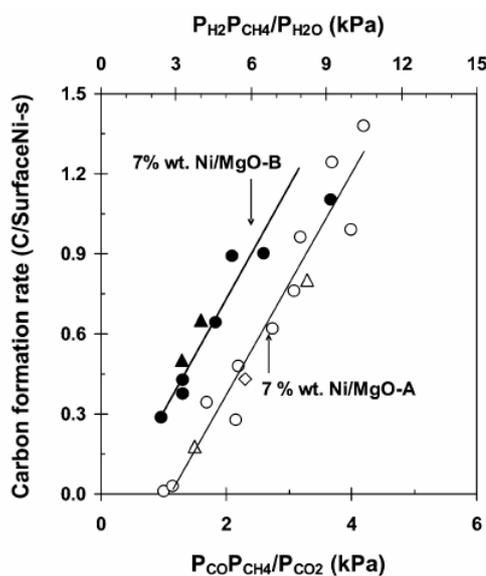
k_1 ...coeficiente da taxa de ativação do CH_4 ;

k_3 ...coeficiente da taxa direta de $\text{C}^* + \text{O}^* \leftrightarrow \text{CO}$.

Quando a etapa de remoção de carbono por oxigênio ($\text{C}^* + \text{O}^* \leftrightarrow \text{CO}^* + *$) está em quase equilíbrio, a efetividade na remoção do carbono decresce e a equação acima se torna:

$$a_{\text{C}^*} = k' P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.2)$$

A Figura 2.6, apresentada por Wei e Iglesia ⁽⁶⁾, permite verificar que, dependendo das condições experimentais, podem-se realizar experimentos onde a formação de carbono se torna viável à sua análise. A Figura 2.6 nos dá suporte para a verificação se as condições experimentais descritas no item 3.5.2 faz com que haja a formação de carbono durante a reação.



Fonte: Journal of Catalysis, 2004, v. 224, p. 381 ⁽⁶⁾.

Figura 2.6 – Efeito da $P_{\text{H}_2} P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2\text{O}}$ na formação de carbono.

Bengarard e autores ⁽⁵⁾ efetuando cálculos empregando a teoria de densidade funcional (DTF) na ativação do CH_4 para formação de $^* \text{CH}_3$ e $^* \text{H}$ sobre

superfície de Ni (111) e Ni (211), verificaram uma maior estabilidade e menor barreira para ativação do CH₄ quando ativado em sítios de Ni (211). Considerando que o modelo de superfície do tipo Ni (111) representa uma superfície sem defeitos, enquanto que o Ni (211) representa uma superfície com degraus, estes resultados sugerem uma maior reatividade do CH₄ quando ativado sobre superfícies de Ni com defeitos em relação a superfícies planas. Os autores também obtêm que a formação $*C + 4*H$ a partir de CH₄ sobre a superfície de Ni (211) é um processo exotérmico, enquanto que sobre a superfície de Ni (111) é um processo endotérmico. O $*C$ em sítios de Ni (211) apresenta uma energia ligeiramente superior ao carbono grafítico em uma monocamada, enquanto que o carbono adsorvido sobre sítios de Ni (111) apresenta uma alta energia relativamente ao Ni (211) e ao carbono grafítico. Os cálculos de DTF para a adsorção de água sobre os dois tipos de superfície ($H_2O^* + * \Leftrightarrow OH^* + H^*$) mostram que a água encontra-se fracamente ligada com -2 e -1 kJ/mol sobre a superfície de Ni(211) e Ni(111), respectivamente. A barreira para ativação da água é de 91kJ/mol para Ni(111) e 38 kJ/mol para Ni (211). O intermediário OH* quando adsorvido sobre a superfície de Ni (211) apresenta-se 70 kJ/mol mais estável que o estado mais estável sobre a superfície Ni(111). A barreira para reação $OH^* + * \Leftrightarrow O^* + H^*$ para a superfície plana Ni (111) é de 96 kJ/mol, enquanto que para Ni (211) a barreira é de 114 kJ/mol. Energeticamente o oxigênio é similar quando adsorvido sobre os dois tipos de superfície Ni(111) ou Ni(211).

Estes resultados sugerem que os sítios de Ni com baixa coordenação favorecem a ativação do CH₄ com a formação de espécies CH_x. Por outro lado

estes sítios de Ni com baixo grau de coordenação favorecem a formação de espécies C^* , as quais apresentam energias próximas ao carbono grafítico em uma monocamada. Considerando-se a baixa reatividade do carbono grafítico, então é de se esperar uma baixa reatividade do C^* em sítios de baixa coordenação e que o C^* adsorvido em sítios com alto grau de coordenação apresente alta energia em relação ao carbono grafítico em uma monocamada, sendo mais reativo. A partir desta interpretação é razoável supor que o carbono adsorvido em sítios de baixa coordenação são nucleadores da formação do carbono grafítico, a qual ocorreria através da migração do C^* adsorvido em sítios de alta coordenação para a formação de uma monocamada de carbono sobre a superfície do Ni. Embora a água encontre-se fracamente ligada sobre a superfície do Ni os sítios de Ni de baixa coordenação favorecem a ativação de água e as espécies OH^* são mais estáveis quando adsorvidas sobre os sítios de baixa coordenação. Isto favoreceria um aumento da fração de sítios recobertos com espécies OH^* , as quais são precursoras do oxigênio O^* envolvido na remoção do carbono adsorvido. Considerando-se:

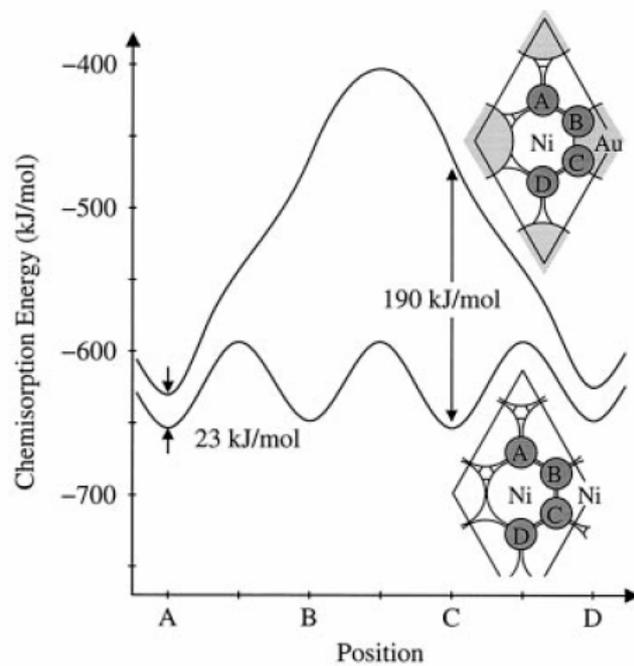
- i) que as espécies de O^* são energeticamente similares quando adsorvida sobre os sítios de Ni com diferentes graus de coordenação;
- ii) que os resultados cinéticos para reforma a vapor do CH_4 sobre diferentes metais mostram que a reação é de ordem próxima a zero para um amplo intervalo de pressão de água ⁽⁶⁾ indicando assim que a superfície de Ni é facilmente saturada com os intermediários de dissociação da água. É razoável esperar que

diferentes estruturas superficiais do Ni não exerçam efeito pronunciado na estabilidade do catalisador através da ativação da água, mas sim, exerçam um efeito marcante na estabilidade do catalisador através da estabilidade do intermediário C*. Os sítios de Ni com baixo grau de coordenação favorecem a formação destas espécies, as quais seriam nucleadoras da formação do carbono grafítico.

Os resultados dos cálculos através de DTF ⁽⁵⁾ demonstram que o Au quando adsorvido em sítios de Ni de baixa coordenação são favorecidos em 36 kJ/mol em relação ao Au adsorvido em faces de Ni (111). Christensen et al. ⁽²⁰⁾ calcularam a energia de segregação e de mistura para todas as combinações possíveis entre os metais de transição e, utilizando-se o Ni como substrato encontrou $e_{segr} < 0$ e $e_{mix} > 0$ para ambos os metais Ag ou Au como adsorbato. Estes resultados mostram que a presença destes metais na superfície do Ni é totalmente dispersa (sem aglomeração de Ag-Ag ou Au-Au), é termodinamicamente favorecida em relação à formação de liga *bulk* ou segregação destes metais no seio ou na superfície do substrato. Os deslocamentos do centro da banda-d em elétron volts para metais de transição como substrato e uma monocamada de um segundo metal de transição foi calculada por Ruban et al. ⁽²¹⁾. Para o Ni como substrato de Ag e Au na sobre-camada encontra-se o deslocamento da banda-d em -1,14 eV e -2,10 eV, respectivamente. Estes resultados indicam que ambos os átomos de Ag ou Au são termicamente estáveis na superfície do Ni.

Rostrup-Nielsen ⁽³⁸⁾ estudou o efeito da adição de K sobre catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃, onde obteve um aumento da resistência à formação de carbono grafitico com a adição de 2% em peso de K sobre a superfície de um catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃, contendo 20% em peso de Ni. O catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ apresenta uma área superficial de Ni de 3,62 m²/g e o catalisador promovido K-Ni/ γ -Al₂O₃ apresenta uma área superficial de Ni de 4,19 m²/g. Embora os valores de área superficial metálica entre estes catalisadores sejam similares, a adição de K proporcionou um forte decréscimo na atividade catalítica para reforma a vapor do etano de 0,82 para 0,19 molg⁻¹s⁻¹. Os resultados dos cálculos através de DTF indicam que o K apresenta uma maior estabilidade quando adsorvido sobre sítios de Ni com baixo grau de coordenação ⁽⁵⁾. O forte decréscimo na atividade para os catalisadores promovidos com K é atribuído ao bloqueio dos sítios mais ativos para a reação de reforma a vapor do etano.

Besenbacher e autores ⁽⁴⁾ apresentam, também por cálculos de DFT, que a estabilidade do carbono atômico diminui quando há átomos de Au vizinho ao átomo de Ni (Figura 2.7), contudo, a estabilidade do carbono atômico é mais influenciada pela adição de Au do que a ativação do CH₄.



Fonte: Science, 1998, v. 279, p. 1914 ⁽⁴⁾.

Figura 2.7 – Energia de adsorção calculada para o átomo de C sobre a superfície de Ni(111) em função da posição ao longo da superfície.

3 - Materiais e Métodos

Os reagentes utilizados durante este trabalho com seus respectivos fabricantes e purezas estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Lista dos reagentes utilizados com suas purezas, fórmula e fornecedores.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Nitrato de níquel Hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,99%
Alumina comercial	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Strem Chemicals	96%
Nitrato de lantânio hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,9%
Ácido tetracloro Aurato	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,9999%
Nitrato de amônio	NH_4NO_3	Reagen	99,99%
Hidróxido de sódio	NaOH	Merck	99%
Hidróxido de Amônio	NH_4OH		
Ácido nítrico	HNO_3	Synth	
Hidrogênio	H_2 AP	White Martins	99,99%
Hidrogênio	H_2 UP	White Martins	99,9999%
Nitrogênio	N_2 AP	White Martins	99,99%
Hélio	He AP	White Martins	99,99%
Metano	CH_4	White Martins	99,99%
Ar medicinal	$\text{O}_2 + \text{N}_2$	White Martins	99,99%

3.1 - Síntese do complexo $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$

O complexo $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ foi sintetizado conforme descrito por Skibsted ⁽¹¹⁾, onde 0,86g do sal HAuCl_4 foi adicionado a uma solução de 75 mL de H_2O com 90 g de NH_4NO_3 que se encontrava em um balão de duas bocas.

A um frasco de kitassato contendo NaOH na forma de pastilhas foram gotejados, utilizando um funil de separação, NH_4OH , para a geração de $\text{NH}_3(\text{g})$. O

gás resultante foi então borbulhado na solução contendo Au no balão de duas bocas. A partir deste momento, a solução com o sal de Au estava imersa em banho de gelo. O borbulhamento de NH_3 foi realizado em excesso para um maior deslocamento da reação no sentido de produção do complexo. Isso fez com que o pH da solução chegasse a 8, não ultrapassando esse valor.

O balão de duas bocas foi então fechado e permaneceu em repouso por toda a noite ainda em banho de gelo. O precipitado formado de coloração branca foi então filtrado a vácuo e lavado com solução de HNO_3 1,5M para retirada do NH_4Cl , resíduo da reação.

3.2 - Preparação dos catalisadores

Os catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, promovido com Au ou Ag foram preparados conforme descrito a seguir:

3.2.1 – Tratamentos térmicos da Al_2O_3 .

Para a preparação dos catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a alumina comercial foi calcinada à 900°C por 8h e rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, para que esta pudesse obter estabilidade térmica.

3.2.2 – Impregnação do Ni.

Para a impregnação do Ni a Al_2O_3 foi pesada a quantidade de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ suficiente para fornecer 15% em peso de Ni referente à massa de Al_2O_3 pesada.

O sal foi então dissolvido em H_2O deionizada na proporção de 1 mL de H_2O para cada 1 g de Al_2O_3 . A solução de Ni foi então gotejada à Al_2O_3 que estava em um béquer e este, em um recipiente contendo água, sobre uma chapa de aquecimento. Após a completa adição da solução contendo o Ni a Al_2O_3 o material resultante foi levado à estufa a 60°C permanecendo nesta por 12h.

O material foi calcinado à 450°C por 2h e rampa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ para a decomposição do nitrato. A partir deste ponto o catalisador 15%Ni/ Al_2O_3 será mencionado como NiAl.

Para que não houvesse diferenciação entre os catalisadores quanto ao teor de Ni utilizado foi preparado somente um lote de Ni/ Al_2O_3 o qual foi utilizado para a preparação dos catalisadores promovidos. O método empregado para a preparação do catalisador Ni/ Al_2O_3 proporciona a mínima perda da solução utilizada para a impregnação fornecendo assim o teor real de metal próximo ao nominal.

3.2.3 – Impregnação do promotor Au.

Para a preparação dos catalisadores de Ni/Al promovido com Au foi empregado o procedimento sugerido por Jens Kehlet Norkov, um dos autores da patente n°. US 5997835 ⁽¹⁴⁾.

O catalisador Ni/Al foi tratado termicamente em H₂ à 650°C por 4h e em seguida resfriado em fluxo de N₂ para então ser mantido pressurizado neste tipo de atmosfera.

Concomitante ao tratamento térmico do Ni/Al, descrito acima, uma solução de HNO₃ 0,33M contendo o complexo de Au, na quantidade adequada a fornecer o teor em massa desejado do promotor, foi desaerada com Ar por 0,5h.

Depois de transcorrido o tempo de desaeração a solução de Au foi transferida para um béquer e o catalisador de Ni foi despejado no béquer referido. Agitou-se com bastão de vidro. O procedimento de impregnação do Au, descrito acima, foi todo realizado em um recipiente em atmosfera de Ar. O béquer contendo o catalisador foi levado à estufa à 110°C e permaneceu nesta por 24h.

Os teores mássicos de Au utilizados foram 0,18, 0,55, 1,1 e 1,8% em peso referente ao material Ni/Al.

Na Tabela 3.2 são apresentados os catalisadores preparados e suas respectivas simbologias adotadas para este trabalho.

Tabela 3.2 – Catalisadores promovidos com Au e suas respectivas simbologias

Catalisador	Simbologia
15%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	NiAl
0,18%Au15%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	0,18AuNiAl
0,55%Au15%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	0,55AuNiAl
1,1%Au15%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	1,1AuNiAl
1,8%Au15%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	1,8AuNiAl

3.2.4 – Impregnação do promotor Ag.

Para a preparação do catalisador de Ni/Al promovido com Ag foi utilizado o método da co-impregnação utilizado por Parizotto ⁽¹⁷⁾, sendo que uma solução contendo os sais de Ni e Ag foi gotejada à Al₂O₃ em um procedimento semelhante ao utilizado para a preparação do NiAl descrito no item 3.2.2. Na Tabela 3.3 são apresentados os catalisadores utilizados e suas respectivas simbologias adotadas para este trabalho.

Tabela 3.3 – Catalisadores promovidos com Ag e suas respectivas simbologias

Catalisador	Simbologia
15%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	NiAl
0,1%Ag15%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	0,1AgNiAl
0,3%Ag15%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	0,3AgNiAl
0,6%Ag15%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	0,6AuNiAl

3.2.5 – Preparação do NiAl com solução de ácido.

Para efeito de comparação com os catalisadores promovidos com Au uma amostra de NiAl sofreu o processo de impregnação com solução de HNO₃ 0,33M seguindo-se o mesmo procedimento descrito no item 3.2.3 contudo, sem a adição do sal de Au à solução ácida.

3.3 – Caracterização do [Au(NH₃)₄](NO₃)₃

A técnica de infravermelho com frequência de varredura entre 400 e 4000 cm⁻¹ utilizando-se o aparelho modelo MB – Series Arid – Zone da marca Bomem foi utilizada para a caracterização dos sais [Au(NH₃)₄](NO₃)₃ e HAuCl₄. Os sais foram diluídos em KBr na proporção de 1:5 % e analisados por transmissão.

3.4 – Caracterização dos catalisadores

Para a caracterização dos catalisadores foram empregadas as seguintes técnicas.

3.4.1 – Redução a Temperatura Programada (TPR).

A técnica de RTP foi realizada em um equipamento do tipo Micrometrics Pulse ChemiSorb 2707 no qual 0,0150g do catalisador foi tratado termicamente,

em um reator de quartzo, com uma mistura 5% H_2/N_2 a um fluxo de 30mL/min, controlado por um controlador de fluxo mássico tipo Matheson , e rampa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C.

Após a passagem pela amostra o gás foi conduzido ao *trap* mantido a -20°C para a condensação da H_2O gerada no processo. O gás foi analisado por um detector de condutividade térmica (DCT) e o sinal gerado foi transferido a um microcomputador para que o perfil de redução fosse gerado.

3.4.2 – Dessorção de H_2 à Temperatura Programada (TPD- H_2).

Para o cálculo da área metálica a técnica de DTP- H_2 foi realizada no mesmo equipamento do ensaio de RTP onde 0,12g do catalisador foram reduzidos em 40mL/min de H_2 UP, sendo o fluxo controlado por um controlador de fluxo mássico tipo Matheson, a 800°C por 6h com rampa de aquecimento de 10°C/min.

Em seguida o catalisador foi resfriado com Ar a 40mL/min até a temperatura ambiente para que se pudesse realizar a quimissorção de H_2 . O resfriamento não deve ser feito em atmosfera contendo H_2 para que não se formem compostos do tipo hidroaluminato de Ni ⁽¹⁵⁾.

Para a quimissorção de H_2 foi utilizado H_2 UP a 40mL/min e este fluxo foi mantido por 1h. Após este período efetuou-se a purga do H_2 fisissorvido com Ar a 40mL/min durante toda a noite.

Para a dessorção do H_2 quimissorvido foi utilizado Ar à 40mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 800°C sendo mantida nesta por 1h.

3.4.3 – Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do Infravermelho com Transformada de Fourier e Adsorção de CO (DRIFTS – CO).

Os espectros DRIFTS-CO foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR NICOLET 4700 NEXUS com detector MCT e beamsplitter de KBr utilizando-se o micro-reator da célula DRIFT HTHV - Spectra Tech constituída por um micro-reator de alumina microporosa na forma de cadinho acoplado a uma matriz de aço inoxidável. O micro-reator contém um termopar do tipo K (Crommel Alummel) para medir a temperatura diretamente no interior da amostra. A célula possui um domu de aço inoxidável com janela de ZnSe. Ao redor do domu há uma serpentina para a circulação de água, com a finalidade de refrigerar a janela de ZnSe. Na matriz de aço há ainda quatro conectores para as entradas e saídas dos gases e água.

Os catalisadores foram pré-reduzido à 800°C por 3h em fluxo de H₂ AP e, na célula DRIFT, os catalisadores foram submetidos ao processo de redução sob fluxo de mistura 25%H₂/N₂, com taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 2 horas à temperatura de 650°C. Em seguida a amostra foi resfriada sob fluxo constante de N₂ até a temperatura de 25°C.

Após a estabilização da temperatura da célula DRIFT em 25 °C foi coletado o espectro de referência e a seguir realizou-se o estudo da adsorção do CO sobre os catalisadores através de pulsos de CO com diferentes pressões parciais de CO (P_{CO}) em fluxo de N₂. Após cada pulso aguardou-se um intervalo de tempo de 5 minutos e realizou-se a aquisição dos espectros de infravermelho e a seguir

repetiu-se a operação até a estabilização da intensidade das bandas do CO adsorvido.

Os estudos da dessorção do CO adsorvido sobre os catalisadores foram realizados com o aumento da temperatura em intervalos de 10 °C. Os espectros DRIFTS foram coletados após cada período de aumento da temperatura da célula DRIFT, com um intervalo de tempo de 5 minutos para estabilização da temperatura. Os espectros foram coletados nas seguintes temperaturas 50, 75, 100, 150 200 e 250°C sob fluxo de N₂.

3.5 – Atividade Catalítica.

Para a realização dos testes de atividade catalítica foi empregada a reação de reforma a vapor do CH₄ sendo os catalisadores reduzidos com H₂ (AP) a 40m/min, 800°C durante 6h e rampa de aquecimento de 10°C/min.

Como reator foi utilizado um tubo de quartzo com braço lateral por onde os afluentes da reação eram alimentados. Por uma abertura superior foi inserido um poço para termopar também de quartzo. A extremidade inferior do poço foi colocada de forma a ficar enterrada no catalisador, na forma de pó, para que a temperatura da reação fosse medida de forma mais precisa. O catalisador foi colocado em um leito feito por lã de quartzo e quartzo moído. O esquema descrito acima é ilustrado na Figura 3.1.

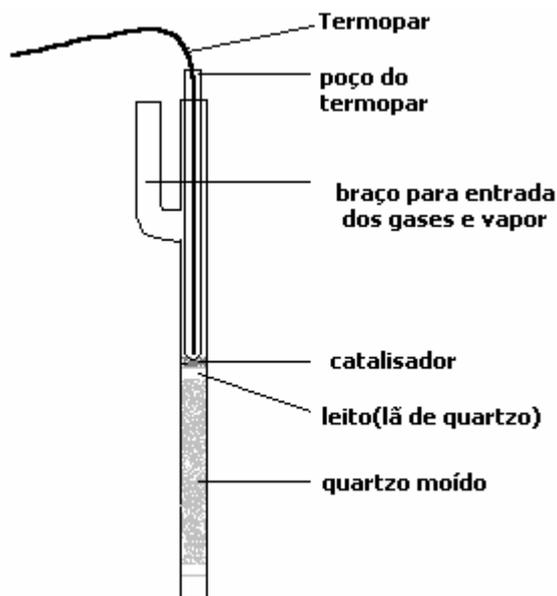


Figura 3.1 – Esquema representativo de montagem do reator de quartzo para ensaio de reforma a vapor do CH_4 .

Os gases efluentes do reator foram analisados por um cromatógrafo a gás modelo Varian 3400 com duas válvulas, uma de 6 vias e outra de 8 vias, e duas colunas cromatográficas ligadas em série-“by-pass”, uma tipo Porapak N, granulometria 80/100, 12' x 1/8'', para a análise de CO_2 e outra do tipo Peneira molecular 5A, granulometria 45/60, 4' x 1/8'', para análise do N_2 , CH_4 e CO . O gás de arraste utilizado nas colunas foi o He.

As válvulas encontram-se inicialmente na posição de carregamento do looping como mostrado na Figura 3.2. Após o carregamento os gases são analisados primeiramente pela Peneira Molecular 5A, Figura 3.3, e em seguida pela coluna Porapak N, Figura 3.4.

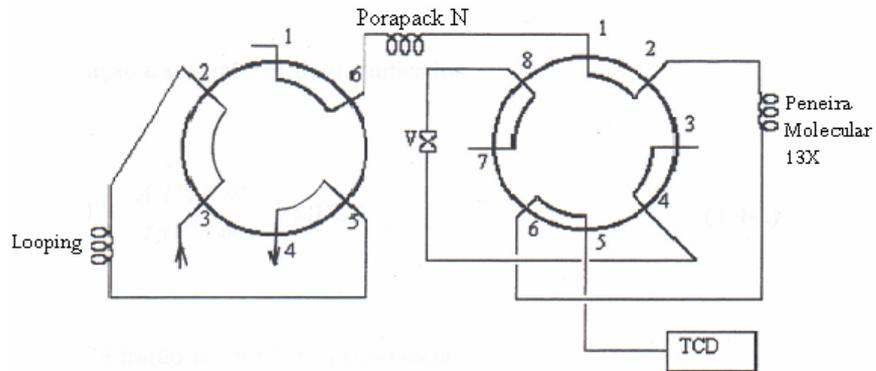


Figura 3.2 – Válvulas na posição de carregamento do looping.

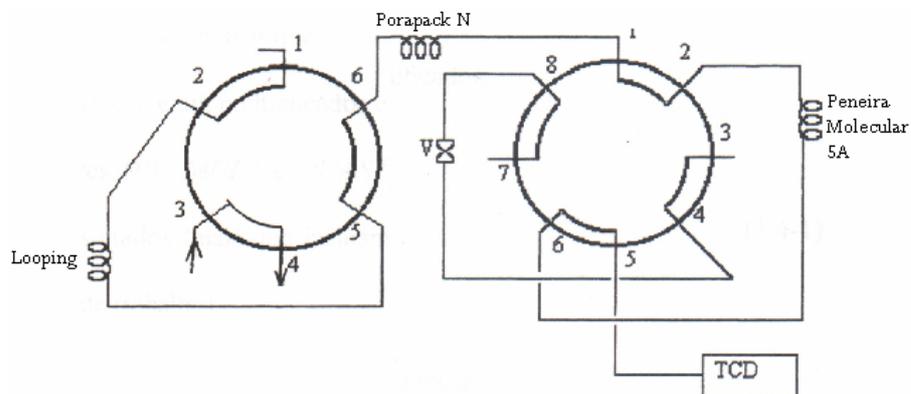


Figura 3.3 – Posição de análise dos efluentes da Peneira Molecular 5^a

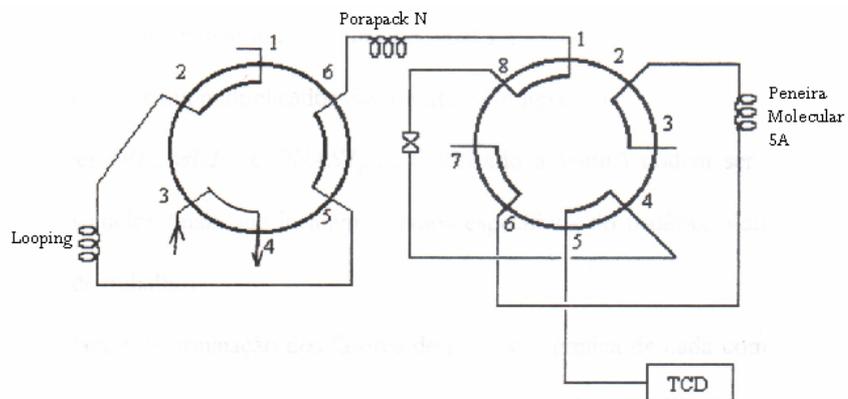


Figura 3.4 – Posição de análise do efluente da Porapak N.

Um esquema do sistema utilizado para a reação é apresentado na Figura 3.5 onde se pode observar que a alimentação dos gases e da água é feita no vaporizador. A água deionizada é alimentada ao vaporizador por uma bomba tipo pistão. Na saída do reator utilizou-se um condensador e uma peneira molecular 3A para a captura de H₂O residual.

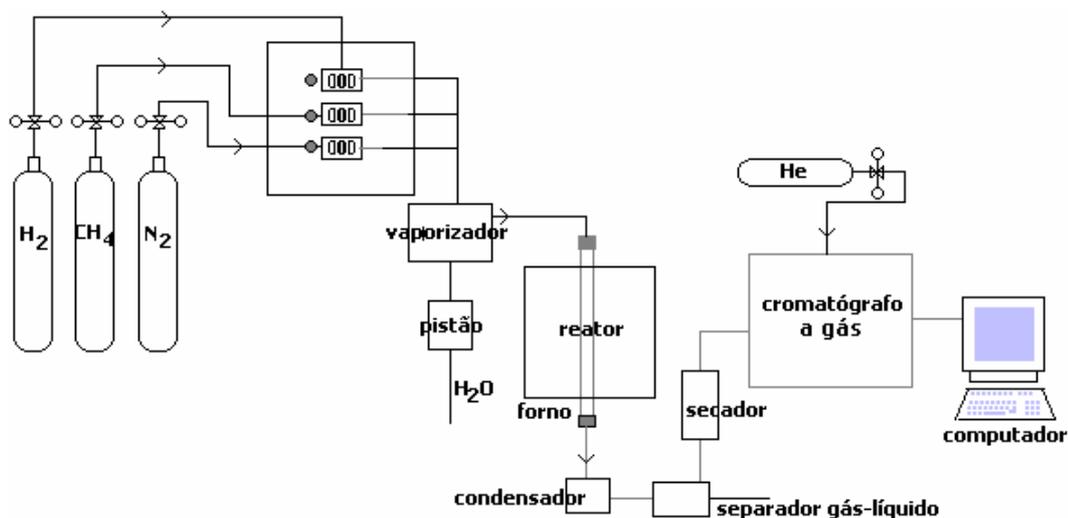


Figura 3.5 – Esquema da linha de gases utilizada na reação de reforma a vapor do CH₄.

As condições experimentais utilizadas para o teste catalítico serão apresentadas nos itens 3.5.1, 3.5.2 e 3.5.3.

3.5.1 – Medidas de Energia de Ativação Aparente (E_a^{ap})

Nos testes de atividade para a medida de E_a a reação de reforma a vapor do CH₄ foi realizada com razão molar Vapor/Carbono (V/C) = 2 com adição de H₂ e N₂ na alimentação com razão molar H₂/CH₄ = 0,58 e N₂/CH₄ = 0,61. A massa de catalisador utilizada foi de 0,12g e a temperatura foi variada de forma a se obter a conversão máxima de 10%, a qual está isenta de limitações por difusão mássica e térmica.

Segundo Wei e Iglesia ⁽⁶⁾, a reação de reforma a vapor do CH₄ direta é de primeira ordem em relação ao CH₄ e de ordem zero em relação à água. A velocidade da reação global pode ser representada por:

$$r_{CH_4} = k * P_{CH_4} \quad (3.1)$$

De acordo com Arrhenius podemos obter a E_a^{ap} mediante a equação:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a^{ap}}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Com a finalidade da determinação da energia de ativação aparente a equação (3.2) foi linearizada aplicando-se o operador ln e utilizando-se o valor de TOF, sendo este o número de moléculas que reagem por sítios ativos por tempo, em substituição ao k. A energia de ativação aparente foi calculada utilizando-se o método de mínimos quadrados linear, tendo-se como função objetivo $S = \sum (\ln TOF_{exp} - \ln TOF)^2$, onde:

TOF.exp = Valores experimentais de velocidade da reação.

$$\ln(TOF) = \ln k_0 - E_{ap}/RT$$

3.5.2 – Ensaios de acelerados de estabilidade.

Os ensaios de acelerados de estabilidade para a reação de reforma a vapor do CH_4 foram realizados à $750^\circ C$ por 8h com razão $V/C = 0,5$ e adição de H_2 e N_2 na alimentação na razão $H_2/CH_4 = 0,58$ e $N_2/CH_4 = 0,61$ utilizando-se 0,12g de catalisador. Após as 8h de reação foi efetuado o desligamento do forno e o fechamento de todos os gases com exceção do N_2 , o qual se deixou passar por mais de 0,5h a uma vazão de 100mL/min, para a completa retirada de outros reagentes na superfície do catalisador.

3.5.3 – Correção da atividade.

A determinação da atividade no inverso do tempo de residência ($1/\zeta$) igual 0 foi realizado diluindo-se o catalisador com quartzo moído na proporção de 1:10 utilizando-se para o teste 0,12g de catalisador à temperatura de reação de 520°C. As vazões dos gases afluentes foram variadas respeitando-se as razões molares aplicadas nos testes para a determinação da energia de ativação. Este teste foi realizado para efeito de comparação com os dados experimentais obtidos por Wei, J. e Iglesia, E. ^(6-9,23) e para a obtenção dos valores de E_a ^{ap}

Os catalisadores utilizados foram o NiAl, 0,3AgNiAl e 0,18AuNiAl sendo que os resultados obtidos para os catalisadores promovidos foram aplicados para todos daquele mesmo promotor.

3.5.4 – Cálculos realizados

A taxa de conversão do CH₄ é calculada pela seguinte relação:

$$\%CH_{4\text{ convertido}} = \frac{(CH_4 + CO + CO_2) - CH_4}{(CH_4 + CO + CO_2)}$$

Onde: CH₄... número de mols de CH₄ não reagidos.

CO... número de mols de CO produzidos

CO₂... número de mols de CO₂ produzidos

O número de mols de cada componente da reação foi calculado com base no fator de resposta, sendo este, calculado como descrito por Araújo⁽¹⁶⁾.

4 – Resultados e Discussão

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

4.1 – Redução a Temperatura Programada (TPR).

Na Figura 4.1 (A) são apresentados os perfis de TPR dos catalisadores NiAl e Nired, que consiste no catalisador preparado como se fosse realizada a impregnação do Au mas sem este metal. Na figura 4.1 (B) são apresentados os perfis de RTP dos catalisadores Nired, 0,18, 0,55, 1,1 e 1,8AuNiAl.

Na Fig. 4.1 (A) observa-se que para o catalisador de NiAl os picos obtidos são os mesmos citados por Parizotto ⁽¹⁷⁾ sendo a espécie de menor temperatura de redução (359°C) podendo ser atribuído à redução de NiO superficial, a espécie com redução na temperatura de 453°C seria devida a presença de aglomerados de NiO e a espécie com redução na temperatura de 548 °C seria devido a presença de NiO com forte interação com o suporte, possivelmente formando espécies do tipo aluminato superficial. Porém para a espécie de baixa temperatura de redução, não podemos descartar a possibilidade de ser devido a redução de espécies contendo nitrato ainda não decomposto no tratamento térmico.

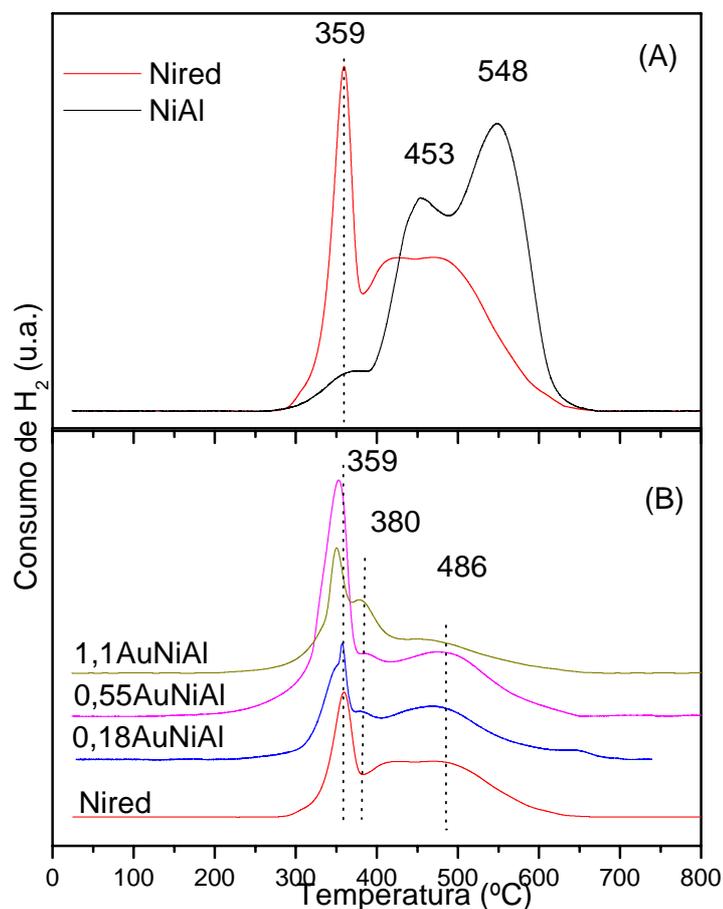


Figura 4.1 – Perfis de RTP para os catalisadores de NiAl e NiAl promovido com Au

O perfil da figura 4.1 (B) apresenta um pico a menor temperatura, 359°C, que pode ser atribuído ao nitrato residual ou ao NiO, proveniente da re-oxidação do Ni⁰ superficial, e dois picos de mesma intensidade a 412°C e 486°C deslocados para menor temperatura em comparação com o perfil do catalisador de NiAl. Estes picos podem também ser atribuídos à re-oxidação do Ni⁰ durante o processo de impregnação os quais estariam deslocados para menor temperatura devida, possivelmente, à facilidade de reduzir um material pela segunda vez.

Com a adição de Au ao catalisador de Ni observa-se que o pico a 359°C se mantém praticamente com a mesma intensidade em comparação com o catalisador

de Nired. Observa-se também que conforme é aumentado o teor de Au a intensidade do pico 380°C, o qual não existia nos perfis dos catalisadores de Nired e NiAl, também aumenta e, que o pico a 412°C desaparece. O pico a 380°C pode ser devido à redução do complexo de Au através da decomposição da NH₃ ligada ao Au.

O valor calculado do grau de redução do catalisador de NiAl foi de 80% sendo este atribuído também aos catalisadores promovidos tendo em vista que a quantidade de promotor não é grande o suficiente para alterar aquele valor.

4.2 – Dessorção de H₂ a Temperatura Programada. (TPD – H₂)

Os resultados de DTP de H₂ para os catalisadores NiAl, 0,55AuNiAl e 0,3AgNiAl serão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados de dispersão calculados por DTP – H₂ para os catalisadores de NiAl promovidos e não promovidos.

Catalisador	D (%) ^a	Área metálica (m ² /g _{Ni})	Área metálica (m ² /g _{cat})	d (nm) ^b
NiAl	22	117,1	17,6	4,5
0,55AuNiAl	28	149,1	22,4	3,6
0,3AgNiAl	22	117,1	17,6	4,5

^a porcentagem de átomos na superfície por átomos reduzidos

^b diâmetro médio de partícula estimado por $D = 1/d$.

Considerando-se que: i) todo o promotor esteja na superfície do catalisador, ii) a porcentagem de Ni reduzido e sua dispersão e a quantidade de átomos/m² apresentado na Tabela 4.2, os resultados de dispersão apresentados na Tabela 4.1 são condizentes tendo em vista que a quantidade de Ag e Au adicionada ao catalisador de NiAl cobriria 8,3% da superfície de Ni.

Tabela 4.2 – Número de átomos nominal/m² para os metais Ag, Au e Ni ⁽²⁵⁾.

Metal	10¹⁹ átomos/m²
Ag	1,15
Au	1,15
Ni	1,54

A área metálica por grama de Ni apresentada na Tabela 4.1 para o catalisador NiAl está de acordo com o apresentado por Shido e autores ⁽²⁶⁾ para o catalisador contendo 15,5%Ni reduzido sendo o diâmetro de partícula encontrado 2,6 vezes menor que apresentado por Wei e Iglesia ⁽⁶⁾ para o catalisador 15Ni/MgO-A. Este catalisador foi preparado pelos autores mediante a impregnação à umidade incipiente do suporte MgO-A, preparado pelo método sol-gel, com solução aquosa de Ni(NO₃)₂ seguido de secagem a temperatura ambiente e calcinação à 650°C por 5h.

Os valores de dispersão obtidos para os catalisadores de Au e Ag analisados neste experimento serão considerados semelhantes para todos aqueles com o mesmo promotor quando para o cálculo de TOF. Nestes resultados foi levado em consideração o grau de redução do catalisador.

4.3 – Infravermelho

Os espectros de infravermelho das amostras dos sais precursoros de Au, HAuCl_4 e $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$, são apresentados na Figura 4.2.

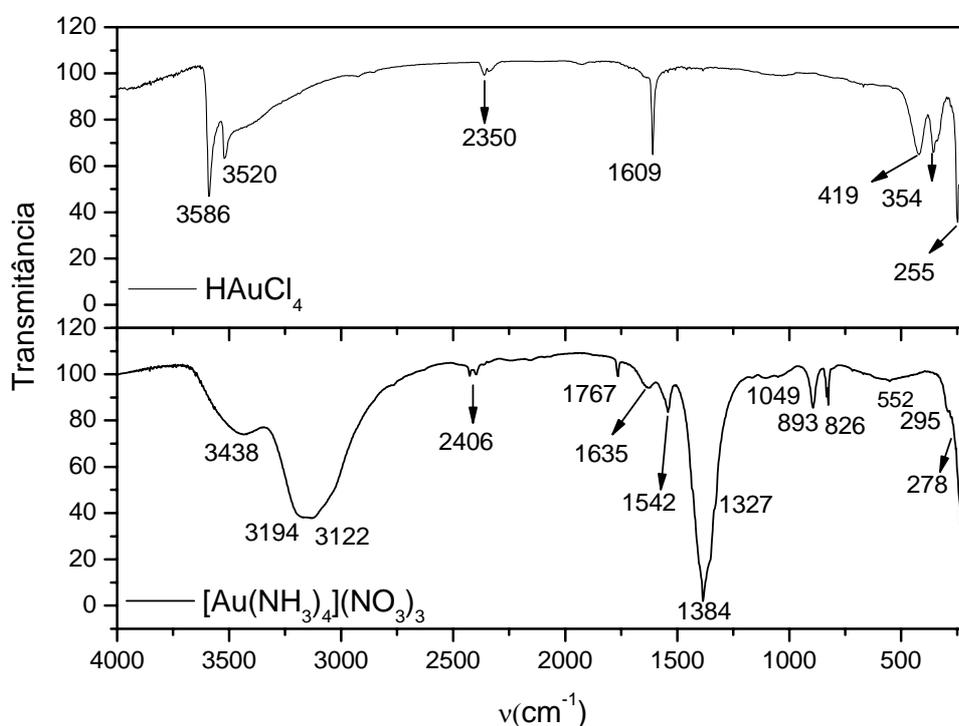


Figura 4.2 – Espectros de infravermelho dos sais de Au utilizados neste trabalho.

A posição das bandas observadas para o sal $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ são apresentadas na Tabela 4.3. A partir destes resultados verifica-se que a amostra do sal $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ sintetizado apresenta bandas características do NH_3 coordenado e do anion NO_3^- . Segundo Manfait ⁽²²⁾, o número de bandas observados no espectro de IV corresponde ao apresentado pelo autor para o complexo $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$.

Tabela 4.3 – Identificação das bandas de infravermelho para o sal $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$

$[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ sintetizado	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ Referência ⁽²²⁾	Atribuição
3438	3490	om
3194	3220	$\nu_{\text{as}}(\text{NH})\text{f}$
3122	3105	$\nu_{\text{s}}(\text{NH})\text{f}$
1540	1571	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_2)\text{m}$
1384	1375	$\text{NO}_3^- \text{mf}$
1327	1331	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_2)\text{m}$
1049	1044	$\text{NO}_3^- \text{f}$
893	936m, 914om	$\rho_{\text{x}}(\text{NH}_3)$
826	822	NO_3^-
552	555	$\nu_{\text{as}}(\text{AuN})\text{f}$
295	307	$\delta_{\text{as}}(\text{AuN}_2)\text{f}$
278	272	$\gamma(\text{AuN}_2)\text{f}$

Onde: om...ombro, f...forte, m...média, fr...fraca, mf...muito forte

Na Tabela 4.4 são apresentadas as posições das bandas características dos íons NO_3^- NH_3 . A posição da banda característica da NH_3 apresentadas na Tabela 4.4 quando comparadas com a Tabela 4.3 permite verificar que o composto não se encontra livre na molécula, ao contrário do que ocorre com o ânion NO_3^- , onde as bandas características são equivalentes àquelas encontradas para o ânion ligado ao $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$.

Tabela 4.4 – Posição das bandas características de infravermelho para o NO_3^- e NH_3 .

Íon	Banda	Referência
	1730 – 1810	
	1280 – 1520	
NO_3^-	1020 – 1060	28
	800 – 850	
	715 – 770	
	3378	
NH_3 (s)	3223	29
	1646	
	1060	

4.4 – DRIFTS-CO

Na Figura 4.3 são apresentados os espectros de DRIFTS de adsorção de CO à temperatura ambiente com diferentes pressões parciais de CO (P_{CO}) para o catalisador NiAl.

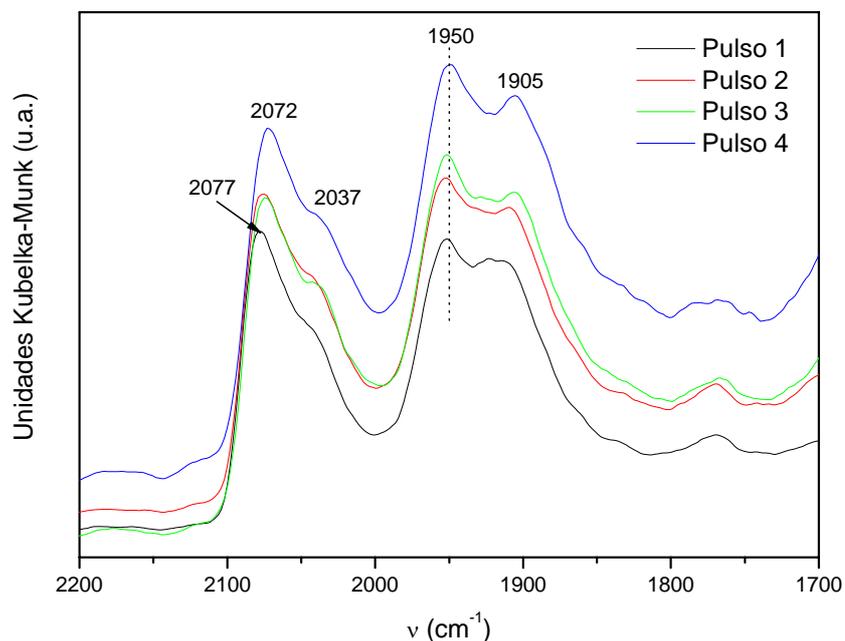


Figura 4.3 – Espectros de DRIFTS de adsorção de CO com pulsos de $P_{CO} = 9$ Torr (pulsos 1 e 2) e $P_{CO} = 22$ Torr pulsos (3 e 4) para o catalisador NiAl.

A posição das bandas observadas na Figura 4.3 é semelhante àquelas encontradas para o trabalho de Parizotto⁽¹⁷⁾ que as dividiu em duas regiões:

i) a primeira região denominada de Alta Frequência (AF) com bandas em 2072 cm^{-1} (AF1) e 2037 cm^{-1} (AF2);

ii) a segunda região denominada de Baixa Frequência (BF) com bandas em 1950 cm^{-1} (BF1) e 1905 cm^{-1} (BF2).

Na Figura 4.4 são apresentados os espectros de DRIFTS de dessorção de CO em fluxo de N_2 à diferentes temperaturas para o catalisador NiAl.

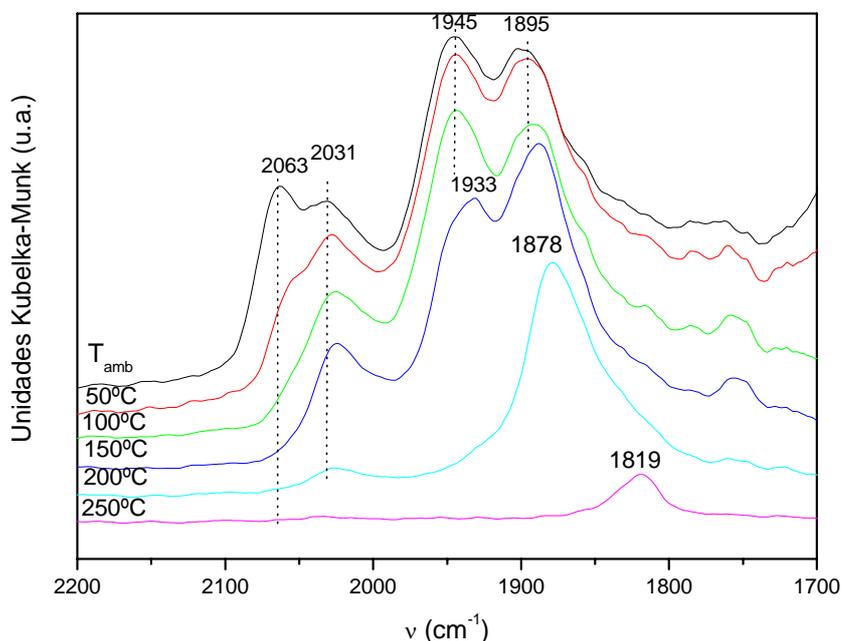


Figura 4.4 – Espectro de DRIFTS da dessorção do CO adsorvido, sob fluxo de N₂, em função da temperatura para o catalisador NiAl.

Observa-se nos espectros da Figura 4.4 que com o aumento da temperatura de 50 para 100°C ocorre o desaparecimento da banda AF1, acompanhado de um aumento de intensidade das bandas AF2, BF1 e BF2 até a temperatura de 100°C. Com base na literatura ^(31 – 37) as bandas na região de baixa frequência (1960 – 1880 cm⁻¹) são atribuídas a espécies de CO adsorvidas na forma bi-dentada, já as bandas na região AF são atribuídas a espécies de CO adsorvidas linearmente ao níquel. Alguns autores ^(31, 32) atribuem ainda, uma banda acima de 2100cm⁻¹ ao CO adsorvido em átomos de Ni não reduzidos, vizinhos a átomos de oxigênio. Esta banda não é observada nos espectros da Figura 4.3, ausência essa esperada pelas condições de redução adotadas. No TPD do CO Figura 4.4 observa-se uma redução na intensidade relativa da banda AF1 em temperatura acima de 100°C. AF1 deve estar relacionada a espécies de CO adsorvido fracamente ao Ni,

bastante instáveis termicamente. Observa-se paralelamente um aumento na intensidade das bandas AF2, BF1 e BF2

É possível que a decomposição da espécie AF1 esteja gerando espécies de baixa frequência de absorção. Isto sugere que AF1 pode ser atribuída a espécies do tipo poli-carbonilo (dois ou mais CO adsorvidos em um mesmo átomo de Ni) que se decompõe originando CO linearmente adsorvido ou esteja re-adsorvendo na forma bi-dentada. ⁽³¹⁾

A espécie referente à banda BF2 é a que apresenta uma maior estabilidade térmica estando presente a 250°C e apresentando um deslocamento de 76 cm⁻¹ com o decréscimo do grau de cobertura de CO. A estabilidade térmica da banda BF2 revela uma maior interação Ni-CO podendo ser atribuída às espécies tri-dentadas. ⁽³⁰⁾

Nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 são apresentados os espectro DRIFTS de adsorção do CO realizado à temperatura ambiente, para diferentes P_{CO}, para as amostras de catalisadores promovidos 0,3AgNiAl; 0,55AuNiAl e 1,1AuNiAl respectivamente.

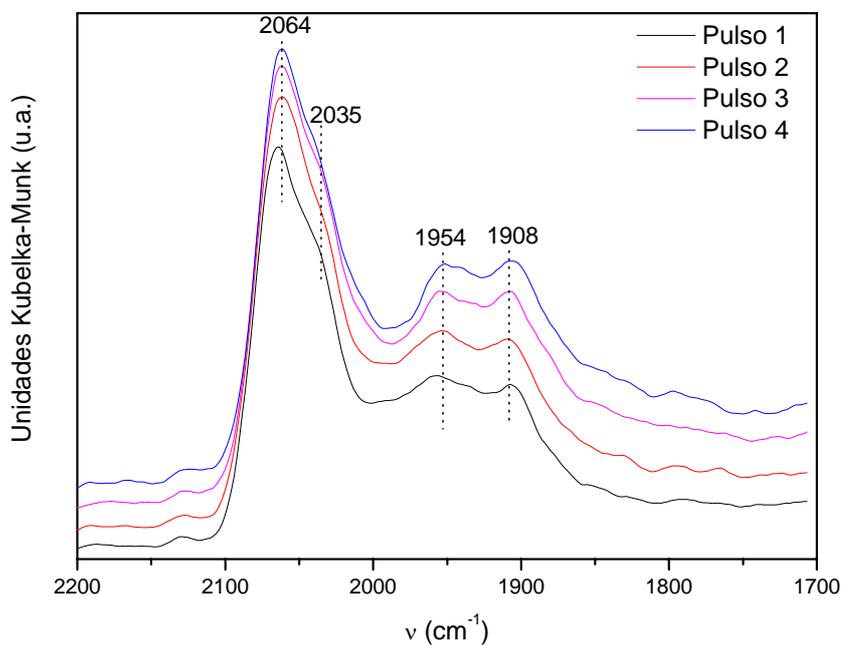


Figura 4.5 - Espectros de DRIFTS de adsorção de CO com pulsos de $P_{CO} = 9$ Torr (pulsos 1 e 2) e $P_{CO} = 22$ Torr pulsos (3 e 4) para o catalisador 0,3AgNiAl.

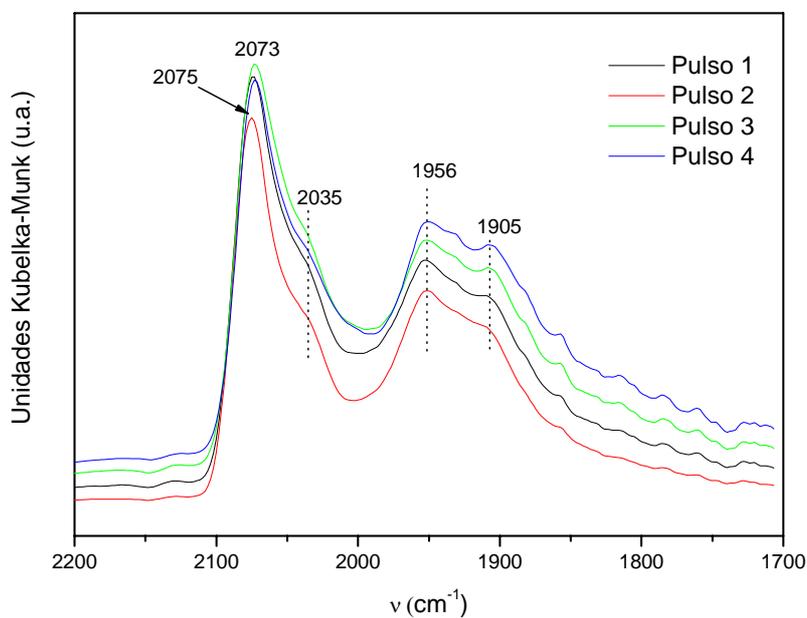


Figura 4.6 - Espectros de DRIFTS de adsorção de CO com pulsos de $P_{CO} = 9$ Torr (pulsos 1 e 2) e $P_{CO} = 22$ Torr pulsos (3 e 4) para o catalisador 0,55AuNiAl.

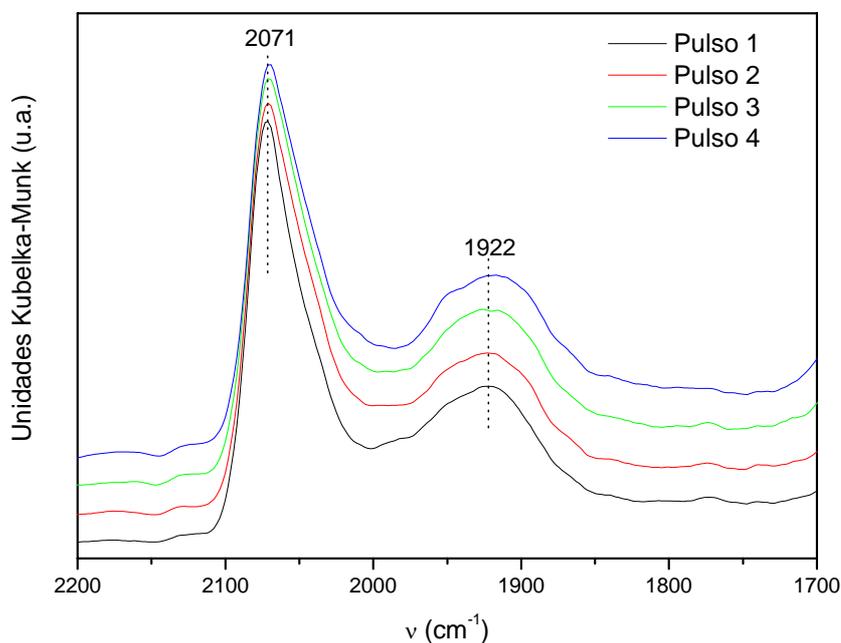


Figura 4.7 - Espectros de DRIFTS de adsorção de CO com pulsos de $P_{CO} = 9$ Torr (pulsos 1 e 2) e $P_{CO} = 22$ Torr pulsos (3 e 4) para o catalisador 1,1AuNiAl.

Nos espectros de adsorção do CO para as amostras promovidas com Au e as promovidas com Ag (Figura 4.5 a 4.7) observa-se um aumento significativo da razão entre a intensidade relativa das bandas AF e BF (AF/BF) em relação ao catalisador não promovido (Fig. 4.3). Isto sugere que a adição do promotor suprime a adsorção de espécies que dão origem às bandas em BF. O aumento da intensidade relativa AF/BF pode ser atribuído à presença do Au ou da Ag na superfície do Ni o que suprime a fração dos átomos com geometria adequada para adsorção de CO na forma bi-dentada e tridentada (poli-coordenada) e então a adsorção linear de CO torna-se preferencial⁽³⁷⁾. A adsorção do CO na forma poli-coordenada é favorecida com o aumento do tamanho da partícula de Ni⁽³¹⁾, ou seja, está associada à presença de sítios do tipo “terraço”. Por outro lado a adsorção do CO na forma linear é favorecida em partículas altamente dispersa⁽³¹⁾.

Estes resultados sugerem que a adição de Au ou Ag à superfície das partículas de Ni não exerce apenas um efeito geométrico através da adsorção em sítios de baixa coordenação, conforme demonstrado através dos cálculos de DTF ⁽⁵⁾, onde mostram uma maior estabilidade do Au em sítios de Ni de menor coordenação. Porém promovem uma desordem na superfície gerando sítios que apresentam uma geometria adequada para a adsorção do CO na forma de poli-carbonil. Os átomos de Ni em sítios do tipo “corners” de baixa coordenação devem apresentar um menor efeito estérico em relação aos sítios tipo “terraços” para a adsorção do CO na forma de poli-carbonil.

Nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 são apresentados os espectro DRIFTS de dessorção do CO realizado à diferentes temperaturas , para diferentes P_{CO} , para as amostras de catalisadores promovidos 0,3AgNiAl; 0,55AuNiAl e 1,1AuNiAl respectivamente.

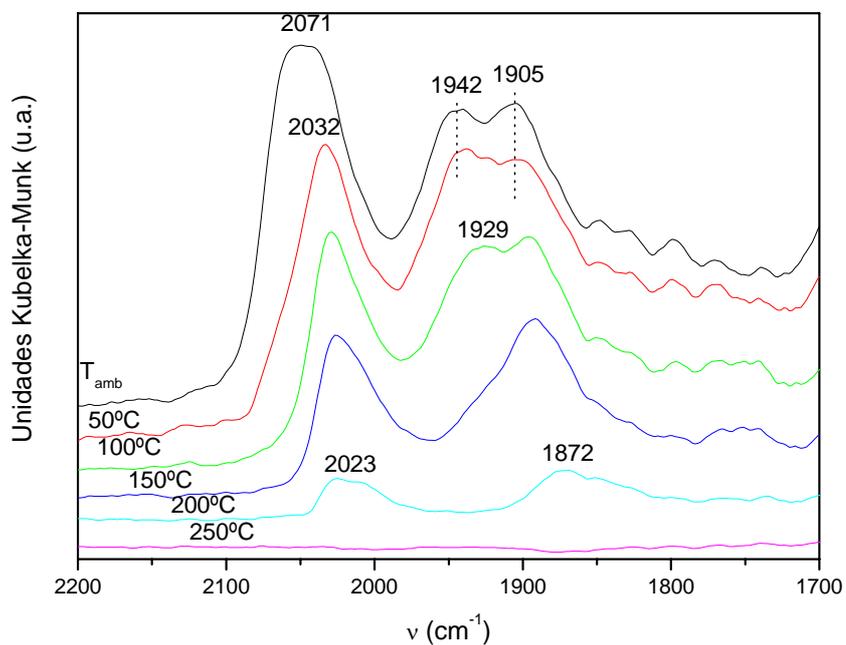


Figura 4.8 – Espectro de DRIFTS da dessorção do CO adsorvido, sob fluxo de N₂, em função da temperatura para o catalisador 0,3AgNiAl.

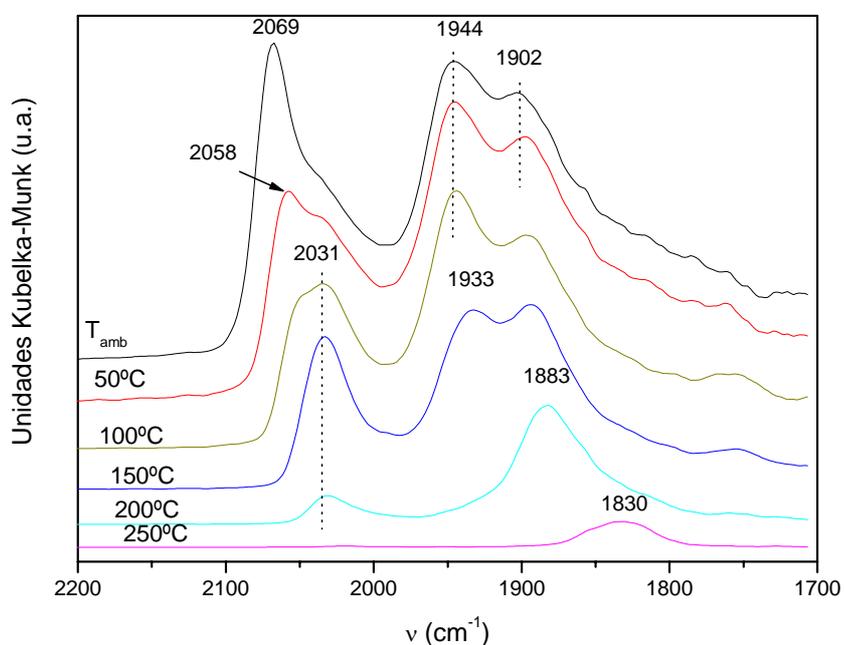


Figura 4.9 - Espectro de DRIFTS da dessorção do CO adsorvido, sob fluxo de N₂, em função da temperatura para o catalisador 0,55AuNiAl.

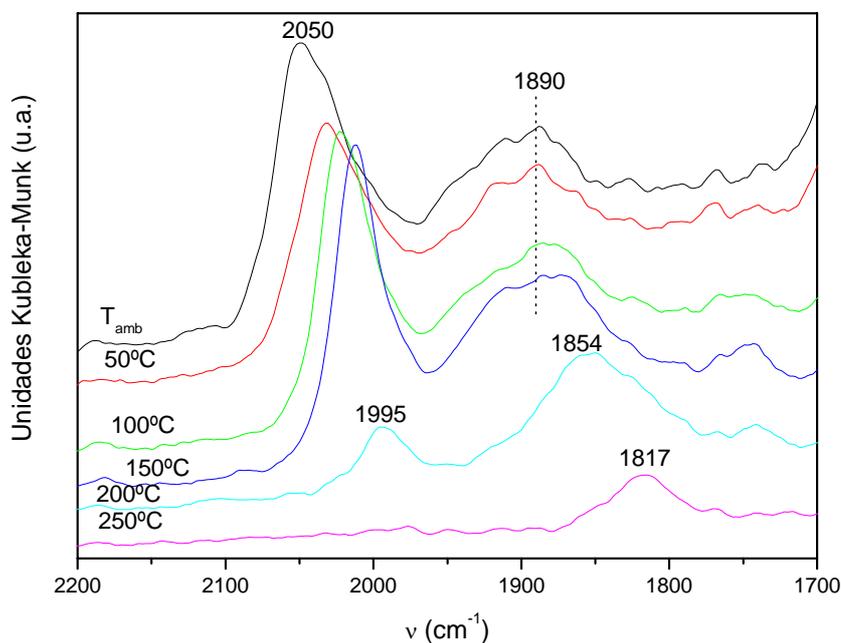


Figura 4.10 - Espectro de DRIFTS da dessorção do CO adsorvido, sob fluxo de N₂, em função da temperatura para o catalisador 1,1AuNiAl.

Nestes espectros verifica-se que com o aumento da temperatura até 100 C tem-se um decréscimo da intensidade da banda AF1 seguido do aumento de intensidade principalmente da banda AF2. Este comportamento é similar ao observado para o catalisador não promovido, porém com maior intensidade, sugerindo uma maior densidade de sítios do tipo AF1 nos catalisadores promovidos. No catalisador não promovido (Figura 4.4) verifica-se a presença de espécies com alta estabilidade na temperatura de 250°C, as quais apresentam bandas em 1819 cm⁻¹ e são atribuídas ao CO tri-coordenado. Para os catalisadores promovidos com Ag verifica-se a supressão destas espécies, sendo que o mesmo não ocorre para os catalisadores promovidos com Au onde as intensidades das bandas de baixa frequência são similares aos do catalisador não promovido, na temperatura de 250°C.

4.5 – Atividade catalítica para a reforma a vapor do CH₄.

Os resultados de atividade catalítica para a medida de E_a^{ap} dos catalisadores estudados serão apresentados a seguir.

4.5.1 – Catalisadores de NiAl e NiAl promovido.

Na Figura 4.11 é apresentado os resultados de atividade catalítica em função da temperatura de reação, os quais foram utilizados para determinação dos parâmetros $\ln k_0$ e E_a^{ap} correspondente as condições descritas no item 3.5.1.

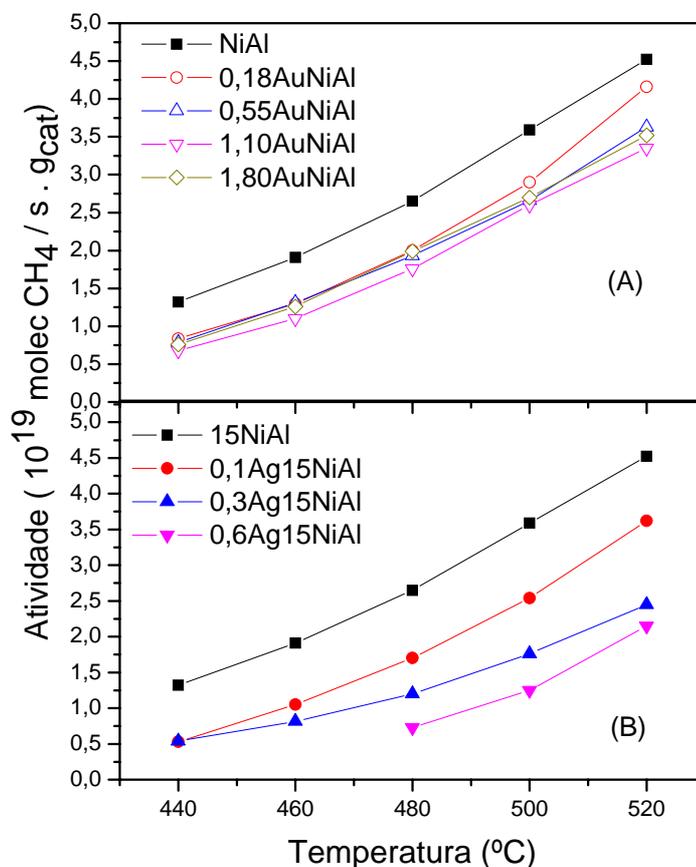


Figura 4.11 – Atividade dos catalisadores de NiAl e NiAl promovido com Au (A) e com Ag (B).

Observa-se na Figura 4.11 (A) e (B) que o catalisador NiAl é o que forneceu a maior atividade em relação aos catalisadores promovidos com Au e Ag.

Como na reforma a vapor do CH_4 a etapa limitante da reação é a ativação do CH_4 [6-9,23] e esta é favorecida em sítios de menor número de coordenação ⁽⁵⁾, a queda na atividade catalítica com a adição de promotor está relacionada com a modificação que este causa na superfície do catalisador de NiAl.

Metais como a Ag e o Au adicionados à superfície do Ni promovem uma modificação devido ao fato de permanecerem como liga superficial, como

demonstrado por Christensen e autores ⁽²⁰⁾ através de cálculos termodinâmicos, e por Bengaarde e autores ⁽⁵⁾ e Besenbacher e autores ⁽⁴⁾, por EXAFS, para o Au.

Segundo Bengaard e autores ⁽⁵⁾, os quais realizaram cálculos por DFT, a adição de Au à superfície de Ni do tipo (211) é favorecida em 36 kJ/mol em relação ao Ni(111), o que indica o bloqueio dos sítios mais ativos de Ni para a reforma a vapor do CH₄, e Besenbacher e autores ⁽⁴⁾ demonstram que a probabilidade de dissociação do CH₄ diminui com a adição de Au à superfície do Ni além de uma modificação eletrônica causada ao Ni vizinho ao átomo de Au.

A modificação eletrônica ao catalisador de Ni causada pela Ag pode ser encontrada no trabalho de Parizotto ⁽¹⁷⁾ que realizou medidas de DRIFTS-CO observando um deslocamento das bandas de alta frequência para menor frequência.

A modificação eletrônica do catalisador de NiAl pelos promotores Ag e Au é validada quando se compara os valores de função trabalho da Ag, Au e Ni ⁽²⁴⁾, apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Valores de função trabalho ⁽²²⁾

Metal	Plano	Função trabalho
		(eV)
Ag	100	4,64
	110	4,52
	111	4,74
Au	100	5,47
	110	5,37
	111	5,31
Ni	100	5,22
	110	5,04
	111	5,35

Observa-se na Tabela 4.5 que a Ag é capaz de interagir com o Ni fornecendo elétrons e aumentando sua densidade eletrônica, já o Au, o qual estaria preferencialmente em sítios de Ni com menor número de coordenação, portanto formando planos do tipo (100), diminuiria a densidade eletrônica do Ni retirando elétrons da camada mais externa.

Como a dispersão dos catalisadores é semelhante para cada tipo de promotor aplicado, a queda da atividade pode estar relacionada com a dificuldade da ativação do CH₄ com a adição do promotor, sendo ocasionado pelas modificações geométricas e eletrônicas à superfície do catalisador NiAl.

Na Figura 4.12 são mostrados os resultados de TOF à 520°C para os catalisadores de NiAl e NiAl promovido.

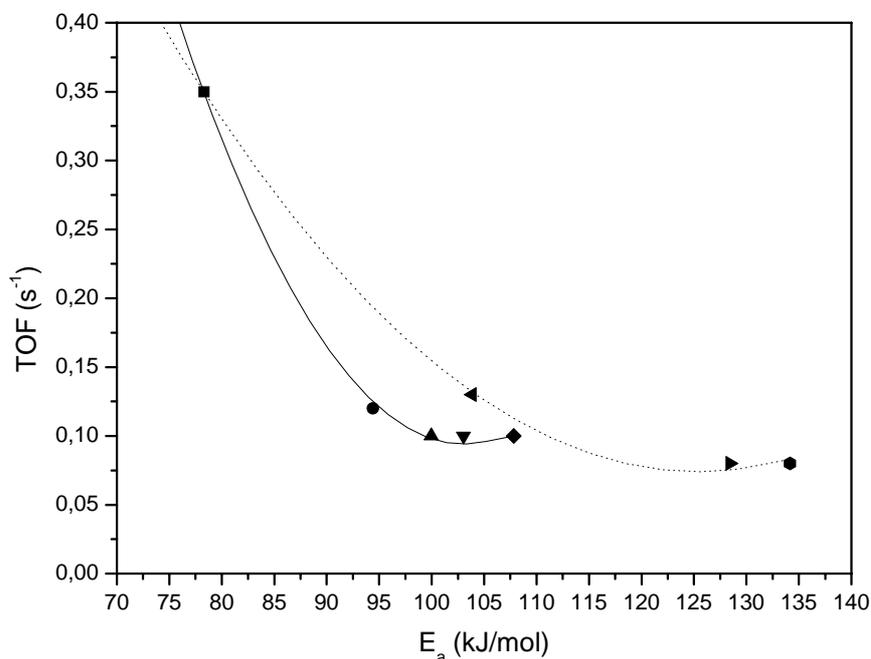


Figura 4.12 – Resultados de TOF à 520°C para os catalisadores de NiAl (■), 0,18AuNiAl (●), 0,55AuNiAl (▲), 1,1AuNiAl (▼), 1,8AuNiAl (◆), 0,1AgNiAl (◄), 0,3AgNiAl (►) e 0,6AgNiAl (◈).

Observa-se na Figura 4.12 que os catalisadores promovidos com Au foram aqueles que obtiveram as maiores atividades, tendo em vista que as dispersões são semelhantes (Tabela 4.1). Este fato pode ser atribuído aos valores de função trabalho apresentados na Tabela 4.5 onde o tipo de efeito eletrônico exercido por cada tipo de promotor pode ser diferente. Observa-se ainda que conforme a quantidade de cada promotor é aumentada, os valores de atividade não variam significativamente podendo isto ser atribuído ao fato de que uma pequena quantidade do promotor estaria exercendo o efeito geométrico e eletrônico de forma mais efetiva que e o aumento de sua quantidade.

4.5.2 – Medida de atividade no inverso do tempo de residência ($1/\zeta$) igual 0.

O valor obtido para o teste visando determinar a atividade no $1/\zeta$ igual a 0 para o catalisador NiAl é de $9,36 \times 10^{19}$ molec. $\text{CH}_4/\text{s.g}_{\text{cat}}$. Na Figura 4.13 é apresentado os valores experimentais obtidos para as diferentes vazões utilizadas durante a reação.

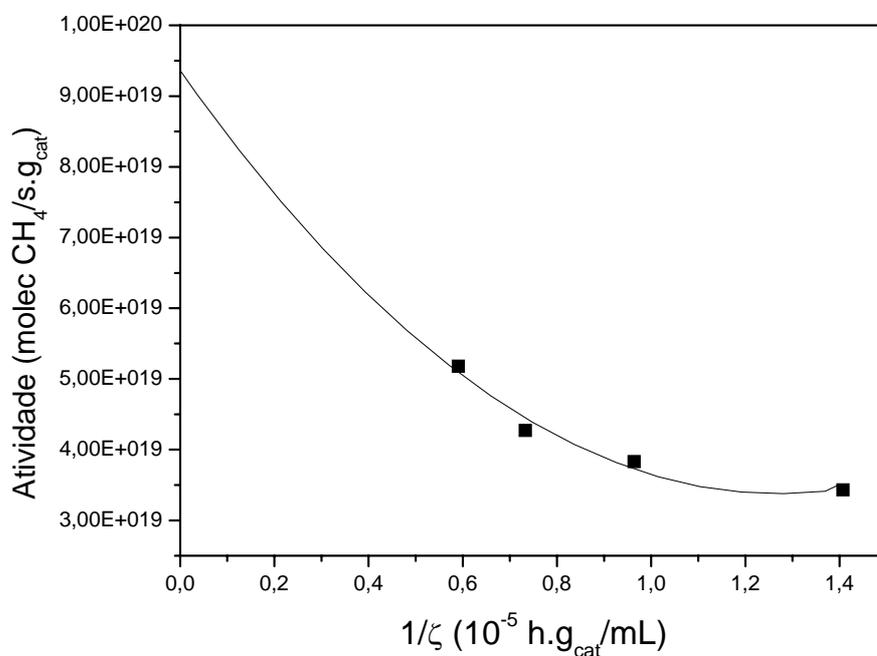


Figura 4.13 – Atividade catalítica à 520°C em função de $1/\zeta$ para o catalisador NiAl.

A correção da atividade, utilizada para o cálculo do TOF, foi realizada mediante o cálculo do fator entre as atividades determinadas em $1/\zeta$ igual a 0, Figura 4.13, e àquela determinada à 520°C no teste realizado para a medida de E_a^{ap} .

4.5.3 - Dados experimentais de Energia de Ativação Aparente (E_a^{ap}).

Na Figura 4.14 estão apresentados os resultados obtidos para a energia de ativação aparente (E_a^{ap}) e fator pré-exponencial experimental (k_0) da reação global de reforma a vapor do CH_4 . Estes resultados mostram um efeito de compensação onde temos uma concomitante mudança na E_a^{ap} e do $\ln k_0$ da reação global.

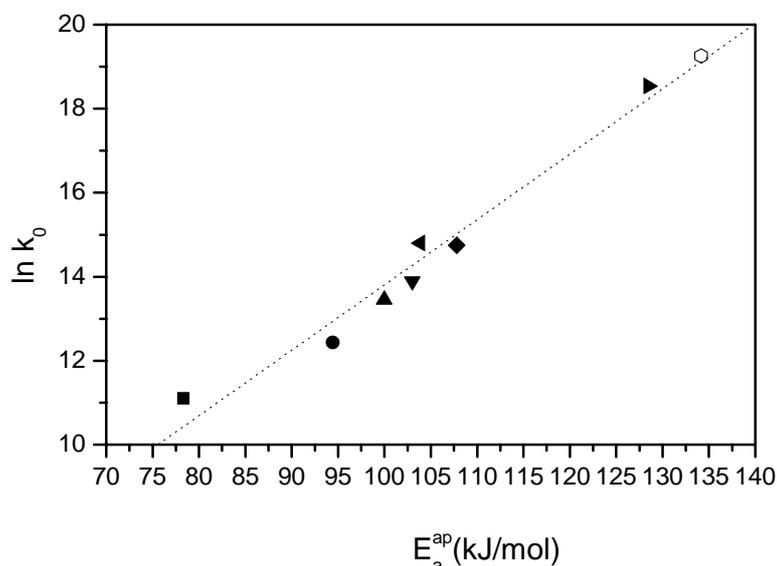


Figura 4.14 – $\ln k_0$ e TOF (520°C) em função da E_a^{ap} da reação de reforma a vapor do CH_4 para os catalisadores NiAl (■), 0,18AuNiAl (●), 0,55AuNiAl (▲), 1,1AuNiAl (▼), 1,8AuNiAl (◆), 0,1AgNiAl (◄), 0,3AgNiAl (►) e 0,6AgNiAl (○).

Em estudo recente ⁽¹⁸⁾, através das técnicas de Espectroscopia, obtiveram-se evidências que o mecanismo provável para a ativação do CH_4 na superfície de Ni ocorre pela colisão da molécula de CH_4 com um sítio ativo, o qual não envolve uma etapa anterior de adsorção do CH_4 molecular sobre a superfície do Ni,

conforme proposto em alguns trabalhos que estudam a cinética da reação de reforma a vapor do CH₄ ⁽¹⁹⁾.

Em estudos recentes Wei e Iglesia ^[6-9, 23] demonstram que a taxa direta da reforma a vapor do CH₄ é de pseudo-primeira ordem em relação à P_{CH4} sendo a etapa limitante da reação a ativação do CH₄.

$$r_d = k.P_{CH4} \quad (4.1)$$

Estes dados da literatura demonstram que o modelo cinético para reforma a vapor do CH₄ é representado pelo seguinte mecanismo:



Neste modelo cinético a frequência de rotação (TOF) é dado por:

$$TOF(T, P_x) = 2 k P_{CH_4} \theta^{*2} (1 - P_{CO} P_{H_2}^3 / K_{eq} P_{CH_4} P_{H_2O}) \quad (4.3)$$

$$TOF(T, P_x) = 2 k P_{CH_4} \theta^{*2} (1 - \gamma) \quad (4.4)$$

Onde k é a constante de velocidade para a etapa controladora, a qual pode ser calculada por:

$$k = v \cdot \exp(-E_a/k_B T) \quad (4.5)$$

onde: E_a = energia de ativação para a ativação do CH₄; T= temperatura ; k_B=constante de Boltzmann's e v= fator pré-exponencial.

Para analisar a origem do efeito de compensação observado nos dados experimentais, vamos considerar inicialmente a equação (4.5), onde o fator pré-exponencial (v) pode ser calculado através do estado de transição, onde:

$$v = k_B T q_{TS} / h q_{gas} \quad (4.6)$$

onde: q_{TS} e q_{gas} são a função partição para o CH₄ no estado de transição e na fase gasosa, respectivamente.

$$q_{ts} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/2\pi k_B T}} \quad (4.7)$$

$$q_{gas} = \frac{k_B T}{2\varepsilon_{rot}} \frac{k_B T}{P} \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (4.8)$$

Os valores dos fatores pré-exponenciais calculados para a ativação do CH₄ sobre diferentes metais (Ni, Pt, Ir e Ru) podem ser encontrados em uma série de publicações de Wei e Iglesia ^(6-9, 23) e estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Fatores pré-exponencial calculado pela Teoria do Estado de Transição e energia de ativação (E_a) para os trabalhos de Wei e Iglesia.

Catalisador	E _a (kJ/mol)	Fator pré-exponencial calculado	Referência
7%Ni/MgO	102	5,5.10 ³	6
0,4%Rhg/Al ₂ O ₃	109	5,5.10 ³	7
1,6%Pt/ZrO ₂	75	5,5.10 ³	8
3,2%Ru/Al ₂ O ₃	91	5,5.10 ³	9
0,8%Ir/ZrO ₂	87	-	23

Na Tabela 4.6 verifica-se que embora a energia de ativação varie em 22 kJ/mol, os valores do fator pré-exponencial v são constantes. Contudo os fatores pré-exponenciais (k₀) calculados através do modelo cinético segundo a lei de Arrhenius eq. (3.2), apresentam variações como demonstrado na Tabela 2.1.

Os dados obtidos neste trabalho quando representados na forma lnk₀ versus E_a^{ap}, mostrados na Figura 4.14, indicam um efeito de compensação.

$$\text{TOF (T)} = k_0 \exp(-E_a^{\text{ap}}/RT) \quad (4.9)$$

A partir destes resultados e comparando-se as equações (4.3) com (4.9) verifica-se que o efeito de compensação observado para reforma a vapor do CH₄ está associado com as variações da fração de sítios vazios (θ^*) disponíveis para ativação do CH₄ e com as variações da energia de ativação (E_a) na etapa da ativação do CH₄.

Assumindo que o modelo cinético segue a lei de Arrhenius temos:

$$\text{TOF (T)} = A \exp(-E_a^{\text{ap}}/RT)$$

Considerando-se que:

- i) os resultados obtidos por Benggaard e autores ⁽⁵⁾ e Bligaard e autores ⁽¹⁰⁾ nos quais através de cálculos DTF mostram que a energia de adsorção do H* não varia de forma relevante para diferentes superfícies metálicas (Ni, Pd) e, portanto, a energia potencial do H* adsorvido pode ser considerada constante nas diferentes superfícies;
- ii) os resultados obtidos por Benggaard e autores ⁽⁵⁾ para o C* adsorvido sobre Ni no qual verifica uma variação significativa da energia potencial do carbono adsorvido (E_{C^*}) sobre sítios de Ni com diferente grau de coordenação (até 97 kJ/mol mais instável em superfícies do tipo (111) de Ni);

Temos que a energia dos intermediários da decomposição do CH₄ pode ser dada por $E_{CH^*} = \text{constante} + E_{C^*}$ sendo razoável supor que um aumento da energia potencial de espécies CH_x adsorvida sobre a superfície do Ni seria também acompanhada de um aumento da energia potencial do carbono adsorvido, já que a energia potencial do H* é constante.

Uma vez que a velocidade da reação direta da reforma a vapor do CH₄ é independente da pressão de vapor da H₂O^(6-9, 23), então podemos supor que as frações de sítios ocupados pelos intermediários provenientes da adsorção da H₂O, representados na eq. (4.10) por θ_{H_2O} ; θ_{OH} ; θ_O e θ_H , estão em um pseudo-equilíbrio e ainda que a fração de sítios ocupados pelo CO (θ_{CO}) também estão em pseudo-equilíbrio⁽⁷⁾, temos:

$$1 = \theta^* + \theta_{C^*} + \theta_{CH_x} + \theta_H + \theta_{H_2O} + \theta_{OH} + \theta_O + \theta_{CO} \quad (4.10)$$

Neste caso uma variação de energia potencial das espécies CH_x adsorvida sobre a superfície do Ni afetaria diretamente a fração de sítios vazios (θ_v) e podemos representar de forma aproximada que a fração de sítios vazios (θ_v) por:

$$\theta^* = 1 / [K + (K_1 \cdot P_{CH_4} \cdot \gamma)^{1/2}] \quad (4.11)$$

onde K representa as frações ocupadas pelos intermediários em pseudo-equilíbrio e K₁ é a constante de equilíbrio para a reação de ativação do CH₄ eq. (4.2)

A constante K₁ pode ser representada por:

$$K_1 = \exp(\Delta S_1/k_B) \cdot \exp(-\Delta E_1/k_B T) \quad (4.12)$$

Onde: ΔS_1 e ΔE_1 correspondem a entropia e energia da reação de ativação do CH₄ respectivamente e k_B à constante de Boltzmann.

Considerando-se que ΔS_1 é essencialmente constante para diferentes superfícies, então o número de sítios vazios depende principalmente de ΔE_1 . Desta forma a equação de velocidade para reforma a vapor do metano equação (4.4) envolve dois parâmetros ΔE_1 e E_a. Por outro lado, conforme demonstrado por Nørskov e autores⁽²⁷⁾ e Bligaard e autores⁽¹⁰⁾ para diferentes reações, estes dois parâmetros estão correlacionados através da equação:

$$E_a = \alpha \Delta E_1 + \beta \quad (4.13)$$

Sendo $\alpha=0.87$ e $\beta=1,3$ eV⁽¹⁰⁾

Para uma análise das variações de velocidade e parâmetros cinéticos, devemos inicialmente considerar que a molécula de CH₄ é muito estável. Por outro lado os intermediários CH_x e C* podem estar fortemente ligados à superfície dependendo das propriedades dos sítios de adsorção. Neste caso uma baixa energia de ligação Ni-CH_x implicaria em um catalisador inativo, o qual não ativaria o CH₄. O aumento da energia de ligação Ni-CH_x significaria em um aumento da atividade seguido de um aumento das frações θ_{C^*} e θ_{CH_x} e de um decréscimo na fração de sítios vazios (θ_v), porém com aumento da energia de ligação Ni-CH_x devemos passar por um máximo de velocidade a partir do qual a superfície passa a ser bloqueada pela forte adsorção das espécies Ni-CH_x.

Para analisarmos a variação dos parâmetros $\ln k_0$ e E_a^{ap} vamos considerar dois casos extremos:

- a) A energia de ligação é baixa e a fração de sítios vazios $\theta^* \rightarrow 1$, neste caso a expressão de velocidade será aproximadamente dada por:

$$TOF(T) \approx k \approx v \cdot \exp(-E_a/k_B T) \quad (4.14)$$

Neste caso quando ajustamos a equação de Arrhenius eq (3.2) aos dados experimentais vamos obter que $E_a^{ap} = E_a$ e $\ln k_0 = \ln v$.

- b) A energia de ligação é alta e a fração de sítios vazios $\theta^* \rightarrow 0$, neste caso $K_1 \cdot P_{CH_4} \gg K$ e a expressão de velocidade será aproximadamente dada por:

$$TOF(T) \approx k \theta_v^2 \approx v \cdot \exp(-E_a/k_B T) (1/\sqrt{K_1})^2 \approx v \exp(-\Delta S_1/k_B) \cdot \exp(-(E_a - \Delta E_1)/k_B T) \quad (4.15)$$

Neste caso quando ajustamos a equação de Arrhenius eq (3.2) aos dados experimentais vamos obter que $E_a^{ap} = E_a - \Delta E_1$ e $\ln k_0 = \ln v - \Delta S_1$. O valor para energia de ativação será maior $E_a^{ap} > E_a$ e considerando-se que teremos uma menor entropia associada com a adsorção ($\Delta S_1 < 0$), então $\ln k_0 > \ln v$.

Estes resultados demonstram que um aumento na energia de ligação resultaria em um efeito de compensação com um aumento de E_a^{ap} e de $\ln k_0$. Porém o modelo cinético simplificado indicaria que proporcionaríamos um aumento da estabilidade dos intermediários adsorvidos CH_x e C^* com a adição dos promotores Ag e Au e com o aumento dos valores de E_a^{ap} e $\ln k_0$.

Porém estas situações extremas analisadas podem ser condições nas quais não haveria reação praticamente. Por outro lado para um modelo cinético similar ao utilizado aqui foi descrito para síntese da amônia ⁽¹⁰⁾, onde os resultados demonstram que para regiões não extremas, se tem um aumento de velocidade com o aumento da estabilidade dos intermediários sobre a superfície metálica e os valores de E_a^{ap} e de $\ln k_0$ aumentam com o decréscimo da energia de ligação dos intermediários.

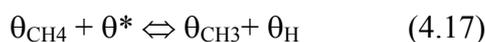
Considerando-se que:

- i) a adição dos promotores Ag e Au resultam em um aumento da estabilidade dos catalisadores quanto à deposição de carbono, resultados que são apresentados adiante;
- ii) os resultados de DRIFT do CO mostram que a adição de Au ou Ag suprimem a adsorção de CO na forma poli-coordenado, que são espécies de alta estabilidade térmica;

- iii) os resultados de DRIFT do CO também mostram que a adição de Au e Ag promovem a formação de sítios que adsorvem o CO na forma de poli-carbonil, para estes sítios de adsorção seria geometricamente favorecido em sítios de baixa coordenação;
- iv) embora estes sítios que promovem a formação de poli-carbonil possam apresentar maior densidade eletrônica nos catalisadores promovidos em relação ao catalisador contendo apenas Ni, a estabilidade térmica destas espécies é baixa em relação às espécies poli coordenadas;

Mediante estas considerações seria razoável supor que aumento observado para os valores de E_a^{ap} e $\ln k_0$ com o aumento dos teores de Ag e Au estariam relacionados com um decréscimo da energia média de ligação dos intermediários CH_x . Embora nas condições experimentais adotadas os catalisadores estudados apresentem-se estáveis, devemos considerar que a hipótese de aumento dos valores de E_a^{ap} e $\ln k_0$ com decréscimo da energia media de ligação dos intermediários CH_x nos catalisadores promovidos, seria razoável apenas no caso dos sítios que promovem a forte adsorção de carbono não estejam bloqueados nas condições experimentais adotadas.

A modificação do modelo cinético e assumindo-se que o CH_4 é inicialmente adsorvido seguido da abstração do hidrogênio é representado pelo seguinte mecanismo:



Neste modelo cinético assumindo-se a etapa 2, equação 4.17, a limitante da velocidade, o TOF é dado por:

$$\text{TOF}(T, P_X) = 2 k P_{\text{CH}_4} \theta^{*2} K_1 (1 - P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3 / K_{\text{eq}} P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (4.18)$$

$$\text{TOF}(T, P_X) = 2 k K_1 P_{\text{CH}_4} \theta^{*2} (1 - \gamma) \quad (4.19)$$

onde K_1 é a constante de equilíbrio para a reação a adsorção do CH_4 .

Para analisarmos a variação dos parâmetros $\ln k_0$ e E_a^{ap} vamos considerar dois casos extremos:

- a) A energia de ligação é baixa e a fração de sítios vazios $\theta^* \rightarrow 1$, neste caso a expressão de velocidade será aproximadamente dada por:

$$\text{TOF}(T) \approx k K_1 \approx v \cdot \exp(-(E_a + \Delta E_1)/k_B T) \cdot \exp(\Delta S_1/k_B) \quad (4.20)$$

Quando ajustamos a equação de Arrhenius equação (3.2) aos dados experimentais vamos obter que $E_a^{\text{ap}} = E_a + \Delta E_1$ e $\ln A = \ln v + \Delta S_1$. Neste caso a energia aparente de ativação (E_a^{ap}) e o fator pré-exponencial $\ln k_0$ decrescem com o aumento da energia de ligação (ΔE_1), onde a entropia associada à adsorção possui valores menores que zero.

- b) A energia de ligação é alta e a fração de sítios vazios $\theta^* \rightarrow 0$, neste caso o termo $K_1 P_{\text{CH}_4} \gg K$ e a expressão de velocidade será aproximadamente dada por:

$$\text{TOF}(T) \approx k / K_1 \approx v \exp(-\Delta S_1/k_B) \cdot \exp(-(E_a - \Delta E_1)/k_B T) \quad (4.21)$$

Quando ajustamos aos dados experimentais a equação de Arrhenius equação (3.2) vamos obter que $E_a^{\text{ap}} = E_a - \Delta E_1$ e $\ln A = \ln v - \Delta S_1$. Neste caso a energia aparente de ativação (E_a^{ap}) e o fator pré-exponencial $\ln k_0$ aumentam com o aumento da energia de ligação (ΔE_1).

Portanto variações no mecanismo de reação e variações no grau de cobertura da superfície pelos intermediários, embora possam resultar em um efeito de compensação, podem mudar o sentido de variação dos parâmetros $\ln k_0$ e E_a^{ap} com o aumento de estabilidade dos intermediários na superfície.

Seria razoável supor que o decréscimo da E_a^{ap} da reação global acompanhado de um decréscimo do fator pré-exponencial devem também ser acompanhados de um aumento da energia potencial das espécies CH_x adsorvidas conduzindo à uma maior estabilidade do carbono nos sítios ativos de Ni, favorecendo a desativação do catalisador.

Os resultados da Figura 4.14 mostram que com o aumento do conteúdo de Ag ou Au tem-se um aumento da E_a^{ap} da reação global de reforma a vapor o qual é acompanhada do aumento do fator pré-exponencial, calculado através da equação de Arrhenius. Estes resultados sugerem que a presença de Ag ou Au sobre a superfície do Ni exerce um efeito de alteração da ativação do CH_4 e da estabilidade dos intermediários de sua decomposição.

Os resultados obtidos experimentalmente neste trabalho podem ser comparados àqueles obtidos por Wei e Iglesia^(6-9, 23). A Figura 4.15 ilustra a relação entre a E_a^{ap} e $\ln k_0$ para os catalisadores deste estudo e aqueles estudados por Wei e Iglesia^(6-9,23), onde se observa a existência do efeito de compensação para a reação de reforma a vapor do CH_4 .

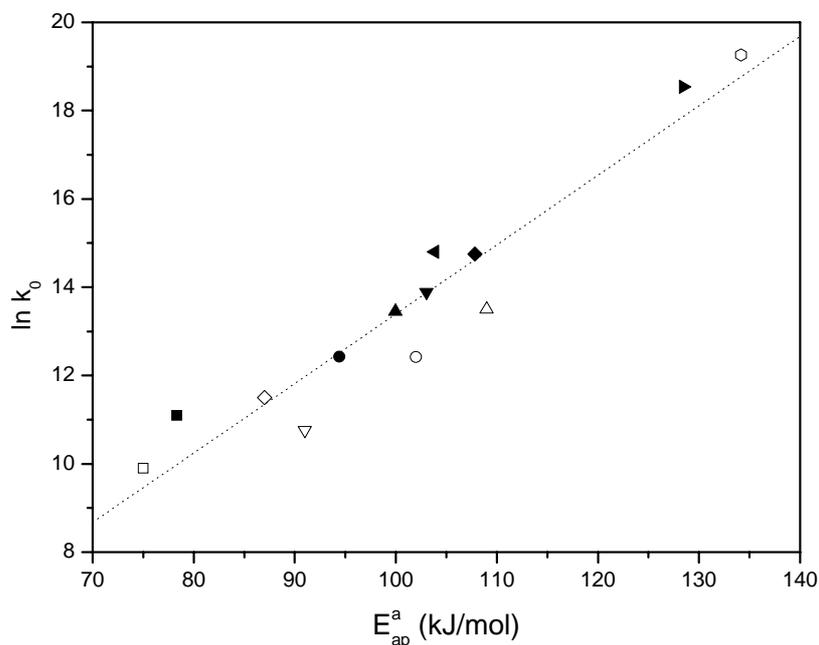


Figura 4.15 – Relação entre a E_a^{ap} e o $\ln k_0$ para os catalisadores NiAl (■), 0,18AuNiAl (●), 0,55AuNiAl (▲), 1,1AuNiAl (▼), 1,8AuNiAl (◆), 0,1AgNiAl (◄), 0,3AgNiAl (►), 0,6AgNiAl (◊), 1,6Pt/ZrO₂ (□), 7Ni/MgO (○), 0,4Rh/Al₂O₃ (△), 3,2Ru/Al₂O₃ (▽), 0,8Ir/ZrO₂(◇).

4.5.4 – Deposição de Carbono sobre a superfície do Ni.

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam os perfis de TPO para os catalisadores de NiAl e NiAl promovido com 0,1, 0,3 e 0,6 de Ag, os quais foram submetidos a ensaios acelerados de estabilidade conforme descrito no item 3.5.2.

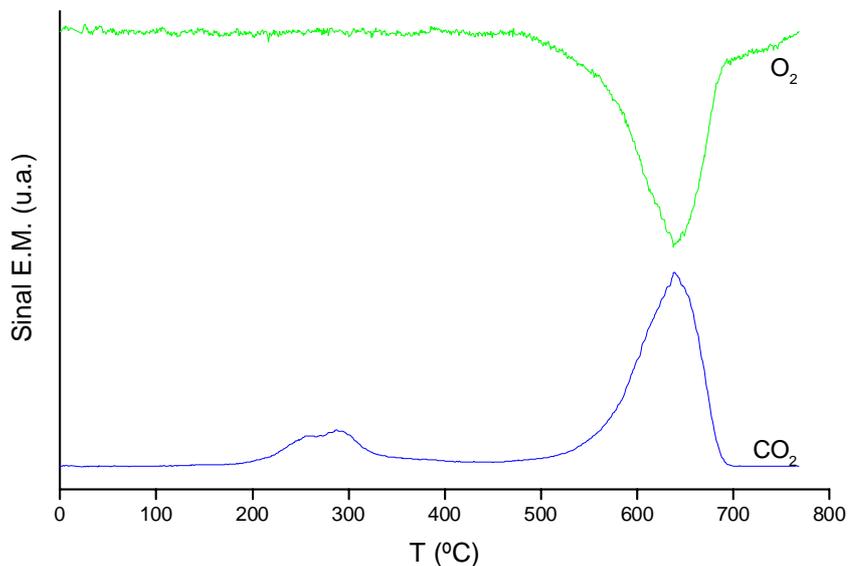


Figura 4.16 – TPO do catalisador de NiAl.

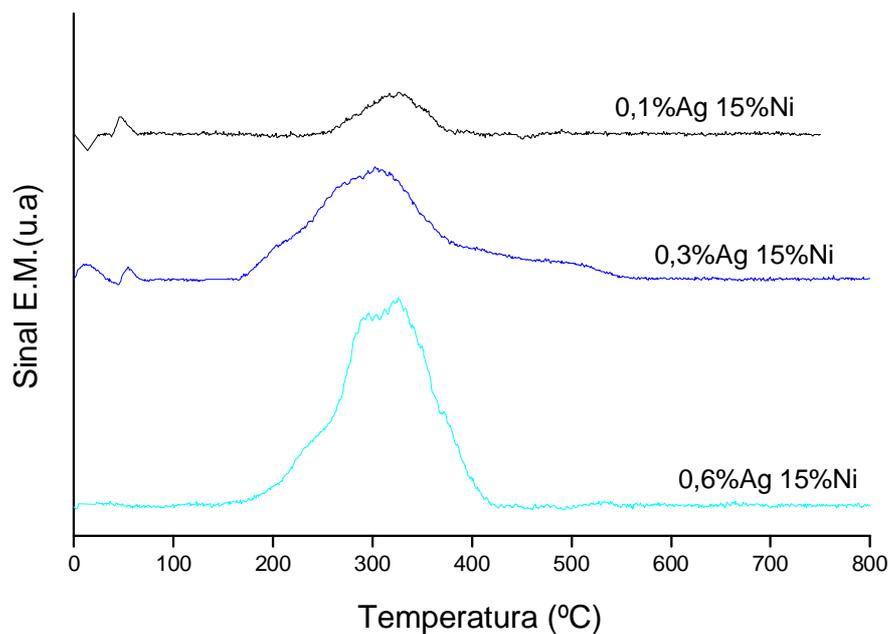


Figura 4.17 – TPO dos catalisadores de AgNiAl.

Nas condições experimentais adotadas para a realização dos ensaios de acelerados de estabilidade o valor de razão das pressões parciais ($P_{H_2}P_{CH_4}/P_{H_2O}$) foi de 40 kPa na entrada do reator, a qual aumenta em direção à saída do leito. Este valor da razão $P_{H_2}P_{CH_4}/P_{H_2O}$ demonstra que as condições experimentais adotadas nos ensaios de estabilidade foram extremamente favoráveis para a

formação de carbono na superfície do catalisador quando se toma como referência a correlação da razão $P_{H_2}P_{CH_4}/P_{H_2O}$ em função da velocidade de deposição de carbono apresentada por Wei e Iglesia ⁽⁶⁾.

No perfil de TPO mostrado na Figura 4.16 para o catalisador não promovido verifica-se um consumo maior de O_2 na temperatura de 650°C referente à queima do carbono mais estável, atribuído à presença de carbono grafítico. Observa-se também um consumo menor, próximo à 300°C, que não poderia ser atribuído à queima de carbono, pois não há consumo de O_2 nesta temperatura, e sim, provavelmente, ao CO_2 atmosférico adsorvido na amostra.

No perfil de TPO mostrado na Fig. 4.17 para os catalisadores promovidos com Ag observamos um aumento da intensidade do pico de menor temperatura e o desaparecimento daquele de maior temperatura. Isto indica que a formação do carbono grafítico foi suprimida com a adição de Ag. Interessantemente verifica-se um aumento do teor de carbono de baixa temperatura com o aumento do teor de Ag.

Segundo o mecanismo de reação proposto por Wei e Iglesia ⁽⁶⁾ a concentração de carbono na superfície do catalisador depende também das concentrações dos intermediários CH_x e O^* na superfície. Conseqüentemente a concentração de carbono ativo C^* depende da energia de ligação dos intermediários (C^* , CH_x e O^*) com o sítio catalítico. Contudo, a fração de sítios ocupados pelo oxigênio, θ_O , encontra-se no pseudo-equilíbrio já que a P_{H_2O} não influencia na velocidade de reação de reforma direta, ou seja, a reação de reforma direta é de ordem zero em relação à água ^[6-9, 23] fazendo com que a concentração

de carbono ativo seja principalmente influenciada pela energia de ligação dos intermediários CH_x^* com o sítio de Ni.

Os resultados da Figura 4.17 sugerem que a formação do carbono grafítico está sendo suprimida com a adição de Ag. Os resultados da literatura demonstram que:

- i) a formação de ligas superficiais Ag-Ni ou Au-Ni são termodinamicamente favorecidas ^(20, 21)
- ii) segundo os cálculos por DFT a interação de Au em sítios de Ni de menor coordenação, do tipo Ni(211), apresenta uma energia 36 kJ/mol inferior ao Au interagindo em sítios de maior coordenação do tipo Ni(111) ⁽⁵⁾.
- iii) Resultados de EXAFS ilustram a formação de liga superficial Au-Ni ^(4,5)

A adsorção de C^* em sítios do tipo Ni(211) apresentam uma alta estabilidade (43 kJ/mol) próximo ao carbono grafítico (-33 kJ/mol), enquanto que o C^* adsorvido em sítios do tipo N(111) apresentam uma menor estabilidade (97 kJ/mol) ⁽⁵⁾. Segundo o mecanismo proposto por Bengaard e autores ⁽⁵⁾ o C^* adsorvido em sítios de baixa coordenação tende a migrar para se ligar ao C^* adsorvido em sítios de baixa coordenação e assim formando as estruturas hexagonais precursoras do carbono grafítico. Desta forma o carbono adsorvido em sítios de baixa coordenação seria o nucleador da formação do carbono grafítico. Desta forma a adsorção de Au e Ag aos sítios de baixa coordenação bloquearia a nucleação do carbono grafítico.

Outro aspecto importante a ser analisado é com relação à estabilidade do carbono adsorvido em sítios do tipo Ni-Au, os resultados obtidos por Besenbacher e autores ⁽⁴⁾ através de cálculos DTF mostram que o carbono adsorvido em sítios do tipo Ni-Au apresenta diferença de energia de 190 kJ/mol em relação ao carbono adsorvido em sítios do tipo Ni-Ni. Este resultado sugere que as modificações eletrônicas causadas pela formação de ligas superficiais Ni-Au e conseqüentemente, a partir dos dados experimentais, as ligas Ni-Ag, podem exercer um papel extremamente importante para o bloqueio da formação de carbono grafitico nos catalisadores de Ni suportado.

Resultados de DRIFTS-CO obtidos por Parizotto ⁽¹⁷⁾ e também apresentados aqui neste trabalho para os catalisadores AuNiAl mostram que os sítios que adsorvem CO na forma bi e tri-coordenado são suprimidos pela adição de Au ou Ag nos catalisadores. A adsorção de CO poli-coordenado na superfície de metais é favorecida em superfícies planas de grandes partículas, e a supressão da formação dessas espécies poderia sugerir um efeito geométrico, porém isto seria inconsistente com os resultados de DTF que demonstram que a adsorção do Au ocorre preferencialmente nos sítios de baixa coordenação e maior densidade eletrônica. Os resultados do CO adsorvido que apresentam bandas na região de alta frequência (2072 – 2035 cm^{-1}) mostram que a adsorção dos metais Au ou Ag promove significativas mudanças na estrutura superficial do Ni, onde é favorecida a formação de espécies que absorvem na região de 2070 cm^{-1} pela adição desses metais. Estas espécies são atribuídas à formação de poli-carbonil e os resultados de TPD do CO sugerem que estes poli-carbonilos são decompostos em espécies de CO adsorvido linearmente.

Um ponto intrigante é que seria razoável esperar que estas espécies de poli-carbonil seriam geometricamente favorecidas em sítios de baixa coordenação que por outro lado poderiam suprimir a formação de espécies de CO poli-coordenadas, por outro lado os sítios de baixa coordenação poderiam agir como nucleadores para formação de carbono grafítico.

Os resultados de adsorção de CO nos catalisadores promovidos com Au ou Ag mostram que estes metais suprimem a formação de espécies poli-coordenadas. Esta supressão poderia ser ocasionada por efeitos geométricos devido a presença do Au e Ag na superfície do Ni, mas poderia ser também devido a uma mudança da estrutura superficial da partícula metálica na qual ter-se-ia um aumento substancial do número de defeitos pela presença destes metais formando ligas superficiais Ni-Au ou Ni-Ag na superfície. Além da formação de C* através da abstração de H dos intermediários CH_x, também poderíamos ter a formação de C* pela decomposição do CO ($2\text{CO} \rightarrow \text{C}^* + \text{CO}_2$) e neste caso as espécies de CO poli-coordenadas são as que apresentam maior estabilidade térmica, verificada através dos dados de TPD do CO, conseqüentemente são as espécies mais susceptíveis para formação de C*.

Para uma análise sobre o efeito do aumento da resistência à formação de carbono grafítico sobre a superfície dos catalisadores promovidos, devemos considerar que a velocidade de deposição de carbono aumenta com o aumento do diâmetro do cristal de Ni ⁽⁶⁾. Estes resultados quando associados aos resultados de Bengaard e autores ⁽⁵⁾ nos quais através do cálculo de DTF mostram que o carbono adsorvido sobre sítios de Ni(211) de baixa coordenação apresenta uma alta estabilidade em relação ao carbono adsorvido sobre sítios de alta coordenação

do tipo Ni(111), seria razoável supor que para a formação do carbono grafítico seria necessário a presença de sítios baixa coordenação vizinhos a grandes sítios planares. O carbono, uma vez adsorvido em sítios de baixa coordenação ocorreria uma migração do carbono adsorvido em sítios tipo “terraços” para se ligar ao carbono adsorvido no sítio de baixa coordenação, formando assim estruturas hexagonais de carbono. Os resultados obtidos por Bengaard e autores ⁽⁵⁾ através de cálculos de DTF demonstram que estas estruturas hexagonais de carbono apresentam baixa energia em relação ao carbono adsorvido em sítios de alta coordenação “planares”, sendo então esta migração e mudança de estrutura do carbono termodinamicamente favorecida.

A partir dos resultados experimentais de reação, caracterização através da adsorção de CO e as considerações acima, podem identificar que o aumento da resistência à deposição de carbono grafítico na superfície dos catalisadores promovidos com Au e Ag é resultado de uma modificação da estrutura superficial do catalisador de Ni, onde os sítios de adsorção de CO poli-coordenado com alta estabilidade térmica são suprimidos e os sítios de baixa coordenação que adsorvem o CO na forma de poli-carbonil são favorecidos pela presença dos promotores Ag ou Au. Embora estes sítios de baixa coordenação apresentem uma maior densidade eletrônica em relação a sítios tipo “terraços”. A estabilidade térmica do CO adsorvido sobre estes sítios é baixa em relação ao sítios com CO poli-coordenado, portanto estes sítios de baixa coordenação não devem ser sítios de nucleação do carbono grafítico.

5 - Conclusões

Os resultados de velocidade direta e ajuste de uma expressão de velocidade tipo Arrhenius mostram que a reação de reforma a vapor do metano apresenta um efeito de compensação, representado pela relação linear entre a energia de ativação aparente (E_a^{ap}) de fator pré-exponencial ($\ln k_0$).

A energia de ativação aparente (E_a^{ap}) e o fator pré-exponencial ($\ln k_0$) aumentam com o aumento do teor de Ag e Au.

O efeito de compensação é atribuído principalmente às variações da energia de ligação dos intermediários CH_x com a superfície do Ni.

Os resultados de DRIFTS do CO adsorvido mostram que os promotores Ag e Au promovem mudanças na estrutura superficial do catalisador, suprimindo a presença de sítios que adsorvem o CO poli-coordenado e favorecem a presença de sítios que adsorvem o CO na forma de poli-carbonil.

O aumento da resistência à deposição do carbono grafítico é atribuído a mudança da estrutura superficial dos catalisadores promovidos com Ag e Au.

6 - Sugestões

Como sugestões para trabalhos futuros poderiam ser realizadas técnicas de caracterização superficial como:

- ✓ Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS);
- ✓ Realização de cálculos de DFT para o sistema Ni-Ag.
- ✓ XAS para amostras altamente dispersa de Ni-Ag
- ✓ Validação de modelo cinético no qual estabelece que a ativação do metano é a etapa controladora de velocidade.
- ✓ Ampliar os estudos para hidrocarbonetos mais pesados.

7 - Referências Bibliográficas

- (1) BOLETIM MENSAL DO GÁS NATURAL. Agência Nacional do Petróleo – (ANP), Jul. 2004.
- (2) TRIMM, D. L. Coke formation and minimization during steam reforming reactions. **Catalysis Today**, v. 35, p. 233-238, 1997.
- (3) TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. **Catalysis Today**, v. 49, p. 3 – 10, 1999.
- (4) BESENBACHER, F. et al. Design of a surface alloy catalyst for steam reforming. **Science**, v. 279, p. 1913-1915, 1998.
- (5) BENGAARD, H. S. et al. Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 365-384, 2002.
- (6) WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 224, p. 370-383, 2004.
- (7) WEI, J.; IGLESIA, E. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 116-127, 2004,
- (8) WEI, J.; IGLESIA, E. Mechanism and site requirements for activation and chemical conversion of methane on supported Pt clusters and turnover rate comparisons among noble metals, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 4094 – 4103, 2004.
- (9) WEI, J.; IGLESIA, E. Reaction pathways and site requirements for the activation and chemical conversion of methane on Ru-based catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 7253 – 7262, 2004.
- (10) BLIGAARD, T. et al. On the compensation effect in heterogeneous catalysis. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 9325-9331, 2003.
- (11) SKIBSTED, L. H. Studies on gold complexes: i. robustness, stability and aid dissociation of the tetramminegold(iii) ion. **Acta Chemica Scandinavica A**, v. 28, n. 7, p. 739 – 746, 1974.
- (12) ALVAREZ, L. J. et al. The thermostabilising effect of La dopin on γ -Al₂O₃: a molecular dynamics simulation study. **Solid State Ionics**, v. 95, p. 73-79, 1997.

- (13) ARAI, H.; MACHIDA, M. Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion. **Applied Catalysis A: general**, v. 138, p. 161-176, 1996.
- (14) HYLDTOFT, J.; NØRSKOV, J. K.; CLAUSEN, B. S. Process for steam reforming of hydrocarbons. United States Patent nº: 5.997.835. 1999. Haldor Topsoe A/S, Denmark.
- (15) SMEDS, S. et al. Chemisorption and TPD studies of hydrogen on Ni/Al₂O₃. **Applied Catalysis A: general**, v. 144, p. 177-194, 1996
- (16) ARAUJO, E. C. C. **Discriminação seqüencial de modelos cinéticos para a reforma a vapor do metano**. 1997. 187 f. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.
- (17) PARIZOTTO, N. V. **Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Ni/Al₂O₃: Estrutura superficial dos catalisadores com promotores de resistência à deposição de carbono**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, 2003.
- (18) CHOUDHARY, T. V.; GOODMAN, D. W. Methane activation on Ni and Ru model catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, v. 163, pg 9-18, 2000.
- (19) XU, J.; FROMENT, G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. intrinsic kinetics. **AIChE Journal**, v. 35, n. 1, p. 88-95, 1989.
- (20) CHRISTENSEN, A. et al. Phase diagrams for surface alloys. **Physical Review B**, v. 56, n. 10, p. 5822 - 5834, 1997.
- (21) RUBAN, A. et al. Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, v. 115, p. 421-429, 1997.
- (22) MANFAIT, M.; ALIX, A. J. P. Ramam and infrared studies of the square planar tetraammine gold (III) nitrate and its deuterate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 50, p. 147-152, 1981.
- (23) WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of methane reforming and decomposition reactions on supported iridium catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, p. 3754 – 3759, 2004.
- (24) LIDE, D. R. **CRC Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data**. 83. ed. Washington: CRC Press LLC, 2002-2003.

- (25) FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, Porto: Fundação Calouste Gulbenkian; Orgal-Orlando, 1989.
- (26) SHIDO, T.; LOK, M.; PRINS, R. Characterization of highly dispersed Ni/Al₂O₃ catalysts by EXAFS analysis of higher shells. **Topics in Catalysis**, v. 8, p. 223 – 236, 1999.
- (27) NORSKOV, J. K. et al. Universality in Heterogeneous Catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 275 – 278, 2002.
- (28) NYQIST, R. A.; KAGEL, R. O. **Infrared spectra of inorganic compounds**. USA: Academic Press, 1971.
- (29) DAVYDOV, A. A. **Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides**. England: John Wiley and Sons, 1990.
- (30) BLYHOLDER, G. Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide. **Journal of Physical Chemistry**, v 68, n. 10, p. 2772 – 2778, 1964.
- (31) PRIMET, M.; DALMON, J. A.; MARTIN, G. A. Adsorption of CO on well-defined Ni/SiO₂ catalysts in the 195–373 K range studied by infrared spectroscopy and magnetic methods. **Journal of Catalysis**, v. 46, p. 25 – 36, 1977.
- (32) YATES Jr., J. T. GARLAND, C. W. Infrared Studies Of Carbon Monoxide Chemisorbed On Nickel And On Mercury-Poisoned Nickel Surfaces. **Journal of Physics Chemistry**, v. 65, n. 4, p. 617 – 624, 1961.
- (33) PERRI, J. B. Infrared studies of Ni held at low concentrations on alumina supports. **Journal of Catalysis**, v. 86, p. 84 – 94, 1984.
- (34) BLACKMOND, D. G.; KO, E. I. Structural sensitivity of CO adsorption and H₂/CO coadsorption on Ni/SiO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 96, p. 210 – 221, 1985.
- (35) KUBELKOVÁ, L. et al. Characterization of nickel species at Ni/γ-Al₂O₃ and Ni/faujasite catalysts by carbon monoxide adsorption. **Applied Catalysis**, v. 95, p. 87 – 101, 1993.
- (36) HU, C. et al. Temperature-programmed FT-IR study of the adsorption of CO and co-adsorption of CO and H₂ on Ni/Al₂O₃. **Journal of Molecular Catalysis: A**, v. 110, p. 163 – 169, 1996.

- (37) DAMYANOVA, S.; DAZA, L.; FIERRO, J. L. G. Surface and Catalytic Properties of Lanthanum-Promoted Ni/Sepiolite Catalysts for Styrene Hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 159, p. 150 – 161, 1996.
- (37) LARSEN, J. H.; CHORKENDORFF, I. From fundamental studies of reactivity on single crystals to the design of catalysts. **Surface Science Reports**, v. 35, p. 163 – 222, 1999.
- (38) ROUSTRUP-NIELSEN, J. R. *Steam reforming catalysts: an investigation of catalysts for tubular steam reforming of hydrocarbons*. Copenhagen: Danish Technical Press, 1975.