

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

**Reações cíclicas de oxidação e redução de materiais a base de Ni para  
geração de hidrogênio**

João Vítor Soares Corrêa

São Carlos– SP  
2017

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

**Reações cíclicas de oxidação e redução de materiais a base de Ni para geração  
de hidrogênio**

João Vítor Soares Corrêa

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

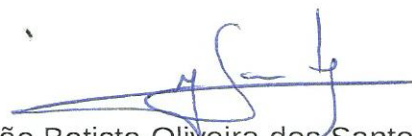
Orientador: Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

**São Carlos – SP**

**2017**

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE JOÃO VITOR SOARES CORRÊA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 06 DE ABRIL DE 2017.

BANCA EXAMINADORA:



João Batista Oliveira dos Santos  
**Orientador, UFSCar**



José Mansur Assaf  
**UFSCar**



Ricardo José Chimentão  
**UdeC**

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, por serem os pilares da minha formação pessoal, educacional e por todo o amor a mim dado.

À Karen, por ser meu grande amor, minha melhor amiga e por me dar a coragem para sempre seguir em frente, pois ao olhar nos olhos dela, percebo que isso vale a pena.

À Adriana e ao Alexandre, colegas de graduação, veteranos de mestrado, amigos daqueles que a gente sempre pode confiar e dar boas risadas.

Ao professor João Batista, por toda a dedicação ao trabalho, pelos conhecimentos repassados, pela paciência e por sempre estar disposto a ajudar.

Ao Laboratório de Catálise, onde este trabalho foi desenvolvido.

Aos colegas e colaboradores do LabCat, que formam um grupo de trabalho que gera amizades e companheirismo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O gás hidrogênio é utilizado em vários processos industriais, entre eles a produção de amônia e no refino de petróleo. Comercialmente, a maior parte do hidrogênio produzido é a partir da reforma a vapor do metano (RVM). Apesar de bem estabelecido industrialmente, a RVM exige alta demanda energética e possui problemas de desativação do catalisador. Como forma alternativa, este trabalho apresenta a reforma do metano via reações cíclicas de oxidação e redução para produção de hidrogênio. Este processo consiste em reagir um óxido metálico (MeO) com metano (agente redutor) produzindo CO e H<sub>2</sub> na fase gasosa e metal reduzido (Me) na fase sólida. Posteriormente é realizada a regeneração do metal reduzido com um agente oxidante (ar, por exemplo), produzindo novamente MeO. Para o sucesso dessa tecnologia é essencial o desenvolvimento de materiais sólidos transportadores de oxigênio que apresentem alta atividade, seletividade e estabilidade nas duas etapas de reação. Neste trabalho, foram sintetizados materiais a base de NiO/Ni suportado em diferentes óxidos metálicos. A preparação desses materiais foi feita por meio de impregnação via úmida e caracterizados por: termogravimetria, difração de raios X, redução a temperatura programada, área superficial (método BET) e volume de poros, microscopia eletrônica de transmissão. Por fim, foram realizados ensaios reacionais utilizando metano como agente redutor e oxigênio como agente oxidante. Em geral, os materiais apresentaram atividade em ambas as etapas de reação e foi verificado que o suporte exerce influência no comportamento da formação dos produtos e das características das partículas de Ni/NiO.

## ABSTRACT

Hydrogen ( $H_2$ ) is used in several industrial processes, including ammonia production and petroleum refining. Commercially, most of the  $H_2$  produced is from methane steam reforming. Although well established industrially, methane steam reforming requires high energy demand and has problems of catalyst deactivation. As an alternative, this work presents the methane conversion to  $H_2$  through chemical looping reactions. This process consists in reacting a metal oxide (MeO) with methane (reducing agent) producing CO and  $H_2$  in the gas phase and reduced metal (Me) in the solid phase. Then, regeneration of the MeI is carried out with an oxidizing agent (air, for example), again producing MeO. To make this technology viable, the development of oxygen transporting materials that present high activity, selectivity and stability in the two reaction stages is essential. In this work, Ni/NiO based materials supported on different metal oxides were synthesized. The materials were prepared by wet impregnation and characterized by thermogravimetry, X-ray diffraction, programmed temperature reduction, surface area (BET method), pore volume and transmission electron microscopy. Reactive tests were carried out using methane as reducing agent and oxygen as oxidizing agent. In general, the materials showed activity in both stages of reaction and it was verified that the support exerts influence in the behavior of the formation of the products and the characteristics of Ni/NiO particles.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número cumulativo de tecnologias comerciais no mercado americano .....	18
Figura 2 – Esquema simplificado do processo de combustão por reações cíclicas.....	21
Figura 3 - Esquema simplificado do processo de reforma de CH <sub>4</sub> por reações cíclicas .....	24
Figura 4 - Diagrama de processos para produção de H <sub>2</sub> com alto grau de pureza. Adaptado de Zafar, Mattisson e Gevert (2005) .....	26
Figura 5 - a) reforma a vapor do CH <sub>4</sub> e            b) reforma por reações cíclicas.....	26
Figura 6 – Constante de equilíbrio K em função do inverso da temperatura na reação de CH <sub>4</sub> com óxidos metálicos.....	28
Figura 7 - Capacidade de transporte de oxigênio (RO) para vários pares oxidados e reduzidos. Adaptado de Adanez et al. (2012).....	30
Figura 8 - Conversão do sólido e concentração dos gases durante 12 pulsos de redução (DUESO et al., 2010).....	33
Figura 9 - Fluxograma da síntese de CeO <sub>2</sub> .....	41
Figura 10 - Fluxograma para síntese dos transportadores de oxigênio.....	42
Figura 11 - Esquema da linha de reação .....	46
Figura 12 - Análise termogravimétrica. Redução da massa em função do aumento de temperatura .....	49
Figura 13 - Derivada da perda de massa pelo tempo em função do aumento da temperatura .....	50
Figura 14 – Difractogramas de raios X das amostras: (a) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> JCPDS 10-0425; (b) 20Ni_Al2O3_400; (c) 20Ni_Al2O3_750 .....	51
Figura 15 – Difractogramas de raios X das amostras: (a) MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> JCPDS 84-0377; (b) 20Ni_MgAl2O4_500; (c) 20Ni_MgAl2O4_750.....	52
Figura 16 – Difractogramas de raios X das amostras: (a) ZrO <sub>2</sub> JCPDS 78-0047; (b) 20Ni_ZrO2_500; (c) 20Ni_ZrO2_750 .....	53
Figura 17 - Difractogramas de raios X das amostras: (a) CeO <sub>2</sub> JCPDS 78-0694; (b) 20Ni_CeO2_500; (c) 20NiCeO2_750.....	54
Figura 18 – Perfil de redução a temperatura programada da amostra 20Ni_Al2O3_400; 10% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (30 mL/min). Amostras de 100 mg. ....	57
Figura 19 - Perfil de redução a temperatura programada 20Ni_MgAl2O4_500; 10% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (30 mL/min). Amostras de 100 mg. ....	58
Figura 20 - Perfil de redução a temperatura programada 20Ni_ZrO2_500; 10% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (30 mL/min). Amostras de 100 mg. ....	59
Figura 21 - Perfil de redução a temperatura programada: (a) CeO <sub>2</sub> ; (b) 20Ni_CeO <sub>2</sub> _500; 10% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (30 mL/min). Amostras de 100 mg. ....	59
Figura 22 - Microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20Ni_Al2O3_400.....	62
Figura 23 - Microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20Ni_ZrO2_500.....	63

Figura 24 - Microscopia eletrônica de transmissão com detecção a altos ângulos da amostra 20Ni_ZrO2_500 .....	64
Figura 25 - Microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20Ni_CeO2_500 .....	65
Figura 26 - Microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20Ni_CeO2_500 .....	66
Figura 27 - Espectro de massas para a redução com 20%CH <sub>4</sub> /He (60 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_Al2O3_400 (100 mg).....	68
Figura 28 - Espectro de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_Al2O3_400 (100 mg) .....	70
Figura 29 - Espectro de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_Al2O3_400 (100 mg).....	70
Figura 30 - Espectro de massas para a redução com 20%CH <sub>4</sub> /He (60 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_Al2O3_750 (100 mg).....	71
Figura 31 - Espectro de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_Al2O3_750 (100 mg) .....	71
Figura 32 - Espectro de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_Al2O3_750 (100 mg).....	72
Figura 33 - Espectros de massas para a redução com 20%CH <sub>4</sub> /He (60 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_MgAl2O4_500 (100 mg).....	73
Figura 34 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_MgAl2O4_500 (100 mg) .....	74
Figura 35 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_MgAl2O4_500 (100 mg).....	74
Figura 36 - Espectros de massas para a redução com 20%CH <sub>4</sub> /He (60 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_MgAl2O4_750 (100 mg).....	75
Figura 37 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_MgAl2O4_750 (100 mg) .....	75
Figura 38 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_MgAl2O4_750 (100 mg).....	76
Figura 39 - Espectros de massas para a redução com 20%CH <sub>4</sub> /He (60 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_ZrO2_500 (100 mg) .....	77
Figura 40 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_ZrO2_500 (100 mg).....	78
Figura 41 - Espectros de massas para a redução com 20%CH <sub>4</sub> /He (60 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_ZrO2_750 (100 mg) .....	78
Figura 42 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_ZrO2_750 (100 mg).....	79
Figura 43 - Espectros de massas para a redução com 20%CH <sub>4</sub> /He (60 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_CeO2_500 (100 mg) .....	80
Figura 44 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_CeO2_500 (100 mg).....	81



Figura 45 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni_CeO <sub>2</sub> _500 (100 mg).....	81
Figura 46 - Espectros de massas para a redução com 20%CH <sub>4</sub> /He (60 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni_CeO <sub>2</sub> _750 (100 mg) .....	82
Figura 47 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni_CeO <sub>2</sub> _750 (100 mg).....	82
Figura 48 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni_CeO <sub>2</sub> _750 (100 mg). Após atingir 750 °C aguardou-se até a estabilização dos sinais. ....	83
Figura 49 - Difractogramas de raios X das amostras: (a) γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> JCPDS 10-0425; (b) 20Ni_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _400; (c) 20Ni_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _400 pós reação; (d) 20Ni_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _750; (e) 20Ni_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _750 pós reação. ....	84
Figura 50 - Difractogramas de raios X das amostras: (a) MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> JCPDS 84-0377; (b) 20Ni_MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _500; (c) 20Ni_MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _500 pós reação; (d) 20Ni_MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _750; (e) 20Ni_MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _750 pós reação. ....	85
Figura 51 - Difractogramas de raios X das amostras: (a) ZrO <sub>2</sub> JCPDS 78-0047; (b) 20Ni_ZrO <sub>2</sub> _500; (c) 20Ni_ZrO <sub>2</sub> _500 pós reação; (d) 20Ni_ZrO <sub>2</sub> _750; (e) 20Ni_ZrO <sub>2</sub> _750 pós reação. ....	86
Figura 52 - Difractogramas de raios X das amostras: (a) CeO <sub>2</sub> JCPDS 78-0694; (b) 20Ni_CeO <sub>2</sub> _500; (c) 20Ni_CeO <sub>2</sub> _500 pós reação; (d) 20NiCeO <sub>2</sub> _750; (e) 20NiCeO <sub>2</sub> _750 pós reação.....	86
Figura 53 – a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH <sub>4</sub> /He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _400 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _400 (100 mg) .....	88
Figura 54 - a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH <sub>4</sub> /He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni_MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _500 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni_MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _500 (100 mg)	89
Figura 55 - a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH <sub>4</sub> /He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni_ZrO <sub>2</sub> _500 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni_ZrO <sub>2</sub> _500 (100 mg) .....	89
Figura 56 – a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH <sub>4</sub> /He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni_CeO <sub>2</sub> _500 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni_CeO <sub>2</sub> _500 (100 mg).....	90
Figura 57 – a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH <sub>4</sub> /He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _750 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _750 (100 mg) .....	91
Figura 58 - a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH <sub>4</sub> /He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni_MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _750 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni_MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _750 (100 mg)	92
Figura 59 - a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH <sub>4</sub> /He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni_ZrO <sub>2</sub> _750 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O <sub>2</sub> /He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni_ZrO <sub>2</sub> _750 (100 mg) .....	92

Figura 60 - a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500 (100 mg)..... 93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica de gás natural .....	19
Tabela 2 – Pesquisas realizadas com materiais compostos de Ni/NiO para produção de H <sub>2</sub> utilizando o conceito de reações cíclicas .....	38
Tabela 3 – Materiais preparados neste trabalho .....	43
Tabela 4 - Tamanho aparente dos cristalitos de NiO, estimados pela equação de Scherrer, para as amostras calcinadas. ....	54
Tabela 5 – Análise dos ensaios de redução a temperatura programada.....	60
Tabela 6 - Resultados das análises texturais .....	61
Tabela 7 – Análise de EDS para a amostra 20Ni_Al2O3_400 .....	62
Tabela 8 - Análise de EDS para a amostra 20Ni_ZrO2_500 .....	64
Tabela 9 - Análise de EDS para a amostra 20Ni_ZrO2_500 .....	65
Tabela 10 - Análise de EDS para a amostra 20Ni_20NiMgAl2O4_500 .....	67
Tabela 11 - Tamanho aparente dos cristalitos de NiO, estimados pela equação de Scherrer, para as amostras frescas e após reações de redução/oxidação .....	87

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2. OBJETIVO</b> .....	17
2.1. Objetivo geral .....	17
2.2. Objetivos específicos .....	17
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
<b>3.1. Produção de Hidrogênio</b> .....	18
<b>3.2. Reações Cíclicas</b> .....	20
3.2.1. <i>Conceito</i> .....	20
3.2.2. <i>Combustão por reações cíclicas (CRC)</i> .....	20
3.2.3. <i>Produção de H<sub>2</sub> utilizando o conceito de reações cíclicas</i> .....	22
3.2.3.1. <i>Reforma a vapor do metano por reações cíclicas (RVM-RC)</i> .....	22
3.2.3.2. <i>Oxidação parcial do metano por reações cíclicas (RSM-RC)</i> .....	24
3.2.4. <i>Comparação entre processos para produção de H<sub>2</sub></i> .....	26
<b>3.3. Transportadores de oxigênio</b> .....	27
3.3.1. <i>Avaliação de óxidos metálicos para aplicação em reações cíclicas</i> .....	28
3.3.2. <i>Aplicação de Ni/NiO em reações cíclicas</i> .....	30
3.3.2.1. <i>Avaliação de Ni/NiO em processos de CRC</i> .....	31
3.3.2.2. <i>Avaliação de Ni/NiO em processos de RVM-RC</i> .....	34
3.3.2.3. <i>Avaliação de Ni/NiO em processos de OPM-RC</i> .....	36
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	41
<b>4.1. Preparação dos transportadores de oxigênio</b> .....	41
4.1.1. <i>Obtenção dos suportes</i> .....	41
4.1.2. <i>Síntese dos transportadores de oxigênio</i> .....	42
<b>4.2. Caracterização dos transportadores de oxigênio</b> .....	44
4.2.1. <i>Análise termogravimétrica</i> .....	44
4.2.2. <i>Difração de raios X</i> .....	44
4.2.3. <i>Redução a temperatura programada</i> .....	45
4.2.4. <i>Análises texturais</i> .....	45
<b>4.3. Reações com metano</b> .....	45
4.3.1. <i>Sistema reacional</i> .....	45
4.3.2. <i>Redução e oxidação com taxa de aquecimento</i> .....	46
4.3.3. <i>Ciclos de oxidação/redução com temperatura constante</i> .....	47
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	48

<b>5.1. Caracterizações</b> .....	48
5.1.1. <i>Análise termogravimétrica</i> .....	48
5.1.2. <i>Difração de raios X</i> .....	50
5.1.3. <i>Determinação do tamanho aparente do cristalito</i> .....	54
5.1.4. <i>Redução a temperatura programada</i> .....	56
5.1.5. <i>Análises texturais</i> .....	60
5.1.6. <i>Microscopia eletrônica de transmissão</i> .....	61
<b>5.2. Reações com metano</b> .....	67
5.2.1. <i>Redução e oxidação</i> .....	67
5.2.2. <i>Caracterização por DRX após reações de redução/oxidação</i> .....	83
5.2.3. <i>Determinação do tamanho aparente do cristalito após reações de redução/oxidação</i> .....	87
5.2.4. <i>Ciclos de oxidação/redução a 750° C</i> .....	88
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	94
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	96

## 1. INTRODUÇÃO

O gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) é utilizado como insumo em vários processos industriais, nos quais destacam-se a produção de amônia e refino de petróleo. Somando-se ao cenário atual, há uma grande perspectiva do uso de H<sub>2</sub> como combustível. O consumo de H<sub>2</sub> tem previsão de aumento anual de 3,5%, chegando a 290 bilhões de m<sup>3</sup> em 2018 e, embora cada vez mais pesquisas têm sido realizadas no intuito de desenvolver fontes renováveis de insumos e energia, estima-se que, até a primeira metade deste século, 80% da energia utilizada seja oriunda de combustíveis fósseis (gás, óleo e carvão) e não estará pronta para ser amplamente substituída em um futuro próximo (ADANEZ et al., 2012; SILVESTER et al., 2015).

Atualmente, a produção de H<sub>2</sub> é realizada em grande parte pela reforma a vapor do metano (RVM) (Reação R1), principal constituinte do gás natural, sobre catalisadores a base de níquel a altas temperaturas (BALTHASAR, 1984).



A oxidação parcial do metano (OPM) (Reação R2) é um processo alternativo, que também usa gás natural para produção H<sub>2</sub>. A OPM consiste na reação entre metano (CH<sub>4</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>) tipicamente sobre catalisadores compostos de metais nobres ou níquel (que apresenta sérios problemas de desativação por deposição de carbono) para formação direta de gás de síntese (PANTALEO et al., 2015).



Em geral, a OPM apresenta algumas vantagens em relação a RVM. Primeiramente, a OPM permite operação autotérmica em temperaturas acima de 1000 °C, devido a ligeira exotermicidade da reação. Dessa forma, extingue a necessidade de fonte de calor externa, e acabar também por reduzir as emissões de carbono. Além disso, devido a altas velocidades de reação possibilita o uso de reatores compactos (TANG; XU; FAN, 2015).

No entanto, segundo Tang e Fan, a OPM convencional apresenta algumas características inconvenientes, tais como: riscos de segurança devido à alta inflamabilidade do CH<sub>4</sub> em contato com O<sub>2</sub>, e também necessidade de separação do nitrogênio do produto final, já que o ar atmosférico (79% N<sub>2</sub>; 21% O<sub>2</sub>) é a fonte mais barata de O<sub>2</sub>.

Uma nova tecnologia para produção de H<sub>2</sub> foi apresentada por Mattison e Lyngfelt (2001). O processo baseia-se em reações cíclicas de redução e oxidação, e é promovido em duas etapas: 1) a primeira etapa consiste na passagem de um gás redutor (CH<sub>4</sub>, por exemplo) através de uma superfície sólida rica em oxigênio (i.e. óxido metálico), promovendo a oxidação parcial do CH<sub>4</sub> e a redução do sólido (Reação R3); e 2) a segunda etapa é a oxidação do sólido (Reação R4).



O sistema é composto por dois reatores de leito fluidizado interconectados. A Reação R3 ocorre no reator de redução (RR), enquanto a Reação R4 ocorre no reator de oxidação (RO), de forma que os sólidos sejam transportados entre os reatores, evitando o contato direto entre os gás redutor e oxidante. Dessa forma, dois dos principais inconvenientes da OPM são sanados: não há contato direto entre CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> e pode-se utilizar ar atmosférico como gás oxidante no RO sem o custo adicional de separação de nitrogênio (N<sub>2</sub>) do produto final. O material sólido oxidante, tipicamente um óxido metálico (MeO), é chamado de transportador de oxigênio (TO).

Segundo Li, Wang e Wei (2013), as principais características que um TO deve ter são:

- i. armazenamento e transporte suficiente de oxigênio;
- ii. alta reatividade nas reações de redução e oxidação;
- iii. oxidar o combustível (CH<sub>4</sub>, por exemplo), seletivamente ao produto desejado;
- iv. resistir a depósitos de carbono;
- v. possuir elevada resistência a sinterização;
- vi. resistir a aglomerações.

Dessa forma, um dos maiores desafios para implementação desta tecnologia está no desenvolvimento de TOs eficientes e estáveis durante diversos ciclos de oxidação e redução. Materiais compostos Ni, Fe, Cu, Ce, Co, Mn suportados em óxidos inertes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) ou parcialmente redutíveis ( $\text{CeO}_2$ ) foram avaliados para processos envolvendo reações cíclicas de oxidação e redução. (TANG; XU; FAN, 2015; THURSFIELD et al., 2012). Materiais a base de Ni/NiO destacam-se por sua capacidade de armazenamento e transporte de oxigênio aliada a altas conversões de  $\text{CH}_4$ , dessa forma, sendo mais apropriados para aplicação em reações cíclicas (ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2006). No entanto, Ni/NiO não suportados apresentam baixo desempenho durante ciclos de redução/oxidação, devido a aglomeração e sinterização. Diversos suportes têm sido combinados com Ni/NiO aumentando a estabilidade do TO (SILVESTER et al., 2015).

Materiais compostos de Ni/NiO suportados em  $\text{SiO}_2$  apresenta rápida desativação ao longo dos ciclos de redução e oxidação (ANTZARA et al., 2016; ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2006). Para a utilização de Ni/NiO suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a fase do suporte deve ser levada em consideração. Quando utilizadas as fases  $\gamma, \theta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , De Diego et al. (2008) observaram a formação de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  em temperaturas acima de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , e assim, reduzindo a reatividade do TO. Bhavsar e Vesper (2013) verificaram altas conversões de  $\text{CH}_4$  utilizando NiO suportado em  $\text{CeO}_2$ , porém este material também apresentou desativação ao longo dos ciclos de redução e oxidação. Materiais a base de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  apresentaram altas conversões de  $\text{CH}_4$  e estabilidade quando combinados com Ni/NiO, incluindo baixa formação de carbono (ANTZARA et al., 2016; JOHANSSON et al., 2008; SILVESTER et al., 2015).

No entanto, a maior parte dos trabalhos encontrados na literatura utilizam vapor d'água juntamente com  $\text{CH}_4$  na corrente redutora (THURSFIELD et al., 2012). Rydén, Lyngfelt e Mattisson (2006) demonstraram que a adição de  $\text{H}_2\text{O}$  na corrente redutora inibe a deposição de carbono sobre o TO. Dessa forma, há pouca informação na literatura sobre o desempenho de TOs na reação com  $\text{CH}_4$  sem adição de  $\text{H}_2\text{O}$  na corrente redutora. Além disso, devido às diferentes condições de operação utilizadas em cada trabalho (carga da fase ativa, composição das correntes de redução e oxidação, temperatura, tipos de reatores), há dificuldade de verificar a influência que o suporte exerce sobre as partículas de Ni/NiO.



Assim sendo, este trabalho busca avaliar o desempenho de TOs, com foco no efeito do suporte sobre a fase ativa (Ni/NiO), em reações cíclicas de oxidação e redução, tendo CH<sub>4</sub> como agente redutor e O<sub>2</sub> como agente oxidante. As duas etapas de reação foram realizadas com taxa de aquecimento de 10 °C/min (200 °C – 750 °C) a fim de verificar o comportamento da formação dos produtos em função do aumento de temperatura. Os materiais (NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO/ZrO<sub>2</sub> e NiO/CeO<sub>2</sub>) foram preparados por impregnação úmida e foram caracterizados por difração de raios X, redução a temperatura programada, medida de área superficial e volume de poros por adsorção de nitrogênio, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de transmissão.

## 2. OBJETIVO

### 2.1. Objetivo geral

Avaliar o desempenho de transportadores de oxigênio com Ni/NiO suportados nas reações cíclicas de oxidação e redução para produção de H<sub>2</sub>. Utilizando CH<sub>4</sub> como agente redutor e O<sub>2</sub> como agente oxidante, verificar a influência do suporte sobre a fase ativa (Ni/NiO) na formação dos produtos durante as reações de redução e oxidação do TO.

### 2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar os TOs utilizando o mesmo método de preparação e obter a mesma carga mássica de fase ativa para os materiais.
- Utilizar variadas técnicas de caracterização para verificar a influência do suporte nas características das partículas de Ni/NiO em cada material.
- Realizar os ensaios de redução e oxidação com taxa de aquecimento constante, verificando a formação de produtos de acordo com o aumento de temperatura e relacionar os resultados com as caracterizações.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Produção de Hidrogênio

Nos últimos anos houve um aumento no interesse em tecnologias que envolvem a produção, estoque e consumo de H<sub>2</sub>. Essa tendência é decorrente da crescente demanda energética mundial, a qual exige pesquisa e desenvolvimento de combustíveis eficientes e sustentáveis (SONG, 2006). A Figura 1 demonstra claramente essa perspectiva. O programa de H<sub>2</sub>, células combustíveis e tecnologias de infraestrutura (HFCIT) dos Estados Unidos mantém em seu banco de dados as tecnologias comercialmente disponíveis sobre estoque e produção de H<sub>2</sub> e células combustíveis. Observa-se um aumento de 100% de tecnologias disponíveis no mercado americano do ano de 2006 a 2008, comprovando o aumento de tecnologias envolvendo H<sub>2</sub>.

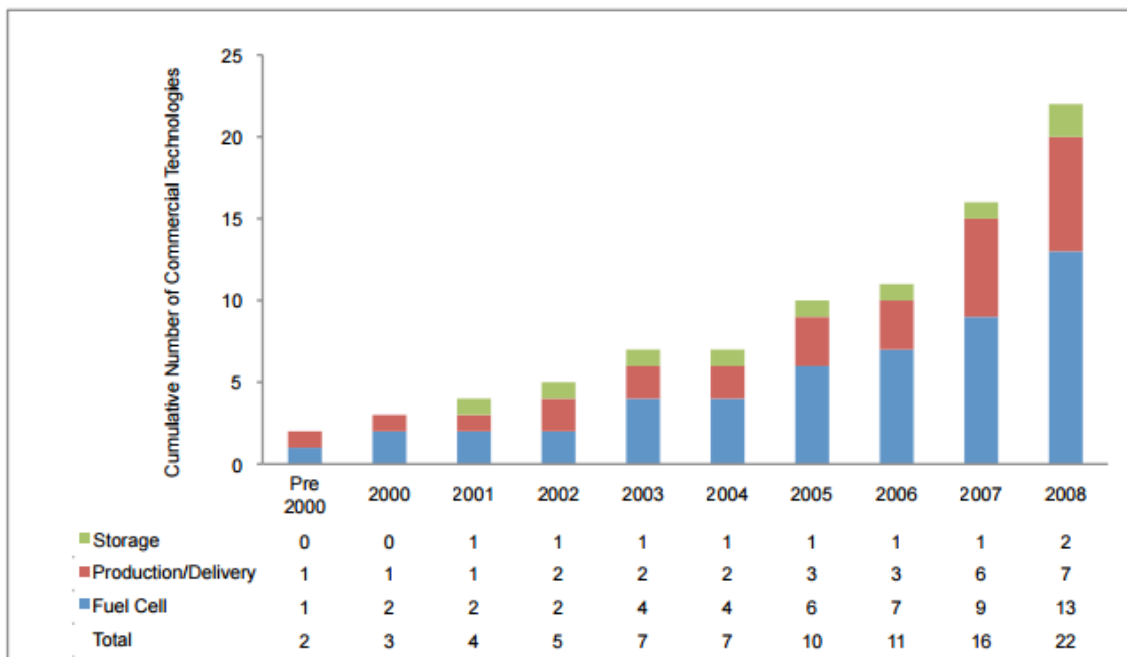


Figura 1 - Número cumulativo de tecnologias comerciais no mercado americano

Além da perspectiva do uso de H<sub>2</sub> como fonte de energia, este gás também é utilizado em diversos processos industriais. O consumo de H<sub>2</sub> tem previsão de aumento anual de 3,5%, chegando a 290 bilhões de m<sup>3</sup> em 2018. Aliado a grande quantidade de H<sub>2</sub> necessário para produção de amônia (base para indústria de

fertilizantes), outra crescente demanda de  $H_2$  vem do processamento de óleos pesados. (RAMACHANDRAN, 1998; SILVESTER et al., 2015). Apesar do esforço das pesquisas envolvendo produção de  $H_2$  através de fontes renováveis, estima-se que até a metade deste século, 80% da matriz energética seja composta por combustíveis fósseis, e não estará pronta para ser totalmente substituída em um futuro próximo (ADANEZ et al., 2012). A reforma do gás natural, embora um processo avançado em escala industrial, ainda apresenta alguns aspectos para serem aprimorados.

Comercialmente, a maior parte do  $H_2$  produzido é a partir da reforma a vapor do gás natural. A Tabela 1 é adaptada de Aasberg-Petersen et al. (2011) e mostra uma composição típica do gás natural utilizado para reforma a vapor para produção de  $H_2$ . Observa-se que o  $CH_4$  é o componente predominante, com mais de 95% da fração em volume no gás leve e 87% do gás pesado.

**Tabela 1 - Composição típica de gás natural**

	<b>Gás natural</b>	
	Leve	Pesado
$N_2$ , vol%	3.97	3.66
$CO_2$ , vol%	-	-
$CH_4$ , vol%	95.70	87.86
$C_2H_6$ , vol%	0.33	5.26
$C_{3++}$ , vol%	-	3.22
Max. Total S, vol ppm	20	20
Sulfeto de Hidrogenio, vol ppm	4	4
COS, vol ppm	2	2
Mercaptanas, vol ppm	14	14

A RVM (Reação R1) é altamente endotérmica e, portanto, é realizada em temperaturas entre 600 a 900°C. Os catalisadores normalmente utilizados são Ni, Pt, Rh e Pd, onde os três últimos são metais nobres e de elevado custo. O catalisador de Ni (tipicamente o mais utilizado) apresenta a vantagem econômica devido ao menor custo. No entanto, os catalisadores a base de níquel apresentam uma alta desativação devido a formação de coque a altas temperaturas, favorecendo outros materiais no que diz respeito a estabilidade do processo (ALVES et al., 2013).

Uma alternativa para geração de  $H_2$  a partir da reforma do gás natural é através da OPM (Reação R2). Diferentemente da RVM, a OPM é ligeiramente exotérmica, o que representa uma vantagem econômica neste quesito. A fonte de  $O_2$  é outro aspecto importante a ser ressaltado: utilizar  $O_2$  puro torna o processo oneroso, ao passo que  $O_2$  do ar é muito mais barato, mas há necessidade de separar uma grande quantidade de nitrogênio do produto final. Outra preocupação a respeito desse processo é a alta inflamabilidade do entre  $CH_4$  e  $O_2$  em fase gasosa, o que leva a problemas de segurança do processo (TANG; XU; FAN, 2015).

### **3.2. Reações Cíclicas**

#### *3.2.1. Conceito*

A tecnologia das reações cíclicas consiste na reação entre um combustível (agente redutor) e um TO (material na forma oxidada), seguida pela reação de oxidação entre o TO (agora na forma reduzida) e o agente oxidante (FAN, 2010). A partir de 1983 esse conceito atraiu a atenção de pesquisadores quando Richter e Knoche propuseram a utilização de dois reatores de leitos fluidizados interconectados para aplicação em reação cíclica no processo de combustão. Os autores demonstraram que a quantidade de energia fornecida por esse processo é a mesma em relação a combustão comum, com a importante vantagem da separação inerente de  $CO_2$  e  $N_2$  dos gases de saída dos reatores. Como a separação de  $N_2$  e  $CO_2$  é um processo que requer grande quantidade de energia e equipamentos onerosos, a tecnologia de reações cíclicas surge como excelente alternativa para captura e armazenamento de  $CO_2$  sem perda energética e custos adicionais ao processo (MATTISSON; LYNGFELT, 2001b).

#### *3.2.2. Combustão por reações cíclicas (CRC)*

Neste processo, o objetivo principal é a produção de energia através da queima de um combustível (por exemplo,  $CH_4$ ) através de uma reação entre o gás e o TO, tipicamente um óxido metálico (MeO) e posteriormente a regeneração do TO utilizando um agente oxidante, como o ar. Se óxido de níquel (NiO) for usado como TO, as reações podem ser representadas da seguinte forma (ADANEZ et al., 2012):



Pode-se observar que a Reação R6 é altamente exotérmica, e um importante papel do TO é ser capaz de conduzir calor do reator de oxidação (RO) para o reator de redução (RR), devido a endotermicidade da Reação R5 (FAN, 2010). Segundo Hossain e De Lasa (2008), o processo de combustão por reações cíclicas deve ser realizado entre 600 °C e 1200 °C, para uma boa eficiência energética, dependendo dos parâmetros do sistema e do TO utilizado.

A Figura 2 mostra um esquema simplificado desse conjunto de reações ocorrendo em dois reatores de leito fluidizado interconectados. Observa-se que os reagentes gasosos ( $\text{CH}_4$  e ar) não entram em contato direto, enquanto o TO é transportado entre os reatores, completando o ciclo de reações. Na saída do reator de oxidação encontra-se uma corrente rica em  $\text{N}_2$ , enquanto a saída do reator de redução contém uma mistura de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , que pode ser separada facilmente via condensação, gerando uma corrente rica em  $\text{CO}_2$ . Dessa forma o  $\text{CO}_2$  pode ser capturado e armazenado (RYDÉN; LINGFELT; MATTISSON, 2008).

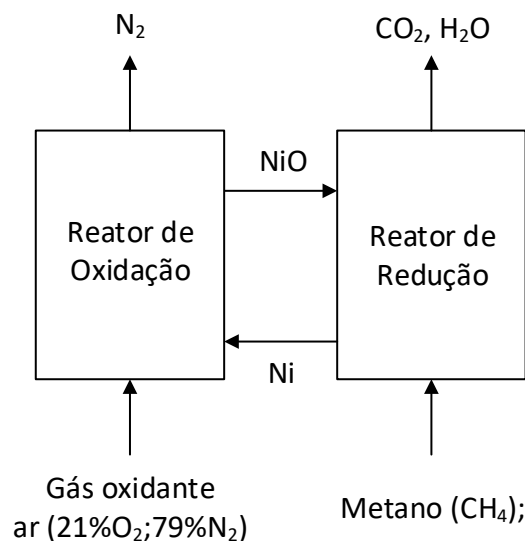


Figura 2 – Esquema simplificado do processo de combustão por reações cíclicas

### 3.2.3. Produção de $H_2$ utilizando o conceito de reações cíclicas

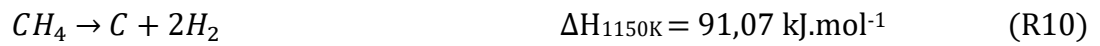
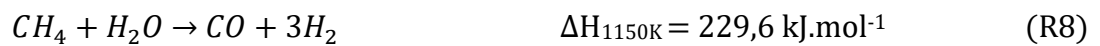
A produção de  $H_2$  utilizando o conceito de reações cíclicas é muito similar ao processo de CRC. No entanto, para produção de  $H_2$ , o objetivo do processo não é a oxidação total do  $CH_4$ , produzindo  $CO_2$  e  $H_2O$ , mas sim a obtenção de  $CO$  e  $H_2$  (gás de síntese). O sistema de reatores é o mesmo utilizado para a CRC, composto dois reatores de leito fluidizado interconectados, onde o material sólido move-se entre os reatores. Contudo, há diferentes possibilidades para serem usadas nas correntes de entrada dos reatores. Além de ar, o RO pode ser alimentado com  $H_2O$  ou  $CO_2$  para produção de  $H_2$  ou  $CO$  (TANG; XU; FAN, 2015). Já no RR, além de  $CH_4$  puro, a corrente de entrada pode ser composta por uma mistura de  $CH_4$  e  $H_2O$  (RYDÉN; LYNGFELT; MATTISSON, 2006)

Há diferentes nomenclaturas do processo em cada caso. Em geral, os processos de reações cíclicas para produção de  $H_2$  (ou gás de síntese) utilizando  $CH_4$  como agente redutor são chamados reforma por reações cíclicas. Porém, devido às possibilidades diversas para as correntes de alimentação dos reatores de redução e oxidação, outras denominações podem ser encontradas para processos similares na literatura: quando a corrente de entrada do RR é composta por uma mistura de  $CH_4$  e  $H_2O$  ou  $H_2O$  é utilizado como oxidante no RO esse processo é chamado de reforma a vapor do metano por reações cíclicas (RVM-RC). No caso em que somente  $CH_4$  é alimentado no RR, e ar é usado como agente oxidante no RO, o processo é chamado de oxidação parcial do metano por reações cíclicas (OPM-RC). No entanto, dependendo do autor, podem ser encontradas algumas distinções, e outras maneiras de denominar os processos de reações cíclicas podem ser encontrados (BHAVSAR et al., 2014; BHAVSAR; VESER, 2014; CHIRON; PATIENCE; RIFFLART, 2011; DE DIEGO et al., 2008; SILVESTER et al., 2015; ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2006).

#### 3.2.3.1. Reforma a vapor do metano por reações cíclicas (RVM-RC)

Ryden, Lyngfelt e Mattisson (2006) investigaram a produção de gás de síntese utilizando os processos de OPM-RC e RVM-RC (75% $CH_4$ , 25% $H_2O$ ) com  $Ni^0/NiO$  suportado em  $MgAl_2O_4$  como TO. Os autores identificaram alta conversão de  $CH_4$  e alta seletividade para gás de síntese em ambos os processos, porém, a OPM-RC apresentou grande formação de carbono na superfície do TO, enquanto na RVM-RC

esse inconveniente foi atenuado. Ortiz et al (2011) também concluíram que considerando o par Ni<sup>0</sup>/NiO como fase ativa do TO, a presença de H<sub>2</sub>O inibe a formação de carbono devido a decomposição de CH<sub>4</sub> sobre partículas de Ni<sup>0</sup>. Além disso, H<sub>2</sub> é formado através da RVM, já que esta é catalisada por Ni. Assim, o conjunto de reações que ocorrem no RR é o seguinte (ORTIZ et al., 2011):



A formação de carbono sobre catalisadores compostos de Ni na reação OPM-RC é um problema amplamente reportado na literatura. Embora a adição de vapor atenua, ou até mesmo elimine a deposição de carbono na superfície do TO, a grande quantidade de H<sub>2</sub>O necessária traz complicações ao processo: como penalidade energética, e dificuldade de instalação da planta em algumas localidades (BHAVSAR; VESER, 2014).

Solunke e Vesper (2010) estudaram a utilização de vapor d'água como agente oxidante no RO. Os autores utilizaram o *software* FACTSAGE 5.0 para avaliar a conversão de equilíbrio de uma mistura estequiométrica de vapor d'água e uma série de metais reduzidos, ou parcialmente reduzidos. Dessa forma, foi identificado que o par Fe/FeO apresenta alta conversão (>80%) de H<sub>2</sub>O a H<sub>2</sub> em temperaturas entre 400 °C a 600 °C. Outros metais (Zn, Al, Ca, Cr, Mn, V, W) apresentaram alta conversão de H<sub>2</sub>O, porém seu uso é limitado devido a baixos pontos de fusão, toxicidade ou também a irreversibilidade do processo oxidativo em condições de operação das reações cíclicas. Takenaka et al. (2004) já haviam proposto a produção de H<sub>2</sub> utilizando FeO<sub>x</sub> com Ni e Cr como promotores da reação de redução com CH<sub>4</sub> seguido da oxidação com vapor d'água. Os autores observaram a formação de produtos em espectrômetro de massas durante as duas etapas da reação com taxa de aquecimento (3 °C/min) de 200 °C a 750 °C na etapa de redução e 200 °C a 550 °C na etapa de oxidação. Foi verificado que houve formação de H<sub>2</sub> nas duas etapas da



reação, porém, a formação de  $H_2$  na etapa de redução deu-se quase que exclusivamente pela decomposição de  $CH_4$  sobre os promotores (Ni e Cr), gerando formação de carbono filamentososo (confirmado por microscopia eletrônica de transmissão), o qual não foi totalmente removido durante a etapa de oxidação.

### 3.2.3.2. Oxidação parcial do metano por reações cíclicas (RSM-RC)

Quando a corrente de entrada do RR é composta exclusivamente por  $CH_4$ , o processo ocorre como ilustrado na Figura 3: onde ar ( $21\%O_2$ ;  $79\%N_2$ ) é utilizado como agente oxidante e  $CH_4$  como agente redutor. Neste processo idealizado, o TO é reduzido por  $CH_4$ , passando de MeO a Me (metal reduzido), gerando gás de síntese como produto gasoso. O TO (Me) é transferido ao RO para ser regenerado e a corrente de saída gasosa é composta majoritariamente de  $N_2$  (DE DIEGO et al., 2009a; RYDÉN; LYNGFELT; MATTISSON, 2008).

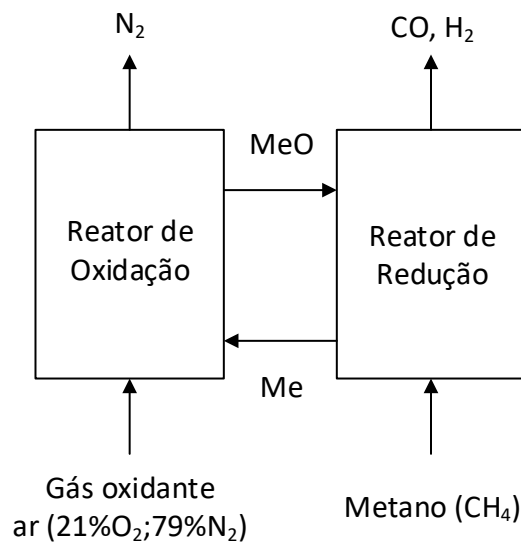


Figura 3 - Esquema simplificado do processo de reforma de  $CH_4$  por reações cíclicas

Em um processo de OPM-RC não idealizado, as correntes de saída dos reatores de redução e oxidação contém diferentes espécies daquelas demonstradas na Figura 3. No RR, além de gás de síntese,  $CO_2$  e  $H_2O$  podem ser formados, e no RO além de  $N_2$ , é comum a presença de  $O_2$  não reagido, e caso houver formação de carbono sólido sobre a superfície do TO, esse pode ser removido no RO e então

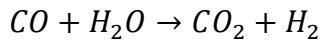
ocasionar a formação de CO e CO<sub>2</sub> na saída desse reator (ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2005).

Para um sistema que utiliza NiO como TO, o processo pode ser representado pela Reação R7 e Reação R12 (ADANEZ et al., 2012; ORTIZ et al., 2011). Para que a Reação R7 ocorra em detrimento da Reação R5, o a relação O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> deve ser menor daquela usado no processo de CRC (geralmente em condições estequiométricas para a combustão do CH<sub>4</sub>). Essa condição pode ser obtida fornecendo ao RO uma vazão menor de gás oxidante em relação ao processo análogo para CRC, dessa forma, promovendo a oxidação parcial, e não total, do CH<sub>4</sub> (KARIMI et al., 2014).



Assim como na CRC, a produção de H<sub>2</sub> via reações cíclicas (utilizando NiO como TO, e CH<sub>4</sub> como redutor) possui entalpia global de reação exotérmica e o balanço energético do sistema é um dos desafios para o desenvolvimento desta tecnologia. É possível que o sistema, em estado estacionário, não necessite de uma fonte externa de calor, desde que uma série de condições operacionais seja atendida. Neste sentido, um dos principais parâmetros do processo é a temperatura de operação dos reatores. Sendo NiO o TO utilizado, a temperatura do reator de oxidação pode variar de 700 °C a 1000 °C e será sempre maior que a temperatura do reator de redução (PRÖLL et al., 2010). Outra característica da OPM-RC é a possibilidade da formação de gás de síntese na proporção 2:1 de H<sub>2</sub>:CO a qual é adequada para a maioria dos processos de fabricação de combustíveis e produtos químicos líquidos obtidos por meio do processo de Fischer Tropch (PANTALEO et al., 2015).

Para produção de H<sub>2</sub> com alto grau de pureza, uma etapa de reação deslocamento gás-água (Reação R13) pode ser acoplada na saída do reator de redução (CHIRON; PATIENCE; RIFFLART, 2011a). Geralmente, utilizam-se dois reatores de deslocamento gás-água em série: um a alta temperatura (355 °C a 550 °C) e outro a baixa temperatura (200 °C a 300 °C) a fim de minimizar a quantidade de água (CHOUDHARY, 2002). Por fim, a corrente rica em H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> pode ser separada por processos físicos ou químicos, a depender da pureza de H<sub>2</sub> desejada, conforme apresentado na Figura 4 (ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2005).



$$\Delta H_{673\text{K}} = -38,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\text{R13})$$

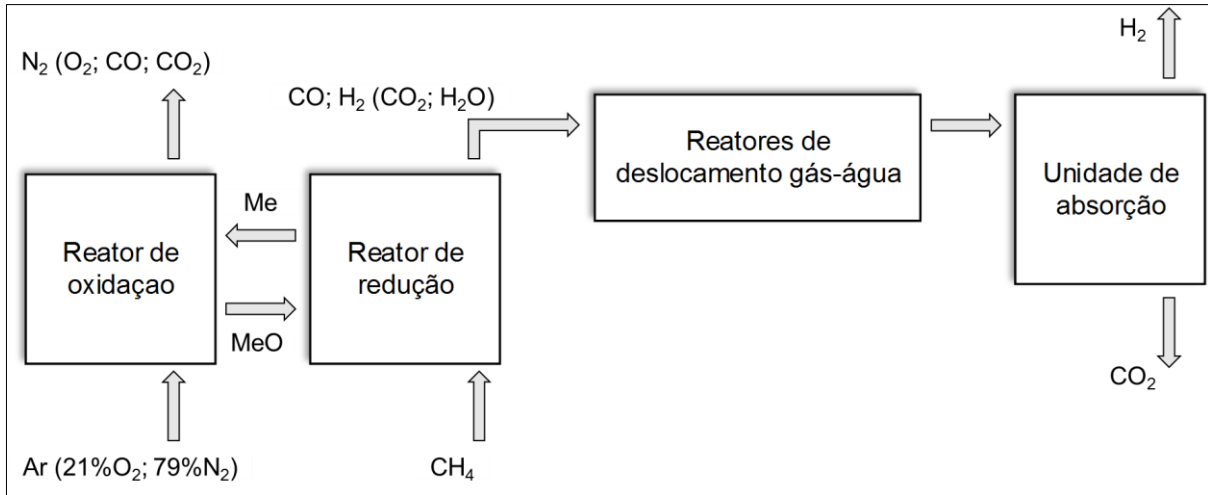


Figura 4 - Diagrama de processos para produção de  $\text{H}_2$  com alto grau de pureza. Adaptado de Zafar, Mattisson e Gevert (2005)

### 3.2.4. Comparação entre processos para produção de $\text{H}_2$

A Figura 5 mostra os esquemas simplificados da reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  utilizando um conjunto de reatores de leito fixo e da reforma empregando a tecnologia de reações cíclicas.

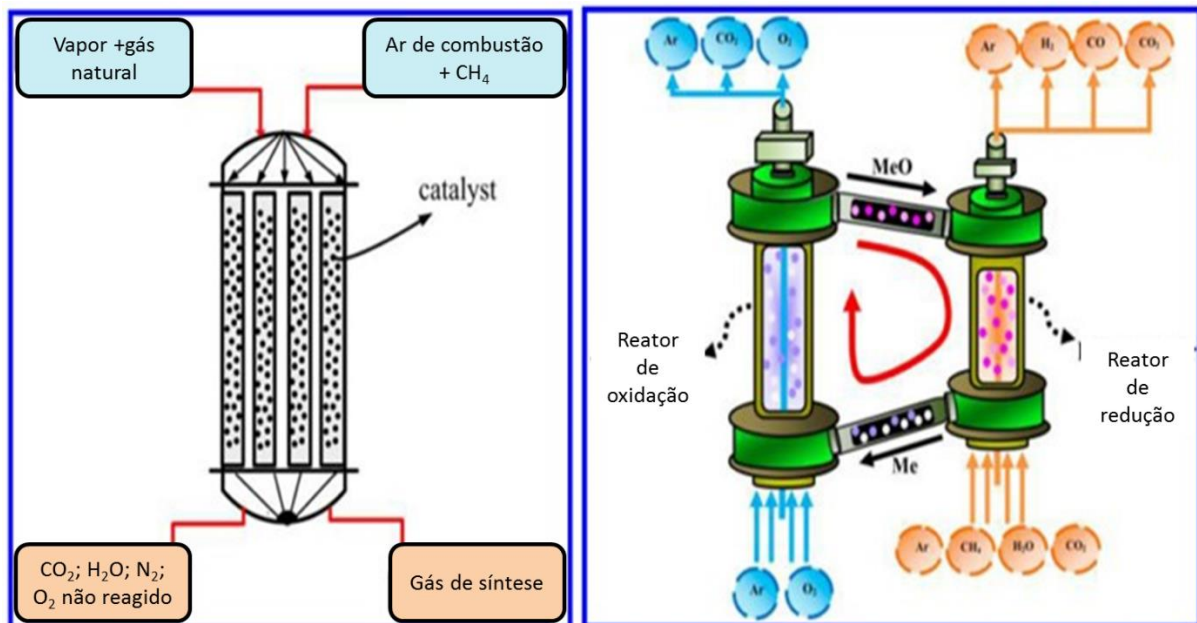


Figura 5 - a) reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  e  
Adaptado de Karimi et al. (2014)

b) reforma por reações cíclicas.

De acordo com Karimi et al., (2014) a RVM clássica utiliza um reator com tubos preenchidos com catalisador a base de níquel, e temperaturas que podem chegar até a 1100 °C. Observa-se que este processo requer uma alta demanda energética, proveniente da queima de combustíveis fósseis. Na saída do reator, além do gás de síntese, há uma corrente de efluente gasoso contendo uma mistura de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Enquanto no processo de reações cíclicas, H<sub>2</sub> pode ser produzido em um processo autotérmico, em determinadas condições, gerando uma corrente limpa de N<sub>2</sub>, enquanto o CO<sub>2</sub> pode ser facilmente separado (para posterior armazenamento) sem grande penalidade energética

### 3.3. Transportadores de oxigênio

Os transportadores de oxigênio são, em geral, óxidos de metais de transição ou uma combinação de óxidos. Os aspectos econômicos, ambientais, e o desempenho desses materiais durante os ciclos de redução e oxidação são características importantes na avaliação da aplicabilidade de um TO em determinado processo (PROTASOVA; SNIJKERS, 2016). As principais características que um TO deve possuir, Li, Wang e Wei (2013) são as seguintes:

- i. armazenamento e transporte suficiente de oxigênio;
- ii. alta reatividade nas reações de redução e oxidação;
- iii. oxidar o combustível seletivamente ao produto desejado;
- iv. resistir a depósitos de carbono;
- v. possuir elevada resistência a sinterização;
- vi. resistir a aglomerações.

Desde que Mattisson e Lyngfelt (2001) propuseram a produção de H<sub>2</sub> adaptando o conceito de reações cíclicas apresentado por Richter e Knoche (1983), vários materiais foram avaliados como TO no processo desde então. Entre os TOs mais estudados destacam-se os compostos de Ni, Fe, Cu, Ce, Co, Mn e suas combinações, suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, por exemplo. Outros materiais tais como os óxidos complexos do tipo perovskitas, representados

pela fórmula geral  $ABO_3$  (onde A pode demonstrar um metal alcalino terroso ou um lantanídeo e B, por sua vez, representa algum metal de transição), também foram empregados como TOs (PROTASOVA; SNIJKERS, 2016; TANG; XU; FAN, 2015; THURSFIELD et al., 2012).

### 3.3.1. Avaliação de óxidos metálicos para aplicação em reações cíclicas

A Figura 6 apresenta o resultado de uma análise termodinâmica da reação de  $CH_4(g)$  com vários óxidos metálicos realizada por Mattisson e Lyngfelt (2001). A apresenta o valor da constante de equilíbrio  $K$  (em escala logarítmica) em função do inverso da temperatura ( $1/T$ ). A faixa de temperatura é de 600 °C a 1200 °C.

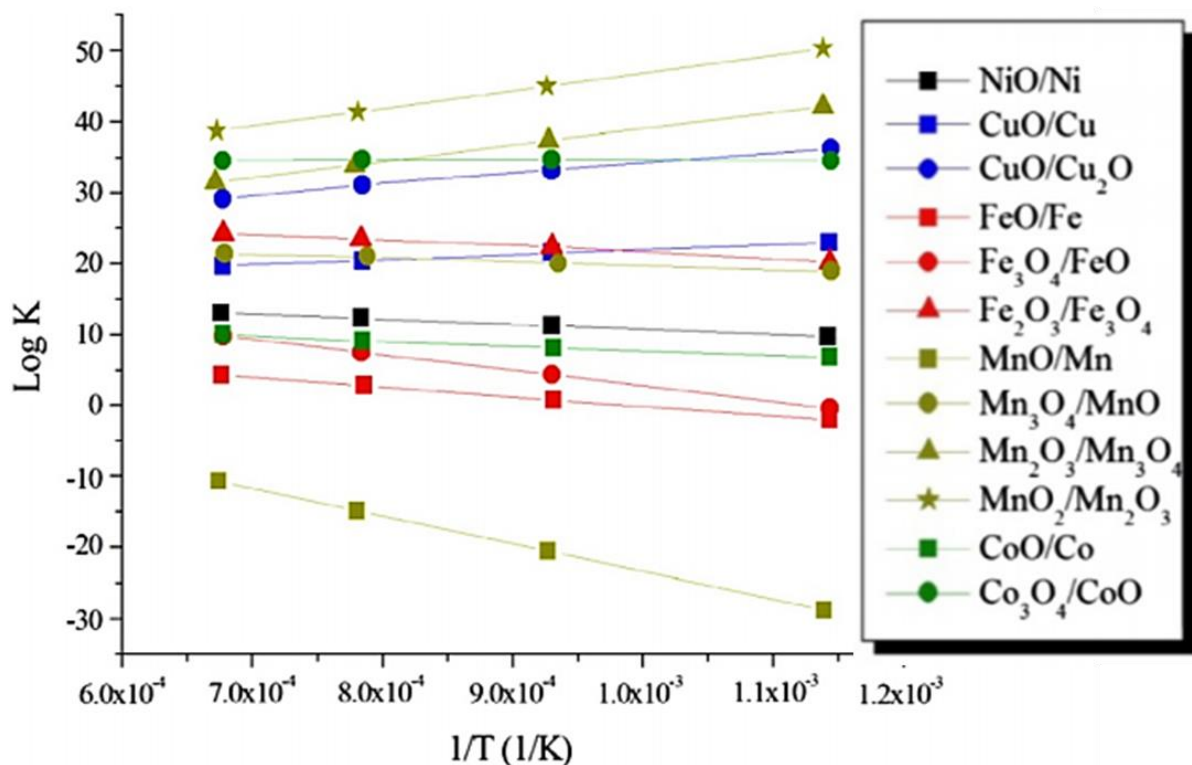


Figura 6 – Constante de equilíbrio  $K$  em função do inverso da temperatura na reação de  $CH_4$  com óxidos metálicos

Dada a Equação E1 da constante de equilíbrio  $K$  (BORNARKE; RICHARD E. SONNTAG, 2008):

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (E1)$$

Dessa forma, quanto maior o valor absoluto de  $\Delta G^0$  (sempre negativo para reações espontâneas), maior o valor da constante de equilíbrio  $K$ , o que significa que a reação tende formação dos produtos (BORNARKE; RICHARD E. SONNTAG, 2008).

Assim sendo, de acordo com a Figura 6, quanto maior o valor de  $\log K$ , maior a afinidade da reação do óxido metálico com  $\text{CH}_4$ . Os pares  $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$  e  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  têm alta atividade em todas as faixas de temperatura. No entanto, os compostos  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se decompõem em temperaturas consideradas baixas para processos envolvendo reações cíclicas. Já  $\text{CuO}$  se decompõe em  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $1030\text{ }^\circ\text{C}$ , o que tornaria o  $\text{Cu}$  e seus pares óxidos candidatos promissores aos processos de reações cíclicas de oxidação e redução, a não ser pelo fato de que o ponto de fusão do  $\text{Cu}$  é de apenas  $1085\text{ }^\circ\text{C}$ , o que impossibilita o uso desse metal a temperaturas acima de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (HOSSAIN; DE LASA, 2008; MATTISSON; LYNGFELT, 2001). Os pares  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{NiO}/\text{Ni}$  aparecem como compostos com elevada atividade na reação com o  $\text{CH}_4$ . No entanto, o  $\text{Fe}$  apresenta vários estados de oxidação, e os pares  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$  e  $\text{FeO}/\text{Fe}$  têm  $\log K$  menor que  $\text{NiO}/\text{Ni}$ . Dessa maneira, o par  $\text{NiO}/\text{Ni}$  torna-se um material de grande interesse para aplicações em processos de reações cíclicas de oxidação e redução.

Outra importante característica dos TOs é sua capacidade de armazenamento e transporte de oxigênio. Adanez et al. (2012) definiram a capacidade de transporte de oxigênio ( $R_o$ ) de acordo com a Equação E2:

$$R_o = \frac{m_o - m_r}{m_o} \quad (\text{E2})$$

Onde:

$m_o$  = massa do material oxidado

$m_r$  = massa do material reduzido

A Figura 7 apresenta a  $R_o$  de uma série de pares de materiais oxidados e reduzidos. Observa-se que o par  $\text{Ni}/\text{NiO}$  apresenta uma  $R_o$  de 0,21, a terceira maior entre os pares de materiais analisados. Quando a fase ativa é suportada em materiais inertes,  $R_o$  deve ser multiplicado pela fração mássica da fase ativa para determinar a capacidade real de transporte de oxigênio, conforme a Equação E3:

$$R_{oc} = x_{oc}R_o \quad (\text{E3})$$

Onde:

$R_{oc}$  = capacidade real de *transporte de oxigênio*

$x_{oc}$  = fração mássica da fase ativa suportada em material inerte

O fator  $R_{oc}$  é extremamente importante para o projeto e operação do processo. É um indicador da quantidade de oxigênio que pode ser transportada entre os reatores. Dessa forma, a taxa de circulação de sólidos aumenta quanto menor for a  $R_{oc}$ , seja por um baixo valor de  $R_o$  ou  $x_{oc}$  (ADANEZ et al., 2012).

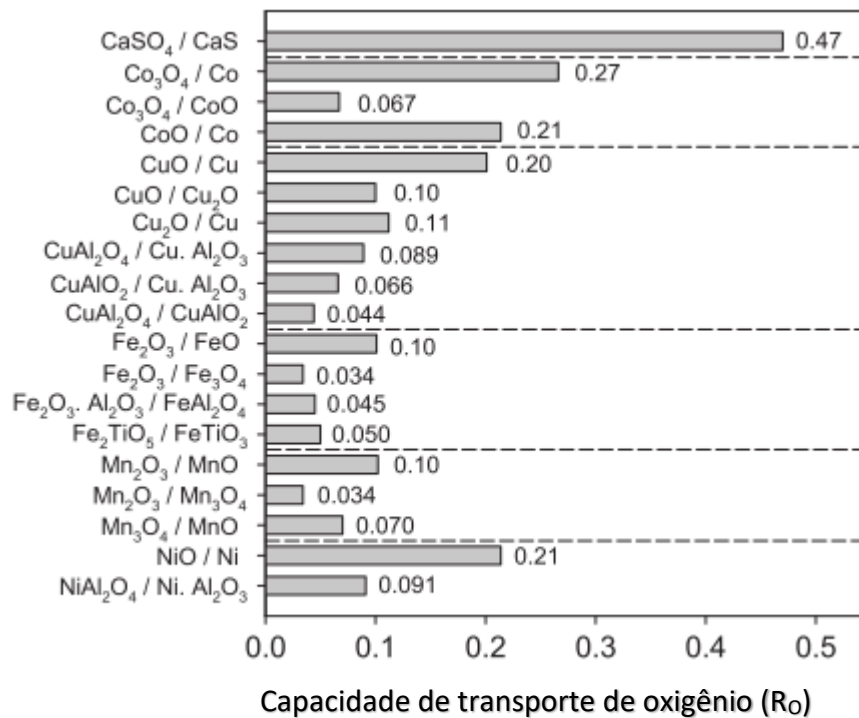


Figura 7 - Capacidade de transporte de oxigênio ( $R_o$ ) para vários pares oxidados e reduzidos. Adaptado de Adanez et al. (2012)

### 3.3.2. Aplicação de Ni/NiO em reações cíclicas

Materiais contendo Ni são considerados TOs promissores e têm sido extensivamente avaliados em processos de CRC, RVM-RC e OPM-RC. No entanto, níquel puro (Ni/NiO) apresenta baixo desempenho durante ciclos de redução/oxidação, devido aos fenômenos de aglomeração e sinterização. Dessa forma, vários suportes (inertes, em sua maioria) têm sido combinados com Ni,

umentando a resistência mecânica, além de promover um aumento da superfície disponível para reação e minimizar os efeitos de aglomeração e sinterização (SILVESTER et al., 2015). Além do tipo de suporte, a carga mássica de Ni/NiO e o método de preparação também são fatores que influenciam nas propriedades dos materiais (TANG; XU; FAN, 2015).

A Tabela 2 apresenta uma relação de pesquisas relacionadas a CRC, RVM-RC e OPM-RC com TOs contendo Ni/NiO como fase ativa em sua composição. Observa-se o uso de diferentes suportes, cargas da fase ativa, e composições dos gases redutores e oxidantes dependendo do trabalho. Além disso, grande parte dos ensaios reacionais foi realizada em leito fluidizado, enquanto uma minoria de pesquisas foi realizada em reatores de leito fixo. Dessa forma, dificultando a avaliação e comparação entre os transportadores de oxigênio.

#### 3.3.2.1. Avaliação de Ni/NiO em processos de CRC

Gayán et al. (2008) avaliaram o comportamento de NiO/Ni suportado em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para CRC e observaram baixa reatividade e seletividade na formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Análises de difração de raios X das amostras frescas mostraram a formação de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para os materiais NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados acima de 950 °C. Dessa forma, os autores atribuíram a baixa atividade de NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a formação de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, já que as reações de CRC foram realizadas em 950 °C. A fim de estabilizar a fase NiO sobre o suporte, Gayán et al. (2008) estudaram NiO/Ni suportado em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Os autores verificaram que não houve a formação de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e esses materiais apresentaram alta reatividade e seletividade para CRC em experimentos de análise termogravimétrica como também em reator de leito fluidizado.

O efeito do método de preparação de NiO sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi avaliado por Gayán et al. (2009). Os autores verificaram que não houve diferença importante no desempenho no processo de CRC dos materiais preparados por impregnação e por deposição-precipitação, tanto para NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como para NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, os autores identificaram que o aumento da quantidade da fase ativa (25% a 30% de NiO) acarreta em maior aglomeração das partículas, devido a formação de camada externa de NiO sobre a superfície do suporte.

Dueso et al. (2010) realizaram experimentos com pulsos de redução com duração de 4 s nas seguintes condições: 900 ml/min de uma mistura 30% CH<sub>4</sub> em N<sub>2</sub>



a 950 °C. Foram usados 15 g de  $18\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , e dessa forma, observar a distribuição dos produtos em menores conversões. O resultado do experimento é mostrado na Figura 8. Durante os primeiros pulsos, observa-se a formação de  $\text{CO}_2$  (devido a Reação R5) enquanto há uma baixa formação de CO. Já a partir do 6º e 7º pulsos, há um aumento na formação de CO e diminuição da concentração de  $\text{CO}_2$ . Segundo Dueso et al. (2010), a formação de CO deu-se principalmente via RVM, porém os autores não discutiram a possibilidade da ocorrência da OPM (Reação R7), afinal a diminuição da concentração de NiO no sólido favorece a OPM em relação a combustão do  $\text{CH}_4$  (BHAVSAR; VESER, 2014; KARIMI et al., 2014). Além disso, a conversão de  $\text{CH}_4$  foi total, com exceção do primeiro pulso, indicando que a presença da espécie  $\text{Ni}^0$  favorece a conversão de  $\text{CH}_4$  (JOHANSSON et al., 2008).

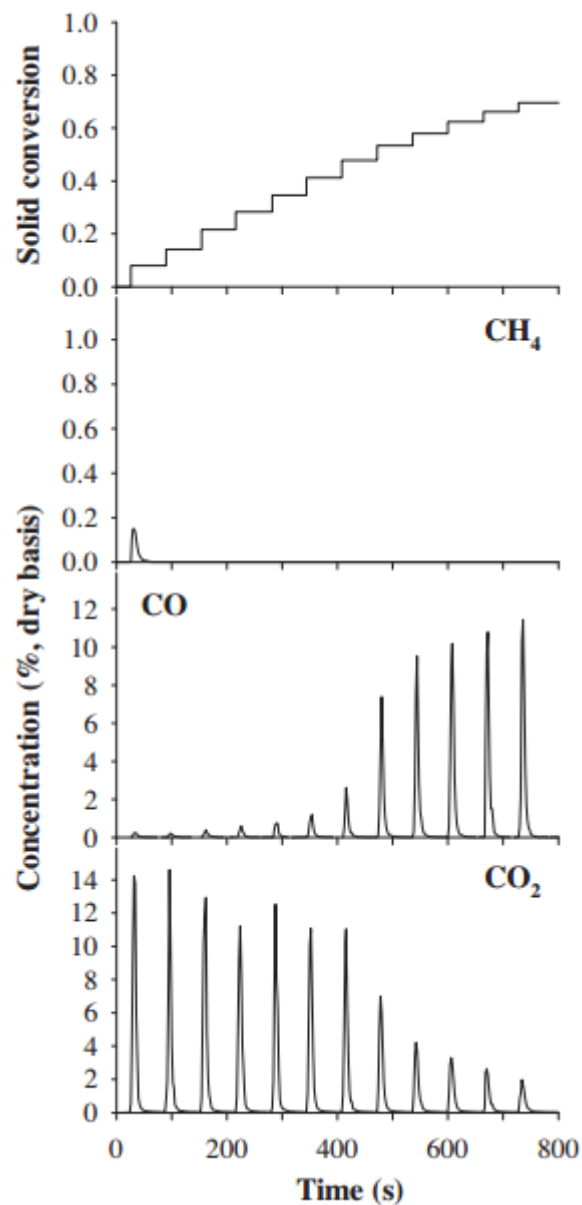


Figura 8 - Conversão do sólido e concentração dos gases durante 12 pulsos de redução (DUESO et al., 2010).

O uso de suportes redutíveis como foi investigado por Bhavsar e Vesper (2013). Em experimento de análise termogravimétrica, os autores verificaram que houve maior conversão de NiO suportado em CeO<sub>2</sub> em relação ao suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ambos com carga de 40% de NiO. Além disso, o material contendo CeO<sub>2</sub> apresentou maior velocidade de reação na etapa de redução com CH<sub>4</sub>.

### 3.3.2.2. Avaliação de Ni/NiO em processos de RVM-RC

Zafar, Mattisson e Gevert (2006) investigaram o comportamento de Ni/NiO suportado em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (~35% de NiO em massa) por, no mínimo, quatro ciclos de oxidação e redução em análise termogravimétrica, utilizando  $\text{CH}_4$  como agente redutor e 5% de  $\text{O}_2$  diluído em  $\text{N}_2$  como gás oxidante. Na corrente de gás redutora, além de 10% de  $\text{CH}_4$ , foram adicionados 10%  $\text{H}_2\text{O}$  e 5% de  $\text{CO}_2$  diluídos em  $\text{N}_2$  para evitar a formação de carbono na superfície do TO. Os autores observaram que níquel suportado em  $\text{SiO}_2$  sofreu perda da reatividade durante os ciclos de oxidação/redução em temperaturas acima de  $950^\circ\text{C}$ , devido a formação de silicatos. Porém, Ni/NiO suportado em  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  demonstrou alta reatividade durante os ciclos, inclusive alcançando alta seletividade para formação de  $\text{H}_2$ .

Materiais compostos de Ni/NiO suportados em  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  foram avaliados para utilização em RVM-RC por Johansson et al.(2008). Os autores conduziram experimentos com 10 pulsos com duração de 6 s, onde uma mistura de 50%  $\text{CH}_4$  e 50%  $\text{H}_2\text{O}$  foi usada para etapa de redução. Foram usados 15 g de material sólido nos ensaios. Dessa forma, Johansson et al.(2008) observaram que NiO suportado em  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  apresentou maiores conversões de  $\text{CH}_4$  em relação ao material suportado em  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Ensaios de redução e oxidação usando vazão contínua mostrou que o material suportado em  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  levou a uma maior e mais rápida formação de carbono na superfície do TO. Ambos os experimentos foram conduzidos em temperatura constante ( $950^\circ\text{C}$ ), e por tudo isso, os autores concluíram que NiO suportado em  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  é mais apropriado para aplicação em RVM-RC do que NiO suportado em  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

Transportadores de oxigênio compostos de Ni/NiO suportados em diferentes fases de alumina ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\theta$ ), preparados por impregnação e deposição-precipitação, foram avaliados para o processo de RVM-RC (DE DIEGO et al., 2008). Ensaios de redução a temperatura programada (utilizando  $\text{H}_2$  como redutor) realizados em termo balança, mostraram que os materiais  $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  foram mais reativos (reduziram a temperaturas mais baixas) em relação a  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiO}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Os autores atribuíram a baixa reatividade desses materiais devido a maior formação de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (espécie mais estável e menos redutível que NiO) durante a etapa de calcinação dos materiais. Em relação aos ensaios em leito fluidizado, utilizando  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  na composição da corrente redutora, os autores observaram as amostras preparadas por

deposição-precipitação demonstraram formação de carbono mais rápida em relação às amostras preparadas por impregnação.

De Diego *et al.* (2009) compararam o desempenho de Ni/NiO suportados em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com uma carga de NiO em massa de 18% e 21% respectivamente. O experimento foi realizado em uma planta piloto composta de dois reatores de leito fluidizado interconectados. Uma mistura de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O (em diferentes proporções) foi usada como agente redutor, e os ensaios foram conduzidos por mais de 50 h ininterruptas para cada material. Durante esse período, foram alterados parâmetros de operação, como temperatura do reator de redução, razão molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> e taxa de circulação de sólidos. O processo apresentou alta conversão de CH<sub>4</sub> (>98%) e estabilidade utilizando ambos os TOs. Após 50 h de operação, os sólidos foram submetidos a caracterizações físicas e químicas: a porosidade, densidade aparente e resistência mecânica foram analisadas. Além disso, os TOs foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura. Os autores observaram que os TOs não sofreram mudanças relevantes, indicando que ambos são utilizáveis em RVM-RC.

O desempenho de materiais com 40% NiO (carga mássica) suportado em ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi avaliado por Antzara *et al.* (2016) nas reações de RVM convencional e também RVM-RC. Os sólidos compostos de SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> apresentaram rápida desativação na RVM convencional e não foram testados na RVM-RC. Para avaliação dos TOs em RVM-RC foram realizados 20 ciclos de redução (650 °C) e oxidação (850 °C) utilizando 75% H<sub>2</sub>O e 25% CH<sub>4</sub> na corrente redutora e ar como agente oxidante. O material suportado em ZrO<sub>2</sub> apresentou maior estabilidade, mantendo a conversão de CH<sub>4</sub> acima de 80% durante os 20 ciclos. Enquanto isso, os materiais suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentaram desativação ao longo dos ciclos, indo aproximadamente de 80% a 60% de conversão de CH<sub>4</sub>. Segundo Antzara *et al.* (2016), a desativação desses materiais pode ser devido a formação de aluminatos durante a etapa de oxidação, a qual ocorre em temperatura mais alta (850 °C).

Transportadores de oxigênio contendo mistura de Ni e outros metais como fase ativa também foram estudados. Alguns desses trabalhos buscaram aliar a característica de quebra da ligação C–H que o Ni apresenta na presença de CH<sub>4</sub> a alta capacidade de armazenamento de oxigênio dos compostos de Fe por exemplo.

Takenaka et al. (2004) investigaram a adição de Ni e Cr em materiais  $\text{FeO}_x$ , e concluíram que TOs do tipo Ni-Cr- $\text{FeO}_x$  são capazes de produzir  $\text{H}_2$  por repetidos ciclos e que há formação de liga NiFe durante a redução com  $\text{CH}_4$ .

### 3.3.2.3. Avaliação de Ni/NiO em processos de OPM-RC

Rydén, Lyngfelt e Mattisson (2006) realizaram experimentos com 60% NiO suportado em  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  para produção de gás de síntese via OPM-RC. Para este trabalho os autores utilizaram um reator composto de dois leitos fluidizados interconectados, projetado inicialmente para aplicação em CRC. Demonstrando assim, fácil adaptação entre os processos. Os autores observaram completa conversão de  $\text{CH}_4$  e alta seletividade para gás de síntese. Durante os experimentos foi observada a formação de carbono sobre a superfície do TO, e vapor d'água (até 25% da corrente redutora) foi introduzido no reator de redução. Dessa maneira, os autores verificaram a diminuição da formação de carbono na superfície do TO.

O comportamento transiente da formação de produtos na reação de OPM-RC utilizando o material 60% NiO (carga mássica) suportado em  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  foi verificado por Chiron, Patience e Riffart (2011). Metano diluído em argônio (10%  $\text{CH}_4$ ; Ar) foi usado como agente redutor, enquanto ar sintético foi usado como agente oxidante durante 15 ciclos de redução e oxidação. Foi utilizado um reator de leito fixo, com 200 mg de material sólido e vazões de 40 ml/min. As duas etapas da reação foram conduzidas em 800 °C. Os autores observaram que nos primeiros minutos houve formação de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , indicando a combustão total de  $\text{CH}_4$ . Após 4 min, ocorre o início da formação de  $\text{H}_2$ , porém sem a presença de CO nos produtos. Indicando que a formação de  $\text{H}_2$  é devida a decomposição de  $\text{CH}_4$ . Isso pode ser confirmado pela etapa de redução, onde é verificada a formação de CO. Os autores também realizaram análise de microscopia eletrônica de varredura, onde foi possível identificar carbono formado sobre a superfície do TO. Dessa forma, Chiron, Patience e Riffart (2011) concluíram que a produção de  $\text{H}_2$  é dependente do grau de oxidação do TO. Ao limitar a quantidade de oxigênio disponível no sólido, foi possível produzir  $\text{H}_2$ , seja por OPM ou decomposição de  $\text{CH}_4$ .

Bhavsar e Vesar (2014) investigaram TOs do tipo  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x} - \text{CeO}_2$  e observaram que o TO  $\text{Ni}_{0,12}\text{Fe}_{0,88} - \text{CeO}_2$  obteve os melhores resultados, com estabilidade durante os ciclos, 80% de conversão de  $\text{CH}_4$ , 75% de seletividade em

relação ao CO com uma relação H<sub>2</sub>/CO de aproximadamente 2. Além disso, houve uma baixa formação de carbono.

Silvester, *et al.* (2015) realizaram ensaios de atividade e estabilidade utilizando  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> como suportes com 40% de massa de NiO. Os TOs foram sintetizados por impregnação via úmida e submetidos a 20 ciclos de redução (CH<sub>4</sub>) e oxidação (ar) em uma unidade de análise termogravimétrica, em temperaturas de 650 °C e 850 °C. Os autores observaram que enquanto o Ni/NiO suportado em ZrO<sub>2</sub> manteve estabilidade ao longo dos ciclos, o TO de Ni/NiO suportado em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou perda de atividade, segundo os autores, devido a formação da fase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Tabela 2 – Pesquisas realizadas com materiais compostos de Ni/NiO para produção de H<sub>2</sub> utilizando o conceito de reações cíclicas

Autor	Reator	Fase Ativa	Suporte	Gás Redutor	Gás Oxidante
(TAKENAKA et al., 2004)	Leito fixo	5%Ni–5%Cr–FeO <sub>x</sub>		CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O; Argônio
(ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2005)	Leito fluidizado	41% CuO 47% Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 35% NiO 39% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	50% CH <sub>4</sub> ; 50% H <sub>2</sub> O	5% O <sub>2</sub> ; N <sub>2</sub>
(RYDÉN; LYNGFELT; MATTISSON, 2006)	Leitos fluidizados interconectados	60% NiO	40% MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gás natural Aprox: CH <sub>4</sub> ; c/ ou sem adição de 25%H <sub>2</sub> O	Ar (21% O <sub>2</sub> ; 79% N <sub>2</sub> )
(ZAFAR; MATTISSON; GEVERT, 2006)	Leito fixo (TGA)	CuO, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10% CH <sub>4</sub> , 10% H <sub>2</sub> O, 5% CO <sub>2</sub>	5% O <sub>2</sub>
(GAYÁN et al., 2008)	TGA e leito fluidizado	NiO	γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15% CH <sub>4</sub> ; 20% H <sub>2</sub> O; N <sub>2</sub> (TGA) 25%CH <sub>4</sub> ; N <sub>2</sub>	Ar (21% O <sub>2</sub> ; 79% N <sub>2</sub> ) (TGA) 10-15% O <sub>2</sub>
(DE DIEGO et al., 2008)	TGA e leito fluidizado	NiO	γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15% CH <sub>4</sub> ; 20% H <sub>2</sub> O; N <sub>2</sub>	Ar (21% O <sub>2</sub> ; 79% N <sub>2</sub> )
(JOHANSSON et al., 2008)	Leito fluidizado	60% NiO 40% NiO	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	50% CH <sub>4</sub> ; 50% H <sub>2</sub> O	5% O <sub>2</sub> ; N <sub>2</sub>
(RYDÉN; LYNGFELT; MATTISSON, 2008)	Leito fluidizado com circulação	20% NiO 18% NiO 21% NiO	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gás Natural Aprox: CH <sub>4</sub> c/ ou sem H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> ou N <sub>2</sub>	Ar (21% O <sub>2</sub> ; 79% N <sub>2</sub> )
(RYDÉN et al., 2008)	Leito Fixo	Perovskitas 60% NiO 40% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40% Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	- MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Mg–ZrO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Ar (21% O <sub>2</sub> ; 79% N <sub>2</sub> )

(GAYÁN et al., 2009)	TGA e leito fluidizado	NiO	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15% CH <sub>4</sub> ; 20% H <sub>2</sub> O; N <sub>2</sub> (TGA) 25%CH <sub>4</sub> ; N <sub>2</sub>	Ar (21% O <sub>2</sub> ; 79% N <sub>2</sub> ) (TGA) 10-15% O <sub>2</sub>
(DE DIEGO et al., 2009a)	Leito fluidizado com circulação	21% NiO	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;	CH <sub>4</sub> ; H <sub>2</sub> O; N <sub>2</sub>	Ar (21% O <sub>2</sub> ; 79% N <sub>2</sub> )
(DUESO et al., 2010)	Leito fluidizado	18% NiO	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30% CH <sub>4</sub> ; N <sub>2</sub>	5% O <sub>2</sub> ; N <sub>2</sub>
(ORTIZ et al., 2010)	Leito fluidizado com circulação	21% NiO 18% NiO	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub> ; H <sub>2</sub> O; N <sub>2</sub>	Ar (21% O <sub>2</sub> ; 79% N <sub>2</sub> )
(NAKAYAMA et al., 2010)	Leito Fixo	20% Ni  Complexos não suportados NiO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO NiO-MgO NiO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO NiO-CaO-MgO NiO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO NiO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO NiO-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MgO	MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CeO <sub>2</sub>	20% CH <sub>4</sub> ; Argonio	20% O <sub>2</sub> ; Argonio
(ORTIZ et al., 2010)	Leito Fluidizado Semicontínuo	21% NiO 18% NiO	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15% CH <sub>4</sub> ; 20% H <sub>2</sub> O; N <sub>2</sub>	Ar (21% O <sub>2</sub> ; 79% N <sub>2</sub> )
(PRÖLL et al., 2010)	Planta Piloto	NiO	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gás Natural (98,7% CH <sub>4</sub> )	Ar (21% O <sub>2</sub> ; 79% N <sub>2</sub> )
(CHIRON; PATIENCE; RIFFLART, 2011a)	Leito Fixo	60% NiO	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10% CH <sub>4</sub> ; Argônio	21,1% O <sub>2</sub> ; Argônio
(BHAVSAR; VESER, 2013)	Leito Fixo	40% NiO	CeO <sub>2</sub> La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	16,7% CH <sub>4</sub> ; Argônio	Ar (21% O <sub>2</sub> ; 79% N <sub>2</sub> )



(BHAVSAR; VESER, 2014)	Leito Fixo	40% Ni 13,78% Ni; 26,22%Fe 5% Ni; 35%Fe 1%Ni; 39% Fe 40% Fe	CeO <sub>2</sub>	16,7% CH <sub>4</sub> ; Argônio	20% O <sub>2</sub> ; He
(SILVESTER et al., 2015)	TGA Leito Fixo	40% NiO	γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub>	15% CH <sub>4</sub> ; He	Ar (21% O <sub>2</sub> ; 79% N <sub>2</sub> )
(ANTZARA et al., 2016)	Leito Fixo	40% NiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	75% H <sub>2</sub> O; CH <sub>4</sub>	Ar (21% O <sub>2</sub> ; 79% N <sub>2</sub> )

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Preparação dos transportadores de oxigênio

#### 4.1.1. Obtenção dos suportes

Os suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  foram obtidos comercialmente, enquanto o  $\text{CeO}_2$  foi obtido através do método de precipitação. A Figura 9 mostra o fluxograma da síntese de  $\text{CeO}_2$ .

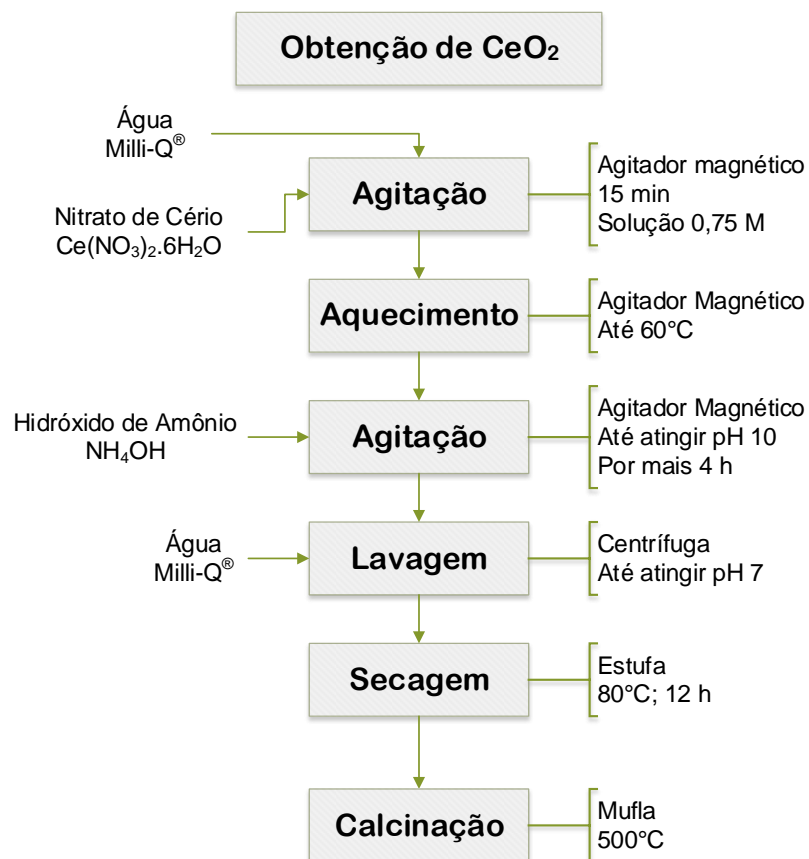


Figura 9 - Fluxograma da síntese de  $\text{CeO}_2$

Primeiramente, foram pesados 9,77 g de nitrato de cério e, então, diluídos em 30 mL de água (Milli-Q®) para formação de uma solução aquosa de 0,75 M. Esta solução permaneceu em agitação por 15 min, até a completa homogeneização. Após isso, a solução foi aquecida até 60 °C.

Com a solução homogênea e a temperatura estabilizada, foi gotejada uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (PA), sempre sob intensa agitação, até que a solução atingisse o  $\text{pH} = 10$ . Dessa forma, a solução foi mantida sob agitação durante 4 h. Observou-se uma alteração na coloração da solução, de lilás para amarelo claro, ao longo desse período, indicando a formação do produto desejado. Ao fim do período, a solução foi dividida igualmente em tubos *falcon* de 50 mL e então, foi adicionado água Milli-Q® até completar o volume do tubo. Os tubos foram lavados em centrífuga a uma velocidade de agitação de 6000 rpm por 3 min. O processo foi repetido até que a água de lavagem atingisse o  $\text{pH} = 7$ . Após isso, o material foi secado em estufa por 12 h a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  e posteriormente calcinado em  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h com uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### 4.1.2. Síntese dos transportadores de oxigênio

Os transportadores de oxigênio foram sintetizados através do método de impregnação via úmida da fase ativa ( $\text{Ni}/\text{NiO}$ ) sobre os suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{CeO}_2$  como demonstra o fluxograma da Figura 10. A carga mássica teórica da fase ativa do material em seu estado reduzido ( $m_{(\text{Ni})} / m_{(\text{total})}$ ) é de 20%.

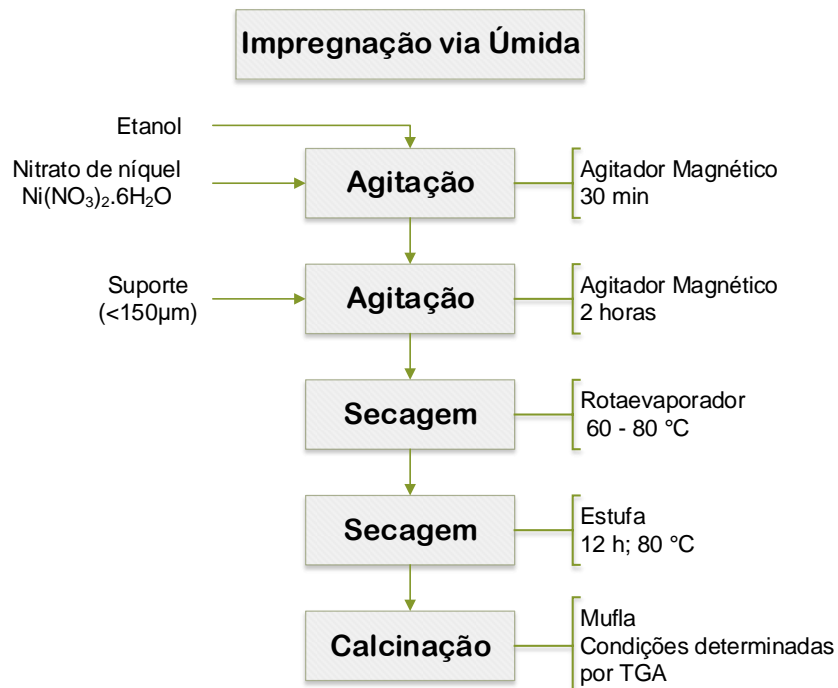


Figura 10 - Fluxograma para síntese dos transportadores de oxigênio.

Foi pesado 1,982 g de nitrato de níquel, e então, a esse material foi adicionado 50 mL de etanol sob agitação por 30 min até a completa homogeneização. A essa solução foi adicionado 1,6 g de suporte, previamente peneirado em 100 mesh (<150  $\mu\text{m}$ ), e a mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 2 h.

Após esse período, a solução foi colocada em um rotaevaporador, primeiramente a uma temperatura de 60 °C, por 15 min e então aquecido até 80 °C. A velocidade de agitação utilizada foi de 80 rpm. Após esta etapa, o material foi colocado em estufa a 80 °C por 12 h e posteriormente calcinado em mufla com taxa de aquecimento de 5 °C/min até atingir a temperatura definida de acordo com a Tabela 3.

**Tabela 3 – Materiais preparados neste trabalho**

<b>Nomenclatura</b>	<b>Suporte</b>	<b>Fase ativa</b>	<b>Carga mássica da fase ativa (Ni)</b>	<b>Método de obtenção do material</b>	<b>Condições de Calcinação</b>
20Ni_Al2O3_400	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NiO/Ni)	20%	Impregnação úmida	400 °C 5 h
20Ni_MgAl2O4_500	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(NiO/Ni)	20%	Impregnação úmida	500 °C 5 h
20Ni_ZrO2_500	ZrO <sub>2</sub>	(NiO/Ni)	20%	Impregnação úmida	500 °C 5 h
20Ni_CeO2_500	CeO <sub>2</sub>	(NiO/Ni)	20%	Impregnação úmida	500 °C 5 h
20Ni_Al2O3_750	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(NiO/Ni)	20%	Impregnação úmida	750 °C 5 h
20Ni_MgAl2O4_750	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(NiO/Ni)	20%	Impregnação úmida	750 °C 5 h
20Ni_ZrO2_750	ZrO <sub>2</sub>	(NiO/Ni)	20%	Impregnação úmida	750 °C 5 h
20Ni_CeO2_750	CeO <sub>2</sub>	(NiO/Ni)	20%	Impregnação úmida	750 °C 5 h

O TO 20Ni\_Al2O3\_400 foi o primeiro a ser preparado e decidiu-se calcinar este material em 400 °C de acordo com o resultado da análise termogravimétrica.

Porém, foi observado que outros materiais apresentaram maior taxa de perda de massa a uma temperatura mais elevada que o 20Ni<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_400, e dessa forma, foi estabelecido a temperatura de calcinação de 500 °C para os demais precursores. Por fim, foram preparados TOs calcinados a 750 °C (maior temperatura utilizada nas reações de redução e oxidação), a fim de verificar a influência da temperatura de calcinação durante as reações de redução e oxidação.

## 4.2. Caracterização dos transportadores de oxigênio

### 4.2.1. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas para todas as amostras impregnadas no equipamento Shimadzu DTG-60H. Para todas as amostras foi utilizado fluxo de gás oxidante (21%O<sub>2</sub>/ 79%N<sub>2</sub>) e a temperatura foi elevada de 25° C até 1000° C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Esta técnica permitiu analisar a temperatura necessária para a formação da fase ativa NiO a partir da decomposição do nitrato de níquel presente no suporte após a etapa de impregnação via úmida.

### 4.2.2. Difração de raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas no equipamento Rigaku MiniFlex 600, sendo que os difratogramas foram obtidos em escaneamento contínuo, modo 2θ, e na faixa de 10° a 90° com passo de 0,02. A velocidade de escaneamento utilizada foi 10°/min, com radiação de Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). A partir da análise dos difratogramas foi possível identificar e confirmar as fases formadas do suporte e da fase ativa através da comparação com os padrões dos materiais. Também foi possível estimar o tamanho aparente de cristalito aplicando a equação de Scherrer (SCHAMAL, 2011):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{E4})$$

Onde:

$D$  = tamanho aparente de cristalito;

$K$  = constante de Scherrer (quando utilizada largura medida à meia altura do pico, assume-se  $K = 0,9$ );

$\beta$  = largura ( $2\theta$ ) à meia altura do pico escolhido;

$\cos \theta$  = cosseno do ângulo incidência em relação ao plano ( $hkl$ ) referente ao pico de difração considerado.

Os difratogramas foram obtidos para as amostras frescas e também após a utilização nas reações de redução e oxidação (ver item 4.3.2). Os picos de difração relativos a NiO ou Ni<sup>0</sup> escolhidos para aplicação da equação de Scherrer foram escolhidos de acordo com a intensidade do pico (de preferência maior intensidade) e também menor interferência do suporte no pico de difração selecionado.

#### 4.2.3. Redução a temperatura programada

As análises de redução dos catalisadores foram realizadas no equipamento Micrometrics AutoChem II 2920. Amostras de 100 mg foram colocadas em um reator de quartzo, tratadas com N<sub>2</sub> a um fluxo de 30 mol/min até 150°C a uma taxa de 10°C/min mantidas por 1 h para remover umidade. O forno é resfriado até temperatura ambiente e aquecido até 950°C a uma taxa de 10°C/min em um fluxo de 30 ml/min de 10%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

#### 4.2.4. Análises texturais

As análises texturais dos materiais foram determinadas utilizando o equipamento Micrometrics ASAP 2020. A área específica foi obtida através do método BET e o volume de poros foi determinado pelo método BJH, ambos utilizando os dados das isotermas de adsorção de nitrogênio a -196 °C para cada material.

### 4.3. Reações com metano

#### 4.3.1. Sistema reacional

A Figura 11 apresenta o esquema do sistema de reação. O controle da vazão dos gases é realizado por controladores de vazão mássico MKS, modelo MASS-FLO. Foi utilizado um reator de leito fixo, inserido no interior de um forno no qual a temperatura do reator é controlada e medida por um termopar localizado próximo a amostra. Após o reator, encontra-se um condensador onde H<sub>2</sub>O é capturado. Os

produtos da reação são analisados por espectrometria de massas utilizando o equipamento Pfeiffer Vacuum Prisma.

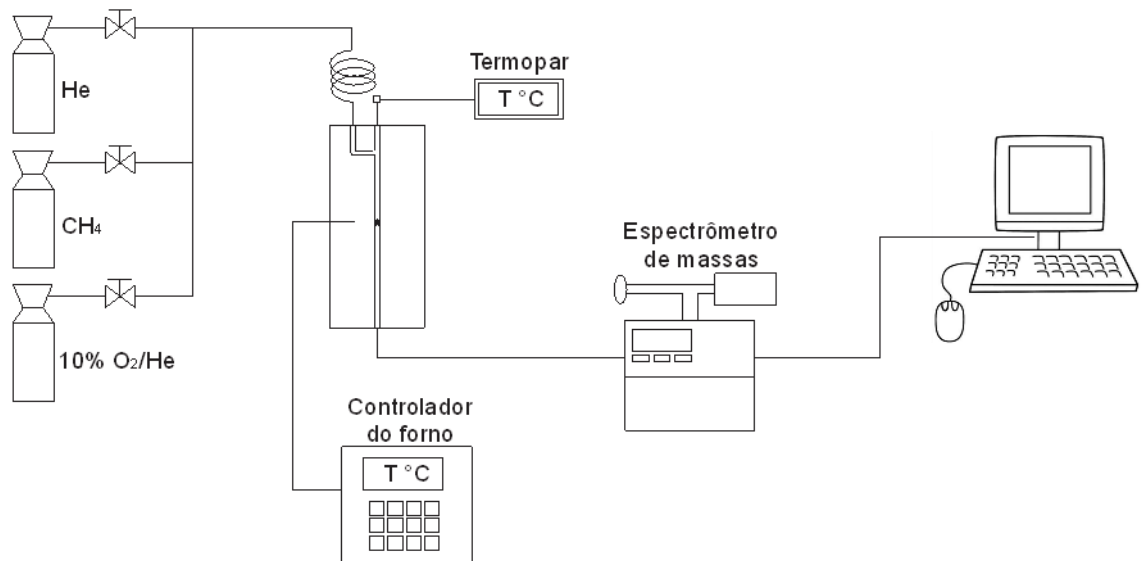


Figura 11 - Esquema da linha de reação

#### 4.3.2. Redução e oxidação com taxa de aquecimento

As reações de redução/oxidação com taxa de aquecimento foram realizadas no sistema descrito no item 4.3.1. Primeiramente, a amostra foi submetida a um pré-tratamento utilizando uma vazão de 48 mL/min de He com aquecimento até 200 °C, permanecendo nesta temperatura até a estabilização dos espectros de massa. Após isso, iniciou-se a etapa de redução, adicionando ao sistema uma vazão de 12 mL/min de CH<sub>4</sub>, totalizando uma vazão de 60 mL/min (20% CH<sub>4</sub>/He). Ao mesmo tempo iniciou-se o aquecimento do sistema de reação a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, de 200 °C a 750 °C. Assim que o sistema atingiu a temperatura de 750 °C, a vazão de CH<sub>4</sub> foi interrompida, e foi iniciado o resfriamento do sistema sob vazão de He até 200 °C. Ao alcançar esta temperatura, esperou-se novamente a estabilização dos espectros de massa. Dessa forma, uma vazão de 30 mL/min de uma mistura 10% O<sub>2</sub>/He foi adicionada ao sistema, quando simultaneamente foi interrompida a vazão de He e iniciado o aquecimento do sistema até 750 °C a uma taxa de 10 °C/min. Em 750° C, a vazão de 10% O<sub>2</sub>/He foi interrompida somente após a estabilização dos espectros de massa.

Ensaio preliminares foram realizados utilizando 200 mg de TO (20Ni\_Al2O3\_400). Porém, devido a formação de coque e elevação da pressão no

sistema, o primeiro experimento teve de ser interrompido ao fim da etapa de redução. Em um novo ensaio, foi alterada a massa de TO utilizada para 100 mg de 20Ni\_Al2O3\_400 e as etapas de redução e oxidação foram realizadas com taxa de aquecimento de 3 °C/min, a partir de 200 °C até 750 °C. Para experimentos posteriores, a taxa de aquecimento foi alterada para 10 °C/min, pois os resultados utilizando esta taxa de aquecimento foram similares aos ensaios preliminares.

#### *4.3.3. Ciclos de oxidação/redução com temperatura constante*

A fim de verificar a estabilidade dos transportadores de oxigênio ao longo de vários ciclos, foram realizados experimentos com 10 ciclos de redução/oxidação a temperatura constante (750 °C). Uma mistura de 20% CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min) foi usada como redutor, enquanto a mistura 10% O<sub>2</sub>/He (30 mL/min) foi usada como oxidante. O sistema de reação utilizado foi o mesmo descrito no item 4.3.1.

As amostras (100 mg) foram aquecidas até 750 °C sob uma vazão de 48 mL/min de He, e ao atingir esta temperatura, foi esperado a estabilização dos espectros de massas. Após isso, foram realizados ciclos de redução/oxidação com duração de 5 min cada com passagem de gás inerte (He) durante 10 min entre as etapas.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterizações

#### 5.1.1. Análise termogravimétrica

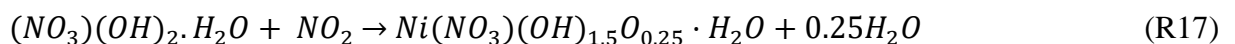
A Figura 12 mostra o resultado da análise termogravimétrica para cada material antes da etapa de calcinação. Observa-se a diminuição da massa dos materiais durante o aumento da temperatura e uma posterior estabilização até chegar aos 1000 °C. Além disso, percebe-se que os materiais apresentaram diferença de perda de massa relativa (massa perdida/ massa total).

Para melhor compreensão do comportamento dos materiais, a Figura 13 apresenta o gráfico da derivada da perda de massa pelo tempo em função da temperatura. Observa-se que as amostras referentes aos suportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e ZrO<sub>2</sub> apresentaram alta taxa de perda de massa à temperatura de 100 °C. Indicando que nessas amostras houve maior acúmulo de umidade em relação ao precursor contendo CeO<sub>2</sub>. Além da umidade fracamente adsorvida, esses materiais podem apresentar H<sub>2</sub>O proveniente do precursor utilizado na etapa de impregnação (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). A obtenção de NiO ocorre de acordo com as reações abaixo (BROCKNER; EHRHARDT; GJIKAJ, 2007).

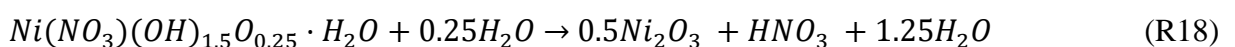
*Separação de H<sub>2</sub>O (abaixo de 100 °C):* (R13)



*Etapas de decomposição parcial (acima de 100 °C)*



*Decomposição (250 °C)*



*Decomposição do óxido a NiO (acima de 250 °C)*



Para o caso de não existir H<sub>2</sub>O ligado a Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o caminho para obtenção é mais simples.

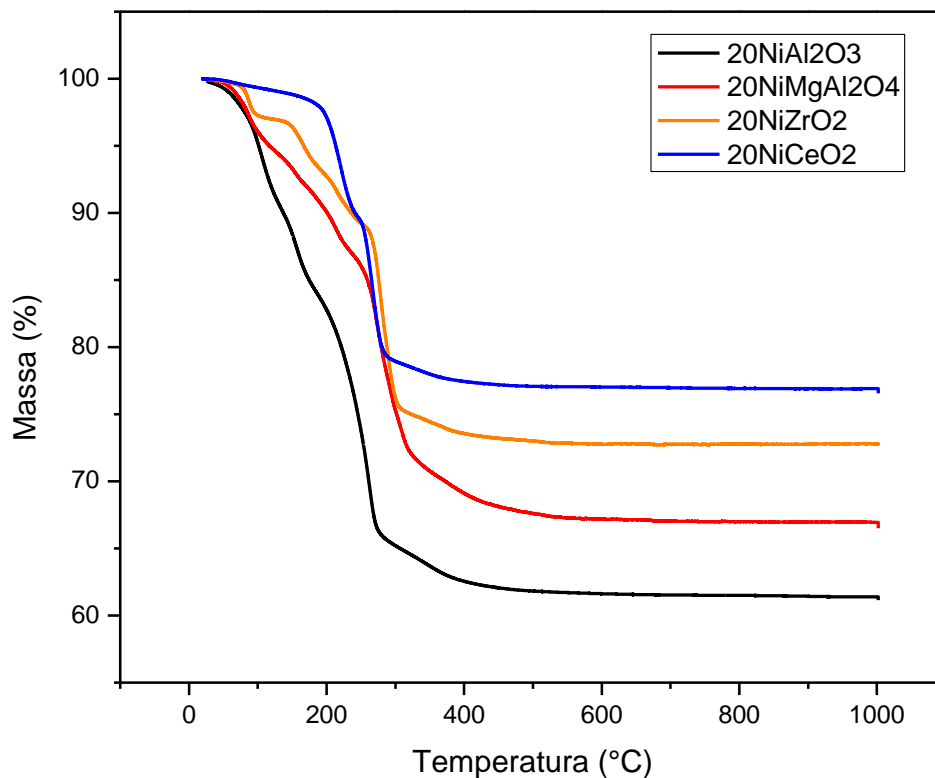


Figura 12 - Análise termogravimétrica. Redução da massa em função do aumento de temperatura

De acordo com Brockner; Ehrardt e Gjickaj (2007), a formação de NiO (Reação nº) ocorre acima de 300 °C e 320 °C nos casos da decomposição de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, respectivamente. Dessa forma, a diferença da perda de massa relativa entre as amostras pode se dar, além da diferença de umidade fracamente adsorvida, pela maior ou menor presença de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O nos materiais. É importante notar

que, independente do caminho, NiO é obtido em ambos os casos. Os resultados das análises termogravimétricas foram utilizados para definir a temperatura de calcinação dos materiais (ver item 4.1.2).

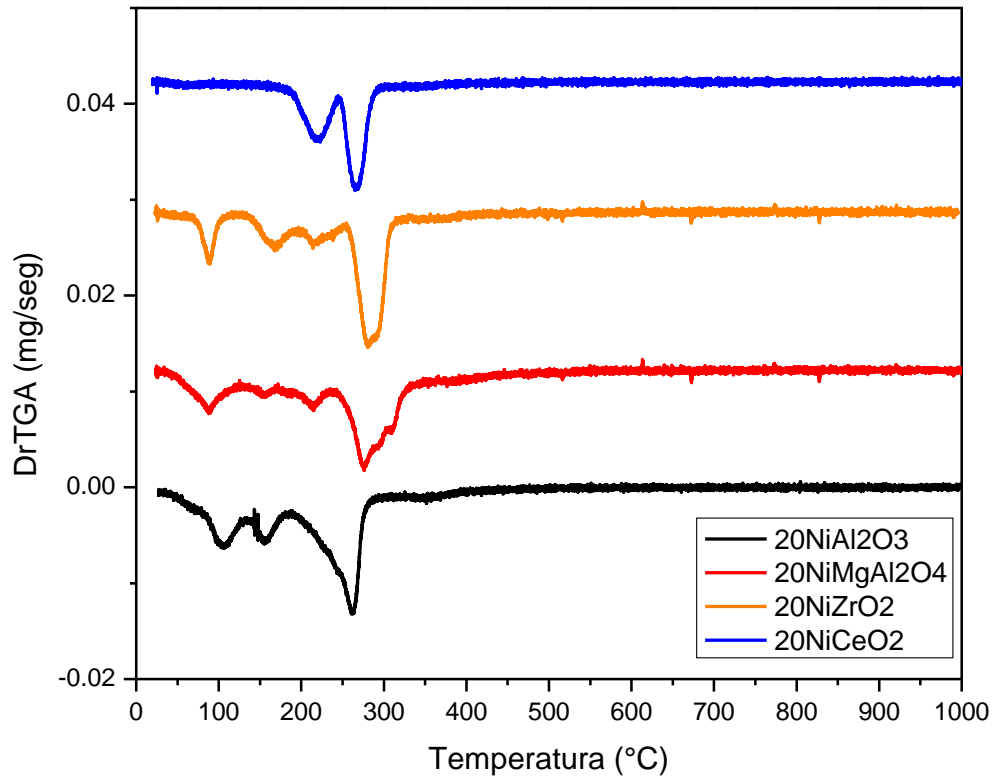


Figura 13 - Derivada da perda de massa pelo tempo em função do aumento da temperatura

### 5.1.2. Difração de raios X

Os difratogramas dos materiais impregnados e calcinados, bem como seus respectivos suportes são apresentados nas Figuras 14; 15; 16 e 17.

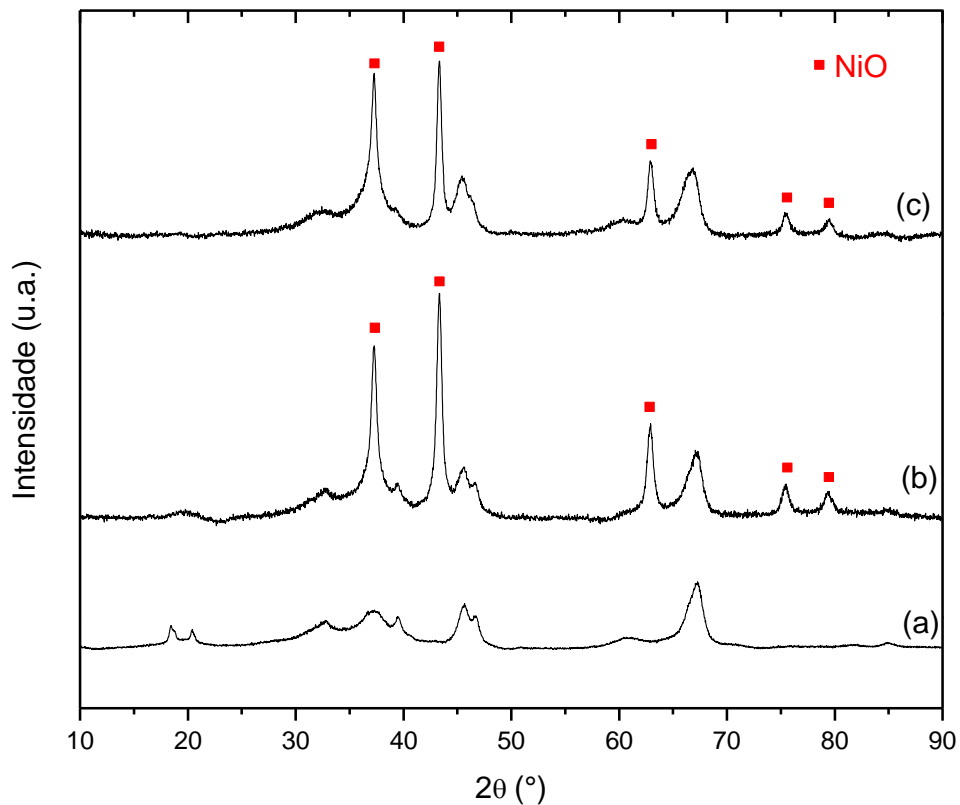


Figura 14 – Difratoformas de raios X das amostras: (a)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> JCPDS 10-0425; (b) 20Ni\_Al2O3\_400; (c) 20Ni\_Al2O3\_750

Pode ser observado na Figura 14 a formação da fase NiO (JCPDS 44-1159) sobre o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 10-0425) após as etapas de impregnação e calcinação. É possível visualizar os picos característicos de NiO em  $2\theta = 37,2^\circ$ ;  $43,2^\circ$ ;  $62,8^\circ$ ;  $75,4^\circ$  e  $79,3^\circ$  nas amostras calcinadas a 400 °C e 750°C. Dessa forma, não foi verificada a formação de diferentes fases devido a diferença na temperatura de calcinação e manteve-se a mesma estrutura do suporte.

A Figura 15 apresenta o difratograma do material MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 84-0377) e os difratogramas dos materiais calcinados a 500 °C e 750 °C, 20Ni\_MgAl2O4\_500 e 20Ni\_MgAl2O4\_750, respectivamente. É possível observar quatro picos característicos da formação de NiO (JCPDS 44-1159) nos materiais após calcinação. Não é possível observar o pico de NiO em  $2\theta = 37,2^\circ$  pois este sobrepõe-se a um pico na mesma posição referente ao suporte MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Não foi observada a formação de diferentes fases em função da temperatura de calcinação.

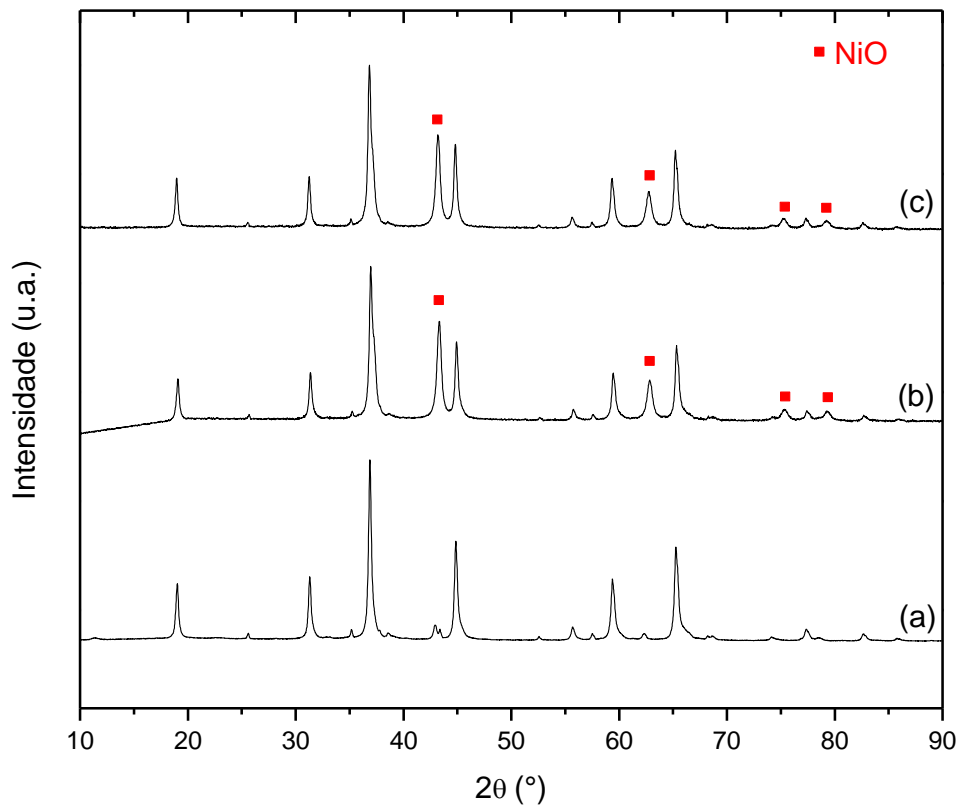


Figura 15 – Difratogramas de raios X das amostras: (a)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  JCPDS 84-0377; (b)  $20\text{Ni\_MgAl}_2\text{O}_4_{500}$ ; (c)  $20\text{Ni\_MgAl}_2\text{O}_4_{750}$

Os difratogramas das amostras referentes ao suporte  $\text{ZrO}_2$  podem ver vistos na Figura 16. O suporte  $\text{ZrO}_2$  apresenta estrutura monoclinica (JCPDS 78-0047). Nas amostras impregnadas é possível verificar a presença de três picos referentes ao NiO (JCPDS 44-1159) nas posições  $2\theta = 37,2^\circ$ ;  $43,2^\circ$  e  $62,8^\circ$ . Outros picos característicos de NiO não foram observados por sobreposição a picos de difração referente ao suporte e também a baixa intensidade dos picos acima de  $2\theta = 70^\circ$ . Pode-se verificar a formação das mesmas fases independentemente da temperatura de calcinação e que a estrutura do suporte também foi mantida.

A Figura 17 mostra os difratogramas dos materiais  $\text{CeO}_2$  (JCPDS 78-0694) e também das amostras de NiO suportado em  $\text{CeO}_2$ ,  $20\text{Ni\_CeO}_2_{500}$  e  $20\text{Ni\_CeO}_2_{750}$ , calcinados a  $500^\circ\text{C}$  e  $750^\circ\text{C}$ , respectivamente. É possível observar claramente três picos de difração atribuídos ao NiO (JCPDS 44-1159) em  $2\theta = 37,2^\circ$ ;  $43,2^\circ$  e  $62,8^\circ$ . Outro pico referente ao NiO pode ser observado em  $2\theta = 75,4^\circ$ , porém com baixa intensidade. Não foi possível observar o pico característico de NiO em  $2\theta = 79,3^\circ$  devido a sobreposição a um pico referente ao suporte. Dessa forma, percebe-

se que houve a formação das mesmas fases para as amostras calcinadas a 500 °C ou 750 °C.

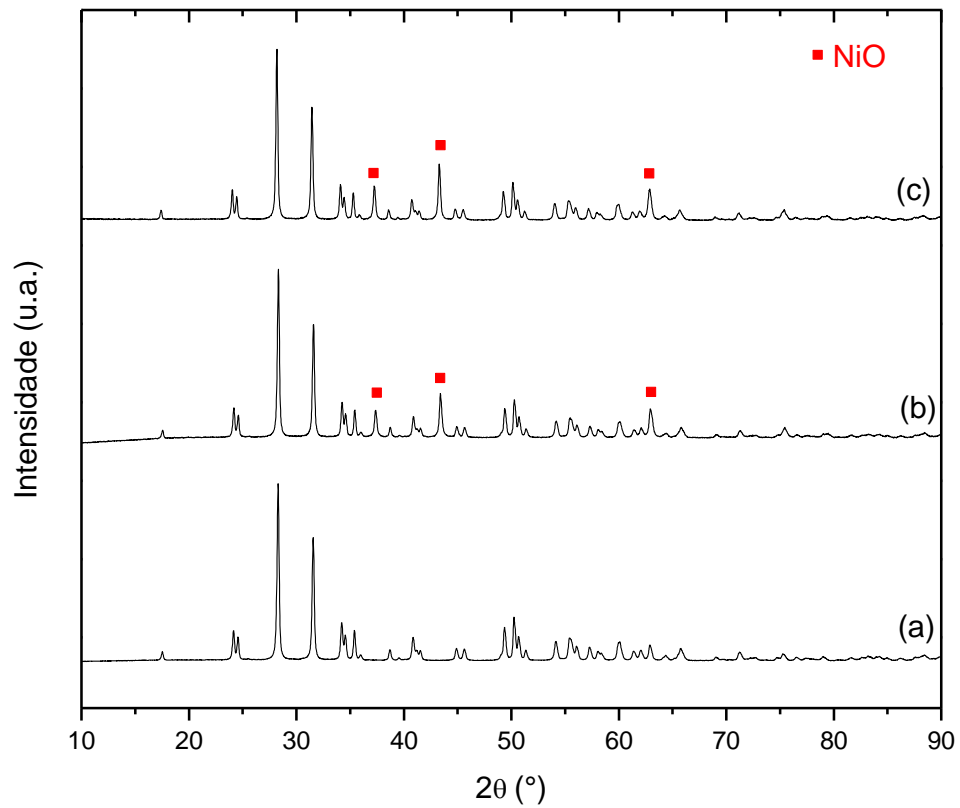


Figura 16 – Difratogramas de raios X das amostras: (a) ZrO<sub>2</sub> JCPDS 78-0047; (b) 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_500; (c) 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_750

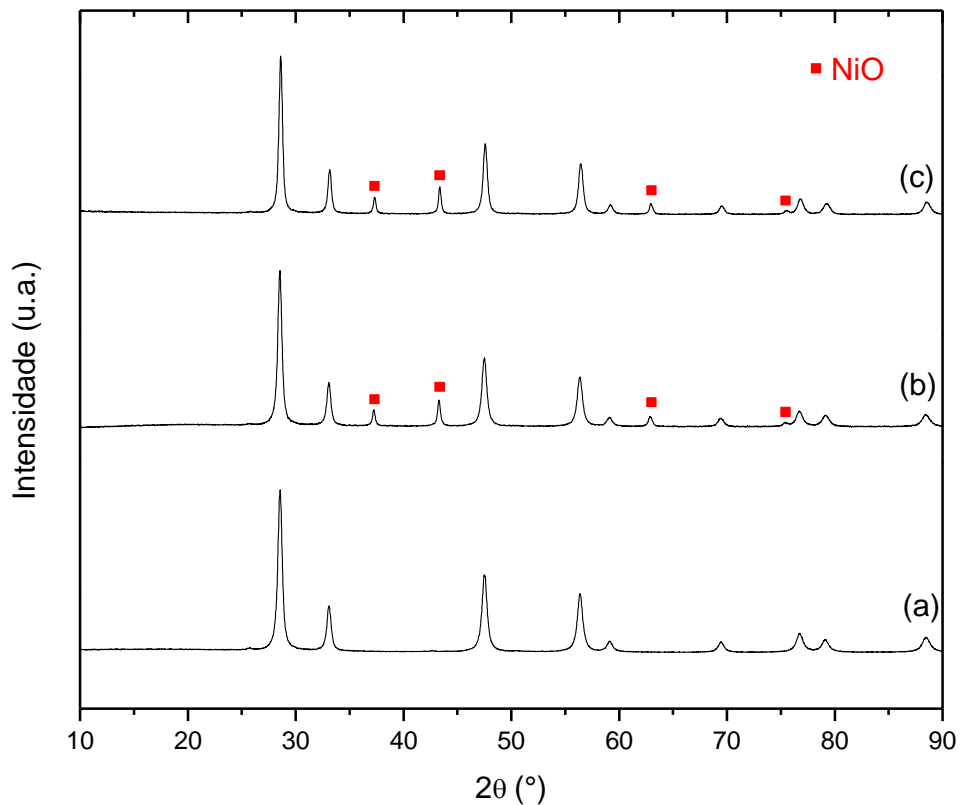


Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras: (a) CeO<sub>2</sub> JCPDS 78-0694; (b) 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500; (c) 20NiCeO<sub>2</sub>\_750.

### 5.1.3. Determinação do tamanho aparente do cristalito

A Tabela 4 apresenta os resultados da determinação do tamanho aparente dos cristalitos de NiO através da equação de Scherrer.

**Tabela 4 - Tamanho aparente dos cristalitos de NiO, estimados pela equação de Scherrer, para as amostras calcinadas.**

Material	Temperatura de Calcinção	Plano ( <i>hkl</i> )	2θ (°)	β (°)	D <sub>NiO</sub> (nm)
20Ni_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _400	400 °C	NiO (113)	75,38	0,69	14,5
20Ni_Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _750	750 °C	NiO (113)	75,38	0,66	15,1
20Ni_MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _500	500 °C	NiO (012)	43,32	0,46	18,2
20Ni_MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> _750	750 °C	NiO (012)	43,18	0,46	18,2
20Ni_ZrO <sub>2</sub> _500	500 °C	NiO (101)	37,36	0,25	33,2
20Ni_ZrO <sub>2</sub> _750	750 °C	NiO (101)	37,24	0,24	34,6
20Ni_CeO <sub>2</sub> _500	500 °C	NiO (012)	43,28	0,29	28,6
20Ni_CeO <sub>2</sub> _750	750 °C	NiO (012)	43,38	0,28	30,0

Primeiramente, verifica-se que os tamanhos dos cristalitos de NiO foram similares para as amostras calcinadas em temperaturas diferentes, mas usando o mesmo suporte. Entretanto, os tamanhos de cristalitos variaram de 14,5 nm a 30,0 nm dependendo do suporte empregado. O NiO suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou os menores tamanhos de cristalitos, sendo que houve um aumento de apenas 3,5% do cristalito de NiO na amostra calcinada a 750 °C em comparação com a amostra calcinada a 400 °C. Os cristalitos de NiO suportados em  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  apresentaram-se ligeiramente maiores em relação aos suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , porém não houve diferença de tamanho quando comparadas as amostras de NiO suportado em  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  calcinadas em 500 °C e 750 °C. Os cristalitos de NiO suportados em  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{CeO}_2$  foram os que apresentaram os maiores tamanhos aparentes. Quando comparadas as amostras de NiO suportado em  $\text{ZrO}_2$  verifica-se um aumento de 4,3% no tamanho de cristalito na amostra calcinada a 750 °C em relação a amostra calcinada a 500 °C. Analogamente para o NiO suportado em  $\text{CeO}_2$ , verifica-se um aumento de 4,9% no tamanho aparente de cristalito.

De forma geral, percebe-se que o NiO apresenta um menor tamanho de cristalito quando suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  do que quando suportado em  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{CeO}_2$ . Observa-se também que houve apenas um pequeno aumento no tamanho aparente dos cristalitos quando os materiais foram calcinados a 750 °C. Dessa forma, o tipo de suporte tem mais influência sobre o tamanho de cristalito de NiO do que a temperatura de calcinação.

Silvester et al. (2015) determinaram o tamanho aparente de cristalito de NiO suportado em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  utilizando a equação de Scherrer. O tamanho dos cristalitos de NiO foram 31 nm e 62 nm para para  $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiO}/\text{ZrO}_2$ , respectivamente. Os suportes foram obtidos comercialmente e a carga de NiO utilizada foi de 40%. Em ambos os casos, a área específica e o volume específico de poros da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é maior que  $\text{ZrO}_2$  (ver Tabela 6). Dessa forma, percebe-se que houve a mesma tendência em relação aos materiais obtidos neste trabalho: maior tamanho de cristalito de NiO suportado em  $\text{ZrO}_2$ . Pode-se inferir também que a carga de fase ativa é um fator importante para o tamanho de cristalito: com uma carga de fase ativa de aproximadamente o dobro do que a utilizada neste trabalho, o tamanho aparente de cristalito também foi aproximadamente o dobro, conforme a Tabela 4.



Sob outra perspectiva, os suportes  $MgAl_2O_4$  e  $CeO_2$  apresentam área específica e volume de poros similares (ver Tabela 6), porém os cristalitos de  $NiO$  em  $CeO_2$  são maiores em relação aos suportados em  $MgAl_2O_4$ . Através das análises de TPR, observou-se que as partículas de  $NiO$  têm grande interação com  $MgAl_2O_4$ , enquanto apresentam fraca interação com  $CeO_2$ . Assim, é esperado que as partículas de  $NiO$  fracamente ligadas ao suporte  $CeO_2$ , formem cristalitos maiores, em relação às partículas suportadas em  $MgAl_2O_4$ , o que é condizente com os resultados apresentados na Tabela 4.

#### 5.1.4. Redução a temperatura programada

Os suportes  $Al_2O_3$  e  $MgAl_2O_4$  não apresentaram picos de redução (consumo de  $H_2$ ) na faixa de temperatura analisada (até  $950\text{ }^\circ\text{C}$ ). Não foi realizado TPR para o material  $ZrO_2$ , porém, sabe-se que este não apresenta picos de redução nessa faixa de temperatura, de acordo com a literatura (SINGHA et al., 2016).

É descrito na literatura que óxidos de níquel suportados apresentam, geralmente, quatro faixas de temperatura de redução. Na primeira faixa a redução ocorre até  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , indicando uma fraca interação de  $NiO$  com o suporte, na forma de cristalitos segregados. A segunda faixa é composta de óxido de níquel redutível entre  $350\text{ }^\circ\text{C}$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e os cristalitos de  $Ni$  estão fortemente ligados ao suporte. Entre  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , ocorre a redução de espécies de aluminato de níquel não-estequiométricas ( $NiO-Al_2O_3$ ), demonstrando uma grande interação entre o suporte e  $NiO$ . E, acima de  $750\text{ }^\circ\text{C}$  ocorre a redução de  $NiAl_2O_4$  (THYSSEN; MAIA; ASSAF, 2014). Dessa forma, para melhor compreensão dos resultados de redução a temperatura programada, as regiões foram demarcadas nas figuras de acordo com cada suporte.

O material  $20Ni\_Al_2O_3\_400$  tem o seu perfil de redução a temperatura programada apresentado na Figura 18. Podem ser observados três picos de redução de  $NiO$ . O primeiro pico ocorre em  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , e devido a sua baixa intensidade, assume-se que apenas uma pequena parcela das partículas de  $NiO$  encontra-se na forma de cristalitos segregados, ou seja, com pouca interação com o suporte. O próximo pico de redução é observado em  $409\text{ }^\circ\text{C}$ , dentro da região (II), e indica uma forte interação dessas partículas de  $NiO$  com o suporte. Por fim, outro pico de redução é observado em  $516\text{ }^\circ\text{C}$ , no começo da região (III), possivelmente devido a formação de espécies

NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com forte interação. De acordo com as análises de difração de raios X, não houve a formação de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nessa amostra, então era esperado que não houvessem picos de redução na região (IV).

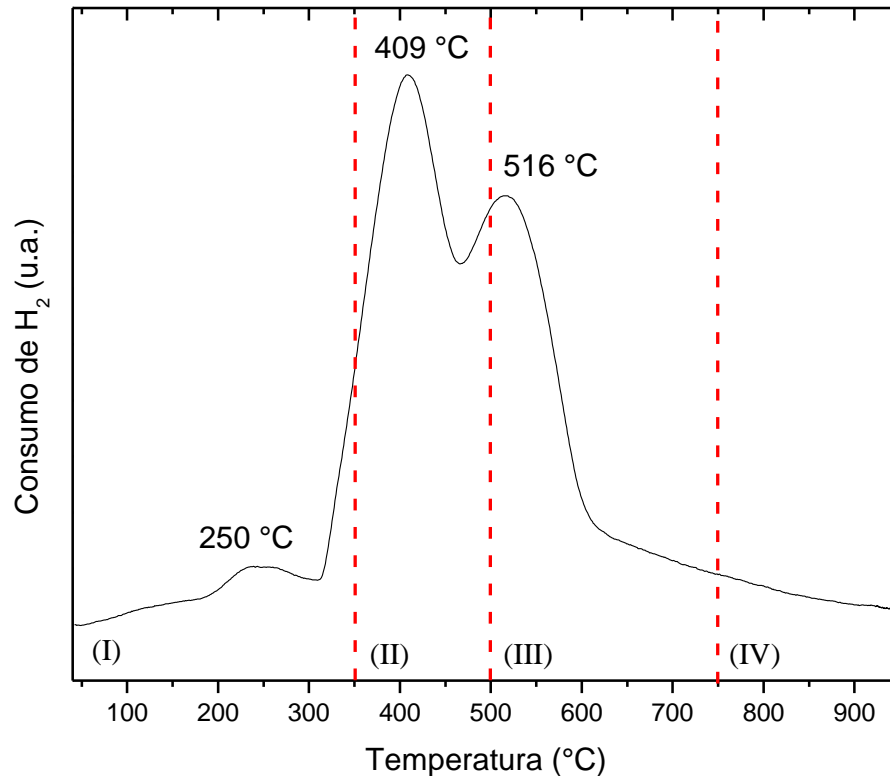


Figura 18 – Perfil de redução a temperatura programada da amostra 20Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_400; 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL/min). Amostras de 100 mg.

A Figura 19 apresenta o perfil de redução a temperatura programada para o material 20Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500. Ocorrem dois picos de redução de baixa intensidade na região (I), em 242 °C e 334 °C, indicando que apenas uma pequena parte das partículas de NiO têm fraca interação com o MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Apesar de a região (II) não apresentar nenhum pico de redução, percebe-se que há um aumento do consumo de H<sub>2</sub> nessa região. Os picos de redução ocorrem em 580 °C e 750 °C, dentro do limite da região (III). Percebe-se, assim, que o NiO tem uma forte interação com o suporte, porém sem haver a formação de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, corroborando com as análises de difração de raios X, as quais não apresentaram picos de difração referentes a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

O perfil de redução a temperatura programada da amostra 20Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_ZrO<sub>2</sub>\_500 é apresentado na Figura 20. Em todo o perfil, observa-se apenas um pico de redução de NiO, e este ocorre em 345 °C, no limite da região (I). Dessa forma, percebe-se que

as partículas de NiO apresentam uma fraca interação com ZrO<sub>2</sub>, e assim, espera-se que as partículas de NiO encontrem-se na forma de cristalitos segregados.

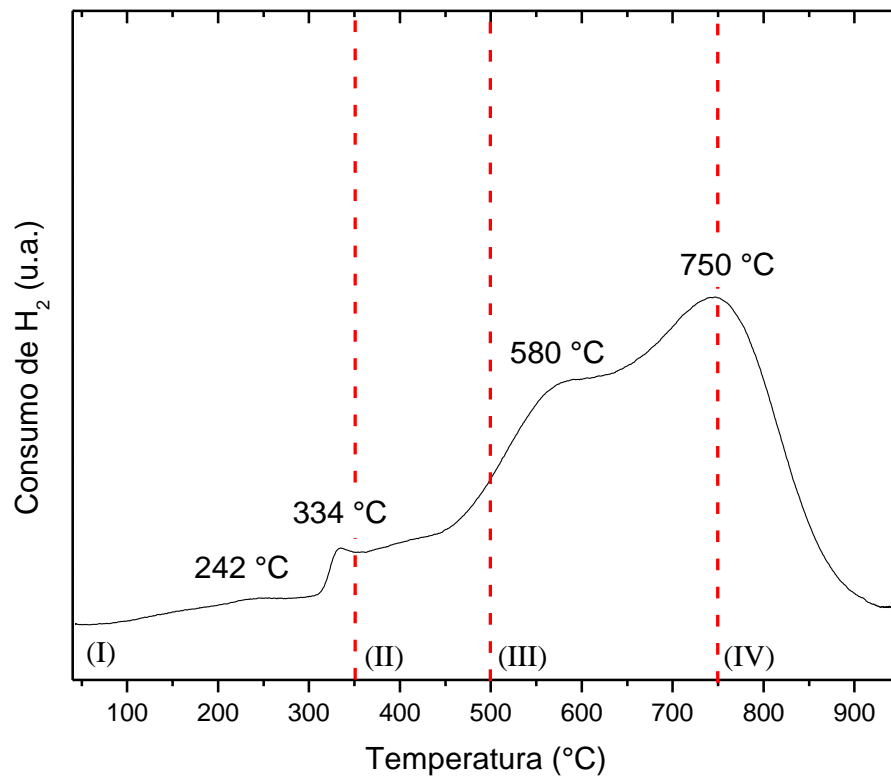


Figura 19 - Perfil de redução a temperatura programada 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500; 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL/min). Amostras de 100 mg.

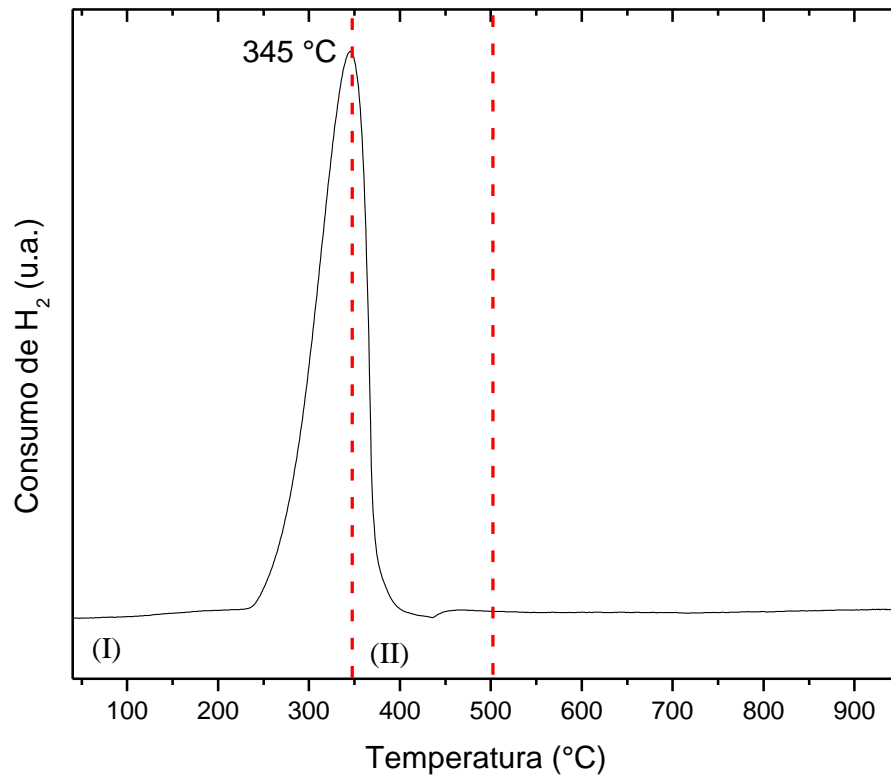


Figura 20 - Perfil de redução a temperatura programada 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_500; 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL/min). Amostras de 100 mg.

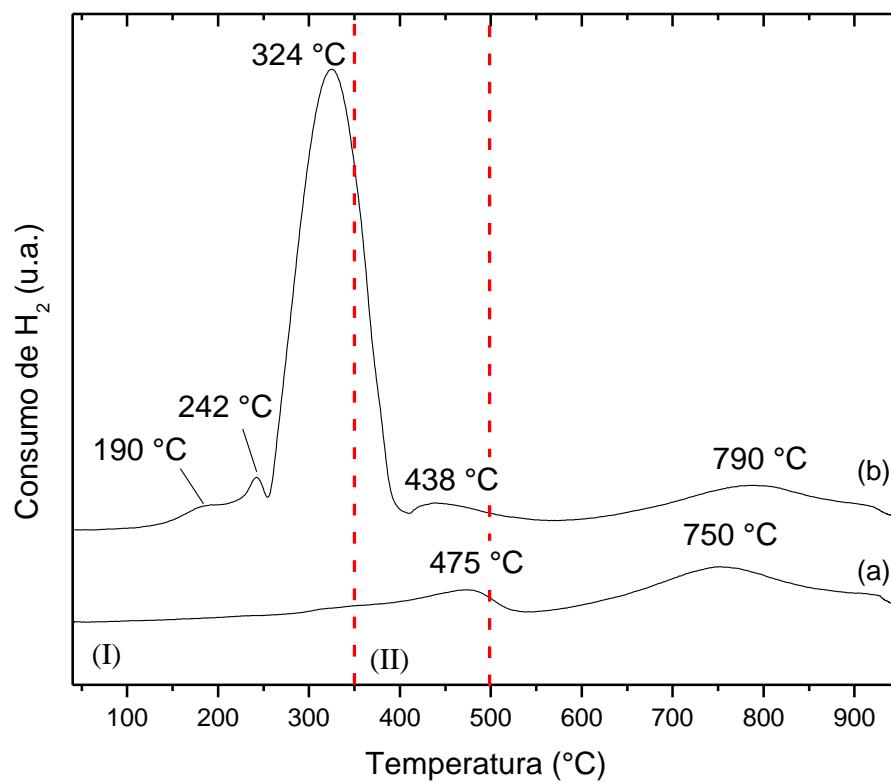


Figura 21 - Perfil de redução a temperatura programada: (a) CeO<sub>2</sub>; (b) 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500; 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL/min). Amostras de 100 mg.

A Figura 21 apresenta os perfis de redução dos materiais  $\text{CeO}_2$  e  $20\text{Ni\_CeO}_2\text{\_500}$ . O suporte  $\text{CeO}_2$  apresenta dois picos de redução: o primeiro pico ocorre aproximadamente em  $475\text{ }^\circ\text{C}$  devido à redução da céria superficial, enquanto o segundo pico corresponde à redução de céria *bulk*, na faixa próxima a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  (RANGA RAO, 1999). O perfil de redução (b) (referente ao material  $20\text{Ni\_CeO}_2\text{\_500}$ ) apresenta três picos de redução de NiO dentro da região (I), sendo que o mais representativo ocorre em  $324\text{ }^\circ\text{C}$ . Esse é um indicativo que as partículas de NiO apresentam uma fraca interação com o suporte. Outro comportamento observado no perfil de redução (b) foi a diminuição da temperatura de redução de céria superficial e um aumento da temperatura de redução da céria *bulk*.

**Tabela 5 – Análise dos ensaios de redução a temperatura programada**

<b>Material</b>	<b>Suporte redutível</b>	<b>Interação com o suporte</b>	<b>% NiO Reduzido</b>
20Ni_Al2O3_400	Não	Forte	~100
20Ni_MgAl2O4_500	Não	Forte	92
20Ni_CeO2_500	Sim	Fraca	~100
20Ni_ZrO2_500	Não	Fraca	96

#### 5.1.5. Análises texturais

A Tabela 6 apresenta os resultados das análises texturais dos materiais. Observa-se que o suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possui área específica e volume específico de poros muito maiores que os outros materiais. Diferentemente, o  $\text{ZrO}_2$  tem os menores valores de área específica e volume específico de poros. Diante dos resultados, percebe-se que os materiais apresentam grande heterogeneidade em relação a essas propriedades.

Tabela 6 - Resultados das análises texturais

<b>Material</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	121	0.59
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	27*	0.11
ZrO <sub>2</sub>	2	0.01
CeO <sub>2</sub>	27	0.14
20Ni_Al2O3_400	101	0.42
20Ni_MgAl2O4_500	22	0.09
20Ni_ZrO2_500	3	0.02
20Ni_CeO2_500	19	0.08

\*Conforme boletim técnico fornecido pelo fabricante.

Para os materiais impregnados foi possível observar comportamentos diferentes dependendo do suporte utilizado. A impregnação de Ni em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultou em uma diminuição na área e no volume de poros. A redução do volume de poros também foi observada após a impregnação de Ni em MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, porém, neste caso a área específica apresentou um aumento. Já a impregnação de Ni em ZrO<sub>2</sub> resultou em acréscimo na área e no volume de poros.

#### 5.1.6. Microscopia eletrônica de transmissão

Os ensaios de microscopia eletrônica de transmissão foram realizados para as amostras 20Ni\_Al2O3\_400, 20Ni\_MgAl2O4\_500, 20Ni\_ZrO2\_500 e 20Ni\_CeO2\_500. Também foram realizadas análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) em áreas específicas das amostras, para identificar as partículas de NiO e demais óxidos.

A Figura 22 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra 20Ni\_Al2O3\_400. As imagens de campo claro apresentam as partículas de NiO em uma cor mais escura que o suporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Essas partículas não apresentam um formato ou tamanho definido. As fases foram confirmadas por

EDS realizados nas áreas 1 e 2 representadas na Figura 22 e os resultados são apresentados na Tabela 7. Dessa forma, fica evidente que as áreas de cor escura são partículas de NiO (área 2), enquanto a região acinzentada representa o suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (área 1). Além disso, observa-se que o suporte apresenta certa porosidade, e assim como demonstrado nos resultados de análise textural, o volume de poros total diminui após a impregnação das partículas de Ni/NiO. Percebe-se também que as partículas de NiO estão em contato com o suporte, não apresentando partículas segregadas.

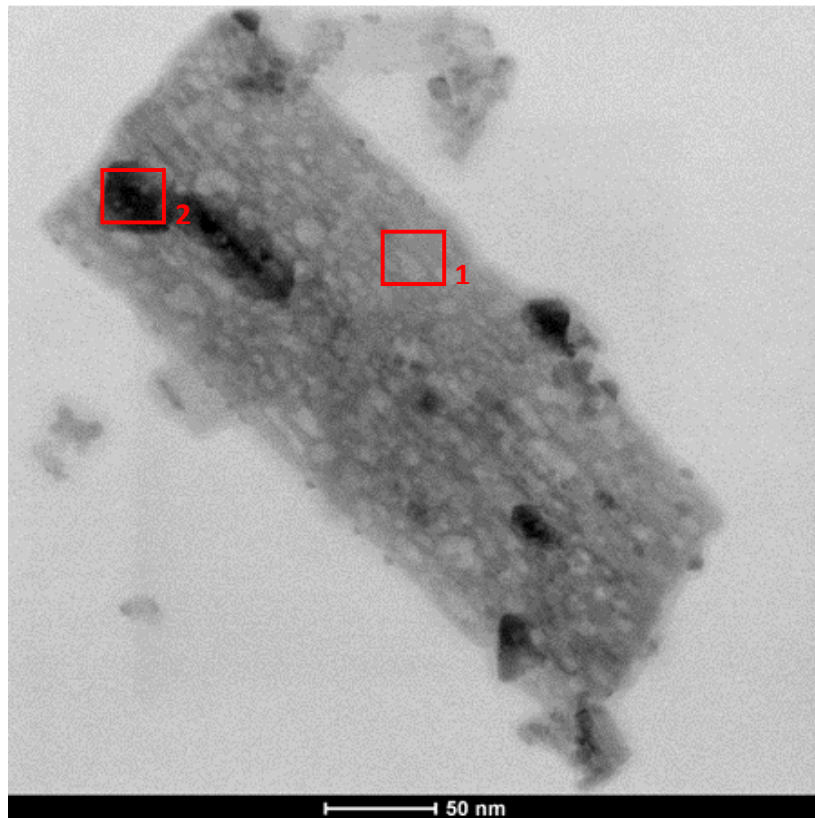


Figura 22 - Microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20Ni\_Al2O3\_400

Tabela 7 – Análise de EDS para a amostra 20Ni\_Al2O3\_400

Elemento	Área 1		Área 2	
	% Mássico	% Atômico	% Mássico	% Atômico
O	60,78	72,59	42,83	65,31
Al	38,27	27,1	22,38	20,24
Ni	0,93	0,30	34,77	14,44

A Figura 23 mostra a imagem de microscopia eletrônica de transmissão de campo claro para a amostra 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_500. A imagem é de certa forma inconclusiva pois não foi possível identificar com precisão as regiões que referem-se ao suporte às regiões que contém partículas de NiO. Dessa forma, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de transmissão com detecção a altos ângulos, e enfim, foi possível determinar as áreas ricas em ZrO<sub>2</sub> e em NiO. Os resultados são apresentados na Figura 24 e Tabela 8.

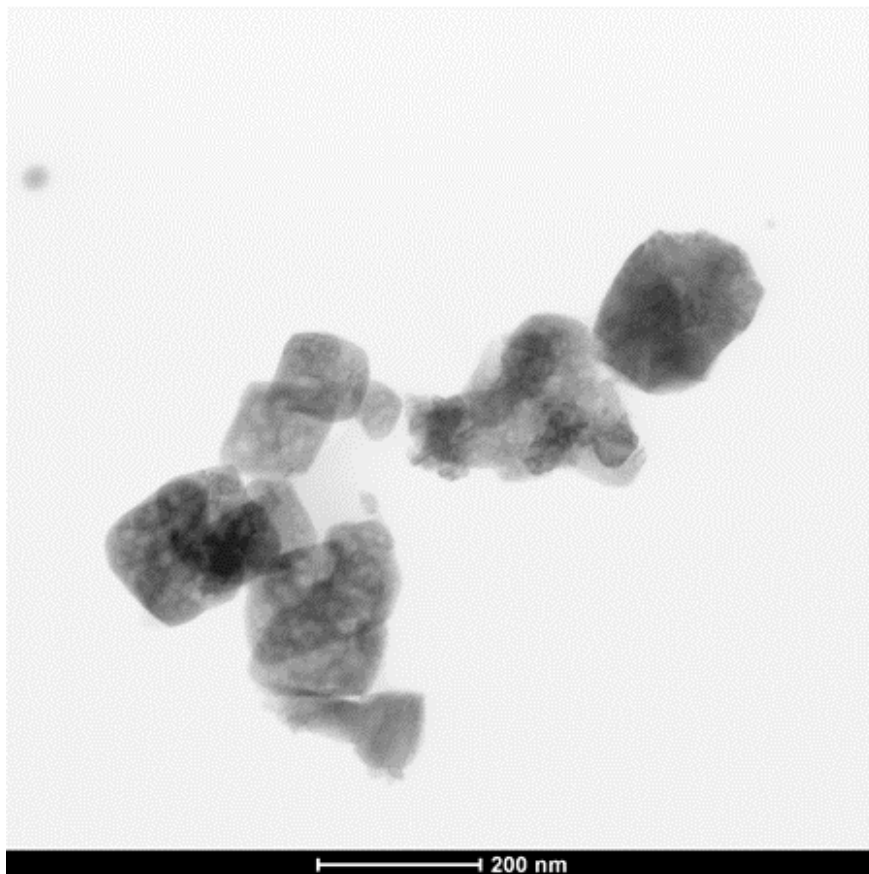


Figura 23 - Microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_500

É possível observar na Figura 24 duas regiões distintas. Uma, aparentemente porosa, enquanto outra não apresenta aparência de porosidade. Assim, foi realizada a análise de EDS nas áreas 1 e 2 demarcadas na imagem para determinar a composição química nessas regiões. Identificou-se, então, que a área 2 apresentou exclusivamente partículas de NiO, enquanto a área 1 apresentou exclusivamente a presença de ZrO<sub>2</sub>, conforme Tabela 8. Dessa forma, ficou evidente que as partículas de NiO têm fraca interação com este suporte, apresentando partículas de grande tamanho e altamente segregadas.



Essas análises confirmaram as informações obtidas dos experimentos de TPR, que indicavam uma fraca interação de NiO com ZrO<sub>2</sub>. A análise textural também mostrou que o suporte ZrO<sub>2</sub> possui baixa área específica, e conforme as imagens de microscopia eletrônica de transmissão demonstram, esta pode ser uma das razões para a fraca interação de NiO com ZrO<sub>2</sub>, formando partículas de NiO de grande tamanho e altamente segregadas.

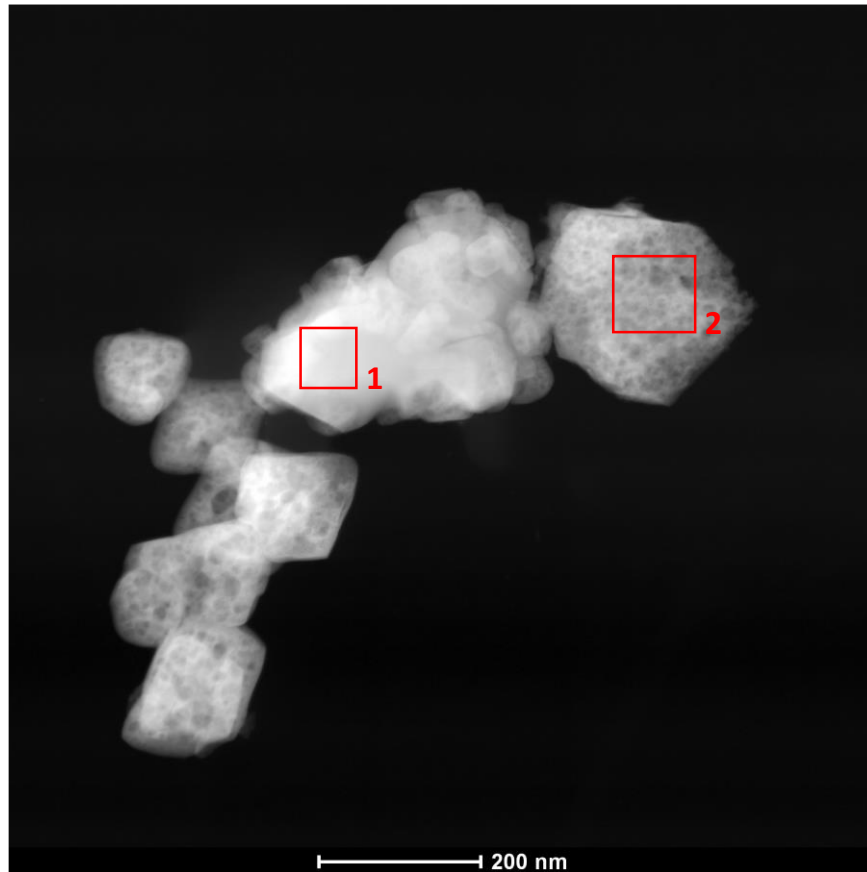


Figura 24 - Microscopia eletrônica de transmissão com detecção a altos ângulos da amostra 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_500

Tabela 8 - Análise de EDS para a amostra 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_500

Elemento	Área 1		Área 2	
	% Mássico	% Atômico	% Mássico	% Atômico
O	17.92	44.47	26.47	67.24
Zr	82.07	55.52	0	0
Ni	0	0	73.52	32.75

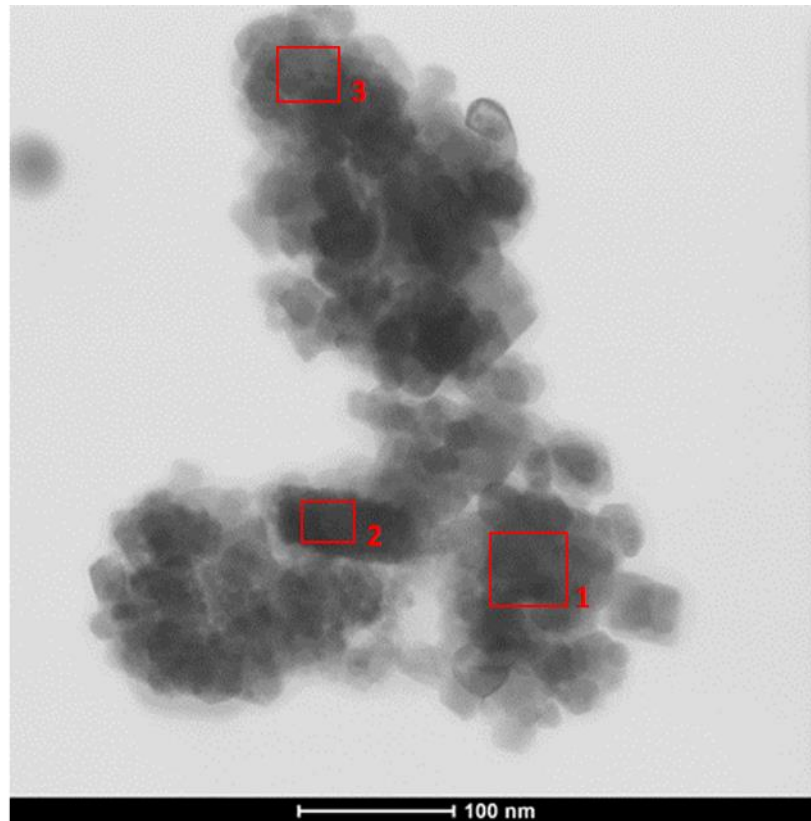


Figura 25 - Microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500

Tabela 9 - Análise de EDS para a amostra 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500

Elemento	Área 1		Área 2		Área 3	
	%	%	%	%	%	%
	Mássico	Atômico	Mássico	Atômico	Mássico	Atômico
<b>O</b>	63.76	93.8	60.47	89.42	37.37	70.96
<b>Ce</b>	0.48	0.19	16.67	6.71	51.43	26.61
<b>Ni</b>	35.74	6	22.84	3.85	11.19	2.42

A Figura 25 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500. As áreas 1, 2 e 3 demarcadas na imagem foram analisadas por EDS e os resultados são apresentados na Tabela 9. Não é possível observar com precisão as regiões que contém, ou não, partículas de NiO. Isso pode ser atribuído a falta de contraste entre o Ni e a CeO<sub>2</sub>. De forma geral, observou-se regiões pobres em NiO, e outras que apresentam alta concentração deste óxido. Sendo assim, presume-se que mesmo que não seja possível observar partículas de

NiO isoladas do suporte, há NiO segregado, em concordância com os resultados de TPR dessa amostra.

O resultado da análise de microscopia de transmissão para a amostra 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500 é apresentado na Figura 26. É possível observar que as partículas de NiO aparecem com uma cor mais escura em relação ao suporte. Essas partículas não possuem um formato bem definido, mas demonstram interação com o suporte. Isso pode ser verificado através da análise de EDS apresentada na Tabela 10. Percebe-se que em todas as áreas analisadas há presença de NiO e a área com regiões mais escura (área 2) apresentou maior concentração de NiO.

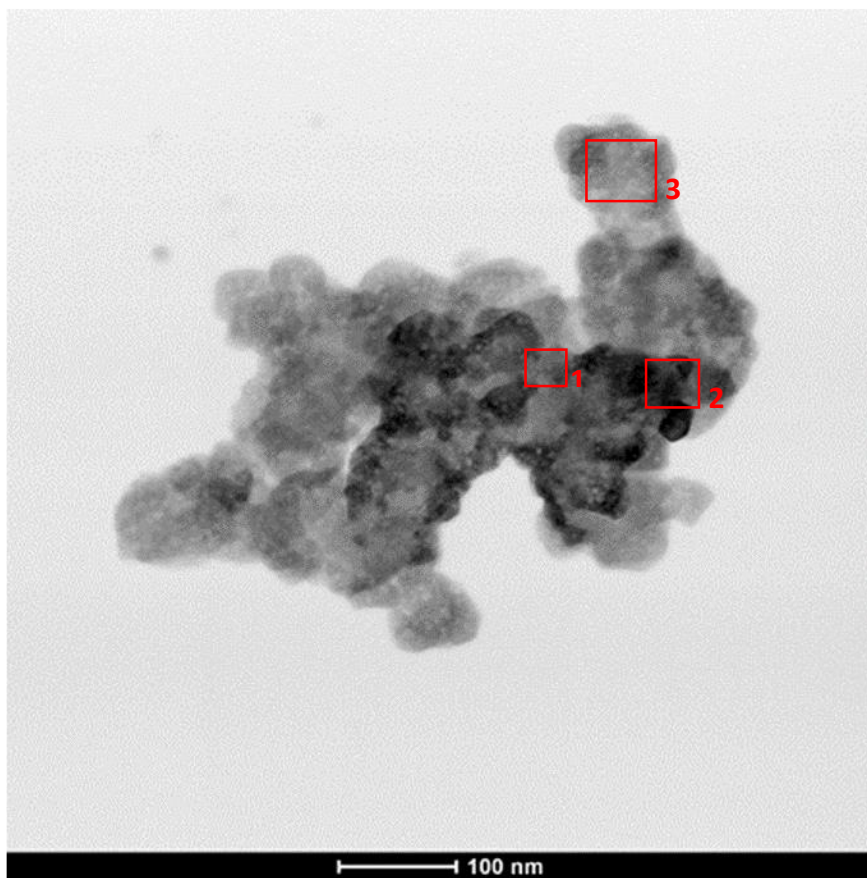


Figura 26 - Microscopia eletrônica de transmissão da amostra 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500

Tabela 10 - Análise de EDS para a amostra 20Ni\_20NiMgAl2O4\_500

Elemento	Área 1		Área 2		Área 3	
	% Mássico	% Atômico	% Mássico	% Atômico	% Mássico	% Atômico
<b>O</b>	43,06	61,33	36,54	60,48	41,68	63,52
<b>Mg</b>	13,41	12,57	10,92	11,90	11,90	11,93
<b>Al</b>	20,17	17,03	7,36	7,23	10,76	9,72
<b>Ni</b>	23,34	9,06	45,16	20,37	35,64	14,80

## 5.2. Reações com metano

### 5.2.1. Redução e oxidação

Os experimentos de redução e oxidação foram realizados para todas as amostras conforme descrito na metodologia.

A Figura 27 apresenta os espectros de massas (intensidade da corrente iônica) das espécies na etapa de redução para a amostra 20Ni\_Al2O3\_400, em função da temperatura e do tempo, respectivamente. Através de ambos os espectros foi possível observar a formação de CO, CO<sub>2</sub>, e H<sub>2</sub> em temperaturas próximas a 520 °C. Enquanto o CO e CO<sub>2</sub>, apresentam apenas um pico de formação, percebe-se que o H<sub>2</sub> continua sendo produzido, acompanhado do decréscimo do sinal de CH<sub>4</sub>. A formação de CO e CO<sub>2</sub> ocorre pela oxidação do CH<sub>4</sub> com o oxigênio proveniente do TO. Uma vez que o oxigênio disponível no sólido é consumido, não é mais possível a formação de compostos que contenham oxigênio.

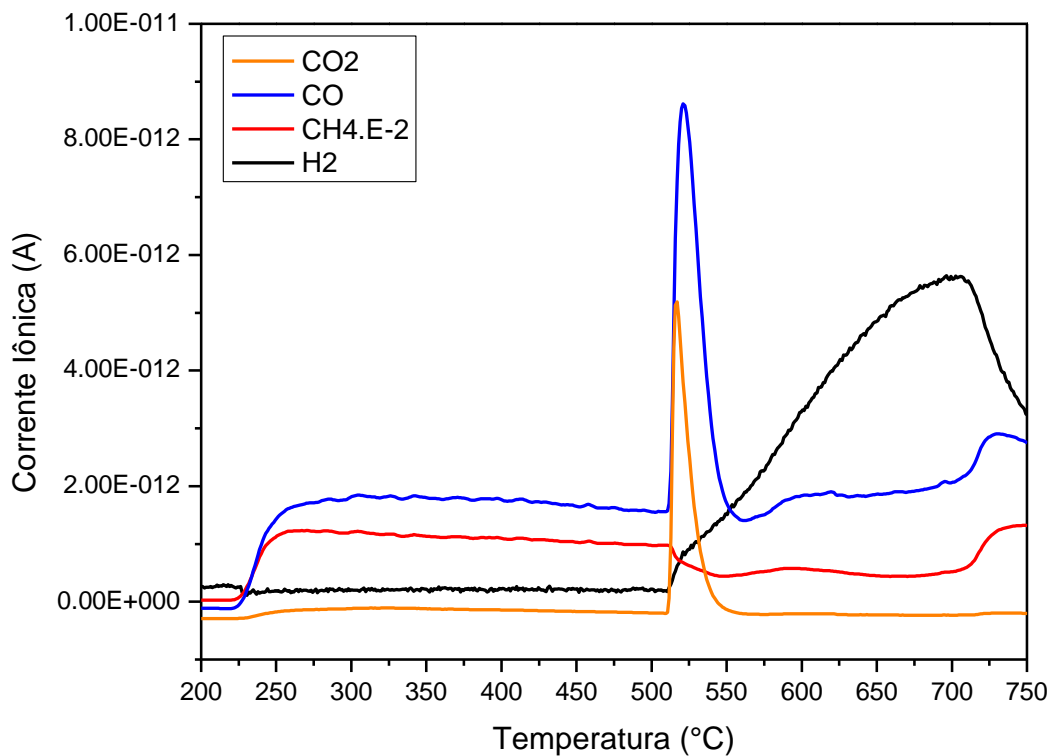
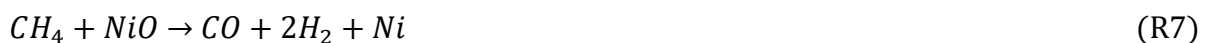


Figura 27 - Espectro de massas para a redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_400 (100 mg)

No início da reação ocorre a formação dos produtos CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O devido a reação de combustão do metano. Enquanto a formação de H<sub>2</sub> e CO ocorre através da OPM. Percebe-se que esse conjunto de reações leva a rápida formação de níquel em seu estado reduzido (Ni<sup>0</sup>).



A grande disponibilidade de partículas de Ni<sup>0</sup> catalisa a reação de decomposição de CH<sub>4</sub>:



Essa reação leva a formação de H<sub>2</sub>, mas ao mesmo tempo provoca o efeito indesejável de deposição de carbono sobre as partículas de Ni<sup>0</sup>. No processo de

reações cíclicas, esse efeito pode ser contornado na etapa de oxidação do TO. Como pode ser observado na Figura 28, houve formação de CO e CO<sub>2</sub> na etapa de oxidação do material.

Quando o sistema de reação chegou a 750 °C foi observado que o sinal do espectro de massas não era estável. Optou-se, então, por manter a temperatura do sistema em 750 °C e aguardar até a estabilização dos sinais. Assim, foi possível acompanhar a formação das espécies, CO e CO<sub>2</sub>, e após a volta dos respectivos sinais aos níveis iniciais do processo, conforme Figura 29.

Ensaio de redução e oxidação nas mesmas condições foram realizados para a amostra 20Ni\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_750, com o objetivo de verificar a influência da temperatura de calcinação. Os resultados são apresentados nas Figura 30, Figura 31 e Figura 32. Pode ser observado que a temperatura em que ocorre a redução de NiO aumenta de 520 °C para 570 °C, comparando-se a amostra calcinada a 400 °C com a amostra calcinada a 750 °C. Outra diferença é que há uma menor formação de CO<sub>2</sub> durante a redução da amostra calcinada a 750 °C, o que demonstra uma maior seletividade para formação de H<sub>2</sub>. Nota-se também que há formação de H<sub>2</sub> devido a decomposição de CH<sub>4</sub>, gerando a formação de coque sobre partículas de Ni<sup>0</sup>. Nota-se que a partir de 400 °C começa a formação de CO<sub>2</sub> (assim como na amostra 20Ni\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_400), e que com o aumento da temperatura ocorre formação de CO (próximo a 750 °C).

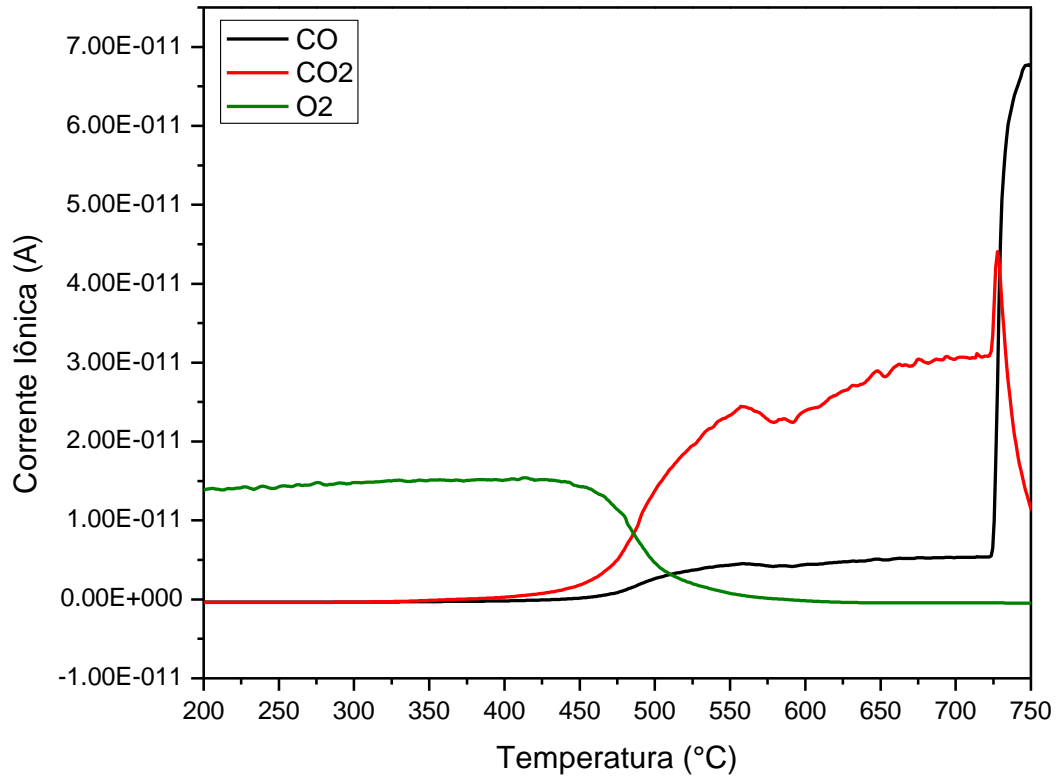


Figura 28 - Espectro de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_400 (100 mg)

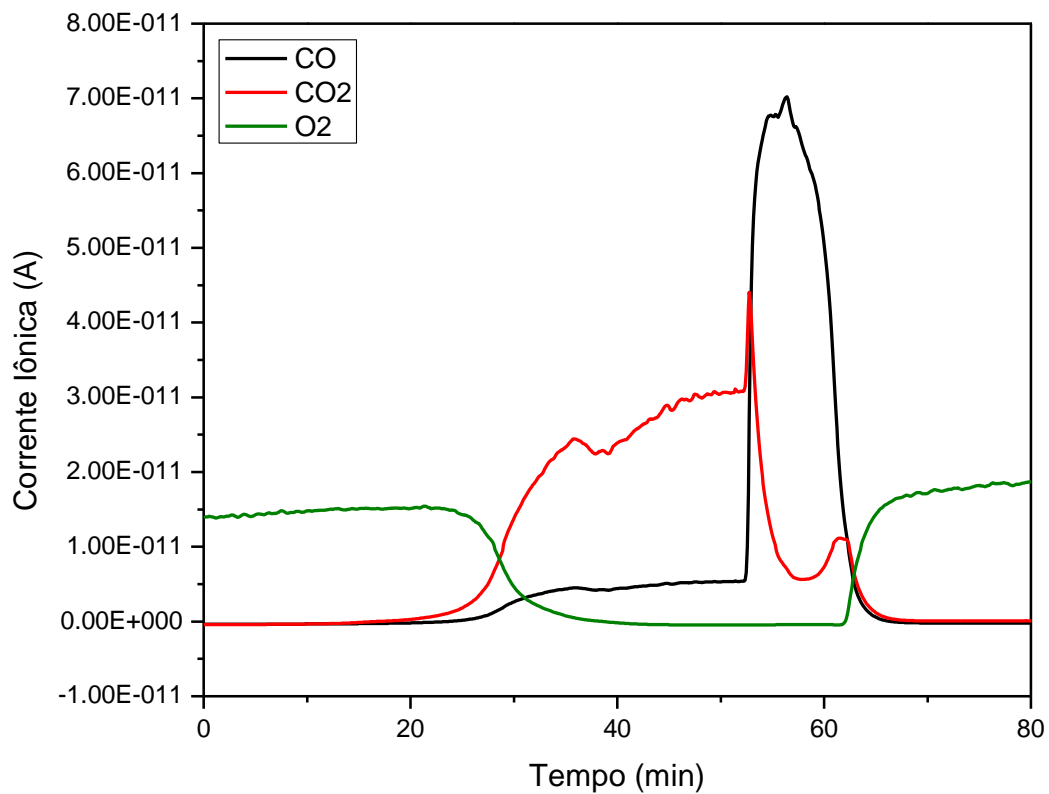


Figura 29 - Espectro de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_400 (100 mg).

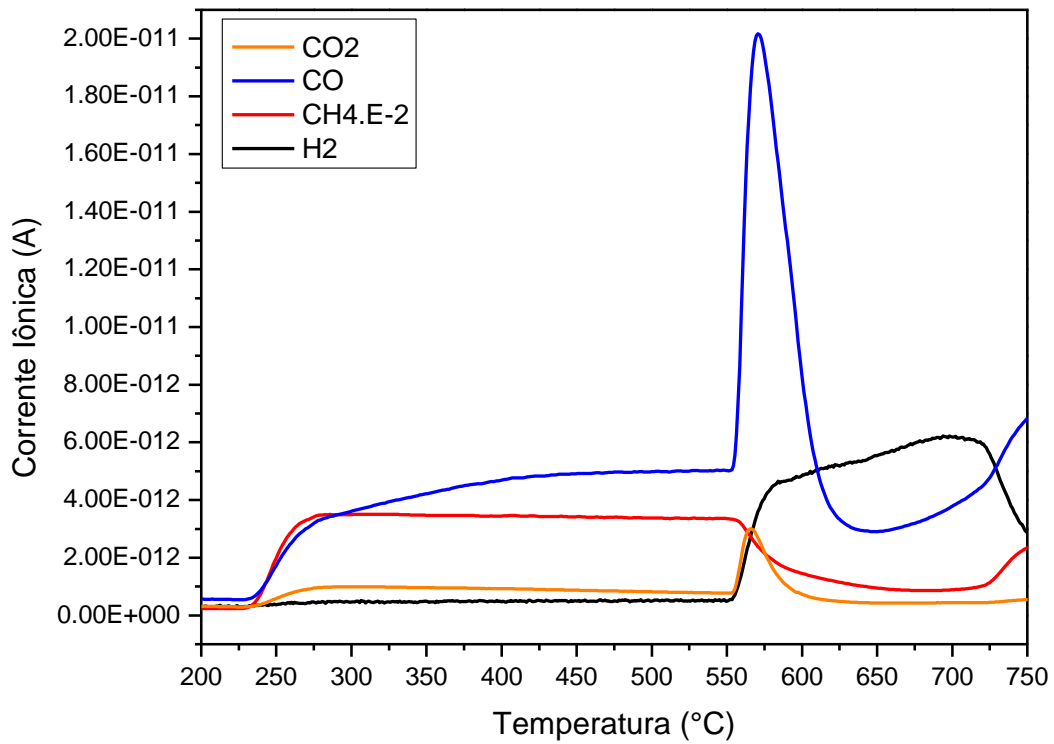


Figura 30 - Espectro de massas para a redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni\_Al2O3\_750 (100 mg)

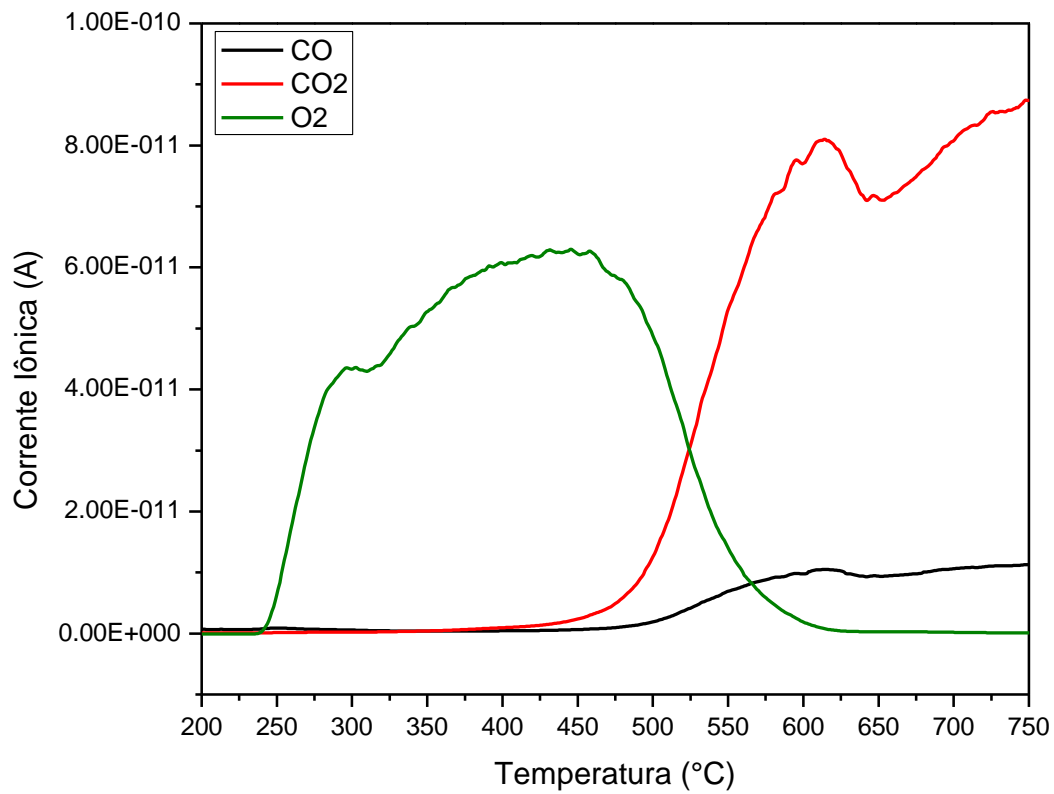


Figura 31 - Espectro de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni\_Al2O3\_750 (100 mg)



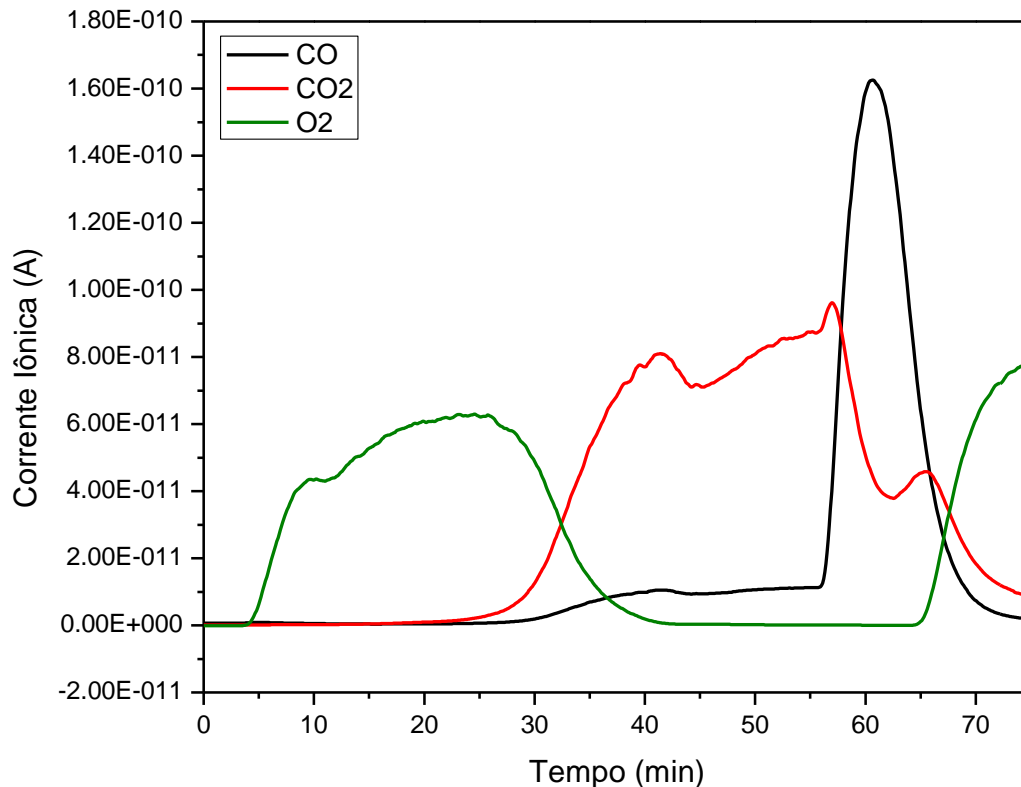


Figura 32 - Espectro de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_750 (100 mg).

Bhavsar e Vesper (2013) observaram resultados similares para NiO (40% carga mássica) suportado em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores realizaram os ensaios de redução a 800 °C usando 16,7% de CH<sub>4</sub> diluído em argônio (1 ml/min) como agente redutor, e foram utilizados 100 mg de TO. Nos primeiros minutos, houve uma alta formação de CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O não foi medido). Com a diminuição do grau de oxidação do TO, a reação preferencial passou a ser a OPM, e a seguir a decomposição de CH<sub>4</sub> seguiu formando H<sub>2</sub> até o final do tempo de reação. Durante a etapa de oxidação, utilizando 20 ml/min de ar como agente oxidante, os autores observaram uma alta formação de CO. Comparando com os resultados obtidos neste trabalho, infere-se que o aumento da formação de CO durante os experimentos de oxidação aconteceu de fato devido ao aumento de temperatura, acima de 700 °C.

Nestas mesmas condições, foram realizadas as reações de redução/oxidação para os materiais 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500 e 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_750. Os resultados são apresentados nas Figura 33, Figura 34, Figura 35, Figura 36, Figura 37 e Figura 38.

Os espectros de massa da etapa de redução apresentaram comportamento similar para as amostras calcinadas a 500 °C e 750 °C. Em ambos os casos houve

grande formação de CO e H<sub>2</sub> e baixa formação de CO<sub>2</sub>. A redução de NiO começou próximo a 500 °C para a amostra 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500 e 565 °C para a amostra 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_750. Todavia, a intensidade do sinal de corrente iônica de CO foi menor para a amostra calcinada a 500 °C em relação a amostra calcinada a 750 °C, indicando uma menor conversão de CH<sub>4</sub> na reação de OPM (Reação R7) .

Os ensaios de oxidação das amostras apresentaram resultados distintos. Na amostra 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500 houve formação de CO<sub>2</sub> (iniciando em 400 °C) e posterior formação de CO (600 °C), ambos com intensidade de corrente iônica na faixa de 2E-11 A. Já na reação de oxidação da amostra 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_750, devido a baixo deposição de carbono, houve formação de CO<sub>2</sub> a partir de 400 °C porém a formação de CO apresentou baixa intensidade de corrente iônica, dado que essa espécie é formada a altas temperaturas (BHAVSAR; VESER, 2013; CHIRON; PATIENCE; RIFFLART, 2011b).

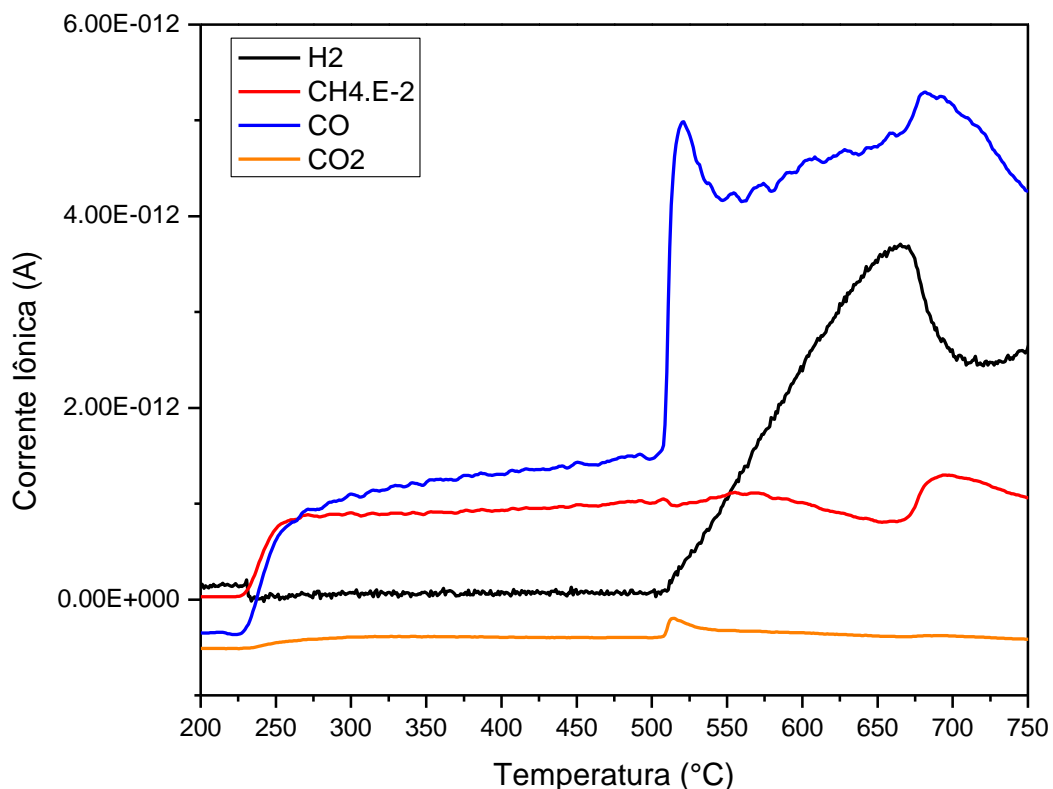


Figura 33 - Espectros de massas para a redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500 (100 mg)

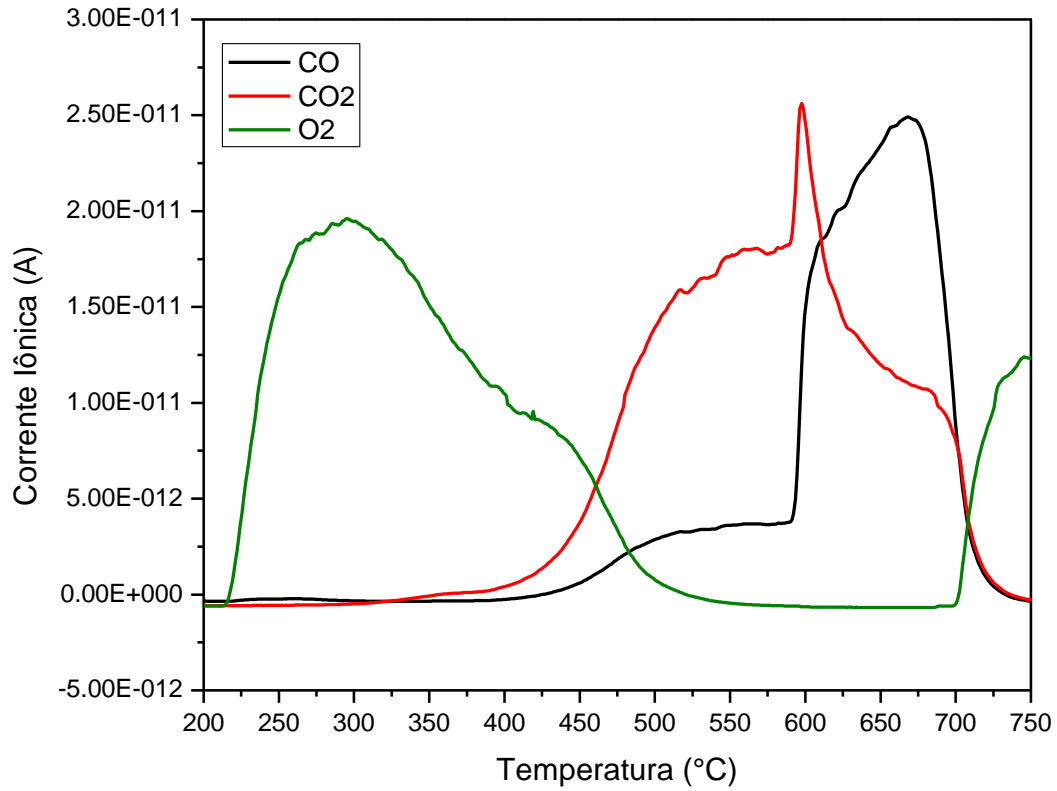


Figura 34 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500 (100 mg)

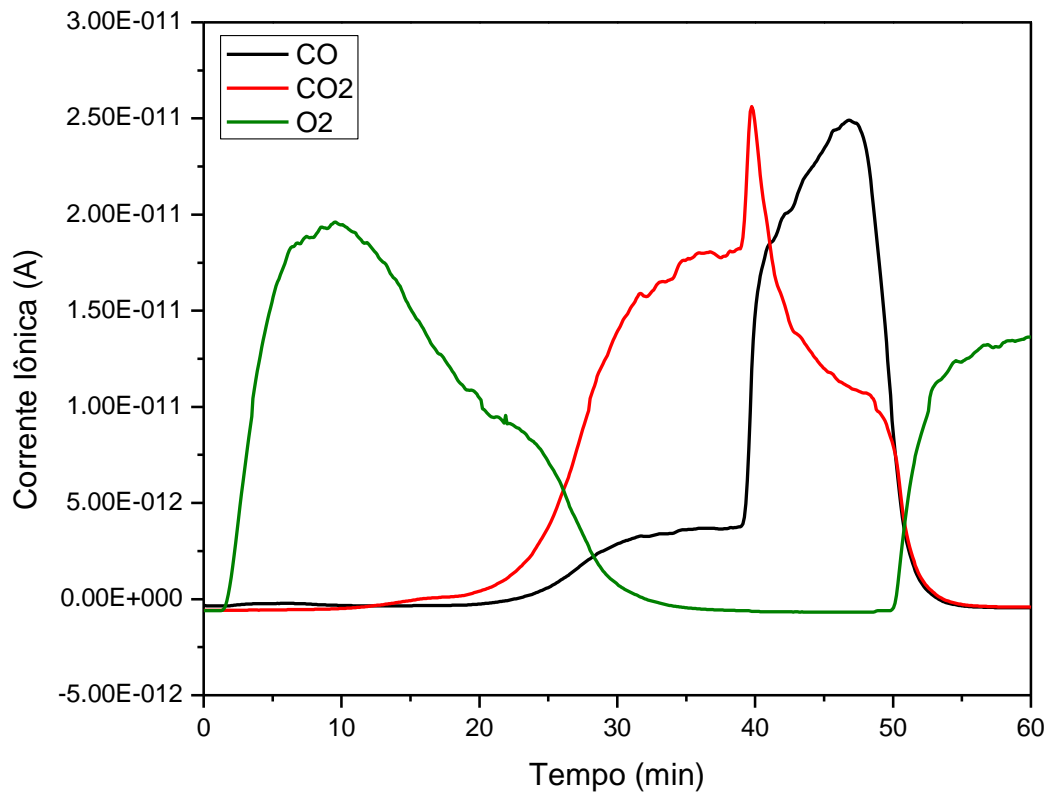


Figura 35 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500 (100 mg).

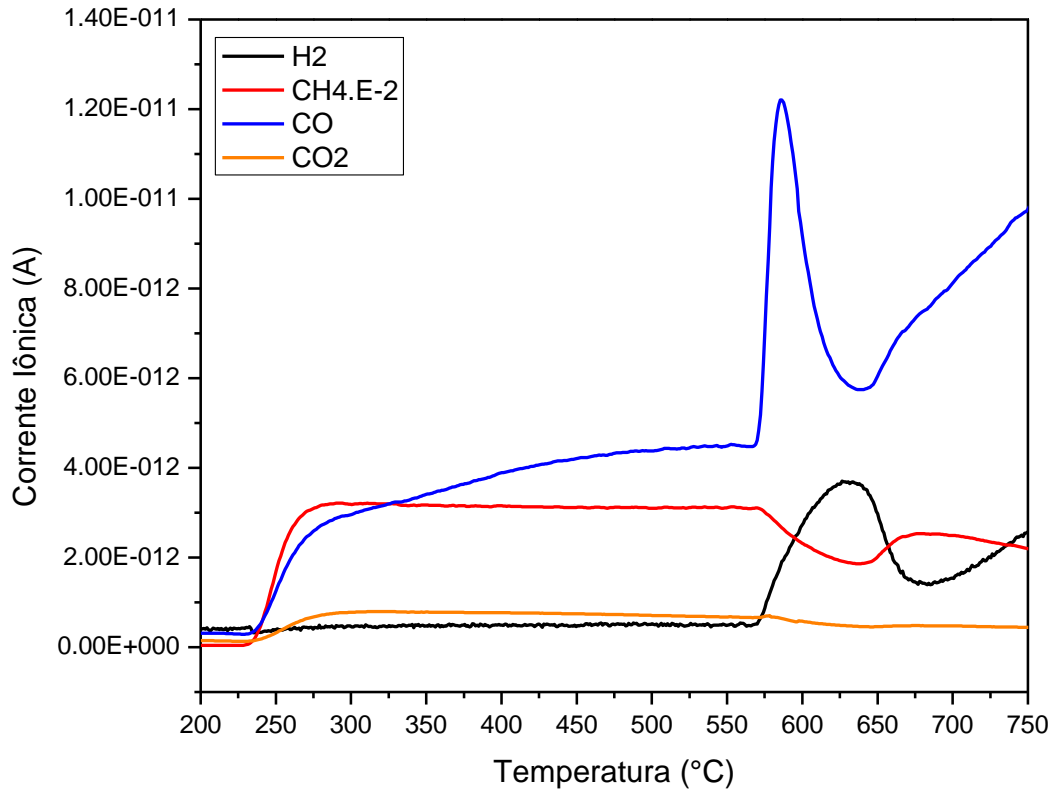


Figura 36 - Espectros de massas para a redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_750 (100 mg)

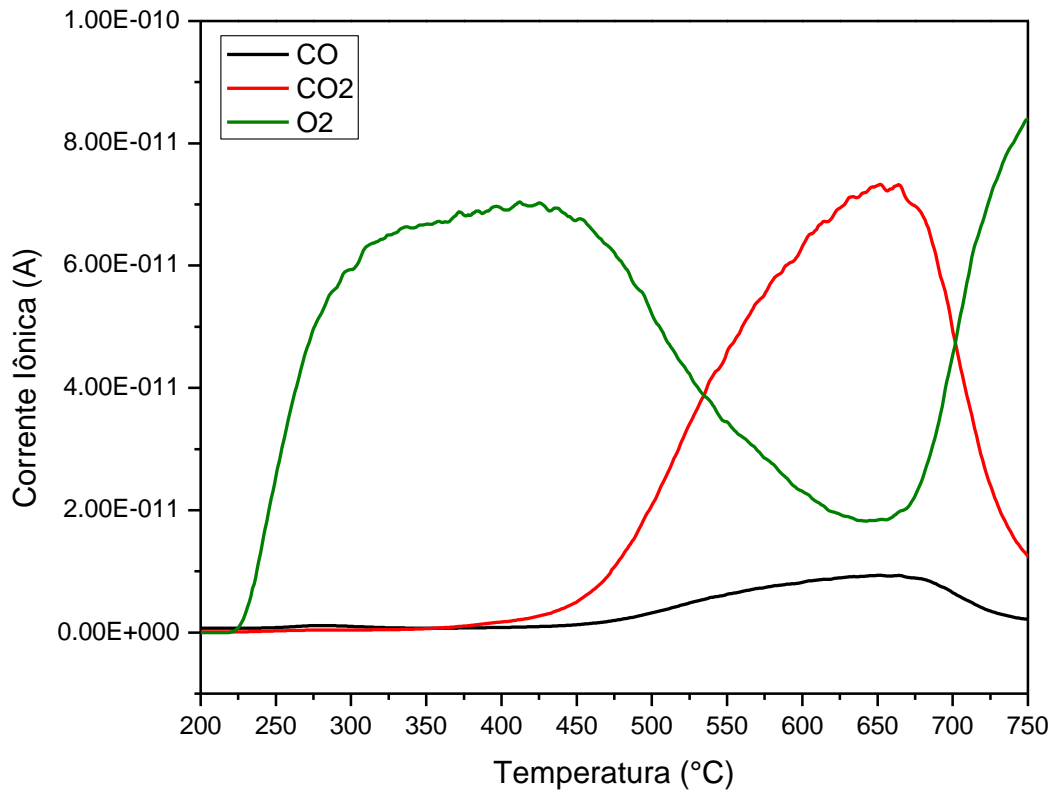


Figura 37 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_750 (100 mg)

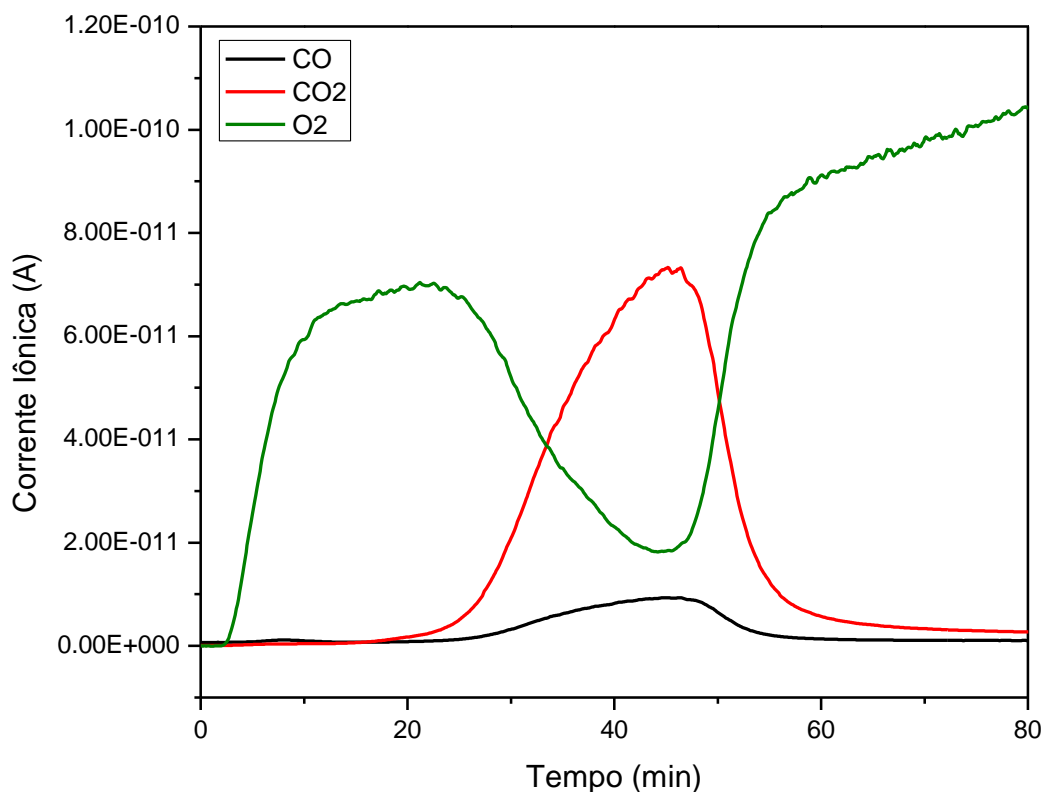


Figura 38 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_750 (100 mg).

Os resultados obtidos para as amostras 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500 e 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_750 demonstraram estar de acordo com a literatura no que diz respeito a alta seletividade deste TO para formação de gás de síntese (RYDÉN; LYNGFELT; MATTISSON, 2006). Além disso, a baixa formação de carbono sobre esse material havia sido observada por Johansson et al. (2008).

Os espectros de massas relativo as reações de redução/oxidação realizadas sobre o materiais 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_500 e 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_750 são apresentados nas Figura 39, Figura 40, Figura 41 e Figura 42. Observa-se que, na etapa de redução, houve grandes picos de formação de CO e CO<sub>2</sub> e sinais menos intensos de formação de H<sub>2</sub>. Ao contrário do NiO suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a temperatura de redução diminuiu para a amostra suportada em ZrO<sub>2</sub> quando calcinado a 750 °C. Além disso, o aumento da temperatura de calcinação favoreceu a formação de CO e H<sub>2</sub> (esse comportamento também foi observado analogamente para as amostras anteriores). Ademais, após a formação desses produtos não houve aumento do sinal de H<sub>2</sub>. Isso mostra que sobre este material não houve grande formação de H<sub>2</sub> pela reação de quebra de CH<sub>4</sub>. Assim sendo, era esperado uma baixa formação de CO e CO<sub>2</sub> durante

a etapa de oxidação. E, de fato, conforme pode ser observado nos espectrogramas de massas referente aos ensaios de oxidação para os materiais 20Ni\_ZrO2\_500 e 20Ni\_ZrO2\_750, a formação de CO e CO<sub>2</sub> foi mais baixa em relação aos experimentos realizados com os materiais 20Ni\_Al2O3\_400 e 20Ni\_MgAl2O4\_500.

A utilização de Ni/NiO suportado em ZrO<sub>2</sub> para produção de H<sub>2</sub> em reações cíclicas foi realizada por Antzara et al. (2016) e Silvester et al. (2015) no processo de RVM-RC. Os autores observaram alta seletividade para H<sub>2</sub>, alta conversão de CH<sub>4</sub> e estabilidade durante os ciclos de redução e oxidação. Porém, esses trabalhos utilizam vapor d'água juntamente com CH<sub>4</sub> na corrente redutora, dificultando a comparação dos resultados obtidos neste trabalho com a literatura.

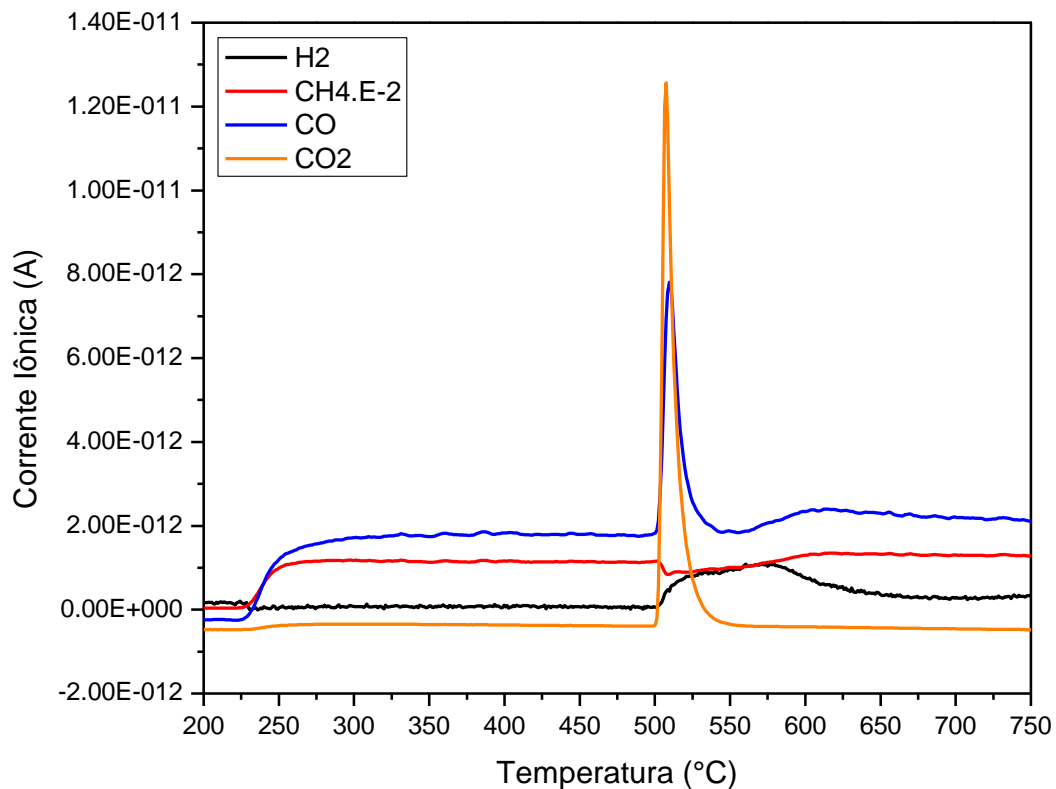


Figura 39 - Espectros de massas para a redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni\_ZrO2\_500 (100 mg)

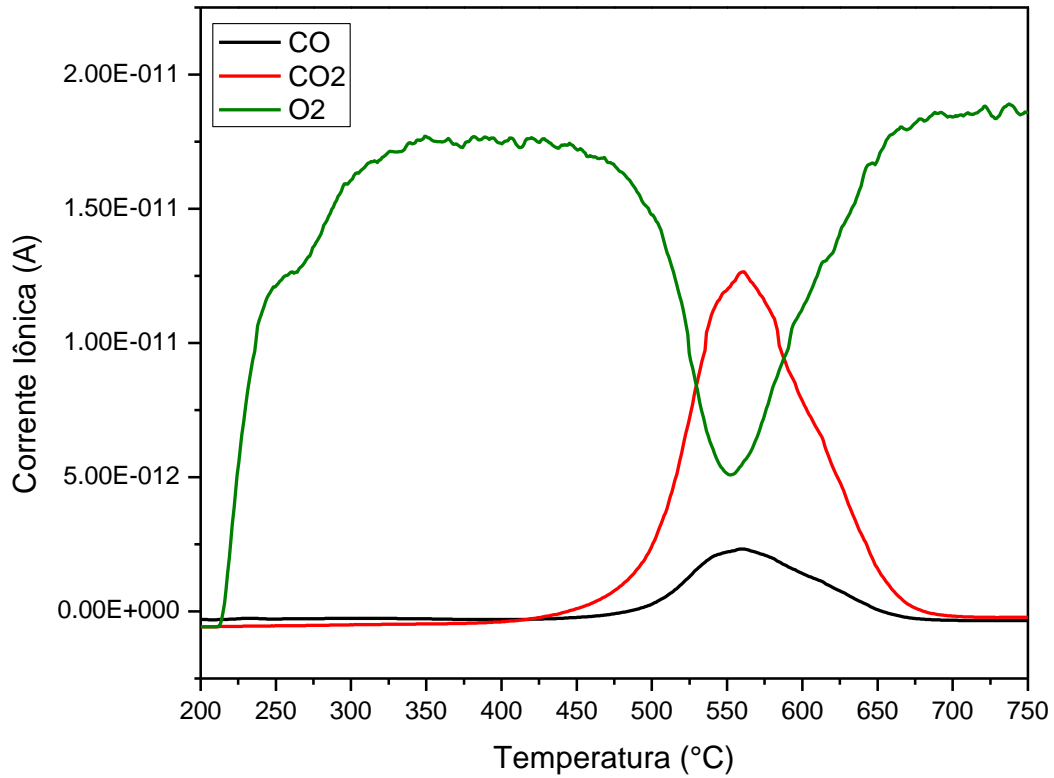


Figura 40 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_500 (100 mg)

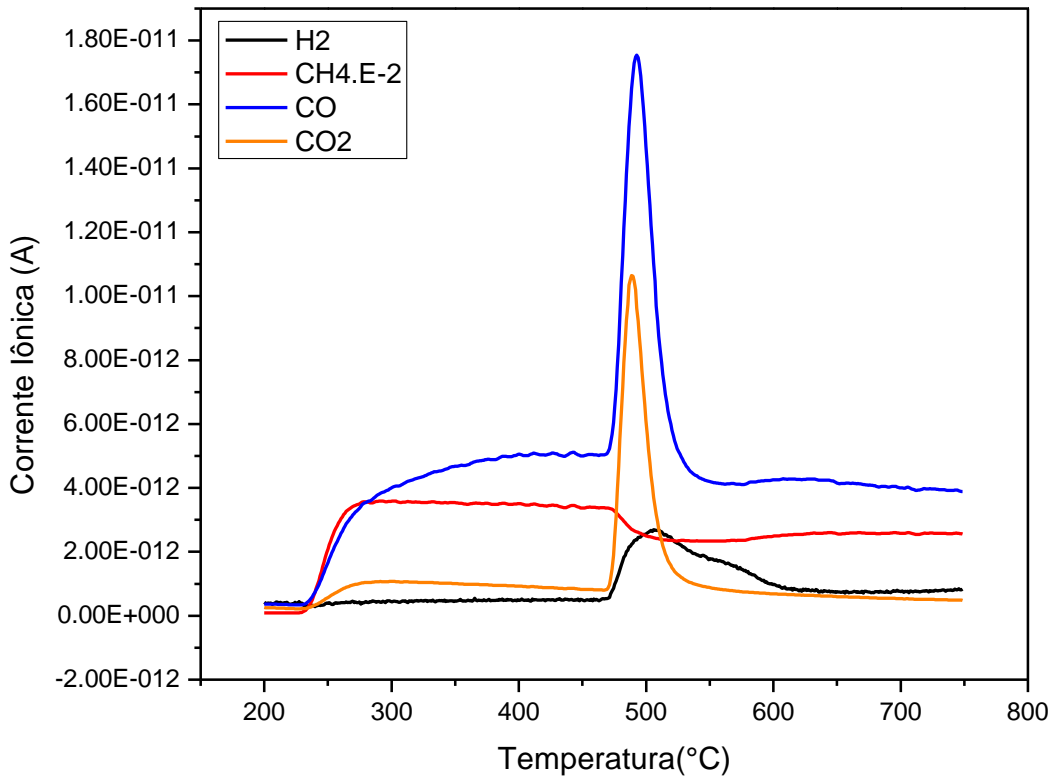


Figura 41 - Espectros de massas para a redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_750 (100 mg)

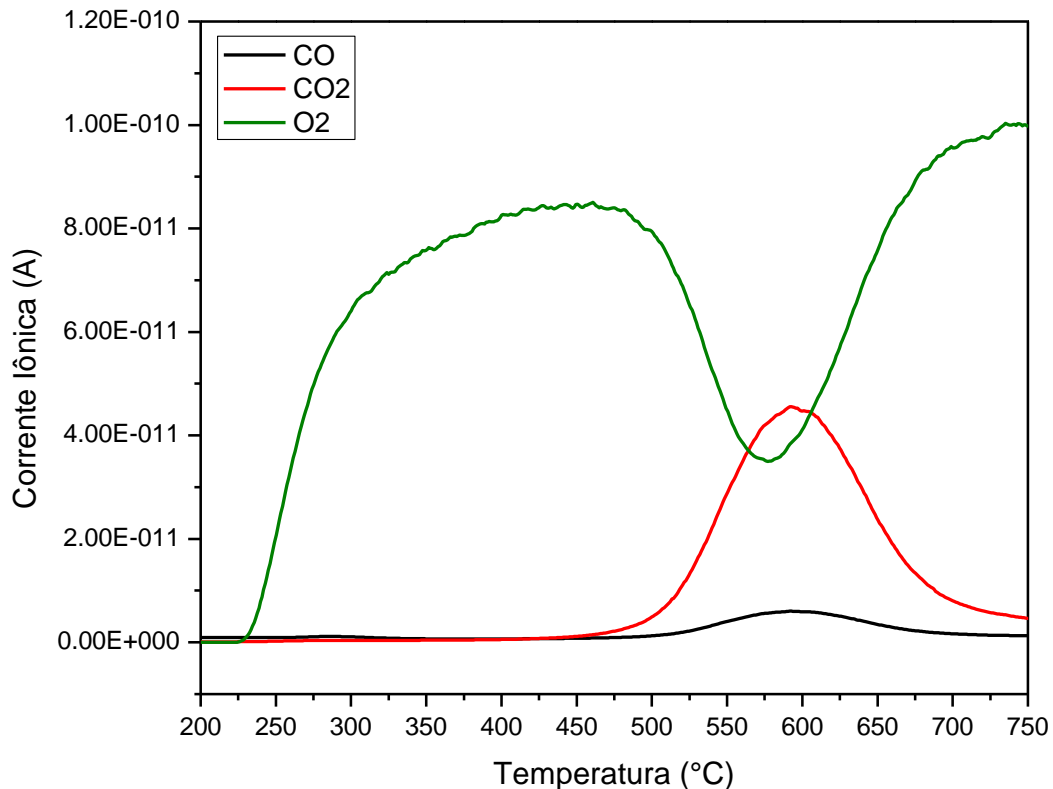


Figura 42 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_750 (100 mg)

Os resultados dos ensaios de redução/oxidação utilizando os TOs 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500 e 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_750 são apresentados nas Figura 43, Figura 44, Figura 45, Figura 46, Figura 47 e Figura 48.

Durante a reação de redução com CH<sub>4</sub>, o material 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500 apresentou formação de CO e CO<sub>2</sub> em 450 °C. Assim como em outros materiais, observou-se formação de H<sub>2</sub> devido a decomposição de CH<sub>4</sub>. Porém, quando comparadas as intensidades de corrente iônica, percebe-se que o material 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500 formou mais H<sub>2</sub> devido a reação de decomposição de CH<sub>4</sub> que os outros materiais. Esse comportamento também foi observado para o material 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_750, e dessa forma, era esperado que durante as reações de oxidação fossem formadas grandes quantidades de CO e CO<sub>2</sub>. E, de fato, pode ser observada a formação dessas espécies durante os ensaios de oxidação, inclusive com altos valores de corrente iônica referente ao CO (na casa de 1.2E-10 A), demonstrando um grande acúmulo de carbono sobre esses materiais após os experimentos de redução.

Bhavsar e Veser (2013) observaram resultados semelhantes para NiO (40% carga mássica) suportado em CeO<sub>2</sub>. Os autores realizaram os ensaios de redução a 800 °C usando 16,7% de CH<sub>4</sub> diluído em argônio (1 ml/min) como agente redutor, e



foram utilizados 100 mg de TO. Nos primeiros minutos, houve uma alta formação de  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$  não foi medido). Com a diminuição do grau de oxidação do TO, a reação preferencial passou a ser a OPM, seguida da decomposição de  $\text{CH}_4$ , o que acarretou na formação  $\text{H}_2$  até o final do tempo de reação. Durante a etapa de oxidação, utilizando 20 ml/min de ar como agente oxidante, os autores observaram uma alta formação de  $\text{CO}$ . Comparando com os resultados obtidos neste trabalho, percebe-se que  $\text{CO}$  tende a ser formado a temperaturas mais altas que  $\text{CO}_2$  (a partir de  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ).

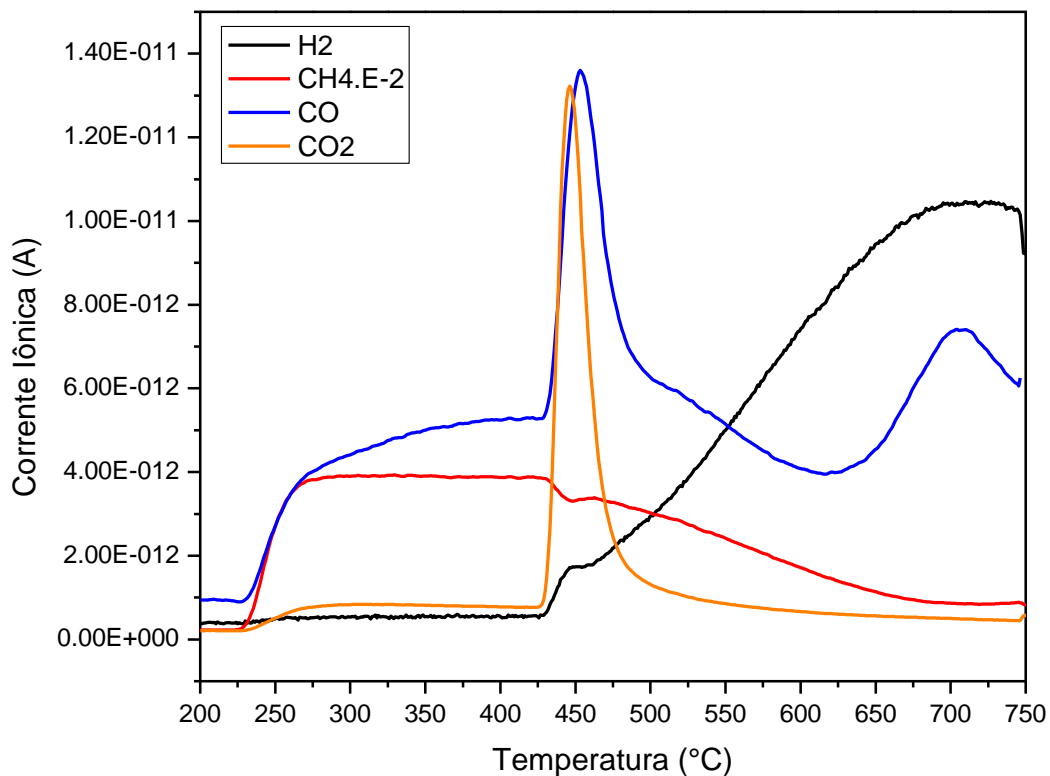


Figura 43 - Espectros de massas para a redução com  $20\%\text{CH}_4/\text{He}$  ( $60\text{ mL/min}$ );  $10^\circ\text{C/min}$  de  $200^\circ\text{C}$  -  $750^\circ\text{C}$  sobre  $20\text{Ni\_CeO}_2\text{_{500}}$  ( $100\text{ mg}$ )

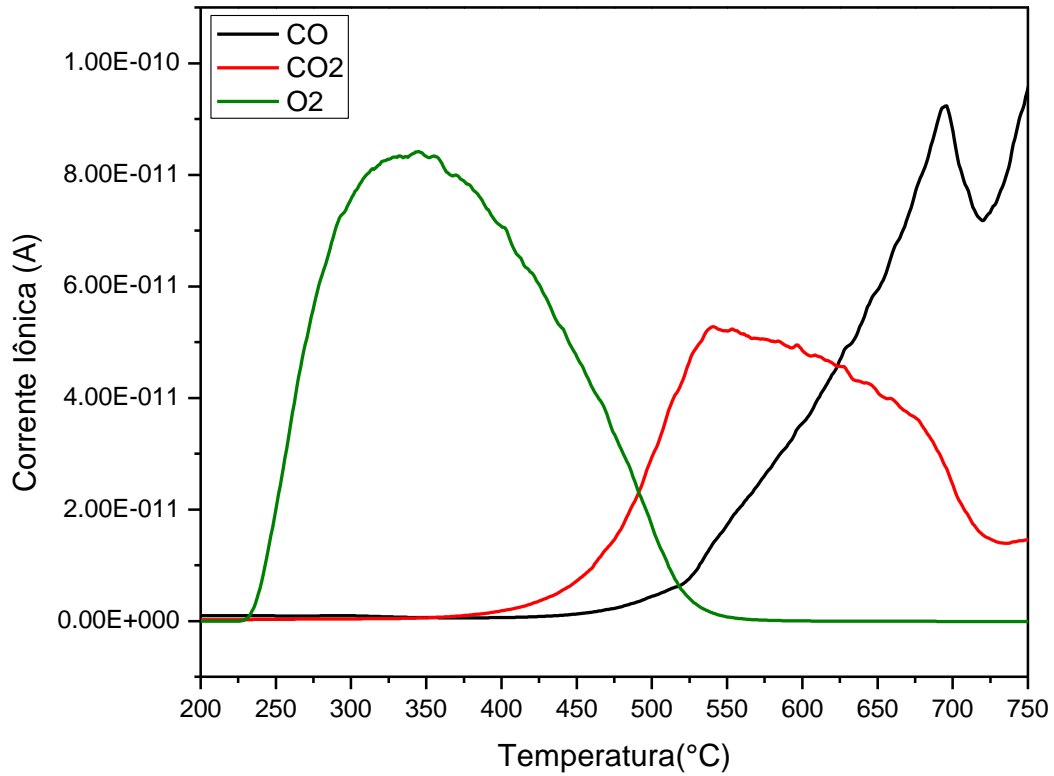


Figura 44 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500 (100 mg)

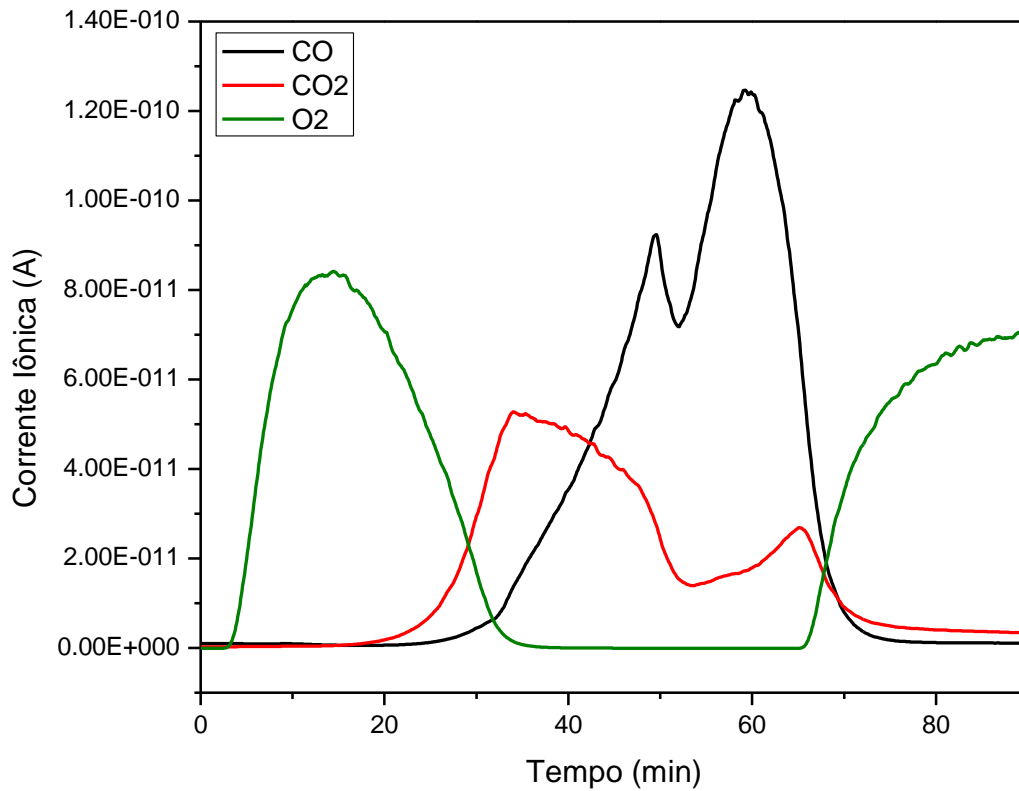


Figura 45 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500 (100 mg).

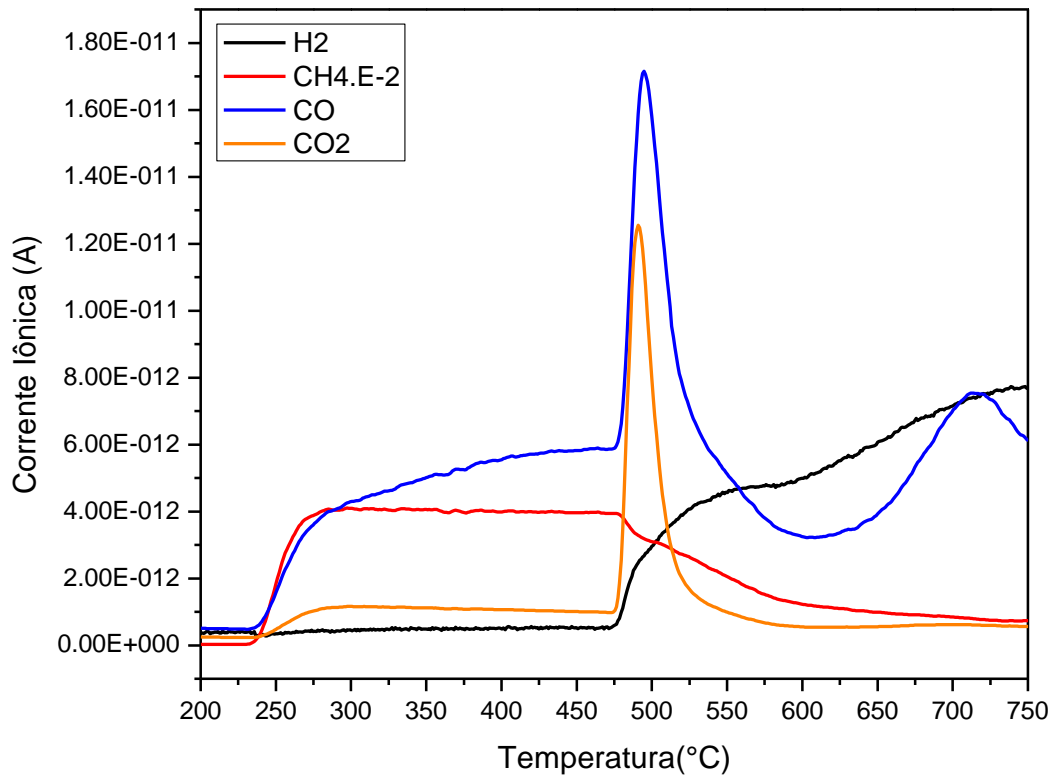


Figura 46 - Espectros de massas para a redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_750 (100 mg)

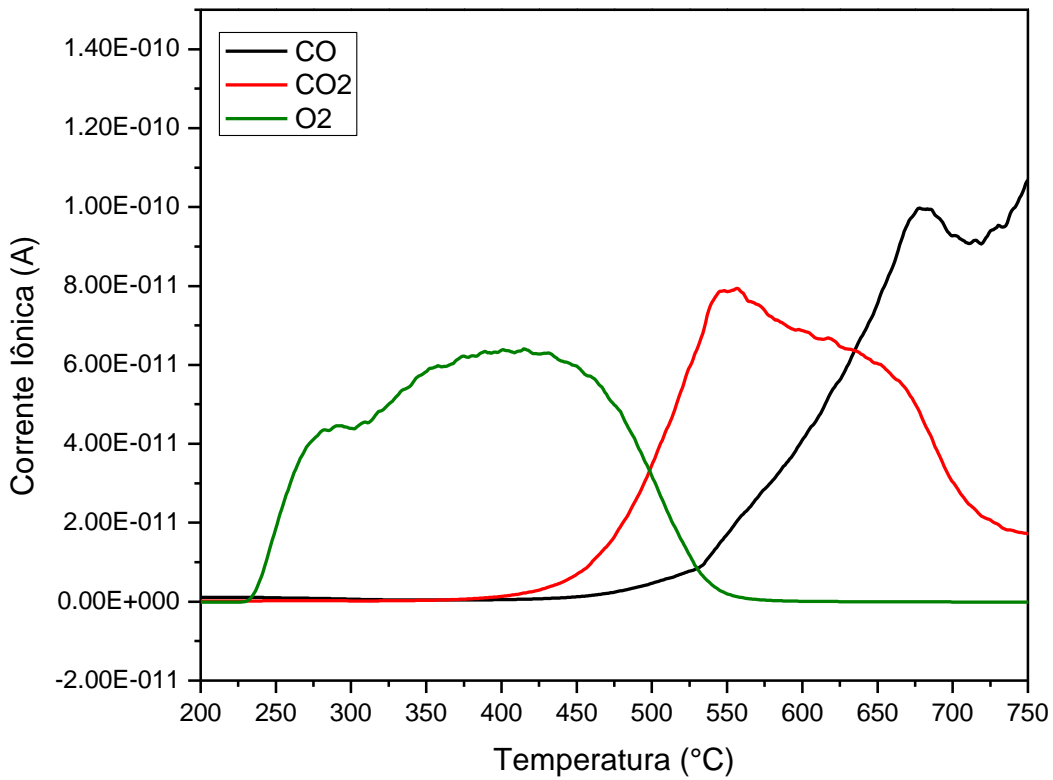


Figura 47 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C - 750°C sobre 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_750 (100 mg)

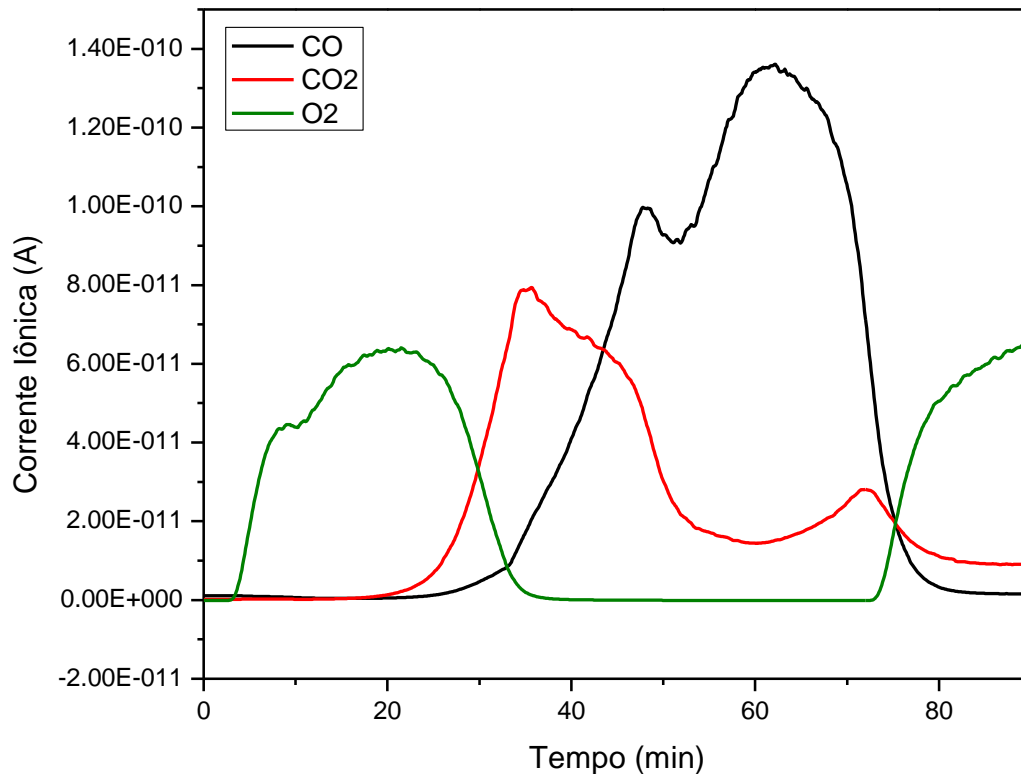


Figura 48 - Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_750 (100 mg). Após atingir 750 °C aguardou-se até a estabilização dos sinais.

### 5.2.2. Caracterização por DRX após reações de redução/oxidação

Foram realizados ensaios de difração de raios X para todos os materiais utilizados após as reações de redução e oxidação. A Figura 49 apresenta os difratogramas referentes aos materiais que contém Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como suporte. Percebe-se que o difratograma (c) apresenta os mesmos picos de difração que a amostra fresca deste mesmo material. Indicando assim que houve a recuperação da fase ativa NiO ao completar o ciclo de redução/oxidação. No entanto, o difratograma (e), relativo ao material 20Ni\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_750 pós reação, não apresentou os picos de difração referentes ao NiO (JCPDS 44-1159), mas sim picos de difração correspondentes a fase Ni<sup>0</sup> (JCPDS 04-0850), indicando que não houve a completa oxidação do material. Também é possível observar um pico em 26,2° característico de grafite (JCPDS 75-1621) (SANCHEZ-SANCHEZ et al., 2013). Isso indica que as partículas de Ni podem não ter sido oxidadas devido a um possível bloqueio causado por deposição de coque. Um comportamento similar foi verificado para as amostras 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500 e 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_750, conforme pode ser verificado na Figura 52. Nota-se que no caso

dos materiais suportados em  $\text{CeO}_2$ , não houve recuperação da fase  $\text{NiO}$  nem para a amostra calcinada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Esse fato deve-se, possivelmente, a grande quantidade de espécies  $\text{C} - \text{Ni}$  formadas devido a decomposição de  $\text{CH}_4$  durante a reação de redução.

A fase  $\text{NiO}$  do material  $20\text{Ni\_ZrO}_2\text{\_}500$  foi totalmente recuperada após a etapa de oxidação. No entanto, o difratograma (e), representado na Figura 51 demonstra que há uma mistura de partículas  $\text{NiO}$  e  $\text{Ni}^0$  após a etapa de oxidação. Porém, não foi observado picos de difração referente a carbono presente na amostra. Verificou-se nos ensaios de redução que os materiais de  $\text{NiO}$  suportados em  $\text{ZrO}_2$  não contribuem para grande formação de  $\text{H}_2$  através da decomposição de  $\text{CH}_4$ , indicando uma baixa redução de  $\text{NiO}$  para  $\text{Ni}$  metálico. Por isso houve pouca formação de carbono sobre esses materiais.

Diferentemente, os materiais contendo  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  como suporte demonstraram maior estabilidade nas reações de redução e oxidação, conforme pode ser observado na Figura 50. Os difratogramas de todas as amostras mostram a presença de partículas de  $\text{NiO}$  e ausência das fases  $\text{Ni}^0$  e grafite.

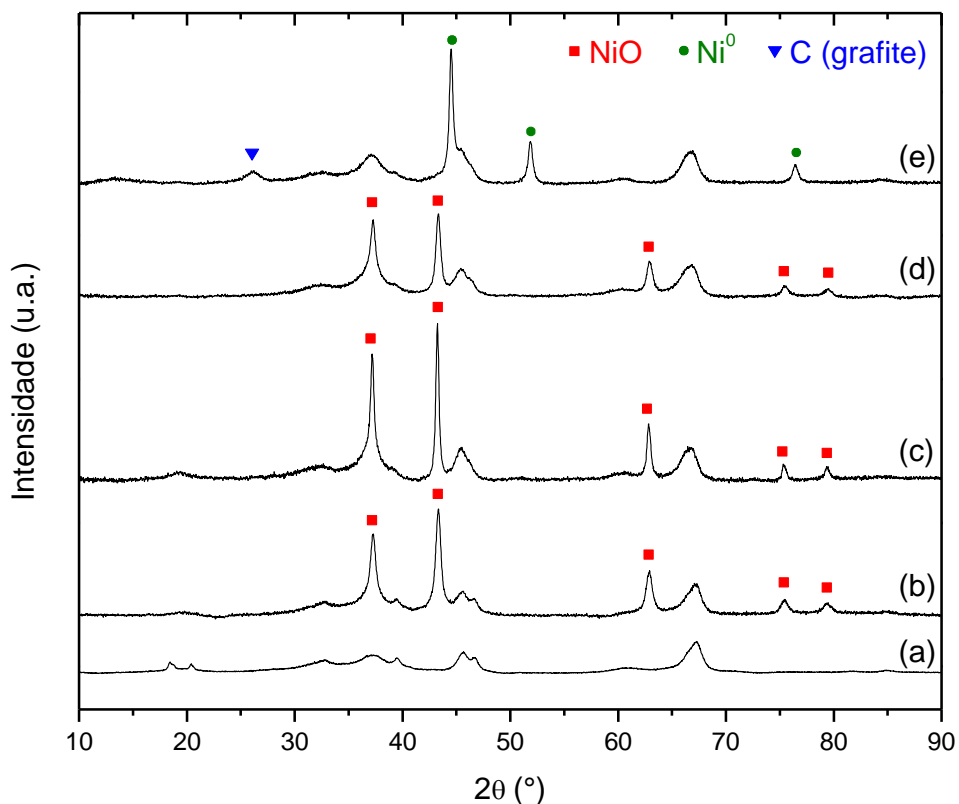


Figura 49 - Difratogramas de raios X das amostras: (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  JCPDS 10-0425; (b)  $20\text{Ni\_Al}_2\text{O}_3\text{\_}400$ ; (c)  $20\text{Ni\_Al}_2\text{O}_3\text{\_}400$  pós reação; (d)  $20\text{Ni\_Al}_2\text{O}_3\text{\_}750$ ; (e)  $20\text{Ni\_Al}_2\text{O}_3\text{\_}750$  pós reação.

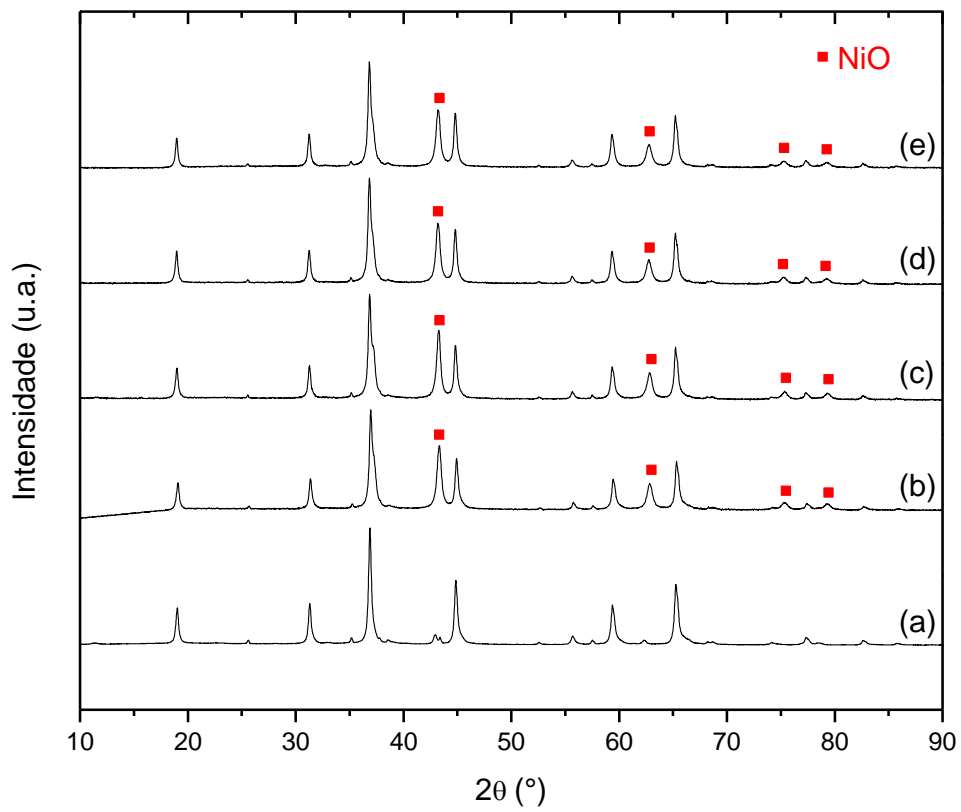


Figura 50 - Difratoformas de raios X das amostras: (a) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> JCPDS 84-0377; (b) 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500; (c) 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500 pós reação; (d) 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_750; (e) 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_750 pós reação.

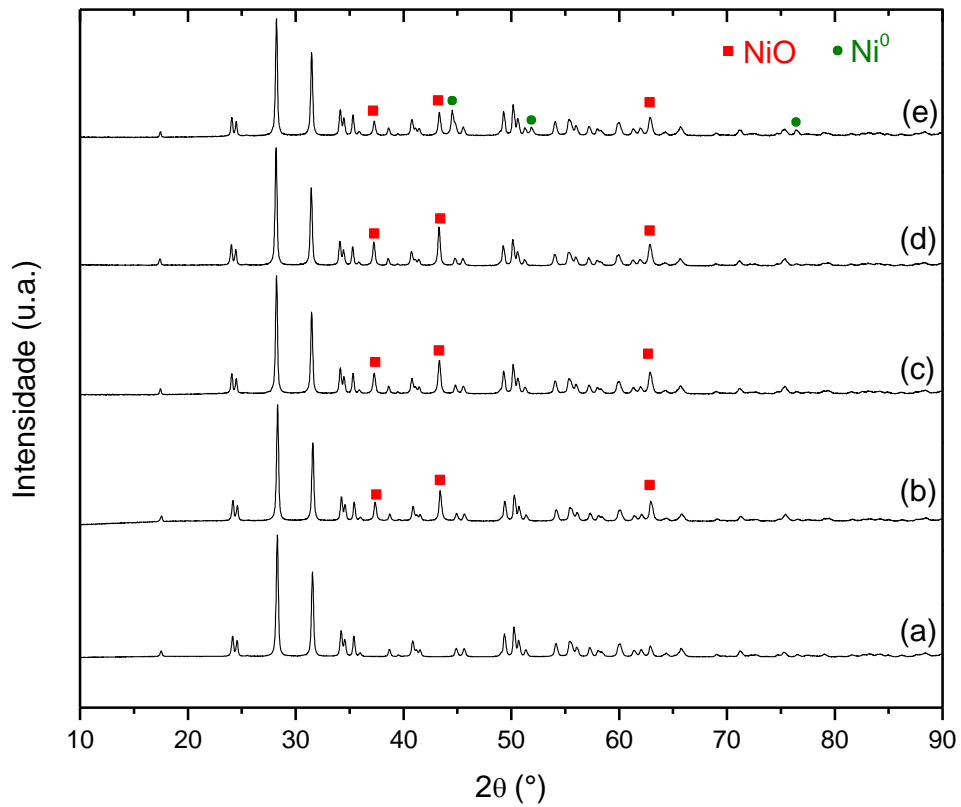


Figura 51 - Difratomogramas de raios X das amostras: (a) ZrO<sub>2</sub> JCPDS 78-0047; (b) 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_500; (c) 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_500 pós reação; (d) 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_750; (e) 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_750 pós reação.

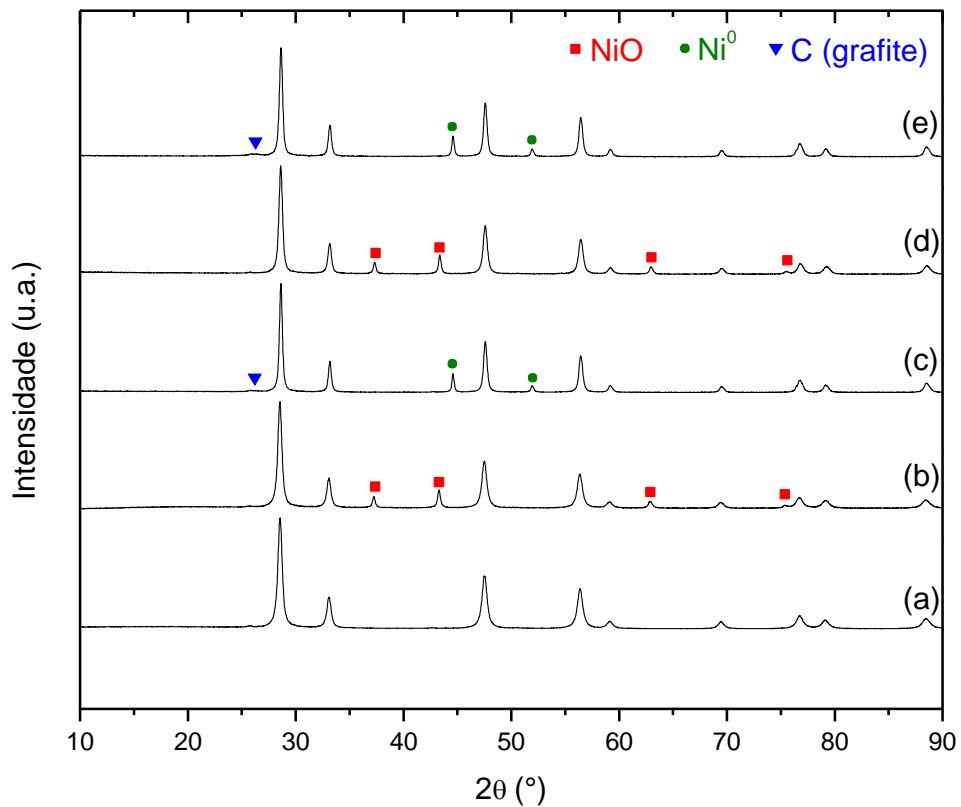


Figura 52 - Difratomogramas de raios X das amostras: (a) CeO<sub>2</sub> JCPDS 78-0694; (b) 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500; (c) 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500 pós reação; (d) 20NiCeO<sub>2</sub>\_750; (e) 20NiCeO<sub>2</sub>\_750 pós reação.

### 5.2.3. Determinação do tamanho aparente do cristalito após reações de redução/oxidação

A Tabela 11 apresenta os resultados da determinação do tamanho aparente dos cristalitos de NiO e Ni<sup>0</sup> (quando presentes nas amostras) através da equação de Scherrer.

**Tabela 11 - Tamanho aparente dos cristalitos de NiO, estimados pela equação de Scherrer, para as amostras frescas e após reações de redução/oxidação**

Material	Amostra	Plano (hkl)	2 $\theta$ (°)	$\beta$ (°)	D <sub>NiO</sub> (nm)
20Ni_Al2O3_400	Fresca	NiO (113)	75,38	0,69	14,5
20Ni_Al2O3_400	Pós Reação	NiO (113)	75,32	0,45	22,3
20Ni_Al2O3_750	Fresca	NiO (113)	75,38	0,66	15,1
20Ni_Al2O3_750	Pós Reação	Ni <sup>0</sup> (200)	51,88	0,48	18,2
20Ni_MgAl2O4_500	Fresca	NiO (012)	43,32	0,46	18,2
20Ni_MgAl2O4_500	Pós Reação	NiO (012)	43,26	0,42	20,3
20Ni_MgAl2O4_750	Fresca	NiO (012)	43,18	0,46	18,2
20Ni_MgAl2O4_750	Pós Reação	NiO (012)	43,20	0,47	18,0
20Ni_ZrO2_500	Fresca	NiO (101)	37,36	0,25	33,2
20Ni_ZrO2_500	Pós Reação	NiO (101)	37,28	0,26	31,6
20Ni_ZrO2_750	Fresca	NiO (101)	37,24	0,24	34,6
20Ni_ZrO2_750	Pós Reação	NiO (101)	37,30	0,24	34,4
20Ni_ZrO2_750	Pós Reação	Ni <sup>0</sup> (111)	44,50	0,39	22,0
20Ni_CeO2_500	Fresca	NiO (012)	43,28	0,29	28,6
20Ni_CeO2_500	Pós Reação	Ni <sup>0</sup> (111)	44,50	0,24	35,3
20Ni_CeO2_750	Fresca	NiO (012)	43,38	0,28	30,0
20Ni_CeO2_750	Pós Reação	Ni <sup>0</sup> (111)	44,50	0,25	33,6

Para os materiais Ni/NiO suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verifica-se que houve um alto aumento no tamanho de cristalito de NiO para a amostra calcinada a 400 °C após a reação. Assim, verifica-se que uma atmosfera redutora (rica em CH<sub>4</sub>) teve uma influência maior no aumento do tamanho de cristalito do que a calcinação realizada em mufla. No entanto, o aumento do tamanho de cristalito após as reações não é comparativo para a amostra calcinada a 750°C, pois não foi possível recuperar a



espécie NiO. A amostra 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500 apresentou um pequeno aumento de cristalito (NiO) após as reações, no entanto, a amostra 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_750 não apresentou aumento do tamanho de cristalito, demonstrando assim, uma maior estabilidade com o aumento da temperatura de calcinação.

Os materiais compostos de ZrO<sub>2</sub> como suporte não apresentaram aumento do tamanho de cristalito de NiO após as reações. Porém, para a amostra calcinada a 750 °C, as espécies de Ni<sup>0</sup> que não foram regeneradas, apresentaram tamanho de cristalito menor que NiO. De maneira contrária, as amostras 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500 e 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_750 apresentaram cristalitos de Ni<sup>0</sup> maiores que NiO (antes da reação). Demonstrando sinterização das partículas de Ni<sup>0</sup>.

#### 5.2.4. Ciclos de oxidação/redução a 750° C

A atividade e estabilidade dos transportadores de oxigênio durante 10 ciclos de redução/oxidação foram avaliadas a 750° C (ver item 4.3.3). A

Figura 53 apresenta os espectros de massas das espécies durante as etapas de redução e oxidação sobre o material 20Ni\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_400. As Figuras 54 e 55 apresentam os resultados para os materiais 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500 e 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_500.

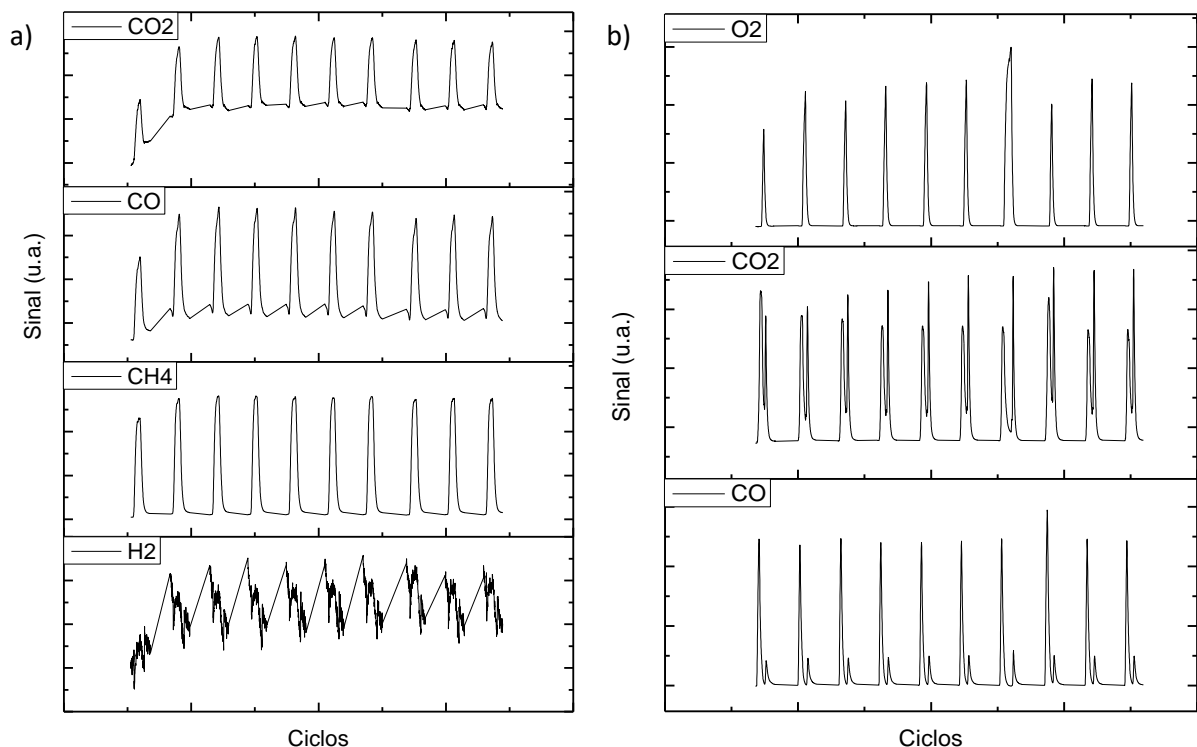


Figura 53 – a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_400 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_400 (100 mg)

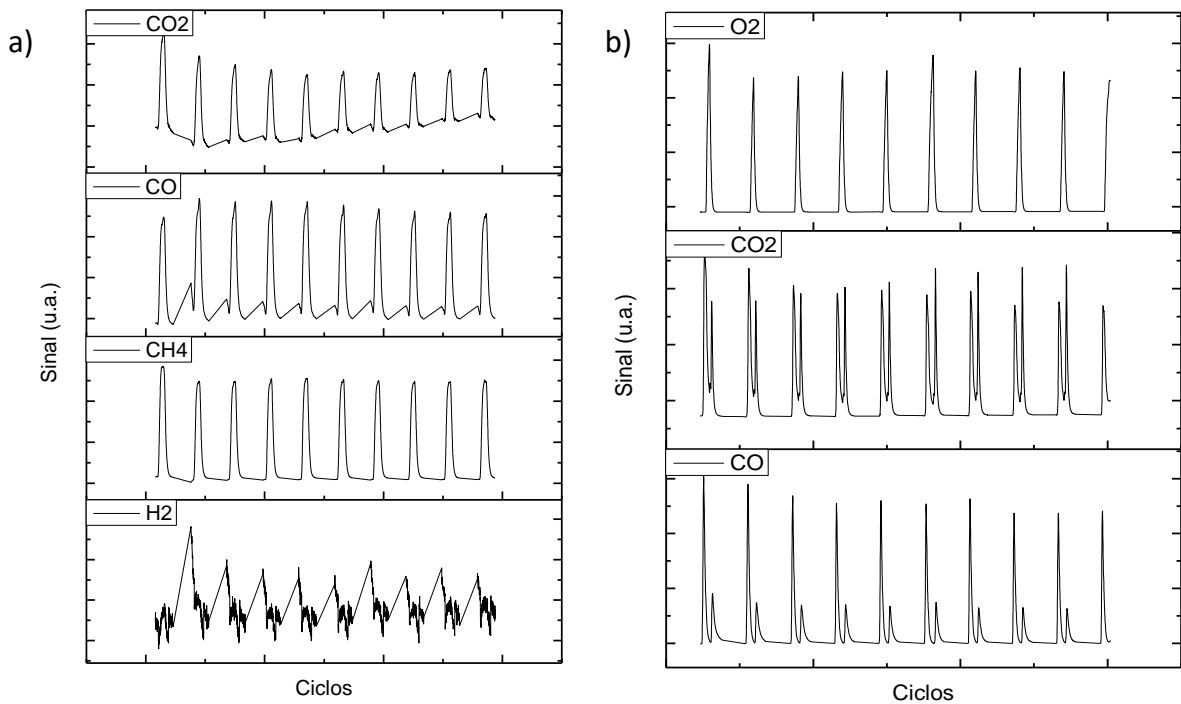


Figura 54 - a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500 (100 mg)

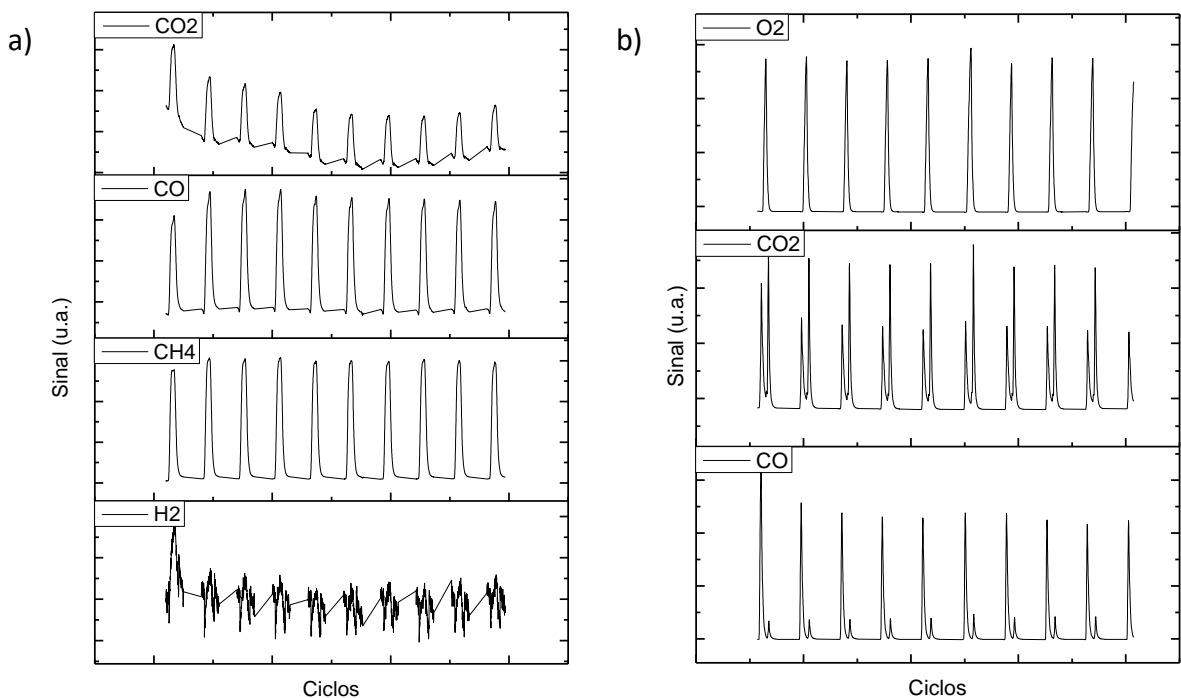


Figura 55 - a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_500 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_500 (100 mg)

Para essas amostras, referente aos ciclos de redução, observa-se que após uma pequena instabilidade no espectro de massas durante a realização do primeiro ciclo, nas etapas seguintes os sinais permaneceram similares, indicando estabilidade do TO. Os ciclos de oxidação também apresentaram perfis similares. Na

Figura 53, o sétimo pico de oxidação apresentou um perfil mais largo, pois a vazão de oxigênio permaneceu aberta por um minuto a mais que o tempo devido

A Figura 56 apresenta o resultado dos experimentos referente ao material 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500. Diferente dos outros TOs, houve uma grande produção de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> no primeiro ciclo. Devido à alta conversão de CH<sub>4</sub> neste ciclo, houve uma grande deposição de carbono sobre o material, confirmado pelos ciclos de oxidação, onde é possível observar que o O<sub>2</sub> foi totalmente consumido em todos os ciclos e houve uma alta formação de CO e CO<sub>2</sub>. O mesmo comportamento foi verificado para amostra 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_750 e o resultado é apresentado na Figura 60.

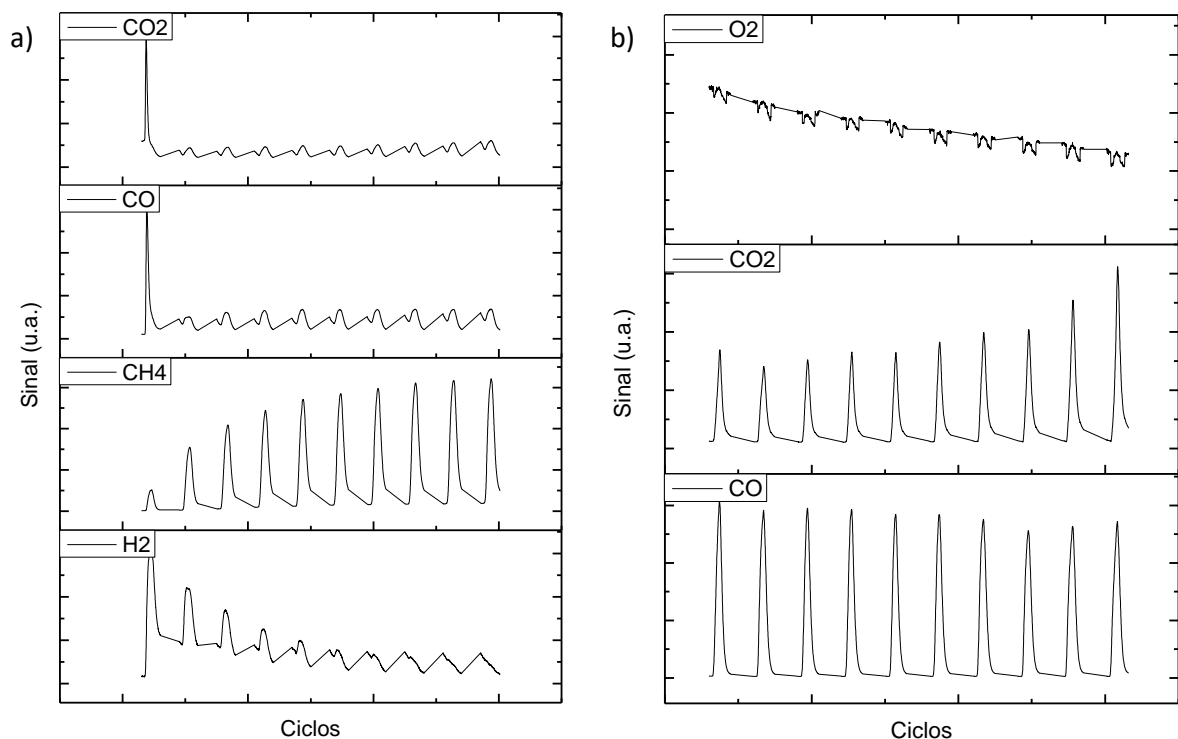


Figura 56 – a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500 (100 mg)

As amostras 20Ni\_Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_750 e 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_750 apresentaram comportamento semelhante durante os ciclos de redução e oxidação. Durante o primeiro ciclo de redução, houve formação de H<sub>2</sub> e CO. No primeiro ciclo de oxidação

houve conversão total de  $O_2$ , com alta formação de  $CO$  e  $CO_2$ . Nos ciclos seguintes houve menor formação dos produtos, porém demonstrando estabilidade.

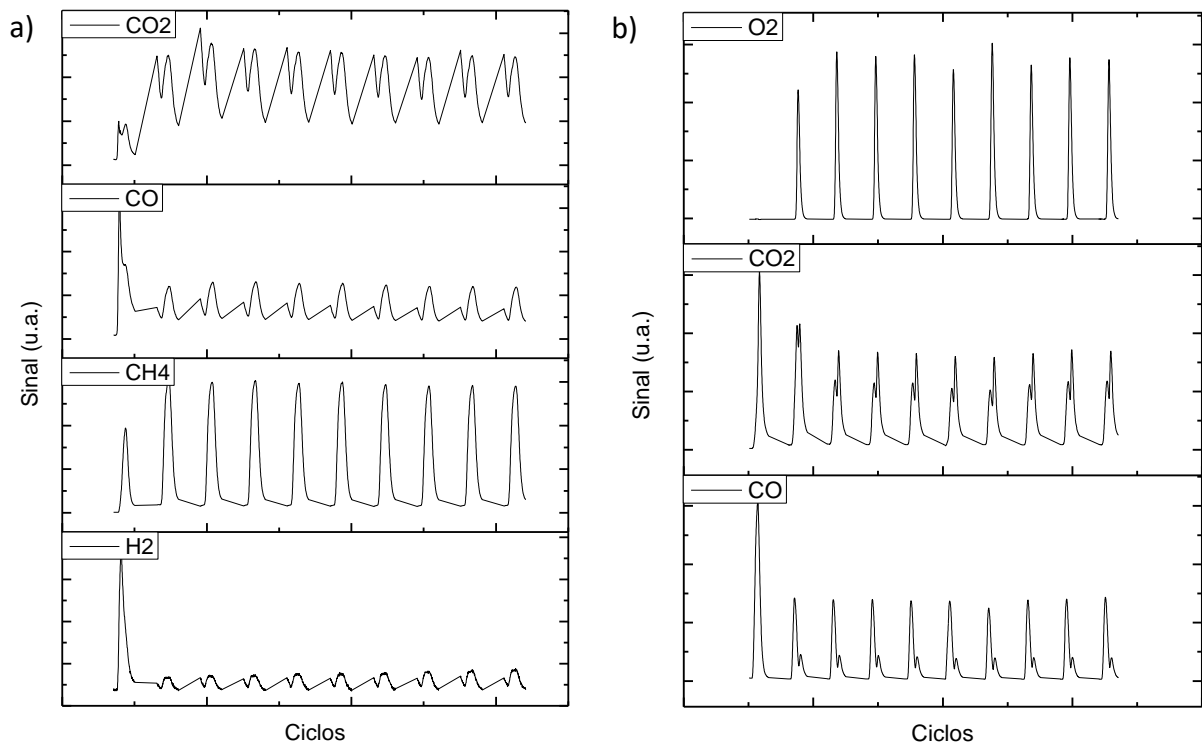


Figura 57 – a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_750 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_750 (100 mg)

A Figura 58 apresenta o resultado dos ciclos de redução e oxidação para a amostra 20Ni<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>\_750. A formação de produtos mostrou-se estável durante os ciclos, porém, aparentemente com baixa formação de H<sub>2</sub> (visto o perfil ruidoso do sinal).

É importante ressaltar que os ensaios realizados para as amostras 20Ni<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>\_500, 20Ni<sub>2</sub>CeO<sub>2</sub>\_750, 20Ni<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_750, 20Ni<sub>2</sub>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_750 e 20Ni<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>\_750 foram realizados após manutenção do espectrômetro de massas. Observou-se melhora na sensibilidade de detecção do equipamento para sinais de baixa intensidade (como H<sub>2</sub> em alguns casos). Dessa forma, para melhor comparação dos resultados, deve-se repetir os ensaios para as amostras 20Ni<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_400, 20Ni<sub>2</sub>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_500 e 20Ni<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>\_500.

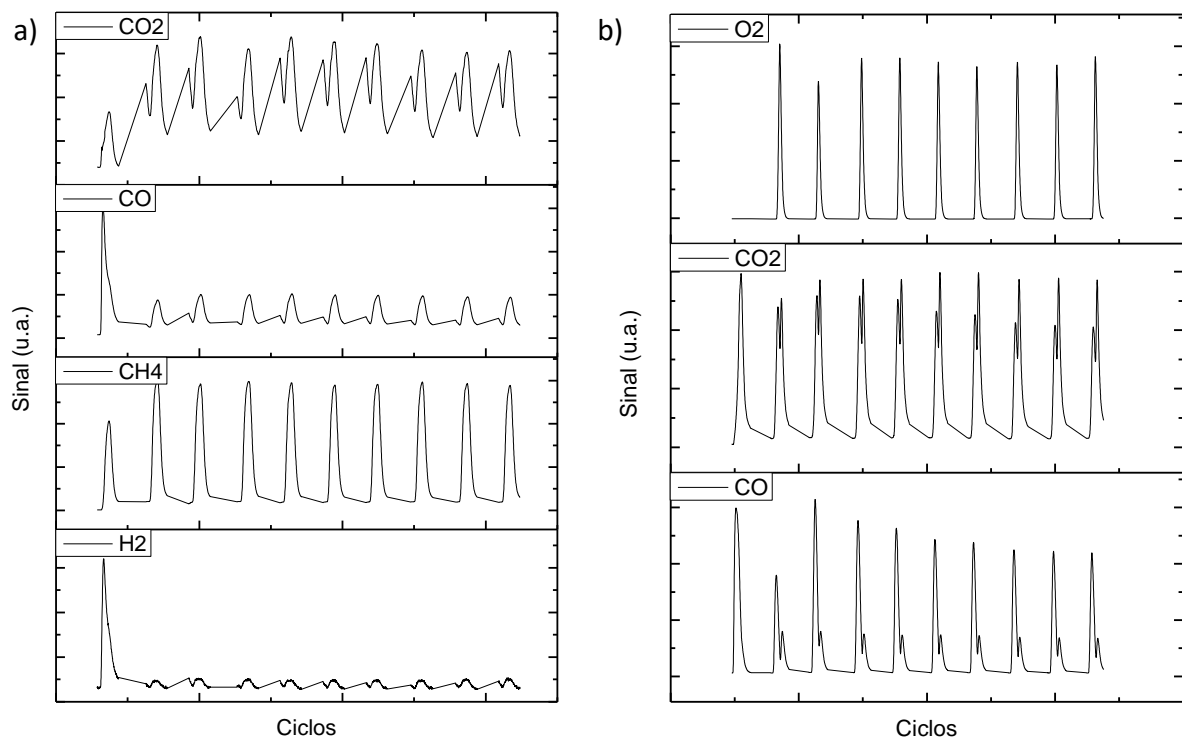


Figura 58 - a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_750 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>\_750 (100 mg)

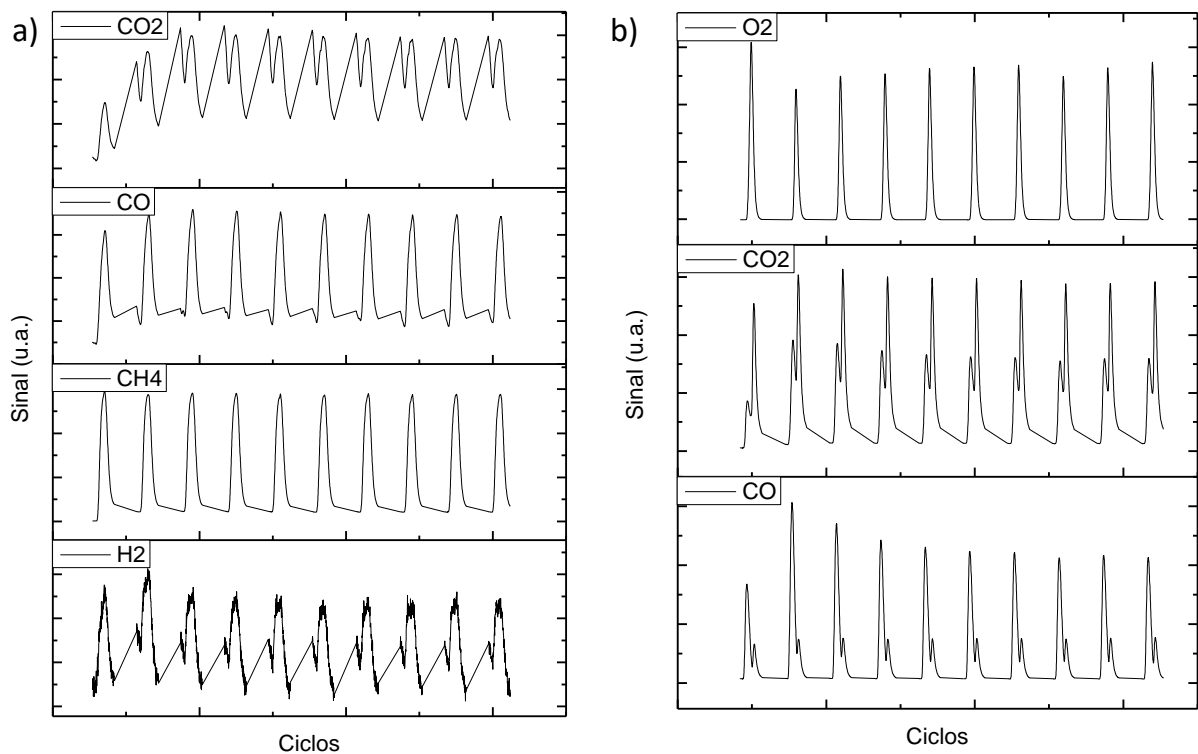


Figura 59 - a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_750 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>\_750 (100 mg)

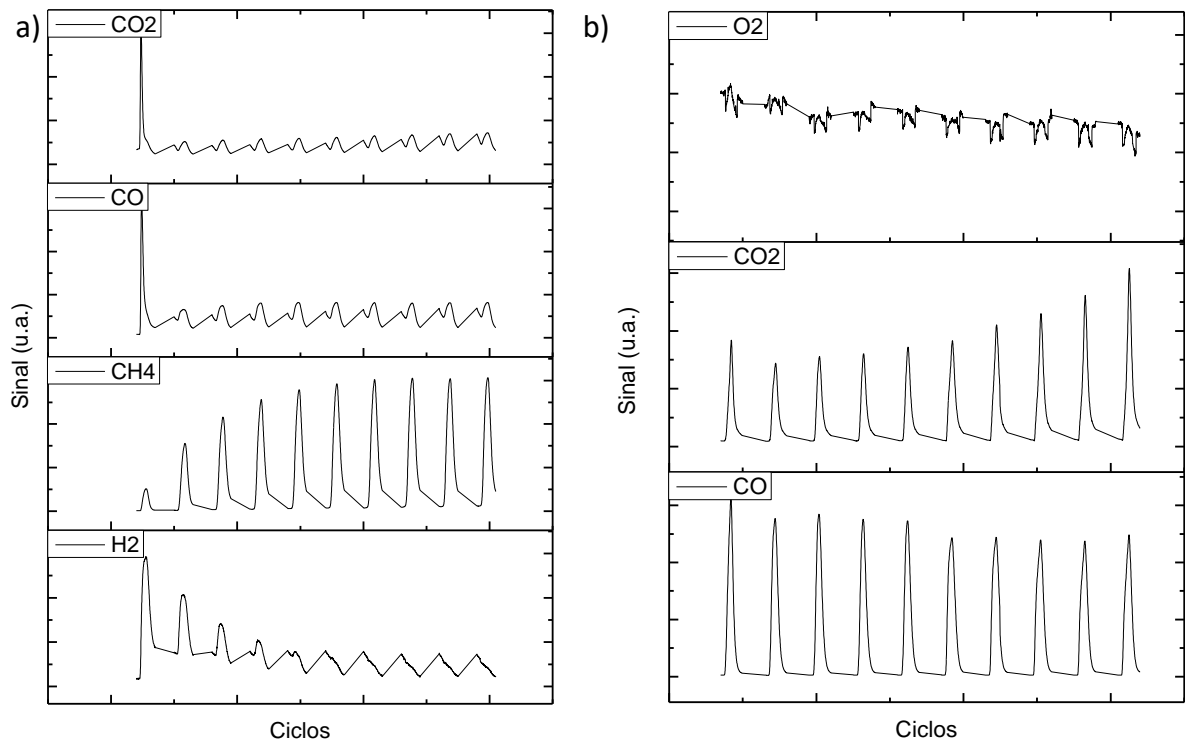


Figura 60 - a) Espectros de massas para ciclos de redução com 20%CH<sub>4</sub>/He (60 mL/min); 750°C sobre 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500 (100 mg); b) Espectros de massas para a oxidação com 10%O<sub>2</sub>/He (30 mL/min); 10°C/min de 200°C – 750°C sobre 20Ni\_CeO<sub>2</sub>\_500 (100 mg)

## 6. CONCLUSÕES

Os materiais compostos de Ni/NiO como fase ativa foram suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> pelo método de impregnação via úmida e foi possível obter aproximadamente a mesma carga mássica de fase ativa para todos os TOs. Esse resultado foi confirmado através da análise de redução a temperatura programada, pois foi possível determinar que as amostras 20Ni\_Al2O3\_400, 20Ni\_MgAl2O4\_500, 20Ni\_ZrO2\_500 e 20Ni\_CeO2\_500 tiveram aproximadamente a mesma quantidade de NiO reduzido (>90%) para uma mesma massa de amostra.

A partir das análises de termogravimetria foi possível determinar a temperatura de calcinação dos materiais, bem como interpretar a rota de formação da espécie NiO. Os difratogramas das amostras frescas confirmaram a formação da fase NiO, e utilizando a equação de Scherrer foi verificado que o tipo de suporte teve maior influência no tamanho de cristalito do que a temperatura de calcinação. Sendo que NiO suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentou D < 20nm, já NiO suportado em ZrO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> apresentou D > 30 nm. Relacionando esse resultado com as análises de redução a temperatura programada, foi possível observar que a interação das partículas de NiO com os suportes teve influência no tamanho de cristalito: fracas interações com o suporte levaram a formação de cristalitos maiores, enquanto fortes interações com o suporte conduziram menores tamanhos de cristalitos. Essas características também foram possíveis de serem observadas nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, principalmente em relação ao material 20Ni\_ZrO<sub>2</sub>, o qual demonstrou elevada segregação das espécies NiO e ZrO<sub>2</sub> (confirmada por EDS). Essa segregação pode ser explicada devido à baixa área superficial e volume de poros do suporte ZrO<sub>2</sub>.

A reações de redução e oxidação com taxa de aquecimento constante mostraram que os suportes influenciaram no comportamento de formação de produtos e na estabilidade dos TOs contendo Ni/NiO como fase ativa. Dentre os materiais avaliados, os compostos de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentaram maior seletividade para a OPM, pois não apresentaram alta formação de CO<sub>2</sub>. Já os materiais contendo CeO<sub>2</sub> demonstraram alta tendência de produção de H<sub>2</sub> devido a decomposição de CH<sub>4</sub>, produzindo as maiores quantidades de carbono depositado sobre a superfície do TO. Os materiais 20Ni\_CeO2\_500 e 20Ni\_CeO2\_750 também demonstraram baixa

reatividade na reação de oxidação, visto que não foi possível regenerar a espécie NiO em nenhuma das amostras. De modo similar, os materiais 20Ni\_Al2O3\_750 e 20Ni\_ZrO2\_750 também não apresentaram a regeneração total das partículas de NiO na etapa de oxidação. Inclusive, os difratogramas pós reação das amostras 20Ni\_Al2O3\_750, 20Ni\_CeO2\_500 e 20Ni\_CeO2\_750 apresentaram picos característicos de grafite, indicando que as partículas de Ni poderiam estar bloqueadas por carbono e não foram oxidadas.

De modo geral, a formação dos produtos na reação de redução ocorreram entre 450 °C e 600 °C para todos os materiais. A variação da temperatura de calcinação afetou ligeiramente o comportamento da formação de produtos na reação de redução, mas principalmente, afetou negativamente a recuperação das partículas de NiO na etapa de oxidação, com exceção dos materiais de Ni/NiO suportados em MgAl2O4, os quais demonstraram alta estabilidade. Na etapa de oxidação, foi possível verificar a formação de CO e CO2 como produtos e como o aumento da temperatura favorece a formação de CO em detrimento de CO2.

Os ensaios de ciclos redução e oxidação a 750 °C ficaram, de certa forma, inconclusivos referente a comparação das amostras calcinadas a diferentes temperaturas. Com exceção dos materiais compostos por CeO2, que demonstraram mais uma vez alta afinidade para a reação de decomposição do metano.

Por tudo isso, este trabalho demonstrou algumas formas como os suportes podem influenciar nas características da fase ativa Ni/NiO para aplicação em reações cíclicas de redução e oxidação. A partir dos resultados presentes neste estudo, é possível avançar em relação ao conhecimento dos materiais para aplicação em OPM-RC, como também CRC, RVM-RC e outros processos similares, e dessa maneira, contribuindo para o desenvolvimento desses materiais e do processo em geral.



## 7. REFERÊNCIAS

- AASBERG-PETERSEN, K. et al. Natural gas to synthesis gas - Catalysts and catalytic processes. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 3, n. 2, p. 423–459, 2011.
- ADANEZ, J. et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 215–282, 2012.
- ALVES, H. J. et al. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5215–5225, 2013.
- ANTZARA, A. et al. Activity study of NiO-based oxygen carriers in chemical looping steam methane reforming. **Catalysis Today**, v. 272, p. 32–41, 2016.
- BALTHASAR, W. Hydrogen production and technology: today, tomorrow and beyond. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 9, n. 8, p. 649–668, 1984.
- BHAVSAR, S. et al. Chemical looping: To combustion and beyond. **Catalysis Today**, v. 228, p. 96–105, 2014.
- BHAVSAR, S.; VESER, G. Reducible supports for Ni-based oxygen carriers in chemical looping combustion. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 4, p. 2073–2084, 2013.
- BHAVSAR, S.; VESER, G. Chemical looping beyond combustion: production of synthesis gas via chemical looping partial oxidation of methane. **RSC Adv.**, v. 4, n. 88, p. 47254–47267, 26 set. 2014.
- BORNARKE, C.; RICHARD E. SONNTAG. **Fundamentals of Thermodynamics**. 7th. ed. [s.l.: s.n.].
- BROCKNER, W.; EHRHARDT, C.; GJIKAJ, M. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, in comparison to Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. **Thermochimica Acta**, v. 456, n. 1, p. 64–68, maio 2007.
- CHIRON, F.-X.; PATIENCE, G. S.; RIFFLART, S. Hydrogen production through chemical looping using NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as oxygen carrier. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 24, p. 6324–6330, 2011a.
- CHIRON, F.-X.; PATIENCE, G. S.; RIFFLART, S. Hydrogen production through chemical looping using NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as oxygen carrier. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 24, p. 6324–6330, 2011b.
- CHOUDHARY, T. CO-free fuel processing for fuel cell applications. **Catalysis Today**, v. 77, n. 1–2, p. 65–78, 1 dez. 2002.
- DE DIEGO, L. F. et al. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a batch fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 2, p. 289–298, 2008.
- DE DIEGO, L. F. et al. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming using a Ni-based oxygen carrier. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 3–10, 2009a.
- DE DIEGO, L. F. et al. Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. **Journal of Power Sources**, v. 192, n. 1, p. 27–34, 2009b.
- DUESO, C. et al. Reactivity of a NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion. **Fuel**, v. 89, n. 11, p. 3399–3409, 2010.

FAN, L.-S. **Chemical Looping Systems for Fossil Energy Conversions**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2010.

GALVITA, V. V. et al. Catalyst-assisted chemical looping for CO<sub>2</sub> conversion to CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 184–191, 2015.

GAYÁN, P. et al. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2641–2650, 2008.

GAYÁN, P. et al. NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods. **Fuel**, v. 88, n. 6, p. 1016–1023, 2009.

HOSSAIN, M. M.; DE LASA, H. I. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO<sub>2</sub> separations-a review. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 18, p. 4433–4451, 2008.

HUANG, Z. et al. Evaluation of multi-cycle performance of chemical looping dry reforming using CO<sub>2</sub> as an oxidant with Fe-Ni bimetallic oxides. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 62–70, 2016.

JOHANSSON, M. et al. Using continuous and pulse experiments to compare two promising nickel-based oxygen carriers for use in chemical-looping technologies. **Fuel**, v. 87, n. 6, p. 988–1001, 2008.

KARIMI, E. et al. Experimental Study of Chemical-Looping Reforming in a Fixed-Bed Reactor: Performance Investigation of Different Oxygen Carriers on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> Support. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 4, p. 2811–2820, 2014.

LI, K.; WANG, H.; WEI, Y. Syngas generation from methane using a chemical-looping concept: A review of oxygen carriers. **Journal of Chemistry**, v. 2013, 2013.

MATTISSON, T.; LYNGFELT, A. **Applications of chemical-looping combustion with capture of CO<sub>2</sub>**. Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage. **Anais...**2001a

MATTISSON, T.; LYNGFELT, A. Capture of CO<sub>2</sub> using chemical-looping combustion. **Proceedings of the First Biennial Meeting of the Scandinavian-Nordic Section of the Combustion Institute**, n. 2, p. 163–168, 2001b.

NAKAYAMA, O. et al. Production of Synthesis Gas from Methane Using Lattice Oxygen of NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO Complex Oxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 2, p. 526–534, 20 Jan. 2010.

ORTIZ, M. et al. Hydrogen production by auto-thermal chemical-looping reforming in a pressurized fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 1, p. 151–160, 2010.

ORTIZ, M. et al. Optimization of hydrogen production by Chemical-Looping auto-thermal Reforming working with Ni-based oxygen-carriers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 9663–9672, 2011.

PANTALEO, G. et al. Synthesis and support composition effects on CH<sub>4</sub> partial oxidation over Ni-CeLa oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 135–143, 2015.

PRÖLL, T. et al. Syngas and a separate nitrogen/argon stream via chemical looping reforming - A 140 kW pilot plant study. **Fuel**, v. 89, n. 6, p. 1249–1256, 2010.

PROTASOVA, L.; SNIJKERS, F. **Recent developments in oxygen carrier materials for hydrogen production via chemical looping processes** Elsevier Ltd, , 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.110>>

RAMACHANDRAN, R. An overview of industrial uses of hydrogen. **International Journal of**

**Hydrogen Energy**, v. 23, n. 7, p. 593–598, 1998.

RANGA RAO, G. Influence of metal particles on the reduction properties of ceria-based materials studied by TPR. **Bulletin of Materials Science**, v. 22, n. 2, p. 89–94, 1999.

RICHTER, H.; RICHTER, H.; KNOCH, K. REVERSIBILITY OF COMBUSTION PROCESSES. **ACS symposium series**, v. 235, p. 71–85, 1983.

RYDÉN, M. et al. Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming;  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$  perovskites and mixed-metal oxides of NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, n. 1, p. 21–36, 2008.

RYDÉN, M.; LYNGFELT, A.; MATTISSON, T. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor. **Fuel**, v. 85, n. 12–13, p. 1631–1641, 2006.

RYDÉN, M.; LYNGFELT, A.; MATTISSON, T. Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming in a circulating fluidized-bed reactor using Ni- based oxygen carriers. p. 2585–2597, 2008.

SANCHEZ-SANCHEZ, M. C. et al. Role of Pt in the Activity and Stability of PtNi/CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Ethanol Steam Reforming for H<sub>2</sub> Production. **Topics in Catalysis**, v. 56, n. 18–20, p. 1672–1685, 2013.

SCHAMAL, M. **Catalise Heterogene**. Rio de Janeiro, Brasil: Synergia, 2011.

SILVESTER, L. et al. NiO supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> oxygen carriers for chemical looping steam methane reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 24, p. 7490–7501, jun. 2015.

SINGHA, R. K. et al. Energy efficient methane tri-reforming for synthesis gas production over highly coke resistant nanocrystalline Ni-ZrO<sub>2</sub> catalyst. **Applied Energy**, v. 178, p. 110–125, 2016.

SOLUNKE, R. D.; VESER, G. Hydrogen Production via Chemical Looping Steam Reforming in a Periodically Operated Fixed-Bed Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 21, p. 11037–11044, 2010.

SONG, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. **Catalysis Today**, v. 115, n. 1–4, p. 2–32, 2006.

TAKENAKA, S. et al. Production of pure hydrogen from methane mediated by the redox of Ni- and Cr-added iron oxides. **Journal of Catalysis**, v. 228, n. 2, p. 405–416, 2004.

TANG, M.; XU, L.; FAN, M. Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review. **Applied Energy**, v. 151, p. 143–156, 2015.

THURSFIELD, A. et al. Chemical looping and oxygen permeable ceramic membranes for hydrogen production – a review. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 6, p. 7421, 2012.

THYSSEN, V. V.; MAIA, T. A.; ASSAF, E. M. Cu and Ni Catalysts Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> Assessed in Glycerol Steam Reforming Reaction. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 1, p. 22–31, 2014.

ZAFAR, Q.; MATTISSON, T.; GEVERT, B. Integrated hydrogen and power production with CO<sub>2</sub> capture using chemical-looping reforming redox reactivity of particles of CuO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using SiO<sub>2</sub> as a Support. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 2, n. 1, p. 3485–3496, 2005.

ZAFAR, Q.; MATTISSON, T.; GEVERT, B. Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe, and supported on SiO<sub>2</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 1, p. 34–44, 2006.