

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

**DESENVOLVIMENTO DE HIDROTALCITAS DE Ni-Mg-Al
COMO PRECURSORES NA FORMAÇÃO DE OXIDOS
MISTOS E SUAS APLICAÇÕES EM PROCESSOS
CATALÍTICOS DE REFORMA DE METANO COM CO₂**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ALUNO: ALBERTH RENNE GONZÁLEZ CARANTÓN
ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MANSUR ASSAF**

SÃO CARLOS - SP

2011

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

**DESENVOLVIMENTO DE HIDROTALCITAS DE Ni-Mg-Al
COMO PRECURSORES NA FORMAÇÃO DE OXIDOS
MISTOS E SUAS APLICAÇÕES EM PROCESSOS
CATALÍTICOS DE REFORMA DE METANO COM CO₂**

ALBERTH RENNE GONZÁLEZ CARANTÓN

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

SÃO CARLOS-SP

2011

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

G643dh

González Carantón, Alberth Renne.

Desenvolvimento de hidrotalcitas de Ni-Mg-Al como precursores na formação de óxidos mistos e suas aplicações em processos catalíticos de reforma de metano com CO₂ / Alberth Renne González Carantón. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

92 f.

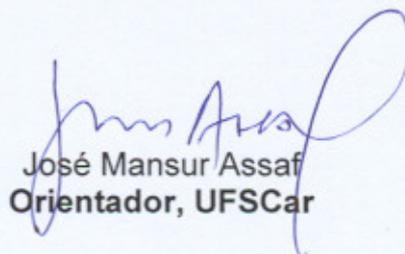
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Catalisadores. 2. Hidrotalcita. 3. Sol-gel - método. 4. Reforma do biogás. 5. Reforma seca. I. Título.

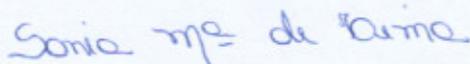
CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ALBERTH RENNE GONZÁLEZ CARANTÓN APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 1º DE MARÇO DE 2011.

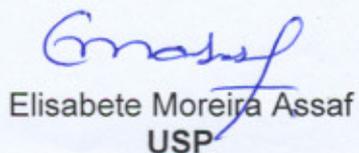
BANCA EXAMINADORA:



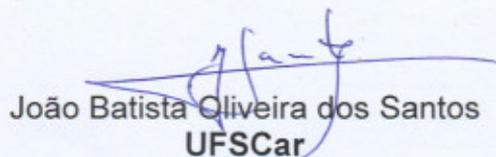
José Mansur Assaf
Orientador, UFSCar



Sania Maria de Lima
UNIFESP



Elisabete Moreira Assaf
USP



João Batista Oliveira dos Santos
UFSCar

*Para meu pai Marcos Gonzalez (in memoriam)
que permanecera intacto no tempo, para minha
mai Nohemy e meus irmãos Sandra Milena, Nidia
Karolina e Marco Andrés.*

Agradecimentos

Agradeço em primeira instancia a Deus pela inspiração. Pela Fe e pela vida

Ao professor Jose Mansur pela amizade, a excelente orientação e a ajuda recebida.

Aos técnicos: Espanhol e Rômulo pelas análises e amizade.

Aos membros do grupo de trabalho do professor Mansur pelas dicas e pela ajuda.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A meus amigos que desde longe estiverem sempre comigo, os inesquecíveis.

Aos amigos do laboratório de catálise e a comunidade LABCAT

A todas as pessoas que contribuíram no desenvolvimento deste trabalho e aos grandes amigos do Brasil.

Resumo

Neste trabalho foram preparadas hidrotalcitas (LDHs – Hidróxidos lamelares duplos) de Ni-Mg-Al utilizadas como precursores na preparação de óxidos mistos Ni-Mg-Al. O efeito da incorporação das partículas, a temperatura de calcinação e o teor de níquel foram as variáveis escolhidas com o objetivo de observar a influência em fatores tais como o grau de dispersão, as propriedades texturais, a estrutura cristalina e a atividade catalítica na reação de reforma de metano com CO₂.

LDHs estáveis de Ni-Mg-Al foram sintetizadas pelo método sol-gel. A incorporação de partículas de níquel realizou-se pelo gotejamento consecutivo de soluções de acetato de Níquel tetrahidratado em etanol após a formação da estrutura Mg-Al e pela intercalação, e troca iônica de LDHs de Mg-Al com soluções complexantes Ni⁺²(EDTA)⁻². A calcinação foi estudada mantendo-se constante a taxa de aquecimento (5°C/min.) e fazendo variações na temperatura de calcinação nos níveis de 500°C e 650°C, respectivamente. Foram escolhidos três níveis de teor de níquel com respeito à porcentagem em massa total nas LHDs. Após da incorporação das partículas de níquel, os géis formados foram secos e calcinados para formar o óxido misto Ni-Mg-Al; no caso da incorporação direta em meio alcoólico, o gel obtido foi envelhecido durante 18 h, seco a 70°C durante 24 h, calcinado durante 5 h e armazenado. No caso de LDHs obtidas por troca iônica, o gel de Mg-Al foi envelhecido durante 18 h, até completar a hidrólise pela adição de quantidades estequiométricas de água com respeito ao alumínio. Finalmente, o gel foi seco a 80°C, obtendo-se as LDHs Mg-Al. A incorporação de níquel ocorreu adicionando-se a hidrotalcita à solução complexante de Ni⁺² com alta agitação e a temperatura ambiente, durante 24 h, permitindo a troca iônica. O gel obtido foi centrifugado a 150 RPM, lavado e seco A 70°C durante 24 horas e calcinado durante 16 horas.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), fisisorção BET com nitrogênio, análise química por espectroscopia de emissão atômica, redução a temperatura programada (TPR), oxidação a

temperatura programada (TPO) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Foi estudada a distribuição de produtos e parâmetros tais como conversão, rendimento e razão H_2/CO no processo de reforma de metano com CO_2 . Fizeram-se testes de estabilidade nos catalisadores medindo os parâmetros cinéticos com respeito ao tempo. Alguns catalisadores foram estudados em condições extremas de deposição de coque com o fim de investigar a deposição e o efeito das variáveis no seu controle. Encontraram-se as condições adequadas de preparação e ativação destes óxidos em função da estabilidade catalítica observada na reação de reforma de metano com CO_2 e do controle na deposição de coque.

Os resultados de caracterização, junto com os resultados dos testes catalíticos permitem dizer que a atividade catalítica, estabilidade e controle na deposição dependem fortemente das etapas de incorporação das partículas de níquel na rede, as quais são influenciadas pelas condições de calcinação, grau de sinterização e tipo de interações existentes entre a estrutura Mg-Al e Ni^{+2} .

Abstract

In this work were prepared hydrotalcites (LDHs - Layered Double Hydroxides) Ni-Mg-Al to be used as precursors in the preparation of mixed oxides Ni-Mg-Al. The effect of incorporation of the particles, the calcination temperature and nickel content were the variables chosen in order to observe the influence of factors such as degree of dispersion, textural properties, crystal structure and catalytic activity in the reaction reforming of methane with CO₂.

LDHs stable of Ni-Mg-Al were prepared by sol-gel method. The incorporation of nickel particles was done by drip consecutive solutions of nickel acetate tetrahydrate in ethanol after the network formation of Mg-Al by intercalation and ion exchange of the LDHs of Mg-Al with solution of complex of Ni⁺²(EDTA)⁻². The calcination was studied by keeping a constant heating rate (5°C/min) And making changes in the temperature levels of 500 and 650°C, respectively. Were chosen for three levels of nickel with respect to the percentage of total mass in LHDs. After the incorporation of nickel particles, gels were dried and calcined to form the mixed oxide Ni-Mg-Al, in case of direct incorporation in alcoholic medium, the gel obtained was aged for 18 hours, dried at 70 ° C for 24 hours, calcined for 5 hours and stored. In the case of LDHs obtained by ion exchange, the Mg-Al gel was aged for 18 hours to complete the hydrolysis by addition of stoichiometric amounts of water. Finally, the gel was dried at 80 ° C, resulting in the Mg-Al LDHs. The incorporation of nickel occurred adding the hydrotalcite to complex solution of Ni⁺²(EDTA)⁻² with high agitation and at room temperature for 24 hours, allowing the ion exchange. The gel was centrifuged at 150 rpm, washed and dried 70 ° C for 24 hours and calcined for 16 hours.

The samples were characterized by x-ray diffraction (EDX), physisorption BET with nitrogen, X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR), desorption of hydrogen temperature-programmed (TPD), temperature programmed oxidation (TPO) and transmission electron microscopy (TEM). The catalysts were applied to methane reforming with CO₂. The distribution of products and parameters such as conversion, yield and H₂/CO ratio were made measuring in catalyst stability

tests kinetic parameters with respect to time. Some catalysts were tested in extreme conditions of deposition of coke in order to investigate the deposition and the effect of variables in your control. Met the requirements for proper preparation and activation of these oxides as a function of stability observed in the catalytic reforming reaction of methane with CO_2 and control the deposition of coke.

The characterization results, together with the results of catalytic tests support the idea that the catalytic activity, stability and control in the deposition strongly depend on the steps of incorporation of nickel particles on the network, which are influenced by the particle content, degree of sintering and type of interactions between the structure Mg-Al and Ni^{+2} .

Sumário

Resumo	i
Abstract	iii
Sumário	v
Lista de tabelas	viii
Lista de figuras	ix
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	
2.1 Processos catalíticos para a produção de hidrogênio e gás de síntese	3
2.2 Redução de emissões e reforma de metano com CO ₂	4
2.3 Considerações cinéticas e termodinâmicas da reforma de metano com CO ₂	6
2.3.1 Análise termodinâmica da formação de coque	7
2.4 Hidrotalcitas	10
2.4.1. Hidrotalcitas sol-gel	11
2.5 Hidrotalcitas em processos de reforma de hidrocarbonetos e reforma do metano com CO ₂	13
3. Objetivo	18
4. Materiais e métodos	19
4.1. Reagentes utilizados e métodos Químicos	19
4.2. Preparação dos catalisadores	21
4.2.1. Hidrotalcitas de Mg-Al	21
4.2.1.1. Hidrotalcitas Mg-Al pelo método de coprecipitação	21
4.2.1.2. Hidrotalcitas Mg-Al pelo método sol-gel	22
4.2.2 Hidrotalcitas de Ni-Mg-Al e óxidos mistos de Ni-Mg-Al	23
4.2.2.1. Hidrotalcitas de Ni-Mg-Al e Óxidos mistos de Ni-Mg-Al pelo método de cristalização em fase sólida	23
4.2.2.2. Hidrotalcitas de Ni-Mg-Al e óxidos mistos de Ni-Mg-Al pelo método sol-gel	24

4.2.2.3. Hidrotalcitas sol-gel de magnésio alumínio e incorporação de níquel pela troca iônica com agente complexante Ni [EDTA] ²⁻	25
4.3. Caracterização dos catalisadores.....	28
4.3.1. Difração de raios-X.....	28
4.3.2. Determinação de área superficial específica pelo método de BET... ..	29
4.3.3. Redução a temperatura programada com hidrogênio (TPR).....	30
4.3.4. Oxidação a Temperatura Programada (TPO).....	31
4.3.5. Análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA).....	31
4.3.6. Análise química.....	31
4.3.7. Microscopia eletrônica de transmissão.....	32
4.4. Testes catalíticos.....	32
5. Resultados e discussão.....	37
5.1. Resultado de análise química.....	37
5.2. Resultados de difração de raios-X (DRX) das LDHs e dos óxidos mistos.....	37
5.3. Resultados da análise térmica das hidrotalcitas.....	45
5.3.1. Decomposição térmica de hidrotalcitas Mg-Al.....	45
5.3.2. Decomposição térmica das hidrotalcitas Ni-Mg-Al.....	47
5.3.2.1. evolução térmica das LDHs Ni-Mg-Al sol-gel.....	49
5.4. Estudo da redução dos óxidos mistos de Ni-Mg-Al.....	51
5.5. Análise das propriedades texturais dos óxidos mistos e isoterma de adsorção B.E.T.....	55
5.6. Determinação da atividade catalítica na reação de reforma de metano com CO ₂	59
5.6.1. Reforma de metano com CO ₂ em óxidos de Ni-Mg-Al: Efeito da preparação e atividade catalítica para óxidos obtidos pelos métodos sol-gel e coprecipitação.....	59
5.6.2. Reforma seca a 600°C: Efeito da estrutura no controle da reação inversa de deslocamento gás água.....	60
5.6.2.1. Óxidos mistos obtidos a partir de precursores sol-gel.....	60
5.6.3. Reforma seca a 800°C: Efeito da estrutura do catalisador na atividade catalítica e na desativação.....	65
5.6.4. Reatividade dos óxidos mistos obtidos pela troca iônica de hidrotalcitas Mg-Al sol-gel com Ni-EDTA.....	69

5.7. Estudo da deposição de coque sobre óxidos de Ni-Mg-Al: efeitos da temperatura de reação, teor metálico e ativação.....	72
5.8. Atividade catalítica do óxido misto Ni-Mg-Al no reforma de biogás.....	76
5.9. Morfologia das hidrotalcitas, óxidos mistos e coque formado.....	78
6. Conclusões.....	85
7. Sugestões para continuidade.....	87
8. Referências bibliográficas.....	88

Lista de tabelas

Tabela 1: Quantidades de reagentes usadas durante a preparação das LDHs sol-gel.....	24
Tabela 2: Quantidades de reagentes usados durante a preparação das LDHs por troca iônica.....	25
Tabela 3: Fatores de resposta térmica.....	35
Tabela 4. Variáveis e níveis de experimentação.....	35
Tabela 5: Resultados de análise química.....	37
Tabela 6: Parâmetros da célula e tamanho dos cristais das LDHs Mg-Al.....	40
Tabela 7: Parâmetros da célula das LDHs de Ni-Mg-Al preparadas pelos métodos descritos.....	41
Tabela 8. Parâmetros de célula das hidrotalcitas Ni-Mg-Al obtidas pelo método sol-gel.....	42
Tabela 9. Parâmetros dos cristais da fase periclase MgO da Figura 22, formados após da calcinação a 500°C.....	43
Tabela 10. Tamanho Maximo do cristal da fase Mg-NiO dos óxidos mistos de Ni-Mg-Al a partir de hidrotalcitas sol-gel a diferentes teores de Níquel e temperaturas de calcinação.....	44
Tabela 11. Temperaturas de redução e consumo de hidrogênio dos óxidos mistos sol-gel.....	53
Tabela 12. Grau de redução dos óxidos Ni-Mg-Al obtidos pelo método sol-gel.....	53
Tabela 13. Grau de redução dos óxidos mistos Ni-Mg-Al obtidos pela troca iônica de Ni-[EDTA] com hidrotalcitas Mg-Al sol-gel.....	54
Tabela 14. Parâmetros BET dos óxidos mistos Ni-Mg-Al analisados por fisissorção com N ₂	57
Tabela 15. Resultados do carbono e hidrogênio formado a 600°C calculado pelos balanços molares das equações 38 e 39.....	64
Tabela 16. Carbono e hidrogênio formados a 800°C, calculados pelos balanços molares das equações 38 e 39.....	68

Lista de figuras

Figura 1. Esquema geral do Processamento de Combustíveis sólidos, líquidos e gasosos para a produção e aproveitamento do Hidrogênio e o gás de síntese (J.D. Holladay et al.,2007).....	1
Figura 2. Benefícios potenciais da captura e o desenvolvimento da química de emissões (Energy Environ. Sci., 2010, 3, 1695-1705).....	5
Figura 3. Mecanismo de reação de reforma seca (Surface Science 601 (2007) 1271–1284).....	7
Figura 4. Micrografias TEM: Diferentes morfologias de níquel, carbono e óxido de níquel durante a reação de metano com CO ₂ e após dos testes catalíticos.....	8
Figura 5. Modelo da deposição de coque.....	9
Figura 6. Esquema geral da formação e estrutura das LDHs.....	10
Figura 7. Estrutura da LDHs de formas hexagonais.....	11
Figura 8. Morfologia nanocapsular e raios-X de LDHs Mg-Al obtidas pelo método sol-gel (valente et al.,2007).....	12
Figura 9. Figura 9. Difratoograma de raios-X das hidrotalcitas e óxidos obtidos reportados por Takehira [23]: (a).secas a 656,3 K (b). Calcinadas a 1123 K (c). Reduzidas a 1073 K (d).Após da reação de reforma Tseca: (Δ) MgO,NiO. (▲) Níquel metálico (◇) MgAl ₂ O ₄ (○) Hidrotalcita.....	13
Figura 10. Mecanismo de crescimento de Níquel na estrutura de Mg-Al (Catalysis Surveys from Japan (2002), Vol. 6, No 1-2).....	15
Figura 11. Difratoogramas de Raios-X das LDHs do trabalho de Tsyganok et al (2003).....	16
Figura 12. Reforma seca de metano a varias temperaturas (A.I. Tsyganok et al.(2003)).....	17
Figura 13. Sistema experimental usado para hidrotalcitas obtidas por coprecipitação continua a temperatura ambiente.....	21
Figura 14. Síntese de hidrotalcitas de Mg-Al com razão molar Mg/Al = 3.....	23
Figura 15. Metodologia de preparação de Hidrotalcitas sol-gel de Ni-Mg-Al.....	25

Figura 16. Etapas de Formação do complexo $Ni^{+2}[EDTA^{-2}]$ e troca iônica com a LDHs Mg-Al.....	25
Figura 17. Representação das dimensões características das hidrotalcitas.....	29
Figura 18. Fluxograma da linha de reação.....	32
Figura 19. Difratoograma das LDHs Mg-Al obtidas pelos métodos sol-gel e coprecipitação.....	38
Figura 20. Refinamento Rietveld da estrutura de hidrotalcita de Mg-Al obtidas pelo método sol-gel : Razão Mg/Al =3.....	39
Figura 21. Difratoograma de raios-X das LDHs Ni-Mg-Al obtidas pelos métodos descritos: Razão Mg/Al = 3, 15% de níquel.....	40
Figura 22. Difratoograma de raios-X das LDHs Ni-Mg-Al obtidas pelo método sol-gel com diferentes teores de Níquel (19%,14.99% e 4.34%).....	41
Figura 23. Difratoograma de raios-X dos óxidos mistos de Ni-Mg-Al preparados pelos métodos descritos nas sínteses: Mg/Al =3 , 15% Níquel, calcinados a 500°C.....	43
Figura 24. Difratoograma de raios-X dos óxidos mistos sol-gel de Ni-Mg-Al em função da temperatura de calcinação e de o teor de níquel: 19% e 14,99% de níquel.....	44
Figura 25. Perfis TG das hidrotalcitas de Mg-Al pelos métodos de coprecipitação e sol-gel: Mg/Al= 3.....	45
Figura 26. Perfil DTA da decomposição térmica de hidrotalcitas Mg-Al, obtidas pelos métodos descritos. : razão Mg/Al=3.....	46
Figura 27. Perfil TG das hidrotalcitas Ni-Mg-Al preparadas pelos métodos descritos: razão Mg/Al =3, 15% de níquel.....	47
Figura 28. Perfil DTA das hidrotalcitas Ni-Mg-Al: razão Mg/Al =3, Ni (15%).....	48
Figura 29. Perfil TG das LDHs de Ni-Mg-Al obtidas pelo método sol-gel com 19,11%, 14,99% e 4,34% de níquel.....	49
Figura 30. Diagrama DTA das hidrotalcita Ni-Mg-Al, obtidas pelo método sol-gel com 19,11%, 14,99% e 4,34% de níquel.....	50

Figura 31. Perfil TPR dos óxidos calcinados a 500°C a partir de hidrotalcitas Ni-Mg-Al pelos métodos sol-gel e coprecipitação: razão Mg/Al=3, 15% de níquel.....	52
Figura 32. Perfil TPR dos óxidos calcinados a 500°C e 650°C sob três teores de Níquel a partir de hidrotalcitas Ni-Mg-Al pelos métodos sol-gel e coprecipitação.....	52
Figura 33. Perfil TPR dos óxidos Ni-Mg-Al mistos obtidos por troca iônica: (15% (T1) e 9%(T2) de níquel).....	54
Figura 34. Isoterma de adsorção e distribuição de volume de poros dos óxidos Ni-Mg-Al obtidos pelos métodos de coprecipitação e sol-gel: razão Mg/Al=3,15% de níquel, calcinados a 500°C.....	55
Figura 35. Isotermas de adsorção dos óxidos sol-gel de Ni-Mg-Al calcinados a 500 e 650°C.....	56
Figura 36. Distribuição de poros dos óxidos sol-gel de Ni-Mg-Al calcinados a 500 e 650°C com 14,99% e 15% de níquel.....	57
Figura 37. Efeito do teor de Níquel na distribuição dos poros dos óxidos Ni-Mg-Al.....	58
Figura 38. Conversão de CH ₄ e CO ₂ em função da temperatura para os óxidos mistos de Ni-Mg-Al: Mg/Al =.....	59
Figura 39. Rendimento em CO e H ₂ em função da temperatura para os óxidos mistos.....	60
Figura 40. Conversão de metano a 600°C para os óxidos obtidos de hidrotalcitas sol-gel.....	61
Figura 41. Conversão de CO ₂ a 600°C para os óxidos obtidos de hidrotalcitas sol-gel.....	62
Figura 42. Rendimento dos óxidos sol-gel há a formação de CO a 600°C.....	62
Figura 43. Rendimento a H ₂ em óxidos sol-gel a 600°C.....	63
Figura 44. Razão H ₂ /CO dos óxidos sol-gel calcinados a 500 e 650°C a 600°C....	59
Figura 45. Conversão de metano a 800°C com óxidos mistos sol-gel de Ni-Mg-Al.....	66
Figura 46. Conversão de CO ₂ a 800°C com óxidos mistos sol-gel de Ni-Mg-Al.....	67

Figura 47. Razão H ₂ /CO para os óxidos mistos sol-gel sob três teores de níquel a 800°C.....	67
Figura 48. Possível mecanismo de troca iônica em hidrotalcitas sol-gel de Mg-Al.....	69
Figura 49. Conversão de CH ₄ e CO ₂ e rendimento a CO e H ₂ a 800°C, com Óxidos obtidos pela troca iônica de Ni[EDTA] com hidrotalcitas de Mg-Al sol-gel: 15 e 9% de níquel, razão Mg/Al =3.....	70
Figura 50. Razão H ₂ /CO dos óxidos mistos obtidos por troca iônica: 15% (T ₁) e 9% (T ₂) de níquel.....	71
Figura 51. Perfil TG dos óxidos após da reação de reforma de metano com CO ₂ a 600°C durante 8 horas.....	72
Figura 52. Perfil DTA dos óxidos mistos com 15% e 14,99% de níquel após de reação a 600°C.....	73
Figura 53. Diagrama TG dos óxidos mistos sol-gel após dos testes catalíticos a 800°C.....	74
Figura 54. Perfil TGA dos óxidos mistos calcinados a 600 e 800°C em diferentes condições de calcinação.....	75
Figura 55. Conversão e rendimento para CH ₄ , CO ₂ (Xi) e H ₂ , CO (Ri) no reforma de biogás. CH ₄ /CO ₂ : 1.5. Tr = 800°C.....	77
Figura 56. Razão H ₂ /CO na formação de gás de síntese a partir de biogás para o óxido misto com 9% de níquel, calcinado a 650°C: CH ₄ /CO ₂ = 1.5, T = 800°C.....	77
Figura 57. Composições dos efluentes para o reforma de biogás.....	78
Figura 58. Micrografias (TEM) para LDHs sol-gel de Ni-Mg-Al com 15% de níquel: aumento de 56000x ,88000x e 115000x. Escala 1: 2000 nm.....	79
Figura 59. Imagens de microscópio eletrônico de transmissão das dimensões das estruturas da brucitas nas LDHs de Ni-Mg-Al. Aumento de 530000x e 880000x. Escala 2000 nm.....	79
Figura 60. Micrografias dos aglomerados estruturais dos óxidos mistos com 9% de Ni-Mg-Al calcinados a 650°C. Aumento de 175000x. Escala 100 nm.....	80

- Figura 61. Micrografias dos óxidos mistos nanoesferoidais obtidos a partir de hidrotalcitas com 15% de níquel, calcinadas a 650°C.
a).Micrografia de Campo claro b).Micrografia de campo escuro.
Aumento de 300000x. Escala: 50 nm.....81
- Figura 62. Distribuição das partículas de óxido de níquel.....81
- Figura 63. Micrografia do óxido misto de Ni-Mg-Al: aumento de 300000x, as linhas vermelhas indicam as direções do possível arranjo estrutural.Escala: 50 nm.....82
- Figura 64. Depósitos de coque encontrados nos óxidos de Ni-Mg-Al: Aumentos de 230000x, 510000x,140000x e 175000x. As linhas vermelhas indicam a maior presença de coque. Esc.: 100 nm.....83
- Figura 65. Micrografias dos depósitos de coque encapsulado encontrado nos óxidos de Ni-Mg-Al: Aumentos de 230000x. As linhas vermelhas indicam o encapsulamento de coque.....84
- Figura 66. Mecanismo de deposição de coque proposto em função do encapsulamento encontrado.....84

1. Introdução

As preocupações com o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e a poluição causada pelo contínuo aumento da demanda de energia, faz do hidrogênio uma atrativa fonte de energia [1]. O hidrogênio é comumente derivado do gás natural e do petróleo, alternativamente também pode formar-se a partir de fontes renováveis como biomassa e biogás [2].

A conversão direta de hidrocarbonetos em gás de síntese (uma mistura de H_2 e CO) e produtos químicos é um processo importante para a utilização de combustíveis renováveis, como líquidos produzidos por hidrólise ou pirólise de biomassa. O hidrogênio é necessário para as células a combustível e leva à redução de emissões. A energia química armazenada na ligação H-H é liberada quando combina com o oxigênio, produzindo somente água como produto da reação [3]. O hidrogênio também é um insumo importante na produção de combustíveis líquidos, de produtos químicos e de fertilizantes conforme mostra o esquema da Figura 1[4].

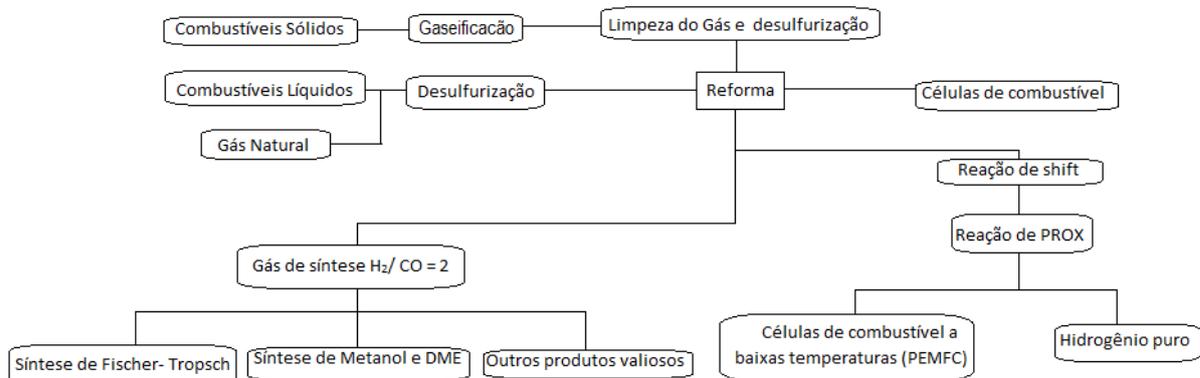


Figura 1. Esquema geral do Processamento de Combustíveis sólidos, líquidos e gasosos para a produção e aproveitamento de hidrogênio e gás de síntese [4]

O hidrogênio e o gás de síntese podem ser usados na produção da amônia, na petroquímica, na produção do metanol e na produção de dimetil éter. A maior parte do hidrogênio e do gás de síntese hoje utilizado é produzida industrialmente pelo processo de reforma a vapor do gás natural ou como um subproduto da refinação do petróleo e da fabricação dos produtos químicos.

Os processos de formação de gás de síntese a partir de biogás requerem o estudo preliminar do processo de reforma do metano com CO_2 , devido às composições típicas de biogás produzido pela digestão de biomassa [5]. Existem vários trabalhos na literatura sob reforma de biogás para produção de gás de

síntese, nos quais é analisado o efeito conjunto das mudanças nas vazões molares de CH_4 e CO_2 , além dos efeitos da adição de oxigênio e vapor de água, que aumentam significativamente a formação de hidrogênio e melhoram o controle na desativação do catalisador [6].

Numa primeira etapa, este estudo dedicou-se ao desenvolvimento de catalisadores para reforma do metano com CO_2 , com o objetivo de produzir gás de síntese com baixa razão molar H_2/CO (1-1.5) que possa ser aproveitado na produção de hidrocarbonetos líquidos e na química dos processos de formação de dimetil éter (DME). A escolha de um método de preparação adequado implicou no estudo de vários métodos de síntese de catalisadores. Estudou-se também os efeitos da carga metálica de níquel em precursores tipo hidrotalcitas de Ni-Mg-Al obtidas pelo método sol-gel, juntamente com as condições de calcinação que forneceram estabilidade catalítica e estrutural. Isto constituiu uma premissa fundamental na formação de partículas metálicas de níquel, que foram estáveis e resistentes aos fenômenos clássicos de deposição de coque, tais como a formação de nanotubos de carbono e a formação de carbetos de níquel.

Os catalisadores foram também aplicados ao processo de reforma do biogás, tendo em conta considerações determinadas a partir do estudo do processo de reforma de metano com CO_2 com óxidos mistos obtidos de hidrotalcitas sol-gel e estudos de deposição de coque após a reação.

Finalmente, estudou-se a morfologia das hidrotalcitas, dos óxidos mistos e catalisadores após reação de reforma seca, para observar os possíveis tipos de deposição de coque formado e verificar a possível formação de nanoestruturas esféricas, fornecida pelo método sol-gel.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Processos catalíticos para a produção de hidrogênio e gás de síntese

O gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) é um composto intermediário chave na indústria química, já que pode ser responsável por 60% dos investimentos das plantas industriais baseadas na química do gás natural. Há principalmente três maneiras de produzir gás de síntese, partindo do gás natural: reforma a vapor, reforma seca e oxidação parcial do metano [7].

A reação de reforma a vapor do metano usa energia térmica para separar o hidrogênio do carbono e envolve a reação do CH_4 com o vapor de água, em superfícies catalíticas. A primeira etapa da reação é a decomposição de metano e dióxido de carbono em monóxido de carbono e hidrogênio, seguido pela reação de deslocamento gás - água (WGS) do monóxido de carbono e da água a dióxido de carbono e hidrogênio segundo as seguintes reações:



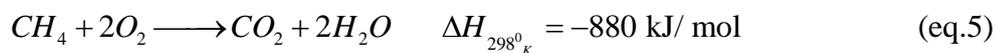
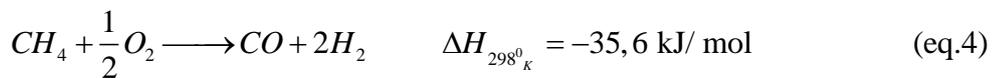
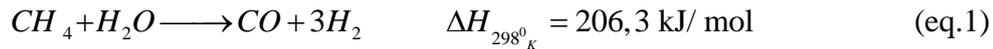
A reforma a vapor do metano é um processo endotérmico, de modo que um combustível deve ser queimado e o calor transferido através dos trocadores de calor aos reatores de reforma para que a reação aconteça [8].

A oxidação parcial do metano envolve a reação do metano com O_2 para produzir H_2 e CO , sendo resumida na equação 3. Quando a relação oxigênio-combustível for menor que aquela exigida para a combustão total, a oxidação parcial pode ser conduzida com um catalisador (oxidação parcial catalítica) ou sem catalisador (oxidação parcial não catalítica). As taxas da reação são muito mais elevadas para a oxidação parcial do que para a reforma a vapor do metano [9].

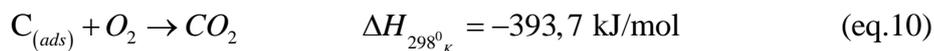
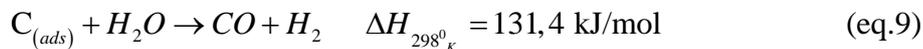
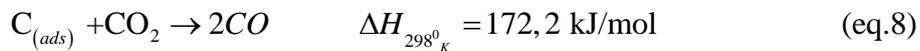
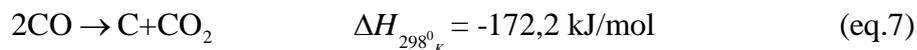
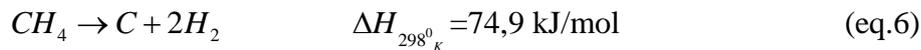


A reforma autotérmica do metano envolve a reação de oxigênio, vapor d'água ou dióxido de carbono com CH_4 para produzir H_2 e CO . O processo gera uma mistura que contém 8-12 % de CO além de H_2 , CO_2 , CH_4 e de ar. Este CO deve ser

convertido, com a ajuda do vapor, a CO_2 e a hidrogênio, através da reação do deslocamento gás-água para enriquecer o hidrogênio [10]. Outro processo de grande interesse é a tri-reforma de metano, no qual é mais fácil controlar a formação de coque do que no processo de reforma do metano com CO_2 . Este é uma combinação das reações endotérmicas de reforma do metano com CO_2 . (eq. 3), reforma a vapor (eq. 1) e a reação exotérmica da oxidação de metano (eq. 4-5):



Durante o tri-reforma, muitas reações de formação e decomposição de coque ocorrem simultaneamente, de acordo com as equações (6-10):



A chave do processo é a eliminação consecutiva de coque, pela formação de CO e CO_2 adicional [11].

A reforma seca do metano, ou reforma do metano com dióxido de carbono, consiste na reação do metano com o dióxido de carbono gerando hidrogênio e monóxido de carbono. Por levar a produção de um gás com razão teórica hidrogênio/monóxido de carbono igual à unidade, este processo tem potencial para exercer um importante papel na indústria [12]. Além disso, este processo apresenta um apelo ambiental, por utilizar metano e dióxido de carbono, que são agentes do efeito-estufa.

2.2. Redução de emissões e reforma de metano com CO_2

No futuro, os níveis atmosféricos de CO_2 poderão aumentar devido à queima contínua de combustíveis fósseis e mudanças no uso da terra. A magnitude

deste aumento depende dos desenvolvimentos econômicos, sociológicos, tecnológicos e naturais, mas pode ser em última análise, limitada à disponibilidade de combustíveis fósseis. O CO_2 formado em processos de combustão é, quase sem exceção, emitido para a atmosfera, onde se acumula gradualmente. O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) apresentou uma ampla gama de previsões para o futuro dos níveis de CO_2 , variando entre 541-970 ppm até o ano de 2100 [13]. Embora os níveis de emissão de CO_2 não possam ser previstos com precisão, existem vários indicadores diferentes que levantam a possibilidade de que as emissões de gases efeito de estufa vão ser a principal causa do aquecimento global. Os principais gases estufa são o CO_2 que contribui com 49% e CH_4 que contribui com 18%. Por conseguinte, há grande interesse na transformação química de CH_4 e CO_2 , visando seu reaproveitamento. A Figura 2 mostra o ciclo de captura e aproveitamento de CO_2 , onde se observa um alto aproveitamento desta emissão, dentro de um esquema adequado de auto-sustentabilidade [14].

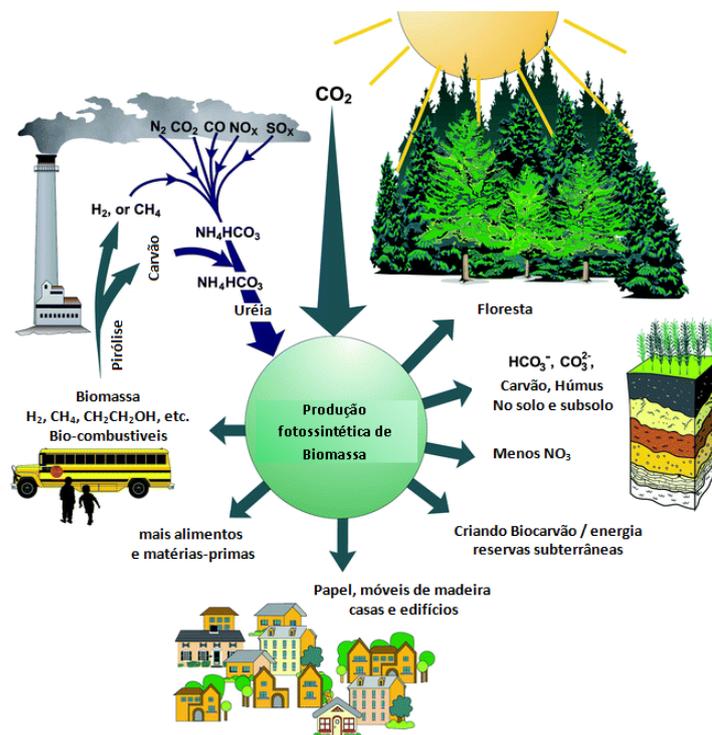


Figura 2. Benefícios potenciais da captura e o desenvolvimento da química de emissões [14].

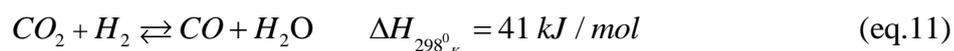
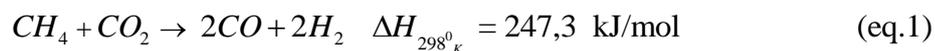
O processo de reforma seca envolve a conversão de CH_4 e CO_2 , duas das mais baratas fontes de carbono, para produzir gás de síntese. Apesar de catalisadores baseados em metais nobres serem menos sensíveis à deposição de carbono, considerando seu custo e disponibilidade limitada, é mais prático, do ponto

de vista industrial, aperfeiçoar catalisadores baseados em níquel para que passem a apresentar alto desempenho e maior resistência à deposição de carbono [15].

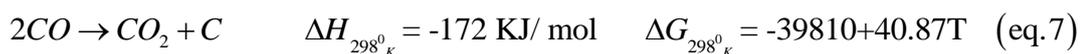
Uma das vantagens de produzir gás de síntese por esta rota em vez de usar a reforma a vapor ou a oxidação parcial, é a baixa relação de H₂/CO atingida, que é do interesse particular na síntese de produtos oxigenados valiosos, tais como alcoóis, aldeídos e DME [16]. Outra vantagem da reação de reforma de CH₄ com CO₂ é que ela pode ser aplicada diretamente para a utilização do gás que contenha uma grande quantidade de CO₂, sem separação prévia, como é o caso do biogás. O gás gerado em aterro sanitário geralmente consiste de 70% de CH₄ e 30% de CO₂. Portanto, do ponto de vista ambiental e industrial, isto faz com que estudos sobre reforma seca adquiram significado importante no futuro [17].

2.3. Considerações cinéticas e termodinâmicas da reforma de metano com CO₂

O equilíbrio da reação para produção de gás de síntese a partir do CH₄ e CO₂ (eq. 1) é influenciado pela reação inversa de deslocamento gás água (eq. 11), o que resulta em uma proporção teórica de mistura H₂/CO no equilíbrio menor que a unidade.



Esta reação é altamente endotérmica e é igualmente favorecida pela baixa pressão, mas requer alta temperatura. Sob condições estequiométricas, a deposição de carbono ocorre pela reação de Boudouard e pela decomposição de metano, de acordo com as equações 6 e 7:



Termodinamicamente é possível encontrar as condições limite de temperatura onde a reação ocorre, usando conceitos de minimização da energia livre de Gibbs padrão [17]. A 640°C, a reação de reforma seca do metano acontece acompanhada da reação inversa de deslocamento gás água, da decomposição do metano e da reação de Boudouard, enquanto que acima de 820°C a reação inversa de deslocamento gás-água e a reação de Boudouard não ocorrem. Na faixa de

temperatura de 557-700°C, carbono seria formado segundo as equações 6 e 7. Em termos práticos, é preferível proceder a reação em temperaturas superiores a 1000 K para evitar estes efeitos termodinâmicos. A escolha do catalisador é muito importante para inibir a formação de carbono e, simultaneamente, melhorar a taxa de reação do processo de reforma de metano com CO₂.

O mecanismo geral da reação de reforma de CH₄ com CO₂ apresenta a seguinte forma: desidrogenação do metano para formar carbono superficial e hidrogênio, adsorção de CO₂ e hidrogênio e dois passos irreversíveis no mecanismo, que incluem a ativação de metano seguido pela reação superficial com átomos de oxigênio adsorvidos [18], segundo o esquema mostrado na Figura 3:

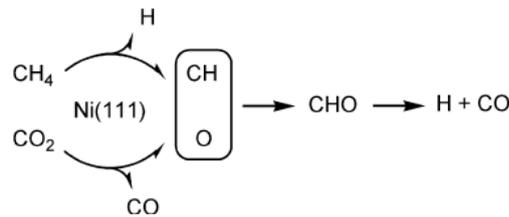


Figura 3. Mecanismo de reação de reforma de metano com CO₂ [18].

2.3.1. Análise termodinâmica da formação de coque

O mecanismo de formação de coque, que é geralmente aceito catalisadores de níquel, envolve a reação de desproporcionamento do monóxido de carbono (eq. 12) e a decomposição do metano em sítios metálicos de níquel (^{*M}) (eq. 13).



Como resultados destes mecanismos de deposição, são formadas diferentes quantidades de coque, em função da conversão, da razão CH₄/CO₂, da temperatura e da pressão. A formação de coque leva à perda de atividade catalítica, que ocorre através do bloqueio dos poros, do encapsulamento dos cristais de metal, do colapso do suporte do catalisador ou do bloqueio físico dos tubos em reformadores de leito fixo. O coque pode depositar-se sobre o catalisador de níquel em formas diversas, conforme mostra a Figura 4 [19]:

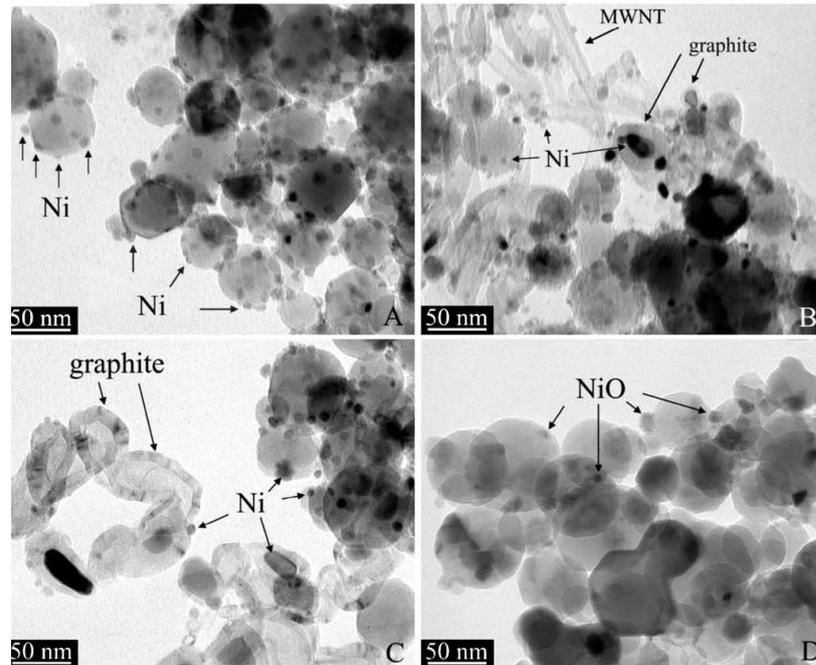


Figura 4. Micrografias TEM: Diferentes morfologias de níquel, carbono e óxido de níquel durante a reação de metano com CO_2 e após dos testes catalíticos [19]

Esta formação pode ocorrer por três rotas que resultam em diferentes tipos de coque: em temperaturas menores que 650°C , os hidrocarbonetos adsorvidos podem se acumular na superfície de níquel e lentamente polimerizarem-se num filme encapsulante, bloqueando e desativando a superfície do níquel. Em temperaturas acima de 700°C , coque formado pelo craqueamento térmico de hidrocarbonetos pode encapsular e desativar as partículas do catalisador [20].

Em temperaturas superiores a 650°C , filamento de carbono é o principal produto, que se forma através de um mecanismo que envolve a difusão através de cristais de níquel, nucleação, crescimento e formação dos filamentos. O carbono filamentososo não desativa a superfície de níquel, mas provoca uma ruptura do catalisador pelo entupimento dos poros [21].

Diversos tipos de carbono formado têm sido encontrados nos catalisadores usados na decomposição de CH_4 . A formação de carbono filamentososo envolve carbono fixado na superfície pela dissolução, segregação e formação do mesmo através das partículas do níquel, além da precipitação dos filamentos. Estes fenômenos apresentam modelos de difusão que podem ser estudados dos pontos de vista teórico e experimental [22]. O esquema da Figura 5 apresenta o modelo teórico da formação de coque nos catalisadores de níquel.

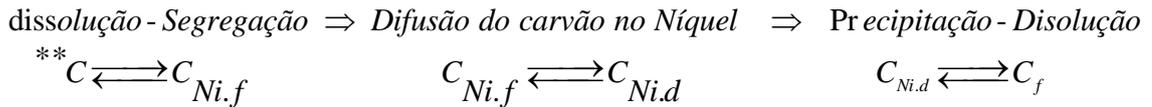


Figura 5. Modelo da deposição de coque

Os catalisadores de níquel sofrem normalmente deposição de carbono durante a reação de reforma de metano com CO_2 , devido aos efeitos combinados do metal, suporte e promotores. Os pesquisadores Guzzi et al [19], reportam o estudo da formação de carbono e desativação sobre níquel/ Al_2O_3 promovido com paládio, analisando os efeitos da morfologia na deposição de coque. Mediante estudos de DRX, TEM e XPS *in situ*, eles concluem que a etapa predominante da desativação de catalisadores de níquel acontece pela formação de ligações Ni_3C , conhecidas na literatura como carbetos de níquel, os quais se transformam em nanotubos de carbono (CMWNT) que atuam na superfície do metal desativando os sítios metálicos de níquel, que são necessários para a ativação da molécula de CH_4 .

Muitos precursores catalíticos e catalisadores têm sido usados para processos de reforma de metano com CO_2 , entre eles as hidrotalcitas. Takehira, K. [23], desenvolveu um método para preparação de hidrotalcitas e perovskitas, conhecido como cristalização em fase sólida (SPC), que tem sido objeto de uma série de trabalhos em catálise aplicada à reforma de hidrocarbonetos [24, 25,26]. Tsyganok, et al. [27], reportam a incorporação de partículas de níquel pela preparação de um complexo de $\text{Ni}[\text{EDTA}]^{2-}$ e a incorporação de níquel pela troca iônica e reconstrução de hidrotalcitas Mg-Al. Catalisadores estáveis de Ni-Mg-Al foram preparados e observou-se alta atividade para reforma seca sob temperaturas de 800°C . Basile et al. [28] reportaram o estudo da incorporação de metais nobres tipo Ru e Rh em Mg-Al para a oxidação parcial de metano, encontrando condições ótimas para desenvolver hidrotalcitas multi-metálicas. Geralmente, os catalisadores suportados aplicados às reações de reforma dos hidrocarbonetos são preparados pela impregnação úmida de diferentes suportes, mas este método tem como inconveniente a baixa reprodutibilidade, a heterogeneidade na distribuição do metal na superfície e a aglomeração em alta temperatura, tendo por resultado a desativação do catalisador pela sinterização incontrolável de partículas [23].

2.4. Hidrotalcitas

As hidrotalcitas (LDHs) podem ser descritas como compostos lamelares de estrutura brucita $Mg(OH)_2$ com carga positiva, de fórmula estrutural $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2]_x (A^{n-})_{x/n} yH_2O$ que são geradas pela substituição parcial de metais divalentes (M^{2+}) por trivalentes (M^{3+}) na brucita. Entre as lamelas, elas contêm ânions de compensação, que mantêm a carga elétrica compensada com moléculas da água [29] formando camadas neutras infinitas, que são mantidas empilhadas através de ligações de hidrogênio [30].

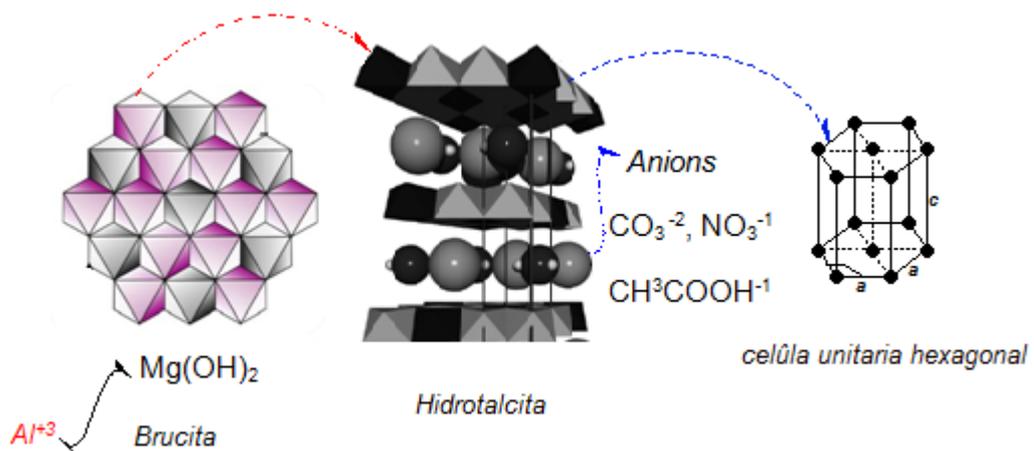


Figura 6. Esquema geral da formação de LDHs e estrutura geral.

Estes materiais foram descobertos em meados do século XIX. O material denominado hidrotalcita descoberto na Suécia, deu o nome a um grande grupo de minerais que se formam naturalmente. A primeira publicação foi realizada em 1915 por Manasse [31], reportando a fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. O interesse na química das hidrotalcitas aumentou com uma série de trabalhos publicados por Feitknecht [32], chamando as LDHs de doppelschichtstrukturen (estruturas de folha dupla), devido a que elas apresentam um modelo teórico e uma estrutura com duas camadas intercaladas de hidróxidos lamelares dos dois metais. Esta teoria é contestada por Allmann e Taylor [33] que determinaram a estrutura correta com base na análise de raios-X de monocristais, concluindo que ambos os cátions estão na mesma camada [34].

Miyata et al [35] fizeram estudos sobre as propriedades fisicoquímicas e sobre a síntese destes materiais, especialmente sobre suas propriedades de troca iônica. Na década de 90, A. Vacari [36] fez uma revisão completa das hidrotalcitas e

suas aplicações em catálise estudando a cristalografia do material e visando vários métodos de incorporação de metais.

As LDHs apresentam duas formas polimórficas, que são a hexagonal e a romboédrica. Na forma romboédrica, o parâmetro de rede c , é igual a três vezes a distância interlamelar, enquanto que na forma hexagonal c é igual a duas vezes a distância interlamelar. A maioria dos cristais naturais de LDHs são de simetria romboédrica, mas cristais contendo dois tipos de simetria foram descobertos. Uma revisão do potencial catalítico das LHDs foi publicada por D. Debecker [37] apresentando aplicações recentes das hidrotalcitas em catálise básica heterogênea e síntese orgânica.

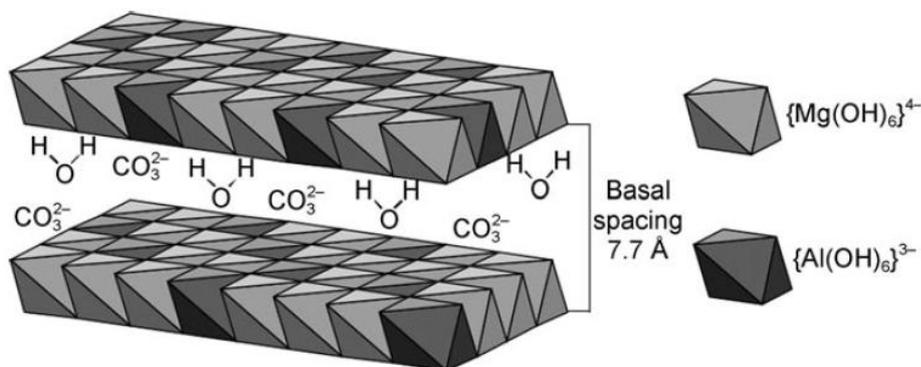


Figura 7. Estrutura da LDHs de formas hexagonais.

As LDHs têm sido usadas para várias aplicações catalíticas, tais como a reforma a vapor, transformações orgânicas básicas, síntese de álcoois, alquilação do fenol com alcoóis, oxidação seletiva, isomerização de compostos alílicos e decomposição de nitrogênio e óxidos de enxofre [37].

Os óxidos mistos derivados de hidrotalcitas são usados como trocadores de íons, absorventes, catalisadores e suportes do catalisador. Mostram propriedades interessantes, tais como grande área superficial, efeito memória, sítios ativos ácidos e básicos e estabilidade estrutural e térmica; além de que os ânions podem ser incorporados à estrutura durante o processo da síntese, assim como durante uma troca iônica [34].

2.4.1. Hidrotalcitas sol-gel

Tradicionalmente, as hidrotalcitas são preparadas pelo método de coprecipitação de sais inorgânicos em meio aquoso, mantendo-se o pH constante. Além deste método, têm sido reportadas diversas metodologias para preparar LDHs,

tais como métodos de irradiação de microondas, ultrasonicação, hidrólise de uréia e o método sol-gel [38]. O método sol-gel, como alternativa na preparação de LDHs, pode apresentar vantagens sobre os outros métodos, já que basicamente permite obter partículas em escala nanométrica, com propriedades texturais e morfológicas melhoradas, pelo controle dos parâmetros da preparação e síntese.

Valente et al [39] estudaram a preparação de LDHs Mg-Al pelo método sol-gel, investigando inicialmente a reatividade dos precursores da síntese e os fatores que influenciam a formação da estruturas octaédricas. Os autores observaram distorções da estrutura, como consequência do uso de moléculas de álcool na preparação e do limitado uso de água na síntese, obtendo-se LDHs de baixa cristalinidade e de morfologias nanocapsulares de acordo com a figura 8.

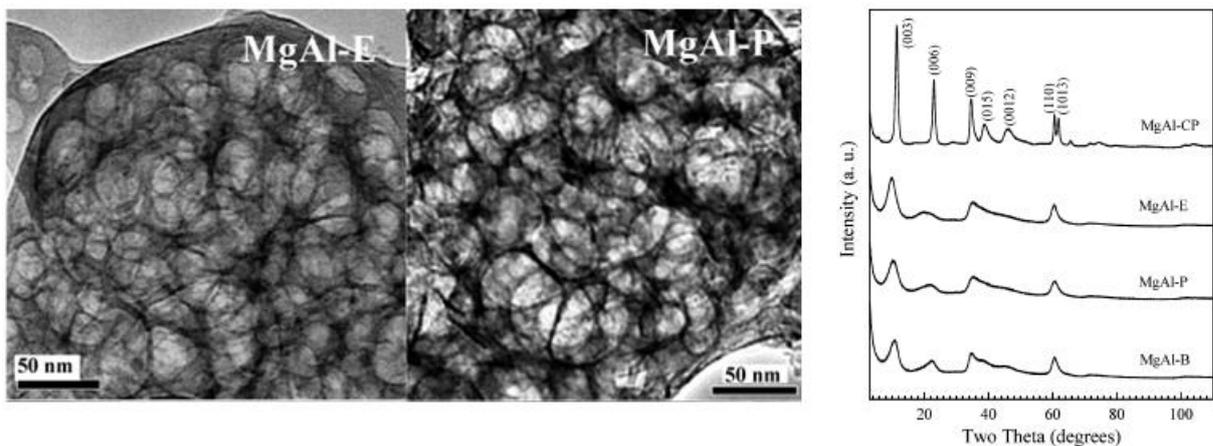
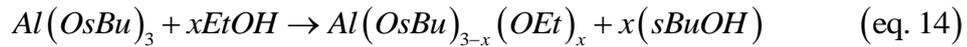


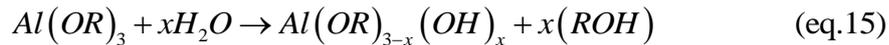
Figura 8. Morfologia nanocapsular e raios-X de LDHs Mg-Al obtidas pelo método sol-gel [39].

Esta morfologia, em particular, é outorgada pela formação de partículas hidrofóbicas pelo efeito do micro tensões superficiais, produto das moléculas de álcool que ficam posicionadas nas lamelas [40]. Durante a preparação das LHDs pelo método sol-gel, é importante controlar a reatividade do alcóxido de alumínio já que, por natureza, este é mais reativo que os alcóxidos de silício. Por isso, é importante escolher um alcóxido ramificado.

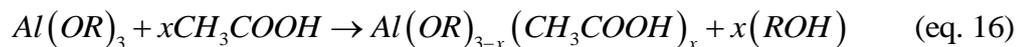
Neste caso, o tri-secbutóxido de alumínio é o menos reativo, devido à presença de grupos tri-secbutóxi que diminuem o grau de oligomerização que é a tendência a polimerizar [41]. Inicialmente, o tri-secbutoxido de alumínio reage com etanol, segundo a reação (eq 14):



O grupo alquil do alumínio é diminuído nesta etapa, formando um composto intermediário de boehmita que ainda é susceptível à oligomerização. Então é promovida uma hidrólise parcial do alcóxido $Al(OR)_3$ com adição de uma limitada quantidade de água ao ácido nítrico, como se mostra na reação (eq. 15):



O composto de boehmita é hidrolisado parcialmente, para controlar a polimerização do intermediário $[Al(OR)_m]_n$ e ácido acético é adicionado como agente complexante, estabilizando a boehmita para sua hidrólise futura, como se observa na reação da equação 16. Segundo Prince [41], a formação deste complexo de boehmita pode permitir a substituição parcial de outros metais no meio alcoólico, já que a hidrólise, condensação e polimerização são controladas neste ponto da síntese.



A adição de metóxido de magnésio forma um composto de Mg-Al que finalmente é condensado, eliminando as vacâncias na rede e formando o gel compacto de Mg-Al. No caso de LDHs com outro metal, níquel, por exemplo, é indispensável manter o gel a baixas temperaturas e alta agitação e adicionar um ligante do metal, neste caso acetato de níquel, o qual é formado pela preparação de uma solução de acetato de níquel em etanol que substitui parcialmente o ligante de sec-butóxido de alumínio. Finalmente, quando o sistema atinge a temperatura ambiente, condensa-se e forma a LDHs de Ni-Mg-Al pelo efeito da poli-condensação das moléculas e da reorganização interna dos átomos.

2.5. Hidrotalcitas em processos de reforma de hidrocarbonetos e reforma de metano com CO_2

Pelas propriedades que as hidrotalcitas oferecem após serem calcinadas, têm sido reportadas na literatura aplicações na produção de gás de síntese em processos de reforma de hidrocarbonetos já que é possível obter partículas metálicas de níquel dispersas no suporte, que podem favorecer o controle

da desativação pela formação de coque. A estrutura e a estabilidade dos catalisadores obtidos por Takehira [23] sugerem que, durante a calcinação, é formada inicialmente a fase periclase MgO e, após, uma estrutura cristalina similar à de uma solução sólida Ni-Mg-O. O crescimento das partículas de níquel dispersas acontece durante a etapa de redução.

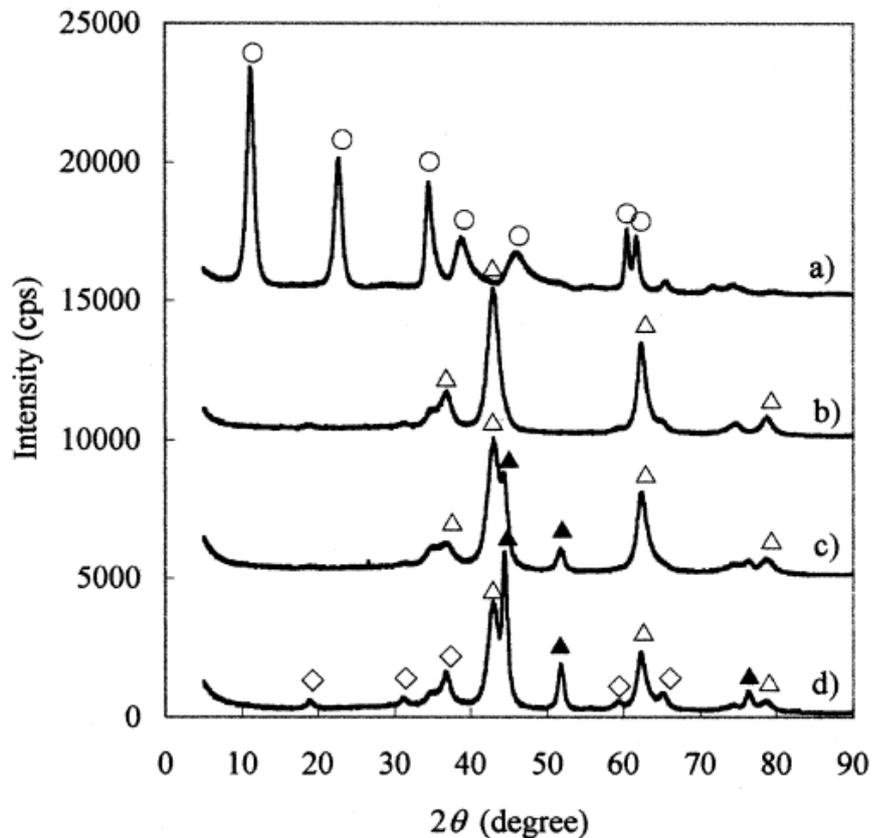


Figura 9. Difratoograma de raios-X das hidrotalcitas e óxidos obtidos reportados por Takehira [23]: (a).secas a 656,3 K (b). Calcinadas a 1123 K (c). Reduzidas a 1073 K (d). Após da reação de reforma Tseca: (Δ) MgO,NiO. (▲) Níquel metálico (◇) MgAl₂O₄ (○) Hidrotalcita

O trabalho mostrou que a atividade catalítica e a dispersão de níquel dependem da razão Mg/Al. Razões Mg/Al acima de três conduziram à formação de solução sólida de Mg-Ni-O; esta situação incrementa as temperaturas de redução de Ni⁺² pela força da ligação da solução sólida, que dificulta a redução de partículas metálicas de níquel, desde a rede Mg-Al até sua superfície. O contrário ocorre quando a razão é menor que três formando-se, na sua maioria, Al(OH)₃ que promove a formação da fase espinélio após a calcinação, além de apresentar redução incompleta das espécies de níquel [24].

Estes catalisadores apresentaram alta estabilidade nas reações de reforma de a vapor e reforma autotérmica de metano. Takehira [23] estudou a reação de reforma seca, obtendo partículas de níquel dispersas em óxidos mistos, com razão molar Mg/Al igual a 3. Esta condição representa um fator de controle na formação dos cristais da fase periclase durante a calcinação a altas temperaturas, promovendo a formação de um cristal de maior tamanho, que favorece a dispersão de níquel metálico dentro da estrutura do óxido misto. O fenômeno de cristalização superficial de níquel metálico está esquematizado na Figura 10.

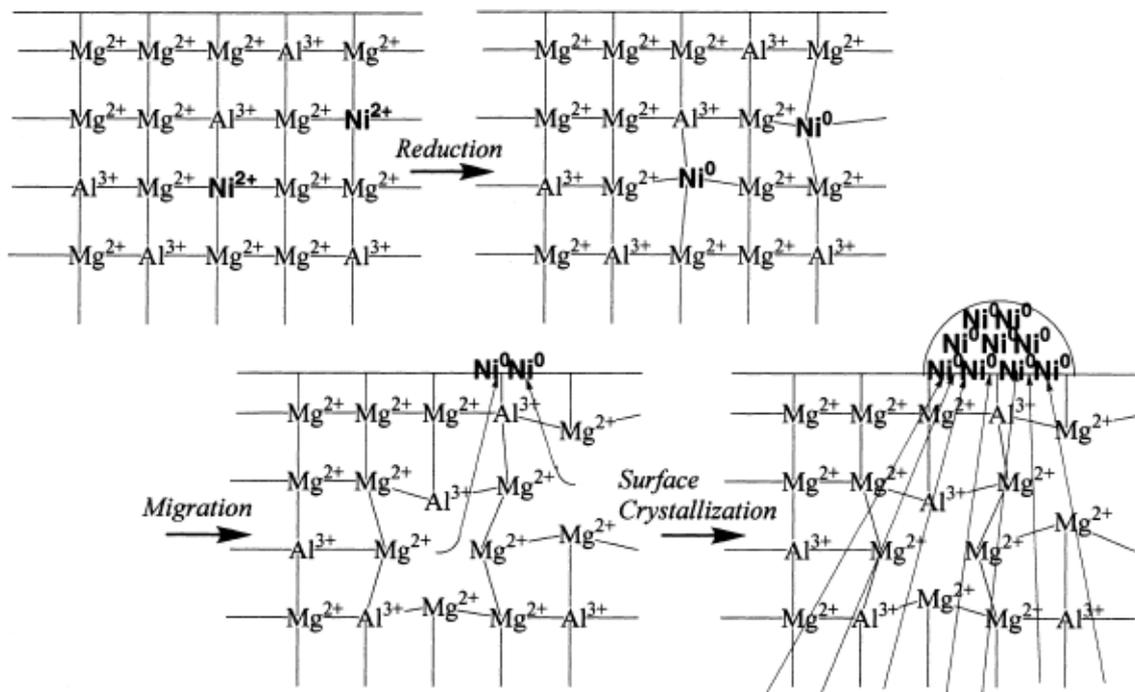


Figura 10. Mecanismo de crescimento de níquel na estrutura de Mg-Al [23]

Tsyganok *et al.* [27] reportaram a preparação alternativa de LDHs de Ni-Mg-Al pela incorporação de níquel mediante a preparação de um complexo de $Ni^{+2}[EDTA]^{2-}$ dando origem a uma nova estrutura de hidróxidos lamelares duplos [42]. A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios-x do compostos apresentados no trabalho destes autores.

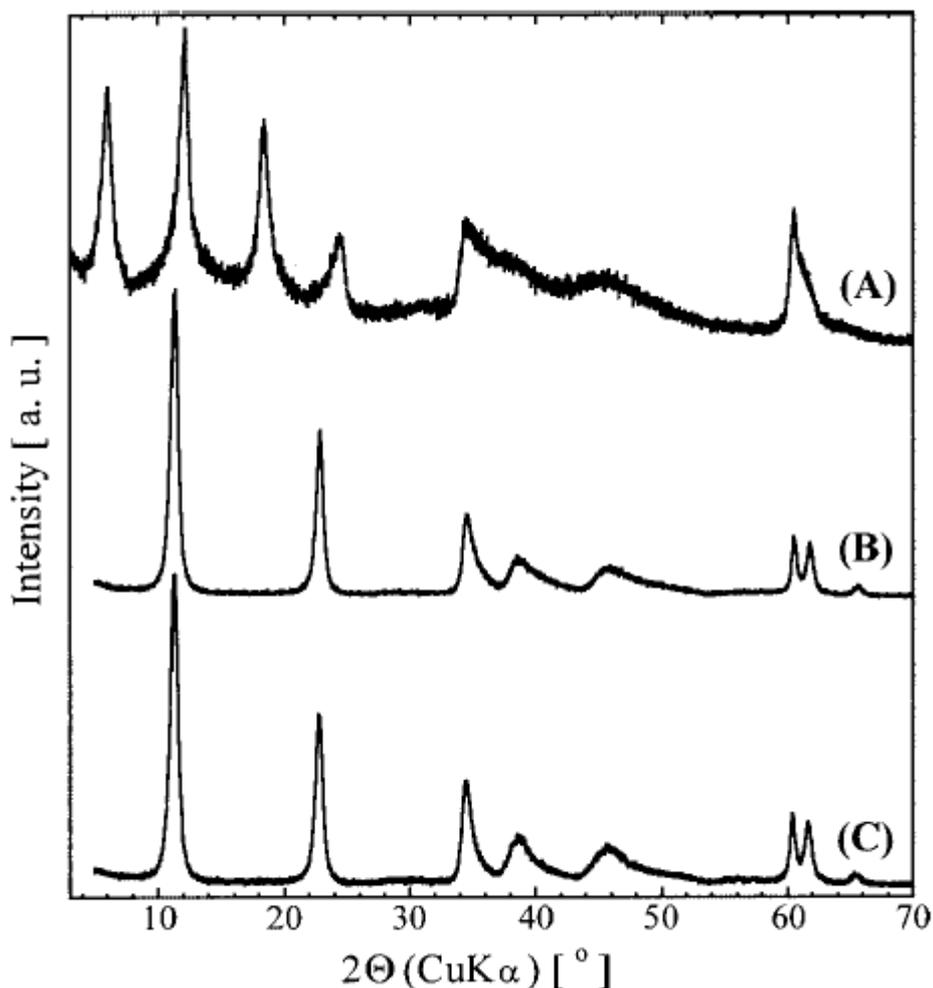


Figura 11. Difratogramas de Raios-X das LDHs do trabalho de *Tsyganok et al* [27]: (A). MgAl-Ni[EDTA]²⁻ (B). NiMgAl-CO₃ (C).Mg-Al-CO₃

Claramente revela-se uma distribuição totalmente diferente das LDHs obtidas pelo método de troca iônica. Observam-se, por exemplo, espaçamentos basais nos planos cristalográficos hkl 003 e 006 das hidrotalcitas com valores de 2θ menores que os observados nas LDHs tradicionais, além do fato das distâncias interplanares também serem diferentes. Isto acontece porque a substituição de átomos de níquel obedece a um processo físico-químico diferente do clássico método de coprecipitação de partículas, onde se conservam semelhanças da estrutura de Mg-Al e Mg-Al-Ni, com respeito aos espaçamentos basais. Os óxidos obtidos por este método mostram alta atividade catalítica.

A Figura 12 apresenta os resultados de estabilidade catalítica dos óxidos mistos a várias temperaturas, sintetizados por A.I. Tsyganok et al [27]. Em temperaturas abaixo de 500°C forma-se coque pelas reações de decomposição de

metano e reação inversa de deslocamento gás-água; entre 500°C e 700°C é promovida a deposição pela reação de Boudouard, diminuindo a formação de CO e, finalmente, entre 700°C e 800°C deixa de ocorrer a reação de Boudouard e se forma coque pelo efeito da decomposição de metano a altas temperaturas, ou seja, pela ativação de metano nos sítios metálicos.

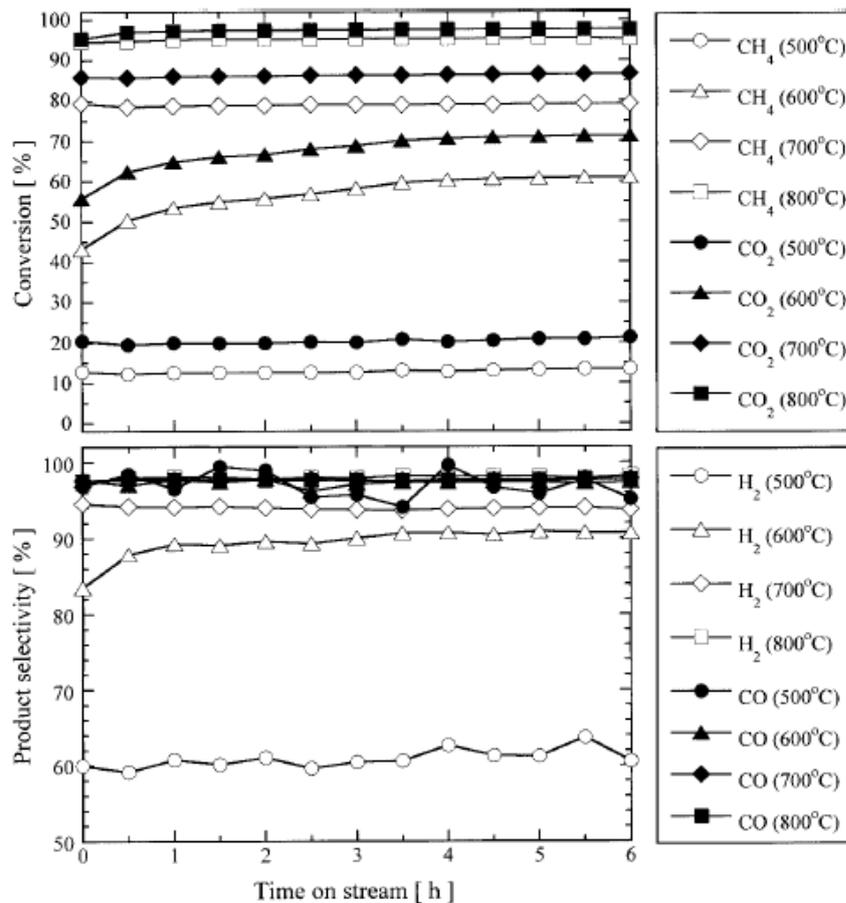


Figura 12. Reforma seca de metano com CO₂ a várias temperaturas [27].

O estudo de hidrotalcitas nanocapsulares resulta interessante pelo fato de investigar a influência da morfologia destas partículas na decomposição de hidrocarbonetos. Nanoestruturas já têm sido preparadas para aplicação em reforma de hidrocarbonetos [43, 44]. As propriedades texturais, junto com as vantagens que oferece o método sol-gel, permitem fazer estudos de incorporação de partículas consecutivamente durante a preparação das hidrotalcitas [41], estudando o efeito da incorporação e a formação de hidrotalcitas de baixa cristalinidade. De acordo com isto é possível, por este método, também obter óxidos de baixa cristalinidade e isto pode representar, na teoria, um maior número de defeitos nas superfícies catalíticas.

3. Objetivo

Devido à importância que têm os processos de reforma de metano com CO_2 e reforma de biogás a nível industrial e ambiental, o objetivo central deste trabalho é o estudo da preparação de hidrotalcitas de Ni-Mg-Al e a obtenção de óxidos mistos de Ni-Mg-Al para ser testados no processo de reforma do metano com CO_2 e reforma de biogás, analisando o efeito das variáveis de preparação das hidrotalcitas, as condições de ativação e as variáveis do reator na formação catalítica de gás de síntese.

4. Materiais e métodos

4.1. Reagentes utilizados e métodos Químicos:

- ♦ ATB: Solução de tri-secbutóxido de alumínio em etanol (Sigma aldrich - pureza de 98%).
- ♦ MgM: Solução de metóxido de magnésio em metanol al 10% (Sigma Aldrich).
- ♦ HNO₃ (3 N)
- ♦ Acido acético glacial
- ♦ Etanol absoluto (99% Sigma Aldrich)
- ♦ Acetato de níquel tetrahidratado (99% Sólido. Sigma Aldrich)
- ♦ Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)
- ♦ Água destilada
- ♦ Ar sintético (AGA)
- ♦ Nitrogênio (AGA)
- ♦ Helio (AGA)
- ♦ Metano (AGA)
- ♦ Dióxido de carbono (AGA)
- ♦ Mistura 5% H₂/N₂
- ♦ Mistura O₂/N₂
- ♦ Oxigênio (AGA)
- ♦ Nitrato de magnésio tetrahidratado Aldrich (99%)
- ♦ Nitrato de níquel tetrahidratado Aldrich (99%)
- ♦ Nitrato de alumínio tetrahidratado Aldrich (99%)
 - ♦ K₂CO₃ Sólido

- ♦ K(OH) Sólido
- ♦ Método sol-gel
- ♦ Métodos de co-precipitação de sais inorgânicos.
- ♦ Síntese de formação de complexos de níquel com EDTA
- ♦ Troca iônica sólido-líquido

4.2. Preparação dos catalisadores

4.2.1. Hidrotalcitas de Mg-Al

Inicialmente foram preparadas hidrotalcitas de Mg-Al pelos métodos reportados por Vaccari [36]. No caso de materiais obtidos por coprecipitação e no caso de materiais sol-gel, seguiu-se as sugestões de Valente et al [39], com o objetivo de observar diferenças na estrutura cristalina das hidrotalcitas obtidas em função dos métodos de preparação.

4.2.1.1. Hidrotalcitas de Mg-Al pelo método de coprecipitação

Foi preparada uma solução em meio aquoso que continha os cátions dissociados de Mg^{+2} e Al^{+3} . Como fontes de Mg e Al foram usados sais de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Prepararam-se soluções de $K(OH)$ e K_2CO_3 para precipitar estas sais a baixa supersaturação, controlando o pH em meio aquoso, à temperatura ambiente. Foi preparada uma solução de nitratos de magnésio e alumínio 1 M contendo 12,5 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 6 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em 64,5 ml de água deionizada. Por outro lado, preparou-se a solução precipitante 2 M contendo 5,265 g de KOH e 5,705 g de K_2CO_3 em 6,76 mL. Estas soluções foram adicionadas, controlando-se a vazão através de uma bomba peristáltica com vazão de 0,7 mL/min, a um balão de fundo redondo com 50 mL de água deionizada, enquanto o pH era mantido no intervalo de 9-10 para formação do precipitado. A Figura 13 mostra o procedimento experimental resumido.

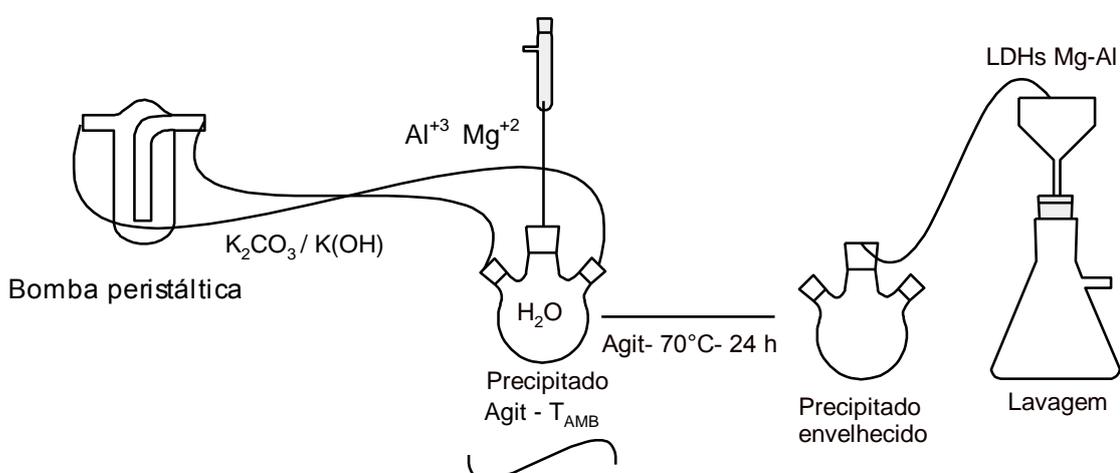


Figura 13. Sistema experimental usado para hidrotalcitas obtidas por coprecipitação contínua a temperatura ambiente.

Com o objetivo de promover o crescimento dos cristais de LDHs, o sólido foi envelhecido durante 18 horas a 70°C, lavado várias vezes até a água de lavagem atingir pH constante e secado a 80°C em estufa, obtendo-se os cristais de LDHs os quais foram triturados para obtenção em um pó. Este foi armazenado em um porta-amostra fechado para evitar efeitos higroscópicos, obtendo-se 5 g de hidrotalcita Mg-Al com estas quantidades de reagentes.

4.2.1.2. Hidrotalcitas de Mg-Al pelo método sol-gel:

Foram preparadas LDHs de Mg-Al pelo método sol-gel, reportado por Valente [39,40]. Foram adicionados 20 mL de etanol (Aldrich, 99%) num balão de fundo redondo, o sistema foi aquecido até 35°C e foram adicionados 4,16 mL de tri-secbutóxido de alumínio (ATB) (Aldrich, 97%). Esta mistura foi aquecida a 70°C durante uma hora, formando-se uma solução branca. Em seguida, foram gotejados 1,17 mL de HNO₃ (3 N) para promover a hidrólise parcial, mantendo o aquecimento e a agitação durante 1 hora.

Formouse um gel transparente, o qual foi resfriado até temperatura ambiente. Um volume de 0,90 mL de ácido acético foi adicionado à solução transparente com o objetivo de formar um complexo de boehmita; esta solução complexante foi resfriada até 0°C e, para formar a hidrotalcita Mg-Al, foram adicionados 72 mL de metóxido de magnésio (Aldrich 7%). A mistura foi deixada para estabilizar até temperatura ambiente, mantendo a agitação durante 24 horas, até condensação. Finalmente, foram adicionadas 0,3 mL de água destilada para completar a etapa de hidrólise e o gel de hidrotalcita foi mantido por 24 horas sob agitação a temperatura ambiente. Em seguida, o gel de hidrotalcita Mg-Al foi colocado em estufa a 80°C, por 24 horas. Os cristais de Mg-Al obtidos após secagem foram convertidos em pó e foram armazenados num porta-amostra fechado para evitar efeitos higroscópicos, obtendo-se 5 g de sólido com estas quantidades de reagentes. A Figura 14 mostra a rota de preparação de LDHs Mg-Al assim sintetizada.

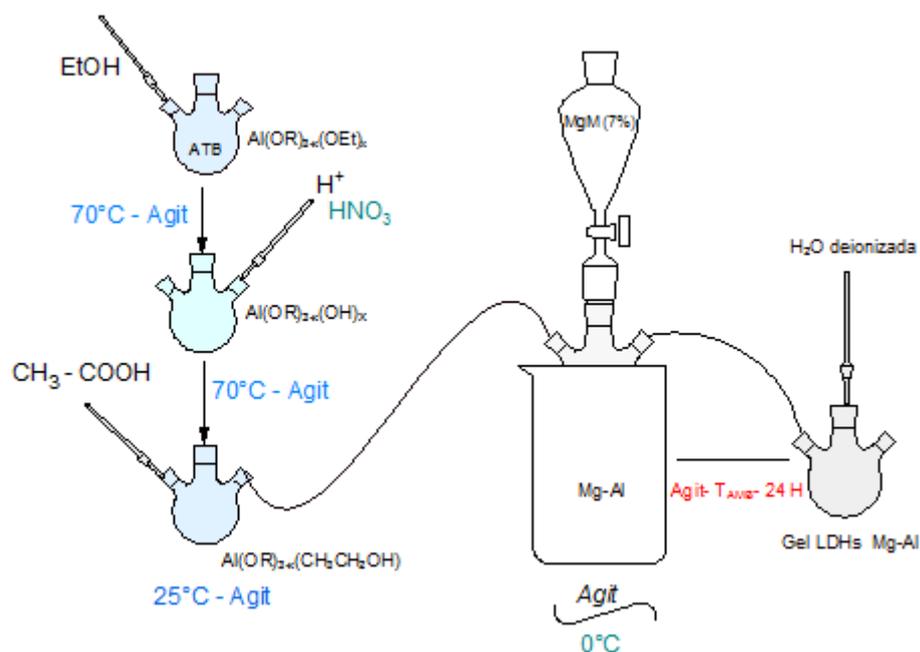


Figura 14. Síntese de hidrotalcitas de Mg-Al com razão molar Mg/Al = 3.

4.2.2. Hidrotalcitas de Ni-Mg-Al e óxidos mistos de Ni-Mg-Al

Foram preparadas LDHs de Ni-Mg-Al incorporando diretamente o metal de interesse. Neste caso, o níquel foi incorporado durante a formação da estrutura Mg-Al, com o fim de identificar diferenças entre os métodos de incorporação com respeito às propriedades texturais dos óxidos mistos obtidos e a sua cristalinidade e também para comparar a atividade catalítica destes óxidos obtidos na reação de reforma do metano com CO_2 .

4.2.2.1. Hidrotalcitas de Ni-Mg-Al e Óxidos mistos de Ni-Mg-Al pelo método de cristalização em fase sólida

Sintetizaram-se LDHs Ni-Mg-Al com 15% de níquel pelo método de coprecipitação, reportado por Takehira et al [23], com algumas modificações. Foi preparada uma solução de nitratos de Ni^{+2} , Al^{+3} e Mg^{+2} 2M, adicionando 6,235 g de nitrato de magnésio, 3 g de nitrato de alumínio e 0,10 g de nitrato de níquel com 32,64 mL de água destilada a um reator de precipitação. Como solução precipitante, foi preparada uma mistura de sais de $\text{K}(\text{OH})$ e K_2CO_3 1M, adicionando-se 5,265 g de KOH e 5,705 g de K_2CO_3 em 13 mL de água deionizada. A coprecipitação ocorreu, em temperatura ambiente, pelo gotejamento destas duas soluções em 50 mL de água deionizada num balão de fundo redondo, controlando-se o pH em 10 e

mantendo-se uma vazão de gotejamento de 0,7 mL/min, com auxílio de uma bomba de controle peristáltico. O sólido verde precipitado foi aquecido até 70°C com alta agitação e mantido nessa temperatura durante 24 horas, permitindo o envelhecimento dos cristais a alta temperatura. Após envelhecimento, o sólido foi lavado e filtrado varias vezes, seco a 80°C numa estufa e calcinado a 500°C, durante 5 horas.

4.2.2.2. Hidrotalcitas de Ni-Mg-Al e Óxidos mistos de Ni-Mg-Al pelo método sol-gel

Foram preparadas LDHs de Ni-Mg-Al com teores de níquel de 15%, 9% e 3% pelo método sol-gel reportado por Prince et al [41]. Tri-secbutoxido de alumínio (ATB) (Aldrich, 97%) e metóxido de magnésio (MgM) (Aldrich, 10.16 wt % em metanol), foram usados como fontes de Al e Mg. O catalisador usado para hidrólise durante a síntese sol-gel foi HNO₃ (Baker, 70%). Ácido acético (Baker, 99.8%) foi empregado para evitar a polimerização e promover a complexação da alumina. Etanol (Baker, 99%) foi usado como solvente. Finalmente, como fonte de níquel, foi usada acetato de níquel tetrahidratado em solução etanóica (1,5 M).

Uma quantidade adequada de etanol foi aquecida até 35°C num balão de fundo redondo, ATB foi adicionado nesta solução e a mistura foi agitada durante 1 hora a 70°C. Em seguida, foi adicionado HNO₃ (3N), por gotejamento. Um gel transparente foi formado e após agitação por 1 hora o sistema foi resfriado até temperatura ambiente. Ácido acético foi adicionado, formando um agente ligante intermediário à estrutura bohemita; esta solução foi resfriada até 0°C e metóxido de magnésio foi adicionado por gotejamento, formando LDHs Mg-Al. O gel foi agitado durante uma hora, mantendo-se a temperatura em 0°C. Em seguida, foi adicionada a solução de acetato de níquel por gotejamento. O sistema foi resfriado até temperatura ambiente e o gel formado foi envelhecido por 24 horas e seco por 24 horas a 70°C (Figura 15), formando os cristais de hidrotalcita Ni-Mg-Al. Estes cristais foram desaglomerados obtendo-se o pó de hidrotalcita que foi calcinado a 500°C e 650°C, durante 5 horas, e armazenado a vácuo. As razões molares dos reagentes utilizadas foram: ATB/EtOH (1/60), ATB/HNO₃ (1:0,03), ATB: MgM (1:3), ATB:AA (1:0,5) e ATB:H₂O (1:1). Foram preparadas três hidrotalcitas, variando-se a carga de

níquel durante a etapa de incorporação. A Tabela 1 mostra as porcentagens de níquel usadas na preparação.

Foram seguidas as recomendações reportadas por Prince [41] para LDHs de 15% em massa de níquel; foram preparados dois teores adicionais de 9 e 3% respectivamente. A Tabela 1 apresenta as quantidades de cada reagente durante a preparação, estes valores foram calculados para 3 g de pó, sem calcinar.

Tabela 1. Quantidades de reagentes usadas durante a preparação das LDHs sol-gel.

Teor/ Reagente	Etanol (mL)	ATB (mL)	MgM (mL) (10%)	Ni (Acet) (g)	HNO ₃ (mL)	CH ₃ COOH (mL)
T ₁ (15%)	51,3	3,8	46,4	3,380	1,1	0,8
T ₂ (9%)	52,1	3,9	47,1	2,060	1,1	0,9
T ₃ (3%)	51,3	3,8	46,4	0,676	1,1	0,8

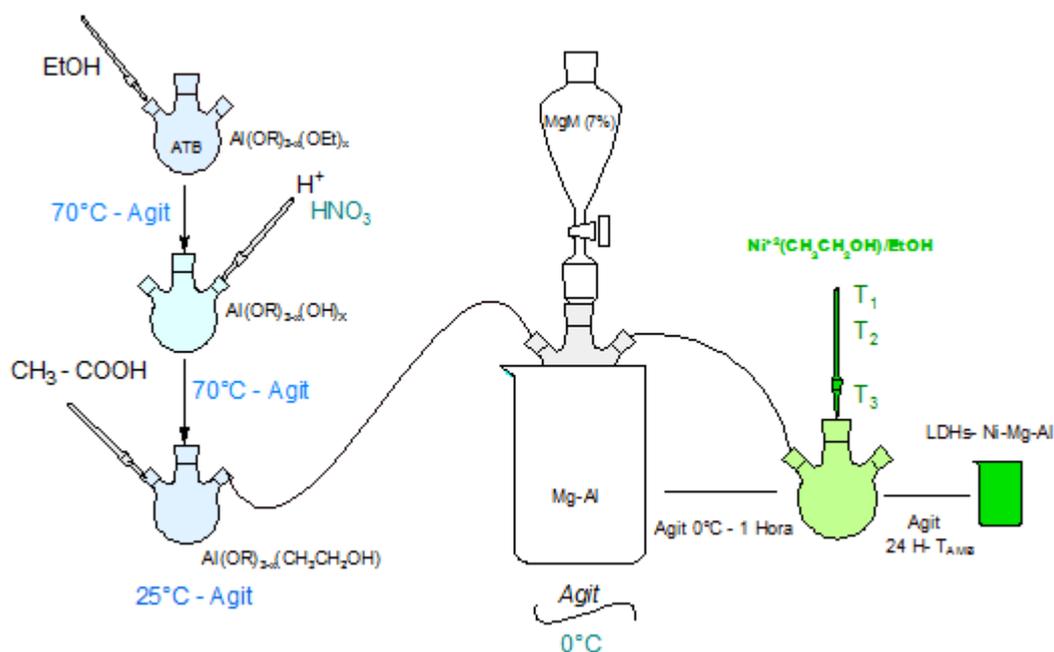


Figura 15. Metodologia de preparação de Hidrotalcitas sol-gel de Ni-Mg-Al.

4.2.2.3. Hidrotalcitas sol-gel de magnésio alumínio e incorporação de níquel pela troca iônica com agente complexante $\text{Ni}^{2+}[\text{EDTA}]^{2-}$

Foram preparadas LDHs Mg-Al pelo método reportado por Valente [39] e relatado no item 4.2.1.2. Tri-secbutóxido de alumínio (ATB) (Aldrich, 97%) e metóxido de magnésio (MgM) (Aldrich, 10,16 wt % em metanol), foram usados como fontes de Al e Mg. O catalisador usado para hidrólise parcial durante síntese sol-gel

foi HNO_3 (Baker, 70%). Ácido acético (Baker 99,8%) foi empregado para evitar a polimerização e promover a complexação da alumina. Etanol (Baker, 99%) foi usado como solvente. Uma quantidade adequada de etanol foi aquecida até 35°C , ATB foi adicionado a esta solução e a mistura foi agitada durante 1 hora, após a qual foi adicionado HNO_3 (3 N) por gotejamento. Um gel transparente foi formado e após agitação por 1 hora o sistema foi resfriado até temperatura ambiente. Ácido acético foi adicionado, formando um agente ligante intermediário à estrutura bohemita. A solução foi resfriada até 0°C e metóxido de magnésio foi adicionado por gotejamento, formando LDHs Mg-Al. O gel foi agitado durante uma hora, mantendo-se a temperatura em 0°C ; depois, deixou-se o sistema em repouso até atingir temperatura ambiente. Finalmente, o gel branco formado foi envelhecido por 24 horas nessas condições e foi adicionada água destilada em quantidades estequiométricas. O gel foi seco a 80°C durante 24 horas obtendo-se os cristais de Mg-Al que foram convertidos em pó. Finalmente o pó foi armazenado e reservado para a troca iônica.

Foi preparado um complexo equimolar de níquel- $[\text{EDTA}]^{2-}$, segundo reportado por Tsyganok et al [27], seguindo o esquema mostrado na Figura 16.

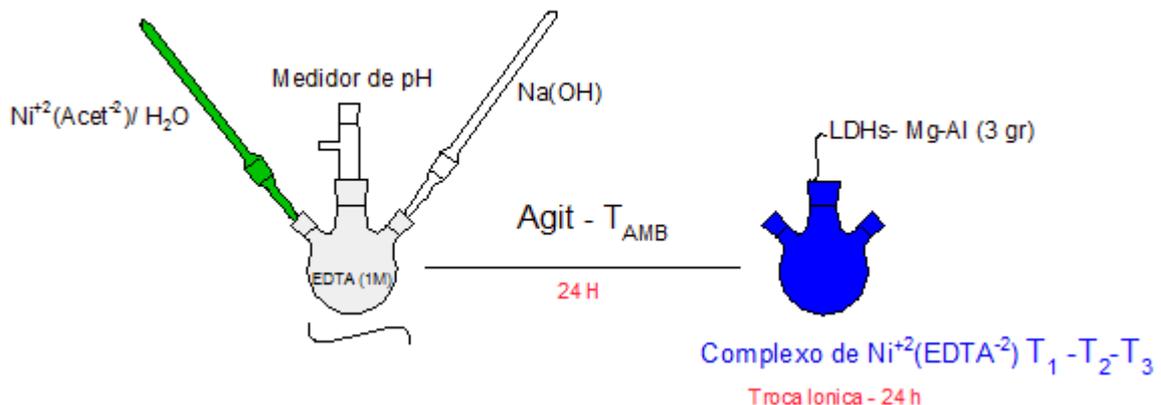


Figura 16. Etapas de Formação do complexo $\text{Ni}^{2+}[\text{EDTA}]^{2-}$ e troca iônica com a LDHs Mg-Al.

Preparou-se uma solução aquosa de EDTA 1 M e uma solução aquosa de Ni^{2+} (1M), a qual foi adicionada por gotejamento na solução de EDTA 1 M num balão de fundo redondo, mantendo-se o pH em 10,5 com a adição de NaOH 1 M, até finalizar a síntese. O complexo azul de $\text{Ni}^{2+}(\text{EDTA}^{2-})$ sintetizado foi agitado a

temperatura ambiente durante 24 horas e fechado para evitar contaminação com o CO₂ da atmosfera. O complexo foi sintetizado usando um mol de Ni⁺² por mol de EDTA.

Foram preparados compostos com três teores de níquel para a etapa de troca iônica; a Tabela 2 resume as quantidades de cada reagente usado na troca iônica de 3 g de LDHs Mg-Al em cada preparação.

Tabela 2. Quantidades de reagentes usados durante a preparação das LDHs por troca iônica

<i>Teor-Reag</i>	<i>EDTA</i> <i>(milimoles)</i>	<i>Ni-Acet</i> <i>(milimoles)</i>	<i>EDTA (g)</i>	<i>Ni-Acet (g)</i>
<i>T₁ (15%)</i>	17,961	17,961	6,685	4,469
<i>T₂ (9%)</i>	12,676	12,676	4,718	3,154
<i>T₃ (3%)</i>	4,997	4,997	1,860	1,243

Após a formação do complexo de Ni⁺²(EDTA)²⁻, foi adicionado o pó de hidrotalcita Mg-Al e a troca iônica foi feita com alta agitação durante 24 horas, a temperatura ambiente, num recipiente fechado. O material foi centrifugado a 150 RPM, durante 30 minutos. Finalmente, o sólido foi separado e lavado com água destilada. O sólido centrifugado foi seco a 80°C durante 24 horas e calcinado a 500 e 650°C durante 16 horas, obtendo-se o óxido misto de Ni-Mg-Al.

4.3. Caracterização dos catalisadores

4.3.1. Difração de raios-X

A estrutura dos catalisadores foi analisada por difração de raios-X (DRX), pelo método do pó em difratômetro Siemens D5005 com radiação $\text{CuK}\alpha$, à temperatura ambiente, com varredura de 10° até 80° a $2^\circ/\text{min}$. Os resultados foram comparados com os difratogramas reportados por Valente e Prince (Valente J. S et al. (2006), J. Prince, et al. (2009)). O refinamento Rietveld dos difratogramas foi desenvolvido e analisado com o software Fullprof Suite.

A morfologia dos cristais foi modelada como harmônicos esféricos, que se aproximam a uma forma anisotrópica (Valente et al. 2007). Em contraste, devido à falta de informações sob as posições da célula unitária, se requer um modelo isotrópico pela intercalação de moléculas de álcool. O background é modelado como uma função polinomial, que contém termos lineares, quadráticos e cúbicos em (2θ) , $(1/2\theta)$ e $(1/2\theta)^2$ [39].

Os resultados do refinamento Rietveld permitiram encontrar os parâmetros característicos das LDHs tais como os diâmetros dos cristais correspondentes às posições cristalográficas hkl 003 e 110, que correspondem aos dois picos mais importantes da estrutura e que representam a separação das lamelas e a distância entre cátions. Tipicamente, o cálculo do tamanho dos cristais se faz com a equação de Scherrer (Eq. 17), dada pela expressão:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{eq 17})$$

Onde:

D = diâmetro do cristal

θ = Ângulo de Bragg

β = Largura de meia altura do pico considerado

k = fator de forma (0,94)

λ = 0,15 nm

Os valores c e a , que representam a separação lamelar e a distância entre os cátions nas posições cristalográficas hkl 003 e 110 foram calculados pelas equações 18 e 19 e são apresentados na Figura 17.

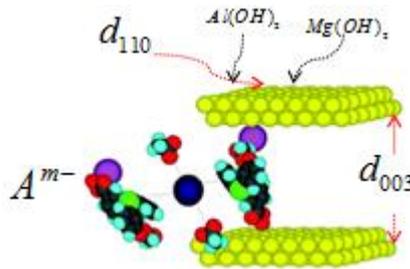


Figura 17. Representação das dimensões características das hidrotalcitas.

$$C = 3d_{003} \quad (\text{eq.18})$$

$$a = 2d_{110} \quad (\text{eq.19})$$

4.3.2. Determinação de área superficial específica pelo método de B.E.T

A área superficial específica dos catalisadores foi medida pela adsorção física de nitrogênio sobre o catalisador e pela aplicação do método BET.

Os experimentos foram realizados em um equipamento Quantachrome NOVA modelo 1200. O método de BET foi elaborado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller e baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões, na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida que permite, a partir de dados experimentais, determinar o volume de N_2 necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvente. O modelo para multicamadas é representado pela equação 20:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{eq.20})$$

Nesta equação as variáveis são:

P = Pressão de operação

V = Volume adsorvido nesta pressão

P_0 = Pressão de saturação de N_2 líquido

C = Constante termodinâmica

V_m = Volume da monocamada

Esta equação permite calcular a área superficial em função do número de moléculas adsorvidas nas multicamadas.

4.3.3. Redução a temperatura programada com hidrogênio (TPR)

As análises de redução a temperatura programada (TPR-H₂) servem para determinar o intervalo de temperatura onde ocorre a redução das espécies metálicas, os tipos de redução do metal que dependem em grande medida das interações metal-suporte, além do consumo de hidrogênio e do grau de redução dos metais.

As medidas de TPR foram efetuadas no equipamento Micromeritics Pulse Chemsorb, modelo 2705, equipado com detector de condutividade térmica (TCD). Utilizou-se 30 mg para cada catalisador, vazão de 30 mL/min de uma mistura de 5% de H₂/N₂ e rampa de aquecimento de 10°C/min, até 1100°C. O grau de redução foi determinado pelos cálculos de áreas sob as curvas de TPR e pela curva de calibração padrão da redução de CuO a Cu⁰, sabendo-se que 1 mol de H₂ promove a redução de 1 mol de CuO a Cu⁰ metálico:



Com esses dados e através da área superficial calculada para os catalisadores Ni-Mg-Al, as deconvoluções das curvas foram feitas com o software Origin Pro V.8. Calculou-se a quantidade de hidrogênio consumido na redução, através da relação:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{A_i n}{A_R} \quad (\text{eq. 22})$$

Onde:

N_{H_2} = mols consumidos na redução

A_i = Área de deconvolução

A_R = Área obtida na redução do padrão CuO

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

4.3.4. Oxidação a Temperatura Programada (TPO)

Após os testes catalíticos, foram realizadas análises de oxidação a temperatura programada para determinar as quantidades de coque formadas durante os ensaios catalíticos, mediante a perda de massa. Utilizou-se o equipamento SDT 2960 SIMULTANEOUS DSC-TGA TA-INSTRUMENTS, em ambiente oxidante e aquecimento a 10°C/min até 900°C.

4.3.5. Análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas antes dos ensaios catalíticos de reforma seca do metano. Nestas, 50 mg de LDHs secas foram usadas para quantificar a estabilidade da estrutura e a perda de massa, junto com natureza da decomposição, em um equipamento SDT 2960 TA-Instruments, com fluxo de ar sintético e aquecimento a 10°C/min até 800°C.

4.3.6. Análise química

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

Para realizar a análise química é estritamente necessário que os catalisadores sejam solubilizados em soluções aquosas. A abertura das amostras seguiu a seguinte metodologia: 50 mg de óxido misto foram pesados num cadinho, adicionou-se 3 mL de ácido clorídrico concentrado e 3 mL de ácido nítrico concentrado; o cadinho foi introduzido num banho de areia com aquecimento. O sistema foi aquecido até 200°C durante 1 hora e se adicionou lentamente 1 mL de peróxido de hidrogênio; o cadinho foi retirado do banho de areia e adicionou-se 1 mL de ácido nítrico concentrado; novamente o cadinho foi aquecido no banho por um tempo menor e adicionou-se 1 mL de peróxido de hidrogênio. A solução final foi diluída em água deionizada até completar 30 mL e uma alíquota de 10 mL desta solução foi novamente diluída para 100 mL, para atingir a faixa de concentração de metais adequada á análise.

4.3.7. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia das hidrotalcitas e dos óxidos calcinados foi estudada por microscopia eletrônica de transmissão realizada em microscópio Philips CM120. As amostras foram dispersas em metanol por ultra-som e suportadas em grade de ouro.

4.4. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de quartzo de leito fixo, utilizando-se vazões volumétricas constantes de CH₄/CO₂/N₂ de 25/25/35 cm³/min e 150 mg de catalisador ($V_{\text{espacial}} = 34000 \text{ mL h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ $W/F = 2,94 \times 10^{-5} \text{ g.h. mL}^{-1}$). Antes do início da reação, o catalisador foi ativado com uma mistura de H₂/N₂ (10/35 mL/min.). Os efluentes gasosos da reação foram analisados em linha através de cromatógrafo para gases Varian CP-3800 com dois detectores de condutividade térmica, conforme mostra a Figura 17, sendo um com hélio como gás de arraste e o outro com N₂, operando simultaneamente ao sistema de reação.

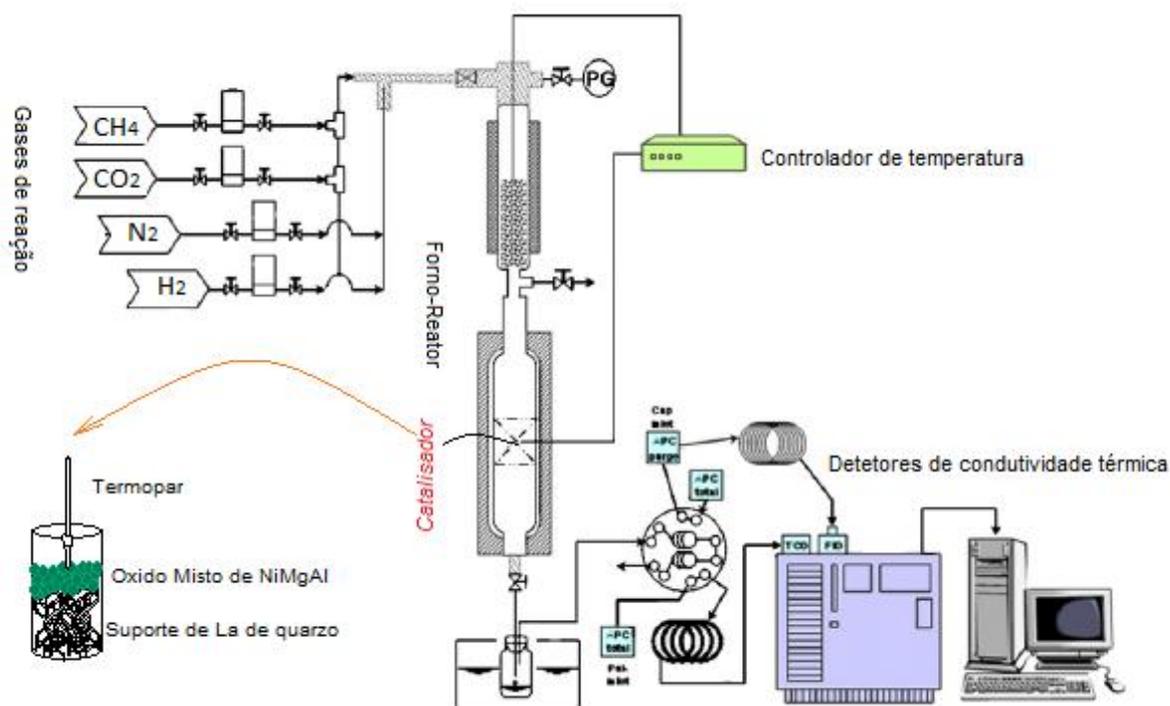


Figura 18. Fluxograma da linha de reação

Neste equipamento, os gases de alimentação do sistema partem de reservatórios pressurizados (cilindros de gases) com válvulas reguladoras de pressão de saída. Para todos os gases a vazão é controlada por controladores de fluxo mássico (MKS Instruments, modelo 247, com 4 canais).

O reator de quartzo de leito fixo contém um poço para o acondicionamento de um termopar, que mede a temperatura do catalisador durante a reação. O reator fica posicionado verticalmente no interior de um forno tubular elétrico equipado com um controlador de temperatura que permite a realização de rampas de aquecimento (Flyever FE50RP). A pressão dos gases na entrada do cromatografo é controlada através de um manômetro de mercúrio e ajustada por uma válvula, que desvia parte do fluxo para o exaustor. Deste modo, a vazão de entrada é controlada e mensurada através de um fluxímetro de bolha e um medidor de fluxo mássico, que são colocados em série para garantir sempre o mesmo fluxo de entrada. O fluxo dos efluentes que não passam pelo cromatógrafo é medido através de outro fluxímetro de bolha, determinando-se, assim, a vazão total de efluentes.

O ensaio catalítico foi realizado da seguinte forma: utilizou-se um pequeno reator de leito fixo, construído de quartzo amorfo para suportar altas temperaturas de operação e lã de quartzo como suporte do catalisador. Foi pesado 150 mg de óxido misto e colocado no reator formando o leito catalítico. Com o reator verticalmente posicionado na interior do forno, pressurizava-se a linha com nitrogênio para verificar vazamentos no sistema. Após esta verificação, despressurizava-se a linha e abria-se a válvula dos gases hidrogênio e nitrogênio, com fluxos de 10 mL/min e 35 mL/min, para ativação *in situ* do catalisador. A ativação foi feita com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até temperaturas máximas de 770°C, permanecendo nesta condição por 1 h. Após, a amostra era mantida em atmosfera de nitrogênio e hidrogênio até que o ensaio catalítico fosse realizado.

Os primeiros testes catalíticos foram realizados com o objetivo de fazer uma varredura nos valores de conversão e rendimento dos óxidos calcinados com 15% de níquel. Com este propósito, o reator, após ativação *in situ*, foi aquecido até 800°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Ajustaram-se as vazões de metano e dióxido de carbono em 25 mL/min, mantendo a atmosfera redutora, utilizando-se um by-pass ao reator. Finalmente, o reator foi despressurizado, desligou-se o fluxo de

hidrogênio mudando-se o fluxo dos gases da posição by-pass para a alimentação do reator, dando-se início à reação. Programou-se o forno para 800°C com resfriamento a 10°C/min até 300°C, onde a reação foi interrompida e o catalisador foi resfriado com nitrogênio.

Para medir a estabilidade com o tempo de reação, procedeu-se da mesma forma que no item anterior. Após redução, o aquecimento do forno foi programado para os testes catalíticos a 800°C e 600°C, com as mesmas condições de redução e de vazões de reagentes. Fizeram-se testes de estabilidade durante 8 horas e, no final, os óxidos exaustos foram resfriados com nitrogênio, retirados do reator rapidamente para análise de oxidação a temperatura programada.

Foram feitos 16 testes catalíticos assim distribuídos: 6 óxidos sol-gel com teores teóricos de 15, 9 e 3% calcinados a 500 e 650°C, em condições de temperatura de reação de 600°C e de 800°C, num total de 12 reações. Duas reações com dois óxidos mistos de Ni-Mg-Al com 15% de níquel, provenientes das preparações correspondentes ao método sol-gel e ao método de coprecipitação, os quais foram testados cataliticamente de 800°C até 300°C. Duas reações a 800°C com dois óxidos mistos obtidos por troca iônica de hidrotalcitas Mg-Al com quelante $\text{Ni}^{+2}(\text{EDTA})^{2-}$, com teores teóricos de níquel de 15 e 9%, calcinados a 500°C devido a que, durante o preparo destes catalisadores, se observou uma troca iônica ineficiente, caracterizada pela presença de aglomerados nos géis, que dificultou sua separação e lavagem.

O cálculo das composições de metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrogênio, foi feito com o método padrão do equipamento VARIAN, que relaciona as áreas sob os picos nos cromatogramas, para cada gás, com as frações molares (eq. 23):

$$Y_i = \frac{A_i * F_R}{1000000} \quad (\text{eq.23})$$

onde:

Y_i = fração molar da substância i

A_i = área sob o cromatograma para a substância i

Os valores dos fatores de resposta térmica calculados estão apresentados na Tabela 3:

Tabela 3. Fatores de resposta térmica

Gás	Fator
CH ₄	1,81E ⁻⁶
CO ₂	1,06E ⁻⁶
CO	2,18E ⁻⁶
H ₂	2,48E ⁻⁷

As frações de cada gás permitem calcular as vazões molares total dos efluentes, considerando uma mistura de gases ideais, devido à baixa pressão de escoamento e conhecendo as medidas de vazão volumétrica, pressão e temperatura de escoamento.

$$F_i = Y_i \frac{P * Q}{R * T} \quad (\text{eq.24})$$

onde :

P = pressão absoluta do escoamento dos gases

Q = vazão volumétrica total da mistura

R = constante universal dos gases (8,314 J /mol*°K)

Y_i = fração molar do componente i

Os resultados de conversão e a distribuição dos produtos no tempo dependem das variáveis da reação e do reator (catalisador), conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4. Variáveis e níveis de experimentação

Variáveis	Níveis
T _{REAÇÃO}	600-800°C
Vazões	F=85 mL/min (25/25/35- CH ₄ /CO ₂ /N ₂)
Catalisador	Reator
% Níquel	15-9-3
Incorporação	Sol-Gel e Troca iônica de Níquel
Calcinação	500 e 650°C - 5°C/min.

As conversões dos produtos dependem das quantidades convertidas de reagente e das quantidades iniciais. Mediante o cálculo das quantidades de reagentes na saída, medidas pelos detectores do cromatógrafo de gases, é possível

obter a quantidade convertida de cada reagente. As duas reações mais importantes que acontecem no processo de reforma de metano com CO_2 são a reação de reforma com CO_2 e a reação inversa de deslocamento gás-água, segundo as equações 1 e 11:



Os valores cinéticos de conversão (C) e rendimento (R) são calculados em função das vazões molares dos reagentes e dos produtos e da estequiometria:

$$C_{\text{metano}} = \frac{(F_{\text{met}})_{\text{convertidos}}}{(F_{\text{met}})_{\text{iniciais}}} \quad (25)$$

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{(F_{\text{CO}_2})_{\text{convertidos}}}{(F_{\text{CO}_2})_{\text{iniciais}}} \quad (26)$$

$$R_{\text{H}_2} = \frac{(F_{\text{H}_2})_{\text{convertidos}}}{2(F_{\text{CH}_4})_{\text{Convertidos}}} \quad (27)$$

$$R_{\text{CO}} = \frac{(F_{\text{CO}})_{\text{convertidos}}}{\left((F_{\text{CH}_4})_{\text{Convertidos}} + (F_{\text{CO}_2})_{\text{Convertidos}} \right) - F_{\text{COQUEFORMADO}}} \quad (28)$$

$$\frac{\text{H}_2}{\text{CO}} = \frac{F_{\text{H}_2}}{F_{\text{CO}}} \quad (29)$$

5. Resultados e discussão

5.1. Resultados da análise química

A Tabela 14 apresenta os resultados da composição nominal e da análise química dos óxidos mistos, com 3 teores de níquel, obtidos de calcinação a 500 e 650°C de precursores preparados pelo método sol-gel.

Tabela 5. Resultados de análise química

<i>Amostra</i>	<i>Teor nominal de níquel (%)</i>	<i>Teor de níquel - ICP (%)</i>
T ₁ -500°C	15	19,0
T ₁ -650°C	15	18,5
T ₂ -500°C	9	14,9
T ₂ -650°C	9	15,0
T ₃ -500°C	3	4,3
T ₃ -650°C	3	4,9

5.2. Resultados de difração de raios-X (DRX) das LDHs e dos óxidos mistos:

As LDHs preparadas pelo método sol-gel, de acordo com o apresentado na literatura [41] apresentam baixa cristalinidade com respeito às LDHs obtidas pelo método de coprecipitação. Inicialmente, para observar as diferenças na estrutura cristalina, foram preparadas LDHs Mg-Al com razão molar $Mg^{+2}/Al^{+3}=3$, pelos métodos sol-gel e coprecipitação. A escolha da razão $Mg/Al = 3$ se deve, principalmente, a que esta condição permite obter LDHs com maior área superficial e que também, no caso de incorporação de outros metais, o processo de substituição é facilitado em nível molecular [29]. Para analisar as estruturas Mg-Al de baixa cristalinidade obtidas, foi usado o Refinamento de Rietveld. Este método é baseado na comparação dos resultados observados de difração de raios-X com um padrão calculado utilizando dados estruturais (parâmetros cristalográficos) das fases existentes, já que mediante modelamento matemático da estrutura real, ou seja, dos valores observados, se obtêm informações importantes dos parâmetros de célula.

Ao comparar os picos de difração de raios-X (Figura 19) das LDHs obtidas pelo método sol-gel com as LHDs tradicionais e com o padrão reportado pelo ICDD

(The International Centre for Diffraction Data), são encontradas diferenças visíveis, tais como uma distribuição cristalina diferente. Basicamente, esta cristalinidade é devida à morfologia nanocapsular [39] que produz alargamento dos picos. Na teoria ocorre deformação das estruturas octaédricas, onde se geram micro-tensões causadas pela presença de moléculas de álcool, fornecendo baixa cristalinidade nestes materiais [40].

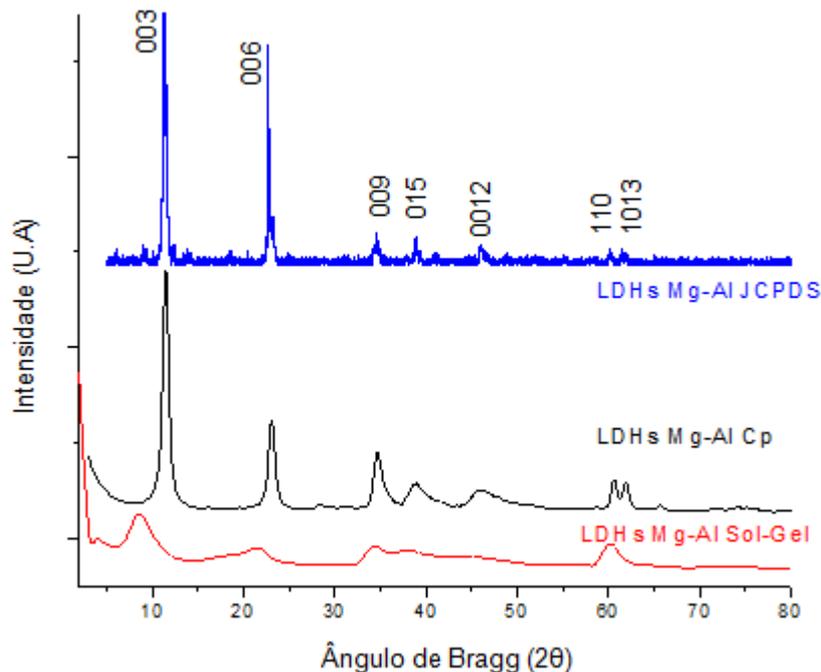


Figura 19. Difratograma das LDHs Mg-Al obtidas pelos métodos sol-gel e coprecipitação: Razão Mg/Al = 3.

Mediante aplicação de refinamento de Rietveld é possível fazer uma primeira aproximação da estrutura correta, obtendo-se, após a otimização parâmetros importantes, tais como o espaçamento basal, a separação entre as lamelas representadas pelos picos localizados nos planos cristalográficos hkl 003 e 110. No caso do primeiro pico, as informações cristalográficas podem ser obtidas aplicando um simples *background* sobre a estrutura; porém, nos seguintes, pela formação de cápsulas que diminuem a intensidade da difração nessa região, se faz necessário o refinamento Rietveld para obter as informações da célula de Mg-Al. A Figura 20 apresenta o refinamento Rietveld desenvolvido no software FULLPROF sobre a hidrotalcita Mg-Al preparada neste trabalho pelo método sol-gel. Foram seguidos os parâmetros de refinamento usados por Valente et al. [39].

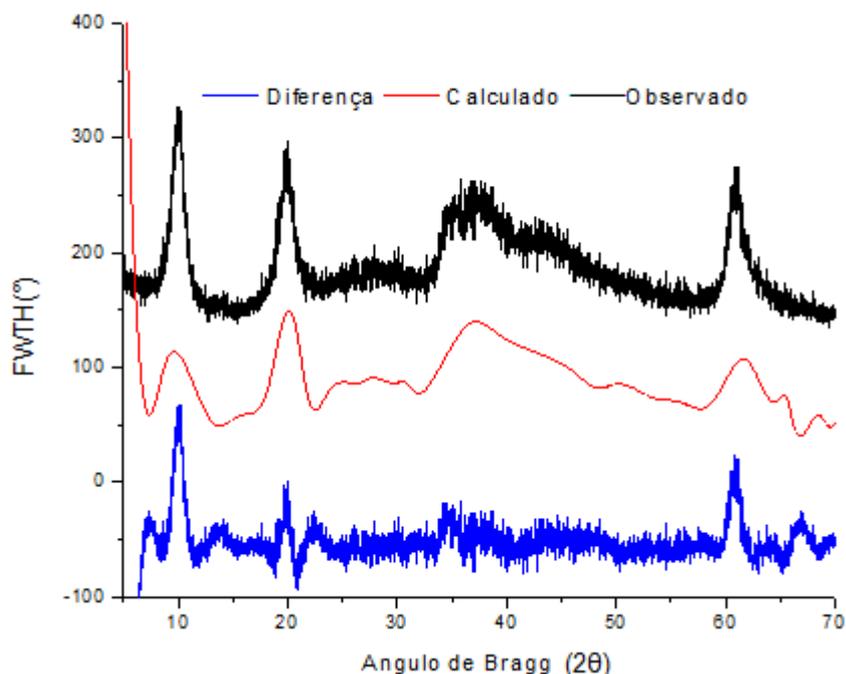


Figura 20. Refinamento Rietveld da estrutura de hidrotalcita de Mg-Al obtida pelo método sol-gel : Razão Mg/Al =3.

Após o refinamento, geralmente é obtido o modelo aproximado da estrutura hidrotalcita, ou seja, a diferença entre o valor obtido por difração de raios-X e o modelamento sob estes valores. As informações cristalográficas importantes dos hidróxidos lamelares duplos estão relacionadas com os parâmetros c e a , os quais representam as dimensões da célula unitária e com os quais é possível calcular o tamanho dos cristais das hidrotalcitas e as dimensões da mesma. Na Tabela 6 mostram-se os valores correspondentes a estas dimensões características.

No caso de materiais obtidos pelo método sol-gel, estes parâmetros dependem do tipo de álcool usado na síntese e de fenômenos associados ao grau de deformação da estrutura brucita pelo efeito de tensão que sofrem em relação ao efeito das moléculas de álcool nas lamelas. Observam-se variações dos parâmetros de célula unitária das LDHs. Os valores mostram uma maior dependência do parâmetro de estrutura c , pois a intercalação de moléculas de álcool entre as lamelas resultou num aumento do espaçamento basal, que depende do tipo de álcool usado na síntese e da orientação dos ânions alcóxidos nas lamelas

Tabela 6. Parâmetros da célula e tamanho dos cristais das LDHs Mg-Al.

Amostra	Parâmetros de célula		Tamanho de Cristal	
	a (Å)	c (Å)	d_{003} (Å)	d_{110} (Å)
(Mg-Al) _{JCPDS}	3,072	23,40	7,800	1,536
(Mg-Al) _{Cp}	3,074	23,451	7,818	1,537
(Mg-Al) _{Sg}	3,050	26,747	8,915	1,525

O efeito da morfologia no parâmetro a deve-se ao fato de que as nanocápsulas geram curvaturas nas estruturas da brucita, reduzindo as distâncias entre os cátions Mg e Al [39]. De modo semelhante, as LDHs sol-gel de Ni-Mg-Al apresentaram difratogramas similares (Fig. 21 e 22), observando-se baixa cristalinidade e distribuição similares tal como a reportada por Prince et al.[41]. Por outro lado, a estrutura de Mg-Al com incorporação de $\text{Ni}[\text{EDTA}]^{2-}$, apresentou uma distribuição combinada dos efeitos da baixa cristalinidade outorgada pelo método sol-gel e pelo efeito da troca iônica e substituição de Ni^{+2} nos espaços interlamelares, como foi reportado na literatura [27]. Finalmente, a estrutura obtida pelo método de cristalização em fase sólida reportada na literatura [23] conservou características típicas de hidrotalcitas clássicas obtidas pelo método de coprecipitação; só se observa uma diminuição da intensidade do pico relativo ao plano cristalográfico hkl 003.

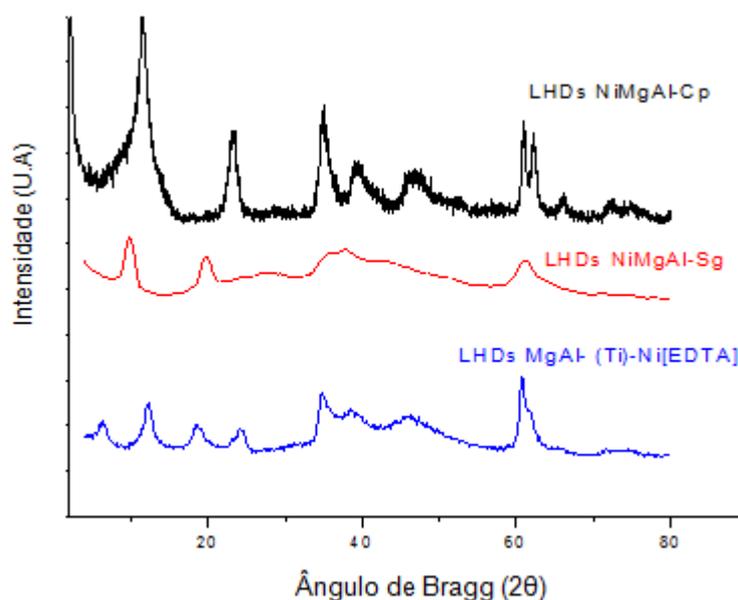


Figura 21. Difratograma de raios-X das LDHs Ni-Mg-Al obtidas pelos métodos descritos: Razão Mg/Al = 3, 15% de níquel.

Na Tabela 7 estão apresentados os valores cristalográficos importantes das hidrotalcitas Ni-Mg-Al.

Tabela 7. Parâmetros da célula das LDHs de Ni-Mg-Al preparadas pelos métodos descritos

Amostra	Parâmetros de célula		Tamanho de Cristal	
	a (Å)	c (Å)	d_{003} (Å)	d_{110} (Å)
MgAl -Ni[EDTA]	3,042	42,050	14,018	1,521
NiMgAl-Cp	2,683	20,550	6,850	1,341
NiMgAl-Sg	2,995	25,631	8,543	1,497

A Figura 22 mostra o difratograma de raios X das hidrotalcitas de Ni-Mg-Al de diferentes teores, obtidas pelo método sol-gel. São observados efeitos do teor de níquel nos parâmetros de célula destas hidrotalcitas. As informações para o cálculo dos valores correspondentes aos parâmetros de célula unitária são encontradas fazendo-se backgrounds e refinamento Rietveld sobre os dados do difratograma original. A Tabela 8 mostra os parâmetros de estrutura a e c , junto com os diâmetros dos cristais nos planos cristalográficos hkl 003 e 110.

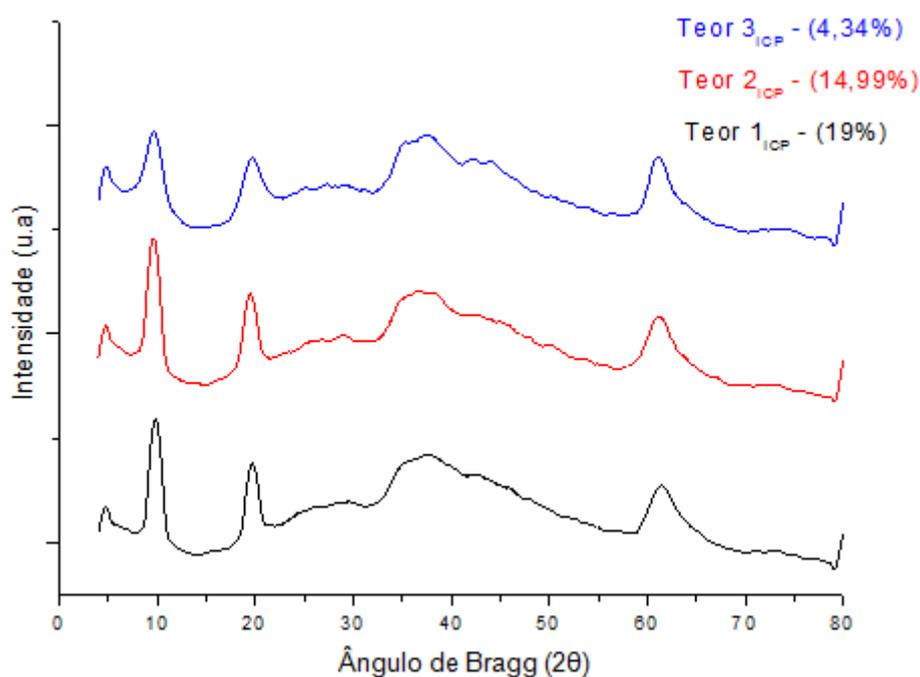


Figura 22. Difratograma de raios-X das LDHs Ni-Mg-Al obtidas pelo método sol-gel com diferentes teores de Níquel (19%,14.99% e 4.34%)

Tabela 8. Parâmetros de célula das hidrotalcitas Ni-Mg-Al obtidas pelo método sol-gel.

Teor de Níquel-ICP	Parâmetros de célula		Tamanho de Cristal	
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>d</i> ₀₀₃ (Å)	<i>d</i> ₁₁₀ (Å)
Amostra				
T ₁ (19%)	2,412	25,645	8,5483	1,2062
T ₂ (14,99%)	2,671	24,507	8,1690	1,3355
T ₃ (4,34%)	2,676	24,015	8,0052	1,3382

É observada uma tendência de aumento do parâmetro *c*, o qual determina a separação entre as lamelas, em função do teor de níquel, devido à influência do ânion acetato (CH₃-COO¹⁻) que, junto com um aumento de moléculas de álcool (OR) na solução de níquel, aumentam a distância interlamelar da estrutura.

Fenômeno contrário acontece com o parâmetro *a* da estrutura hidrotalcita: este valor decresce proporcionalmente ao teor de níquel, já que as distâncias catiônicas podem se reduzir pelo efeito da incorporação de cátions Ni⁺² por cátions Mg⁺² e uma presença majoritária de moléculas de álcool que, como consequência, causa aumento das microtensões nos espaçamentos catiônicos.

Após a calcinação a 500°C durante 5 horas a estrutura colapsa, desaparecendo os picos correspondentes a Mg(OH)₃ e Al(OH)₃ e formando-se o óxido misto, aparecendo picos correspondentes às fases MgO e NiO, como mostra a Figura 23. O tamanho dos cristais de MgO diminuem com o grau de incorporação de Ni⁺² na estrutura Mg-Al [28]. No caso dos difratogramas apresentados neste trabalho, são observadas diminuições do tamanho dos cristais de níquel, no caso especial das LDHs obtidas por troca iônica. Pode-se encontrar picos que, segundo a literatura, correspondem ao óxido de níquel não ligado à fase periclase, além de reduções significativas no tamanho dos cristais de MgO pelo efeito da incorporação.

A Tabela 9 mostra as fases identificadas nos óxidos, correspondentes à fase periclase MgO, níquel como solução sólida (Mg-Ni-O) e como óxido de níquel e os valores dos tamanhos dos cristais de MgO e NiO formados em todos os casos.

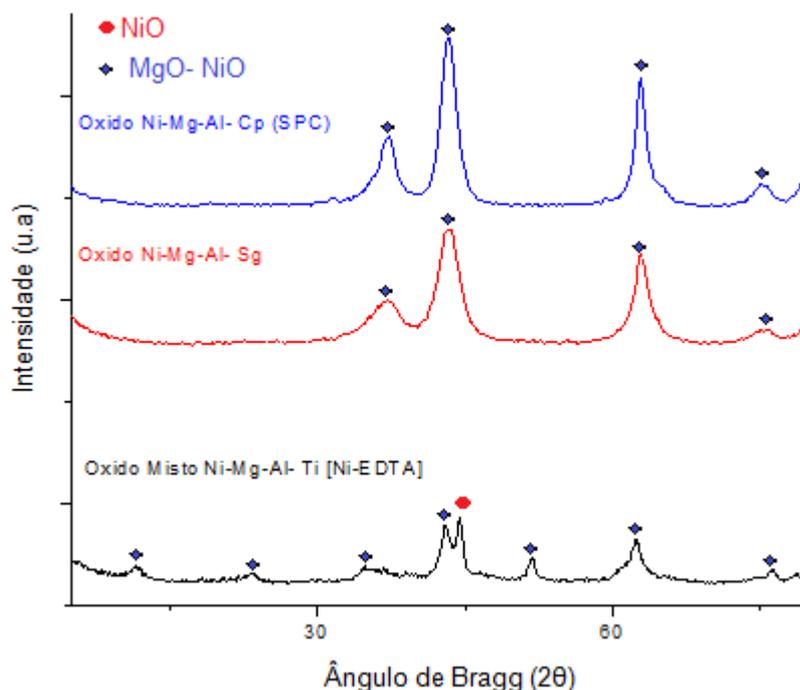


Figura 23. Difratoograma de raios-X dos óxidos mistos de Ni-Mg-Al preparados pelos métodos descritos nas sínteses: Mg/Al =3 , 15% Níquel, calcinados a 500°C.

Tabela 9. Parâmetros dos cristais da fase periclase MgO da Figura 22, formados após da calcinação a 500°C.

Amostra	Fases dos óxidos mistos				
	2θ(graus)	37,11	43,37	62,88	75,15
LDHs (Ox)- Sol-gel	d _{cris} (nm)	2,42	2,08	1,47	1,26
	2θ(graus)	36,37	42,96	62,83	78,61
Cp (Ox)-Cp (SPC)	d _{cris} (nm)	2,77	2,12	1,52	1,21
	2θ(graus)	34,94	43,05	62,38	76,41
MgAl-Sg- Ni ⁺²	d _{cris} (Å ⁰)	2,56	2,10	1,48	1,24

Após calcinação das hidrotalcitas obtidas pelo método sol gel com diferentes teores do níquel, foi observada a evolução da formação da fase periclase, resultante do colapso de estrutura. O grau de incorporação do níquel nestes materiais com igual razão Mg/Al é dependente, principalmente, do teor de níquel e das condições de ativação. A Figura 23 mostra os difratograma de raios-X dos óxidos calcinados a 500 e 650°C e a Tabela 10 mostra os parâmetros de célula correspondente ao pico máximo da fase Mg-NiO formada após calcinação e calculados pela equação de Bragg.

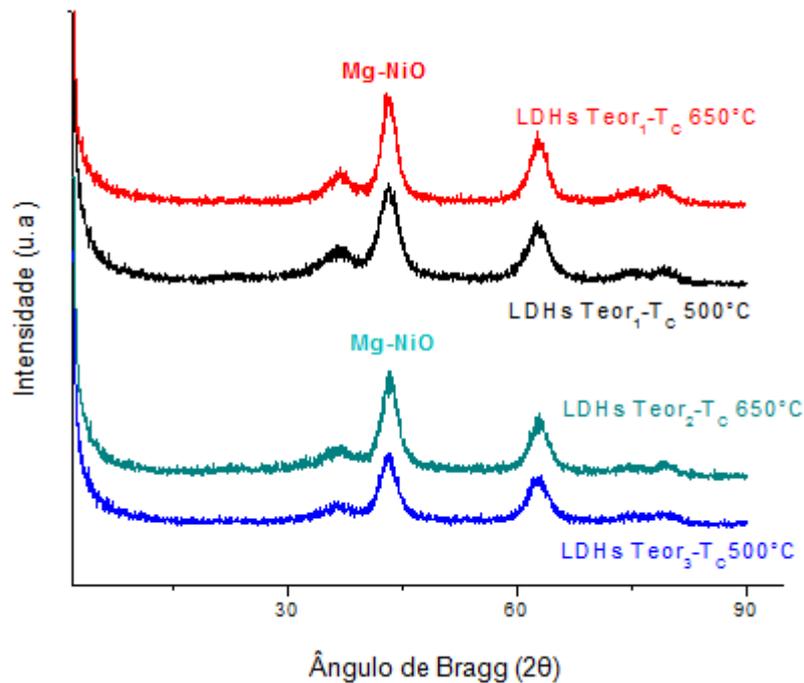


Figura 24. Difratoograma de raios-X dos óxidos mistos sol-gel de Ni-Mg-Al em função da temperatura de calcinação e de o teor de níquel: 19% e 14,99% de níquel.

Tabela 10. Tamanho Máximo do cristal da fase Mg-NiO dos óxidos mistos de Ni-Mg-Al a partir de hidrotalcitas sol-gel a diferentes teores de níquel e temperaturas de calcinação.

Amostra (Teor-T _{Calcinação})	(d _{cristal}) _{max} (Å)
T ₁ (19,01%) - 500°C	2,10
T ₁ (18,48%) - 650°C	2,9
T ₂ (14,99%) - 500°C	2,09
T ₂ (15%) - 650°C	2,11

À medida que a temperatura de calcinação aumenta, aumentam os tamanhos dos cristais da fase periclase MgO e NiO, tornando mais sensíveis estas regiões para reduzir o metal e promover a dispersão na estrutura de óxidos Mg-Al. Estas observações estão de acordo com os resultados de trabalhos com óxidos obtidos de hidrotalcitas desenvolvidos por Takehira et al. [23,24,25].

5.3. Resultados da análise térmica das hidrotalcitas

5.3.1. Decomposição térmica de hidrotalcitas Mg-Al

Conhecer a decomposição térmica das hidrotalcitas de estrutura Mg-Al nos permite entender a estabilidade térmica de cada material e observar semelhanças e diferenças na sua natureza térmica. Encontraram-se perdas de massa de 35% e 45% nas LDHs obtidas por sol-gel e coprecipitação, respectivamente, de acordo com a Figura 25.

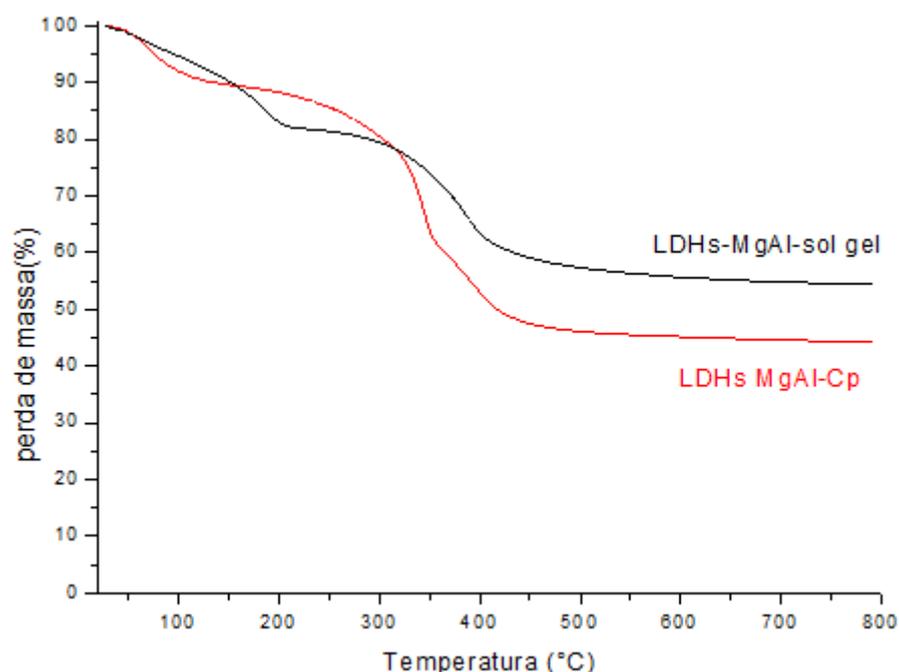


Figura 25. Perfis TG das hidrotalcitas de Mg-Al pelos métodos de coprecipitação e sol-gel: Mg/Al= 3.

Para confirmar a influência dos fenômenos de evaporação dos solventes e decomposição térmica na perda de massa, é necessário analisar os perfis de DTA da Figura 26 em função da temperatura.

O colapso da estrutura sol-gel implica em um processo endotérmico mais agressivo, pelo fato da etapa inicial da decomposição contribuir para manter certa estabilidade nas lamelas [5]. Por outro lado, as hidrotalcitas obtidas pelo método de coprecipitação sofrem um colapso rápido, possivelmente pela eliminação de CO₂ das lamelas e pelas baixas interações entre estes ânions e as estruturas

brucita, em comparação com as estruturas sol-gel, as quais dependem de ligações OH^- além da presença de grupos OR.

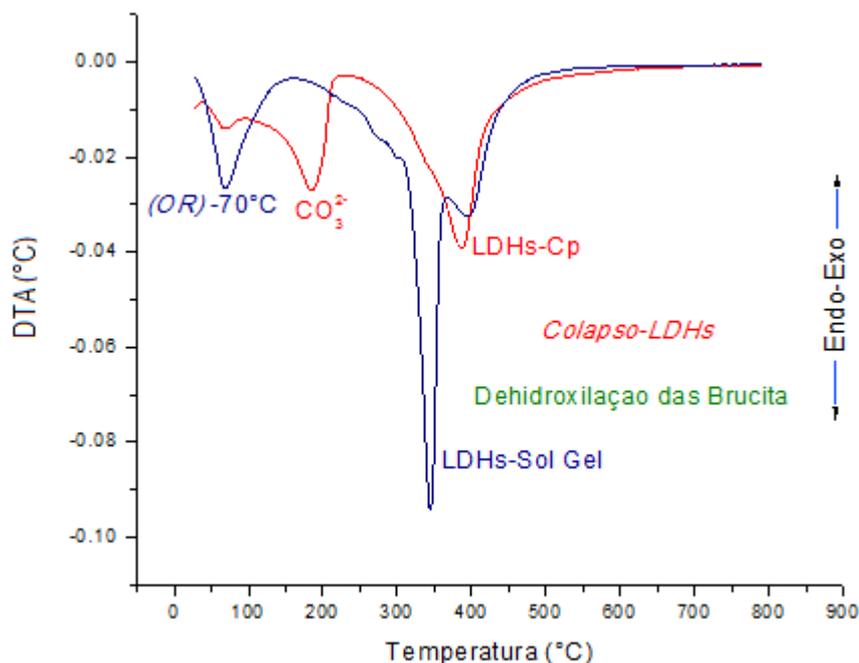


Figura 26. Perfil DTA da decomposição térmica de hidrotalcitas Mg-Al, obtidas pelos métodos descritos. : razão Mg/Al=3.

As LDHs coprecipitadas perdem massa no seguinte ordem: 20% a 100°C, correspondente à eliminação de água fisissorvida e CO_2 ; 25% entre 100°C e 450°C, atribuída à eliminação de $(\text{H}_2\text{O} + \text{OH})$ e CO_2 da região interlamelar pelo colapso da estrutura e, finalmente, perde 10% de massa entre 450°C e 650°C, pela eliminação de ânions CO_3^{2-} ligados às lamelas, formando-se finalmente os cristais de MgO. As LDHs sol-gel perdem as mesmas espécies em diferentes intervalos de temperatura, além de espécies do tipo C_xH_y , correspondentes aos alcóxidos de Mg e Al. Entre 25°C e 200°C perdem 8% da massa pela eliminação de água superficial e grupos OR dos alcoóis da síntese. O colapso da estrutura acontece entre 200°C e 450°C, com uma perda de massa de 20% pela eliminação de fragmentos iônicos de grupos orgânicos etóxi e CO_2 pelo colapso da estrutura. Finalmente, perde 7% de massa pela eliminação de fragmentos aniônicos orgânicos C_xH_y fortemente ligados às lamelas.

5.3.2. Decomposição térmica das hidrotalcitas Ni-Mg-Al

A decomposição térmica das hidrotalcitas Ni-Mg-Al obtidas pelos métodos descritos apresentam certas diferenças com respeito aos intervalos de decomposição e natureza de seu colapso para formação do óxido misto, segundo os perfis da Figura 27. Durante o processo de decomposição térmica, observou-se maiores perdas de massa nas LDHs Ni-Mg-Al sol-gel. As LDHs coprecipitadas perderam 35% de massa, as obtidas por troca iônica perderam 53% e observou-se uma perda de massa mais drástica nas LDHs sol-gel de 63%, pelos efeitos de instabilidade que causam os ânions acetato, sec-butóxi e metóxi, presentes nestes materiais.

Outro fator de instabilidade é representado pelo fato desta síntese ter uma maior dependência de solventes orgânicos. Neste caso é usado acetato de níquel, que se solubiliza só em quantidades apreciáveis de etanol; então, após formação da estrutura Mg-Al durante a preparação, é adicionada solução de acetato de níquel, a qual gera instabilidade na estrutura Mg-Al pela substituição de Ni^{+2} pelo Mg^{+2} e pela adição de etanol.

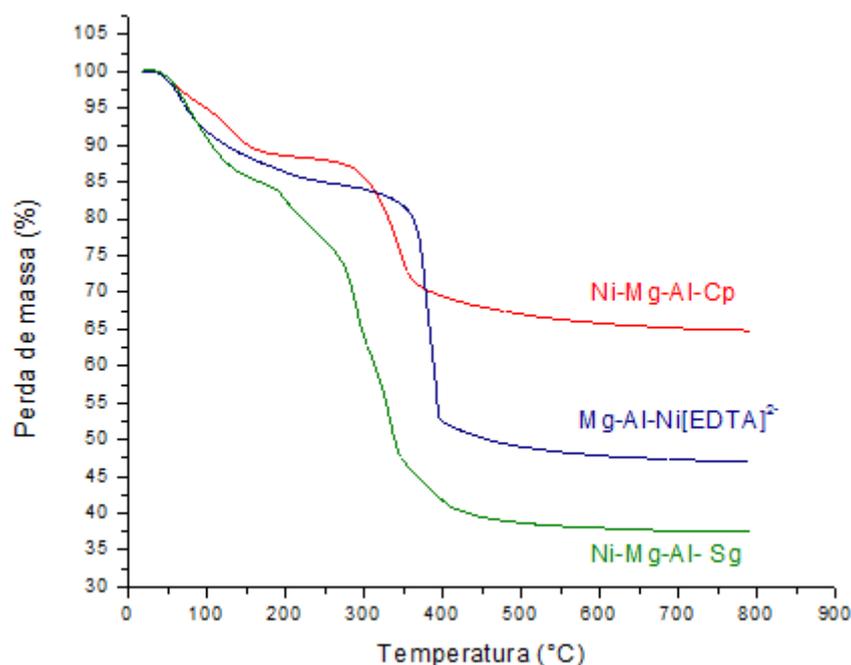


Figura 27. Perfil TG das hidrotalcitas Ni-Mg-Al preparadas pelos métodos descritos: razão Mg/Al =3, 15% de níquel

O efeito destes fatores pode ser visto na decomposição térmica e na perda de massa: pode-se dizer que os átomos de níquel incorporados contribuem para gerar instabilidade na estrutura Mg-Al, a qual costuma ser mais estável que outras hidrotalcitas com metais incorporados [29]. É possível entender melhor o porquê da decomposição térmica das hidrotalcitas Ni-Mg-Al analisando os perfis de DTA da Figura 28 e identificando os intervalos correspondentes aos processos endotérmicos e exotérmicos que ocorrem.

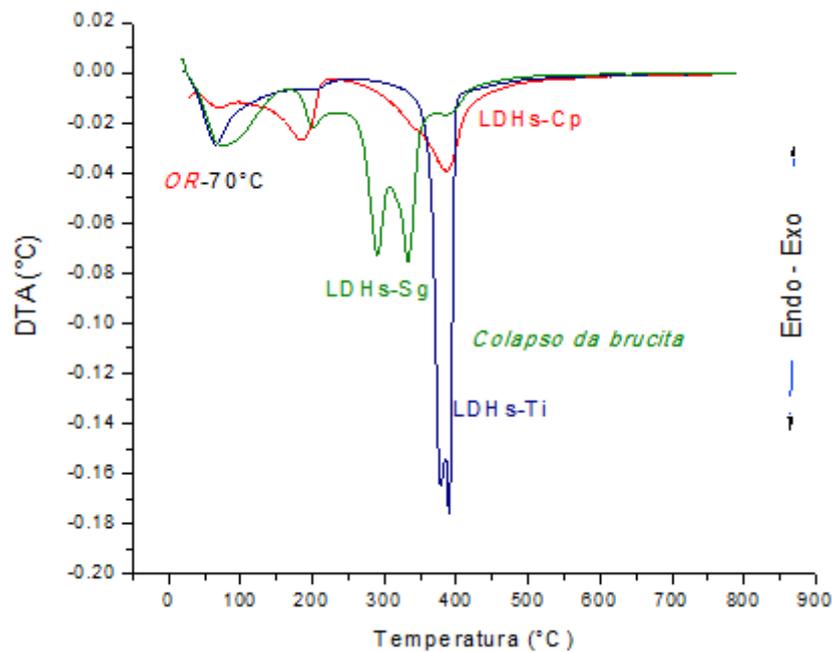


Figura 28. Perfil DTA das hidrotalcitas Ni-Mg-Al: razão Mg/Al =3, Ni (15%).

Observam-se picos endotérmicos correspondentes à evaporação de etanol e de água fisissorvida ($H_2O + OR$), além dos picos correspondentes ao colapso da estrutura hidrotalcita pela eliminação de fragmentos orgânicos ($C_xH_y + \text{sec-butoxi}$) e fragmentos inorgânicos no caso das LDHs obtidas por troca iônica ($CO_3^{2-} + EDTA$). As diferenças na decomposição são devidas aos mecanismos de incorporação de partículas de níquel na estrutura Mg-Al que acontecem de forma diferente, estabelecendo uma força de ligação em cada caso e diferenças na decomposição em função destes fenômenos. No caso das hidrotalcitas obtidas pelo método de coprecipitação, estas apresentam uma perda de massa menor, devido à substituição catiônica de Ni^{+2} pelo cátion Mg^{+2} que é menos eficiente, pelo fato de que a estrutura Mg-Al é mais estável que a estrutura Ni-Mg-Al; isto poderia ser

interpretado como um grau de substituição menor e um crescimento de partículas de níquel mais dependente da decomposição térmica da hidrotalcita Ni-Mg-Al.

As hidrotalcitas Mg-Al obtidas pelo método sol-gel e submetidas à troca iônica com complexo quelante de Ni[EDTA] apresentam uma estabilidade térmica intermediária, produto da troca iônica nos espaços lamelares e da estabilidade térmica da estrutura da hidrotalcita Mg-Al.

5.3.2.1. Evolução térmica das LDHs Ni-Mg-Al sol-gel

As análises termogravimétricas de LDHs de Ni-Mg-Al apresentam três intervalos de perda de massa. A Figura 29 mostra as perdas de massa para LDHs sol-gel de Ni-Mg-Al, em função do teor de níquel.

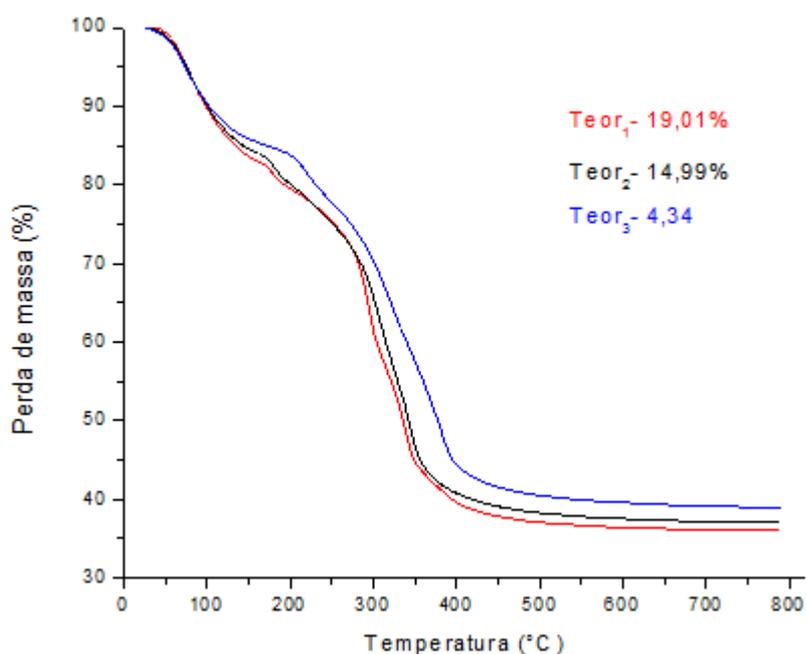


Figura 29. Perfil TG das LDHs de Ni-Mg-Al obtidas pelo método sol-gel com 19,11% , 14,99% e 4,34% de níquel.

A decomposição acontece em três faixas de temperatura [41]:

- ♦ Entre temperatura ambiente e 250°C perde-se água fisissorvida, grupos OH e OR fracamente ligados e CO₂.
- ♦ Entre 250-450°C, acontece o colapso da estrutura e ocorre a perda de ânions entre as lamelas e a desidroxilação das brucitas; neste caso, a

eliminação de ânions acetato e carbonato (decarbonetação) ocorre rapidamente e quebra as ligações da brucita, observando-se um pico endotérmico.

♦ Acima de 450°C, geralmente há uma perda devido à decomposição de alguns ânions que ficam expostos após do colapso da estrutura hidrotalcita e que contêm grupos voláteis C_xH_y pelo uso de compostos organometálicos na síntese.

Os primeiros intervalos de decomposição são de natureza endotérmica, representados pela presença de dois picos, conforme mostra a Figura 30.

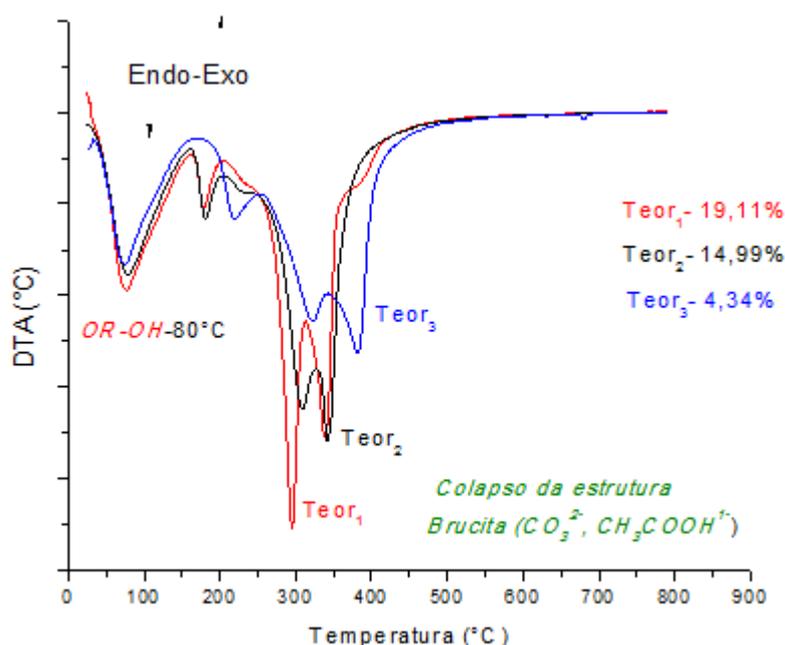


Figura 30. Diagrama DTA das hidrotalcita Ni-Mg-Al, obtidas pelo método sol-gel com 19,11%, 14,99% e 4,34% de níquel.

Até 250°C, principalmente água e grupos OH^- são perdidos, junto com pequenas frações de CO_2 e C_xH_y . A variação de massa neste intervalo foi de 16,7%. Entre 250 e 450°C, se observa uma perda de 21% de massa correspondente a água, grupos OH e a uma significativa contribuição de fragmentos orgânicos C_xH_y .

A partir destes resultados, pode-se dizer que os ânions interlamelares são formados por grupos tri-secbutóxi, acetato e metóxi principalmente, originados dos alcóxidos metálicos. Houve uma menor perda de massa, de 2,3%, correspondendo a OH^- e grupos C_xH_y . Os resultados de TG mostram uma dependência entre o teor de níquel da hidrotalcita e a perda de massa, já que

geralmente a estrutura Mg-Al é estável durante a decomposição térmica; a presença de níquel na estrutura, representada pelo grau de substituição de Ni^{+2} por Al^{+2} , pode ocasionar perda de estabilidade térmica. Embora o processo de substituição seja aleatório, pode estar relacionado com a porcentagem final de níquel na estrutura Ni-Mg-Al. O primeiro pico endotérmico acontece pela energia absorvida durante a evaporação das moléculas de álcool a 80°C. Um segundo processo endotérmico ocorre no início do colapso da estrutura pela quebra de ligações entre grupos OH e OR com as estruturas da brucita. Finalmente, são observados dois picos na etapa do colapso da estrutura, em função do teor de níquel, pela decomposição de ânions acetato e metóxido. Para as LDHs com teores de níquel mais altos, é observada uma diminuição na temperatura do segundo pico endotérmico; isto sugere que a presença de ânions acetato na estrutura favorece o colapso da estrutura e que, provavelmente, o ânion de maior proporção na estrutura pode estar representado por $\text{CH}_3\text{COOH}^{1-}$, além do ânion metóxido.

5.4. Estudo da redução dos óxidos mistos de Ni-Mg-Al

Inicialmente, foram estudadas as condições de redução de amostras de óxidos mistos com 15% de níquel incorporado na estrutura Mg-Al e temperatura de calcinação de 500°C.

Tipicamente, se encontra a temperatura de redução do metal de interesse e também se pode obter informações a respeito dos tipos de interações existentes entre o metal ativo e o suporte. O mecanismo de crescimento de partículas de níquel durante a redução depende das interações dos átomos de níquel, presente como Ni^{+2} dentro da estrutura Mg-Al, durante esta etapa [24]. A Figura 30 apresenta o perfil de TPR de óxidos obtidos pelos métodos de coprecipitação e sol-gel. Segundo o perfil TPR da Figura 31, ocorre um só tipo de redução que representa um único tipo de interação com o suporte.

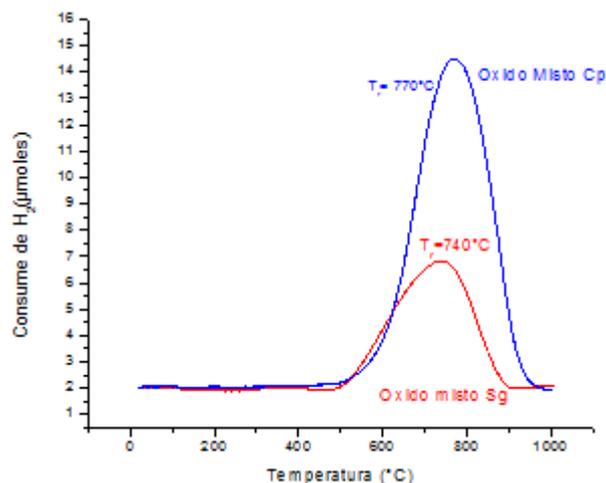


Figura 31. Perfil TPR dos óxidos calcinados a 500°C a partir de hidrotalcitas Ni-Mg-Al pelos métodos sol-gel e coprecipitação: razão Mg/Al=3, 15% de níquel.

Quando se comparam os perfis de TPR dos óxidos mistos obtidos pelo método de síntese sol-gel em função da temperatura de calcinação e do teor de metal, são observadas certas semelhanças em função do tipo de interação no processo de formação de partículas metálicas de níquel. A Figura 32 apresenta estes perfis.

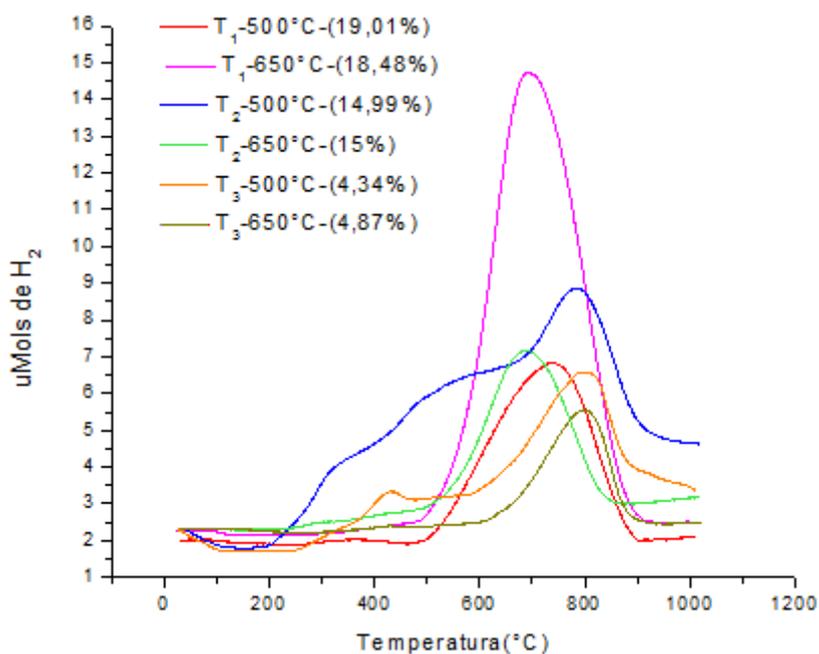


Figura 32. Perfil TPR dos óxidos calcinados a 500°C e 650°C com diferentes teores de Níquel encontrados por análise química a partir de hidrotalcitas Ni-Mg-Al obtidas pelo método sol-gel.

São observados, na maioria dos perfis, um só tipo de interação metal-suporte, representado por um único pico no perfil TPR, cujas temperaturas de ocorrência são mostradas na Tabela 11.

Tabela 11. Temperaturas de redução e consumo de hidrogênio dos óxidos mistos sol-gel

<i>Amostra-T_{Calc.}</i>	<i>Teor de níquel ICP-(%)</i>	<i>T_{redução} (°C)</i>	<i>Consumo de H₂ (μmols)</i>
T ₁ -500°C	19.01	740	6,83
T ₁ -650°C	18.48	693	14,72
T ₂ -500°C	14.99	784	8,86
T ₂ -650°C	15	683	7,16
T ₃ - 500°C	4.34	800	6,58
T ₃ -650°C	4.87	800	5,55

Com respeito às variáveis da preparação, como temperatura de calcinação e teor de níquel, observa-se uma leve diminuição no consumo de hidrogênio para as amostras calcinadas à maior temperatura, salvo o óxido com 15% de níquel (T₁) calcinado a 650°C que apresentou um aumento de mais do 50% de consumo de hidrogênio em função do teor de níquel. A Tabela 12 apresenta os resultados de redução dos óxidos mistos da síntese sol-gel, obtidos a partir dos resultados da integração das curvas (mols de hidrogênio consumido) e das quantidades de níquel das amostras (mols teóricos de hidrogênio).

Tabela 12. Grau de redução dos óxidos Ni-Mg-Al obtidos pelo método sol-gel

<i>Amostra</i>	<i>Teor de níquel ICP-(%)</i>	<i>Mols Consumidos (TPR)</i>	<i>Mols Teóricos</i>	<i>% Redução</i>
T ₁ -500°C	19.01	6,83E ⁻⁶	1,67E ⁻⁵	40,74
T ₁ -650°C	18.48	14,72E ⁻⁶	2,34E ⁻⁵	62,96
T ₂ -500°C	14.99	8,86 E ⁻⁶	0,28E ⁻⁵	31,25
T ₂ -650°C	15	7,16 E ⁻⁶	1.63E ⁻⁵	43,75
T ₃ - 500°C	4.34	6,58 E ⁻⁶	1.49E ⁻⁵	44,00
T ₃ -650°C	4.87	5,55 E ⁻⁶	6.66E ⁻⁵	83,30

A Figura 33 apresenta o perfil TPR dos óxidos mistos Ni-Mg-Al obtidos por troca iônica. Observa-se que existe um efeito da incorporação do metal no

crescimento e nas interações existentes entre o níquel e a estrutura Mg-Al; isto também pode ser relacionado ao fato de que a troca iônica com o níquel acontece nas lamelas e não nas estruturas da brucita [27,42].

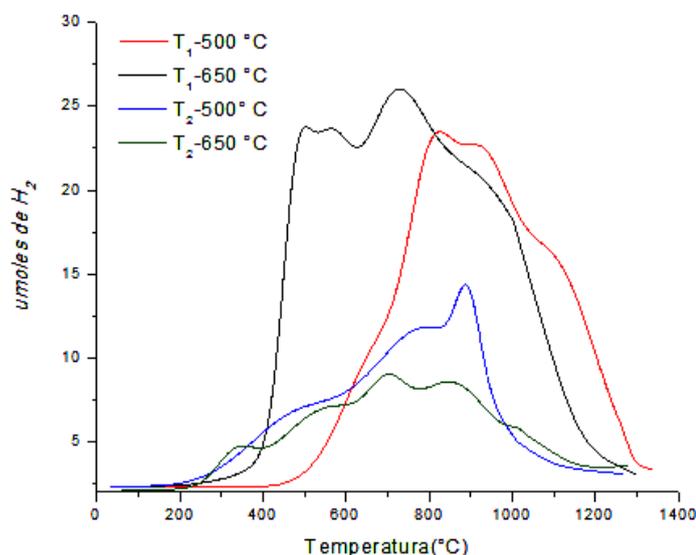


Figura 33. Perfil TPR dos óxidos Ni-Mg-Al mistos obtidos por troca iônica: (15% (T₁) e 9%(T₂) de níquel)

Os diversos picos encontrados durante a redução podem ser interpretados como consequência das diversas interações existentes entre os átomos de níquel e a estrutura Mg-Al, devido a que o fenômeno de formação de partículas metálicas acontece desde as lamelas e durante o colapso da estrutura há óxidos mistos Ni-Mg-Al e a redução do mesmo. A Tabela 13 mostra o grau de redução do níquel durante a formação das partículas metálicas.

Tabela 13. Grau de redução dos óxidos mistos Ni-Mg-Al obtidos pela troca iônica de Ni-[EDTA] com hidrotalcitas Mg-Al sol-gel.

<i>Amostra-T_{calcinação}</i>	<i>Mols Consumidos (TPR)</i>	<i>Mols Teóricos</i>	<i>% Redução</i>
T ₁ Ni [EDTA]-500 (15%)	2,6E ⁻⁵	7,55E ⁻⁵	34,43
T ₁ Ni [EDTA]-650 (9%)	2,34E ⁻⁵	5,34E ⁻⁵	43,85
T ₂ Ni [EDTA]-500 (9%)	0,89E ⁻⁵	3,74E ⁻⁵	23,98
T ₂ Ni [EDTA]-650 (9%)	1,43E ⁻⁵	7,54E ⁻⁵	19,04

5.5. Análise das propriedades texturais dos óxidos mistos e isothermas de adsorção B.E.T

Tradicionalmente as hidrotalcitas reportadas na literatura apresentam características mesoporosas e isothermas de tipo IV. Os óxidos mistos de Ni-Mg-Al preparados neste trabalho pelos métodos de coprecipitação e sol-gel apresentaram as isothermas mostradas na Figura 34, junto com a distribuição de volume de poros. Observa-se uma distribuição dos poros mais organizada nos óxidos sol-gel, que apresentam maior área superficial, com valores de 251 m²/g e 215 m²/g, respectivamente.

As hidrotalcitas obtidas pelo método de coprecipitação apresentam histerese mais pronunciada, o que é uma característica destes materiais. No caso das preparadas pelo método sol-gel, se observa menor grau de histerese. Esta diferença pode ser relacionada com a etapa da condensação capilar, que depende dos tipos de poros destes materiais [39].

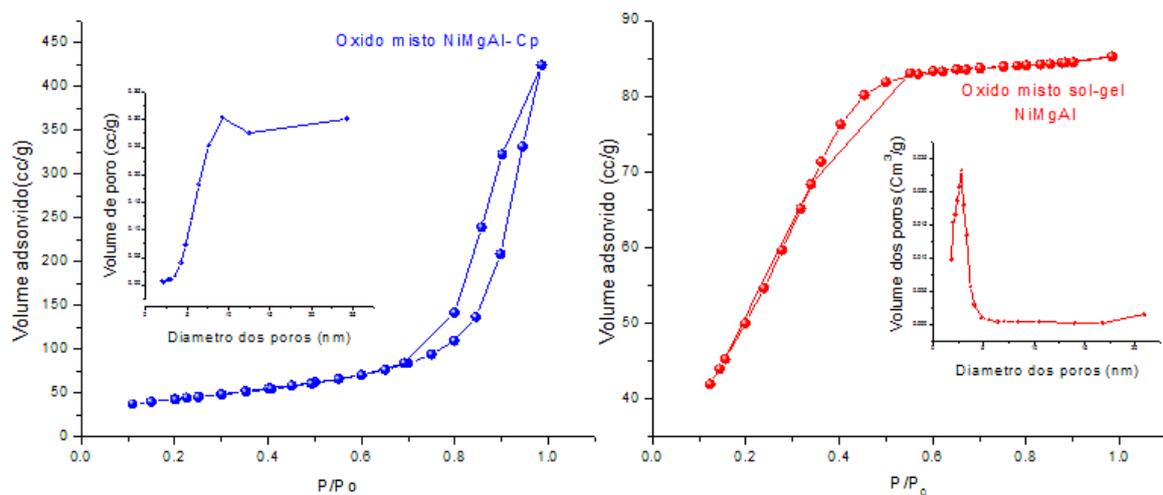


Figura 34. Isotherma de adsorção e distribuição de volume de poros dos óxidos Ni-Mg-Al obtidos pelos métodos de coprecipitação e sol-gel: razão Mg/Al=3 ,15% de níquel, calcinados a 500°C.

No caso das hidrotalcitas obtidas por coprecipitação, a presença de agregados em forma de placa contribui para que os ciclos de histerese sejam mais longos [38]. As hidrotalcitas sol-gel apresentam um ciclo de histerese diferente, já que o colapso da nanocápsula durante o quebra da estrutura forma partículas de

óxidos com morfologias do tipo esferoidal, que minimizam o efeito de histerese resultante da distribuição bimodal destes ciclos [39].

À medida que aumenta a temperatura de calcinação diminui a área superficial e o colapso da estrutura é cada vez mais marcado por um volume de poros maior. As Figuras 35 e 36 mostram o efeito das condições de calcinação sobre as propriedades texturais dos óxidos calcinados, como também o efeito sob a distribuição do volume dos poros.

Comparando as isotermas mostradas na Figura 35, observa-se que existe um efeito de redução da histerese em função das condições de calcinação, o qual é confirmado pela distribuição dos poros da Figura 36. Tipicamente, as hidrotalcitas Mg-Al sol-gel têm um maior volume de poros, devido ao fato desta estrutura não apresentar substituição catiônica. Quando outro metal é incorporado, neste caso níquel, o volume de poros diminui. Prince et al [41] reportaram valores de volume de poro de $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ para hidrotalcitas Mg-Al; neste trabalho, foram encontrados volume de poros menores para óxidos de hidrotalcitas Ni-Mg-Al sol-gel.

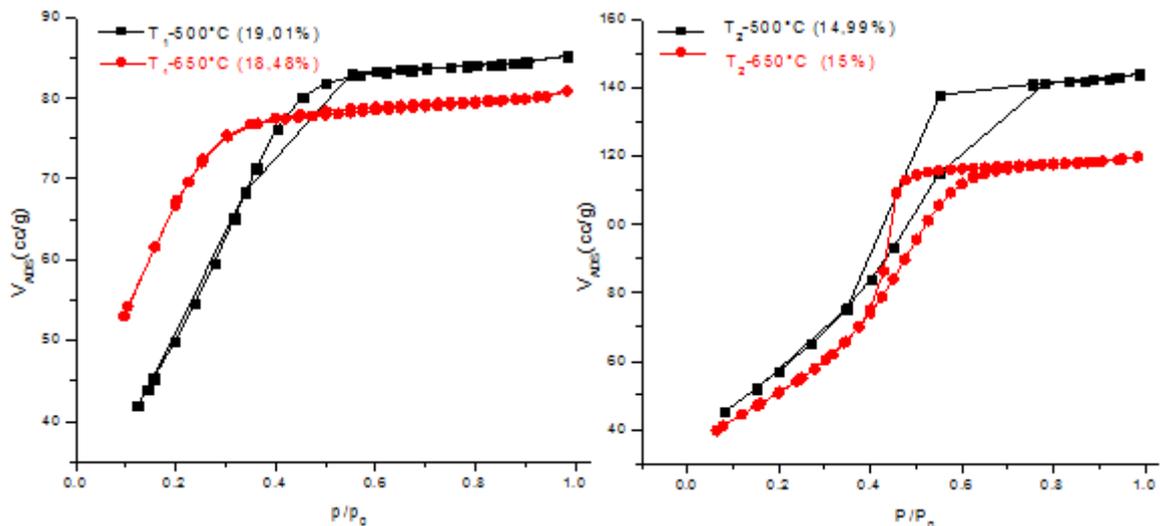


Figura 35. Isotermas de adsorção dos óxidos sol-gel de Ni-Mg-Al calcinados a 500 e 650°C.

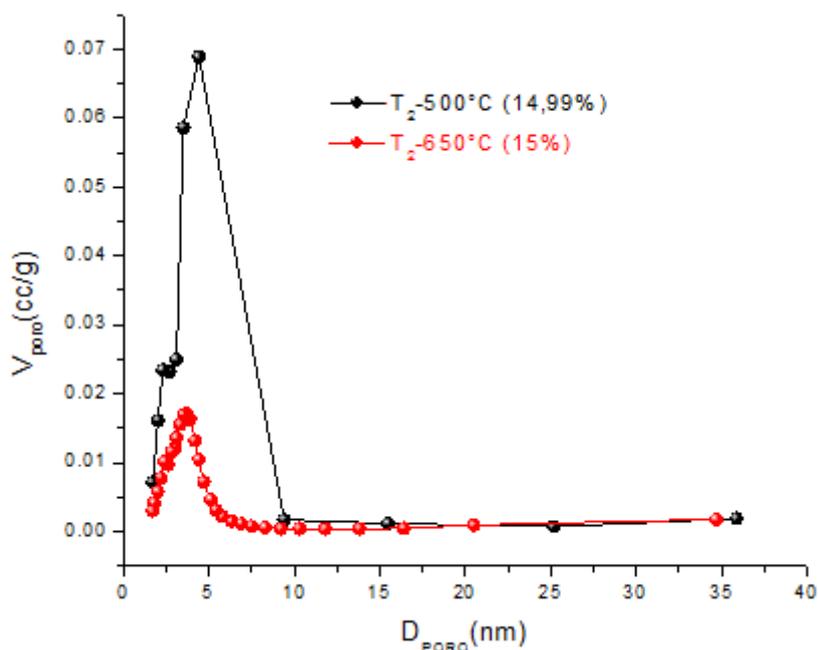


Figura 36. Distribuição de poros dos óxidos sol-gel DE Ni-Mg-Al calcinados a 500 e 650°C com 14,99% e 15% de níquel.

O grau de histerese do óxido misto decresce possivelmente devido a um colapso da estrutura nanocapsular, levando a estruturas semi-esferoidais e a uma distribuição dos poros mais uniforme, junto com diminuições no diâmetro dos poros. Estas hipóteses da causa da histerese e do efeito da calcinação precisam ser confirmadas com estudos de TEM dos óxidos calcinados. A Tabela 14 mostra as propriedades texturais das amostras submetidas à análise de área superficial pelo método BET.

Tabela 14. Parâmetros BET dos óxidos mistos Ni-Mg-Al analisados por fisissorção com N_2

Amostra	Área (m^2/g)	V_{poros} (cm^3/g)	R_{poros} (nm)
Ni-Mg-Al sol-gel T ₁ (19,01%) – 500°C	250	0,125	2,00
Ni-Mg-Al sol-gel T ₁ (18,48%) – 650°C	202	0,132	2,61
Ni-Mg-Al sol-gel T ₂ (14,99%) – 500°C	210	0,223	4,24
Ni-Mg-Al sol-gel T ₂ (15,00%) – 650°C	184	0,185	4,02
Ni-Mg-Al sol-gel T ₃ (4,34%) – 500°C	155	0,1635	6,7
Ni-Mg-Al sol-gel Cp (15%) – 500°C	216	-----	-----
Ni-Mg-Al sol-gel Cp (15%) – 650°C	160	0,642	5,01

Analisou-se a influência do teor de níquel, sob iguais condições de calcinação (650°C). A figura 37 mostra este efeito na distribuição de poros.

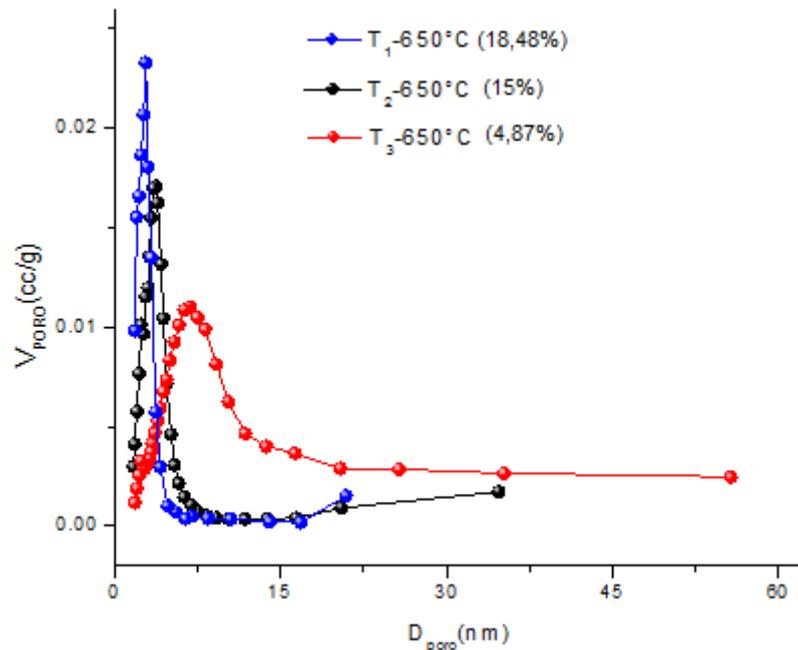


Figura 37. Efeito do teor de níquel na distribuição de volume de poros dos óxidos sol-gel.

Observa-se que à medida que diminui o teor de níquel de 18,48% (T_1) até 4,84% (T_3), esta distribuição muda pouco, isto quer dizer que a distribuição final do volume de poros é mais dependente da calcinação que da carga de níquel. Independentemente do teor, as amostras apresentam distribuição uniforme dos poros.

Observam mudanças mínimas no raio dos mesoporos em função do teor de níquel: o aumento do raio de poros foi desprezível com a diminuição do teor metálico. A distribuição de poros, porém, é mais dependente do processo de ativação dos óxidos mistos que do teor de níquel, já que esta variável exerce influência na formação dos poros e na sua distribuição.

5.6. Determinação da atividade catalítica na reação de reforma de metano com CO₂

5.6.1. Reforma de metano com CO₂ em óxidos de Ni-Mg-Al: Efeito da preparação e atividade catalítica de óxidos obtidos pelos métodos sol-gel e coprecipitação.

Com o objetivo de obter uma primeira informação sobre as propriedades catalíticas, foram testados óxidos de Ni-Mg-Al preparados pelos métodos de coprecipitação (SPC) e sol-gel, estudando-se a distribuição dos produtos em função da temperatura de reação. Os óxidos mistos foram reduzidos, durante 1 h, nas temperaturas mostradas no perfil do TPR da Figura 30, com vazões de mistura H₂: N₂ de 35 mL/min. Após a redução, a temperatura era levada a 750°C, com o fluxo de N₂ mantido em 35 mL/min e os controladores de fluxo mássico de CH₄ e CO₂ eram acionados para dar início à reação de reforma. Os ensaios em cada temperatura foram feitos em triplicata. No final do processo, procedeu-se ao resfriamento do reator, mantendo-se fluxo de N₂. A Figura 38 mostra os resultados de conversão com óxidos mistos de Ni-Mg-Al.

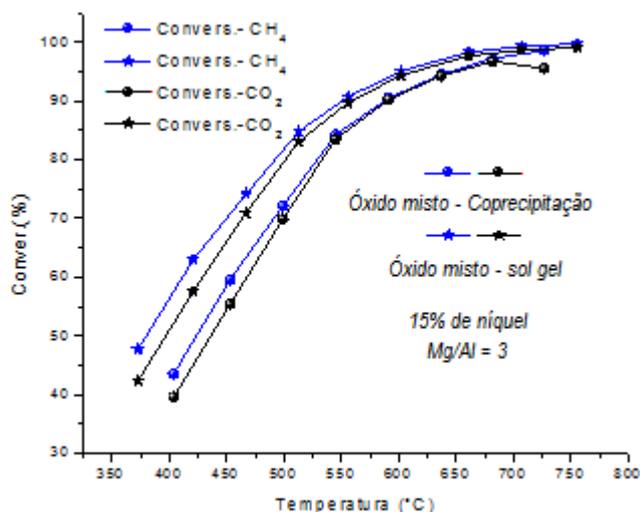


Figura 38. Conversão de CH₄ e CO₂ em função da temperatura para os óxidos mistos de Ni-Mg-Al.

Os óxidos mistos foram ativos na reação de reforma seca, atingindo conversões de 97% a 770°C e apresentando atividade mesmo a 400°C. Os parâmetros de rendimento em CO e H₂ são apresentados na Figura 39.

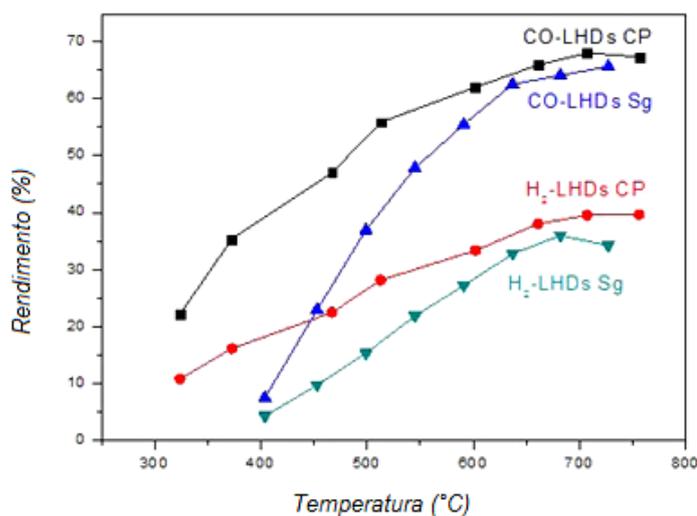


Figura 39. Rendimento em CO e H₂ em função da temperatura para os óxidos mistos.

5.6.2. Reforma seca a 600°C: Efeito da estrutura no controle da reação inversa de deslocamento gás água

5.6.2.1. Óxidos mistos obtidos a partir de precursores sol-gel

A Figura 40 apresenta a conversão de metano com respeito ao tempo. T₁, T₂ e T₃ referem-se, respectivamente, a teores de níquel encontrados na análise química para duas condições de calcinação. A 600°C é possível analisar a atividade catalítica em função da conversão de metano e CO₂, junto com fenômenos termodinâmicos associados à promoção da reação inversa de deslocamento gás-água e ao rendimento.

A conversão máxima atingida foi de 61% de metano para o óxido misto T₂ (15% de níquel) calcinado a 650°C, seguida do mesmo óxido calcinado a 500°C (14,99%). Observa-se também na Figura 40 uma abrupta queda da conversão de metano para os óxidos com teores mais baixos de níquel (4,34% e 4,87%) e uma atividade intermediária para os óxidos com maiores teores de níquel (19,01%, 18,48%). O aumento da temperatura de calcinação favoreceu as conversões de CH₄ e CO₂, por fornecer estabilidade estrutural durante a etapa de formação do óxido misto e durante a formação das partículas metálicas pelo aumento do tamanho dos cristais da fase periclase MgO, que promove estes fenômenos de redução metálica [24,25].

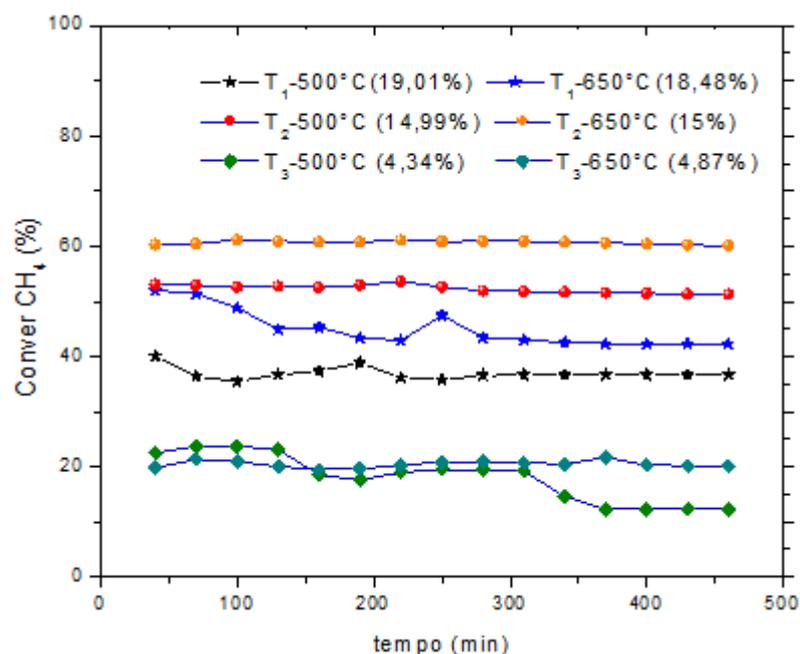


Figura 40. Conversão de metano a 600°C para os óxidos obtidos de hidrotalcitas sol-gel.

A Figura 41 apresenta a conversão de CO₂ a 600°C sobre estas amostras, em função do tempo de reação. As estruturas dos catalisadores com 14,99% e 15% de níquel (T₂) favoreceram também a conversão de CO₂. Pode-se dizer que um aumento na temperatura de calcinação dos óxidos favorece a obtenção de um óxido misto, ativo na conversão de metano e CO₂ e que este, por sua vez, controla os efeitos da reação inversa de deslocamento gás-água e da reação de Boudouard de formação de coque (eq. 30).



Estas observações ser relacionadas com a redução, pois como mostram os resultados da Tabela 10, os óxidos calcinados em temperaturas mais altas apresentaram maior grau de redução. Observa-se uma variação de conversão de CO₂ com o tempo similar à conversão de CH₄.

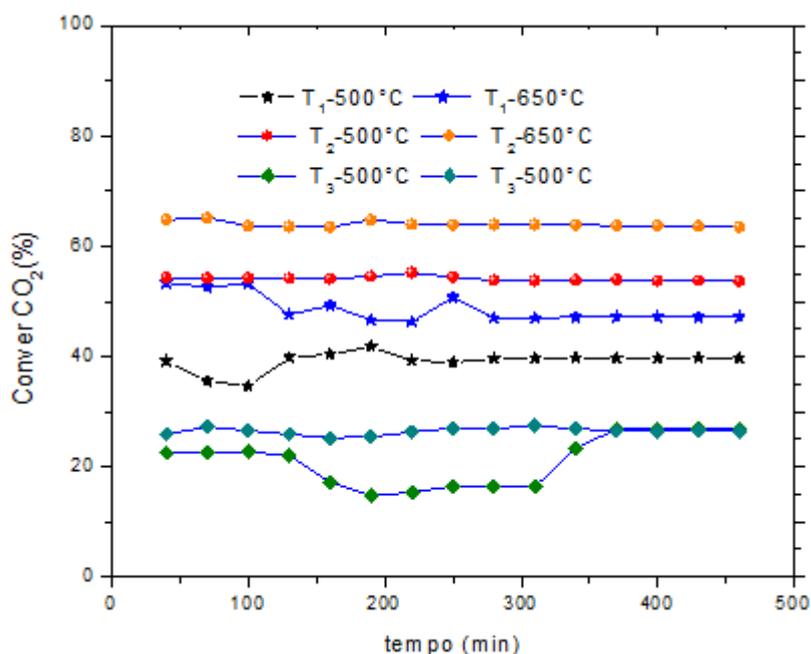


Figura 41. Conversão de CO₂ a 600°C para os óxidos obtidos de hidrotalcitas sol-gel

A Figura 42 apresenta os resultados de rendimento em CO a 600°C. A análise deste resultado é importante, já que se produz CO pela reação de reforma seca e pela inversa da reação de deslocamento gás água. Os catalisadores calcinados a 650°C apresentaram menor rendimento a CO nessa temperatura, na qual a formação de CO é favorecida termodinamicamente [3], devido a que os cristais grandes da fase periclase encontrados a temperaturas maiores (Tabela 10) minimizam os efeitos de adsorção do CO₂ e promovem os mecanismos de desidrogenação do CH₄.

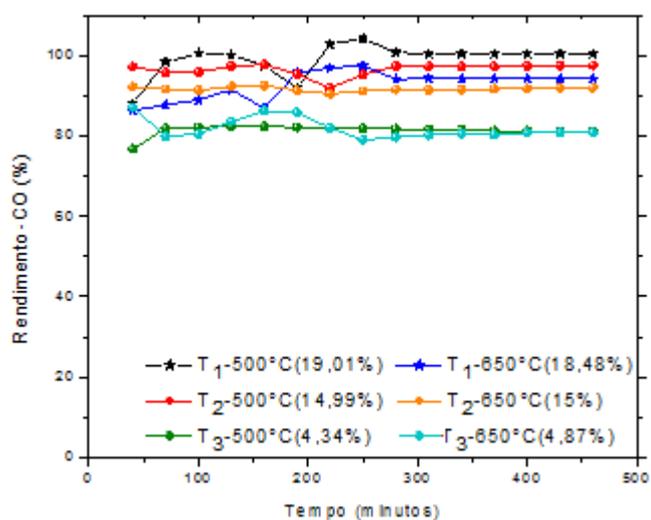


Figura 42. Rendimento dos óxidos sol-gel na formação de CO a 600°C.

Os óxidos obtidos a 650°C controlam melhor a formação de CO gerado pelos efeitos da reação inversa de deslocamento gás água nesta condição e, ao mesmo tempo, promovem a formação de hidrogênio, como mostra a Figura 43 que apresenta o rendimento em H₂ sobre os óxidos calcinados.

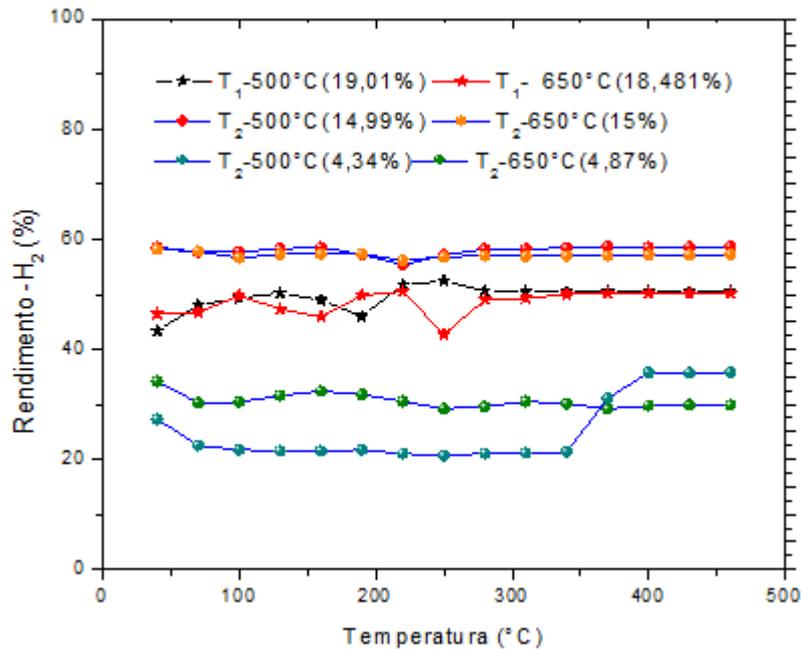


Figura 43. Rendimento a H₂ em óxidos sol-gel a 600°C.

O óxido calcinado a 650°C com teor de níquel de 15%(T₂) oferece uma estrutura que controla a formação de CO e também a taxa de reação para formação de hidrogênio. Catalisadores que controlem a taxa de formação de CO e que sejam ativos na formação de H₂ possuem uma estrutura de óxido misto seletivo, reativo e com porosidade adequada para controlar fenômenos de deposição de coque que, embora aconteçam mais marcadamente a temperaturas acima de 750°C, nesta etapa e sob estas condições começam a ocorrer. A Figura 44 mostra as razões H₂/CO para todos os óxidos a 600°C.

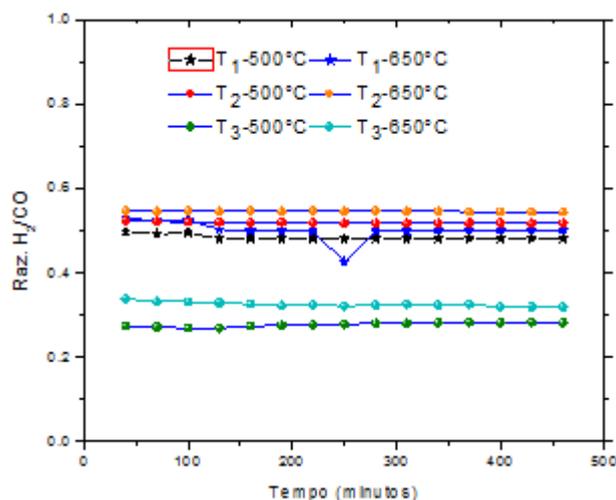


Figura 44. Razão H_2/CO dos óxidos sol-gel calcinados a 500 e 650°C a 600°C.

Para explicar a queda na atividade dos catalisadores nestas condições, em função das quantidades de carbono e de hidrogênio molecular formado, foram analisados os balanços de massa para carbono e hidrogênio, que apresentam as seguintes formas:

$$(C)_{\text{Entra}} - (C)_{\text{Sai}} + (C)_{\text{Produzido}} = \frac{d(C)}{d(t)} = C_{\text{depositado}} \quad (\text{eq.31})$$

$$(H_2)_{\text{Entra}} - (H_2)_{\text{Sai}} + (H_2)_{\text{Produzido}} = \frac{d(H_2)}{d(t)} = (H_2)_{\text{Consumido}} = (H_2O_{\text{Formada}})_{\text{Rx-deslocamento}} \quad (\text{eq.32})$$

O acúmulo de carbono está relacionado com o coque depositado nos catalisadores, e no caso do balanço de hidrogênio, o acúmulo pode ser interpretado como água formada na reação inversa de deslocamento gás água ou pela constituição de um polímero, que se forma junto com o encapsulamento de coque sobre a partícula metálica.

A Tabela 15 mostra as quantidades, em mols, de carbono e hidrogênio calculados a partir dos balanços mássicos para 8 h de reação a 600°C.

Tabela 15. Resultados do carbono e hidrogênio formado a 600°C calculado pelos balanços molares das equações 38 e 39.

Catalisadores	Carbono (g/s)	Hidrogênio (g/s)
T ₁ -500 (19,01%)	$7,83E^{-4}$	$7,31E^{-05}$
T ₁ -650 (18,48%)	$6,26 E^{-4}$	$7,74 E^{-05}$

T ₂ -500 (14,99%)	7,74 E ⁻⁴	9,57 E ⁻⁰⁵
T ₂ -650 (15%)	8,72 E ⁻⁴	11,07E ⁻⁰⁵
T ₃ -500 (4,34%)	2,3 E ⁻⁴	2,49E ⁻⁰⁵
T ₃ -650 (4,87%)	3,1 E ⁻⁴	3,42E ⁻⁰⁵

O óxido com teor de 18,48% de níquel formou menor quantidade de carbono e menor quantidade de água na reação inversa de deslocamento gás água, contrario aos perfis de atividade catalítica. Observam-se valores mais baixos para os teores de 4,34% e 4,87%, pela baixa atividade que apresentaram estes óxidos.

Observam-se razões H₂/CO entre 0,3 e 0,6, devido à formação majoritária de CO pelo efeito da reação inversa de deslocamento gás-água. A calcinação como variável de ativação destes materiais cumpre um papel fundamental na formação de estruturas seletivas à formação de hidrogênio. Uma leve diminuição no diâmetro dos poros é observada em função de um aumento da temperatura de calcinação (Tabela 12); isto pode favorecer o controle da formação de CO, que depende mais do tamanho dos mesoporos que dos sítios metálicos de Ni⁰ [45].

5.6.3. Reforma seca a 800°C: Efeito da estrutura do catalisador na atividade catalítica e na desativação

O objetivo dos testes catalíticos a altas temperaturas é medir a atividade catalítica dos óxidos mistos durante a reação e observar sua influência na distribuição dos produtos, determinada a partir de variáveis, tais como a conversão de metano, de CO₂ e o rendimento a CO e H₂.

Os resultados mostram alta atividade catalítica destes óxidos e boa estabilidade térmica. Após 8 horas de reação a altas temperaturas, os catalisadores mantêm alta atividade. Nesta condição de temperatura pode ocorrer severa formação de carbono pelo efeito da composição do metano que dá início aos fenômenos de formação de carbono filamentosos, desativando os sítios metálicos de níquel. Não se observaram efeitos de aumento na pressão no reator. Este aumento poderia ser um indicativo da formação de carbono filamentosos no leito catalítico.

As Figuras 45 e 46 mostram a estabilidade dos valores de conversão

de CH_4 e CO_2 durante 8 horas de reação, utilizando os óxidos mistos de Ni-Mg-Al obtidos pelo método sol-gel, com vários teores de níquel, obtidos a temperaturas de calcinação de 500 e 650°C. Observa-se alta atividade catalítica, com exceção do catalisador com 19,01% de níquel calcinado a 500°C, cuja atividade decresceu de 75% a 60%. Os demais catalisadores apresentaram conversões de metano constantes ao longo do tempo, com valores entre 65 e 99%.

Nesta temperatura é necessário que o catalisador seja seletivo, para que leve à formação de hidrogênio nos sítios metálicos e controle os efeitos de desativação pela decomposição do metano no mesmo sítio, além de que, de acordo com estudos realizados [3], estes óxidos mistos devem apresentar estruturas com tamanhos de poros não tão altos de modo a evitar os efeitos rápidos da adsorção de CO_2 e formação excessiva de CO. O catalisador mais ativo na conversão de metano foi o calcinado a 650°C com 15% de níquel (T_2). O processo de adsorção do metano e formação da molécula de H_2 é representado pela equação 33.

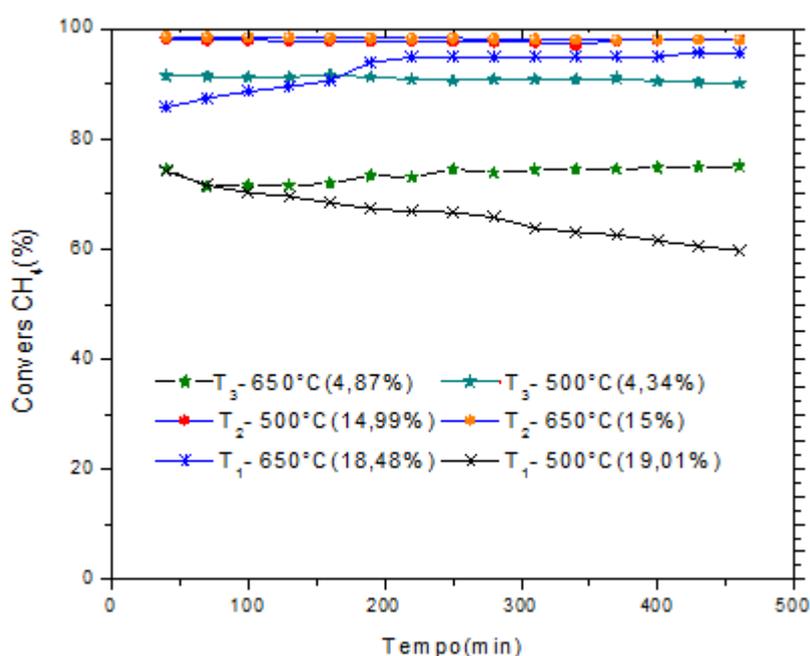
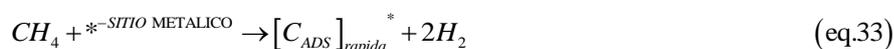


Figura 45. Conversão de metano a 800°C com óxidos mistos sol-gel de Ni-Mg-Al.

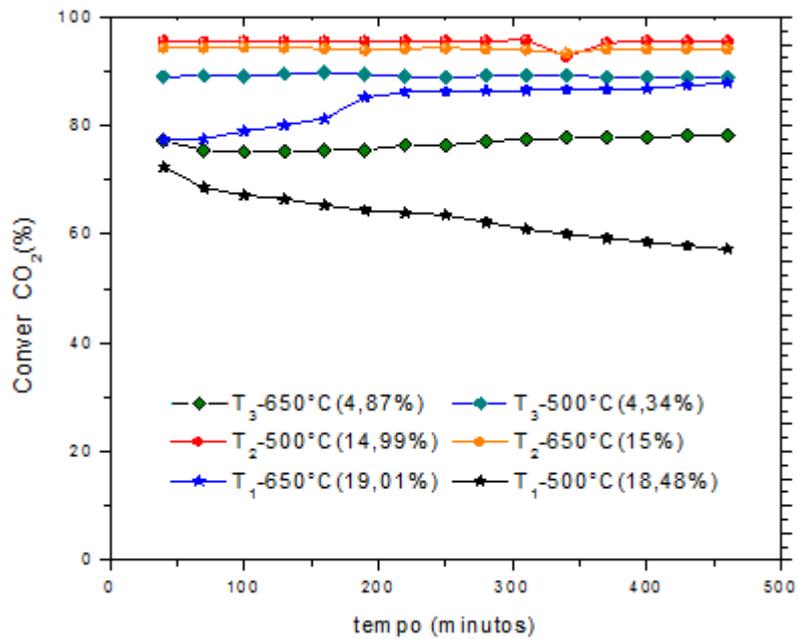


Figura 46. Conversão de CO₂ a 800°C com óxidos mistos sol-gel de Ni-Mg-Al.

A queda na atividade catalítica do óxido com teor T₁ (19,01%), calcinado a 500°C ocorreu devido a possíveis efeitos de instabilidade estrutural deste durante a reação a 800°C pela aglomeração de partículas de níquel e possível sinterização. A Figura 47 mostra a razão H₂/CO a 800°C. Atingiu-se uma razão molar máxima de 0.78 com o catalisador T₁ (18,48%) calcinado a 650°C.

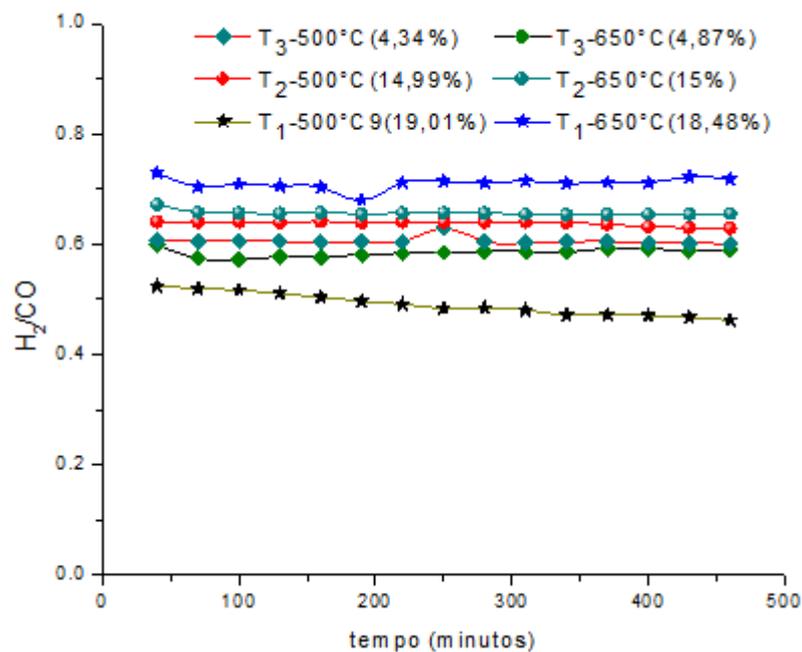


Figura 47. Razão H₂/CO para os óxidos mistos sol-gel sob três teores de níquel a 800°C.

Mesmo que os óxidos com teores de 14,99% e 15% de níquel tenham atingido valores superiores de conversões de metano e CO₂, a formação de gás de síntese também pode ser influenciada por uma soma de fatores, tais como a área superficial, a carga metálica e seus efeitos em conjunto. O óxido misto com 18,48% de níquel apresenta maior área superficial quando calcinado a 650°C que associada ao fato de possuir estabilidade estrutural fornecida pela calcinação, contribui para melhorar a taxa de formação de H₂. Também se encontra para este óxido poros que levaram a uma isoterma sem histerese, mostrada na Figura 35, que podem estar contribuindo para diminuição da formação de CO, em função de um controle na adsorção de CO₂.

A 800°C forma-se uma mistura de gases com razão molar H₂/CO mais próxima de 1, já que desaparecem os efeitos de formação excessiva de CO, associados à reação inversa de deslocamento gás-água.

Na teoria, a reação inversa de deslocamento gás água nesta condição de temperatura não é promovida. Mesmo assim, foram realizados os balanços mássicos para o carbono depositado e para o hidrogênio formado como água e encontraram-se os valores mais baixos para o catalisador calcinado a 650°C com 15% de níquel incorporado, segundo o mostrado na Tabela 16.

Tabela 16. Carbono e hidrogênio formados a 800°C, calculados pelos balanços molares das equações 38 e 39.

<i>Catalisadores</i>	<i>Carbono (g/s)</i>	<i>Hidrog_{água} (g/s)</i>
T ₁ -500 (19,01%)	10,68 E ⁻⁴	1,58 E ⁻⁴
T ₁ -650 (18,48%)	11,40 E ⁻⁴	1,69 E ⁻⁴
T ₂ -500 (14,99%)	13,55 E ⁻⁴	1,8 E ⁻⁴
T ₂ -650 (15%)	9,97 E ⁻⁴	7,17 E ⁻⁵
T ₃ -500 (4,34%)	12,25 E ⁻⁴	1,6E ⁻⁴
T ₃ -650 (4,87%)	10,26 E ⁻⁴	1,34 E ⁻⁴

A taxa de reação é mais alta a 800°C do que a 600°C, porem a formação de coque pode aumentar significativamente em função no numero de mols

de metano e CO₂ que são dissociadas nos sítios metálicos.

5.6.4. Reatividade dos óxidos mistos obtidos pela troca iônica de hidrotalcitas Mg-Al sol-gel com Ni-EDTA

Tsyganok et al [27] reportam a obtenção de um óxido misto a partir de troca iônica de níquel complexado com EDTA com hidrotalcitas Mg-Al preparadas por coprecipitação, que apresentaram bons resultados de estabilidade durante 8 horas.

Neste trabalho, foi realizada troca iônica usando hidrotalcitas Mg-Al sol-gel. Segundo os autores acima citados [27,42], a troca iônica acontece nas lamelas e a formação de partículas metálicas se inicia durante o colapso da estrutura hidrotalcita Mg-Al. Assim, poderia estar ocorrendo um processo de troca iônica nas lamelas com os ânions metóxi, como sugere a Figura 48. Os óxidos obtidos pela troca iônica apresentaram alta atividade catalítica na formação de gás de síntese.

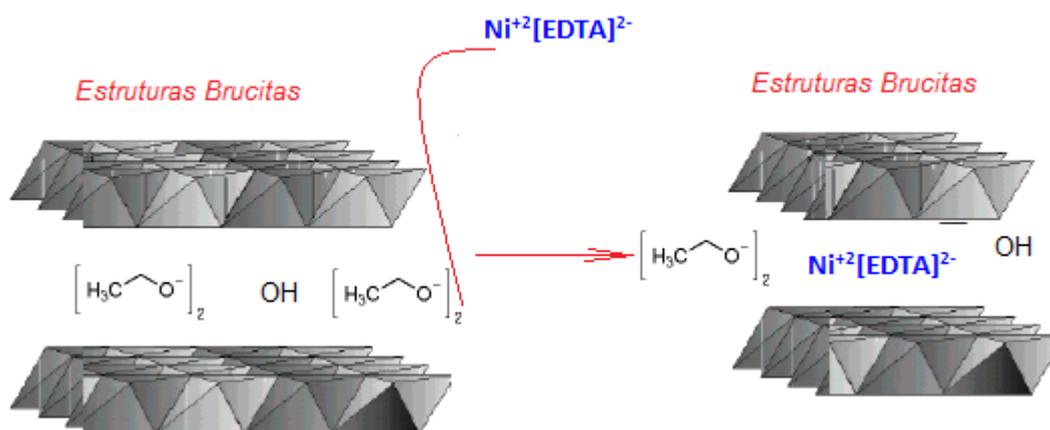


Figura 48. Possível mecanismo de troca iônica em hidrotalcitas sol-gel de Mg-Al.

De modo contrário ao encontrado nos óxidos mistos obtidos a partir de hidrotalcitas sol-gel, um aumento do teor de níquel favorece a conversão de metano e CO₂. As hidrotalcitas sol-gel de Mg-Al podem conter até 3 tipos de ânions de compensação e como o processo de troca iônica fisicamente acontece nas lamelas, o grau de substituição pode depender, em certa medida, do teor de níquel. Os estudos de troca iônica em hidrotalcitas têm sido desenvolvidos a partir da química inorgânica e da predição dos mecanismos de incorporação de metais; neste trabalho se realizou a troca iônica em meio inorgânico a partir de hidrotalcitas Mg-Al obtidas por síntese orgânica.

Mediante análise de espectroscopia de infravermelho seria possível tentar explicar as interações que existem nas lamelas das hidrotalcitas Mg-Al sol-gel e os tipos de ânions majoritários que estão nelas. Assim, estudar aspectos relacionados à troca iônica poderia servir para aperfeiçoar este processo mediante, por exemplo, o uso de outros agentes quelantes que possam interagir de uma maneira que favoreça o processo de troca iônica e o crescimento das partículas de níquel.

Observou-se nos testes catalíticos com óxidos mistos sol-gel calcinados a 650°C efeitos de formação excessiva de CO, pela reação inversa de deslocamento gás água, diminuindo a formação de hidrogênio e afetando a razão H₂/CO atingida. A Figura 49 apresenta o rendimento a CO e H₂ com óxidos mistos com 15 e 9% de níquel, calcinados a 500°C durante 24 horas.

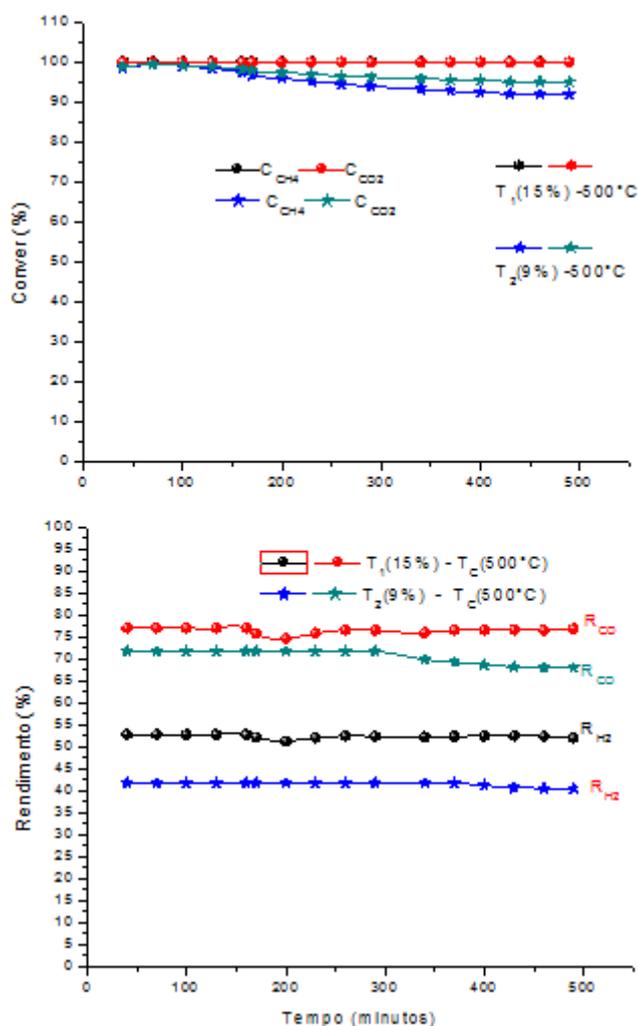


Figura 49. Conversão de CH₄ e CO₂ e rendimento a CO e H₂ a 800°C, com óxidos obtidos pela troca iônica de Ni[EDTA] com hidrotalcitas de Mg-Al sol-gel: 15 e 9% de níquel, razão Mg/Al =3.

Atingiram-se rendimentos máximos de H_2 de 51% e de CO de 75% com óxido com 15% de níquel.

Os óxidos com 3% de níquel não foram testados devido à troca iônica ineficiente que aconteceu durante a preparação que dificultou a separação do gel formado com aglomerados produzidos pelo complexo quelante com as hidrotalcitas Mg-Al sol-gel.

Os óxidos com 15% e 9% apresentaram alta atividade catalítica e baixa estabilidade estrutural, pois se observou aumento da pressão interna e entupimento do reator durante os testes catalíticos. Finalmente, analisou-se a razão molar H_2/CO dos óxidos mistos, mostrada na Figura 50.

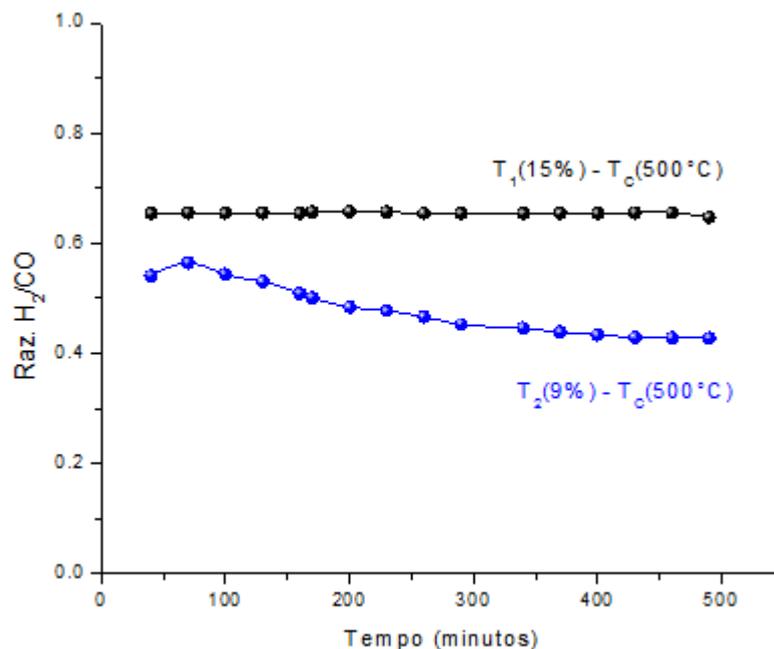


Figura 50. Razão H_2/CO dos óxidos mistos obtidos por troca iônica: 15 (T_1) e 9% (T_2) de níquel.

Atingiu-se uma razão molar H_2/CO máxima de 0,65 nestes óxidos devido à alta formação de CO, pelo efeito da reação inversa de deslocamento gás água.

Um fator chave na perda de estabilidade estrutural observada nestes óxidos mistos pode estar relacionado ao fato de que existem diversos tipos de interações metal-suporte, representados pelos diversos picos de redução encontrados nos TPR- H_2 da Figura 32. Os mecanismos de troca iônica nestas hidrotalcitas sol-gel não têm sido estudados do ponto de vista físico-químico para

desenvolvimento de catalisadores de níquel; na literatura só há estudos reportados ao desenvolvimento de nanoestruturas esferoidais [41]. Isto pode representar uma dificuldade no preparo destes óxidos em função da necessidade de obter óxidos ativos e estáveis na reação de reforma de metano com CO_2 .

5.7. Estudo da deposição de coque sobre óxidos de Ni-Mg-Al: efeitos da temperatura de reação, teor metálico e ativação

Os ensaios de TPO apresentaram resultados interessantes em função de fatores dados pela atividade de partículas metálicas e pela perda mínima de massa e, em alguns casos, ganho de massa, devido a um efeito de oxidação de partículas metálicas que se mantiveram reduzidas após serem retiradas do reator. Os perfis TG-DTA foram completamente diferentes em função das condições de reação testadas. A Figura 51 apresenta os resultados de TPO para os óxidos sol-gel calcinados a 500 e 650°C, após 8 horas de reação a 600°C e com teores de Ni de 15, 9 e 3%. Perdas de massa em baixas temperaturas (até 150°C) estão associadas à remoção de materiais líquidos e gasosos retidos na estrutura porosa. Observa-se também um ganho de massa em temperaturas intermediárias pelo efeito da oxidação do níquel metálico que se manteve reduzido após retirada do reator.

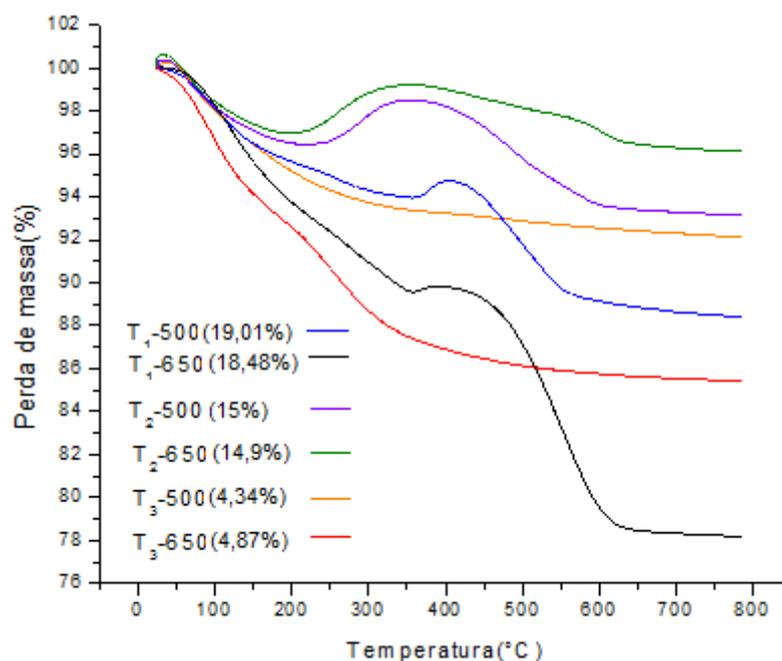


Figura 51. Perfil TG dos óxidos após da reação de reforma de metano com CO_2 a 600°C durante 8 horas.

A estabilidade destes óxidos com respeito ao controle de formação de coque depende em grande medida dos tipos de interação formadas entre átomos de níquel e a estrutura Mg-Al. O perfil de TPO mostra que a temperatura de calcinação e uma leve redução do teor de níquel favorecem o controle da deposição, como no caso do catalisador com teor de 9% e temperatura de calcinação de 650°C. Este resultado junto com os testes catalíticos indica que esta condição permite obter partículas metálicas dispersas e reativas como também resistentes à deposição. Teoricamente, o que acontece pode ser representado pelas equações 34, 35 e 36:



Mediante a análise térmica pode-se observar os picos relacionados aos eventos exotérmicos, onde partículas de níquel são oxidadas a óxido de níquel. Este processo libera energia e da força destas mudanças térmicas vai depender a resistência à oxidação e à dissociação de oxigênio, que promove a perda de massa pela eliminação de coque [27].

O perfil DTA da Figura 52 apresenta as mudanças térmicas no óxido misto em função da temperatura de calcinação durante aquecimento na presença de O_2 . Observa-se um pico endotérmico relativo à eliminação de água e de CO_2 formado e um pico exotérmico correspondente à etapa de oxidação de níquel metálico.

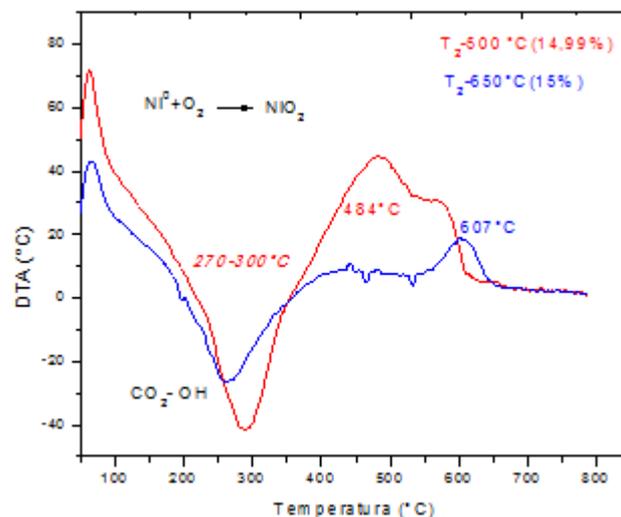


Figura 52. Perfil DTA dos óxidos mistos com 15% e 14,99% de níquel após de reação a 600°C.

Estes resultados evidenciam que a calcinação gera um efeito nas partículas de níquel de resistência à oxidação. Segundo a literatura [27], no intervalo de 450 até 640°C podem acontecer estes fenômenos de oxidação que dependem em grande medida das ligações entre os átomos de níquel e o suporte de Mg-Al, devido a oxidação rápida de níquel metálico que acontece onde existem forças de ligação fracas entre Ni reduzido e o suporte $MgAlO_x$.

A calcinação como parâmetro de preparação de óxidos mistos fornece estabilidade a estes óxidos e resistência na deposição de coque. Esta resistência à oxidação pode estar influenciando no controle dos mecanismos de deposição de coque que acontecem nos sítios metálicos.

A Figura 53 apresenta o diagrama TG das amostras após reação de reforma de metano com CO_2 a 800°C.

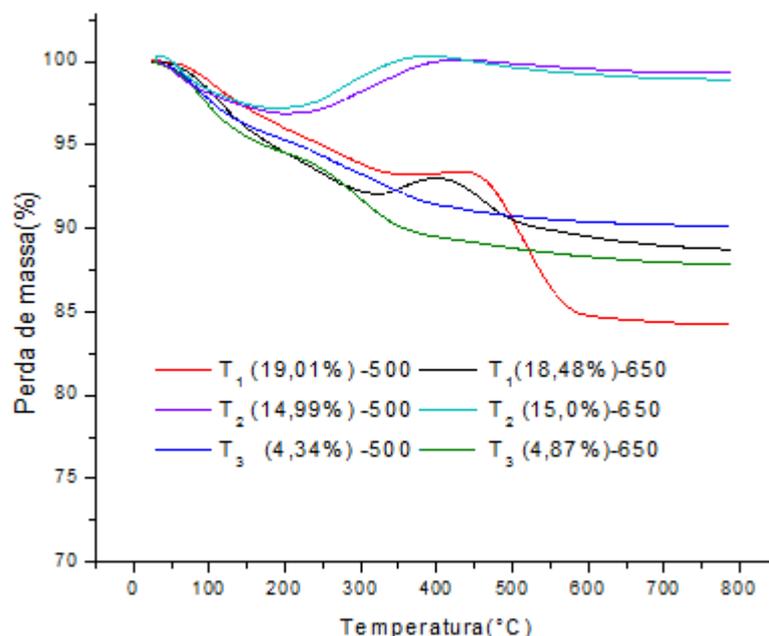


Figura 53. Diagrama TG dos óxidos mistos sol-gel após dos testes catalíticos a 800°C.

Observa-se um ganho de massa nos catalisadores com teores de níquel de 19,01% e 18,48% calcinados a 500 e 650°C, junto com uma grande perda de massa pela formação de CO_2 , enquanto que as amostras com teores de 14,99% e 15% apresentaram um ganho de massa pela oxidação de partículas de níquel metálico a óxido de níquel em 377 e 430°C respectivamente, sem perda de massa

apreciável, exibindo baixa deposição de coque. Por outro lado, não se observa ganho de massa pela oxidação de níquel metálico nas amostras com teores mais baixos (4,34% e 4,87%). A desativação neste caso acontece pela pouca presença de partículas metálicas, que se confirma pela perda de massa mostrada para estas partículas na Figura 53 e porque não se observou oxidação de níquel metálico. Pode-se dizer que o óxido misto com 15% de níquel calcinado a 650°C oferece estabilidade e controle na deposição de coque tanto a 600°C como a 800°C, onde os efeitos de deposição são mais agressivos.

Finalmente na Figura 54, a perda de massa é comparada em função da temperatura de reação para confirmar as hipóteses a cerca da formação de coque e os efeitos termodinâmicos da promoção da reação inversa de deslocamento gás água a 600°C.

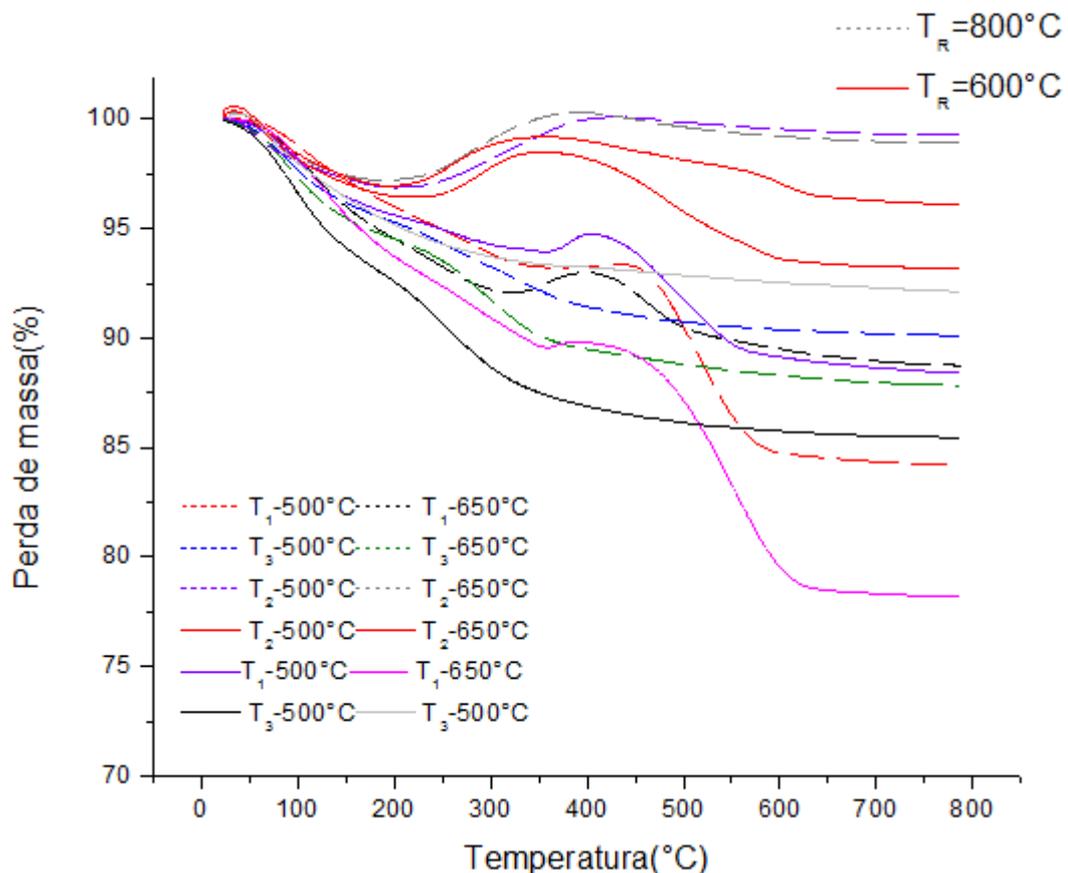
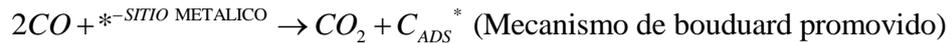
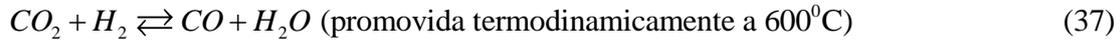


Figura 54. Perfil TGA dos óxidos mistos calcinados a 600 e 800°C em diferentes condições de calcinação.

Pode-se observar no perfil TGA, o efeito promotor de formação de coque a 600°C pela formação de CO pela reação inversa de deslocamento gás

água. Esta formação excessiva de CO afeta a atividade dos sítios metálicos e finalmente termina desativando os catalisadores além de também promover a reação de Boudouard, a qual pode estar acontecendo segundo a equação estequiométrica abaixo mostrada:



Quando se forma uma maior quantidade do monóxido de carbono, promove-se o mecanismo de formação de coque no sítio metálico. Estes efeitos indesejáveis podem ser evitados aumentando a temperatura de reação [17], devido a que o efeito da desativação pela decomposição do metano em altas temperaturas é mais controlável, pois depende mais das condições de redução que dos efeitos associados a outras reações. Observa-se também que as condições de calcinação representam um parâmetro fundamental no controle da desativação, tanto a 800°C como a 600°C. Após os testes catalíticos restaram partículas metálicas ativas na superfície, evidenciado pelo ganho de massa, o qual é mais pronunciado no óxido calcinado a 650°C.

5.8. Atividade catalítica do óxido misto Ni-Mg-Al na reforma de biogás

A estrutura mais estável, que apresentou melhor desempenho no processo de reforma do metano com CO₂, foi o óxido misto calcinado a 650°C obtido de hidrotalcitas sol-gel com 9% de níquel. Este óxido misto apresentou alta atividade catalítica na reforma de biogás a 800°C com razões molares de CH₄/CO₂ de 1.5, mantendo-se a relação W/F utilizada nos experimentos anteriores. A Figura 55 mostra estes resultados.

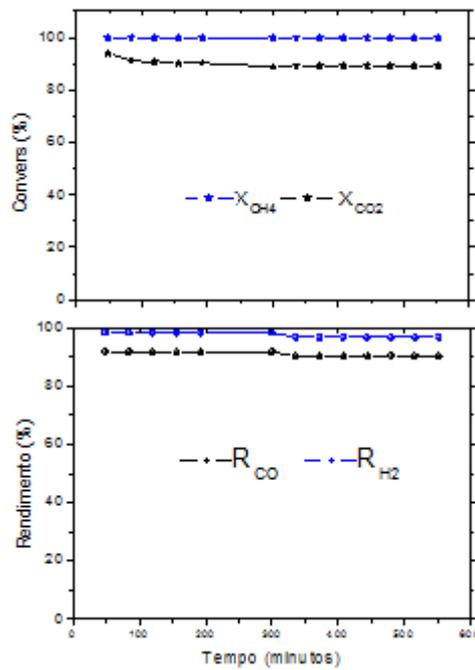


Figura 55. Conversão e rendimento para CH_4 , CO_2 (X_i) e H_2 , CO (R_i) no reforma de biogás. CH_4/CO_2 : 1.5. $T_r = 800^\circ C$

O óxido apresentou alta atividade catalítica na formação de gás de síntese; um aumento na quantidade de metano pode estar promovendo maior formação de hidrogênio e controlando as excessivas taxas de produção de CO. Atingiu-se razões molares de H_2/CO próximas ao valor teórico ideal de 1, conforme mostra a Figura 56.

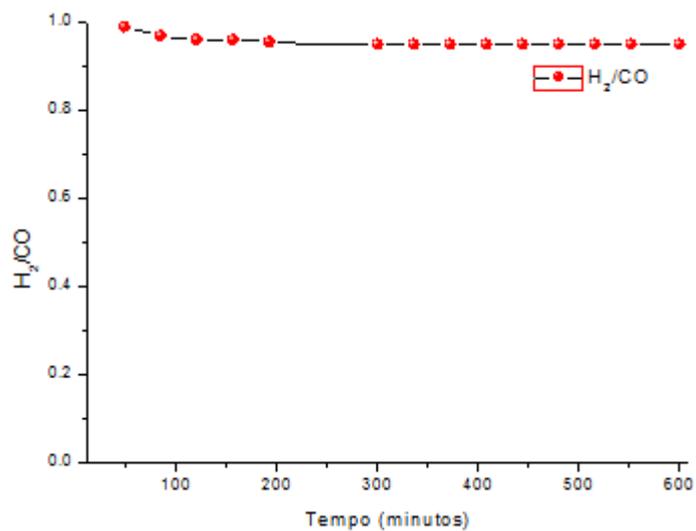


Figura 56. Razão H_2/CO na formação de gás de síntese a partir de biogás para o óxido misto com 9% de níquel, calcinado a $650^\circ C$: $CH_4/CO_2 = 1.5$, $T = 800^\circ C$.

A Figura 57 mostra a composição dos efluentes na saída.

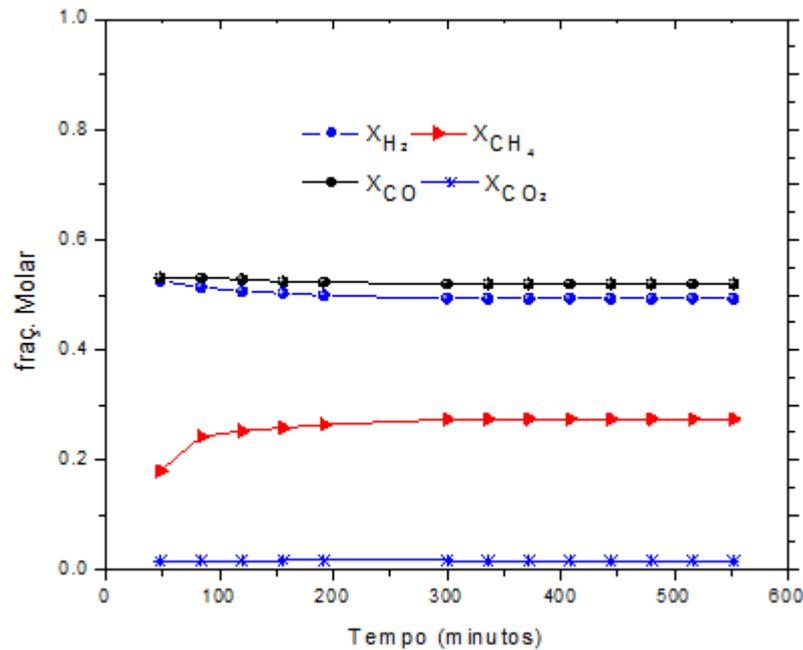
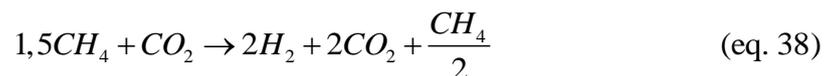


Figura 57. Composições dos efluentes para o reforma de biogás

No equilíbrio, para a reação de reforma de metano com CO_2 , tipicamente se atingem frações molares de 0.5 para hidrogênio e monóxido de carbono. O efeito do aumento na quantidade do metano baseia-se em maior formação de hidrogênio e um controle na formação de CO.



Nos efluentes, observou-se existência de metano que não reagiu, juntamente com hidrogênio e CO.

5.9. Morfologia das hidrotalcitas, óxidos mistos e coque formado

Foram observadas morfologias capsulares nas hidrotalcitas sol-gel. Na literatura se reporta [41] que na formação de hidrotalcitas multimetalicas, a carga de metal não afeta a estrutura nanocapsular característica destes materiais, já que esta não se forma só quando é usado água na síntese de LDHs. A Figura 58 mostra a morfologia nanocapsular de hidrotalcitas sol-gel de Ni-Mg-Al com 15% de níquel (T_2).

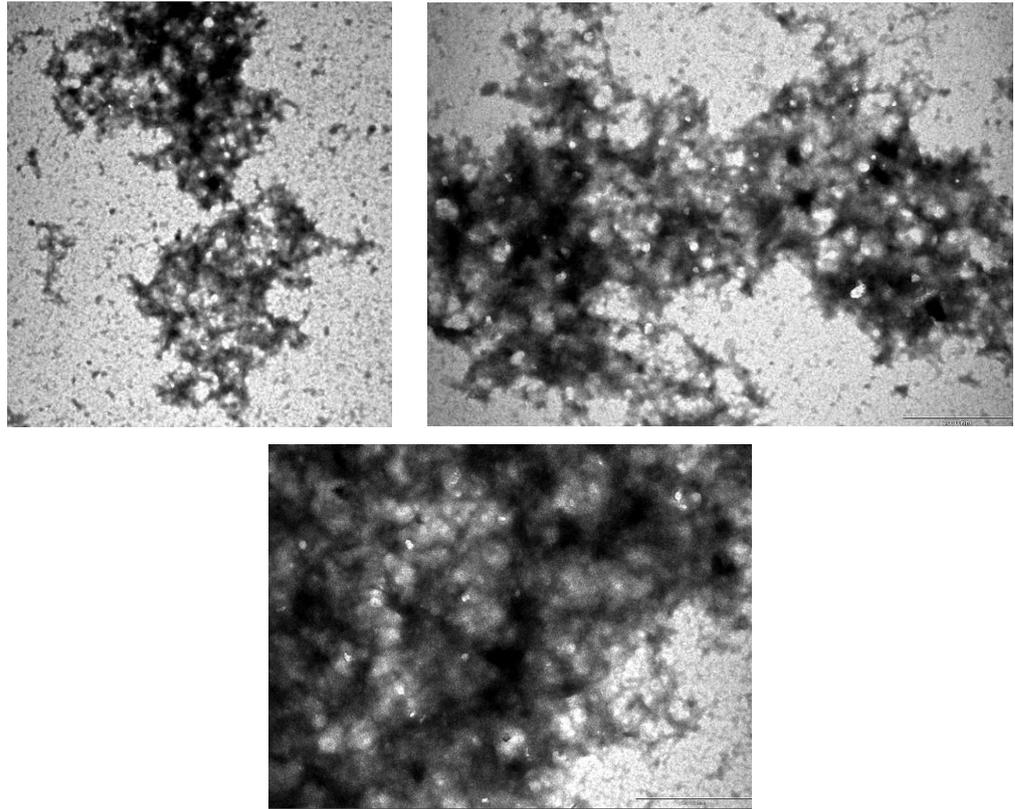


Figura 58. Micrografias (TEM) para LDHs sol-gel de Ni-Mg-Al com 15% de níquel: aumento de 56000x, 88000x e 115000x. Escala 1: 2000 nm.

A estrutura de baixa cristalinidade, encontrada nos estudos de DRX e representados no difratograma de raios-X da Figura 22 é ocasionada pelo efeito da deformação da célula unitária da estrutura brucita. Esta deformação é localizada nos espaçamentos catiônicos da célula. A Figura 59 apresenta os possíveis efeitos de deformação encontrados nas LDHs sol-gel de Ni-Mg-Al e as estruturas da brucita.

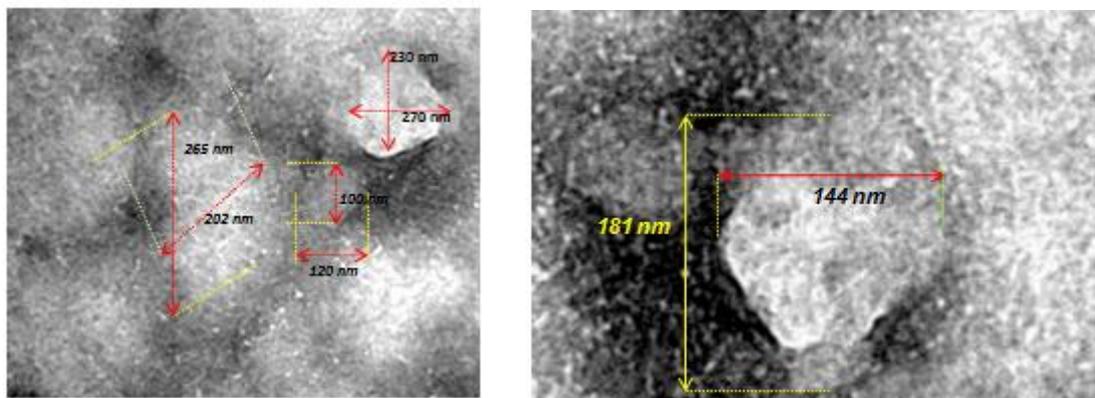


Figura 59. Imagens de microscópio eletrônico de transmissão das dimensões das estruturas da brucitas nas LDHs de Ni-Mg-Al. Aumento de 530000x e 880000x. Escala 2000 nm.

Quando a LDHs colapsa, forma-se o óxido misto com morfologias nanoesferoidais. Tipicamente, os óxidos obtidos a partir de hidrotalcitas apresentam morfologia em forma de placas, que se organizam de acordo com as condições do colapso da estrutura (ex: condições de ativação, envelhecimento, etc) [46]. Os óxidos mistos aqui observados apresentaram morfologia globular em forma de aglomerados, como mostra a Figura 60.

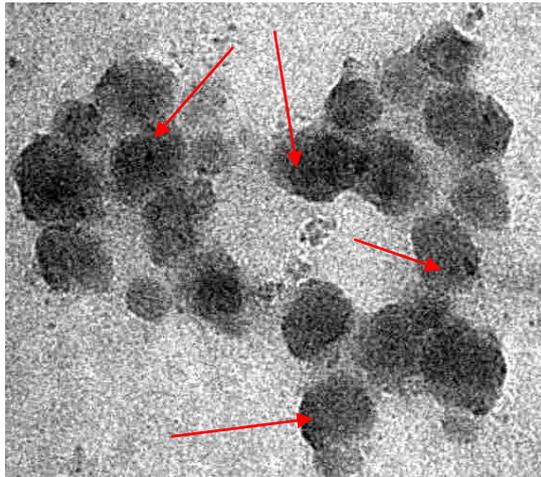
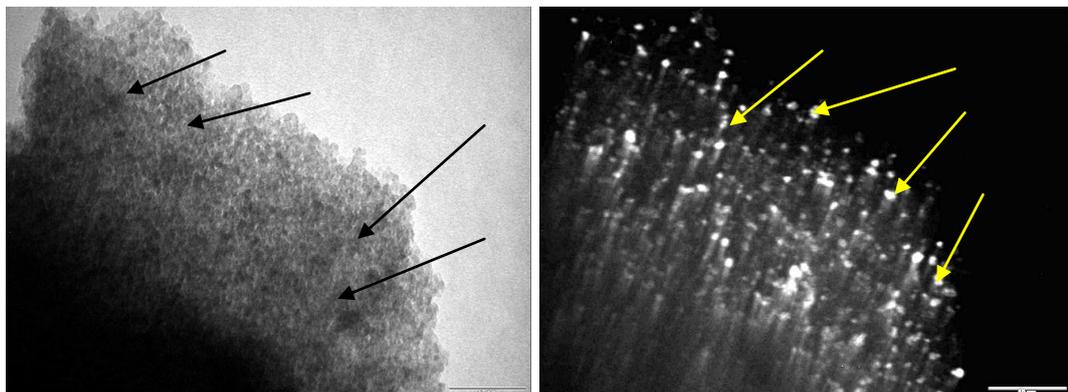


Figura 60. Micrografias dos aglomerados estruturais dos óxidos mistos com 9% de Ni-Mg-Al calcinados a 650°C. Aumento de 175000x. Escala 100 nm.

O arranjo estrutural ocorre pelo colapso das hidrotalcitas nanocapsulares, formando óxidos mistos de Ni-Mg-Al. Uma vista mais detalhada das partículas de óxidos pode ser obtida a partir de microscopia eletrônica em campo claro e escuro para a mesma região da morfologia globular mostrada nas micrografias da Figura 61. As flechas indicam as regiões onde existem as nanoesferas de óxido e as partículas de níquel como óxido de níquel e solução sólida de níquel e magnésio (Mg-NiO).



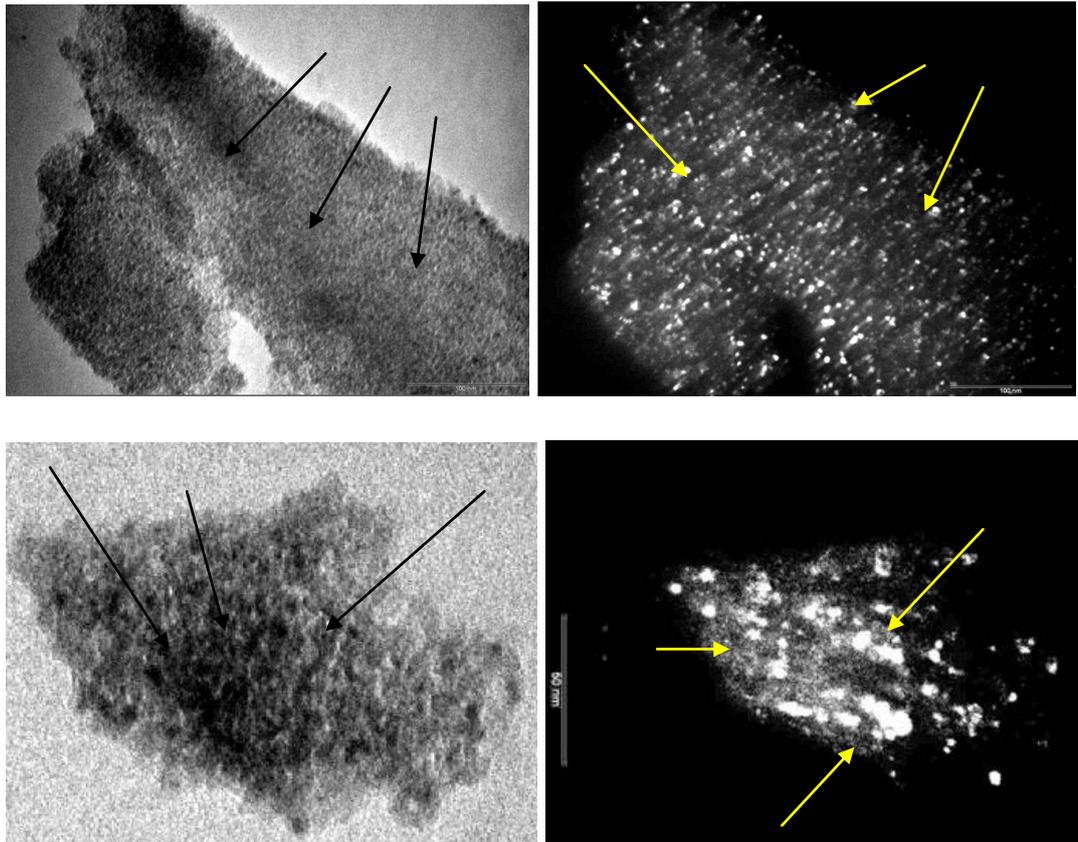


Figura 61. Micrografias dos óxidos mistos nanoesferoidais obtidos a partir de hidrotalcitas com 15% de níquel, calcinadas a 650°C. a). Micrografia de Campo claro b). Micrografia de campo escuro.

Aumento de 300000x. Escala: 50 nm.

A distribuição de partículas de óxido de níquel, obtida das micrografias da Figura 61, permitiu encontrar nanoesferas de diâmetros entre 2 e 7 nanômetros com maior frequência de formação de partículas entre 4 e 5 nanômetros, como mostra a Figura 62.

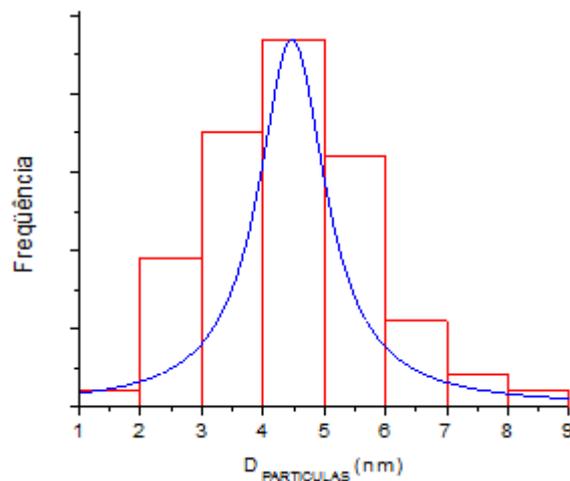


Figura 62. Distribuição das partículas de óxido de níquel

Valente et al [47] reportam tamanhos de cápsulas máximos de 15 nanômetros, obtidas a partir da calcinação de hidrotalcitas de Ni-Mg-Al a 500°C. O efeito da calcinação a 650°C está relacionado com uma diminuição do diâmetro dos óxidos nanoesferóidais, devido a um arranjo estrutural dos óxidos mistos em função de um colapso mais abrupto à medida que aumentam as temperaturas de calcinação. A morfologia globular dos óxidos mistos apresentou uma tendência a formar aglomerados com um arranjo estrutural em várias direções, o qual é uma característica própria de materiais de caráter policristalino [42]. Isto foi confirmado pela difração de elétrons, onde se encontraram os possíveis arranjos de diversas células unitárias dentro da mesma estrutura do óxido misto. A Figura 63 apresenta a micrografia do óxido misto com tendência a formar arranjos nanoestruturados em várias direções, junto com a difração de elétrons nessa região.

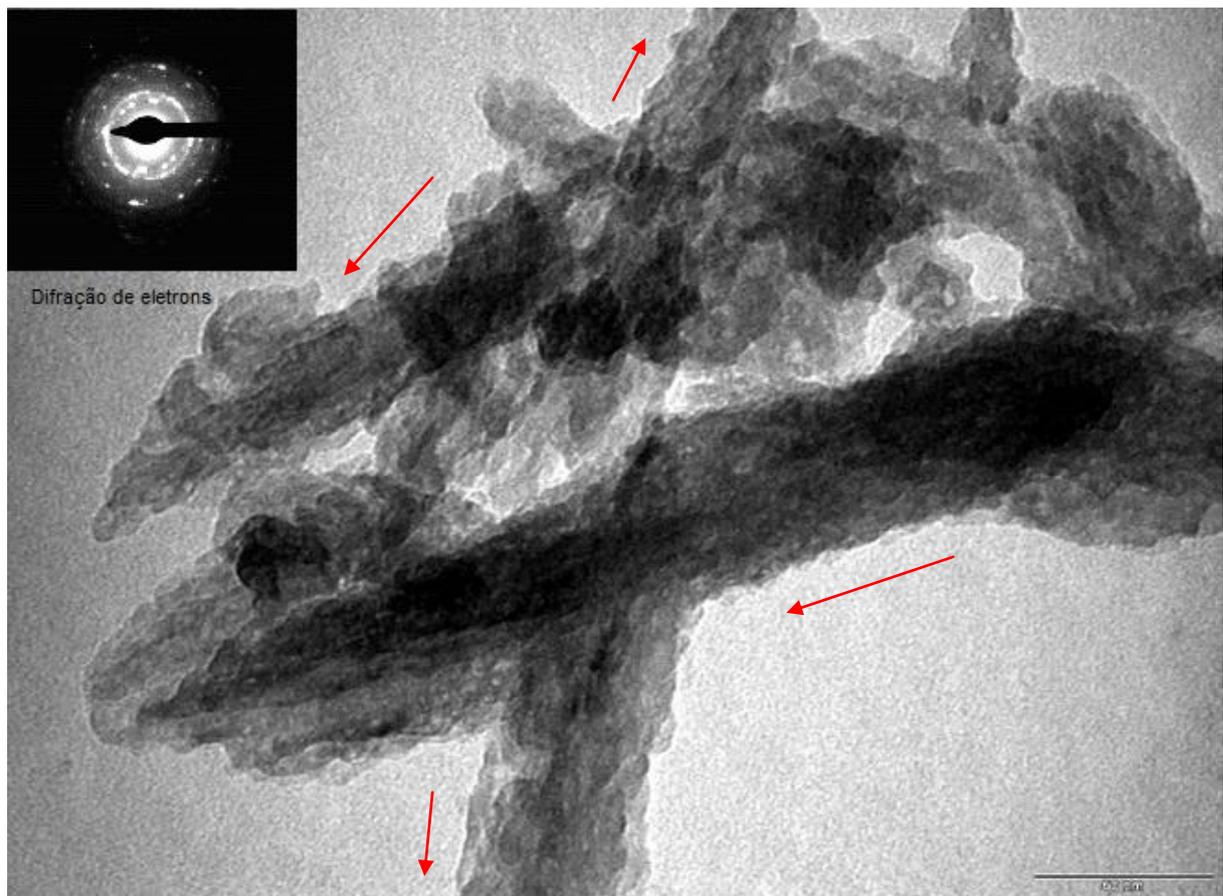


Figura 63. Micrografia do óxido misto de Ni-Mg-Al: aumento de 300000x, as linhas vermelhas indicam as direções do possível arranjo estrutural. Escala: 50 nm

O colapso da estrutura hidrotalcita de Ni-Mg-Al após calcinação, para

estes materiais, poderia estar representado na formação de óxidos mistos nanoestruturados com orientações aleatórias, de acordo as condições da formação destes. A formação de coque nestes óxidos foi baixa e controlada, como mostrou os ensaios de TPO. As Figuras 64 e 65 mostram as micrografias do coque formado nos catalisadores após de 8 horas a 800°C.

A formação de coque em catalisadores de níquel implica na formação de nanotubos de carbono que não desativam o catalisador, mas podem aumentar a perda de carga no reator de leito fixo e ocasionar entupimento [20]. Não se observa nas micrografias da Figura 64 formação de nanotubos de carbono, só encapsulamento de coque que não ocasionou desativação do catalisador. De acordo com a literatura, tipicamente este tipo de desativação passiva o catalisador pelo ataque direto a partícula de níquel metálico e posterior sinterização dela.

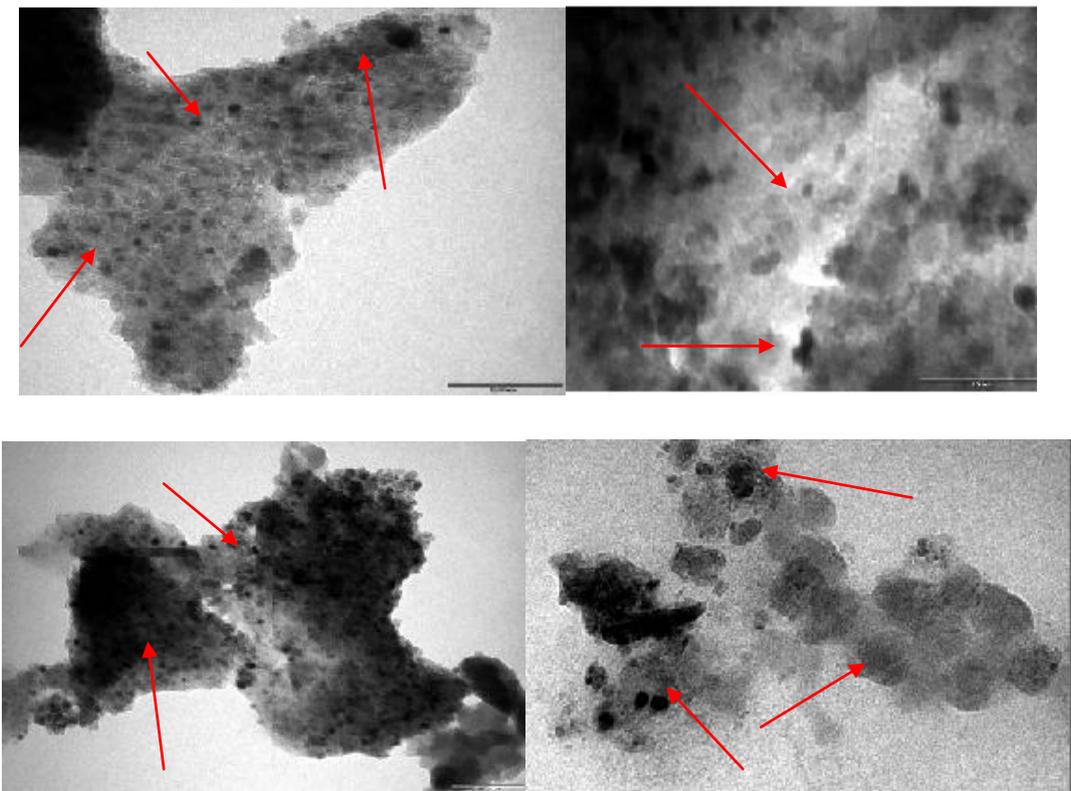


Figura 64. Depósitos de coque encontrados nos óxidos de Ni-Mg-Al: Aumentos de 230000x, 510000x, 140000x e 175000x. As linhas vermelhas indicam a maior presença de coque. Esc.: 100 nm.

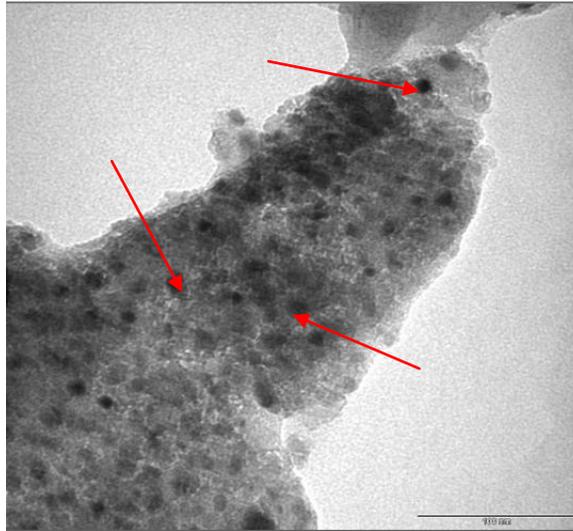


Figura 65. Micrografias dos depósitos de coque encapsulado encontrado nos óxidos de Ni-Mg-Al: Aumentos de 230000x. As linhas vermelhas indicam o encapsulamento de coque.

Nestes óxidos é possível que o efeito da morfologia nanoesferoidal cause um controle na não-formação de nanotubos e no encapsulamento de coque que permite às partículas manterem-se ativas e estáveis no suporte de Mg-Al. Não ocorreu perda de atividade catalítica, aumentos na pressão do reator e formação de coque apreciável durante os ensaios catalíticos, confirmado pelos testes catalíticos, ensaios de TPO e por observações dos medidores de pressão na linha de reação.

Um mecanismo de deposição poderia ser proposto, em função da cinética de formação de gás de síntese e da não formação de nanotubos, mostrado na Figura 66.

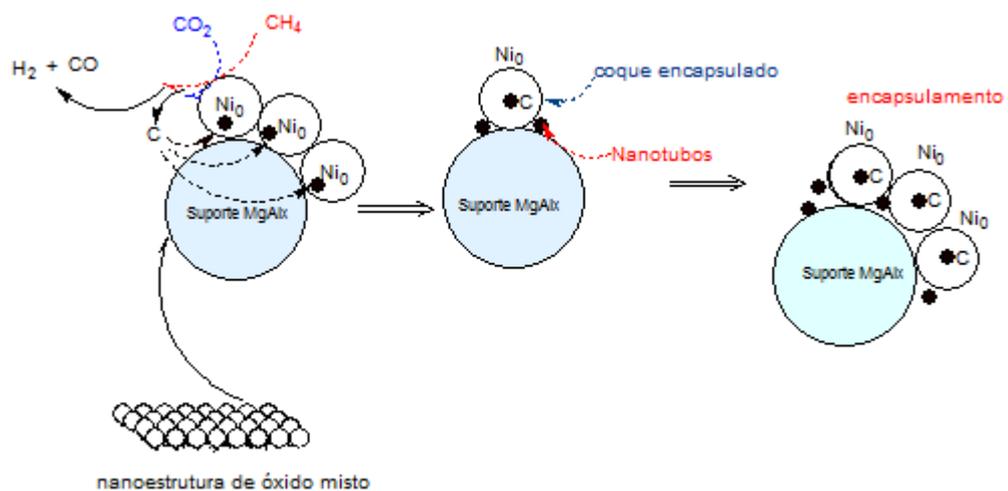


Figura 66. Mecanismo de deposição de coque proposto em função do encapsulamento encontrado.

6. Conclusões

Em função dos resultados de caracterização das hidrotalcitas e dos óxidos mistos e dos testes catalíticos, pode-se concluir que:

As hidrotalcitas obtidas pelo método sol-gel apresentaram baixa cristalinidade, o que implicou a formação de óxidos mistos também de baixa cristalinidade, com boa estabilidade térmica e propriedades de área superficial melhorada com respeito ao tradicional método de coprecipitação.

O crescimento, nucleação e formação de partículas metálicas dependem mais das condições de ativação que da carga de metal, para os óxidos obtidos pelo método sol-gel. No caso dos materiais sintetizados por troca iônica de quelante de Ni-EDTA com a estrutura hidrotalcita, é necessário investigar os efeitos relacionados com os ânions de compensação, já que ali é onde acontece a substituição e a evolução de partículas metálicas durante o colapso da estrutura e a literatura não trata destes fenômenos em hidrotalcitas de Mg-Al preparadas pelo método sol-gel.

A reação inversa de deslocamento gás água sob óxidos mistos obtidos de hidrotalcitas é promovida a temperaturas de 600°C, independentemente das condições de preparo dos catalisadores; esta dependência desaparece a altas temperaturas e as condições de preparação e ativação dos catalisadores adquirem importância em termos da estabilidade cinética e estrutural. As altas temperaturas de calcinação favorecem estabilidade, produzindo partículas de níquel com boa atividade catalítica e estrutural.

O controle na deposição de coque está relacionado com as interações metal-suporte que existem entre o níquel e a estrutura Mg-Al, já que como mostrou os análises TG-DTA dos ensaios de TPO, as mudanças térmicas indicaram partículas de níquel que ainda estavam reduzidas, possivelmente pela força de ligação existente entre os metais reduzidos e seu suporte, neste caso interação de Ni com as fases periclase MgO presente como solução sólida de níquel Mg-Ni-O.

Finalmente, pelas propriedades catalíticas que apresentaram estes óxidos na reação de reforma seca, que é a reação de reforma de hidrocarbonetos onde acontecem fenômenos mais fortes de formação de coque, pode-se avaliar o

desempenho destes óxidos mistos em reações de reforma tais como a oxidação parcial e a reforma a vapor, estudando condições adequadas para medição de atividade catalítica em cada caso. Encontrou-se que o catalisador mais estável é aquele que contém 15% de níquel incorporado calcinado a 650°C, mostrando alta atividade catalítica e um controle adequado na formação de coque, não apresentando desativação nem deposição de carbono.

A morfologia nanocapsular dos precursores de hidrotalcitas de Ni-Mg-Al e o posterior colapso desta estrutura a óxido misto com morfologia nano esferóide, desempenham um papel importante na formação de coque sob as partículas metálicas de níquel. Não se formaram nanotubos de carbono nos catalisadores, só um leve encapsulamento que não afetou a estabilidade estrutural e a atividade catalítica dos óxidos mistos de Ni-Mg-Al. Finalmente isto representa melhoras significativas no desenvolvimento de reatores catalíticos para reforma de metano com CO₂, já que a não formação de nanotubos industrialmente pode reduzir os custos do processo.

A partir deste estudo podem ser desenvolvidos reatores catalíticos para produção de gás de síntese a partir de biogás, tendo em conta que é necessário eliminar agentes contaminantes do biogás como o H₂S.

7. Sugestões para continuidade

Estudar mediante técnicas de espectroscopia DRIFTS os intermediários e as formas de adsorção em óxidos mistos, como o objetivo de prever mecanismos relacionados a tipos de ligações existentes e aos tipos de ânions de compensação majoritários na estrutura final.

Análises in-situ de EXAFS e XANES na determinação do tamanho das partículas esféricas de níquel formado e suas propriedades eletrônicas e de oxidação.

8. Referências bibliográficas

- [1] Karunadasa, H. I.; Chang, C. J.; Long, J. R. *Nature*, 464, páginas 1329-1333.
- [2] Cortright, R. D.; Davda, R. R.; Dumesic, J. A. *Nature* 2002, páginas 418, 964-967.
- [3] Navarro, R. M.; Sanchez-Sanchez, M. C.; Alvarez-Galvan, M. C.; Valle, F. d.; Fierro, J. L. G. *Energy & Environmental Science* 2009, 2, páginas 35-54.
- [4] Holladay, J. D.; Hu, J.; King, D. L.; Wang, Y. *Catalysis Today* 2009, 139, páginas 244-260.
- [5] Lau, C. S.; Tsolakis, A.; Wyszynski, M. L., Biogas upgrade to syn-gas (H₂-CO) via dry and oxidative reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, (1), páginas 397-40
- [6] Shiratori, Y.; Sasaki, K., NiO-ScSZ and Ni_{0.9}Mg_{0.1}O-ScSZ-based anodes under internal dry reforming of simulated biogas mixtures. *Journal of Power Sources* 2008, 180, (2), páginas 738-741.
- [7] Wang, S.-G.; Cao, D.-B.; Li, Y.-W.; Wang, J.; Jiao, H. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109, páginas 18956-18963.
- [8] Simpson, A. P.; Lutz, A. E., Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007, 32, (18), páginas 4811-4820.
- [9] Christian Enger, B.; Lødeng, R.; Holmen, A., A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2008, 346, (1-2), páginas 1-27.

[10] Faur Ghenciu, A., Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2002, 6, (5), páginas 389-399

[11] Song, C.; Pan, W., Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios. *Catalysis Today* 2004, 98, (4), páginas 463-484.

[12] Verykios, X. E., Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 2003, 28, (10), páginas 1045-1063.

[13] Wigley, T. M. L.; Richels, R.; Edmonds, J. A., Economic and environmental choices in the stabilization of atmospheric CO₂ concentrations. *Nature* 1996, 379, (6562), páginas 240-243.

[14] Lee, J. W.; Hawkins, B.; Day, D. M.; Reicosky, D. C. *Energy & Environmental Science*, 3, páginas 1695-1705.

[15] Kumar, P.; Sun, Y.; Idem, R. O. *Energy & Fuels* 2008, 22, páginas 3575-3582.

[16] Kroll, V. C. H.; Swaan, H. M.; Mirodatos, C. *Journal of Catalysis* 1996, 161, páginas 409-422.

[17] Wang, S.; Lu, G. Q.; Millar, G. J. *Energy & Fuels* 1996, 10, páginas 896-904.

[18] Wang, S.-G.; Liao, X.-Y.; Hu, J.; Cao, D.-B.; Li, Y.-W.; Wang, J.; Jiao, H. *Surface Science* 2007, 601, páginas 1271-1284.

[19] Gucci, L.; Stefler, G.; Geszti, O.; Sajó, I.; Pászti, Z.; Tompos, A.; Schay, Z. *Applied Catalysis A: General*, 375, páginas 236-246.

- [20] Lau, C. S.; Tsolakis, A.; Wyszynski, M. L. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, páginas 397-404.
- [21] Nagaoka, K.; Seshan, K.; Aika, K.-i.; Lercher, J. A., Carbon Deposition during Carbon Dioxide Reforming of Methane--Comparison between Pt/Al₂O₃ and Pt/ZrO₂. *Journal of Catalysis* 2001, 197, (1), páginas 34-42.
- [22] Wei, W.; Bennett, C. A.; Tanaka, R.; Hou, G.; Klein, M. T., Detailed kinetic models for catalytic reforming. *Fuel Processing Technology* 2008, 89, (4), páginas 344-349.
- [23] Takehira, K. *Catalysis Surveys from Japan* 2002, 6, Pag 19-32.
- [24] Takehira, K.; Kawabata, T.; Shishido, T.; Murakami, K.; Ohi, T.; Shoro, D.; Honda, M.; Takaki, K. *Journal of Catalysis* 2005, 231, páginas 92-104.
- [25] Takehira, K.; Shishido, T.; Shouro, D.; Murakami, K.; Honda, M.; Kawabata, T.; Takaki, K. *Applied Catalysis A: General* 2005, 279, páginas 41-51.
- [26] Takehira, K.; Shishido, T.; Wang, P.; Kosaka, T.; Takaki, K. *Journal of Catalysis* 2004, 221, páginas 43-54.
- [27] A.I. Tsyganok, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Takehira, T. Hayakawa, *Catal. Lett.* 77 (2001) páginas 75-86.
- [28] Basile, F.; Benito, P.; Fornasari, G.; Vaccari, A. *Applied Clay Science*, 48, páginas 250-259.
- [29] Bravo-Suárez, J. J.; Páez-Mozo, E. A.; Ted Oyama, S. *Microporous and Mesoporous Materials* 2004, 67, páginas 1-17.
- [30] Conceição, L. d.; Pergher, S. B. C.; Moro, C. C.; Oliveira, L. C. A. *Química Nova* 2007, 30, páginas 1077-1081.

- [31] E. Manasse, *Atti Soc. Toscana Sci. Nat.*, 1915, 24, 92.
- [32] W. Feitknecht and M. Gerber, *Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 131
- [33] R. Allmann, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1968, 24, 972.
- [34] Khan, A. I.; O'Hare, D. *Journal of Materials Chemistry* 2002, 12, páginas 3191-3198.
- [35] Miyata, S. *Clays and Clay Minerals* 1983, 31, páginas 305-311.
- [36] Vaccari, A., Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today* 1998, 41, (1-3), páginas 53-71.
- [37] Debecker, D. P.; Gaigneaux, E. M.; Busca, G. *Chemistry – A European Journal* 2009, 15, páginas 3920-3935.
- [38] Othman, M. R.; Helwani, Z.; Martunus; Fernando, W. J. N. *Applied Organometallic Chemistry* 2009, 23, páginas 335-346.
- [39] Valente, J. S.; Cantu, M. S.; Cortez, J. G. H.; Montiel, R. n.; Bokhimi, X.; Lopez-Salinas, E. *The Journal of Physical Chemistry C* 2006, 111, páginas 642-651.
- [40] Valente, J. S.; Prince, J.; Maubert, A. M.; Lartundo-Rojas, L.; Angel, P. d.; Ferrat, G.; Hernandez, J. G.; Lopez-Salinas, E. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, 113, páginas 5547-5555.
- [41] Prince, J.; Montoya, A.; Ferrat, G.; Valente, J. S. *Chemistry of Materials* 2009, 21, páginas 5826-5835.
- [42] A.I. Tsyganok, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Takehira, T. Hayakawa, *Chem. Lett.* (2001) 24.

[43] Victor M. Gonzalez-Delacruz, Fatima Ternero, Rosa Pereniguez, Alfonso Caballero, Juan P. Holgado, Study of nanostructured Ni/CeO₂ catalysts prepared by combustion synthesis in dry reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, Volume 384, Issues 1-2, 20 August 2010, páginas 1-9.

[44] Bo-Qing Xu, Jun-Mei Wei, Hai-Yan Wang, Ke-Qiang Sun, Qi-Ming Zhu, Nano-MgO: novel preparation and application as support of Ni catalyst for CO₂ reforming of methane, *Catalysis Today*, Volume 68, Issues 1-3, Nanomaterials in Catalysis, 1 July 2001, páginas 217-225.

[45] Nannan Sun, Xia Wen, Feng Wang, Wei Wei and Yuhan Sun, *Energy Environ. Sci.*, 2010.

[46] Valente, J. S.; Lima, E.; Toledo-Antonio, J. A.; Cortes-Jacome, M. A.; Lartundo-Rojas, L.; Montiel, R.; Prince, J., Comprehending the Thermal Decomposition and Reconstruction Process of Sol-Gel MgAl Layered Double Hydroxides. *The Journal of Physical Chemistry C* 114, (5), páginas 2089-2099.

[47] Julia Prince, Ana M. Maubert, J. Ascensión Montoya, Jaime S. Valente. Método sol-gel generalizado para la síntesis de compuestos tipo hidrotalcita multimetálicos. *Anais do XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis*. Chile 2010. Páginas 1-8.