



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO PRECURSORES
DERIVADOS DE HIDROTALCITA E SUPORTADOS EM ALUMINATO
DE MAGNÉSIO NA REFORMA DO GLP**

RONDINELE ALBERTO DOS REIS FERREIRA

Uberlândia – MG

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO PRECURSORES
DERIVADOS DE HIDROTALCITA E SUPORTADOS EM ALUMINATO
DE MAGNÉSIO NA REFORMA DO GLP**

Rondinele Alberto dos Reis Ferreira

Orientador: Dr^a. Carla Eponina Hori

Coorientador: Dr. Fábio Bellot Noronha

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal
de Uberlândia como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química

Uberlândia – MG

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

F383p
2016

Ferreira, Rondinele Alberto dos Reis, 1984-

Produção de hidrogênio utilizando precursores derivados de hidrotalcita e suportados em aluminato de magnésio na reforma do GLP / Rondinele Alberto dos Reis Ferreira. - 2016.

169 f. : il.

Orientador: Carla Eponina Hori.

Coorientador: Fabio Bellot Noronha.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Petróleo - Teses. 3. Hidrogênio - Teses. 4. Níquel - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Noronha, Fabio Bellot. III. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 29 DE JULHO DE 2016.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr.^a Carla Eponina Hori
Orientadora (PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Fábio Bellot Noronha
Co-orientador (INT/RJ)



Prof. Dr.^a José Maria Corrêa Bueno
UFSCAR



Prof. Dr. Cicero Naves de Ávila-Neto
FEQ-UFU



Prof. Dr.^a Priscila Pereira Silva
DEQ-UFTM



Prof.^a Dr.^a Sandra Cristina Dantas
DEQ-UFTM

**Dedico o meu trabalho inteiramente a Cristo que
sempre esteve comigo e ao meu maior orgulho que
tive a graça de conhecer e conviver, minha mãe.**

Agradecimentos

Seria totalmente inútil de minha parte se não dedicasse e agradecesse de todo o meu coração a Jesus Cristo por tudo que tenho e sou. Se eu tenho é porque somente ele me deste. Se hoje sou alguém com alguma importância é porque somente ele me concedeu ser. Eu nunca saberei o que pedir, mas Jesus sempre saberá o que me dará.

Agradeço novamente ao meu maior tesouro: minha mãe. Com sua ajuda e dedicação me tornei uma pessoa melhor, mesmo entendendo tarde tudo que ela sempre soube. Mesmo com todos os meus defeitos ela jamais me virou as costas. Tudo que faço é por ela, tudo que tenho eu conquistei única e exclusivamente por ela. Sem ela nada teria sentido na minha vida.

Agradeço principalmente ao meu filho Gustavo Henrique Ferreira de Faria que nos momentos mais difíceis da minha vida me fez sorrir, me fez acreditar que poderia conseguir, que me concedeu sua companhia e me faz realmente feliz simplesmente por existir.

Enquanto Jesus Cristo foi meu coração nessa caminhada, você, Daniela Justiniano de Sousa, foi minha cabeça, braços e pernas durante todo esse tempo e durante toda a minha vida. Sem você não teria feito nada, sem você não teria se quer levantado da cama para continuar a pesquisar todo santo dia. Sem você eu não seria nem teria nada. Não sei como lhe agradecer, pois você é grandiosa demais na minha vida. Não há nada no mundo mais importante que um amigo verdadeiro. O dinheiro te leva até a metade do caminho, um amigo como você te leva a qualquer lugar, pois nunca lhe deixa pra trás. Devo a você minha vida!

Aos meus irmãos que tanto lutaram para me ajudar nessa jornada de tantos anos estudando e estudando. Sim, eles tiveram paciência e acreditaram em mim, assim como aos meus sobrinhos que são verdadeiros filhos para mim.

Meus amigos... Fica difícil agradecer a eles. Não sei na verdade o que agradecer, uma vez que são tantas coisas, tantas coisas que teria que escrever outra tese, com toda certeza. Contudo, agradeço a todos que estiveram ao meu lado por todo esse tempo.

Aos amigos de vida e laboratório: Laiane, sempre me deixando louco. Obrigado por morar comigo e me ensinar a ser uma pessoa melhor com seus exemplos. Lucas Marinheiro, grande ser humano, amigo, parceiro de altos e baixos. Obrigado por poder dividir minha vida em todos os sentidos com você e por estar ao meu lado dia e noite. Letícia, linda e bela, obrigado pelo companheirismo, risadas e brigas. Sarah altamente evoluída, mas ainda assim, humilde e me fala oi. Obrigado Sarah! Fabíola, grande amiga... Vai gostar de Excel, nunca vi. Obrigado pela companhia e amizade. À Carol, muito linda e elegante, e me enche os olhos

com tanta beleza e amizade. Rafael, Rafinha, Rufus... Tem pra todo gosto. Agradeço por gostar de mim, me suportar e por dividir sua nobreza (segundo filho) com os humildes do laboratório. Janaína, quantas saudades sinto de você, de sua imparcialidade e de seus comentários. Será sempre nossa Jana Pão, Jana Polar, Jana Cobra. Obrigado minha amiga por ter me ajudado tanto com conselhos. Aline, sempre meiga, educada e centrada. Por vezes me deu tantos conselhos valiosos, que infelizmente segui apenas alguns, mas tenho certeza que ganhei muito mais que seus conselhos, a sua amizade e saiba que gosto demais de você minha amiga. Karen, eh Karinha, primogênita, diamante, tesouro, mais e mais, dedicada menina. Agradeço por tudo que me ensinou e pelas vezes que brigamos e quebrei reator de quartzo, saturador e quase morri porque não sabia nem que válvula virar na unidade que montamos juntos. Acredita que eu aprendi mesmo? Nicilene, mais conhecida como Nici... Tu é sensacional mulher. Como pode alguém se tornar tão importante na vida da gente tão rápido? Sim, esta pessoa é você minha amiga e afilhada. Obrigado pelo companheirismo e amizade todo esse tempo. Cléo, amiga, companheira e parceira de pesquisas sempre me dizendo sim quando necessitava de sua ajuda, fossem conselhos, fosse pedindo algum reagente ou equipamento emprestado. Realmente, esta tese não teria sido concluída sem sua ajuda. Muito, muito, muito obrigado por tudo.

E o profissional... O profissional eu tenho o maior orgulho de poder dizer que foi uma honra ter tido a oportunidade de trabalhar com essa pessoa que tanto estimo e tenho como exemplo: Priscila Pereira Silva, ou mais conhecida entre nós como PRISCAPS (nunca esqueço!). Quando me lembro de uma explosão me vem logo a nossa reação com os catalisadores de perovskita. Era tanta luz, tanta luz que dava para iluminar uma casa toda. Na verdade, eu só tenho que agradecer por me fazer gostar tanto de você e por tudo que me ensinou como profissional, como amiga e como tratar as pessoas. Você se tornou pra mim um exemplo de superação e vontade que resultou na nossa amizade que eu jamais quero perder, pois te amo minha amiga.

Cícero... Começamos com o pé esquerdo não é mesmo? Mas agradeço muito a Deus por ter lhe colocado no meu caminho e me ter feito mudar minha opinião em relação a você. Aprendi com você que tudo tem uma explicação, basta ter uma caneta, um papel e pensar, pensar muito no que tem lógica e no que não tem. Agradeço por sua atenção, vontade e interesse na nossa pesquisa e principalmente por acreditar em mim. Eu gosto de verdade de você e tudo que precisar pode sempre contar comigo. Obrigado novamente por tudo, sou muito grato a você.

Carla, quem mais poderia me dar uma chance quando na verdade ninguém queria me orientar? Não sei qual foi o motivo, mas o que importa é que você, no final das contas, acabou acreditando em mim e me dando a oportunidade de aprender e pesquisar no seu grupo. Obrigado por também acreditar em mim, por todo conhecimento que me passou, por nunca dizer não quando ia a sua sala com dúvidas, que foram muitas. Obrigado por me ensinar tanto profissional quanto pessoalmente como ser uma pessoa melhor e a nunca seguir exemplos ruins. Jamais vou esquecer a oportunidade que você me concedeu ao aceitar ser minha orientadora. Obrigado pelas discussões, pois só me fizeram crescer, de verdade. E o mais importante: somos diferentes e mesmo assim conseguimos trilhar o mesmo caminho, graças a Deus. E pra mim, sempre seremos nós tanto na pesquisa quanto na vida, pois sozinho ninguém chega a lugar nenhum (você me disse isso uma vez...). Obrigado de coração e o que você fez por mim jamais vou esquecer. Pode contar comigo pra tudo!

Meu muito obrigado ao professor Doutor Fábio Bellot Noronha, meu coorientador que por várias vezes e por diversas maneiras, fosse via conferência, fosse via email, auxiliou-nos no entendimento e direcionamento dessa tese e por conceder a realização de diversas análises no INT, assegurando o entendimento de diversas etapas desta pesquisa.

Cris, meu amigo e conselheiro por diversas vezes durante estes quatro anos de tese, muitíssimo obrigado por tudo e por estar presente no desenvolvimento de mais essa pesquisa. Obrigado por responder a todos os meus emails solicitando informações a respeito de meus resultados. Com toda certeza, você nos ajudou muito com suas opiniões, explicações e realizações de todas as análises de caracterização.

À minha mais nova amiga, companheira de profissão e banca desta tese: Sandra Dantas. Agradeço por ter lhe conhecido e ter trabalho com você, mesmo que em poucas ocasiões. É nítida sua competência e coerência com o que produz. Será um prazer, futuramente, continuar trabalhando com você. Muito obrigado por todas as contribuições.

Aos alunos de iniciação científica que nunca deixei de ensinar e aprender muito, muito com eles: Daniel, Leonardo, Marina, Letícia e Kimberly. Muito obrigado por terem trabalhado comigo.

Lembrando que não há colocação nestes agradecimentos, salvo Jesus Cristo, minha mãe e meu filho. Assim, agradeço também minha amiga Cida, que tanto me deu conselhos e me fez rir por várias e várias vezes na FEQUI, sinto saudades. Todas as minhas amigas faxineiras que tanto estimo e tenho orgulho de vê-las sorrindo todo dia e que me cumprimentam sempre, com certeza este ato ajuda qualquer pessoa. Muito obrigado por serem assim e gostarem de mim.

Aos funcionários da secretaria... Cecília, lembro-me até hoje da primeira vez que conversei com você: totalmente educada e eficiente. Tratou-me com tanta atenção que eu fiquei até sem graça. Pra mim você é uma das pessoas mais competentes que já conheci em toda a minha vida: você é um ser humano completo. Parabéns por ser assim e obrigado por tudo em todos esses anos juntos. Silvino, grande homem, também repasso a você os agradecimentos feitos à Cecília. Obrigado por sua presteza em sempre me auxiliar e me atender. Tiago, gosto muito de você e de poder te dizer um bom dia ou uma boa tarde, obrigado por tudo também.

A todos os outros professores, funcionários e amigos que não tive a oportunidade de trabalhar tão de perto, meu muito obrigado por tudo, mesmo que indiretamente. Eu já agradeço pelo simples bom dia Rondinele. Sim, todo mundo sabe o meu nome, isso é maravilhoso de verdade.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	vi
Resumo	viii
Abstract	ix

Índice

CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II.....	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – GLP – Gás Liquefeito de Petróleo	4
2.2 – Produção de hidrogênio a partir dos processos de reforma do propano e butano	5
2.3 – Produção de hidrogênio a partir dos processos de reforma do GLP.....	13
2.4 – Hidróxidos Duplos Lamelares – Hidrotalcita	22
2.4.1 – Estrutura da HDL	22
2.4.2 – Metais e Ânions presentes na estrutura da HTC.....	23
2.4.3 – Propriedades dos compostos tipo hidrotalcita	25
2.4.3.1 – Estabilidade Térmica	25
2.4.3.2 – Óxidos mistos	26
2.4.4 – Síntese de HTCs por co-precipitação	30
2.5 – Aluminato de Magnésio – $MgAl_2O_4$	31
2.5.1 – Estrutura Cristalina	31
2.5.2 – Métodos de Síntese.....	32
2.5.3 – Processos de reforma utilizando $MgAl_2O_4$	33
CAPÍTULO III	42
MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1 – Matéria-Prima, Equipamentos e Gases utilizados	42
3.2 – Síntese dos catalisadores derivados de hidrotalcita	43
3.2.1 – Síntese por co-precipitação com pH controlado.....	43
3.3 – Síntese do aluminato de magnésio por co-precipitação - $MgAl_2O_4$ e dos catalisadores de Ni suportados.....	45
3.3.1 – Processo de Redução e Passivação	46

3.4 – Caracterização dos Catalisadores	46
3.4.1 – Fluorescência de Raios X (FRX).....	46
3.4.2 – Área Específica BET e Volume de poros	47
3.4.3 – Difração de Raios X (DRX)	47
3.4.4 – Redução à Temperatura Programada (RTP).....	48
3.4.5 – Análise termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	49
3.4.6 – Difração de Raios X in situ (DRX in situ)	49
3.4.7 – Espectroscopia de Absorção de raios X	51
3.4.7.1 – Tratamento de dados (XANES e EXAFS)	56
3.5 – Testes catalíticos.....	60
3.5.1 – Reação de reforma a vapor e oxidativa do GLP	60
3.6 – Análise termogravimétrica (ATG) após testes catalíticos	62
CAPÍTULO IV.....	64
RESULTADOS E DISCUSSÃO - PRIMEIRA SÉRIE DE CATALISADORES.....	64
4.1 – Caracterização dos catalisadores	64
4.1.1 – Análise Termogravimétrica (ATG) e DTA (Análise Térmica Diferencial).....	64
4.1.2 – Difração de Raios X (DRX)	65
4.1.3 – Fluorescência de Raios X (FRX).....	66
4.1.4 – Área Específica (BET) e Volume de poros (BJH)	67
4.1.5 – Difração de Raios X (DRX)	69
4.1.6 – Redução à Temperatura Programada (RTP).....	72
4.1.7 – DRX in situ– Redução	73
4.1.8 – XANES in situ– Redução	76
4.1.9 – Espectros de EXAFS in situ – Redução	80
4.1.10 – DRX in situ – Reação	82
4.1.11 – XANES in situ – Reação	84
4.1.12 – Espectros de EXAFS in situ – Reação.....	85
4.2 – Reação de reforma a vapor do GLP a 873 K.....	87
4.2.1 – Análise Termogravimétrica dos catalisadores após a Reforma a Vapor do GLP a 873 K	93
4.3 – Comparação das reações de reforma a vapor do GLP a 873, 1073 e 1173 K	94
4.3.1 – Análise Termogravimétrica dos catalisadores após a reforma a vapor do GLP a 873, 1073 e 1173 K	97
4.4 – Reação de reforma oxidativa do GLP a 873 K.....	98
4.4.1 – Análise Termogravimétrica dos catalisadores após a reforma oxidativa do GLP a 873 K	102
4.5 – Comparação das reações de reforma oxidativa do GLP a 873, 973, 1073 e 1173 K	103

4.5.1 – Análise Termogravimétrica dos catalisadores após a reforma oxidativa do GLP a 873, 973, 1073 e 1173 K.	106
CAPÍTULO V	108
RESULTADOS E DISCUSSÃO - SEGUNDA SÉRIE DE CATALISADORES.....	108
5.1 – Caracterização dos catalisadores	108
5.1.1 – Fluorescência de Raios X (FRX).....	108
5.1.2 – Área Específica (BET) e Volume de poros	108
5.1.3 – Análise Termogravimétrica (ATG)	110
5.1.4 – Difração de Raios X (DRX)	111
5.1.5 – DRX in situ– Redução	112
5.1.6 - XANES in situ– Redução.....	115
5.1.7 – Espectros de EXAFS - Redução	117
5.2 – Reação de reforma a vapor do GLP a 873 K.....	119
5.2.1 – Análise Termogravimétrica dos catalisadores após a reforma a vapor do GLP a 873 K	122
5.3 – Reação de reforma oxidativa do GLP a 873 K.....	124
5.3.1 – Análise Termogravimétrica dos catalisadores após a reforma oxidativa do GLP a 873 K	128
5.4 – Comparativo dos resultados encontrados para o catalisador derivado de hidrotalcita ($\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$) e o suportado em MgAl_2O_4 (20Ni/ MgAl_2O_4).....	129
CAPÍTULO VI	131
CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	131
6.1 – Conclusões.....	131
6.2 – Sugestões	132
CAPÍTULO VII	134
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134
ANEXO 1	147
Desenvolvimento da Fórmula de Cálculo da Dispersão Metálica do Níquel.....	147

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Consumo de GLP no Brasil nos anos de 2015/2016 (ANP, 2016)	5
Figura 2.2 – Conversão e seletividade para o catalisador Ni/mordenita (A); Conversão e seletividade para o catalisador Ni/Y (B)	7
Figura 2.3 – Conversão de butano e seletividade para a formação de H ₂ utilizando Ni/Ag/MgAl ₂ O ₄ e Ni/MgAl ₂ O ₄ em função do tempo de reação	8
Figura 2.4 – Conversão do propano (A) e análise termogravimétrica para os catalisadores Ni-Ce _x /LaAlO ₃ usados no processo de reforma (x=0; 0,2; 1; 1,5; 10%) (B)	9
Figura 2.5 – Curvas de TPD-CO ₂ para os catalisadores utilizados na reforma seca do C ₃ H ₈	11
Figura 2.6 – Oxidação do propano: Seletividade para produtos na reação com o precursor 4,3% Pt em massa (A) e conversão do propano de acordo com a porcentagem de propano no ar sintético (B)	12
Figura 2.7 – Frações molares de H ₂ em base seca em função do tempo de reação da reforma a vapor (A) e oxidativa (B) do GLP, utilizando a amostra La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ a diferentes temperaturas (873-1173 K)	14
Figura 2.8 – Conversão do GLP em função do tempo de reação (A) e Conversão de GLP ou rendimentos em função da razão molar Vapor/GLP (B) na pré-reforma do GLP usando o precursor 15%Ni/Mg _{1,25} Al	15
Figura 2.9 – Estabilidade do catalisador 15%Ni-10CeO ₂ /Al ₂ O ₃ para a pré-reforma do GLP (A) e aumento da conversão de GLP com o aumento da razão molar S/C (B)	16
Figura 2.10 – Rendimentos de H ₂ em função do tempo de reação durante a reação de oxidação parcial do GLP utilizando catalisadores de Ce-ZrO ₂ dopados com Sm, Gd, La e Nb comparados com Ce-ZrO ₂ e Ni/Al ₂ O ₃ não dopados	17
Figura 2.11 – Estabilidade do precursor 15%Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ na pré-reforma do GLP. (1) Conversão do GLP; Seletividade: (2) CH ₄ , (3) H ₂ , (4) CO ₂ , (5) CO	17
Figura 2.12 – Seletividade para a formação de H ₂ , CO, CH ₄ e CO ₂ em função do tempo de reação durante a reforma a vapor do GLP: (A) 0,3%Rh-Ni/MgAl por 53 h; (B) Estabilidade do precursor 0,3% Rh-Ni/MgAl por 1100 horas	19
Figura 2.13 – Estruturas lamelares. Estrutura da brucita (A) e Estrutura da hidrotalcita (B).	23
Figura 2.14 – Espaço interlamelar de uma hidrotalcita	23

Figura 2.15 – Mecanismo sugerido por Takehira (2002) para a cristalização de Ni metálico na superfície de óxidos mistos Mg(Al)O	27
Figura 2.16 – Esquema do efeito memória das hidrotalcitas	28
Figura 2.17 – Representação esquemática: (a) MgO e (b) MgAl ₂ O ₄ espinélio	28
Figura 2.18 – Variação nas propriedades com a decomposição térmica de uma HTC do sistema [Mg-Al-CO ₃], preparado por co-precipitação e cristalizado a 338 K por 18 horas ...	29
Figura 2.19 – Estrutura cristalina do aluminato de magnésio	32
Figura 3.1 – Esquema do processo de pré-tratamento a 423 K por 30 min e da redução à temperatura programada dos catalisadores sob fluxo de 30 mL min ⁻¹ (2% H ₂ /He) até a temperatura de 1273 K	49
Figura 3.2 – Esquema do processo de redução dos catalisadores sob fluxo de 100 mL min ⁻¹ (5% H ₂ /He) por 120 min na temperatura de 1073 K (A e B) e da reforma a vapor (RV) do GLP a 873 K por 60 minutos (A)	50
Figura 3.3 – Análise espectroscópica XAFS na região de XANES (A) e EXAFS (B) para o espectro de Ni ⁰ - <i>cfc</i>	52
Figura 3.4 – Representação esquemática da primeira esfera de coordenação apresentando o átomo absorvedor, o átomo espalhador e as funções de onda emergente e retro espalhada ...	52
Figura 3.5 – Conjunto de para a preparação das pastilhas. (1) Base cilíndrica chata; (2) corpo cilíndrico perfurado; (3) duas pastilhas; (4) bastão	54
Figura 3.6 – Esquema simplificado do reator tubular de quartzo	55
Figura 3.7 – Esquema do processo de redução dos catalisadores sob fluxo de 100 mL min ⁻¹ (5% H ₂ /He) por 120 minutos na temperatura de 1073 K e da reforma a vapor do GLP a 873 K por 60 minutos para a obtenção dos espectros de EXAFS	56
Figura 3.8- Espectros na região de XANES para as folhas de referências de Ni e NiO de acordo com os seus estados de oxidação Ni ⁰ e Ni ²⁺	58
Figura 3.9 – (A) Rampa de elevação de pressão e (B) taxa de aquecimento utilizada no método desenvolvido para a reforma a vapor e oxidativa do GLP	60
Figura 3.10 – Esquema do processo de redução dos catalisadores sob fluxo de 30 mL min ⁻¹ H ₂ puro por 120 min na temperatura de 1073 K e da reforma a vapor e oxidativa do GLP a 873 K por 1440 minutos (24 horas)	61
Figura 4.1 – Perfis de ATG (A) e DTA (B) dos catalisadores tipo hidrotalcita	64
Figura 4.2 – Difrátogramas dos catalisadores tipo hidrotalcita sem tratamento térmico	66

Figura 4.3 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores derivados de hidrotalcita	68
Figura 4.4 – Difrátogramas dos catalisadores tipo hidrotalcita após o processo de calcinação a 723 K por duas horas (A) e após a redução e passivação a 1073 K (B)	69
Figura 4.5 – Perfis de RTP dos catalisadores derivados de hidrotalcita calcinados a 723 K por duas horas	72
Figura 4.6 – DRX <i>in situ</i> obtidos durante o processo de redução dos quatro catalisadores derivados de hidrotalcita	75
Figura 4.7 – Espectros na região de XANES na borda K do Ni durante todo o processo de redução dos catalisadores derivados de hidrotalcita	77
Figura 4.8 – Espectros na região de XANES <i>in situ</i> na borda K do Ni durante o processo de redução	78
Figura 4.9 – Combinação linear com espectros das referências de Ni-cfc e NiO para o processo de redução	79
Figura 4.10 – EXAFS na borda K do Ni obtido em temperatura ambiente após redução dos catalisadores derivados de hidrotalcita. (A) Transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS. (B) Oscilações de EXAFS em função do módulo do vetor de onda do fotoelétron multiplicadas por um fator k^2	81
Figura 4.11 – Difrátogramas de DRX <i>in situ</i> obtidos durante reação de reforma a vapor dos catalisadores tipo hidrotalcita	83
Figura 4.12 – Espectros na região de XANES <i>in situ</i> na borda K do Ni durante o processo de reação a 873 K dos catalisadores derivados de hidrotalcita	84
Figura 4.13 – EXAFS na borda K do Ni obtidos durante a reação de reforma a vapor do GLP dos catalisadores derivados de hidrotalcita. Transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS (A). Oscilações de EXAFS em função do módulo do vetor de onda do fotoelétron multiplicadas por um fator k^2 (B)	86
Figura 4.14 – Conversão de propano (A) e do butano (B) em função do tempo de reação obtido durante a reforma a vapor a 873 K dos catalisadores derivados de hidrotalcita	87
Figura 4.15 – Fração molar dos produtos em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade dos catalisadores tipo hidrotalcita na reforma a vapor do GLP a 873 K	89
Figura 4.16 – Relação molar H_2/CO obtida em função da temperatura para a reforma a vapor do GLP na temperatura de 873 K para os catalisadores tipo hidrotalcita	92
Figura 4.17 – Perfis de perda de massa (A) e das derivadas da variação de massa (B) em relação à formação de coque dos catalisadores derivados de hidrotalcita após reação a vapor a 873 K por 24 h	93

Figura 4.18 – Conversão de propano (A) e butano (B) em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade do precursor $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$ em diferentes temperaturas	95
Figura 4.19 – Fração molar de H_2 (A) e CO (B) em base seca e a relação molar entre H_2/CO (C) obtidos a partir da reação de reforma a vapor do GLP para o precursor derivado de hidrotalcita $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$ em diferentes temperaturas de reforma a vapor do GLP	96
Figura 4.20 – Perfis de perda de massa em relação à formação de coque para o precursor $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$ após reforma a vapor do GLP em diferentes temperaturas	97
Figura 4.21 – Conversão de propano (A), butano (B) e de O_2 (C) em função do tempo de reação obtido durante a reforma oxidativa a 873 K dos catalisadores derivados de hidrotalcita	99
Figura 4.22 – Fração molar dos produtos em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade dos catalisadores tipo hidrotalcita na reforma oxidativa do GLP a 873 K	101
Figura 4.23 – Relação molar H_2/CO obtida em função da temperatura para a reforma oxidativa do GLP na temperatura de 873 K para os catalisadores tipo hidrotalcita	102
Figura 4.24 – Perfis de perda de massa (A) e das derivadas da variação de massa (B) em relação a formação de coque dos catalisadores derivados de hidrotalcita após reação oxidativa a 873 K por 24 h	103
Figura 4.25 – Conversão de propano (A), butano (B) e do O_2 (C) em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade do precursor $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$ em diferentes temperaturas	104
Figura 4.26 – Fração molar de H_2 (A) e CO (B) em base seca e a relação molar entre H_2/CO (C) obtidos a partir da reação de reforma oxidativa do GLP para o catalisador derivado de hidrotalcita $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$ em diferentes temperaturas de reforma a vapor do GLP	105
Figura 4.27 – Perfis de perda de massa em relação a formação de coque para o catalisador $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$ após reforma oxidativa do GLP em diferentes temperaturas	106
Figura 5.1 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4	109
Figura 5.2 – Perfis de ATG dos catalisadores 20Ni/ MgAl_2O_4 , 15Ni/ MgAl_2O_4 , 10Ni/ MgAl_2O_4 e para o suporte MgAl_2O_4	110
Figura 5.3 – Difractogramas dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 calcinados (A) e reduzidos a 1073 K e passivados	111
Figura 5.4 – DRX in situ obtidos durante o processo de redução dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4	113
Figura 5.5 – Espectros na região de XANES na borda K do Ni durante todo o processo de redução dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4	115

Figura 5.6 – Combinação linear com espectros das referencias de Ni-cfc e NiO para o processo de redução	117
Figura 5.7 – EXAFS na borda K do Ni obtido em temperatura ambiente apos redução dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4	118
Figura 5.8 – Conversão do propano (A) e butano (B) em função do tempo de reação durante a reforma a vapor a 873 K dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4	120
Figura 5.9 – Fração molar dos produtos em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4	121
Figura 5.10 – Relação molar H_2/CO obtida em função da temperatura para a reforma a vapor do GLP na temperatura de 873 K para os catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4	122
Figura 5.11 – Perfis de perda de massa (A) e das derivadas da variação de massa (B) em relação à formação de coque dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 após reação a vapor a 873 K por 24 h	123
Figura 5.12 – Conversão de propano (A), butano (B) e do O_2 (C) em função do tempo de reação durante a reforma oxidativa dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 a 873 K	125
Figura 5.13 – Fração molar dos produtos em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 na reforma oxidativa do GLP a 873 K	126
Figura 5.14 – Relação molar H_2/CO obtida em função da temperatura para a reforma oxidativa do GLP na temperatura de 873 K para os catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4	127
Figura 5.15 – Perfis de perda de massa (A) e das derivadas da variação de massa (B) em relação à formação de coque dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 após reação oxidativa a 873 K por 24 h	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Resultados de desempenho catalítico na reação de reforma oxidativa do propano dos catalisadores $Ce_{1-x}Ni_xO_2$ a 923 K com GHSV = 5000 h ⁻¹ e O ₂ /C ₃ H ₈ =1,33	10
Tabela 2.2 – Processos de reforma do propano e do butano com diversos catalisadores, segundo diferentes autores.....	20
Tabela 2.3 – Raios iônicos dos metais di e trivalentes	24
Tabela 2.4 – Fatores que influenciam a síntese de hidrotalcitas	31
Tabela 3.1 – Massas de reagentes para a síntese de diferentes catalisadores tipo hidrotalcita	44
Tabela 4.1 – Composição química dos catalisadores tipo hidrotalcita obtidos por FRX após o processo de calcinação a 723 K por duas horas	66
Tabela 4.2 – Relacoes molares teoricas e experimentais entre Ni/Mg e (Ni+Mg)/Al, de acordo com os valores obtidos por FRX	67
Tabela 4.3 – Valores de área específica (BET) e volume de poros (BJH) dos catalisadores tipo hidrotalcita calcinados a temperatura de 723 K por duas horas	68
Tabela 4.4 – Tamanho médio de cristalito determinado por DRX em temperatura ambiente após redução a 1073 K por 120 minutos e passivação por 30 minutos	70
Tabela 4.5 – Valores de H ₂ consumidos pelos catalisadores derivados de hidrotalcita durante o RTP	73
Tabela 4.6 – Tamanho médio de cristalito determinado por DRX <i>in situ</i> após a redução a 1073 K por 120 minutos	76
Tabela 4.7 – Resultados dos ajustes de EXAFS na borda K do Ni obtidos em temperatura ambiente após redução dos catalisadores Ni _{1,64} Mg _{1,36} Al, Ni _{1,24} Mg _{1,76} Al, Ni _{0,74} Mg _{2,26} Al e Ni _{0,5} Mg _{2,5} Al em atmosfera de 5% H ₂ /He a 1073 K durante 2 h. Foi considerado um espalhamento simples no Ni ⁰ - <i>cfc</i>	82
Tabela 4.8 – Resultados dos ajustes de EXAFS na borda K do Ni obtidos a 873 K durante a reação a vapor do GLP dos catalisadores derivados de hidrotalcita. Foi considerado um espalhamento simples no Ni ⁰ - <i>cfc</i>	87
Tabela 4.9 – Carbono depositado sobre a superfície do precursor durante o tempo de reação de 24 horas da reforma a vapor do GLP a 873 K	93
Tabela 4.10 – Carbono depositado sobre a superfície do precursor durante o tempo de reação de 24 horas da reforma a vapor do GLP a diferentes temperaturas	98

Tabela 4.11 – Carbono depositado sobre a superfície do precursor durante o tempo de reação de 24 horas da reforma oxidativa do GLP a 873 K	103
Tabela 4.12 – Carbono depositado sobre a superfície do precursor durante o tempo de reação de 24 horas da reforma oxidativa do GLP a diferentes temperaturas	106
Tabela 5.1 – Composição química dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 e do suporte aluminato de magnésio obtidos por FRX	108
Tabela 5.2 – Valores de área específica (BET) e volume de poros (BJH) dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 e do suporte aluminato de magnésio	109
Tabela 5.3 – Tamanho médio de cristalito determinado por DRX em temperatura ambiente após redução a 1073 K por 120 minutos e passivação por 30 minutos dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4	111
Tabela 5.4 – Tamanho médio de cristalito de Ni calculado após o processo de redução <i>in situ</i> na temperatura de 1073 K por 120 minutos dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4	114
Tabela 5.5 – Resultados dos ajustes de EXAFS na borda K do Ni obtidos em temperatura ambiente após redução dos catalisadores 20Ni/ MgAl_2O_4 , 15Ni/ MgAl_2O_4 e 10Ni/ MgAl_2O_4 em atmosfera de 5% H_2/He a 1073 K durante 2 h. Foi considerado um espalhamento simples no $\text{Ni}^0\text{-cfc}$	119
Tabela 5.6 – Carbono depositado sobre a superfície do precursor após a reação a vapor do GLP a 873 K por 24 h	124
Tabela 5.7 – Carbono depositado sobre a superfície do precursor após a reação oxidativa a 873 K por 24 h	129

RESUMO

Os processos de reforma de hidrocarbonetos para a produção de hidrogênio são bastante estudados e o gás liquefeito de petróleo (GLP) pode ser uma matéria-prima promissora para esses processos, uma vez que possui grande facilidade de armazenamento e transporte e ampla rede de distribuição. Em vista disto, o objetivo deste trabalho foi estudar a reforma a vapor e oxidativa do GLP utilizando catalisadores derivados de hidrotalcita e suportados em aluminato de magnésio. Os catalisadores de hidrotalcita foram sintetizados pelo método de co-precipitação com relação molar para a formação de hidrotalcitas $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ igual a 0,25, sendo M^{2+} íons de Ni^{2+} e Mg^{2+} e M^{3+} íons de Al^{3+} . Os catalisadores de níquel suportados em aluminato de magnésio (10, 15 e 20% de Ni) foram sintetizados pela técnica de co-precipitação (suporte) e impregnação a seco (Ni). A caracterização dos catalisadores foi realizada através de análises de fluorescência de raios X (FRX), área específica BET, difração de raios X em temperatura ambiente, redução à temperatura programada (RTP), análise termogravimétrica (ATG) e térmica diferencial (DTA), difração de raios X *in situ* (DRX *in situ*) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS). Para os catalisadores derivados de hidrotalcita quanto maior foi a substituição de Mg^{2+} por Ni^{2+} menor foi a temperatura necessária para a redução do catalisador devido a uma menor estabilidade térmica da estrutura pela menor formação da solução sólida NiO-MgO. Estes resultados foram observados nas análises de RTP e DRX *in situ* redução. Observou-se também que foi possível sintetizar catalisadores com 47,5% de teor de Ni com uma dispersão de 33,1%. Em relação aos catalisadores de Ni suportados em aluminato de magnésio, observou-se que a técnica de co-precipitação permitiu a formação da estrutura do suporte ($MgAl_2O_4$). Após a redução observou-se que os catalisadores suportados apresentaram menores dispersões com o aumento do teor de Ni. Durante o período reacional todos os catalisadores apresentaram a formação dos mesmos produtos para a reforma a vapor: H_2 , CO, CH_4 e CO_2 . Os catalisadores derivados de hidrotalcita apresentaram conversões para o GLP entre 70 e 30%, e o catalisador $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$ que apresentou a maior conversão (em torno de 70%) e menor desativação por deposição de coque entre as amostras estudadas após as 24 horas de reação. No processo de reforma oxidativa com o catalisador $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$ observou-se que a adição de oxigênio na mistura reacional ocasionou um aumento no depósito de carbono em torno de 7%, apresentando também menor estabilidade, provavelmente devido à oxidação da fase ativa. Na reforma oxidativa com catalisadores suportados em aluminato de magnésio observou-se que a adição de oxigênio no sistema ocasionou a oxidação do leito catalítico e deposição de carbono, levando à desativação dos catalisadores. O estudo das reações de reforma em temperaturas mais elevadas (1073 e 1173 K) foi realizado para o catalisador $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$ que apresentou maior atividade catalítica. O aumento da temperatura na presença ou não de oxigênio resultou em maiores conversões do GLP, maior formação de H_2 e menor formação de depósitos de coque.

Palavras-chave: Gás Liquefeito de Petróleo, DRX *in situ*, Hidrotalcita, Níquel, XAFS *in situ*.

ABSTRACT

The reform of hydrocarbons for hydrogen production has been widely studied, and liquefied petroleum gas (LPG) may be a promising raw material for these processes, since it is easy to store and it has a vast transportation and broad distribution network. Therefore, the objective of this work was to study the steam reforming and oxidative of LPG using catalysts derived from hydrotalcite-type structure and supported on magnesium aluminate. The catalysts derived from the hydrotalcite-type structure were synthesized by coprecipitation with molar ratio to form hydrotalcites $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ equals to 0.25. Nickel catalysts supported on magnesium aluminate (10, 15 and 20 wt% of Ni) were synthesized by coprecipitation technique (support) and dry impregnation (Ni). The characterization of the catalysts was performed by fluorescence analysis X-ray (XRF), BET surface area, X-ray diffraction at room temperature, temperature programmed reduction (TPR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal (DTA), in situ X-ray diffraction (in situ XRD) and X-ray absorption (XAS) spectroscopy. For hydrotalcite derived catalysts the higher the substitution of Mg^{2+} by Ni^{2+} , the lowest was the temperature for the reduction of the precursor. This was probably due to the lower thermal stability of the structure. These results were observed in the analysis of TPR and in situ XRD reduction. It was also observed that it was possible to synthesize catalysts with 47.5% of Ni content with dispersion of 33.1%. Regarding the Ni catalysts supported on magnesium aluminate, it was found that coprecipitation technique allowed the formation of the support structure ($MgAl_2O_4$). After of the reduction it was observed that the supported catalysts showed lower dispersions with increasing nickel content. During the reaction period all catalysts showed the formation of the same products for steam reforming: H_2 , CO, CH_4 and CO_2 . Catalysts derivated from hydrotalcite-type structure showed conversions of LPG between 70 and 30%, and the catalyst $Ni_{1.64}Mg_{1.36}Al$ presented the highest conversion (around 70%) and lower deactivation by coke deposition among all the samples studied. In the oxidative reforming process, for the catalyst $Ni_{1.64}Mg_{1.36}Al$, a decrease in the stability and a slight increase of carbon accumulation ($\sim 7\%$) was observed. In the oxidative reforming for the samples supported on magnesium aluminate both the oxidation of the catalyst bed and carbon deposition were observed, leading to deactivation of the catalysts. The study of reforming reactions at higher temperatures (1073 and 1173 K) was performed for the $Ni_{1.64}Mg_{1.36}Al$ sample, which showed higher catalytic activity. The increase of temperature in the presence or absence of oxygen resulted in higher conversions of LPG, an increase in H_2 formation and smaller coke deposits.

Keywords: Liquefied Petroleum Gas, *in situ* XRD, Hydrotalcite, Nickel, *in situ* XAFS.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O uso de hidrocarbonetos de cadeias maiores nos processos de reforma a vapor, oxidativa e oxidação parcial para a produção de H_2 vêm crescendo constantemente. A utilização de H_2 atualmente abrange várias aplicações que vão desde o uso como componente de gás de síntese ou como um gás essencial em processos de melhoramento da qualidade de combustíveis fósseis ou renováveis, ou em processos de hidrogenação em geral, acarretando em crescimento da demanda (GUIL-LÓPEZ et al., 2015; AHMED e KRUMPELT, 2001).

Dentre os compostos orgânicos de cadeias maiores que podem ser usados para a produção de H_2 pode-se citar o gás liquefeito de petróleo (GLP) que vem sendo estudado por diversos autores nos processos de pré-reforma a temperaturas mais brandas e reforma propriamente dita, com temperaturas que variam de 873 a 1173 K (LAOSIRIPOJA et al., 2011; SHEN et al., 2011; GOKALILER et al., 2008; TAKENAKA et al., 2007; LAOSIRIPOJA e ASSABUMRUNGRAT, 2006). O GLP é uma mistura formada por alcanos ou alcenos de três (propano) a quatro (butano) átomos de carbono que, embora gasosos nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP), podem ser liquefeitos por resfriamento e/ou compressão. Há países onde o GLP é formado somente pelo propano e em outros pela mistura do mesmo com butano em diferentes proporções (40:60; 60:40; etc.; razões de C_3/C_4 , respectivamente) (LAOSIRIPOJANA et al., 2010). No Brasil os constituintes mais importantes do GLP são: propano (C_3H_8), propeno (C_3H_6), isobutano (C_4H_{10}), n-butano (C_4H_{10}) e buteno (C_4H_8). O GLP é um combustível de fácil armazenamento, estocagem e distribuição (PETROBRÁS, 2015).

Contudo, devido à grande quantidade de carbono que compõe as cadeias de propano e butano, um dos maiores problemas enfrentados pelos pesquisadores frente aos processos de reforma dessa mistura é exatamente a grande deposição de coque no catalisador. A reforma a vapor do GLP é uma reação endotérmica e que necessita de energia para que ocorra o processo. A utilização de diversos catalisadores utilizando uma vasta faixa de temperatura são estudados para esse processo, visando uma maior produção de hidrogênio, menores depósitos de carbono, estabilidade frente a uma carga oxidativa e por longos períodos de operação (MOON, 2008). Há na literatura vários relatos a respeito da utilização de catalisadores tipo

hidrotalcita e com metais nobres (Rh, Ru, Pd e Pt) em diversos processos de adsorção, reforma, entre outros (LIU et al., 2015; QI et al., 2015; LI et al., 2014; SHEN et al., 2011; CAVANI et al., 1991)..

Catalisadores contendo Ni em sua estrutura apresentam os melhores desempenhos frente a esses processos, uma vez que possuem uma alta atividade para a quebra das ligações C-C e baixo custo (ROSTRUP-NIELSEN e SEHESTED, 2002). As moléculas dos hidrocarbonetos são adsorvidas nos sítios ativos do catalisador com formação de espécies $C_nH_m^*$ sofrendo cisões resultando em compostos carbonáceos. A dissociação das moléculas de água a altas temperaturas libera espécies de oxigênio que podem se ligar aos compostos carbonáceos (C_s), formando CO e CO₂. De acordo com o Hibbitts et al. (2016) e Flaherty et al. (2014), a quebra das ligações C-C de propano e butano ocorre através das ligações α , β dos estados de transição de $CH_3C^*-C^*H$ e $CH_3C^*-C^*CH_3$, respectivamente, o que requer dois sítios sobre a superfície do catalisador. A quebra da ligação C-C é o único passo cineticamente relevante e as dissociações H-H e C-H são consideradas quase-equilibradas. A quebra da ligação C-C produz espécies CH_x que pode ser ainda mais desidrogenadas para H e C. Em seguida, o CH₄ não é formado ou é formado em uma quantidade muito baixa durante a reforma a vapor de propano e butano. As taxas de reação de CH₄ são limitadas somente pela primeira ativação da ligação C-H, seguida pela formação de espécies CH_x e C. Desta forma, as taxas de rotatividade são diferentes consoante o tipo de hidrocarbonetos e dos intermediários formados.

As reações de reforma do GLP têm sido pouco estudadas podendo citar os trabalhos de Silva et al. (2015) que trabalharam com a análise termodinâmica e experimental da reforma a vapor e oxidativa do GLP usando precursores do tipo perovskita contendo Ni, Ce e Sr, Laosiripojana et al. (2011) com a reforma a vapor do GLP utilizando catalisadores de Ni e Rh suportados em Gd-CeO₂ e Al₂O₃, Moon (2008) com a reforma a vapor do GLP com catalisadores de Ni e Rh suportados em Ni, Ni/Rh e Ni/Ru, Shen et al. (2011) com a pré-reforma utilizando catalisadores derivados de hidrotalcita, Zou et al. (2010) estudaram a pré-reforma do GLP com catalisadores de Ni-CeO₂/Al₂O₃, Li et al. (2010) utilizaram Ni/CeO₂/Al₂O₃ na pré-reforma do GLP. A oxidação parcial do GLP utilizando Ce-ZrO₂ dopado com La, Gd, Nb e Sm foi estudada por Laosiripojana et al. (2010), estudada também por Gokaliler et al. (2008), trabalhando com Pt-Ni/ γ -Al₂O₃. Já Takenaka et al. (2007) estudaram a decomposição do GLP utilizando Ni-Pd/SiO₂, Ni/SiO₂ e Ni-Cu/SiO₂ e Çaglayan et al. (2005) com a reforma autotérmica do GLP com o catalisador 0,2%/Pt-15%/Ni/ γ -Al₂O₃.

Catalisadores derivados de estruturas do tipo hidrotalcita apresentam diversas características desejáveis para processos catalíticos, uma delas é que o processo de redução gera partículas dispersas de Ni que inibiria a formação de carbono. Além disso, a literatura mostra que este tipo de composto apresenta, além da capacidade de cisão das ligações C-C, um equilíbrio entre a basicidade e acidez, pela presença de MgO (caráter básico) e Al₂O₃ (caráter ácido) (CAVANI et al., 1991; RABERG et al., 2007). Assim, este tipo de material pode apresentar bons resultados de resistência e atividade catalítica diante de reações que produzem grande quantidade de coque como a reforma do GLP.

Outra possibilidade para produção de H₂ seria o uso de catalisadores suportados. O aluminato de magnésio (MgAl₂O₄) possui várias características importantes, como alta temperatura de fusão (2408 K), elevada resistência mecânica em altas temperaturas, propriedades básicas, elevada área superficial, alta inércia química (propriedade de espécies químicas de não reagir quimicamente com outras espécies) e resistência ao processo de sinterização (MOSAYEBI et al., 2012; ALVAR et al., 2010). Catalisadores de Ni suportados em aluminato de magnésio vem sendo estudados na reforma de metano, etanol e processos de desidrogenação de propao e butano (KATHERIA et al., 2016; KOO et al., 2014; GUO et al., 2004).

Desta forma, o objetivo desta tese foi avaliar a produção de hidrogênio pela reforma a vapor e oxidativa de GLP utilizando catalisadores derivados de hidrotalcita e catalisadores de Ni suportados em aluminato de magnésio. Foram sintetizados catalisadores com diversos teores de Ni cujas propriedades físico-químicas foram analisadas através de diversas técnicas de caracterização. O desempenho catalítico desses catalisadores foi avaliado quanto à sua estabilidade e atividade nas reações a vapor e oxidativa do GLP.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

O gás liquefeito de petróleo (GLP) também chamado de “gás de cozinha” possui grande aplicabilidade como combustível devido à sua facilidade de armazenamento e transporte. A primeira etapa para a obtenção do GLP pelo processo de refino é a destilação atmosférica, onde ocorre o aquecimento e fracionamento do petróleo. Nessa etapa são extraídos gases combustíveis, o próprio GLP, gasolina, nafta, solventes e querosenes, óleo diesel e óleo pesado (ANP, 2016). O armazenamento de GLP é feito em botijões, cilindros ou tanques pressurizados na forma líquida e tornando-se gasoso em contato com a pressão atmosférica. O GLP normalmente é composto por uma mistura contendo os gases propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}) em diferentes concentrações. Ele pode ser formado por 100% de propano e/ou misturas dos dois gases (40:60; 60:40; etc.; razões de C_3/C_4 , respectivamente) (LAOSIRIPOJANA et al., 2010). O GLP é um gás inodoro e recebe um composto a base de enxofre para caracterizar o seu odor, uma vez que é potencialmente explosivo, facilitando sua detecção por alguma falha, como possíveis vazamentos (ANP, 2016). A forma de armazenamento segura e o fato de possuir uma rede de distribuição bem estabelecida no Brasil tornam o GLP uma possível fonte de energia essencial para locais distantes e desprovidos de outra fonte combustível, como o gás natural (MALAIBARI et al., 2014).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2016) o abastecimento do GLP chega a 95% dos domicílios, alcançando 100% dos municípios brasileiros. A Figura 2.1 mostra o consumo de GLP em todo o território brasileiro entre os meses de outubro de 2015 a março de 2016 (ANP, 2016). Esse elevado consumo e sua presença em todos os municípios brasileiros indicam que a utilização deste gás como matéria-prima para transformação em outros produtos pode ser uma alternativa na busca por outras fontes de energia menos poluidoras, como o gás hidrogênio.

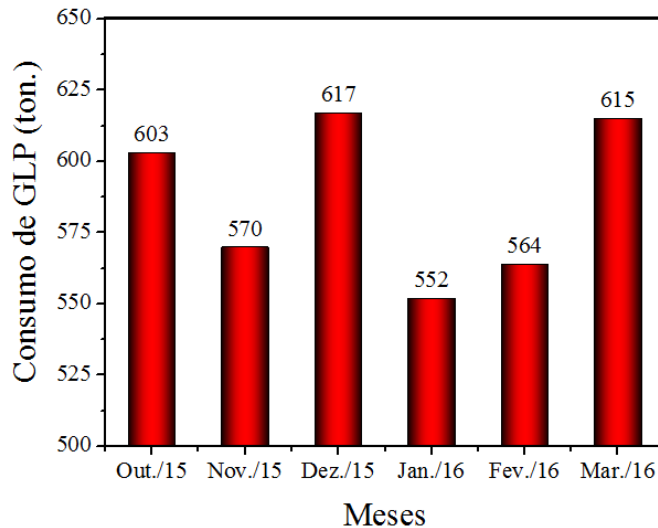
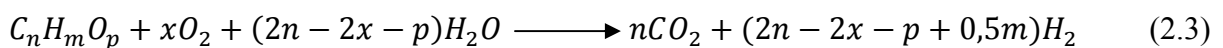
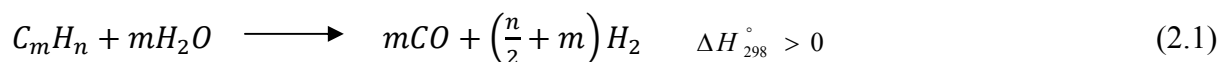


Figura 2.1 – Consumo de GLP no Brasil nos anos de 2015/2016 (ANP, 2016).

2.2 – Produção de hidrogênio a partir dos processos de reforma do propano e butano

O hidrogênio, um desejado portador de energia, pode ser produzido por uma variedade de tecnologias. A conversão de hidrocarbonetos em gás hidrogênio pode ser realizada a partir da reforma a vapor (SR – Steam Reform), oxidação parcial (PO – Partial Oxidation) e reforma a vapor oxidativa (OSR – Oxidation Steam Reform) (AHMED e KRUMPELT, 2001). As Equações (2.1), (2.2) e (2.3) representam os processos de reforma a vapor, oxidação parcial e a reforma oxidativa, respectivamente, aplicada a hidrocarbonetos:



nas quais x é a razão molar de oxigênio/combustível.

De acordo com Ahmed e Krumpelt (2001), a reação de oxidação parcial, Equação (2.2), ocorre quando se usa quantidades de oxigênio menores que a estequiométrica para a reação de oxidação total do hidrocarboneto, acarretando altas temperaturas no início do processo e geração de calor. O processo de reforma a vapor oxidativa, representado pela Equação (2.3), pode ser visto como uma combinação da oxidação parcial e da reforma a

vapor. Ajustando a relação oxigênio/carbono e vapor/carbono (Steam/Carbon), as reações de oxidação fornecem o calor necessário para a reforma a vapor que é endotérmica na zona de reforma catalítica. Entretanto, com o intuito de se alcançar as conversões e seletividades desejadas, a busca pelo catalisador apropriado é essencial (AHMED e KRUMPELT, 2001; HORN et al., 2007).

A literatura mostra alguns estudos para os diferentes processos de reforma do propano (DONAZZI et al., 2014; RAKIB et al., 2010; SOLOVYEV et al., 2009) e do butano (MOSAYEBI e ABEDINI, 2014; FERRANDON et al., 2010; SATO et al., 2010). O processo de reforma a vapor do propano e do butano é mostrado nas Equações (2.4) e (2.5). As reações de oxidação parcial do propano são mostradas nas Equações (2.6) e (2.7), com formação de CO (combustão incompleta) e de CO₂ (combustão completa), respectivamente (MALAIBARI et al., 2014):



Mosayebi e Abedini (2014) estudaram o desempenho de nanopartículas de Ni sobre diversos suportes de zeólita (ZSM5, mordenite e Y) na oxidação parcial do butano. Observa-se, através da Figura 2.2, que a maior conversão para o butano (89%) foi na presença do catalisador de Ni/Y, e que essa mesma amostra obteve uma maior seletividade global para a formação de CO e H₂. A formação de coque foi mínima para o catalisador Ni/Y, de acordo com os resultados de ATG (Análise Termogravimétrica) justificando sua estabilidade na conversão do butano.

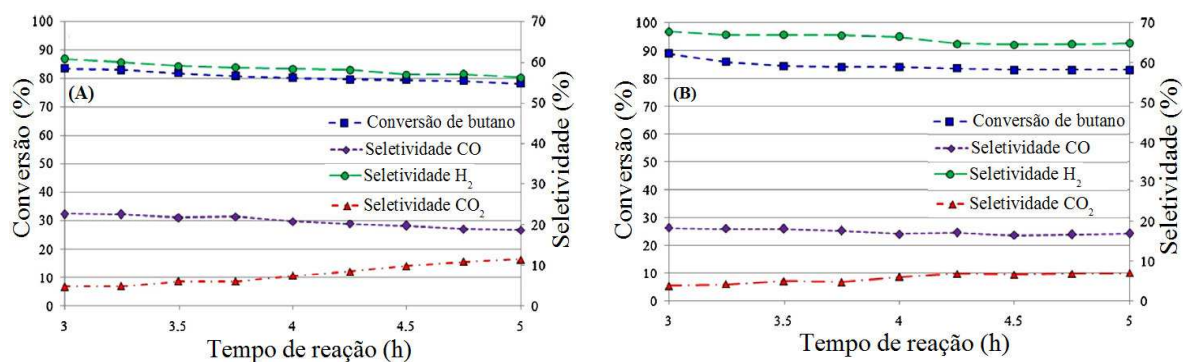


Figura 2.2 – Conversão e seletividade para o catalisador Ni/mordenita (A); Conversão e seletividade para o catalisador Ni/Y (B). Condições reacionais: massa de precursor = 1 g; $T_{\text{reação}} = 973 \text{ K}$; $\text{O}_2/\text{C}_4\text{H}_{10} = 7$ (MOSAYEBI e ABEDINI, 2014).

Ferrandon et al. (2010) fizeram um estudo com catalisadores mono e bimetálicos de níquel e ródio (Ni-Rh) suportados em $\text{La-Al}_2\text{O}_3$, CeZrO_2 e CeMgO_x para avaliar a reforma a vapor e autotérmica do n-butano na temperatura de reação de 973 K por 150 horas. Foi observado que o catalisador bimetálico Ni-Rh suportado em $\text{La-Al}_2\text{O}_3$ com menor porcentagem de ródio apresentou rendimentos elevados para a produção de H_2 , em comparação com a atividade das amostras monometálicas de Ni e Rh. O melhor desempenho e o menor acúmulo de coque foram obtidos pelo catalisador Ni-Rh/ CeZrO_2 . Os autores concluíram então que o melhor desempenho da mistura Ni-Rh pode ser atribuído à presença de uma liga de Ni-Rh e espécies de níquel e ródio oxidados.

A reforma a vapor do butano foi estudada por Jeong e Kang (2010) utilizando catalisadores Ni, Ag, Ag/Ni e Ni/Ag suportados em MgAl_2O_3 na temperatura de reação de 973 K. Foram obtidos H_2 , CO, CO_2 e CH_4 e compostos C_2 como etano e eteno (em pequena quantidade) utilizando-se o catalisador Ni/ MgAl_2O_3 . Os autores observaram também que a deposição de carbono na superfície do precursor diminuiu com a adição de Ag e aumentou a seletividade para a formação de H_2 sem a formação de compostos C_2 . A Figura 2.3 mostra a conversão de butano e seletividade para a formação de H_2 para todas as amostras em função do tempo de reação. O catalisador Ni(9)/Ag(1)/ MgAl_2O_4 obteve 68% de seletividade para H_2 com alta performance catalítica em até 53 horas de reação.

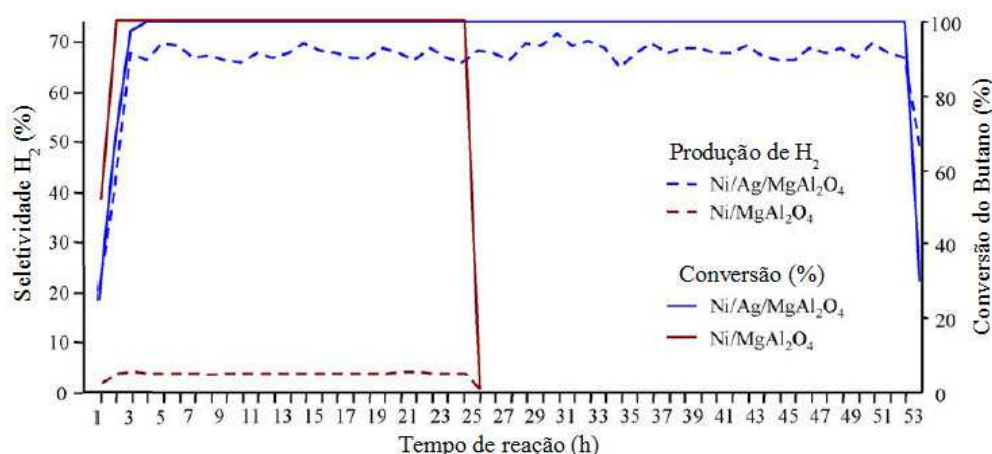


Figura 2.3 – Conversão de butano e seletividade para a formação de H₂ utilizando Ni/Ag/MgAl₂O₄ e Ni/MgAl₂O₄ em função do tempo de reação. Condições reacionais: T_{reação} = 973 K, Vapor/C₄H₁₀ = 4:1, GHSV = 5500 h⁻¹ (JEONG e KANG, 2010).

Avci et al. (2004) avaliaram a reforma a vapor do gás butano para a produção de hidrogênio utilizando catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Pt-Ni/Al₂O₃ nas temperaturas de reação entre 578 e 678 K. A amostra Pt-Ni/Al₂O₃ à temperatura de 678 K apresentou conversão de 100% para o butano, o que não ocorreu com o catalisador sem Pt, para o qual a conversão foi de apenas 67%. Da mesma maneira, a amostra Pt-Ni/Al₂O₃ obteve maior seletividade para a produção de H₂ com menores produções de CO₂ e CH₄. A formação de carbono não foi detectada nos dois catalisadores de acordo com as condições catalíticas estudadas.

Takehira (2009) estudou a atividade de catalisadores derivados de hidrotalcita do sistema Ni/Mg(Al)O dopados com alguns metais nobres como Ru, Rh e Pt na oxidação parcial do propano. Como precursor comparativo foi preparado o Ni/γ-Al₂O₃ (com 13,5% em peso de níquel). A redução de Ni²⁺ na fase periclase Mg(Ni, Al)O para Ni⁰ foi auxiliada pelo excesso de H₂ disponibilizado pela presença de Pt (ou a liga de Pt-Ni). Segundo os autores a atividade auto-regenerativa foi obtida por auto-redispersão devido a um movimento cíclico de Ni entre o exterior e o interior do cristal periclásico. O Ni⁰ é oxidado para Ni²⁺ devido à ação da água (vapor) e incorporado na estrutura periclase Mg(Ni, Al)O, ao passo que Ni²⁺ na fase periclase é reduzido a Ni⁰ por excesso de hidrogênio a partir de Pt e pequenas partículas de Ni sobre a superfície do precursor. Contudo, o catalisador que exibiu maior atividade e estabilidade para a oxidação parcial do propano, a 973 K, com menor deposição de carbono entre os catalisadores dopados com um teor de 0,10% em peso de metal nobre foi Ru/Ni_{0,5}/Mg_{2,5}(Al)O. Os autores atribuíram este comportamento através da formação de um sistema bi-metálico como a liga de Ni-Ru, conduzindo a um melhor desempenho catalítico.

Lim et al. (2009) trabalharam com catalisadores do tipo perovskita Ni/LaAlO₃ modificados com cério na reforma autotérmica do propano com a finalidade de aumentar a estabilidade térmica do catalisador e diminuir a deposição de carbono. Neste estudo, eles concluíram que a maior conversão para o propano foi observada usando o precursor Ni/LaAlO₃ com 15% de níquel em temperaturas entre 573 e 973 K. A adição de 5% de cério no catalisador tipo perovskita diminuiu o acúmulo de depósitos de carbono durante o processo de reforma, conforme mostra a Figura 2.4.

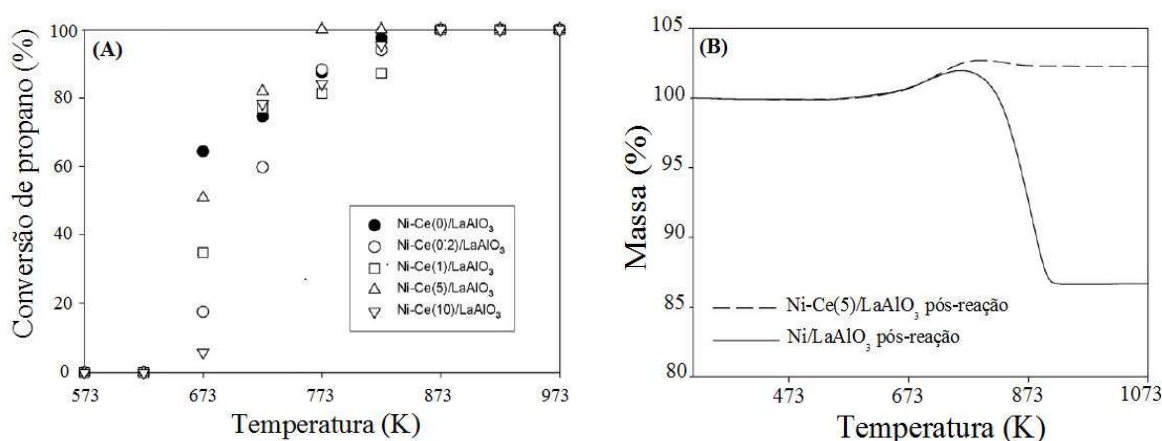


Figura 2.4 – Conversão do propano (A) e análise termogravimétrica para os catalisadores Ni-Ce_x/LaAlO₃ usados no processo de reforma (x=0; 0,2; 1; 1,5; 10%) (B). Condições reacionais: T_{reação} = 573 a 973 K, Vapor/C₃H₈ = 8,96; C₃H₈/O₂ = 1,1; GHSV = 9600 mL/(gcat. h) (LIM et al., 2009).

Pino et al. (2008) estudaram também a reforma a vapor oxidativa do propano utilizando catalisadores sintetizados por combustão contendo 5, 10 e 20% de cério (Ce_{1-x}Ni_xO₂). O precursor Ce_{0,95}Ni_{0,05}O₂ mostrou uma boa estabilidade e ausência de deposição de carbono ao longo de 100 h de reação, atribuídas, possivelmente, à existência de diferentes espécies de Ni: metálico, altamente disperso, NiO e íons Ni²⁺ incorporados no interior de CeO₂. A atividade do catalisador na reforma a vapor oxidativa do propano pode ser visualizada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Resultados de desempenho catalítico na reação de reforma oxidativa do propano dos catalisadores $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ a 923 K com GHSV = 5000 h^{-1} e $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8=1,33$ (PINO et al., 2008).

Amostra	S/C	Conv. C_3H_8 (%)	Conv. O_2 (%)	Concentração H_2 (%) ^a	H_2/CO	H_2/CO_x	Seletividade					
							CO (%)	CO_2 (%)	CH_4 (%)	C_2H_6 (%)	C_2H_4 (%)	C_3H_6 (%)
$\text{Ce}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_2$	1,20	100	100	24,4 (25)	4,00	1,52	36,93	60,22	2,85	–	–	–
	1,00	100	100	24,4 (25)	3,70	1,44	37,65	59,15	3,20	–	–	–
	0,66	100	100	23,8 (24)	3,28	1,41	41,42	54,76	3,82	–	–	–
$\text{Ce}_{0,80}\text{Ni}_{0,20}\text{O}_2$	1,20	100	100	25,00	4,07	1,57	37,80	59,66	2,54	–	–	–
	1,00	100	100	25,00	3,60	1,52	41,20	56,00	2,80	–	–	–
	0,66	100	100	24,54	3,00	1,42	45,65	50,62	3,74	–	–	–
$\text{Ce}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$	1,20	99,48	97,70	19,26	2,78	1,35	41,73	43,86	4,06	0,48	7,98	1,89
	1,00	99,44	97,35	19,16	2,42	1,26	44,54	40,88	4,41	0,47	7,86	1,85
	0,66	99,40	97,04	19,13	2,26	1,24	46,60	38,35	4,87	0,42	7,80	1,96

Faria et al. (2008) investigaram a reforma autotérmica do propano com catalisadores $\text{Pd}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ usando proporções subestequiométricas de $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ entre 1,5 e 2,5 na presença e na ausência de água. A adição de água à alimentação $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ aumentou a conversão do propano e reduziu a temperatura de reforma cerca de 50-70 K. Os autores também observaram que não foi detectada a formação de metano (hidrogenólise, metanação e craqueamento do propano). Em relação à seletividade dos produtos a 823 K, a adição de água ocasionou uma diminuição na produção de CO e aumento na concentração de CO_2 . O precursor $\text{Pd}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou uma maior produção de H_2 , em comparação com o $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. A razão H_2/CO foi aumentada pela presença de CeO_2 , que também influenciou de maneira positiva aumentando a atividade da reação de WGS (water-gas-shift) e a estabilidade dos catalisadores testados durante 50 horas.

Raberg et al. (2007) estudaram a reforma seca do propano para gás de síntese usando catalisadores à base de Ni derivados de hidrotalcita (~ 2% em peso de Ni) a 873 K, avaliando a influência dos suportes e os parâmetros operacionais quanto à atividade e estabilidade do precursor (Figura 2.5). Observou-se que a atividade intrínseca do precursor (TOF) depende fortemente do tamanho da partícula de Ni no intervalo de tamanho 4,5-11,0 nm. Contudo, a característica de basicidade intermediária, (medida por temperatura programada de dessorção - TPD de CO_2), observada em sistemas como $\text{Ni}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ e Ni/MgO garante a maior estabilidade e desempenho catalítico da fase ativa do Ni, incluindo baixa seletividade para metano. De acordo com os autores, esta basicidade intermediária pode corresponder a um equilíbrio ideal entre CO_2 /carbonato, assegurando um suprimento permanente de oxigênio na superfície do Ni a partir da decomposição do carbonato. Isso faz o catalisador ser

suficientemente estável através da proteção das partículas de níquel da desativação por acúmulo de carbono e sinterização do metal.

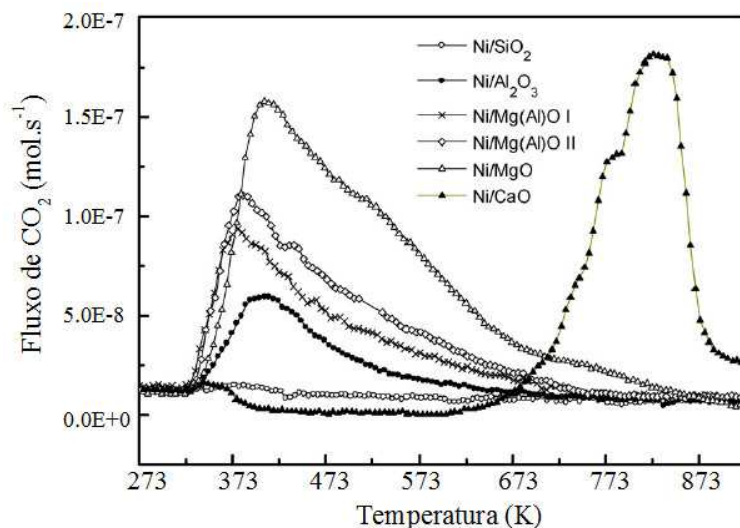


Figura 2.5 – Curvas de TPD- CO_2 para os catalisadores utilizados na reforma seca do propano. Condições da análise: m precursor = 50 mg; $T_{\text{redução}} = 923 \text{ K}$; taxa de aquecimento = 20 K min^{-1} ; tempo de dessorção com CO_2 puro = 60 minutos (RABERG et al., 2007).

Huff et al. (1994) utilizaram catalisadores a base de Pt e Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em monolitos cerâmicos e estudaram a oxidação parcial do propano entre as temperaturas de 1073 e 1473 K, apresentando as seguintes reações como sendo as mais importantes do processo (Equações (2.8), (2.9), (2.10), (2.11) e (2.12)).

Oxidação total do propano:



Produção de gás de síntese:



Desidrogenação oxidativa formando propeno:



Desidrogenação térmica:



Craqueamento do propano:



O propano pode também reagir com a água que se forma na reação de oxidação total obtendo a reforma a vapor do propano, de acordo com as Equações (2.13) e (2.14):



De acordo com esses autores, o precursor contendo 4,3% de Pt em massa foi usado na reação de oxidação parcial do propano, observou-se que houve a formação de etileno e de alcanos, advindos do processo de craqueamento (Figura 2.6).

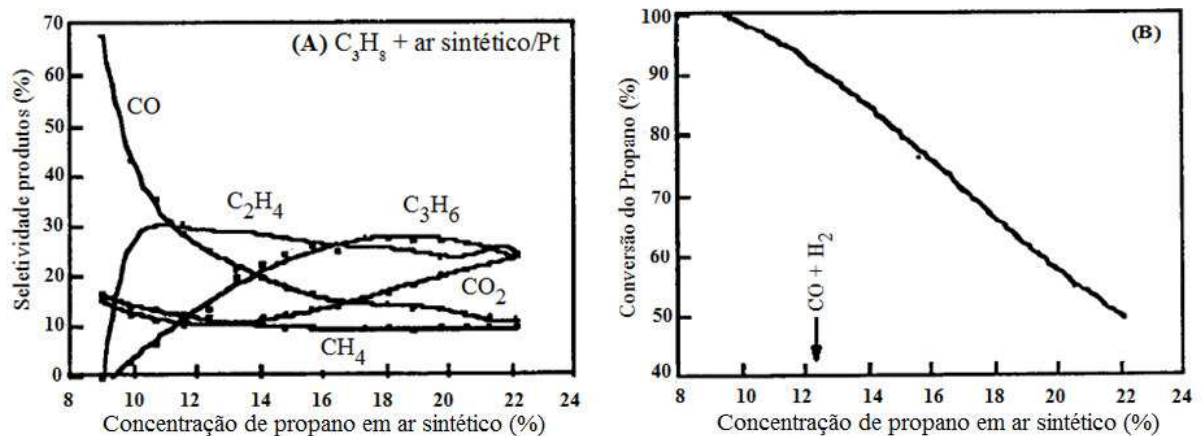
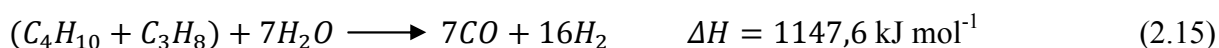


Figura 2.6 – Oxidação do propano: Seletividade para produtos na reação com o precursor 4,3% Pt em massa (A) e conversão do propano de acordo com a porcentagem de propano no ar sintético (B). Condições reacionais: monólito com 45 células por polegada x 1cm; $T_{\text{reação}} = 1073 \text{ K}$ e 1473 K , fluxo total de C_3H_8 no ar sintético = 5 L min^{-1} (HUFF et al., 1994).

Foi observado também que, para a mistura reacional contendo abaixo de 4,0% de concentração de propano no ar sintético, observou-se a produção principalmente de CO₂ e H₂O. Entre 4,0 e 12,0% de propano no ar sintético a seletividade para a formação de CO₂ diminuiu com o aumento da seletividade para a formação de CO. Entretanto, na concentração de 12,3% de propano no ar houve uma seletividade de 30,0% para etileno com conversão de 93,0% para C₃H₈, com produção de CO e H₂ (Figura 2.6).

2.3 – Produção de hidrogênio a partir dos processos de reforma do GLP

O processo de reforma a vapor do GLP pode ser respresentado pela combinação das reações (2.4 e 2.5) de forma a obter uma reação global representada pela Equação (2.15).

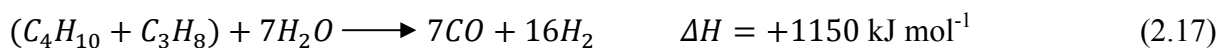


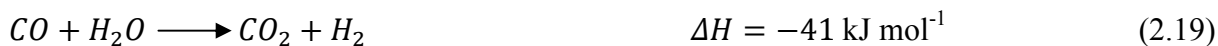
Os produtos principais do processo de reforma do GLP são H₂, CO (monóxido de carbono) e CO₂ (dióxido de carbono), além dos formados por sua decomposição e reação de metanação, como o CH₄ (metano), C₂H₆ (etano), e C₂H₄ (eteno/etileno) (LAOSIRIPOJANA et al., 2011). Uma das grandes desvantagens desse processo é a grande formação e deposição de coque que pode levar à desativação do catalisador.

De acordo com Silva (2014), a oxidação parcial do GLP, Equação (2.16), é uma reação moderadamente exotérmica e ainda pouco estudada na literatura. A relação H₂/CO obtida para este tipo de processo é mais baixa do que na reforma a vapor, e pode ser utilizada na produção de combustíveis e outros.



Por outro lado, a reforma oxidativa do GLP é baseada na combinação das reações de reforma a vapor (Equação 2.17) e a oxidação parcial (Equação 2.18) (GOKALILER et al., 2008; ÇAGLAYAN et al., 2005). A energia gerada na reação de reforma a vapor é consumida pela oxidação parcial, com a presença ou não da reação de deslocamento de água (Equação 2.19).





Silva (2014) estudou a reforma a vapor e oxidativa do GLP a 873-1173 K usando catalisadores tipo peroviskita $LaNiO_3$, $La_{(1-x)}Ce_xNiO_3$, $La_{(1-x)}Sr_xNiO_3$ ($x=0$; 0,05 e 0,1). De acordo com a autora, todas as amostras sofreram desativação ao final de 24 horas de reação, mas o precursor $La_{0,95}Ce_{0,05}NiO_3$ foi o que apresentou o melhor desempenho para a produção de H_2 . A adição de uma pequena quantidade de oxigênio ao sistema gerou um melhor desempenho catalítico para todas as amostras, com melhor atividade para o precursor dopado com menor quantidade de cério (5%). Testes de estabilidade sem e com a adição de oxigênio (reforma a vapor e oxidativa, respectivamente) no sistema catalítico sobre o precursor $La_{0,95}Ce_{0,05}NiO_3$ mostraram que uma atmosfera oxidante contribuiu para uma maior atividade, estabilidade e seletividade para hidrogênio, de acordo com a Figura 2.7 (A) e (B), respectivamente.

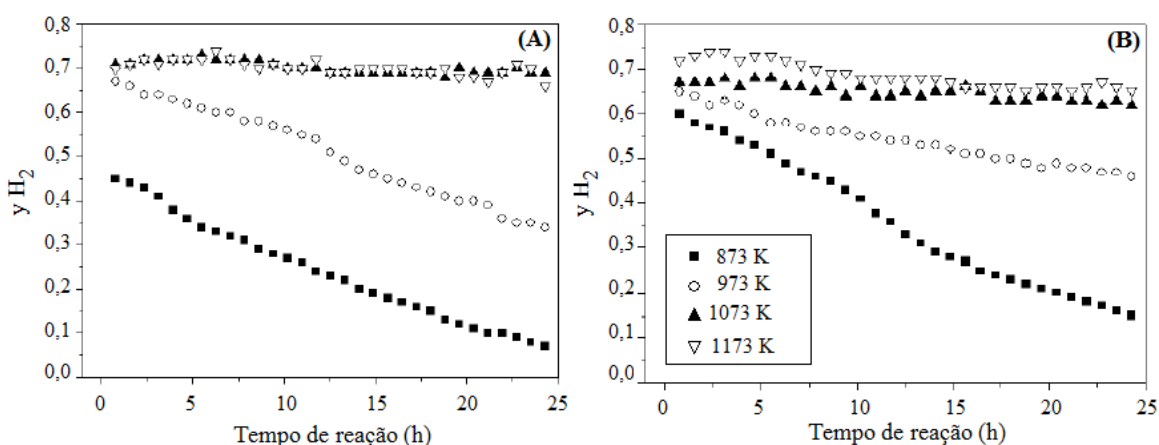


Figura 2.7 – Frações molares de H_2 em base seca em função do tempo de reação da reforma a vapor (A) e oxidativa (B) do GLP, utilizando a amostra $La_{0,95}Ce_{0,05}NiO_3$ a diferentes temperaturas (873-1173 K). Condições reacionais: Vapor/GLP = 7/1 (vapor) e Vapor/GLP/ O_2 = 7/1/0,25 (oxidativa); W/F=0,05 $mg \text{ min L}^{-1}$ (SILVA, 2014).

Catalisadores a base de Ni e Rh suportados em $Gd-CeO_2$ (CGO) e Al_2O_3 para a reforma a vapor do GLP foram estudados a 1023-1173 K por Laosiripojana et al. (2011). O precursor Rh/CGO ($Gd-CeO_2$) apresentou excelente atividade para a reforma a vapor de GLP, com elevados rendimentos de H_2 e resistência a depósitos de carbono. O suporte CGO auxiliou na melhoria da atividade catalítica e na redução da deposição de carbono, devido à ocorrência de reações gás-sólido entre os hidrocarbonetos e ligações de O_o^x na superfície do CGO juntamente com a reação no sítio ativo do metal do precursor (Ni e Rh).

A pré-reforma (conversão de hidrocarbonetos superiores em metano, hidrogênio e óxidos de carbono a temperaturas baixas) do GLP foi estudada por Shen et al. (2011) na faixa de temperatura de 673 e 773 K com uma série de catalisadores Ni/Mg_xAl tipo hidrotalcita calcinados a 800 K, com diferentes proporções molares entre Ni/Mg/Al (Ni fixado em 10 e 15% em massa). De acordo com os autores, o aumento da relação molar de Mg/Al acima de 1,25 aliada ao aumento da relação molar vapor/carbono melhorou a atividade catalítica. O precursor 15%Ni/Mg_{1,25}Al (15% em peso de Ni) promoveu a pré-reforma e a metanação do GLP com estabilidade por aproximadamente 70 horas (Figura 2.8).

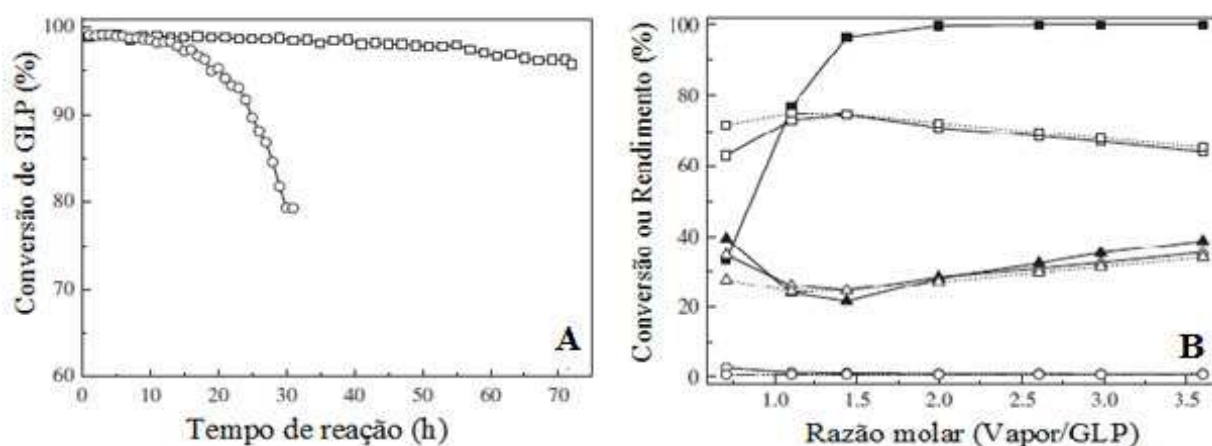


Figura 2.8 – Conversão do GLP em função do tempo de reação (A) e Conversão de GLP ou rendimentos em função da razão molar Vapor/GLP (B) na pré-reforma do GLP usando o precursor 15%Ni/Mg_{1,25}Al. Produtos (linhas sólidas) e valores de equilíbrio estimados (linhas pontilhadas). Símbolos da Figura A: Condições reacionais: (□) SV, 36180 ml.g_{cat}⁻¹h⁻¹, S/C, 1,0, temperatura de reação, 673 K; (○) SV, 93780 ml.g_{cat}⁻¹h⁻¹, S/C, 1,0, temperatura de reação, 773 K. Símbolos da Figura B: (■) Conversão de GLP; (□) seletividade CH₄; (○) seletividade CO; (△) seletividade CO₂; (▲) seletividade H₂ (SHEN et al., 2011).

Zou et al. (2010) investigaram a pré-reforma do gás liquefeito de petróleo usando catalisadores de Ni-CeO₂ com baixa relação vapor/carbono (S/C) em proporções molares menores que 1,0. Os autores verificaram que a atividade catalítica e a seletividade dependiam fortemente da natureza do suporte e da interação entre o Ni e o óxido de cério. As melhores atividades, estabilidade e resistência à deposição de coque para a pré-reforma do GLP na faixa de temperatura de 548-648 K foram atribuídas aos catalisadores Ni-CeO₂/Al₂O₃. O uso de maiores proporções S/C contribuiu para as reações de reforma e de formação de metano. Os catalisadores de Ni-CeO₂/Al₂O₃ (10 e 12,5% em peso de cério) apresentaram ótima atividade catalítica e maior seletividade para a formação de CH₄ (Figura 2.9 (A)). Foram realizados, a

623 K, testes de estabilidade para o catalisador 15%Ni-10%CeO₂/Al₂O₃. A estabilidade aumentou de acordo com o aumento da relação S/C (Figura 2.9 (B)).

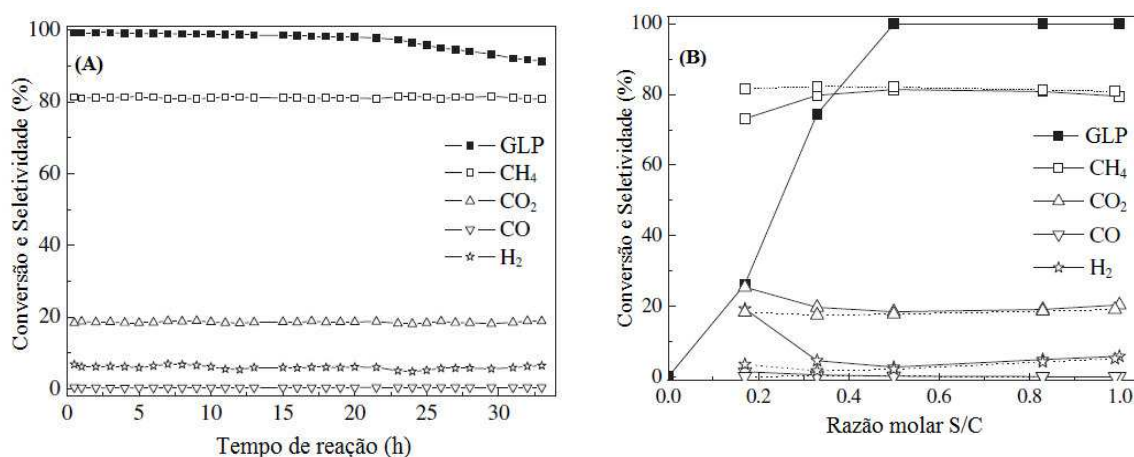


Figura 2.9 – Estabilidade do catalisador 15%Ni-10%CeO₂/Al₂O₃ para a pré-reforma do GLP (A) e aumento da conversão de GLP com o aumento da razão molar S/C (B). Condições reacionais: $T_{\text{reação}} = 623 \text{ K}$; Vapor/GLP = 0,5; GHSV=2000 ml.g_{cat}⁻¹h⁻¹ (ZOU et al., 2010).

Laosiripojana et al. (2010) pesquisaram a reatividade do catalisador Ce-ZrO₂ dopado com La (Lantânio), Gd (Gadolínio), Nb (Nióbio) e Sm (Samário) na oxidação parcial do GLP. O catalisador Ce-ZrO₂ apresentou uma boa atividade na oxidação parcial sob temperaturas moderadas, com conversão do GLP em H₂, CH₄, CO e CO₂ e pequenas formações de C₂H₆ e C₂H₄, de acordo com a temperatura de reação. Essa amostra apresentou também uma maior resistência para a deposição de carbono em relação ao catalisador convencional Ni/Al₂O₃. Os autores observaram uma melhora considerável na atividade catalítica quando houve a dopagem de La, Sm e Gd sobre Ce-ZrO₂, o que não foi observado para o Nb. Verificou-se que o impacto do elemento dopante está fortemente relacionado com os graus de capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC – Oxygen Storage Capacity) e/ou estrutura de oxigênio (O_o^x) dos materiais. A Figura 2.10 apresenta o rendimento de H₂ durante a oxidação parcial do GLP realizada a 1123 K e com uma relação para a mistura reacional de GLP/O₂ de 1:1. Para todas as amostras houve a formação de H₂, CH₄, CO, e CO₂. O precursor mais ativo e com maior valor de OSC foi o dopado com La (La-Ce-ZrO₂).

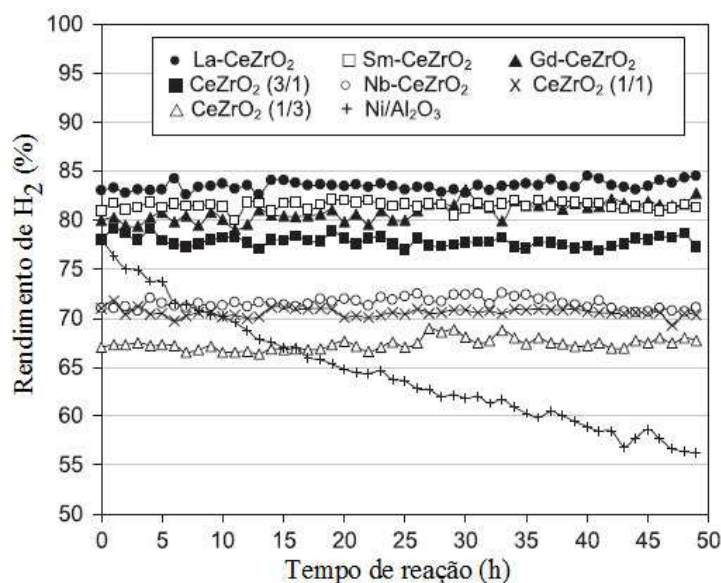


Figura 2.10 – Rendimentos de H_2 em função do tempo de reação durante a reação de oxidação parcial do GLP utilizando catalisadores de $Ce-ZrO_2$ dopados com Sm, Gd, La e Nb comparados com $Ce-ZrO_2$ e Ni/Al_2O_3 não dopados. Condições reacionais: massa de precursor = 0,5 g; $T_{reacção} = 1123$ K; $C_3H_8/C_4H_{10}/O_2 = 0,6/0,4/0,5-1,5$; pressão = 5 kPa (LAOSIRIPOJANA et al., 2010).

Li et al. (2010) investigaram a eficiência de catalisadores à base de Ni (15% $Ni/CeO_2/Al_2O_3$) na pré-reforma do GLP (Figura 2.11).

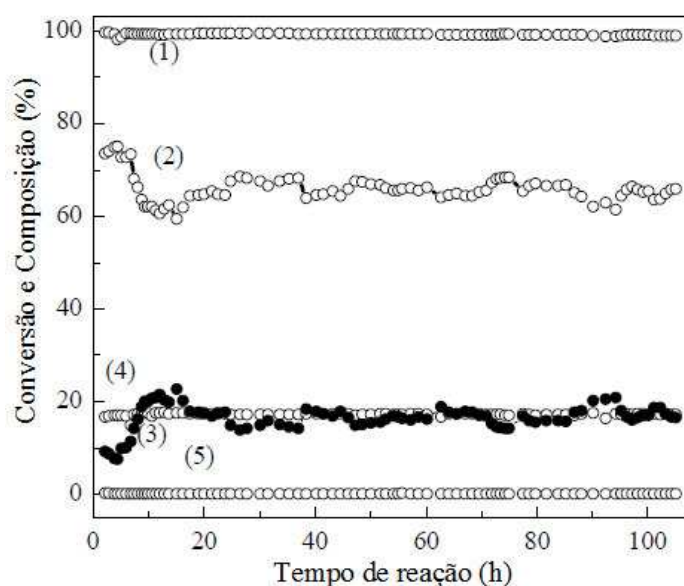


Figura 2.11 - Estabilidade do precursor 15%Ni/ CeO_2/Al_2O_3 na pré-reforma do GLP. (1) Conversão do GLP; Seletividade: (2) CH_4 , (3) H_2 , (4) CO_2 , (5) CO. Condições reacionais: $T_{reacção} = 623$ K; S/C=1,0; GHSV=3000 mL gcat⁻¹ h⁻¹ (LI et al., 2010).

De acordo com os autores, estes catalisadores foram altamente eficientes na pré-reforma do GLP em 573-623 K com uma proporção molar entre vapor e carbono de 1,0. A conversão de GLP e a composição dos produtos nos gases de saída foram quase inalteradas durante a reforma a vapor do GLP comercial após 105 horas de reação a 623 K, indicando que o precursor exibiu excelente estabilidade. A deposição de carbono não foi observada após a reação.

Gokaliler et al. (2008) realizaram testes de reforma de uma mistura de propano e n-butano (GLP), na proporção de 1:1, visando a produção de hidrogênio para aplicação em células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFC). Foi usado um precursor bimetálico com 0,2% em peso de Pt e 15% em peso de Ni/ δ -Al₂O₃ na temperatura de reação de 623-743 K na reforma a vapor oxidativa do GLP. Os autores analisaram os efeitos da temperatura, da relação vapor/carbono (S/C – Steam/Carbon), carbono/oxigênio e tempo de residência na atividade e seletividade do catalisador. Um maior teor de vapor na mistura de entrada aumentou a atividade e seletividade H₂/CO do processo. Em relação ao tempo de residência, o nível mais elevado de seletividade foi obtido em tempos de residência intermediários, aliados à maior estabilidade do precursor em condições com altas razões de S/C. O precursor Pt-Ni apresentou ligeira melhora na atividade e seletividade para maiores teores de n-butano, com maior sensibilidade à deposição de coque.

Moon (2008) realizou uma pesquisa referente à produção de hidrogênio através da reforma catalítica a vapor do GLP com a utilização de catalisadores tipo hidrotalcita Ni, Ni/Rh e Ni/Ru (0,3% Ru-solid phase crystalization (*spc*)-Ni/MgAl e 0,3% Rh-*spc*-Ni/MgAl) na temperatura de reação de 973 K. O autor observou que a adição de 0,3% em peso de Rh ao precursor *spc*-Ni/MgAl melhorou a atividade e estabilidade do catalisador em condições mais extremas (S/C =1, T=700°C, GHSV=20000 h⁻¹) durante 53 horas de reação, bem como a redução da formação de carbono e inibição da sinterização das partículas de níquel. Este mesmo precursor foi testado por um período de 1100 horas, mostrando que a adição de ródio na estrutura do precursor tipo hidrotalcita Ni/MgAl é altamente indicado para a produção de hidrogênio pelo processo de reforma a vapor do GLP, o que pode ser visualizado na Figura 2.12.

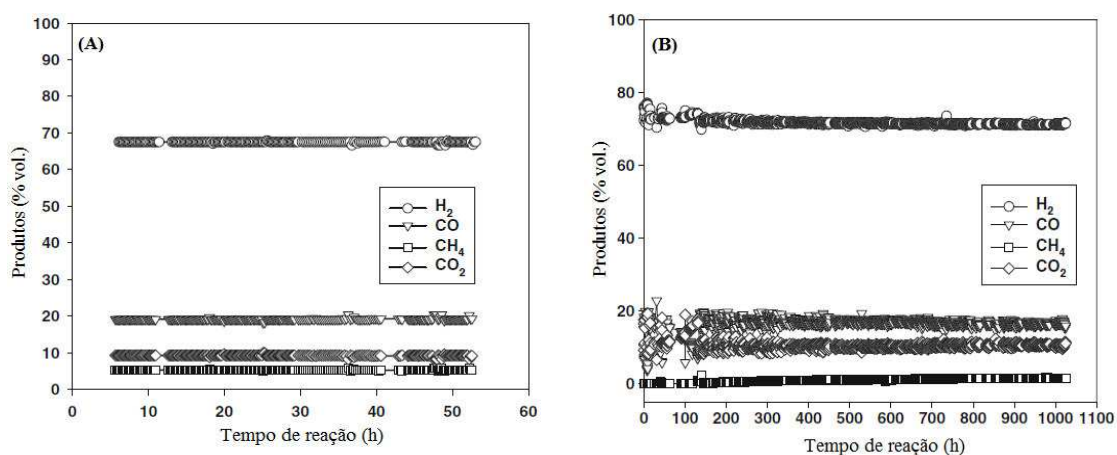


Figura 2.12 – Seletividade para a formação de H₂, CO, CH₄ e CO₂ em função do tempo de reação durante a reforma a vapor do GLP: (A) 0,3%Rh-Ni/MgAl por 53 h; (B) Estabilidade do precursor 0,3% Rh-Ni/MgAl por 1100 horas. Condições reacionais: $T_{\text{reação}} = 973 \text{ K}$; Vapor/GLP = 1,0; GHSV = 20000 h^{-1} (MOON, 2008).

Takenaka et al. (2007) analisaram a produção de hidrogênio isento de CO através da decomposição de GLP e querosene usando catalisadores à base de Ni. Observaram que o precursor Ni-Pd/SiO₂ mostrou alta atividade e estabilidade para a decomposição de GLP em hidrogênio à temperatura de 823 e 873 K, em comparação com Ni/SiO₂ e catalisadores Ni-Cu/SiO₂. Entretanto, o catalisador sofreu desativação pela deposição de grandes quantidades de carbono pela decomposição de propano e n-butano. A atividade do precursor Ni-Pd/SiO₂ para a decomposição de propano foi recuperada completamente após a gaseificação do carbono depositado, transformando-o em CO₂ e em CO. Assim, o catalisador Ni-Pd/SiO₂ poderia produzir hidrogênio e CO sucessivamente através da decomposição propano e o subsequente gaseificação de carbonos com CO₂.

A reforma autotérmica do GLP utilizando catalisadores bi-metálicos 0,2%Pt-15%Ni/ γ -Al₂O₃ foi investigada por Çaglayan et al. (2005). A razão propano/n-butano utilizada foi de 75:25 com testes catalíticos no intervalo de temperatura de 623-743 K. De acordo com os autores, a reforma autotérmica do GLP mostrou um melhor desempenho e maior produção de H₂ (maior razão H₂/CO) em comparação com a reforma do propano. Possivelmente, a presença do n-butano na mistura reacional proporcionou um aumento na relação H₂/CO, bem como um efeito claramente positivo da quantidade de hidrogênio produzido através de hidrocarbonetos.

A Tabela 2.2 mostra um resumo dos processos de reforma do propano, butano, GLP e dos catalisadores utilizados por diversos autores.

Tabela 2.2 – Processos de reforma do propano e do butano com diversos catalisadores, segundo diferentes autores. **(continua)**

Tipo de Reforma	Precursor	Autores
Reforma a vapor do metano e oxidação parcial do propano	Ni/ γ -Al ₂ O ₃ Ni/Mg(Al)O com traços de Ru, Rh e Pt	Takehira (2009)
Reforma autotérmica do propano	Peroviskta Ni/LaAlO ₃ , NiCe _x /LaAlO ₃ (x=0; 0,2; 1,0; 5,0 e 10%)	Lim et al. (2009)
Reforma a vapor oxidativa do propano	Ce _(1-x) Ni _x O ₂ (x=5; 10 e 20%)	Pino et al. (2008)
Reforma autotérmica do propano	Pd/CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	Faria et al. (2008)
Reforma seca do propano	2%Ni/Mg(Al)O	Raberg et al. (2007)
Oxidação parcial do propano	Ni/Al ₂ O ₃ Pt/CeO ₂	Corbo e Migliardini (2007)
Reforma seca do propano	1,9%Ni/Mg(Al)O	Olafsen et al. (2005)
Reforma autotérmica do metano e do propano	10%Ni/Al ₂ O ₃	Ayabe et al. (2003)
Oxidação parcial do propano	NiO/ γ -Al ₂ O ₃ NiO/MgO NiO/SiO ₂	Liu et al. (2001)
Oxidação parcial do propano	Pt, Rh, Ni, Ir e Pd em α -Al ₂ O ₃	Huff et al. (1994)
Oxidação parcial do butano	Zeólitas ZSM5, modernite e Y	Mosayebi e Abedini (2014)

Tabela 2.2 – Processos de reforma do propano e do butano com diversos catalisadores, segundo diferentes autores. **(continua)**

Tipo de Reforma	Precursor	Autores
Reforma a vapor e autotérmica do butano	Ni-Rh	Ferrandon et al. (2010)
	suportado em La-Al ₂ O ₃	
	CeZrO ₂ CeMgO _x	
Reforma a vapor do butano	Ni, Ag, Ag/Ni e Ni/Ag suportados em MgAl ₂ O ₃	Joeng e Kang (2010)
Reforma a vapor do butano	Ni/Al ₂ O ₃ Pt-Ni/Al ₂ O ₃	Avci et al. (2004)
Reforma a vapor e oxidativa do GLP	LaNiO ₃	Silva (2014)
	La _(1-x) Ce _x NiO ₃	
	La _(1-x) Sr _x NiO ₃ (x=0; 0,05 e 0,1)	
Reforma a vapor do GLP	Ni e Rh suportados em Gd-CeO ₂ (CGO) e Al ₂ O ₃	Laosiripojana et al. (2011)
Pré-reforma do GLP	Hidrotalcita	Shen et al. (2011)
	Ni/MgxAl	
Pré-reforma do GLP	Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Zou et al. (2010)
Oxidação parcial do GLP	Ce-ZrO ₂ dopado com La-, Gd-, Nb- e Sm	Laosiripojana et al. (2010)
Pré-reforma do GLP	Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Li et al. (2010)
Reforma a vapor do GLP	Ni, Ni/Rh e Ni/Ru (0,3%Rh-spc-Ni/MgAl; 0,3%Ru-spc-Ni/MgAl)	Moon (2008)
Oxidação parcial indireta e reforma a vapor do GLP	Pt-Ni/ γ -Al ₂ O ₃	Gokaliler et al. (2008)
Decomposição do GLP	Ni-Pd/SiO ₂	Takenaka et al. (2007)
	Ni/SiO ₂	
	Ni-Cu/SiO ₂	

Tabela 2.2 – Processos de reforma do propano e do butano com diversos catalisadores, segundo diferentes autores. (conclusão)

Tipo de Reforma	Precursor	Autores
Reforma autotérmica do GLP	0,2%Pt-15%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	Çaglayan et al. (2005)

2.4 – Hidróxidos Duplos Lamelares – Hidrotalcita

Os hidróxidos duplos lamelares, compostos tipo hidrotalcita (HTC), ou argilas aniônicas como também são conhecidos, possuem forma lamelar e fazem parte dos compostos inorgânicos, descobertos em 1842 na Suécia e sua fórmula exata, Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃.4H₂O, foi proposta inicialmente por E. Manasse (CAVANI et al., 1991). A fórmula geral da hidrotalcita pode ser descrita pela equação geral (Equação 2.20):



na qual M²⁺ e M³⁺ são os íons bi e trivalentes, respectivamente, x é a fração molar do cátion M³⁺ [x = M³⁺ / (M²⁺ + M³⁺)], (A) representa o ânion da estrutura lamelar e m o número de moléculas de água no espaço interlamelar (DAN LI et al., 2014; VACCARI, 1998; VACCARI, 1999).

2.4.1 – Estrutura da HDL

Os compostos tipo hidrotalcita são formados pela substituição parcial ou total dos cátions bivalentes (Mg²⁺) ou trivalentes (Al³⁺) por cátions de mesma valência e raios iônicos similares (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, V³⁺ e Cr³⁺) garantindo que a estrutura coordenada octaedricamente da hidrotalcita seja formada (CAVANI et al., 1991).

De acordo com Cavani et al. (1991), a estrutura das hidrotalcitas é similar à da brucita (Mg(OH)₂) que consiste em íons magnésio rodeado octaedricamente por íons hidroxilas, formando infinitas camadas com os íons hidroxila perpendiculares ao plano das lamelas, denominadas de hidroxilas terminais. A estrutura é formada quando as lamelas são empilhadas e pode ser descrita como um empacotamento de planos de hidroxilas semelhantes a uma rede trigonal, conforme pode ser visualizado na Figura 2.13, sendo a simetria da brucita romboédrica e o grupo espacial R-3m.

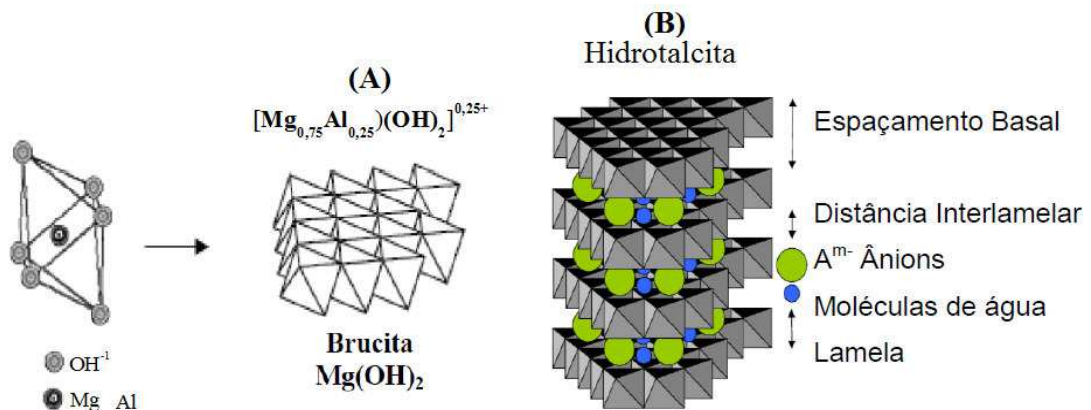


Figura 2.13 – Estruturas lamelares. Estrutura da brucita (A) e Estrutura da hidrotalcita (B) (GOH et al., 2008).

Na Figura 2.14 pode-se visualizar o esquema de uma hidrotalcita mostrando o parâmetro de célula com a distribuição dos ânions e da molécula de água (CROS, 2005).

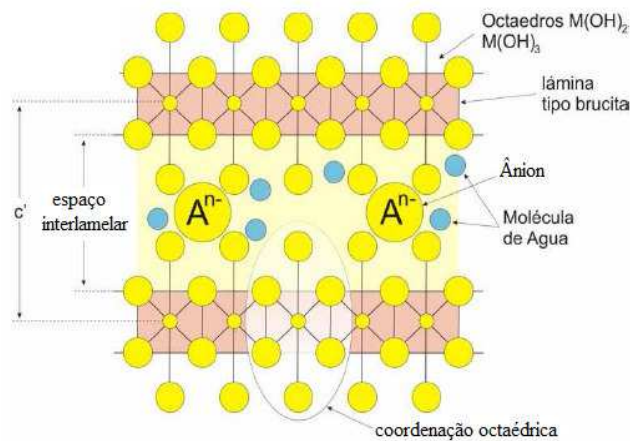


Figura 2.14 – Espaço interlamelar de uma hidrotalcita (CROS, 2005).

2.4.2 – Metais e Ânions presentes na estrutura da HTC

A hidrotalcita é uma estrutura coordenada e octaédrica devido a estrutura base da brucita (MgO) (CAVANI et al., 1991). Assim, os cátions metálicos em sua estrutura devem ser acomodados no sítio octaédrico formado pelos grupos hidroxilas. Para isso, os raios iônicos devem estar em uma faixa coerente, conforme a Tabela 2.3 (CROS, 2005).

Tabela 2.3 – Raios iônicos dos metais di e trivalentes.

	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
M^{2+} (Å)	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
M^{3+} (Å)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Além do raio iônico, há outros dois parâmetros relacionados à estrutura da HTC: a razão entre os metais di e trivalentes (x) e m , o número de moléculas de água no espaço interlamelar (Equação 2.20). A razão entre os metais di e trivalentes é representada pela Equação (2.21):

$$x = M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+}) \quad (2.21)$$

Cavani et al. (1991) descreveram que seria possível obter estruturas tipo hidrotalcita com valores de x compreendidos de 0,1 a 0,5. No entanto, experimentalmente, estes compostos são obtidos no intervalo de $0,2 \leq x \leq 0,33$. Valores acima de 0,33 podem levar o octaedro de Al à formação de $Al(OH)_3$ excedente. Do mesmo modo, valores mais baixos para x conduzem a uma maior densidade dos octaedros de Mg na camada da brucita, com a formação de $Mg(OH)_2$.

O parâmetro m na fórmula geral das hidrotalcitas refere-se à quantidade de água na estrutura da hidrotalcita. As moléculas de água localizam-se nas áreas interlamelares que não são ocupadas pelos ânions (Figura 2.14). A análise termogravimétrica é utilizada para determinar a quantidade de água pela perda de peso (diferença entre o peso inicial e o peso perdido na temperatura de 378 K) (WANG et al., 2012; MIYATA, 1975). Em relação às hidrotalcitas contendo $(NO_3)^-$ e $(CO_3)^{2-}$, o valor de m é difícil de ser avaliado com precisão, uma vez que um terço da água interlamelar pode se perder entre a temperatura ambiente e 373 K (BRINDLEY e KIKKAWA, 1980).

Em relação aos ânions que podem fazer parte da estrutura de uma hidrotalcita não existem limitações para os mais diversos arranjos. Os ânions mais conhecidos presentes na estrutura da hidrotalcita são:

- Ânions inorgânicos: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO^- , NO^- , OH^- , CO_2^- ;
- Heteropoliácidos: $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$, etc;

- Ácidos orgânicos: oxálico, malônico, etc.

De acordo com Cavani et al. (1991), não há nenhuma restrição quanto à natureza do ânion a ser utilizado na síntese dos HTC's. O único problema é que, dependendo do ânion utilizado pode ser difícil a preparação de materiais puros ou bem cristalizados. Por exemplo, quando propõe-se sintetizar HTC's com ânions diferentes do carbonato é muito difícil evitar a contaminação a partir do CO_2 presente na solução aquosa ou até mesmo do ar.

O número, o tamanho, a orientação e a resistência das ligações entre os ânions e os grupos hidroxila das camadas da brucita determinam a espessura da camada intermediária (CAVANI et al., 1991).

2.4.3 – Propriedades dos compostos tipo hidrotalcita

2.4.3.1 – Estabilidade Térmica

Um dos passos mais importantes para a utilização da hidrotalcita como precursor catalítico é a decomposição térmica e um dos sistemas sintéticos mais estudados quanto à sua estabilidade térmica é Mg-Al-CO_3 . A decomposição térmica da hidrotalcita é uma sequência complexa de etapas que envolvem a desidratação, a desidroxilação (perda das hidroxilas) e a perda de carbonato do material inicial. A estrutura lamelar inicial da hidrotalcita forma uma mistura de MgO e MgAl_2O_4 como produto final da decomposição térmica, e características catalíticas apreciáveis, como um grande aumento na área superficial e no volume de poros. Desta maneira, as etapas de decomposição do material são (JITIANU et al., 2000):

- (1) remoção de moléculas de água adsorvidas na superfície do material;
- (2) remoção de moléculas de água interlamelares;
- (3) remoção dos grupos hidroxilas das lamelas;
- (4) remoção dos ânions interlamelares.

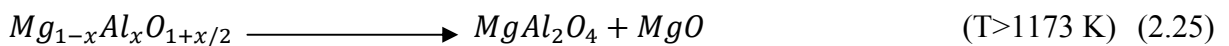
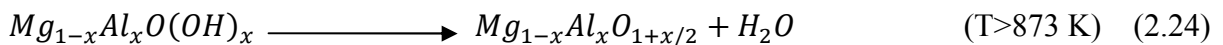
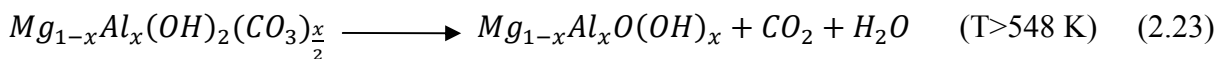
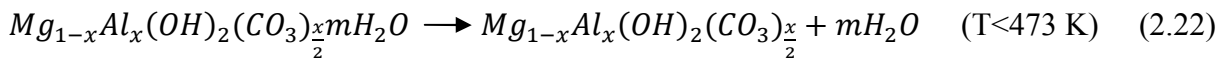
A perda das moléculas de água adsorvidas ocorre da temperatura ambiente até 373 K, referente à primeira etapa de decomposição (1). A segunda etapa (2) acontece até aproximadamente a temperatura de 473 K, com a perda de moléculas de água interlamelares. Até a temperatura de 673 K acontece a decomposição dos grupos hidroxila (etapa 3). E finalmente, até 773 K, a última etapa (4) que envolve a decomposição do ânion carbonato com formação de um óxido duplo de magnésio e alumínio, com a quebra da estrutura lamelar.

Dependendo do ânion interlamelar, da natureza e proporção dos cátions e da cristalinidade do material, o processo de decomposição pode variar (RIVES, 2002). De acordo com Cavani et al. (1991) e Vaccari (1998; 1999) algumas etapas de decomposição podem não ocorrer de forma independente, se sobrepondo, como é o caso das etapas (3) e (4). Este tipo de processo (decomposição) dá origem aos catalisadores catalíticos denominados óxidos mistos.

2.4.3.2 – Óxidos mistos

Os óxidos mistos são compostos que se formam após o processo de decomposição/calцинаção da hidrotalcita. Possuem muitas vezes estrutura irregular, sendo condicionada às variáveis como temperatura e tempo de tratamento térmico. A calcinação geralmente é caracterizada por transições endotérmicas que dependem de fatores como a natureza e quantidade relativa dos cátions, tipo de ânion, atmosfera de calcinação e estrutura obtida após a síntese (CAVANI et al., 1991).

De acordo com Reichle (1986a), as etapas de decomposição que ocorrem com materiais tipo hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) podem ser representadas pelas Equações (2.22), (2.23), (2.24) e (2.25):



Além do processo de calcinação, que transforma a estrutura da hidrotalcita em óxidos mistos, para uso do material como catalisador, é necessário outro processo denominado redução. O objetivo dessa etapa é ativar os metais presentes no material, pois suas características catalíticas apresentam-se nas formas reduzidas. Por exemplo, o Ni^0 é conhecido por sua capacidade de promover a ruptura das ligações C-C (ROMERO et al., 2010).

Takehira (2002) pesquisou a dispersão e estabilidade de catalisadores metálicos suportados preparados pelo método de cristalização da fase sólida com catalisadores tipo peroviskita e hidrotalcita na reforma oxidativa e a vapor de metano e metanol e na decomposição do metanol, encontrando grande atividade para os catalisadores tipo hidrotalcita através do processo de redução. A atividade elevada encontrada pode ser

explicada pela grande dispersão das partículas de Ni. Uma parte dos sítios de Mg do precursor Mg-Al presente na hidrotalcita foi substituída por Ni, decomposto em óxido misto Mg(Al)O com Ni^{2+} nos sítios de Mg. O composto formado, após redução, mudou o estado de oxidação das partículas de Ni^{2+} para Ni^0 , migrando para a superfície do precursor, cristalizando-se e formando partículas finas do metal de Ni no óxido misto como suporte Mg(Al)O (Figura 2.15).

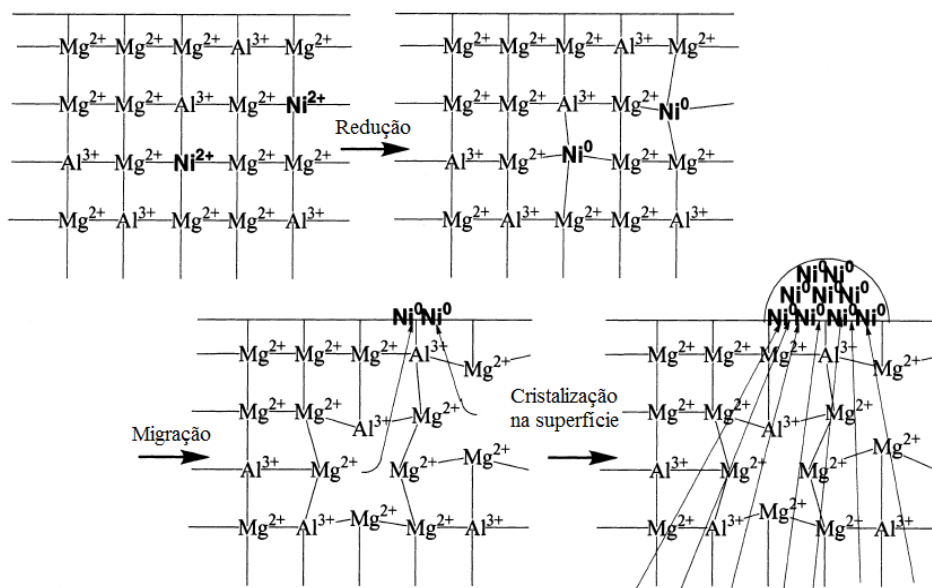


Figura 2.15 – Mecanismo sugerido por Takehira (2002) para a cristalização de Ni metálico na superfície de óxidos mistos Mg(Al)O.

Após o processo de decomposição (calcinação) da hidrotalcita, os óxidos mistos que se formam apresentam diversas características importantes para reações que envolvem catalisadores (VACCARI, 1998; KANNAN, 2006) como:

- Efeito memória;
- Porosidade e área superficial elevada;
- Capacidade de troca iônica; e
- Efeito sinérgico entre os elementos, devido à dispersão, favorecendo o desenvolvimento de propriedades básicas ou de hidrogenação.

Efeito Memória

A capacidade de regenerar a própria estrutura lamelar que algumas hidrotalcitas calcinadas apresentam quando em contato com o ar atmosférico ou em solução aquosa é chamada de “efeito memória”, conforme pode ser observado na Figura 2.16.

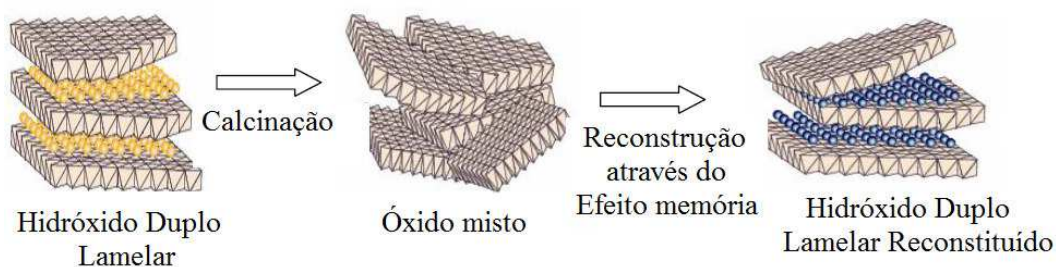


Figura 2.16 – Esquema do efeito memória das hidrotalcitas (PEDROTTI, 2010).

O efeito memória é uma propriedade altamente dependente da temperatura de aquecimento durante o tratamento térmico e pode ser reduzido aumentando-se a temperatura de calcinação da hidrotalcita. O uso de uma temperatura de calcinação mais elevada resulta na formação progressiva das fases espinelas estáveis, que ocorrem em temperaturas acima de 1073 K, representado na Figura 2.17 (CHAGAS, 2010). A formação dessa fase é um fator decisivo, levando em conta o fato de que apenas a fase amorfa dos óxidos mistos que dá origem à regeneração da estrutura original da hidrotalcita.

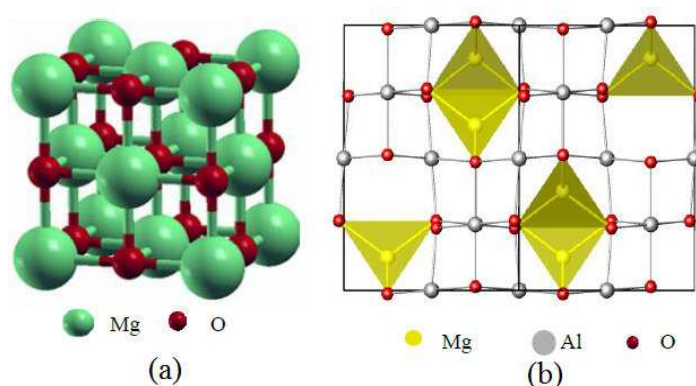


Figura 2.17 – Representação esquemática: (a) MgO e (b) MgAl₂O₄ espinélio (ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*).

Porosidade e Área superficial elevada

A área específica dos compostos tipo hidrotalcita é muito grande, ou seja, são materiais mesoporosos. Esta área pode aumentar significativamente com processos térmicos como a calcinação (ROMERO et al., 2010; CORMA et al., 1994), como pode ser visualizado na Figura 2.18, que mostra também o aumento no volume de poros e a redução da porcentagem em peso de carbono (REICHLE et al., 1986b).

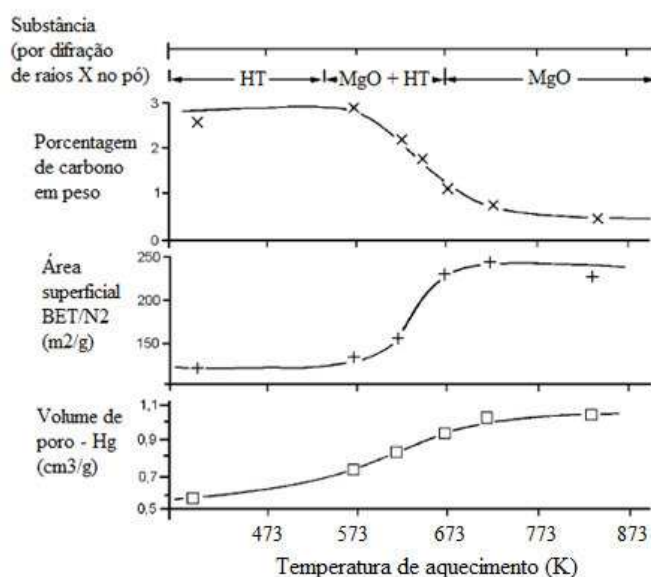


Figura 2.18 – Variação nas propriedades com a decomposição térmica de uma HTC do sistema [Mg-Al-CO₃], preparado por co-precipitação e cristalizado a 338 K por 18 horas (REICHLE et al., 1986b).

A área superficial das HTCs é afetada por alguns fatores: tratamento hidrotérmico, tempo utilizado para este tratamento, a velocidade de adição de cátions na síntese por co-precipitação e a concentração das soluções utilizadas. De acordo com Jitianu et al. (2000) estes fatores afetam a coagulação, a forma e a porosidade das partículas formadas, tendo influência sobre a área superficial do composto. De acordo com Romero et al. (2010), ocorreu um decréscimo da área específica do sistema [Ni-Mg-Al-CO₃²⁻] a partir da temperatura de calcinação de 773 K, ocasionado pela sinterização que produz partículas cristalinas maiores. Uma observação importante se refere à amostra diretamente reduzida (sem o processo de calcinação) que mantém quase a mesma área específica da amostra não-calcinada. Isso ocorre porque, possivelmente, se produz uma competição entre os processos de calcinação e redução, não eliminando a água, o (CO₃)²⁻ e impurezas presentes nos materiais de partida, como o NO₃. Este fato justifica a etapa de calcinação para a utilização das HTCs nos processos de reforma.

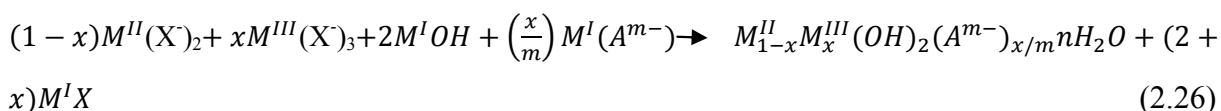
Capacidade de troca iônica

Uma grande variedade de ânions de compensação orgânicos e inorgânicos podem ser trocados com outros ânions para as HTC's. Estes materiais apresentam boa capacidade de troca iônica, sendo que a seletividade durante este processo aumenta com o aumento da densidade de carga do ânion. Em geral, a reação de troca iônica é realizada pela dispersão do precursor hidrotalcita em solução aquosa contendo excesso do ânion a ser intercalado. É importante que a incorporação do novo ânion não cause alteração estrutural das camadas da hidrotalcita (CREPALDI e VALIM, 1997).

2.4.4 – Síntese de HTC's por co-precipitação

De acordo com a literatura há diversos métodos utilizados para a síntese de hidrotalcita (CHEN et al., 2015; WANG et al., 2012; CAVANI et al., 1991). Dentre eles, os mais utilizados são: co-precipitação em pH constante e em pH variável, método de síntese por hidrólise de uréia e método de tratamento hidrotérmico (complementar).

O método de co-precipitação é o método mais utilizado para a síntese de HTC's e foi o método escolhido nessa tese. Ele pode ser realizado com o controle ou não do pH da solução durante o preparo. O método consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions di e trivalentes sobre uma solução contendo hidróxido (OH^-) e o ânion a ser intercalado (CHEN et al., 2015; CAVANI et al., 1991). Entretanto, um dos inconvenientes do método de co-precipitação a pH constante é que o valor instantâneo do potencial hidrogeniônico pode ser diferente em diferentes partes da suspensão, independente da velocidade de agitação, dificultando a obtenção de hidrotalcitas com elevada cristalinidade e homogeneidade. Segundo Crepaldi e Valim (1997), a reação química que ocorre quando se utiliza o método de co-precipitação está representada pela Equação (2.26):



na qual M^{I} representa os cátions monovalentes (normalmente Na^+ ou K^+), M^{II} e M^{III} cátions di e trivalentes, respectivamente e X^- representa um ânion (NO_3^- , ClO_4^- , Cl^-). A razão entre os cátions di e trivalentes (x) de $0,5 > x > 0,141$, influencia na cristalinidade do material (VACCARI, 1998).

A síntese por co-precipitação deve ter algumas variáveis controladas, além da concentração das soluções, como a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, agitação (vigorosa) e a temperatura da mistura, normalmente realizada à temperatura ambiente. A Tabela 2.4 apresenta os fatores que influenciam na síntese de hidrotalcitas (CAVANI et al., 1991).

Tabela 2.4 – Fatores que influenciam a síntese de hidrotalcitas (CAVANI et al., 1991).

Variáveis estruturais	Variáveis de Síntese
Tamanho do cátion	pH
Valor de x	Método de precipitação
Estequiometria do cátion	Concentração do reagente
Mistura de cátions	Temperatura e agitação
Natureza do ânion	Lavagem e secagem
	Presença de impurezas

As condições mais utilizadas para a síntese de HTC's são de pH na faixa de 7,0 a 10,0, temperatura ambiente, ou entre 333 e 353 K e baixas concentrações de reagentes. A lavagem é realizada com água aquecida em torno de 353 K, facilitando a retirada de cátions monovalentes (Na^+ e/ou K^+), com secagem a 383 K por 16 horas.

2.5 – Aluminato de Magnésio – MgAl_2O_4

2.5.1 – Estrutura Cristalina

O espinélio MgAl_2O_4 é um óxido ternário de fórmula AB_2O_4 com uma estrutura cristalina cúbica, pertencente ao grupo $\text{Fd}3\text{m}$ com oito unidades AB_2O_4 em cada célula unitária. O “A” representa um cátion metálico divalente (Mg, Zn, Mg, Ni, Cu), normalmente ocupando um sítio tetraédrico e “B”, representa um cátion metálico trivalente (Al, Fe e Cr), ocupando um sítio octaédrico, referente a um cristal de estrutura cúbica. Sua estrutura é baseada na estrutura do diamante, onde, as posições dos seus íons são quase idênticas às posições ocupadas pelos átomos de carvão, conferindo, possivelmente, ao material, uma dureza relativamente elevada e alta densidade (BRAGG, 1915; MURPHY et al., 2009). A Figura 2.19 mostra a estrutura cristalina cúbica do MgAl_2O_4 .

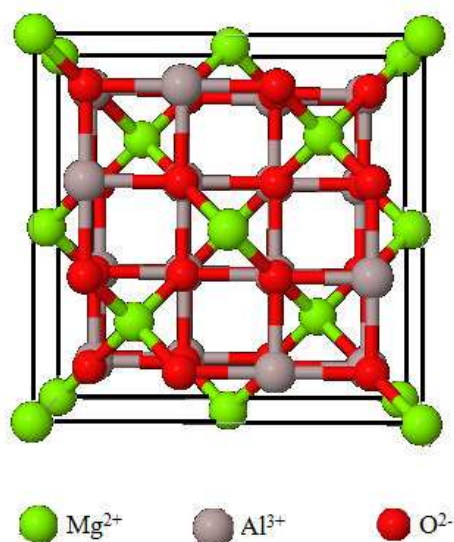


Figura 2.19 – Estrutura cristalina do aluminato de magnésio (ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*).

De acordo com Ganesh et al. (2002) e Zhang e Lee (2004), o espinélio aluminato de magnésio possui várias características, tais como: alto ponto de fusão, alta inércia química e valores baixos de expansão em temperaturas elevadas. Além disso, o espinélio apresenta maior temperatura de fusão (2408 K) do que o Al_2O_3 (2327 K) e menor que o MgO (2853 K). Possui coeficiente de expansão térmica aproximadamente de $8,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, apresentando também maior resistência ao processo de hidratação que a forma periclásia.

2.5.2 – Métodos de Síntese

Os métodos de síntese influenciam na produção de MgAl_2O_4 com elevada reatividade e pureza. Para a síntese do espinélio pode-se utilizar compostos óxidos como Al_2O_3 e MgO ou mistura de sais calcinados. Contudo, este método apresenta vários inconvenientes: altas temperaturas de síntese com utilização de aditivos como o óxido de zinco (ZnO) e cloreto de alumínio (AlCl_3), aditivo de sinterização e elevado número de etapas, podendo ocasionar a contaminação do material produzido (PACURARIU et al., 2007). Em vista destes problemas, surgiram métodos não-convencionais para síntese do aluminato de magnésio, como: coprecipitação, sol-gel, citrato-nitrato, hidrotérmica, eletrofusão, agregados de espinélio, coprecipitação com surfactantes (NUERNBERG et al., 2012; FOLETTO et al., 2006). Além disso, as modificações na preparação, mesmo de método mais tradicionais, pode gerar significativas mudanças na atividade e seletividade do catalisador $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$, como diferentes tamanhos de partícula e fases formadas no sólido (AKANDE et al., 2005). O

método por co-precipitação foi a técnica escolhida para o preparo do suporte por ser uma técnica simples, utilizar reagentes como nitratos de magnésio, alumínio e hidróxido de amônio que são de fácil aquisição e por permitir a formação das fases do espinélio MgAl_2O_4 , de acordo com a literatura (OZDEMIR et al., 2014; BOCANEGRA et al., 2008).

2.5.3 – Processos de reforma utilizando MgAl_2O_4

Os metais mais empregados como suportes de catalisadores na reforma do metano e do etanol são o alumínio e o magnésio em forma de óxidos de alumínio e magnésio. Catalisadores de Ni suportados em alumina tem sido empregados para a produção de hidrogênio em processos de reforma (DIAS e ASSAF, 2004; DONG et al., 2002). A alumina possui propriedades como elevada área superficial específica, porosidade e resistência térmica e química, sendo um dos suportes mais promissores nesses processos de reforma (KUMAR et al., 2004). Contudo, esses catalisadores apresentam a desvantagem de sofrer a desativação pela formação de coque, uma vez que apresentam maior acidez superficial. Por sua vez, o óxido de magnésio possui alta estabilidade térmica e baixa acidez (NUERNBERG et al., 2012; WAQIF et al., 1991; WANG e LI, 2000). Dessa forma, a combinação de alumina e óxido de magnésio leva a um suporte, denominado aluminato de magnésio, com as propriedades da alumina aliadas à baixa acidez do óxido de magnésio (CARVALHO et al., 2009; MARTINS, 2010).

As características básicas do aluminato de magnésio fornecem aos catalisadores maior resistência ao acúmulo de depósito de carbono, maior atividade e seletividade. Essa característica está relacionada com a capacidade desse suporte em promover *spillover* das espécies O^* e OH^* adsorvidas. O transporte dessas espécies químicas para a fase ativa facilitaria a reação de reforma em detrimento da decomposição (ARISTIDES e VERYKIOS, 2008).

O efeito da temperatura de calcinação após a impregnação do metal ativo sobre o suporte MgAl_2O_4 é outro fator bastante estudado, principalmente nos processos de reforma do metano (JOO e JUNG, 2002). A temperatura de calcinação tem efeito significativo sobre as propriedades físico-químicas do catalisador, como tamanho de cristalito de Ni, área superficial, redutibilidade, formação do complexo entre o suporte e o metal (acidez/basicidade da superfície do catalisador). Alterações nestas propriedades físico-químicas podem afetar a atividade e estabilidade do catalisador, aumentando ou diminuindo a velocidade de formação de carbono, interação dos metais com o suporte e a formação de espécies complexas não

reativas, como aluminato de níquel. Estudos têm mostrado que catalisadores com maiores tamanhos de partículas apresentam menores interações do metal com o suporte, enquanto menores tamanho de partículas resultam em interação mais forte do metal com o suporte (NIEVA et al., 2014; SALHI et al., 2011).

Koo et al. (2008), trabalhando com catalisadores de Ni suportados em aluminato de magnésio descobriram que a temperatura de pré-calcinação do suporte também afetava as propriedades do catalisador. Os autores observaram que um aumento na temperatura de pré-calcinação do suporte resultou em uma diminuição da área superficial do suporte e da dispersão do metal e consequentemente, sua atividade catalítica. Além da pré-calcinação do suporte, a atmosfera que envolve o catalisador durante o processo de calcinação pode, também, influenciar as suas propriedades físico-químicas (ZHU et al., 2013).

Outro fator associado à temperatura de calcinação é o tipo de carbono formado na superfície do catalisador. JOO et al. (2002) observaram que os catalisadores calcinados a temperaturas mais baixas tiveram uma tendência para formar carbono amorfo, enquanto os catalisadores calcinados em temperaturas maiores à formação de filamentos de carbono ou nanotubos de carbono.

Katheria et al. (2016) estudaram o efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades físico-químicas do $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ (15,3% em peso de Ni), a atividade e estabilidade do catalisador na reforma vapor de metano. De acordo com os autores, o aumento na temperatura de calcinação do catalisador resultou em uma diminuição no tamanho dos cristalitos de níquel, da área superficial e do grau de redução. Esta diminuição no tamanho de cristalito de níquel pode ser atribuída a uma forte interação do metal com o suporte óxido e à diminuição na disponibilidade de átomos de óxido de níquel na superfície. Em relação à atividade catalítica, o catalisador $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ apresentou maior taxa de desativação quando a calcinação foi a 623 K. Através da análise de Raman, confirmou a formação de dois picos correspondentes de carbono na superfície do catalisador calcinado a 623 K, sendo a formação de carbono a principal causa da desativação deste catalisador. Além disso, a presença de picos de baixa temperatura em perfis de TPR do catalisador calcinado a 623 K indicou a presença de óxido de níquel fracamente ligado a sítios com fraca interação do metal com o suporte óxido. Metais com fracas interações com o suporte óxido podem conduzir a um aumento na taxa de carbono e formação sobre o catalisador, que pode ser a causa de sua rápida desativação. Desta forma, concluíram que o catalisador calcinado a 1123 K, nas pressões de 1 a 10 bar apresentou maior atividade catalítica e estabilidade.

A pré-reforma do gás natural (mistura de etano e propano) utilizando catalisadores com 21% em peso de Ni suportados em aluminato de magnésio foi estudada por Keshavarz e Soleimani (2016). Os catalisadores foram sintetizados pelo método de precipitação por deposição (PD) na presença de agentes tensoativos (hidróxido de amônia, hidróxido de sódio, brometo de cetiltrimetilamônia, estearato de sódio, polietileno glicol 2000 e polivinilpirrolidona). Os catalisadores foram testados nas temperaturas de 673 a 823 K, com razão molar vapor/carbono (V/C) igual a 1,5 em pressão atmosférica. De acordo com os autores, as propriedades catalíticas do Ni/MgAl₂O₄ dependem dos parâmetros de preparação, como o pH da solução, tipo de surfactante, tempo de envelhecimento e a temperatura de precipitação. Estes parâmetros de síntese podem influenciar na nucleação e crescimento durante o processo de precipitação, determinando assim, o tamanho das partículas de Ni. Desta forma, foi utilizado o delineamento Taguchi L9 para otimizar o efeito dos principais parâmetros de síntese (tipo de surfactante, o tempo de envelhecimento, o pH da solução, e a temperatura de precipitação) na dispersão de níquel e a atividade catalítica do catalisador Ni/MgAl₂O₄. Após os testes, os autores concluíram que o tipo de tensoativo utilizado foi o fator mais importante para reduzir o tamanho de partículas de Ni. Os valores ótimos dos parâmetros encontrados para a síntese dos catalisadores e para otimizar o processo de pré-reforma do gás natural foram: temperatura de síntese de 303 K, pH igual a 10, tempo de envelhecimento de 5 h e estearato de sódio como tensoativo aniônico. A amostra sintetizada nestas condições exibiu a maior atividade catalítica e estabilidade, apresentando elevada resistência à formação de carbono na pré-reforma do gás natural.

A reforma a vapor de hidrocarbonetos de gás de síntese (benzeno e naftaleno) derivados de biomassa com metais de transição (Ni, Rh, Ir, Ru, Pt e Pd) e bimetálicos (IrNi), com 15% em peso de Ni, suportados em MgAl₂O₄ foi realizada por Dagle et al. (2016) a temperatura de 1123 K, pressão de 1 bar e 114000 h⁻¹. De acordo com os autores, a natureza do suporte (MgAl₂O₄ ou Al₂O₃) afeta de forma significativa a estabilidade e formação de coque dos catalisadores com Ir e Rh na reforma a vapor do metano. Observou-se que os metais Ir e Rh suportados em MgAl₂O₄ foram mais ativos e resistentes ao depósito de coque quando comparados com os suportados em Al₂O₃. Além disso, a interação metal-suporte foi mais forte com suporte MgAl₂O₄, resultando em partículas menores de Ir e Rh ($\leq \sim 2$ nm). Essas pequenas partículas de metal ativam a água e o metano com maior eficiência em comparação com o suporte Al₂O₃. Desta forma, devido a maior estabilidade do Ir/MgAl₂O₄, este foi o catalisador mais eficiente entre todos os outros metais suportados. Ir apresentou atividade catalítica superior à atividade do Rh. Contudo, os catalisadores bimetálicos (IrNi) se

mostraram mais estáveis do que o 15%Ni/MgAl₂O₄ e 5%Ir/MgAl₂O₄, para cargas de Ir entre 1 e 5% em massa. Uma atividade catalítica superior foi apresentada pelo catalisador bimetálico IrNi em comparação com os monometálicos, Ir e Ni, quando compara-se por número de sítios ativos.

Galetti et al. (2012) estudaram a influência de metais denominados de terras raras (Ce ou Pr) e a função do Ni sobre a atividade, estabilidade e resistência ao coque, em uma série de catalisadores do complexo Ni-Mg-Al durante a reforma a vapor do etanol a 923 K. Foram sintetizados catalisadores com porcentagem em massa nominal de Ni de 8% e de Ce ou Pr no valor de 5% pela técnica de impregnação. O catalisador preparado a partir de nitrato de níquel e dopados com Pr mostrou menor tamanho médio de partícula de Ni, com atividade durante os primeiros 150 minutos de reação. Após os 350 min, observou que a conversão do etanol diminuiu acentuadamente e uma significativa quantidade de carbono foi formada. Portanto, pequenos tamanhos de partícula de Ni⁰ não garantiu uma maior resistência à deposição de coque, mas aumentou a sinterização das partículas de níquel. Em relação aos catalisadores modificados com Ce, estes foram mais seletivos para H₂ e CO₂, apresentando maior estabilidade do que os catalisadores modificados com Pr. O catalisador Ni(Nt)/MgAl₂O₄-CeO₂, utilizando nitrato de níquel hexahidratado (Nt) como fonte de Ni, apresentou a maior conversão de etanol nas condições estudadas (concentração de etanol de 7,8%, razão molar água/etanol de 4,9 e temperatura de reação de 923 K) com conversão de etanol constante igual a 97,1% e perda de conversão de apenas 2,2%.

A reação de decomposição do metano com catalisadores contendo 20%Ni suportados em MgAl₂O₄ a 823 K foi estudada por Nuernberg et al. (2012). Os autores efetuaram a redução do catalisador em diferentes temperaturas e tempos: 823 K (1 e 3 h) e 973 K (1 e 3 h). Foi observado que o desempenho, a estabilidade e a atividade do catalisador estavam relacionados às condições de operação empregadas durante o processo de redução e reação. As melhores condições de decomposição do metano foram: razão molar N₂:CH₄ de 7/1, temperatura e tempo de redução de 973 K/1 h e temperatura de reação de 823 K. Os autores também observaram também que o catalisador Ni/MgAl₂O₄ foi eficiente para a produção de nanotubos de carbono.

Eltejaei et al. (2012) estudaram os efeitos da composição do suporte e da adição de água na reforma seca do metano na temperatura de 823 a 973 K, utilizando catalisadores de 10%Ni/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ suportados em MgAl₂O₄ e em γ -alumina. Os autores observaram que os catalisadores suportados em MgAl₂O₄ apresentaram maior redutibilidade e sítios básicos mais fortes na presença de CeZrO₂. Os catalisadores com 5%CeZrO₂ promovidos com Ni/MgAl₂O₄

e não promovidos com Ni/ γ -alumina exibiram atividade elevada e relação molar H_2/CO adequada na reforma seca do metano. Assim como observado por diversos autores, os a atividade dos catalisadores dependia fortemente da natureza dos suportes. A água foi adicionada na alimentação para ajustar a razão H_2/CO e eliminação de coque. Ni/CeZrO₂ (5%)-MgAl₂O₄ na presença de água apresentou maior estabilidade e conversão para o metano com pequena formação de coque (menos de 3%) na razão molar água/carbono igual a 0,2.

A reforma a vapor do etanol a 973 K utilizando catalisadores de Ni, teor fixo de 8% em peso, suportados em MgAl₂O₄ e modificados com Pr (teores mássicos de 0 a 7%) para a produção de hidrogênio foi estudada por Barroso et al. (2011). A presença de Pr não alterou substancialmente as propriedades texturais e morfológicas dos catalisadores. A capacidade dos óxidos de Pr em sofrer o processo redox sob condições de reação foi uma característica importante para o processo. A adição de praseodímio retardou a taxa de desativação afetando a quantidade e o tipo de depósitos de carbono. O catalisador com 2,6% em peso de Pr mostrou uma alta atividade e estabilidade em 923 K. A maior resistência à desativação foi atribuída às propriedades redox dos óxidos de praseodímio, aliada às características do suporte MgAl₂O₄, como baixa acidez e resistência ao coqueamento e sinterização.

Um estudo cinético sobre a reforma a vapor do etanol utilizando catalisadores com Rh(1%)/MgAl₂O₄/Al₂O₃ foi realizado por Grashinsky et al. (2010) na temperatura de 773 e 873 K. Conforme os autores, catalisadores básicos promovem a desidrogenação de acetaldeído e catalisadores ácidos favorecem a desidratação do etileno. Quando se modifica a alumina com Mg, os catalisadores adquirem características básicas que permitem uma maior mobilidade de grupos OH, favorecendo a reforma a vapor do etanol. Os catalisadores suportados em espinela (MgAl₂O₄) apresentam uma basicidade ligeiramente superior aos suportados com alumina, considerando que a acidez superficial é fortemente reduzida. Desta forma, as propriedades ácidas e básicas dos suportes são parâmetros essenciais que afetam diretamente a seletividade para acetaldeído ou etileno. O suporte MgAl₂O₄ promove a ativação de água e possui grupos OH muito móveis que favorecem a reação com espécies CH_xO_y adsorvido sobre as partículas de metal. Os autores observaram que, quando o método da taxa inicial foi aplicado, demonstrou-se que no passo determinante da velocidade (RDS), dois locais ativos do mesmo tipo estão envolvidos. Foi proposta então uma sequência de 14 passos elementares para reação. Levando-se em conta tanto o mecanismo de reação quanto a ocorrência de dois locais ativos no RDS, quatro diferentes expressões cinéticas puderam ser formuladas em que o RDS é (1) adsorção dissociativa do etanol, (2) desidrogenação do

etóxido, (3) cisão da ligação C-C ou (4) reação entre duas espécies adsorvidas. Finalmente, quando os modelos de discriminação foram aplicados, verificou-se que o mecanismo que se encaixa nos dados experimentais é aquele em que o RDS é a reação de superfície.

A reatividade das espécies de carbono de superfície ativas com CO₂ e seu papel nas reações de conversão de hidrocarbonetos foi estudada por Guo et al. (2010) em catalisadores com 5%Ni suportado em MgAl₂O₄, MgO/ γ -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃. A reforma do metano com CO₂ foi realizada a temperatura de 1023 K, em pressão atmosférica e relação CH₄/CO₂ igual a 1/1. Foram utilizadas técnicas de pulso, analisadas em espectrômetro de massas para entender o comportamento de reatividade, e análise de espectroscopia de infravermelho *in situ*. Verificou-se que o suporte MgAl₂O₄ permitiu uma maneira eficaz para adsorção de CO₂ e ativação através da formação de espécies de formiato/carbonato. A ativação de metano através de desidrogenação progressiva foi confirmada pela observação de espécies de CH_x (x de 1 a 3) diretamente sobre catalisador de Ni (Ni/MgAl₂O₄), com interferência do metal e dos suportes, promovendo a adsorção de espécies de CO₂ para se decompor em CO através de intermediários de formiato/carbonato. O mecanismo proposto dá ênfase ao papel destas espécies superficiais na química de superfície de reação carbônica. Esta reação proporciona uma base racional para a estabilidade do presente catalisador.

A reforma a vapor do butano foi estudada por Jeong e Kang (2010) utilizando catalisadores Ni, Ag, Ag/Ni e Ni/Ag suportados em MgAl₂O₃ na temperatura de reação de 973 K. Foram obtidos H₂, CO, CO₂ e CH₄ e compostos C₂ como etano e eteno (em pequena quantidade) utilizando-se o catalisador Ni/MgAl₂O₃. Os autores observaram também que a deposição de carbono na superfície do precursor diminuiu com a adição de Ag e aumentou a seletividade para a formação de H₂ sem a formação de compostos C₂. O catalisador Ni(9)/Ag(1)/MgAl₂O₄ obteve 68% de seletividade para H₂ com alta performance catalítica em até 53 horas de reação.

Ozdemir et al. (2010) estudaram o efeito da basicidade do suporte na razão molar H₂/CO e deposição de carbono na oxidação parcial catalítica de metano (OPCM) a 1073 K em catalisadores com 10% em massa de Ni suportados em diferentes suportes: γ -Al₂O₃, (5%)MgO/Al₂O₃, MgAl₂O₄ e Mg_{2,5}AlO. Os autores observaram que, mesmo utilizando temperaturas elevadas para o processo de redução (1123 K e 1173 K), obteve-se partículas de Ni entre 4,7 (Ni/MgO) e 11 nm (Ni/Al₂O₃), mostrando também que elevadas temperaturas de calcinação (873 e 1173 K por 5 h) foram benéficas para obter partículas de Ni altamente dispersas com o aumento dos espinélios ou formação de solução sólida. Verificaram também que a temperatura de início de reação dependia da redutibilidade dos catalisadores a partir dos

resultados obtidos no TPSR. O catalisador suportado em MgAl_2O_4 apresentou a menor temperatura de início de reação e mostrou que o NiO poderia ser facilmente reduzido no suporte MgAl_2O_4 através da aplicação de temperatura de calcinação mais baixa após o procedimento de impregnação de Ni. A relação molar H_2/CO diminuiu gradualmente com o aumento do teor de MgO (ou da basicidade) a 773 K e 873 K e mostrou que, aumentando a basicidade, aumentou-se também a reversa da reação de water-gas-shift (RWGS) e reversa da reação de Boudouard. Foram formadas duas espécies de carbono (C_β e C_γ) sobre a superfície dos catalisadores durante os testes de estabilidade. A quantidade de deposição de carbono diminuiu na seguinte ordem dos suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MgAl}_2\text{O}_4 > \text{Mg}_{2,5}\text{AlO}$ (sorbacide) $> \text{MgO}$. O aumento no teor de Mg ou da alcalinidade do suporte diminuiu a deposição de carbono e a ordem dos tipos de carbono depositados que podem ser oxidados em menores temperaturas. Considerando os resultados de atividade e estabilidade entre os catalisadores preparados, o catalisador 10%Ni/MgO foi o ideal para o processo de OPCM apenas sob condições mais redutoras. Em condições ótimas de OPCM, o catalisador 10%Ni/Sorbacide foi o catalisador ideal porque apresentou atividade superior ao Ni/MgO em diversas temperaturas e sua taxa de deposição de carbono foi inferior ao Ni/ Al_2O_3 , Ni/MgO/ Al_2O_3 e Ni/ MgAl_2O_4 .

Os metais nobres Pt, Ru e Ir como promotores do catalisador Co/ MgAl_2O_4 para a reforma a vapor do etanol foi estudada por Profeti et al. (2009). Os autores observaram que a formação de aluminato de cobalto sem atividade foi eliminada pela presença da fase espinela do MgAl_2O_4 . De acordo com os difratogramas, as linhas de difração de Co/ MgAl_2O_4 coincidem com os do suporte MgAl_2O_4 , e o desaparecimento dos picos de MgO pode ser devido à formação de uma fase MgCo_2O_4 , cujo picos de difração são próximos dos de MgAl_2O_4 . Em relação aos metais nobres, as suas inserções como promotores ocasionou uma diminuição muito acentuada nas temperaturas de redução das espécies de Co que interagiram com o suporte. A adição de metal nobre também estabilizou o Co na forma reduzida durante o processo de reforma a vapor do etanol, com maiores desempenhos catalíticos e seletividade para H_2 nos catalisadores com CoRu/ MgAl_2O_4 .

Guo et al. (2007) estudaram a deposição de coque a partir da reforma seca do metano em catalisadores com 5% de Ni suportados em MgAl_2O_4 . Os perfis de decomposição à temperatura programada de CH_4 mostraram que a temperatura de decomposição do metano aumentou de 546 para 651 K quando o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi substituído por MgAl_2O_4 , mostrando que a desidrogenação do metano foi inibida. Foram formadas três espécies de carbono sobre a superfície do catalisador durante a decomposição e reação do metano (C_α , C_β e C_γ). A espécie C_γ foi a mais inativa em relação ao H_2 e O_2 , e foi, inesperadamente mais ativa

em direção ao CO_2 . A reatividade única de CO_2 com diferentes espécies de coque pode ser atribuída ao carbonato, bidentado e formação de espécies formiato na superfície do MgAl_2O_4 . Estas espécies na superfície melhoram a oxidação das espécies C_γ e, portanto, contribuem para a elevada estabilidade do catalisador de $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$.

Guo et al. (2005) fizeram um estudo da melhoria na estabilidade da camada externa da espinela MgAl_2O_4 na reforma seca do metano a 1023 K em um catalisador com 5% de Ni suportado em $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, variando de 0 a 15% em massa de aluminato de magnésio. A conversão de CH_4 e CO_2 decresce de 62,8 e 60,9% para 29,26 e 30,77%, respectivamente, nas reações com $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Contudo, a atividade do catalisador $\text{Ni}/15\%\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ permaneceu inalterada por 10 h de processo. Por outro lado, a seletividade de H_2 e CO permaneceram constantes entre 95 e 99% para todos os catalisadores. A estabilidade dos catalisadores aumentou durante 10 h na corrente quando foi adicionado MgAl_2O_4 . Verificou-se então um forte incremento com a adição do aluminato de magnésio, sendo um resultado inesperado, uma vez que a presença de suportes básicos conduz a uma redução da velocidade de reação. A calcinação efetuada a 973 K foi suficiente para a formação de espinela MgAl_2O_4 com camadas externas. A diferença na estabilidade entre os dois catalisadores pode ser associado com a presença de MgAl_2O_4 espinelas com camadas externas e até mesmo essas espinelas inibirem a reação entre NiO e Al_2O_3 ou MgO , que é a formação de um NiAl_2O_4 estável e inativo ou um composto NiO-MgO , com eliminação da deposição de carbono.

O estudo da reforma a vapor do etanol na temperatura de 973 K foi realizada sobre catalisadores de Rh (0,1-0,2%) suportados em $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x \sim 0$ a 1) e Rh (0,2-0,8%) suportados em MgAl_2O_4 por Auprete et al. (2005). De acordo com os resultados encontrados, a utilização de Rh suportado em MgAl espinelas, depositados em partículas de alumina se mostrou adequado ao processo de reforma a vapor do etanol (RVE) a 973 K. A camada de espinélio foi introduzida para controlar as propriedades ácidas e básicas do suporte e para melhorar a estabilidade das partículas de ródio após a reação. Quando comparados aos catalisadores suportados em alumina, os catalisadores suportados em espinélio exibiram uma basicidade ligeiramente mais elevada, enquanto que a acidez da superfície foi fortemente reduzida. Os catalisadores derivados da espinela preparados por reação sólido-sólido entre MgO e alumina a 1273 K exibiram ótimos desempenhos. Embora os catalisadores tenham sido calcinados a 973 K e reduzidos a 773 K, o Rh ainda teve um impacto substancial sobre as propriedades ácido/base do catalisador final. O acetato de Rh induziu a uma menor acidez (inferior ao suporte inicial de espinela/alumina), enquanto o nitrato aumentou drasticamente a acidez global do catalisador. A impregnação com cloreto de Rh mostrou melhor resultado,

uma vez que se obteve uma dispersão melhor do metal, sem aumento significativo da acidez do sólido. Em suma, catalisadores de Rh suportados em $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, em que o magnésio foi parcialmente substituído por íons Ni, mostraram excelentes desempenhos na reforma a vapor do etanol em pressão atmosférica com rendimentos para H_2 elevados em torno de $550 \text{ g}_{\text{H}_2} \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Rh}}$, enquanto que deve ser dada preferência ao espinélio MgAl puro para a RVE em pressão moderada (11 bar), tais condições são necessárias para o funcionamento do membrana purificadora de H_2 .

Sehested et al. (2001) estudaram o processo de sinterização da partícula de Ni na reforma a vapor em catalisadores suportados em MgAl_2O_4 espinela. Para o estudo foram preparados seis catalisadores com porcentagem em massa de Ni de 7,6, 14,8, 22, 24,8, 30, 36,5% em aluminato de magnésio, utilizando uma atmosfera não-reativa formada por $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ na razão de 10/1 na temperatura de 773 K e pressão de 30 bar, uma vez que, atmosfera com gases reativos alteram-se com a conversão, e a atmosfera gasosa não seria a mesma sobre todo o leito catalítico. Este fato conduz a uma variação das condições de sinterização e resulta em dados de difícil interpretação. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que a maior parte da sinterização das partículas de Ni ocorreu nas primeiras 200 h. Os catalisadores com maiores cargas de Ni atingiram o seu estado estável mais rápido em comparação com os catalisadores com menores cargas. Logo após o processo de sinterização, o tamanho das partículas de Ni foi limitado, cerca de 30 nm, e depende fracamente da carga de metal e área de superfície do suporte. Além disso, as distribuições do tamanho de partículas depois da sinterização podem ser descritas por uma distribuição logarítmica normal, indicando que a sinterização das partículas de Ni nestes catalisadores foi governada pela migração das partículas e pela coalescência, em vez de maturação de Ostwald. A maturação de Ostwald é baseado na dissolução das partículas e na re-precipitação dos íons devido à dependência do tamanho em relação à solubilidade do cristal. O gradiente de concentração iônica da solução promove o transporte de soluto das partículas menores para as maiores. O mecanismo de coalescência também pode explicar o tamanho semelhante das partículas de níquel sinterizado (independente da carga de metal) e a rápida diminuição de taxa de sinterização com o tempo.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Matéria-Prima, Equipamentos e Gases utilizados

Preparação dos catalisadores:

- Água Destilada Deionizada;
- Nitrato de Níquel Hexahidratado (Vetec) – Pureza 97%, PM = 290,7 g/mol;
- Nitrato de Magnésio (Vetec) – Pureza 98%, PM = 256,4 g/mol;
- Nitrato de Alumínio Nonahidratado (Vetec) – Pureza 98%, PM = 375,13 g/mol;
- Hidróxido de Sódio (Impex) – Pureza 99%, PM = 40 g/mol;
- Carbonato de Sódio Anidro (Vetec) – Pureza 99,5%, PM = 105,99 g/mol; e
- Hidróxido de amônio (Synth) – P.A., PM = 35,04 g/mol.

Gases e reagentes utilizados para a caracterização e pré-tratamento dos catalisadores:

- Hélio (IBG) – (99,99%);
- Hidrogênio (IBG) – (99,99%); e
- Mistura gasosa contendo 2% de H₂ em Argônio (White Martins).

Gases e reagentes para o teste catalítico:

- Hidrogênio (IBG) - (99,99%);
- Argônio (IBG) – (99,99%);
- Propano (Linde Gases) – (99,5%);
- Butano (White Martins) – (99,5%);
- Oxigênio (IBG) – (99,99%);
- Água destilada deionizada;
- Quartzo moído;
- Catalisadores derivados de hidrotalcita Ni-Mg-Al; e
- Catalisadores suportados em aluminato de magnésio.

Equipamentos:

- Unidades de reforma e caracterização;
- Termopares tipo K;
- Programadores de temperatura ThermaTH 2131P 203-000 e TH 91 DP 203-000;
- Reatores de bulbo de leito fixo de quartzo;
- Fornos de cerâmica;
- Mufla;
- Estufa;
- Bomba Isocrática Series III pump LabAlliance;
- Peagâmetro Digital PG1800 GEHAKA;
- Agitador Mecânico com aquecimento;
- Béquer, bureta, piseta e espátula;
- Almofariz e pistilo;
- Bomba a vácuo Primatec;
- Cromatógrafo a gás, marca Shimadzu, modelo GC-2014;
- Espectrômetro de massa do tipo Quadrupolo da Balzers, modelo Omnistar (QMS 200);
- Aparelho para medida de área específica Quantsorb Jr.;
- Difratorômetro de Raios-X marca RIGAKU, modelo Miniflex;
- Microcomputador; e
- Vidrarias de laboratório em geral (pipeta, cadinho, bureta, almofariz, piseta, etc.).

3.2 – Síntese dos catalisadores derivados de hidrotalcita

3.2.1 – Síntese por co-precipitação com pH controlado

Os compostos tipo hidrotalcita Ni-Mg-Al foram sintetizados pelo método de co-precipitação com pH controlado ($\text{pH} = 10$), com razão molar $x = 0,25$, onde $x = \text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$, sendo M^{2+} os íons Ni^{2+} e Mg^{2+} e M^{3+} o íon Al^{3+} . A série preparada foi composta por quatro catalisadores, variando o teor de Ni de 16 a 47,5% em peso, de forma a observar a possível inserção e dispersão de maiores quantidades de níquel na estrutura dos catalisadores (CAVANI et al., 1991; CORMA et al., 1994).

Para a síntese dos quatro catalisadores derivados de hidrotalcita foram preparados 100 ml de uma solução A contendo a mistura de nitratos de níquel, magnésio e alumínio, 500 ml de solução B de hidróxido de sódio (4 M) e 200 ml de uma solução C contendo carbonato de sódio (0,2 M). As massas referentes a cada reagente são apresentadas na

Tabela 3.1, como base de cálculo para 25 g de precursor. Os catalisadores foram denominados de acordo com a seguinte legenda: (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$, (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$, (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$ e (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$.

Tabela 3.1 – Massas de reagentes para a síntese de diferentes catalisadores tipo hidrotalcita.

Catalisadores (% em massa)	Ni/Mg molar	Ni/Al molar	Mg/Al molar	Massa de nitratos (g)		
				$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
$\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$	1,20	1,64	1,36	19,15	13,65	14,94
$\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$	0,70	1,24	1,76	19,15	23,41	19,79
$\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$	0,33	0,74	2,26	19,15	49,93	32,99
$\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$	0,20	0,50	2,50	12,77	55,40	32,99

Inicialmente, a solução A foi gotejada através de uma bomba isocrática, Series III pump, sobre a solução C, na vazão de 1 mL min^{-1} . A solução B foi adicionada simultaneamente com a solução A com uma bureta de forma a manter o pH fixo em 10. O sistema ficou sob agitação constante (650 rpm) a 298 K com o auxílio de um agitador mecânico e o pH da solução monitorado utilizando-se um peagâmetro. Após o gotejamento, a mistura permaneceu sob agitação constante (650 rpm) por 18 h, a temperatura ambiente. Ao final do envelhecimento a solução foi filtrada e lavada com água deionizada quente, em torno de 353 K, facilitando a retirada de sódio, até atingir o pH igual a 7. O volume gasto de água deionizada foi de aproximadamente 6 L. Depois da filtração, o precipitado foi mantido em estufa a 383 K, durante 16 h, sendo posteriormente macerado até atingir o aspecto de pó finamente dividido e peneirado de forma a obter diâmetros de partículas entre 60-80 mesh.

Após a síntese, os catalisadores derivados de hidrotalcita foram calcinados em mufla a uma taxa de aquecimento de 5 K min^{-1} em fluxo de 30 mL min^{-1} de ar sintético até 723 K, permanecendo nessa temperatura por 2 horas, formando os catalisadores catalíticos (óxidos mistos). Os compostos foram calcinados na temperatura de 723 K para garantir que aluminatos de Ni (compostos de difícil redução) não fossem formados, característicos de temperaturas de calcinação acima de 1073 K (QI et al., 2015; RABERG et al., 2007; TAKEHIRA, 2002). Foram obtidos os seguintes catalisadores: $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$, $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$.

3.3 – Síntese do aluminato de magnésio por co-precipitação - MgAl_2O_4 e dos catalisadores de Ni suportados

A síntese de 5 g de aluminato de magnésio foi realizada misturando-se 9,026 g de nitrato de magnésio hexahidratado e 26,938 g de nitrato de alumínio nonahidratado dissolvidos em água destilada deionizada, obedecendo a estequiometria molar para a formação do MgAl_2O_4 ($\text{Al/Mg} = 2/1$), de acordo com a metodologia adotada por Bocanegra et al. (2008). Uma propriedade apresentada pelos óxidos de alumínio e magnésio é a formação de diferentes fases, com propriedades variadas, que dependem do teor e do método utilizado na preparação (co-precipitação, sol-gel, citrato-nitrato, hidrotérmica, eletrofusão, agregados de espinélio, co-precipitação com surfactantes) (NUERNBERG et al., 2012; FOLETTO et al., 2006). Em relação ao óxido de magnésio, a fase mais comumente obtida é a periclase, obtida quando o teor de magnésio no óxido predomina consideravelmente em relação ao de alumínio. Para os óxidos de alumínio (alumina), as fases mais comuns formadas são a γ , β e α , predominantes quando o teor de magnésio é mais baixo com favorecimento da fase espinélio em altas temperaturas (razão estequiométrica Al/Mg na estrutura do MgAl_2O_4 igual a 2:1) (KUMAR et al., 2004; MARTINS 2010; VALLE et al., 2014).

Os nitratos foram dissolvidos em um béquer contendo um agitador magnético com aquecimento. Com o agitador em funcionamento, foi adicionada, lentamente, uma solução de hidróxido de amônio até atingir o pH de 11, a uma temperatura de 313 K. Após a formação do gel continuou-se a agitação por 10 min, deixando-o em repouso por 1 h à temperatura ambiente. Em seguida foi realizada a filtração em sistema de bomba a vácuo, lavando o sólido com água destilada deionizada até atingir o pH igual a 7, garantindo a retirada de todo o hidróxido de amônio adicionado à mistura dos nitratos. Após a síntese, o material foi seco em estufa pelo período de 24 horas e após esse período, foi macerado com a utilização de um conjunto almofariz/pistilo até que o tamanho entre as partículas, após peneiramento, ficasse entre 60-80 mesh. Em seguida, o pó formado foi, então, calcinado à temperatura de 1073 K (rampa de aquecimento de 10 K min^{-1}) por 4 horas em fluxo de 30 mL min^{-1} de ar sintético. Em seguida, foi feita a impregnação a seco com uma solução aquosa de nitrato de Ni de forma a obter três teores de Ni: 10, 15 e 20%. Seguida a impregnação do níquel nos suportes, as três amostras foram calcinadas em mufla à temperatura de 823 K (rampa de aquecimento de 10 K min^{-1}) por 5 horas em fluxo de 80 mL min^{-1} de ar sintético. O material foi macerado novamente com a utilização de um conjunto almofariz/pistilo até que o tamanho das

partículas, após peneiramento, ficasse entre 60-80 mesh, resultando na formação de três catalisadores: 10NiMgAl₂O₄, 15NiMgAl₂O₄ e 20NiMgAl₂O₄.

3.3.1 – Processo de Redução e Passivação

O processo consistiu em realizar a etapa de redução do precursor calcinado onde o mesmo entrou em contato com uma atmosfera com H₂ puro na vazão de 30 mL min⁻¹ a uma taxa de 5 K min⁻¹ (catalisadores derivados de hidrotalcita) e 10 K min⁻¹ (catalisadores suportados) até 1073 K, permanecendo por duas horas nesta temperatura. Logo após o período de redução, os catalisadores foram resfriados até a temperatura de 274 K através da imersão do reator em um banho de água e gelo, seguindo para o processo de passivação. Os catalisadores então entraram em contato com uma atmosfera contendo 5% O₂/Argônio, com fluxo total de 30 mL min⁻¹ (ar sintético: 7,5 mL min⁻¹ de O₂ e 22,5 mL min⁻¹ de Argônio) por 30 minutos, completando o processo. Logo após, os catalisadores foram submetidos à análise de difração de raios X para identificação dos picos característicos de Ni⁰ e quantificação do diâmetro de partícula e respectiva dispersão utilizando a equação de Scherrer.

3.4 – Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores derivados de hidrotalcita (óxidos mistos) e os catalisadores suportados foram caracterizados com as seguintes análises: fluorescência de raios X (FRX), área específica BET, difração de raios X em temperatura ambiente (DRX), redução à temperatura programada (RTP), análise termogravimétrica (ATG), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X *in situ* (DRX *in situ*), espectroscopia de absorção de raios X, termogravimetria derivada (DTG).

3.4.1 – Fluorescência de Raios X (FRX)

A determinação da composição química dos catalisadores foi realizada de acordo com a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X, em um equipamento Rigaku, modelo RIX-3100 operado a kW, no Instituto Nacional de Tecnologia (INT), utilizando o método de varredura semi-quantitativa. Para a análise utilizou-se 0,5 g de amostra calcinada de cada precursor na forma de pastilha com diâmetro de 1,8 cm.

3.4.2 – Área Específica BET e Volume de poros

As amostras foram secas em estufa a 373 K, por 24 h, e realizado um pré-tratamento em vácuo a 573 K, por 1 hora. A área específica foi avaliada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) através da adsorção de nitrogênio a 77 K (temperatura de nitrogênio líquido), utilizando o equipamento ASAP 2020 (Micromeritics), no INT, em diferentes condições de pressão parcial de N₂, com massa de precursor de aproximadamente 0,25 g. Posteriormente foram calculadas as áreas específicas dos sólidos analisados e a distribuição de tamanho dos poros foram obtidos pelo método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH).

3.4.3 – Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX de todos os catalisadores foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Foi utilizado um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, com radiação CuK α (1,540 Å). As análises foram realizadas utilizando 2 Θ entre 5 a 90° e um passo de 0,02° com tempo de contagem de 2 segundos por passo. O objetivo desta análise foi identificar as fases formadas e determinar o tamanho de cristalito do Ni metálico, de acordo com Equação (3.1) (equação de Scherrer) e Equação (3.2) (SILVA, 2014).

$$d_{Ni} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta} \quad (3.1)$$

Na qual:

(β) é a largura a meia altura do pico de difração correspondente ao comprimento de onda da radiação utilizada (CuK α - 1,540 Å);

(k) constante que depende da forma das partículas (considerando a forma de uma esfera $\approx 0,9$);

(λ) é o comprimento de onda da radiação (CuK α - 1,540 Å);

(Θ) orientação dos planos em relação ao feixe, ângulo de Bragg.

$$D_{Ni} = \frac{3MW_{Ni}}{3N_A r_p \rho_{Ni} A_{Ni}} \quad (3.2)$$

Em que MW corresponde ao peso atômico do níquel (58,6934 g mol⁻¹), N_A o número de Avogadro (6,022 x 10²³), r_p o raio da partícula do níquel metálico, ρ_{Ni} a densidade do níquel (8908000 g m⁻³) e A_{Ni} a área do átomo de níquel metálico (4,831 x 10⁻²⁰).

A identificação das fases cristalinas encontradas nos catalisadores após as análises de DRX foram comparadas, qualitativamente, com as fichas cristalográficas do banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Os picos referentes à identificação do Ni⁰ em 2 Θ igual a 51,8° foram integrados e foi realizado um ajuste de curva não-linear (*Nonlinear Curve fit*) utilizando a função de Lorentz, de acordo com a Equação (3.3), com o objetivo de obter os parâmetros $\beta = w$ (largura a meia altura) e x_c (posição exato do pico de referência em 2 Θ).

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} \quad (3.3)$$

3.4.4 – Redução à Temperatura Programada (RTP)

A análise de redução à temperatura programada (RTP) foi realizada no Laboratório de Energias Renováveis da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). O objetivo desta técnica foi reduzir o níquel presente na estrutura do precursor derivado de hidrotalcita com a utilização de uma mistura contendo 2% de hidrogênio em argônio acompanhado de uma rampa de aquecimento.

Antes de realizar a redução à temperatura programada, os catalisadores ($m_{\text{precursor}} = 50$ mg), já calcinados, foram submetidos a um pré-tratamento com o objetivo de retirar possíveis contaminantes como água e carbonatos. Os catalisadores foram então aquecidos sob fluxo de He puro (30 mL min⁻¹) a uma taxa de 10 K min⁻¹ até a temperatura final de 423 K, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. Após o pré-tratamento, os catalisadores foram resfriados sob fluxo de He puro e iniciado o processo de redução. O consumo de H₂ foi acompanhado por um espectrômetro de massas do tipo Quadrupolo marca Balzers. As amostras foram submetidas à redução a temperatura programada utilizando uma mistura contendo 2% de hidrogênio em argônio, a uma vazão de 30 mL min⁻¹ a uma taxa de 10 K min⁻¹ até atingir a temperatura de 1273 K, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. O esquema que representa o processo de pré-tratamento a 423 K por 30 min e da redução à temperatura programa dos catalisadores sob fluxo de 30 mL min⁻¹ em atmosfera com 2% H₂/Ar até a temperatura de 1273 K pode ser visualizado na Figura 3.1.

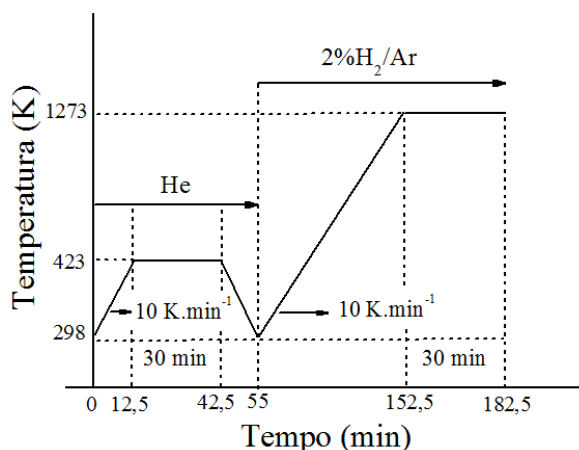


Figura 3.1 – Esquema do processo de pré-tratamento a 423 K por 30 min e da redução à temperatura programada dos catalisadores sob fluxo de 30 mL min⁻¹ (2% H₂/He) até a temperatura de 1273 K.

3.4.5 – Análise termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises termogravimétricas (ATG) e análises térmicas diferenciais (DTA) foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia e no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT-RJ) utilizando-se um analisador diferencial SDT Q600 (TA instruments) acoplado a uma termobalança. As amostras (12 mg) foram inicialmente aquecidas a temperatura de 393 K em atmosfera de nitrogênio (N₂) e mantidas nesta temperatura até atingirem a massa constante. Em seguida, o N₂ foi substituído por uma atmosfera contendo 5% em volume de ar e então, as amostras foram aquecidas até 1273 K com uma taxa de 10 K min⁻¹.

3.4.6 – Difração de Raios X *in situ* (DRX *in situ*)

As análises de DRX *in situ* foram realizadas para acompanhar as modificações de fases durante o processo de redução e reação de reforma. Essas análises foram efetuadas usando um difratômetro (Huber) da linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) instalado na cidade de Campinas/S.P. A descrição de toda a metodologia de análise é detalhada por Ferreira et al. (2005).

A radiação CuK α e a energia utilizados para as análises foram, respectivamente, de 1,540 Å e 8 keV. A região de interesse explorada foi de 2 θ compreendido entre 40 e 55°, região do pico do níquel metálico de acordo com as fichas cristalográficas do ICSD. Para a varredura foi utilizado um passo de 0,003° e 1 s de contagem.

As amostras já calcinadas foram maceradas e peneiradas em peneiras de 20 μm e uniformemente colocadas no porta-amostra. A amostra foi, então, acoplada a um forno com temperatura programável. Para o processo de redução utilizou-se uma atmosfera com 5% H_2/He (100 mL min^{-1}) com uma taxa de aquecimento de 5 K min^{-1} (catalisadores derivados de hidrotalcita) e 10 K min^{-1} (catalisadores suportados) até 1073 K permanecendo nesta temperatura por 2 h. Em seguida, a amostra foi resfriada até temperatura de reação de 873 K sob fluxo de hélio. Na etapa de reação foi alimentada uma mistura de 10 mL min^{-1} de propano (mistura de 20% $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$), 10 mL min^{-1} de butano (mistura de 20% $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{He}$), 142 mL min^{-1} de He no saturador a 333 K para arraste de 28 mL min^{-1} de água, totalizando um fluxo total de 190 mL min^{-1} e uma relação Vapor/GLP de 7/1, permanecendo nesta temperatura por 60 minutos. Foi utilizada uma rampa de 5 K min^{-1} para a redução dos catalisadores derivados de hidrotalcita porque, de acordo com a literatura, é necessário um tempo de exposição maior desse tipo de composto com gás redutor para que ocorra uma redução completa.

O esquema que representa o processo de redução a 1073 K por um período de 120 minutos dos catalisadores derivados de hidrotalcita e da reforma a vapor do GLP a 873 K por 60 minutos durante as análises de DRX *in situ* pode ser visualizado na Figura 3.2. Em relação ao esquema para o processo de redução dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 , foi utilizado uma rampa de aquecimento de 10 K min^{-1} , mantendo-se os mesmos valores utilizados para os catalisadores derivados de hidrotalcita.

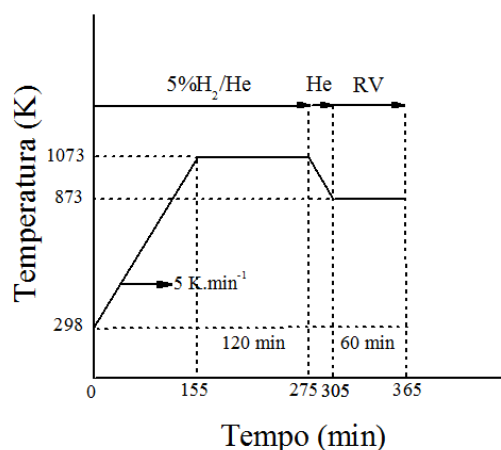


Figura 3.2 – Esquema do processo de redução dos catalisadores sob fluxo de 100 mL min^{-1} (5% H_2/He) por 120 min na temperatura de 1073 K e da reforma a vapor (RV) do GLP a 873 K por 60 minutos.

O controle do fluxo de gás no saturador foi feito através de rotâmetros e foram regulados de acordo com uma Equação empírica (3.4) para o cálculo da pressão de vapor de

uma espécie i , disponível no Banco de Dados Sul-Coreano de Propriedades Termofísicas (KDB - *Korea Thermophysical Properties Data Bank*).

A partir da pressão de vapor, Equação (3.4), foi determinada a fração volumétrica, Equação (3.5), e a vazão volumétrica, Equação (3.6), da água na saída do saturador. Este procedimento também foi efetuado para as análises de espectroscopia de absorção de raios X no processo de reforma a vapor do GLP.

$$\ln P_i^{vap} (kPa) = A_i \ln T + B_i T^{-1} + C_i + D_i T^2 \quad (3.4)$$

$$y_i = \frac{P_i^{vap}}{101,325} \quad (3.5)$$

$$\dot{V}_i = \dot{V}_{He} \left(\frac{y_i}{1-y_i} \right) \quad (3.6)$$

Na qual os coeficientes A_i , B_i , C_i e D_i para água são, respectivamente, -7,34, $-7,27 \times 10^3$, $6,70 \times 10^1$ e $4,16 \times 10^6$.

As análises de DRX *in situ* para os processos de reação oxidativa dos catalisadores derivados de hidrotalcita e para o processo de reação a vapor e oxidativa dos catalisadores suportados em aluminato de magnésio não foram efetuadas.

3.4.7 – Espectroscopia de Absorção de raios X

A espectroscopia XAFS (Estrutura Fina de Absorção de raios-X, em inglês) consiste em medir o $\mu(E)$ (coeficiente de absorção de raios-X) em função de E (energia dos raios X), que normalmente diminui ao aumentar a energia dos raios X. Se esta energia coincidir com a energia de ligação de um elétron de um átomo do material, o coeficiente de absorção sofre um aumento repentino, denominado de borda de absorção de raios X (YANO e YACHANDRA, 2009).

A análise da espectroscopia XAFS é efetuada em duas regiões do espectro denominadas XANES e EXAFS. XANES (Estrutura de Absorção de raios X próxima à Borda de absorção) compreende uma pequena região do espectro de XAFS (Figura 3.3 – A e B). Nesta região podem ser obtidas informações com relação ao estado de oxidação do átomo absorvedor (Figura 3.4). Em relação ao EXAFS (Estrutura Fina Estendida de Absorção de

raios X) refere-se à natureza dos fotoelétrons. Uma vez que o elétron de um átomo isolado é ejetado, seu estado final pode ser descrito como uma onda esférica. Caso contrário, o fotoelétron é espalhado na vizinhança com uma alta energia cinética adquirida dos raios X da região do EXAFS (Figuras 3.3 e 3.4).

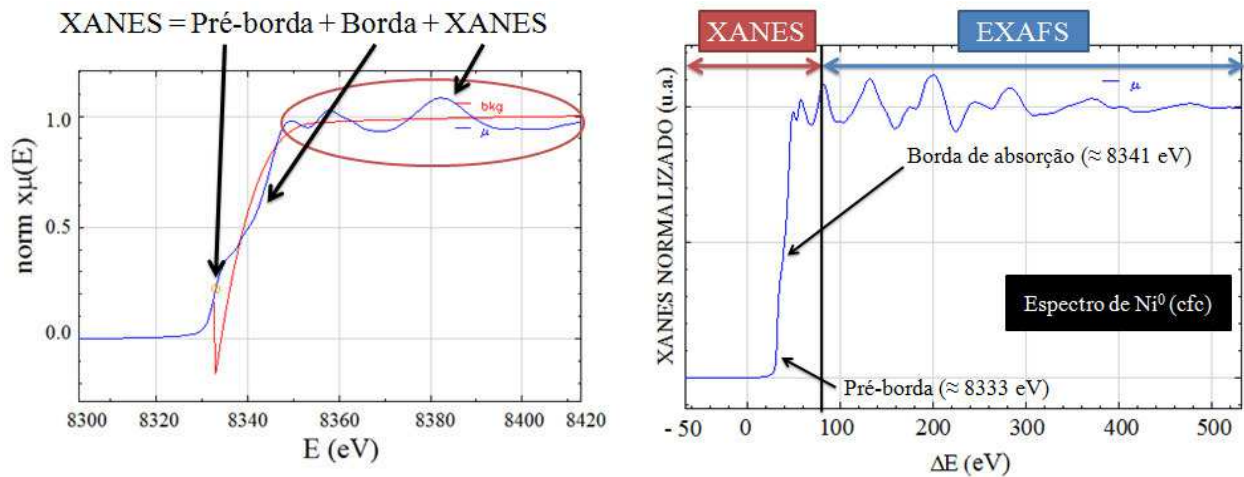


Figura 3.3 – Análise espectroscópica XAFS na região de XANES (A) e EXAFS (B) para o espectro de $\text{Ni}^0\text{-cfc}$.

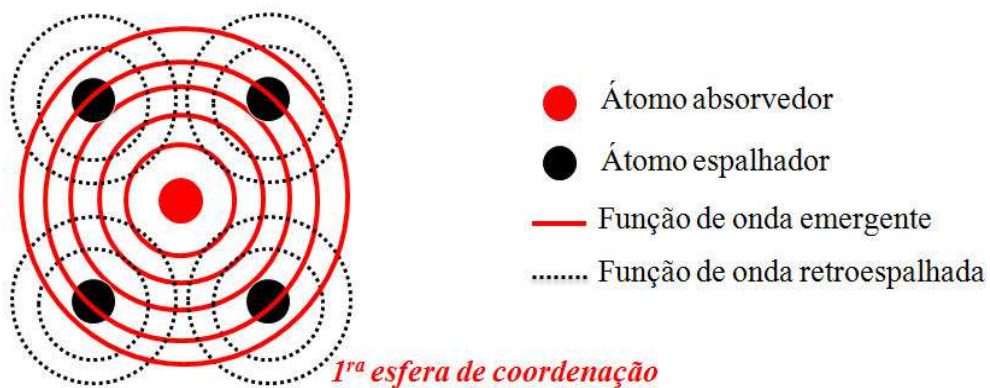


Figura 3.4 – Representação esquemática da primeira esfera de coordenação apresentando o átomo absorvedor, o átomo espalhador e as funções de onda emergente e retroespalhada.

Dentro da análise de XANES observam-se alguns tipos de transições permitidas em relação aos orbitais:

- Transições $s \rightarrow p$: elétrons das camadas K (orbital $1s$) e L_1 (orbital $2s$) são ejetados para orbitais p (estado final);

- Transições $p \rightarrow d$: elétrons das camadas L_2 (orbital $2p_{1/2}$) e L_3 (orbital $2p_{3/2}$) são ejetados para orbitais d (estado final); e
- Transições $s \rightarrow d$: não são permitidas, mas são observadas em XANES devido à mistura dos orbitais $3d + 4p$. Ocorrem nos pré-picos de metais de transição da 1ª série.

Existem também as transições na pré-borda. Geralmente pré-bordas de absorção ocorrem em metais de transição (borda K) e as principais informações que podem ser obtidas da pré-borda referem-se à simetria local e ocupação do orbital. As transições e as simetrias locais são as seguintes:

- Transição $1s \rightarrow 3d$: ocorrem em metais de transição da 1ª série. Ex.: Co, Ni, Cu, Zn, etc. Usada para determinar geometria (simetria) local. Intensidade do pico: octaédrica < piramidal < tetraédrica;
- Transição $1s \rightarrow 4d$: ocorrem em metais de transição da 2ª série. Em geral, não são observadas devido à baixa resolução do monocromador a altas energias e ao tempo de vida (“lifetime”) baixo do “core hole”. Para estes metais, usar transições $2p \rightarrow 4d$ (borda L_2 e/ou L_3);
- Coordenação octaédrica pura: centro-simétrica (pré-pico com intensidade baixa);
- Coordenação octaédrica distorcida: pré-pico com intensidade moderada; e
- Coordenação tetraédrica: pré-pico com intensidade alta.

Além das transições que ocorrem nas bordas de absorção de um dado elemento, existem os deslocamentos das mesmas que está diretamente relacionada à carga eletrônica do elemento em questão. Geralmente, a borda de absorção se desloca para maiores valores na medida em que o estado de oxidação do elemento aumenta.

As análises de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foram efetuadas na linha de luz D04B-XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A linha de luz D04B-XAFS1 é composta de três câmaras de ionização, sendo a primeira câmara de ionização (detector I_0) que detecta a intensidade do feixe proveniente do monocromador, a segunda (detector I) utilizada para detectar a intensidade do feixe após a amostra e a terceira situa-se após uma amostra de referência. As análises realizadas nesta linha foram feitas em modo de varredura operando com um monocromador de silício Si (111) de 4 a 15 keV. As análises de espectroscopia de raios X foram realizadas durante o processo de redução dos catalisadores e da reforma a vapor do GLP com o objetivo de investigar possíveis mudanças

nas amostras em atmosfera de hidrogênio (redutora) e atmosfera com a mistura reacional, observando as alterações nos espectros de absorção na borda K do Ni ($E_0 = 8333$ eV), com faixa de energia de fótons de 8310 a 8390 eV.

O preparo dos catalisadores para a obtenção dos espectros na região de XANES e EXAFS consistiu em várias etapas. Os catalisadores foram macerados e peneirados em peneiras de 20 μm . Em seguida, foram pesados 15 mg de precursor e misturados a 115 mg de nitreto de boro (BN), sendo novamente macerados para formar uma mistura homogênea, afim de evitar pontos escuros na superfície do pó formado. Em seguida, foi preparado o conjunto de pastilhamento, composto por uma base cilíndrica chata, um corpo cilíndrico perfurado, duas pastilhas e um bastão (ÁVILA-NETO, 2012). Nas duas pastilhas foi colocada uma película de kápton com o objetivo de evitar imperfeições nas superfícies da pastilha do precursor que seria formada. A mistura homogênea de precursor e nitreto de boro foi colocada dentro do corpo cilíndrico perfurado entre as duas pastilhas com kápton e pressionada através de uma prensa hidráulica, obtendo a pastilha para análise (Figura 3.5).

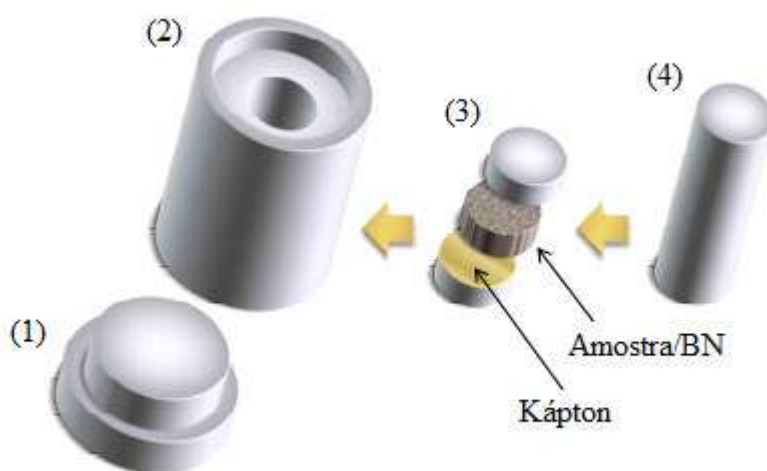


Figura 3.5 – Conjunto de para a preparação das pastilhas. (1) Base cilíndrica chata; (2) corpo cilíndrico perfurado; (3) duas pastilhas; (4) bastão.

Fonte: ÁVILA-NETO (2012).

A pastilha do precursor foi colocada no porta-amostra e acoplada a um reator tubular de quartzo e a um forno com controle de temperatura (Figura 3.6).

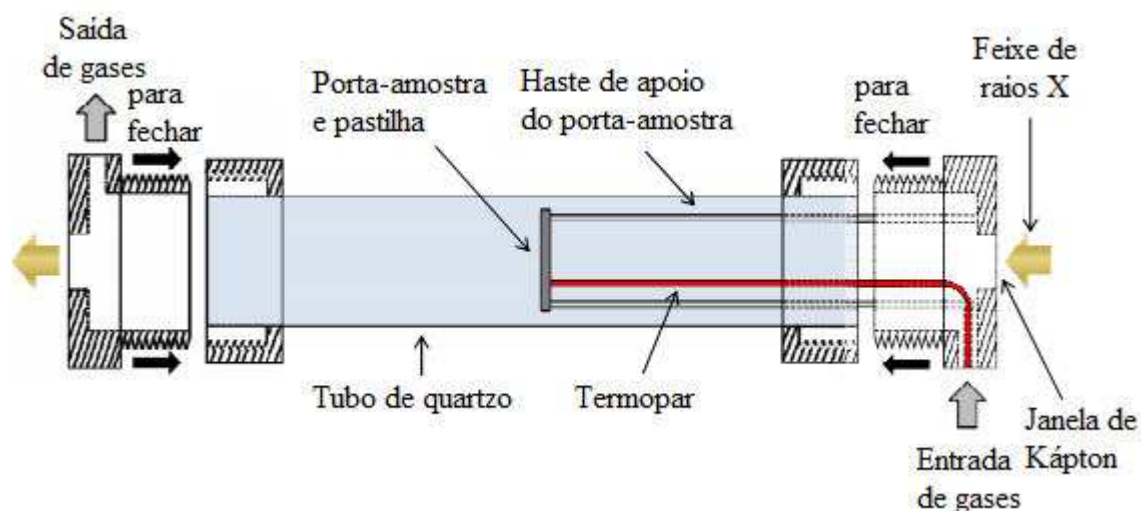


Figura 3.6 – Esquema simplificado do reator tubular de quartzo.

Fonte: ÁVILA-NETO (2012).

Para o processo de redução utilizou-se uma mistura com 5% H_2/He (100 mL min^{-1}) com uma taxa de aquecimento de 5 K min^{-1} (catalisadores derivados de hidrotalcita) e 10 K min^{-1} (catalisadores suportados) até 1073 K permanecendo nesta temperatura por 120 min . Durante todo o processo de redução estavam sendo coletados espectros na região de XANES. Após o período de redução e ainda sob atmosfera redutora, o forno foi desligado até que a temperatura chegasse em 298 K para a coleta de três espectros na região de EXAFS. Levaram-se aproximadamente 30 minutos para a obtenção de cada espectro de EXAFS. Após esse procedimento, a temperatura foi elevada a 10 K min^{-1} até a temperatura de reação de reforma a vapor do GLP (873 K). Quando o sistema atingiu a temperatura de 873 K , o reator foi isolado por um sistema de *by-pass* a fim estabelecer uma corrente constante da mistura reacional antes de alimentar o reator, que estava acoplado a um espectrômetro de massas Omnistar GSD 301 O1, utilizado para a análise dos produtos gasosos. A mistura reacional consistiu de uma corrente de 10 mL min^{-1} de propano (mistura de 20% $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$), 10 mL min^{-1} de butano (mistura de 20% $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{He}$), 142 mL min^{-1} de He no saturador a 333 K para arraste de 28 mL min^{-1} de água, totalizando um fluxo de 190 mL min^{-1} e uma relação Vapor/GLP de 7/1. O precursor permaneceu nessa condição reacional por uma hora, sendo coletados espectros na região de XANES durante todo o período de reação. Os três espectros de EXAFS referentes à reforma a vapor do GLP foram coletados na temperatura de 873 K logo após o período de reação em atmosfera com a mistura reacional.

O esquema do processo de redução dos catalisadores derivados de hidrotalcita sob fluxo de 100 mL min^{-1} (5% H_2/He) por 120 min na temperatura de 1073 K e da reforma a

vapor do GLP a 873 K por 60 minutos para a obtenção dos espectros de EXAFS é mostrado na Figura 3.7. Em relação ao esquema para o processo de redução dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 , foi utilizado uma rampa de aquecimento de 10 K min^{-1} , mantendo-se os mesmos valores utilizados para os catalisadores derivados de hidrotalcita.

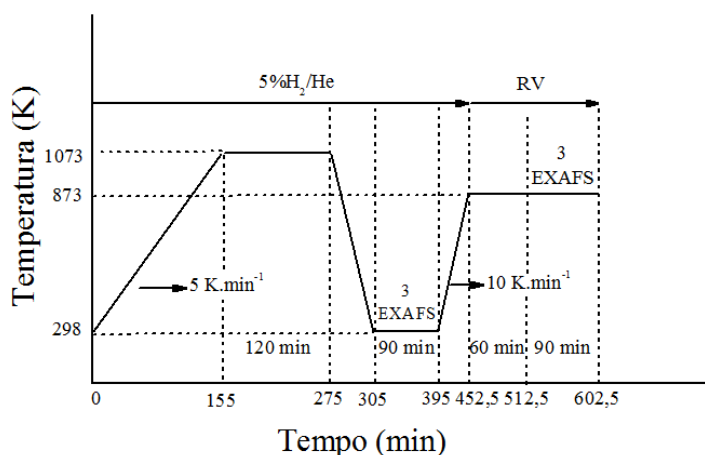


Figura 3.7 – Esquema do processo de redução dos catalisadores sob fluxo de 100 mL min^{-1} (5% H_2/He) por 120 minutos na temperatura de 1073 K e da reforma a vapor do GLP a 873 K por 60 minutos para a obtenção dos espectros de EXAFS.

As análises de Espectroscopia de Absorção de raios X *in situ* (XAS) para os processos de reação oxidativa dos catalisadores derivados de hidrotalcita e para o processo de reação a vapor e oxidativa dos catalisadores suportados em aluminato de magnésio não foram efetuadas.

3.4.7.1 – Tratamento de dados (XANES e EXAFS)

O tratamento dos dados de XANES foi realizado com a utilização do software livre ATHENA (realiza a maioria das funções para a simulação dos dados como adição de espectros, remoção de background, transformadas de Fourier, etc.) em interface com o software livre IFEFFIT (programa para análise de dados de XAFS, desenvolvido pelo Consórcio para Fontes de Radiação Avançadas (CARS sigla em inglês) na Universidade de Chicago) e os dados de EXAFS com a utilização do software livre ARTEMIS (programa de ajuste dos dados usando padrões teóricos do FEFF, modelos de dados sofisticados e análise estatística) em interface também com os softwares livre IFEFFIT e ATOMS (REHR et al., 1991; REHR and ALBERS, 1990). A normalização dos espectros foi feita subtraindo-se uma

reta da pré-borda e multiplicando todo o espectro com o intuito de que as oscilações ocorressem em torno de um eixo normalizado.

De acordo com Ávila-Neto (2012) os espectros de XANES coletados após os processos de redução e reação devem ser tratados de forma a representarem combinações lineares dos espectros de referências. Desta forma o coeficiente de absorção de uma determinada amostra na energia i ($\hat{\mu}_i^A$) é representada pela soma dos coeficientes de absorção das referências j na mesma energia i obtidas experimentalmente ($\hat{\mu}_{i,j}^R$) multiplicadas por suas respectivas contribuições (β_j), acrescido de um erro, como é demonstrado na Equações (3.7 e 3.8).

$$\hat{\mu}_i^A = \sum_{j=1}^{N_R} \beta_j \hat{\mu}_{i,j}^R + \varepsilon_i \quad E_0 - 14 \text{ eV} \leq i \leq E_0 + 36 \text{ eV} \quad (3.7)$$

$$\beta_{N_R} = 1 - \sum_{j=1}^{N_R-1} \beta_j \quad (3.8)$$

Os coeficientes de cada espectro de absorção foram determinados utilizando-se o método dos mínimos quadrados, de acordo com as Equações (3.9 e 3.10). A avaliação da qualidade das regressões lineares foi feita analisando o valor do fator R, e quanto menor este valor, melhor a qualidade do ajuste, Equação (3.11).

$$L = \sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} \varepsilon_i^2 = \sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} (\mu_i^A - \sum_{j=1}^{N_R} \beta_j \mu_{i,j}^R)^2 \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \beta_j} = 0 \quad (3.10)$$

$$R = \frac{\sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} (\mu_i^A - \hat{\mu}_i^A)^2}{\sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} (\mu_i^A)^2} \quad (3.11)$$

Os espectros na região de XANES *in situ* normalizados para as referências constituídas pela folha de níquel metálico (Ni^0) e óxido de níquel (NiO) podem ser visualizados na Figura 3.8.

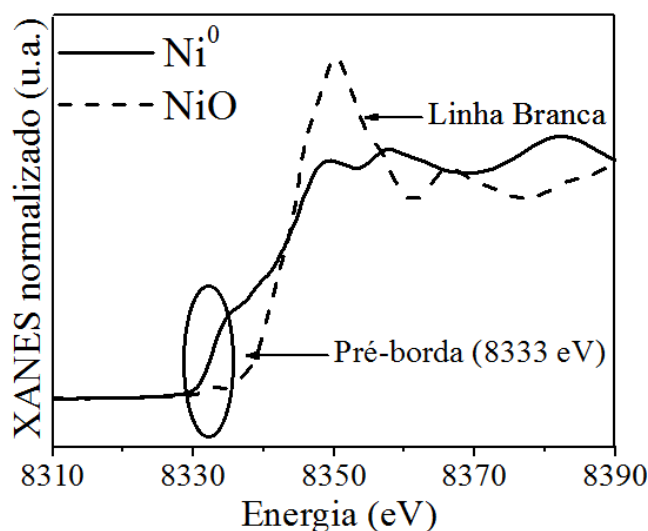


Figura 3.8 – Espectros na região de XANES para as referências constituídas pelas folhas de Ni e NiO de acordo com os seus estados de oxidação Ni^0 e Ni^{2+} .

Estas referências foram utilizadas para acompanhar a evolução do estado de oxidação do Ni durante a redução e reação realizados sobre os catalisadores derivados de hidrotalcita e catalisadores suportados. Os espectros de XANES analisados na borda K de metais de transição 3d, como é o caso do Ni, com número atômico 28 e configuração eletrônica final em $4s^2-3d^8$, envolvem a passagem sucessiva de elétrons 1s para as camadas de valência, orbitais com energias maiores, e seguem para o contínuo. A transição de energia mais baixa $s \rightarrow d$ não são permitidas, mas são observadas em metais de transição da 1ª série devido à mistura dos orbitais $3d + 4p$ originando uma pré-borda de absorção em 0,0 eV (borda K do Ni em 8333 eV – Figura 3.4) usado para determinar geometria local e a intensidade do pré-pico aumentado: octaédrico < piramidal < tetraédrico. Em transições para maiores energias ($1s \rightarrow 4p$ e $1s \rightarrow np$), acima da excitação $s \rightarrow d$, ocorre a principal absorção (maior salto) e o estado final é contínuo.

Em relação ao tratamento de dados de EXAFS, as oscilações oriundas desta região $\chi(k)$ foram isoladas ajustando uma função μ_α à região do espectro acima da borda de absorção, definidas de acordo com a Equação (3.12).

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_\alpha}{\mu_\alpha - \mu_0} \quad (3.12)$$

A transformação de energia do fóton (E) para módulo do vetor de onda do fotoelétron (k) foi feita aplicando-se a Equação (3.13).

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E-E_0)}{\hbar^2}} \quad (3.13)$$

Posteriormente, as curvas $\chi(k)$ foram ajustadas à equação de EXAFS, de acordo com as Equações (3.14 e 3.15).

$$\chi(k) = \sum_{i=1}^{n_c} [S_0^2 \left(\frac{n_i}{kr_i^2} \right) f_i \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp\left(-2\frac{r_i}{\lambda}\right) \text{sen}(2kr_i + \psi_i)] \quad (3.14)$$

$$\psi_i = 2\delta + \varphi_i \quad (3.15)$$

Finalizando o tratamento dos dados de EXAFS há ainda o fator de Debye-Waller da i -ésima esfera de coordenação, que é constituído de duas partes, conforme pode ser visualizado na Equação (3.16).

$$\sigma_i^2 = \sigma_{S,i}^2 + \sigma_{T,i}^2 \quad (3.16)$$

A primeira parte ($\sigma_{S,i}^2$) é devida à desordem estrutural da amostra, independente da variável temperatura. Já a segunda parte ($\sigma_{T,i}^2$) é devida à desordem térmica da amostra, sendo dependente da temperatura.

O fator de Debye-Waller devido à desordem térmica foi calculado a partir do modelo de Einstein, dado pela Equação (3.17).

$$(\sigma_{T,i}^{a-b})^2 = \frac{\hbar^2}{2m_R^{a-b} k_B \theta_E} \frac{1 + \exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)} \quad (3.17)$$

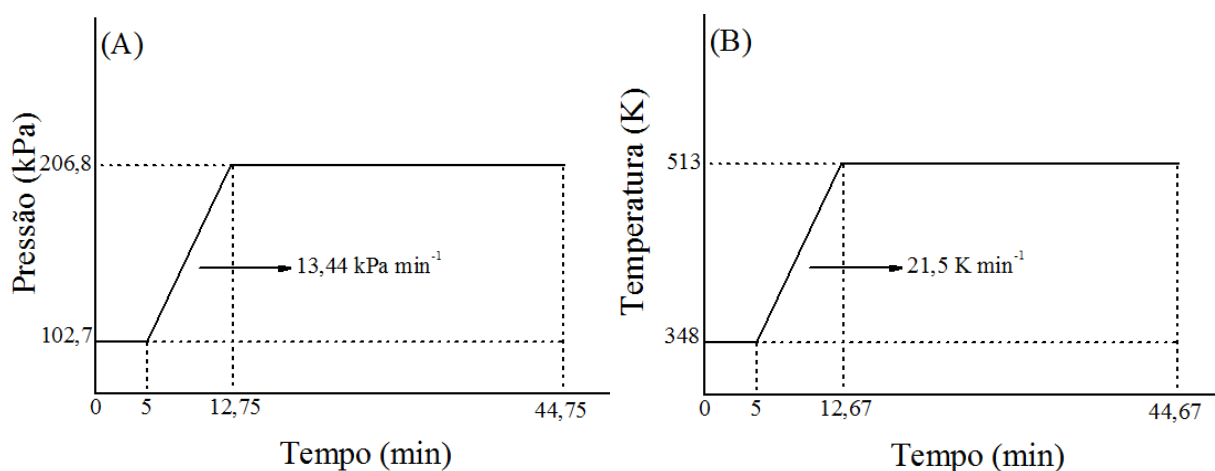
Todas as Equações e variáveis descritas neste trabalho para o tratamento de dados de XANES e EXAFS foram detalhadas no trabalho de Ávila-Neto (2012).

3.5 – Testes catalíticos

3.5.1 – Reação de reforma a vapor e oxidativa do GLP

As reações de reforma a vapor e oxidativa do GLP foram conduzidas em uma unidade multipropósito acoplada a um sistema de entrada de gases (H_2 (hidrogênio), CH_4 (metano), CO (monóxido de carbono), CO_2 (dióxido de carbono), O_2 (oxigênio), Ar (argônio), ar sintético, C_4H_{10} (butano) e C_3H_8 (propano)) do Laboratório de Energias Renováveis da Universidade Federal de Uberlândia. A unidade é composta por controladores de temperatura, termopares, sistema de bombeamento e evaporação de água (bomba isocrática e evaporador com resistência). Para o aquecimento do reator tubular de leito fixo de quartzo foi utilizado um forno de cerâmica dotado de sistema de aquecimento. A unidade ainda é acoplada a um cromatógrafo gasoso marca Shimadzu, modelo GC-2014 com um detector de condutividade térmica (TCD – *Thermal Conductivity Detector*) e coluna Carboxen-1010 Plot com o objetivo de identificar e quantificar os produtos do processo de reforma.

As análises dos produtos foram efetuadas mediante o desenvolvimento de um método para detectar todos os possíveis produtos da reforma a vapor e oxidativa do GLP. Este método foi desenvolvido de acordo com uma rampa de elevação de pressão e taxa de aquecimento, como pode ser visualizado na Figura 3.9 – A e B, respectivamente, baseado em Silva (2014).



Nas reações de reforma a vapor e oxidativa do GLP foi utilizado um reator tubular de leito fixo de quartzo sob pressão atmosférica, utilizando 7,5 mg de catalisador e 42,5 mg de diluente (catalisadores derivados de hidrotalcita) e 5 mg de catalisador e 45 mg de diluente

(catalisadores suportados), garantindo uma melhor homogeneização do leito e evitar a formação de pontos quentes. Antes da etapa de reação foi realizada a etapa de redução (ativação) da amostra, mediante uma rampa de aquecimento linear de 5 K min^{-1} (catalisadores derivados de hidrotalcita) e 10 K min^{-1} (catalisadores suportados) até a temperatura de 1073 K, sob fluxo de 30 mL min^{-1} de H_2 puro, permanecendo nesta temperatura por um período de 120 minutos. Após a etapa de redução foi realizado o processo de purga com a passagem de gás argônio (30 mL min^{-1}) na mesma temperatura de redução por 30 minutos com o objetivo de retirar o excesso de hidrogênio de sua superfície. O sistema foi alimentado com uma razão molar Vapor/GLP igual a 7/1, com vazão total de 200 mL min^{-1} , sendo: 10 mL min^{-1} de C_4H_{10} , 10 mL min^{-1} de C_3H_8 , 136 mL min^{-1} de vapor injetado no sistema por bomba isocrática ($0,1\text{ mL min}^{-1}$ de água no estado líquido) através de um evaporador (423 K) e 44 mL min^{-1} de argônio para reforma a vapor a 873K.

Para a reforma oxidativa, relação Vapor/GLP/ O_2 igual a 7/1/0,25, uma vazão total também de 200 mL min^{-1} , sendo: 10 mL min^{-1} de C_4H_{10} , 10 mL min^{-1} de C_3H_8 , 136 mL min^{-1} de vapor injetado no sistema por bomba isocrática ($0,1\text{ mL min}^{-1}$ de água no estado líquido) através de um evaporador (423 K), 5 mL min^{-1} de oxigênio e 39 mL min^{-1} de argônio. As reações de reforma foram realizadas a temperatura de 873 K por um período de 1440 minutos (24 horas).

O esquema que representa o processo de redução, da reforma a vapor e oxidativa do GLP a 873 K para os catalisadores está representado na Figura 3.10.

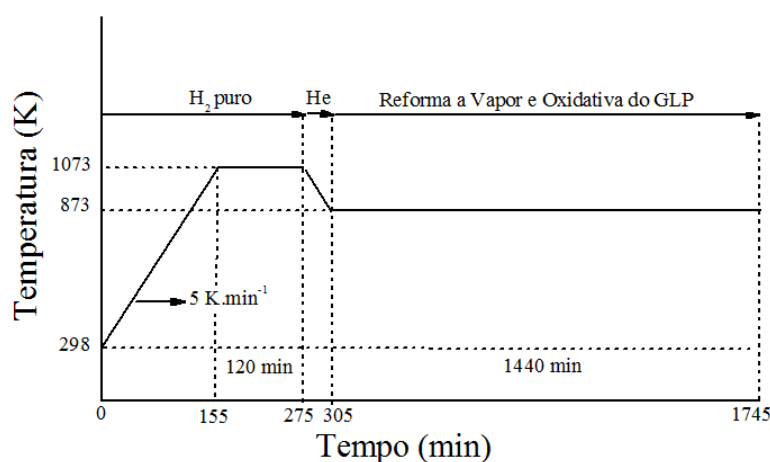


Figura 3.10 – Esquema do processo de redução dos catalisadores sob fluxo de 30 mL min^{-1} H_2 puro por 120 min na temperatura de 1073 K e da reforma a vapor e oxidativa do GLP a 873 K por 1440 minutos (24 horas).

As variáveis tempo e temperatura para o processo de redução foram escolhidas mediante análises realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na linha de luz D10B-XPD onde foi possível observar que todas as mudanças na estrutura das amostras (mudança no estado de oxidação do Ni) se efetuavam nestes intervalos. Para os catalisadores em aluminato de magnésio a rampa de aquecimento para o processo de redução foi de 10 K min⁻¹.

O cálculo das frações molares em base seca na fase gasosa do processo de reforma, a conversão do propano, butano e a conversão do oxigênio são mostrados nas Equações (3.18), (3.19), (3.20) e (3.21), respectivamente:

$$y_i = \frac{N_i}{\left(\sum_{j=1}^N N_j\right)} \quad (3.18)$$

$$\%C_3H_8 = \frac{((nC_3H_8)_{entrada} - (nC_3H_8)_{saída}) \times 100}{(nC_3H_8)_{entrada}} \quad (3.19)$$

$$\%C_4H_{10} = \frac{((nC_4H_{10})_{entrada} - (nC_4H_{10})_{saída}) \times 100}{(nC_4H_{10})_{entrada}} \quad (3.20)$$

$$\%O_2 = \frac{((nO_2)_{entrada} - (nO_2)_{saída}) \times 100}{(nO_2)_{entrada}} \quad (3.21)$$

Onde:

N_i e N_j são os números de mols em base seca na fase gás das espécies i e j no fluxo de saída do reator, sendo as espécies: H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} e O_2 (na reforma oxidativa).

3.6 – Análise termogravimétrica (ATG) após testes catalíticos

A análise termogravimétrica foi realizada no Instituto Nacional de Tecnologia (INT/RJ) utilizando-se um analisador diferencial SDT Q600 (TA instruments) acoplado a uma termobalança. Os catalisadores (massa de aproximadamente 12 mg) utilizados após as reações de reforma foram inicialmente aquecidos na temperatura de 393 K em atmosfera de N_2 e mantidas nesta temperatura até que atingissem a massa

constante. Em seguida, o N_2 foi substituído por uma atmosfera contendo 5% em volume de ar sintético e então, os catalisadores foram aquecidos até 1273 K com uma taxa de 10 K min^{-1} .

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

PRIMEIRA SÉRIE DE CATALISADORES

4.1 – Caracterização dos catalisadores

Nesta etapa serão apresentados os resultados referentes aos quatro catalisadores derivados de hidrotalcita: $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$, $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$.

4.1.1 – Análise Termogravimétrica (ATG) e DTA (Análise Térmica Diferencial)

A análise termogravimétrica (ATG) foi importante para conhecer a estabilidade térmica dos compostos tipo hidrotalcita. Através dessa técnica foi possível caracterizar as regiões e tipos de perdas ocasionadas pelo aumento da temperatura devido ao processo de ruptura e saída de água e ânion carbonato. Os perfis obtidos para os quatro catalisadores tipo hidrotalcita estão apresentados na Figura 4.1.

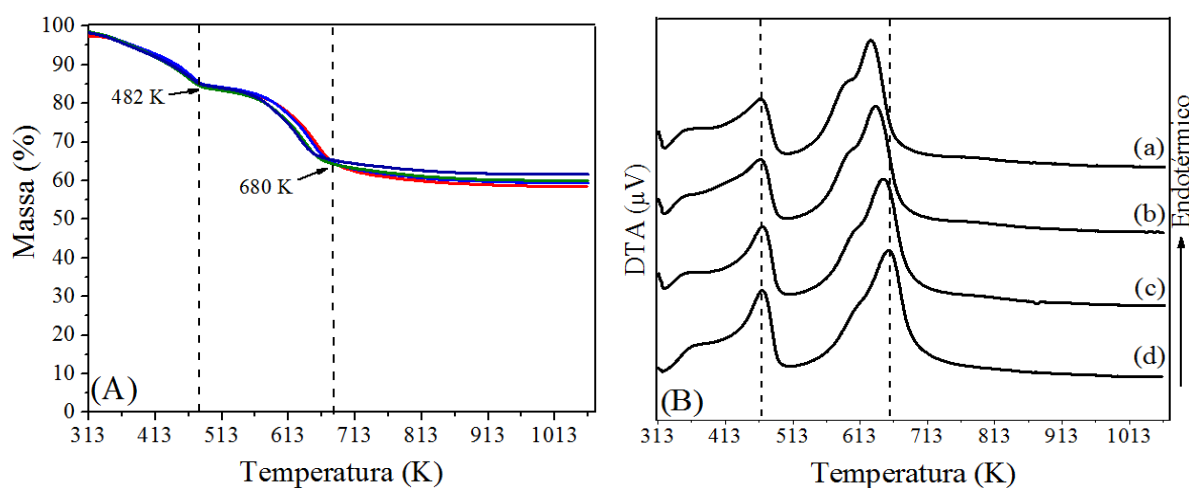


Figura 4.1 – Perfis de ATG (A) e DTA (B) dos catalisadores tipo hidrotalcita. Legenda: — (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$; — (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$; — (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$; — (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$. Condições: massa de precursor ≈ 12 mg; taxa de aquecimento = 10 K min^{-1} , atmosfera com 5% em volume de ar.

Observou-se que os termogramas apresentaram comportamentos similares com três principais regiões de perda de massa (Figura 4.1 - A) e dois picos endotérmicos (Figura 4.1 - B): a primeira região, compreendida entre 313 e 482 K é referente à perda de água superficial e interlamelar com perda aproximada de massa de 16%, caracterizada pelo primeiro pico endotérmico, característico para todas as amostras; a segunda região, de 482 a 680 K foi atribuída à desidroxilação da camada tipo brucita, juntamente com a decomposição do ânion carbonato (descarbonatação) (TEZUKA et al., 2004; VACCARI, 1998) com perda média total de 41%, com diferença de perdas entre as amostras de apenas 3%. Em relação ao segundo pico endotérmico, observou-se que à medida que a relação Ni/Mg aumenta, a temperatura do colapso das lamelas diminui. Isso ocorre porque há uma maior substituição de íons Ni^{2+} em relação aos íons Mg^{2+} , o que facilita a desestruturação do precursor, facilitando a saída das hidroxilas e do ânion carbonato (GONZALÉZ et al., 2013). A partir dessa temperatura, denominado colapso das lamelas, ocorre o rearranjo da estrutura, com formação dos óxidos de alumínio, magnésio (fase periclásio) e possivelmente a formação dos óxidos mistos relativos às ligações entre magnésio-alumínio e níquel-magnésio-alumínio, com grande diminuição na perda de massa dos catalisadores e aumento na estabilidade térmica, característica dos óxidos.

4.1.2 – Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores sintetizados são apresentados na Figura 4.2. Observou-se que houve a formação da estrutura lamelar correspondente a hidrotalcita (Figura 4.2) com picos em valores de 2θ correspondentes aos planos de difração de (003), (006), (102), (105), (108), (110) e (113), característica de uma hidrotalcita bem cristalizada sob a forma de carbonato. De acordo com a Figura 4.2, nenhuma outra fase foi formada, sugerindo que os cátions de Mg^{2+} foram substituídos isomorficamente pelos cátions de Ni^{2+} e Al^{3+} nas camadas da brucita (RODRIGUES et al., 2003). De acordo com as posições e planos apresentados pela referência (ISCD – 6296) na Figura 4.2, pode-se dizer que o método de co-precipitação a pH constante (10) foi efetivo e que houve a incorporação do cátion Ni^{2+} nas lamelas da brucita (ZURITA et al., 2015; CAVANI et al., 1991; SCHAPER et al., 1989).

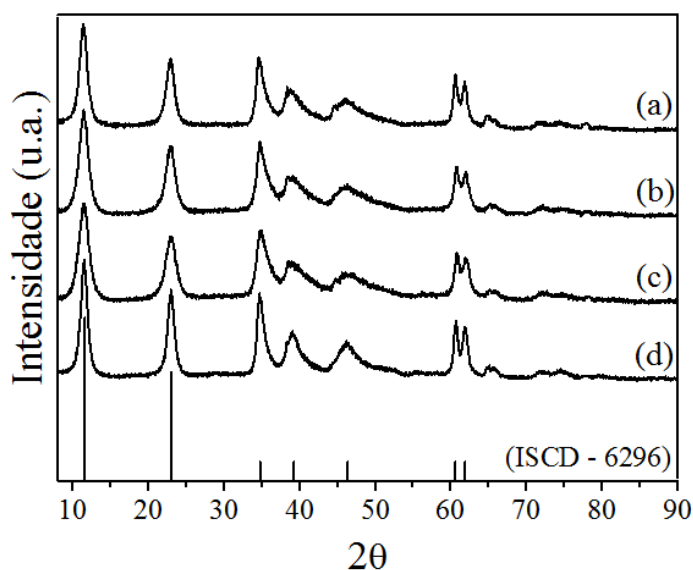


Figura 4.2 - Difratomogramas dos catalisadores tipo hidrotalcita sem tratamento térmico. Legenda: (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$; (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$; (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$; (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$.

4.1.3 – Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química dos catalisadores tipo hidrotalcita obtidos por FRX após calcinação a 723 K por duas horas é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição química dos catalisadores tipo hidrotalcita obtidos por FRX após o processo de calcinação a 723 K por duas horas.

Catalisadores	Teores mássicos dos metais (%)		
	Ni	Mg	Al
$\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$	47,5	16,1	13,2
$\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$	37,3	23,0	14,1
$\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$	23,5	34,1	15,5
$\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$	16,0	41,0	16,3

Conforme pode ser observado na Tabela 4.1, os teores mássicos de Ni aumentaram de 16 a 47%, enquanto os de Mg, diminuíram de 41 a 16% e o teor de Al ficou aproximadamente constante entre 16 e 13%. Estes resultados mostram que foi possível obter grandes variações na composição dos metais bivalentes (Ni^{2+} e Mg^{2+}) mantendo-se praticamente constante a composição do Al a partir da técnica de preparo por co-precipitação.

A Tabela 4.2 mostra as relações molares teóricas e experimentais entre Ni/Mg e (Ni+Mg)/Al, de acordo com os valores obtidos por FRX (Tabela 4.1).

Tabela 4.2 – Relações molares teóricas e experimentais entre Ni/Mg e (Ni+Mg)/Al, de acordo com os valores obtidos por FRX.

Catalisadores	Mols dos metais-E ¹			Relação molar entre os metais			
	Ni	Mg	Al	(Ni/Mg)-T ¹	(Ni/Mg)-E ¹	(Ni+Mg)/Al-T ¹	(Ni+Mg)/Al-E ¹
Ni _{1,64} Mg _{1,36} Al	0,81	0,67	0,49	1,20	1,21	3,00	3,03
Ni _{1,24} Mg _{1,76} Al	0,64	0,96	0,52	0,70	0,66	3,00	3,05
Ni _{0,74} Mg _{2,26} Al	0,40	1,42	0,57	0,30	0,28	3,00	3,17
Ni _{0,5} Mg _{2,5} Al	0,27	1,71	0,60	0,20	0,16	3,00	3,28

Observação: T¹ refere-se aos valores teóricos e E¹ refere-se aos valores experimentais de acordo com os valores obtidos por FRX (Tabela 4.1).

De acordo com a Tabela 4.2 observou-se que os valores experimentais encontrados para as relações molares (Ni/Mg) e (Ni+Mg)/Al foram muito próximos dos valores teóricos, com uma maior discrepância nos valores encontrados para o catalisador Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al. Estes resultados mostraram que a formação de catalisadores derivados de hidrotalcita com grandes variações entre seus componentes pode ser alcançada.

4.1.4 – Área Específica (BET) e Volume de poros (BJH)

As isotermas de adsorção-desorção de N₂ são apresentadas na Figura 4.3 e as áreas específicas (BET) e o volume de poros (BJH) dos catalisadores derivados de hidrotalcita calcinados a 723 K são apresentados na Tabela 4.3.

De acordo com a Figura 4.3, foi possível classificar as isotermas apresentadas pelos catalisadores derivados de hidrotalcita como tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), caracterizando-os como materiais mesoporos, com diâmetro de poros na faixa de 2 a 50 nm, com elevadas áreas e volumes de poros (Tabela 4.3). Além disso, observou-se o processo de histerese do tipo H3, uma vez que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção.

De acordo com Romero et al. (2010), a temperatura de calcinação influencia diretamente o valor da área específica do precursor, alcançando maiores valores em temperaturas que variam de 673 K a 723 K, sendo uma consequência da destruição completa das camadas tipo brucita, bem como a decomposição do ânion de compensação e a evaporação da água. Este fator também justificou a escolha da temperatura de 723 K para o processo de calcinação dos catalisadores derivados de hidrotalcita estudados neste trabalho.

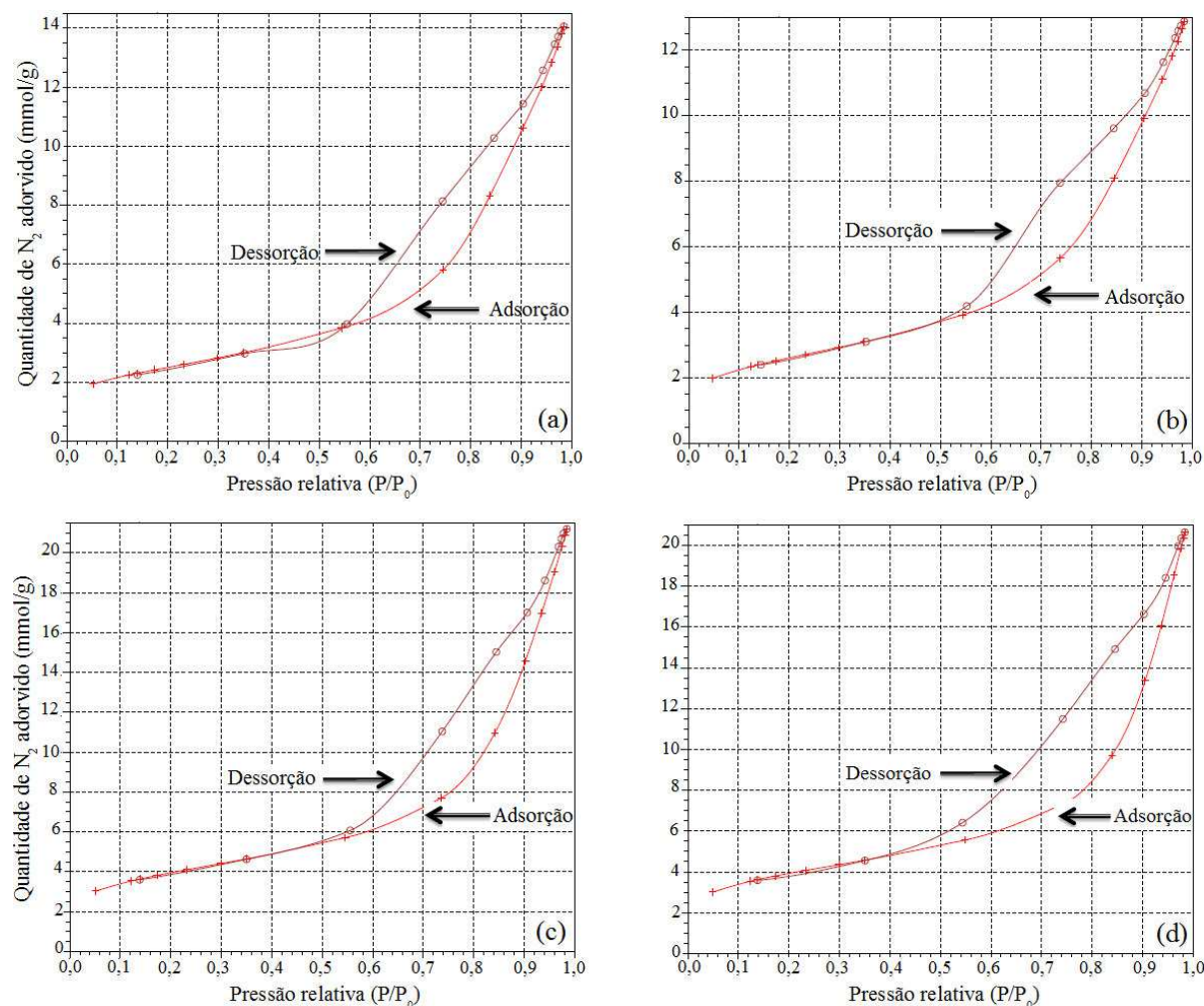


Figura 4.3 – Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores derivados de hidrotalcita: (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$; (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$; (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$; (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$.

Tabela 4.3 – Valores de área específica (BET) e volume de poros (BJH) dos catalisadores tipo hidrotalcita calcinados a temperatura de 723 K por duas horas.

Catalisadores	Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$	199	0,479
$\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$	208	0,438
$\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$	315	0,724
$\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$	311	0,705

A literatura mostra que o processo de calcinação é responsável por esse aumento de área e volume de poros, bem como o empilhamento irregular de partículas com a criação de poros interpartículas (CREPALDI e VALIM, 2007). A formação dos mesoporos pode estar ligada à eliminação dos íons carbonatos, sob a forma de CO_2 , provocando destruição das lamelas e surgimento de poros (RODRIGUES et al., 2003). De acordo com Valente et al. (2010), o tamanho dos poros interpartículas depende principalmente do tamanho do cristal e a porosidade

interpartícula contribui bastante para o volume total de poros. Reichle et al. (1986b) estudaram a porosidade da hidrotalcita do sistema $[\text{Mg-AlCO}_3]$, mostrando que para os catalisadores que não foram calcinados observou-se a existência de poros com diâmetros entre 7,5 e 30,0 nm, havendo a formação de um grande número de poros entre 2,0 e 4,0 nm, devido ao processo de calcinação a 723 K. De acordo com estes autores, após a calcinação, os poros de pequeno raio são responsáveis por grande parte da área específica do material, justificando um aumento em sua área específica.

Observou-se que, conforme a relação molar de Ni/Mg diminuía nos catalisadores, a área específica aumentava (BASILE et al., 2000; BASILE et al., 1998). Provavelmente uma combinação dos fatores taxa de aquecimento lenta (5 K min^{-1}) no processo de calcinação e a remoção imediata dos gases formados durante este processo (fluxo de 30 ml min^{-1} de ar sintético) contribuíram para esta característica (SCHULZE et al., 2000).

4.1.5 – Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores sintetizados derivados de hidrotalcita e o diâmetro médio de cristalito de Ni após o processo de calcinação a 723 K por duas horas e após a redução e passivação a 1073 K são apresentados na Figura 4.4 e Tabela 4.4, respectivamente.

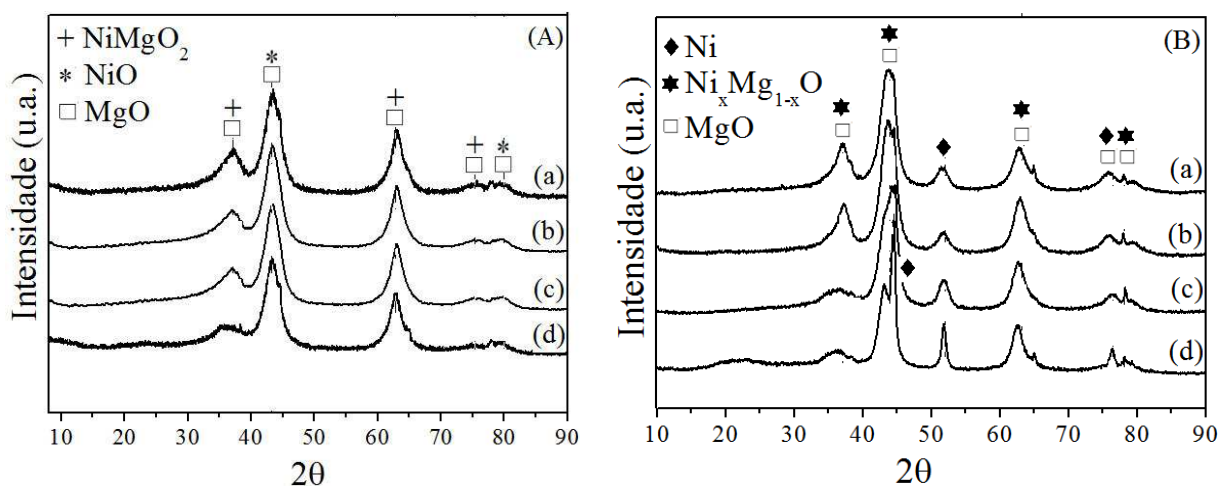


Figura 4.4 – Difratogramas dos catalisadores tipo hidrotalcita após o processo de calcinação a 723 K por duas horas (A) e após a redução e passivação a 1073 K (B). Legenda: (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$; (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$; (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$; (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$.

Tabela 4.4 – Tamanho médio de cristalito determinado por DRX em temperatura ambiente após redução a 1073 K por 120 minutos e passivação por 30 minutos.

Amostras	%Ni	Diâmetro Ni (nm) ^a	Dispersão (%) ^a
Ni _{1,64} Mg _{1,36} Al	47,5	4,1	33,0
Ni _{1,24} Mg _{1,76} Al	37,3	4,3	31,1
Ni _{0,74} Mg _{2,26} Al	23,5	5,1	26,6
Ni _{0,5} Mg _{2,5} Al	16,0	12,1	11,2

a – Resultados calculados pelo valor da largura a meia altura do pico de difração de Ni⁰ localizado em 2 θ igual a 51,8°.

Após a calcinação dos catalisadores tipo hidrotalcita a 723 K por duas horas (Figura 4.4 – A) os difratogramas mostraram que houve a formação de NiO, MgO e NiMgO (óxidos mistos) com picos de difração nos ângulos 2 θ iguais a 36,9° 43,03° e 62,30°, correspondentes aos planos de difração (111), (200) e (220) - MgO (2 θ = 36,9°, 43,03° - ICSD – 9863), NiMgO (2 θ = 37,09°, 62,78°, 75,36° - ICSD – 290603) e NiO (2 θ = 43,03° - ICSD – 9866). As mudanças nas estruturas ocorrem devido ao colapso das lamelas, através de desidroxilação e descarbonatação ocorridas durante o aquecimento (QI et al., 2015; LI et al., 2014; LI et al., 2010; LEE et al., 2009; CAVANI et al., 1991; REICHLE, 1986b).

De acordo com a Figura 4.4 - B e a Tabela 4.4, que mostra o diâmetro médio de cristalito após o processo de redução a 1073 K e posterior passivação, calculado pelo pico de Ni⁰ em 2 θ igual a 51,8°, observou-se que quanto maior a quantidade de Ni na estrutura do precursor, maior foi sua dispersão. Assim foi possível sintetizar catalisadores derivados de hidrotalcita com grandes quantidades de Ni altamente dispersas.

Esta tendência também foi observada por Li et al. (2010) e Takehira (2002). Li et al. (2010) trabalharam com catalisadores derivados de hidrotalcita do complexo Ni/Mg/Al na reforma a vapor do etanol. Neste trabalho os autores sintetizaram catalisadores com teores em porcentagem mássica de Ni de 9, 11 e 14%. De acordo com eles, o aumento da porcentagem de níquel na estrutura do precursor resultou em um diâmetro de partícula menor, com maiores dispersões. Em catalisadores com relação molar Ni/Mg menor o vínculo entre NiMgO é tão forte que dificulta a obtenção de maiores sítios de Ni⁰ durante o processo de redução, gerando diâmetros de partículas maior, como foi observado para o catalisador NiMg10, com apenas 10% de Ni em peso e o maior diâmetro de partícula entre as amostras com valor de 11,2 nm. Assim como Li et al. (2010), Nagaoka et al. (2005) trabalhando com catalisadores derivados de hidrotalcita com teores de Ni de 8,3 e 26% na reforma autotérmica do metano encontraram a mesma tendência.

Os catalisadores $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$, $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$ apresentaram resultados praticamente iguais em relação ao diâmetro de níquel (4,1, 4,3 e 5,1 nm, respectivamente). Observou-se também que uma substituição acima de 0,5 molar de Mg por Ni levou a menores diâmetros de partículas e maiores dispersões. Em relação ao precursor $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$, o mesmo apresentou o maior diâmetro de partícula de Ni (12,1 nm) e menor dispersão (11,2%).

Um fator importante observado no cálculo do diâmetro médio da partícula de níquel foi que a síntese por co-precipitação a pH controlado da hidrotalcita permitiu a formação de uma estrutura com grandes quantidades de Ni em massa (47,5%) e altas dispersões, o que, de acordo com literatura é um processo difícil, ocorrendo normalmente o contrário. Schulze et al. (2001) sintetizaram catalisadores derivados de hidrotalcita do complexo Ni-Mg-Al pelo método de co-precipitação e usaram temperatura de calcinação de 1173 K, com formação de fases sólidas e espinélios. Os autores observaram que quanto maior a quantidade de Ni, maiores são as possibilidades de sinterização, diminuindo sítios ativos para o processo de reação. No entanto, esse processo de sinterização pôde ser minimizado, utilizando condições mais suaves para redução de catalisadores com elevados teores de Ni preservando a dispersão das partículas do metal, evitando a formação de grandes cristais de NiO (BASILE et al., 1998). Foram utilizadas uma menor rampa para o processo de redução (5 K min^{-1}) e baixa temperatura de calcinação (723 K) para os catalisadores derivados de hidrotalcita, o que contribuiu para a formação de pequenas partículas de Ni (GONZÁLEZ et al., 2013).

De acordo com Takehira (2002), sítios de Mg do precursor Mg-Al presentes na hidrotalcita são substituídos por Ni, decomposto em óxido misto Ni-Mg(Al)O. Após o processo de redução de Ni^{2+} para Ni^0 no composto formado, ocorre a migração de níquel reduzido para a superfície do precursor, cristalizando-se e formando partículas finas do metal de Ni sob o novo suporte Mg(Al)O. Observou-se ainda que a relação entre Ni/Mg é um fator muito importante em relação a dispersão das partículas de Ni na estrutura do precursor derivado de hidrotalcita. A quantidade de Mg na estrutura do precursor mantém a estabilidade térmica da estrutura, dificultando a ruptura e liberação de íons de Ni^{2+} para a superfície do catalisador (GONZÁLEZ et al., 2013). Desta forma, parte do níquel que poderia ser liberado e migrado para a superfície em finas partículas ficou ainda ligado ao MgO necessitando de maiores temperaturas para rompimento da ligação e consequente redução.

4.1.6 – Redução à Temperatura Programada (RTP)

Na Figura 4.5 estão apresentados os perfis de redução à temperatura programada (RTP) dos catalisadores tipo hidrotalcita calcinados a 723 K. As quatro amostras da Figura 4.5 apresentaram apenas um pico de redução que se refere à redução dos íons Ni^{2+} solução sólida NiMgO (BASILE et al., 1998).

De acordo com os perfis de RTP foi possível observar que a temperatura de redução aumenta com a diminuição da razão molar entre Ni/Mg (menor quantidade de Ni na estrutura em relação ao Mg), demonstrando maior dificuldade para o processo de redução dos íons de Ni ($\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al} > \text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al} > \text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al} > \text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$). Atribui-se este fato à menor substituição de Ni^{2+} nas lamelas contendo Mg^{2+} nas amostras com menor teor de Ni, após o processo de calcinação, caracterizando pela sua alta estabilidade térmica (SHEN et al., 2011; DAZA et al., 2010; MELO e MORLANÉS, 2008). Neste processo, os íons de Ni^{2+} são estabilizados na matriz inerte de MgO , dificultando sua redução (TAKEHIRA et al., 2004; SCHULZE et al., 2001; RUCKENSTEIN e HU, 1997; CHOUDHARY et al., 1997). Daza et al. (2010) sintetizaram hidrotalcitas do complexo (Ni+Mg)/Al pelo método de co-precipitação com razão molar 3,3 e também constataram a relação existente entre a quantidade de Ni presente na estrutura dos catalisadores e elevadas temperaturas de redução em torno de 1143 K. Portanto, quanto menor a substituição de íons Mg^{2+} por íons Ni^{2+} na estrutura da hidrotalcita mais estabilizados tornam-se os íons Ni^{2+} , o que dificulta o processo de redução do metal (TAKEHIRA, 2002).

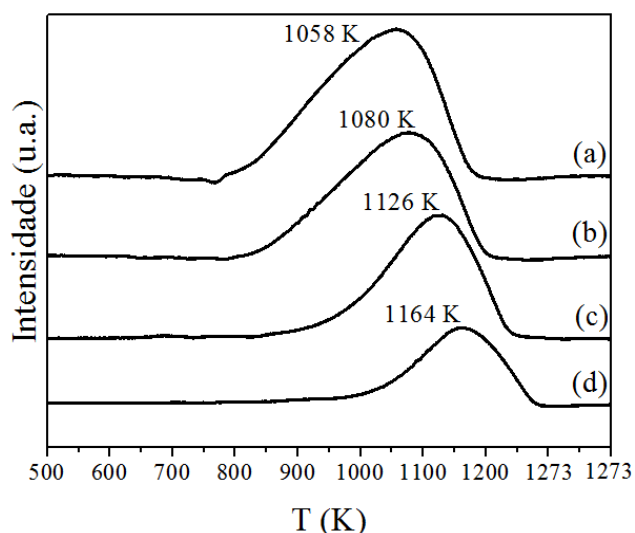


Figura 4.5 – Perfis de RTP dos catalisadores derivados de hidrotalcita calcinados a 723 K por duas horas. Legenda: (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$; (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$; (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$; (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$. Condições: massa de precursor = 50 mg; taxa de aquecimento = 10 K min^{-1} , fluxo de $2\% \text{ H}_2/\text{Ar} = 30 \text{ mL min}^{-1}$.

O grau de redução dos catalisadores derivados de hidrotalcita é apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Valores de H₂ consumidos pelos catalisadores derivados de hidrotalcita durante o RTP.

Catalisador	Consumo teórico ($\mu\text{mol/gcat}$) ^a	H ₂ consumido ($\mu\text{mol/gcat}$)	G.R. (%) ^b
Ni _{1,64} Mg _{1,36} Al	6359	4054	64
Ni _{1,24} Mg _{1,76} Al	4994	2976	60
Ni _{0,74} Mg _{2,26} Al	3146	2693	86
Ni _{0,5} Mg _{2,5} Al	2142	1528	71

a – Valor calculado pelos resultados em peso de Ni de acordo com as análises de FRX.

b – Grau de redução.

O consumo teórico foi calculado com o valor da porcentagem de Ni presente nas amostras, de acordo com as análises de fluorescência de raios X (FRX) e a estequiometria do processo de redução Equação (4.1). O H₂ consumido foi calculado pela quantidade de hidrogênio consumido na análise de redução a temperatura programada (RTP).



Os valores encontrados para o grau de redução dos catalisadores podem estar associados às condições do processo de redução à temperatura programada. Durante a RTP as amostras seguem uma rampa de 10 K min⁻¹ até a temperatura final de 1273 K, resultando em menor tempo de exposição à superfície redutora, com menores graus de redução.

4.1.7 – DRX *in situ*– Redução

Os dados de DRX *in situ* realizados durante o processo de redução dos quatro catalisadores derivados de hidrotalcita podem ser observados na Figura 4.6. O precursor Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al (Figura 4.6a) apresentou a formação de dois picos em 2 θ igual a 44,1° e 51,8° indicativos do processo de redução do níquel de Ni²⁺ para Ni⁰, que foi facilitado devido à baixa concentração molar de Mg na estrutura do precursor. Além disso, o processo de redução da amostra Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al iniciou-se em uma temperatura menor (870 K) quando comparado às demais amostras. Este fato pode ser atribuído a uma maior quantidade de Ni em peso na estrutura do catalisador. Analisando o processo de redução do catalisador Ni_{1,24}Mg_{1,76}Al (Figura 4.6b), notou-se que houve a formação também de dois picos referentes à redução do Ni. Seu processo

de redução iniciou-se em torno de 880 K, confirmando a menor estabilidade térmica da estrutura pela menor presença de íons Mg^{2+} e facilidade na sua ruptura e redução dos íons de Ni^{+2} .

O precursor $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$ (Figura 4.6c) apresentou a formação de três picos. O primeiro pico em 2θ igual a $43,3^\circ$, pode ser atribuído ao MgO , e os dois picos em $44,1$ e $51,8^\circ$, referentes ao Ni reduzido (LI et al., 2011; SHEN et al., 2011; LI et al., 2010). Com relação à temperatura do processo de redução deste precursor, observou-se que o mesmo iniciou sua redução em torno de 940 K, temperatura abaixo da obtida para o precursor $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$ (Figura 4.6d).

Este fato possivelmente está relacionado à relação molar entre Ni e Mg , mostrando que quanto maior for esta relação, menor é a temperatura de início de redução, ou seja, menos estável é a estrutura devido à substituição de íons Mg^{2+} por Ni^{2+} (SHEN et al., 2011; DAZA et al., 2010).

Para a amostra $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$ (Figura 4.6d), assim como a amostra anterior, observou-se que houve a formação de três picos de difração após duas horas de redução a 1073 K, atribuídos aos mesmos elementos descritos anteriormente. A formação do pico de MgO neste precursor é devido à grande quantidade de magnésio presente em sua estrutura, com uma relação molar de Mg/Al de 2,5. Nota-se ainda que a redução dos íons de Ni iniciou-se somente após 40 minutos na temperatura de 1073 K, demonstrando uma maior dificuldade para o processo de redução. Como discutido anteriormente, atribui-se este fato à menor substituição de Ni^{2+} por íons Mg^{2+} , com posterior formação de uma solução sólida formada pelos óxidos NiO-MgO após o processo de calcinação. Desta maneira os íons de Ni^{2+} são estabilizados na matriz de MgO , com conseqüente aumento de temperatura na etapa de redução (LI et al., 2010; TAKEHIRA et al., 2004).

Desta forma, a análise de DRX *in situ* dos catalisadores tipo hidrotalcita mostrou a dependência direta entre a relação molar Ni/Mg e a temperatura de redução justificando assim a utilização de uma temperatura mais elevada (1073 K) para a ativação dessas amostras. Esses resultados estão de acordo com as observações feitas durante as análises de RTP.

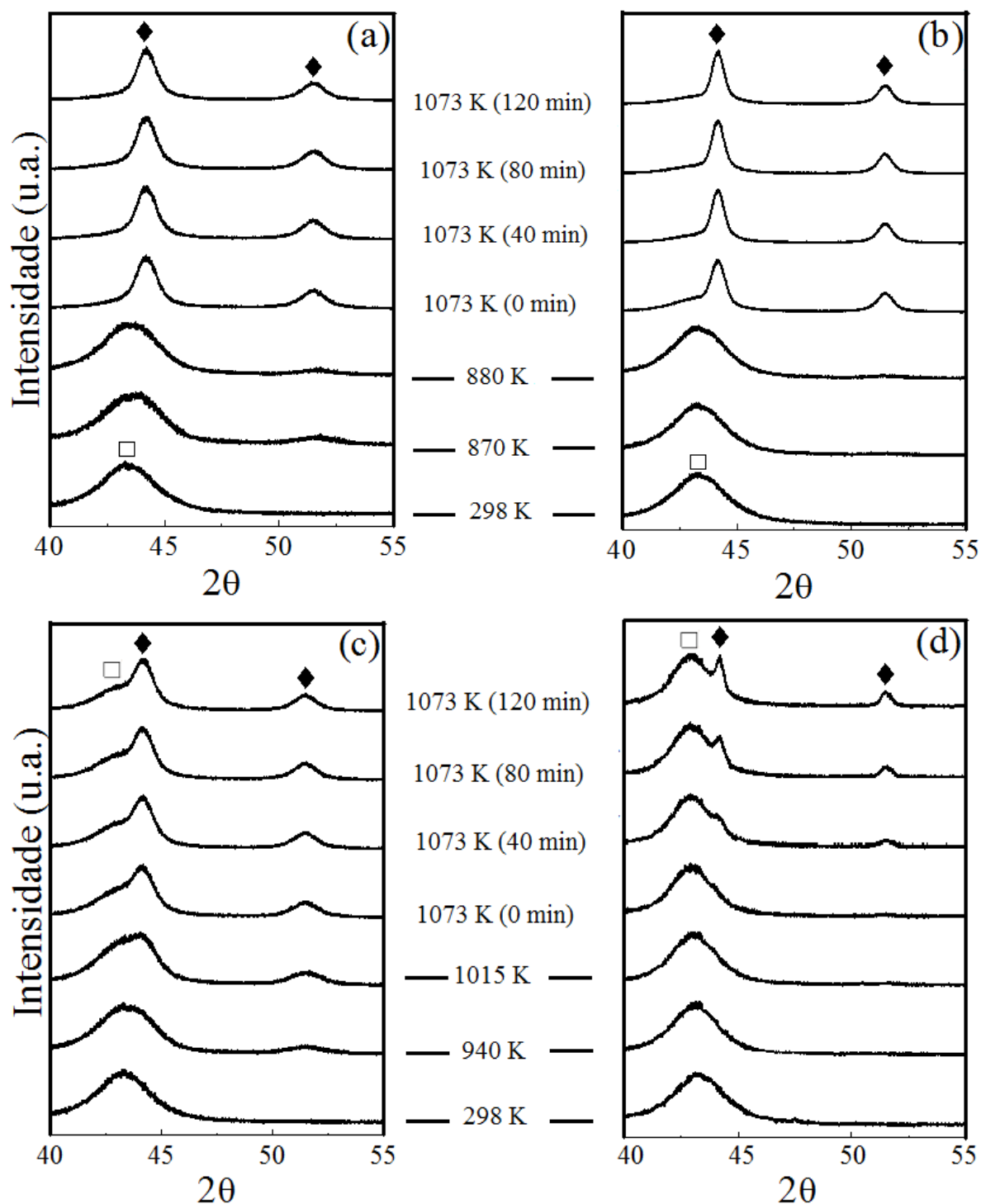


Figura 4.6 - DRX *in situ* obtidos durante o processo de redução dos quatro catalisadores derivados de hidrotalcita. Legenda: (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$; (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$; (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$; (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$; (□) MgO; (♦) Ni⁰. Condições: faixa de 2θ analisado = 40 a 55°; temperatura de redução = 1073 K; tempo de redução = 2 h; taxa de aquecimento = 5 K min⁻¹; atmosfera = 5% H₂/He (100 mL min⁻¹).

A Tabela 4.6 mostra o diâmetro médio de cristalito de Ni após o processo de redução *in situ* a 1073 K por 120 minutos.

Tabela 4.6 – Tamanho médio de cristalito determinado por DRX *in situ* após a redução a 1073 K por 120 minutos.

Amostras	%Ni	Diâmetro Ni (nm) ^a	Dispersão (%) ^a
Ni _{1,64} Mg _{1,36} Al	47,5	7,3	18,6
Ni _{1,24} Mg _{1,76} Al	37,3	12,1	11,3
Ni _{0,74} Mg _{2,26} Al	23,5	7,4	18,3
Ni _{0,5} Mg _{2,5} Al	16,0	20,6	6,6

a – Resultados calculados pelo valor da largura a meia altura do pico de difração de Ni⁰ localizado em 2 θ igual a 51,8°.

De acordo com a Tabela 4.6, observou-se que os catalisadores Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al, Ni_{0,74}Mg_{2,26}Al e Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al apresentaram a mesma tendência dos resultados encontrados na análise de DRX *ex situ* em temperatura ambiente em relação aos diâmetros de partícula. Apenas a amostra Ni_{1,24}Mg_{1,76}Al não apresentou a mesma tendência para os valores encontrados no DRX *ex situ*, o que pode ser devido à algum problema ocorrido durante o procedimento de passivação. De qualquer maneira, na maioria das amostras confirmou-se o resultado de obtenção de maiores tamanhos médios de cristalito de níquel, obtidos para as amostras com menores teores de Ni.

4.1.8 – XANES *in situ*– Redução

A Figura 4.7 mostra as mudanças na estrutura dos catalisadores em relação aos estados de oxidação dos átomos de níquel da temperatura ambiente até o final do processo de redução, como também foi observado no DRX *in situ* (Figura 4.6). As condições de redução foram as mesmas utilizadas para as análises de DRX *in situ* para a redução dos catalisadores apresentadas neste trabalho. A comparação dos espectros dos catalisadores à temperatura ambiente mostrou que não houve diferenças entre os catalisadores, confirmando a similaridade entre suas estruturas.

A redução dos catalisadores Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al (Figura 4.7a), Ni_{1,24}Mg_{1,76}Al (Figura 4.7b), Ni_{0,74}Mg_{2,26}Al (Figura 4.7c) e Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al (Figura 4.7d) foi iniciada nas temperaturas de 872, 882, 942 e 966 K, respectivamente. Isso pode ser observado pela diminuição na intensidade da linha branca (8351 eV) (LUCRÉDIO et al., 2011), que corresponde, na maioria dos casos, à região de máxima absorção do espectro. Após as duas horas de redução pode-se dizer que todos os catalisadores apresentaram-se totalmente reduzidos, uma vez que o último espectro a 1073 K

mostra o desaparecimento total da linha branca, caracterizando a redução do óxido. Além disso, foi possível observar uma relação entre a porcentagem de Ni no precursor e o início de sua temperatura de redução. Quanto maior a porcentagem de Ni na estrutura do catalisador, menor foi sua temperatura inicial de redução, o que foi comprovado também pelos RTPs e DRXs *in situ* para a redução. Este fato pode ser explicado devido à substituição de Mg^{2+} por íons Ni^{2+} , que promove uma menor estabilidade térmica e estrutural do precursor pela menor presença de íons Mg^{2+} e facilidade na redução dos íons Ni^{2+} , com conseqüente diminuição na temperatura de redução.

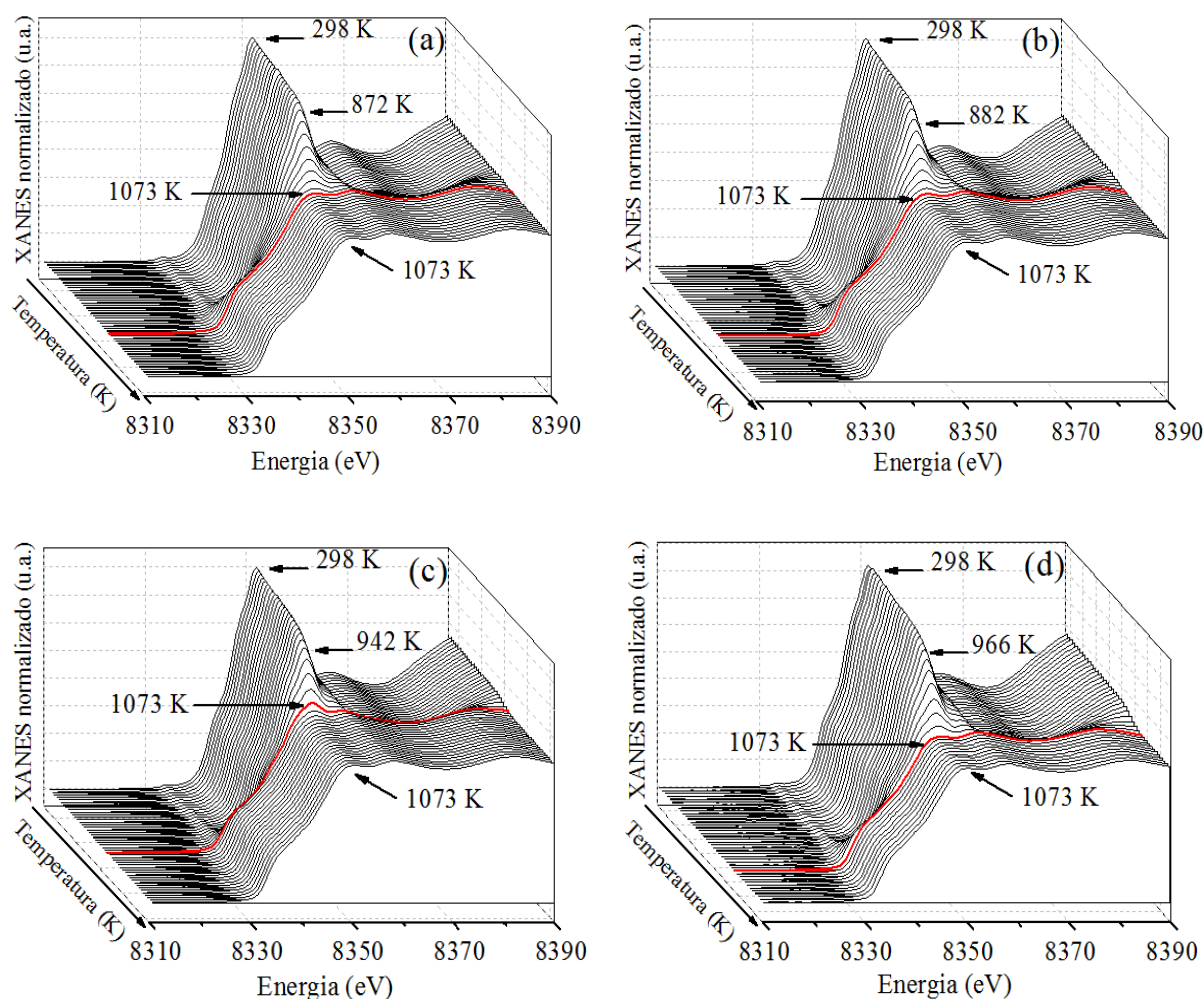


Figura 4.7 – Espectros na região de XANES na borda K do Ni durante todo o processo de redução dos catalisadores derivados de hidrotalcita. Legenda: linha em vermelho indicativa do início do processo isotérmico a 1073 K; (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$; (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$; (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$; (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$. Condições: massa de precursor = 15 mg; energia analisada = 8310 a 8390 eV; temperatura de redução = 1073 K; tempo de redução = 2 h; taxa de aquecimento = 5 K min⁻¹; atmosfera = 5% H₂/He (100 mL min⁻¹).

A Figura 4.8 compara os espectros de XANES *in situ* durante diferentes tempos de redução a 1073 K dos catalisadores estudados. Observou-se que todas as amostras já no primeiro período de 30 minutos em 1073 K estavam todas provavelmente reduzidas, uma vez que os espectros são muito similares ao obtido para a folha de Ni^0 (Figura 3.8) com uma diminuição na intensidade da linha branca. Contudo, conforme foi observado nos DRXs *in situ* para o processo de redução observou-se que os catalisadores apresentaram redução completa possivelmente após 120 min de exposição à superfície redutora. Em relação à pré-borda a 8333 eV, a mesma não sofreu qualquer alteração com a variação do teor de Ni na estrutura dos catalisadores. Desta forma, todos os catalisadores mostraram similaridade em sua estrutura apresentando o mesmo comportamento nos espectros na região de XANES *in situ* durante o processo de ativação (redução).

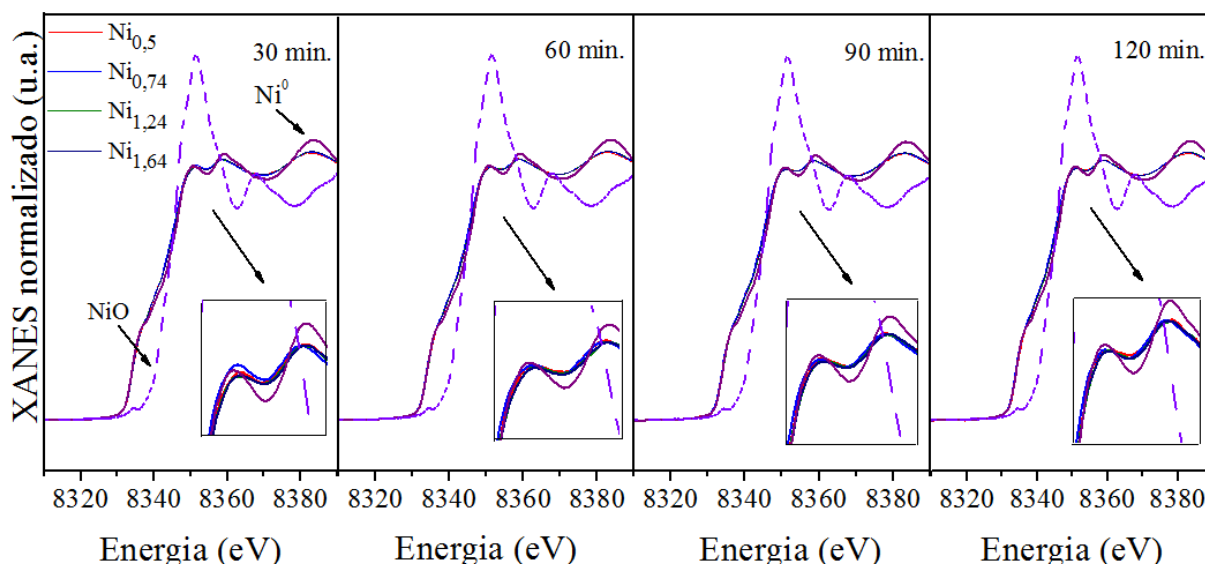


Figura 4.8 – Espectros na região de XANES *in situ* na borda K do Ni durante o processo de redução. Condições: massa de precursor = 15 mg; energia analisada = 8310 a 8390 eV; temperatura de redução = 1073 K; tempo de redução = 2 h; taxa de aquecimento = 5 K min⁻¹; atmosfera = 5% H₂/He (100 mL min⁻¹).

A Figura 4.9 apresenta a combinação linear com espectros das referências de Ni-cfc e NiO para o processo de redução. Observou-se que no início do processo de redução a 303 K as partículas de Ni em todas as amostras apresentam-se na forma de NiO em todas as amostras.

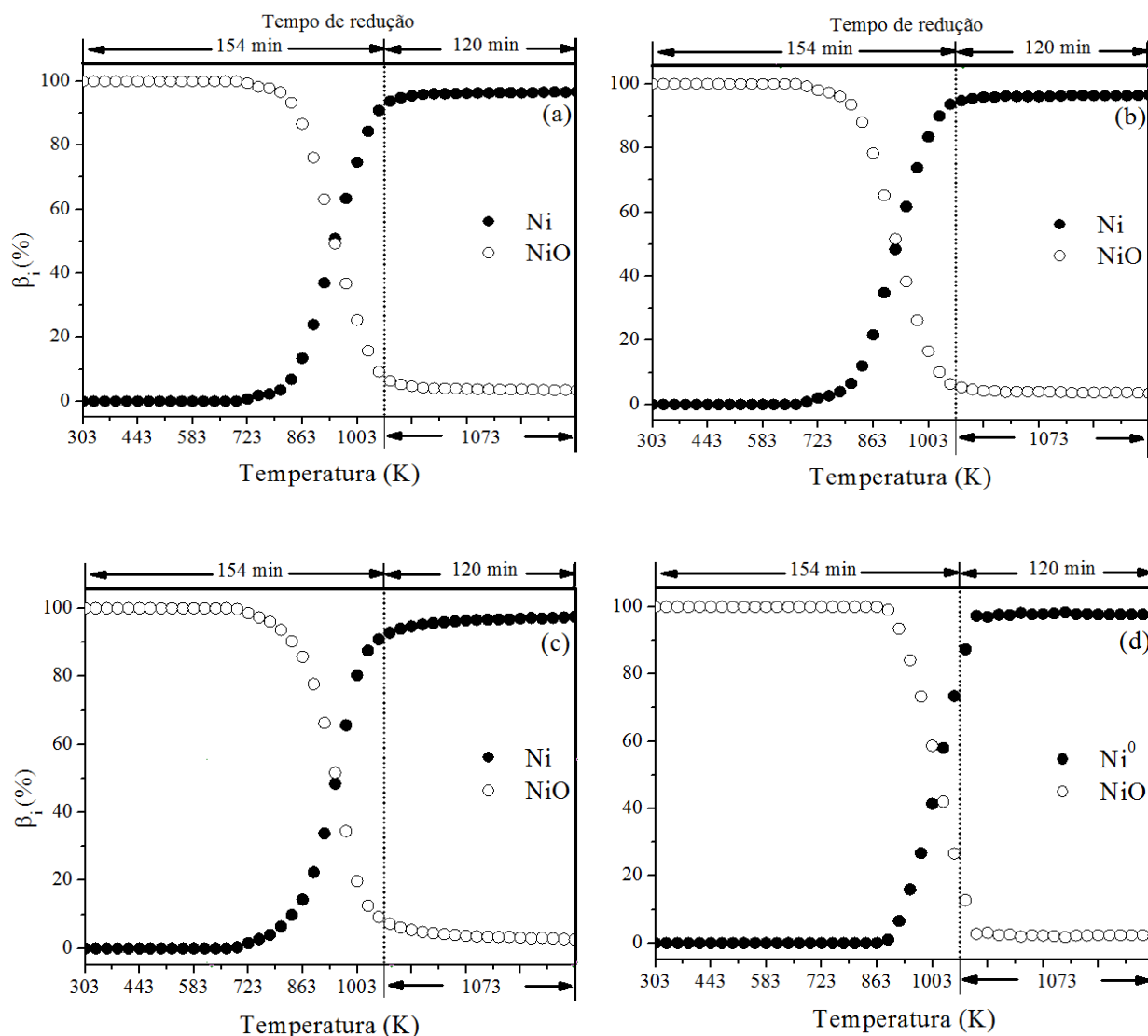


Figura 4.9 – Combinação linear com espectros das referências de Ni-cfc e NiO para o processo de redução. Legenda: (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$; (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$; (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$; (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$.

Para os catalisadores $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$, $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$ (Figura 4.9a, b e c) é possível observar que a estrutura do Ni permanece inalterada até 723 K, quando começa a ocorrer a transição de NiO para Ni^0 (fator $R = 0,03445$, $0,03284$ e $0,02663$, respectivamente. R refere-se ao ajuste dos espectros das amostras à combinação linear dos espectros das referências). Na temperatura de 933 K, o catalisador $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$ (Figura 4.9a) apresenta 36,9% do níquel na forma de Ni^0 e 63,1% na forma de NiO (fator $R = 0,01885$) e no início do patamar a 1073 K (0 min), 94,5% de toda a massa de Ni da amostra se encontra na forma metálica (Ni-cfc) (fator $R = 0,00485$). Em relação ao catalisador $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$ (Figura 4.9b), na temperatura de 1073 K, no início do patamar de redução observou-se também que 93,9% de níquel se encontra na forma

metálica (Ni-cfc) (fator $R = 0,00472$). A mesma tendência foi observada para a amostra $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$ (Figura 4.9c) com 91,4% do níquel na forma de Ni^0 (fator $R = 0,00272$) a 1073 K (0 min). A estrutura do Ni no catalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$ (Figura 4.9d) permaneceu inalterada até 863 K, quando começa a ocorrer a transição de NiO para Ni^0 (fator $R = 0,00658$). Após 20 min a 1073 K, 97,0% do Ni da amostra se encontra na forma metálica (Ni-cfc) (fator $R = 0,00103$). Estes resultados estão de acordo com os resultados encontrados nas análises de DRX e XANES *in situ* no processo de redução (Figuras 4.6 e 4.7, respectivamente).

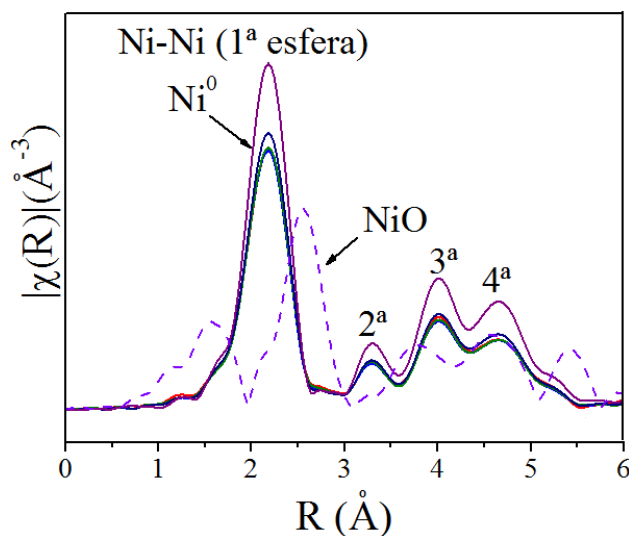
4.1.9 – Espectros de EXAFS *in situ* – Redução

A Figura 4.10 mostra as transformadas de Fourier das oscilações (A) e as oscilações de EXAFS (χ) em função do módulo do vetor de onda do fotoelétron (k) multiplicadas por um fator k^2 (B) na borda K do Ni após o processo de redução dos catalisadores a 1073 K. Os resultados dos ajustes no espaço real após aplicação da transformada de Fourier são mostrados na Tabela 4.5.

De acordo com a Figura 4.10 - A observou-se que as amostras, após a simulação na primeira esfera de coordenação, apresentaram apenas um pico em 2,17 Å, igual ao da referência constituída pela folha de Ni metálico. Este comportamento mostra que todas as amostras estavam totalmente reduzidas após o processo de redução, o que também foi confirmado pelos resultados de DRX e XANES *in situ*. Em relação à Figura 4.10 - B, os ajustes para as oscilações de EXAFS em função do módulo do vetor de onda do fotoelétron multiplicadas por um fator k^2 foram satisfatórios para o intervalo do espectro estudado.

Em relação à Tabela 4.7 observou-se que houve pequenas diferenças em relação ao número de coordenação ou de primeiros vizinhos (n - entre 10,1 e 10,5), distância média entre primeiros vizinhos (r - entre 2,478 e 2,481 Å), fator Debye-Waller estrutural (σ_s^2 - entre 6,6 e $6,9 \times 10^{-3}$ Å²). As contribuições de $n_{\text{Ni-Ni}}$ (10,1-10,5) foram muito significativas, observadas para todos os catalisadores. Estes valores estão de acordo com as variações de XANES e confirma que, após a redução de Ni, encontra-se presente nestes catalisadores sob forma metálica e na forma de cátion. Os valores encontrados para a distância interatômica Ni-Ni nas amostras estão bem próximas do valor simulado para Ni-cfc (2,484 Å), corroborando também com os variações de XANES, confirmando a presença da forma metálica do Ni. Os valores encontrados para o fator Debye-Waller estão dentro da faixa encontrada na literatura para a borda K do Ni que é de $4,3 \times 10^{-3}$ a $9,3 \times 10^{-3}$ Å² (SHENG et al., 2014; REN et al., 2013; ANSPOKS e KUZMIN, 2011; NAGAOKA et al., 2005).

(A)



(B)

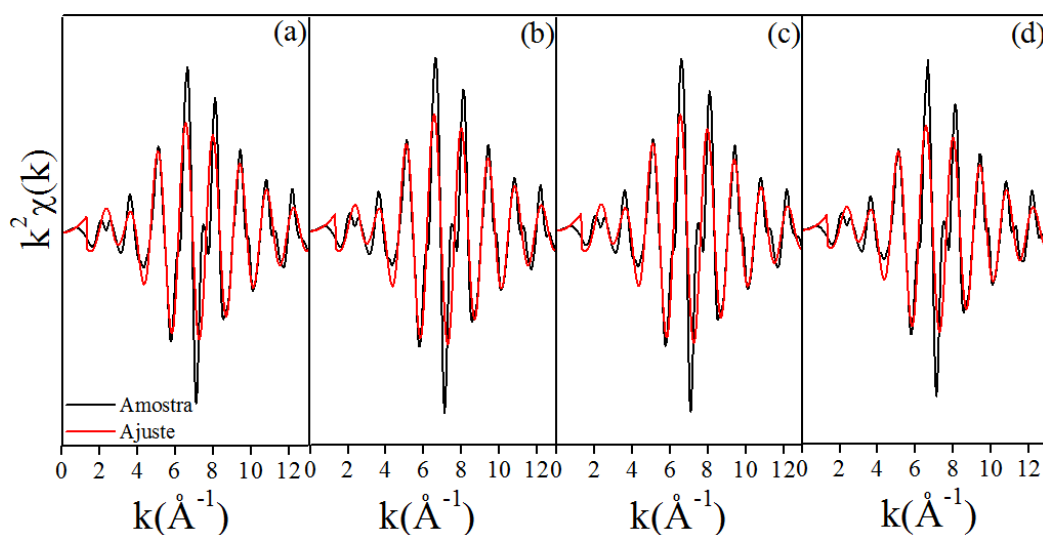


Figura 4.10 – EXAFS na borda K do Ni obtido em temperatura ambiente após redução dos catalisadores derivados de hidrotalcita. (A) Transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS. (B) Oscilações de EXAFS em função do módulo do vetor de onda do fotoelétrón multiplicadas por um fator k^2 : amostras (linhas pretas) e valores ajustados (linhas vermelhas). Legenda: — (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$; — (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$; — (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$; — (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$. Condições: massa de precursor = 15 mg; temperatura de redução = 1073 K; tempo de redução = 2 h; taxa de aquecimento = 5 K min^{-1} ; atmosfera = 5% H_2/He (100 mL min^{-1}).

Tabela 4.7 – Resultados dos ajustes de EXAFS na borda K do Ni obtidos na temperatura ambiente após redução dos catalisadores $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$, $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$ em atmosfera de 5% H_2/He a 1073 K durante 2 h. Foi considerado um espalhamento simples no Ni^0 -*cfc*. As correções das energias da borda de absorção (ΔE_0) foram mantidas fixas nos valores do metal.

Amostras	<i>n</i>	<i>r</i> (Å)	σ_s^2 ($\times 10^{-3}$ Å ²)	ΔE_0 (eV)	Fator $R^{(a)}$
<i>Espalhamento simples Ni-Ni na 1ª esfera de coordenação do Ni⁰-cfc</i>					
<i>Ni⁰-cfc</i>	12	2,484 ($\pm 0,009$)	5,9 ($\pm 0,1$)	6,5 ($\pm 0,1$)	0,000020
$\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$	10,5 ($\pm 0,2$)	2,478 ($\pm 0,003$)	6,6 ($\pm 0,1$)	6,5 (fixo)	0,000081
$\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$	10,1 ($\pm 0,2$)	2,478 ($\pm 0,001$)	6,7 ($\pm 0,2$)	6,5 (fixo)	0,000165
$\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$	10,3 ($\pm 0,2$)	2,481 ($\pm 0,006$)	6,9 ($\pm 0,2$)	6,5 (fixo)	0,000143
$\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$	10,2 ($\pm 0,2$)	2,479 ($\pm 0,003$)	6,8 ($\pm 0,2$)	6,5 (fixo)	0,000221

^(a) Resultante dos ajustes envolvendo o conjunto de variáveis do espalhamento simples Ni-Ni na 1ª esfera de coordenação do Ni^0 -*cfc*.

4.1.10 – DRX *in situ* – Reação

Após o processo de redução, os catalisadores foram analisados *in situ* (Figura 4.11) na temperatura de reação de 873 K por 60 minutos. Após o contato com a mistura reacional (propano + butano + vapor de água + argônio), os catalisadores $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$, $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$ (Figuras 4.11a, b, c e d, respectivamente) não apresentaram possível oxidação devido à liberação de O_2 advindo de sucessivas quebras das moléculas de água na temperatura de reação (873 K). O precursor $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$ (Figura 4.11a) no primeiro contato com a mistura reacional e até os dez primeiros minutos de reação manteve sua estrutura com os picos característicos de níquel reduzido. Entretanto, após 20 minutos de reação é notória a diminuição dos picos característicos de Ni^0 , com aparecimento de dois picos em 2θ igual 43,7° e 50,9°, correspondente à formação de carbono grafite (HARCOURT, 1942).

O precursor $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$ (Figura 4.11b), após o contato com a mistura reacional apresentou mudanças em sua estrutura de acordo com a análise dos picos característicos de Ni reduzido (2θ igual a 44,1 e 51,8°). Observou-se que, após 20 minutos de reação, os picos começaram a diminuir de intensidade e sofreram pequenos deslocamentos na posição dos picos em 2θ , chegando praticamente a desaparecer em 30 minutos de reação. Contudo, após esse período de reação, os picos aumentaram a sua intensidade de forma gradativa.

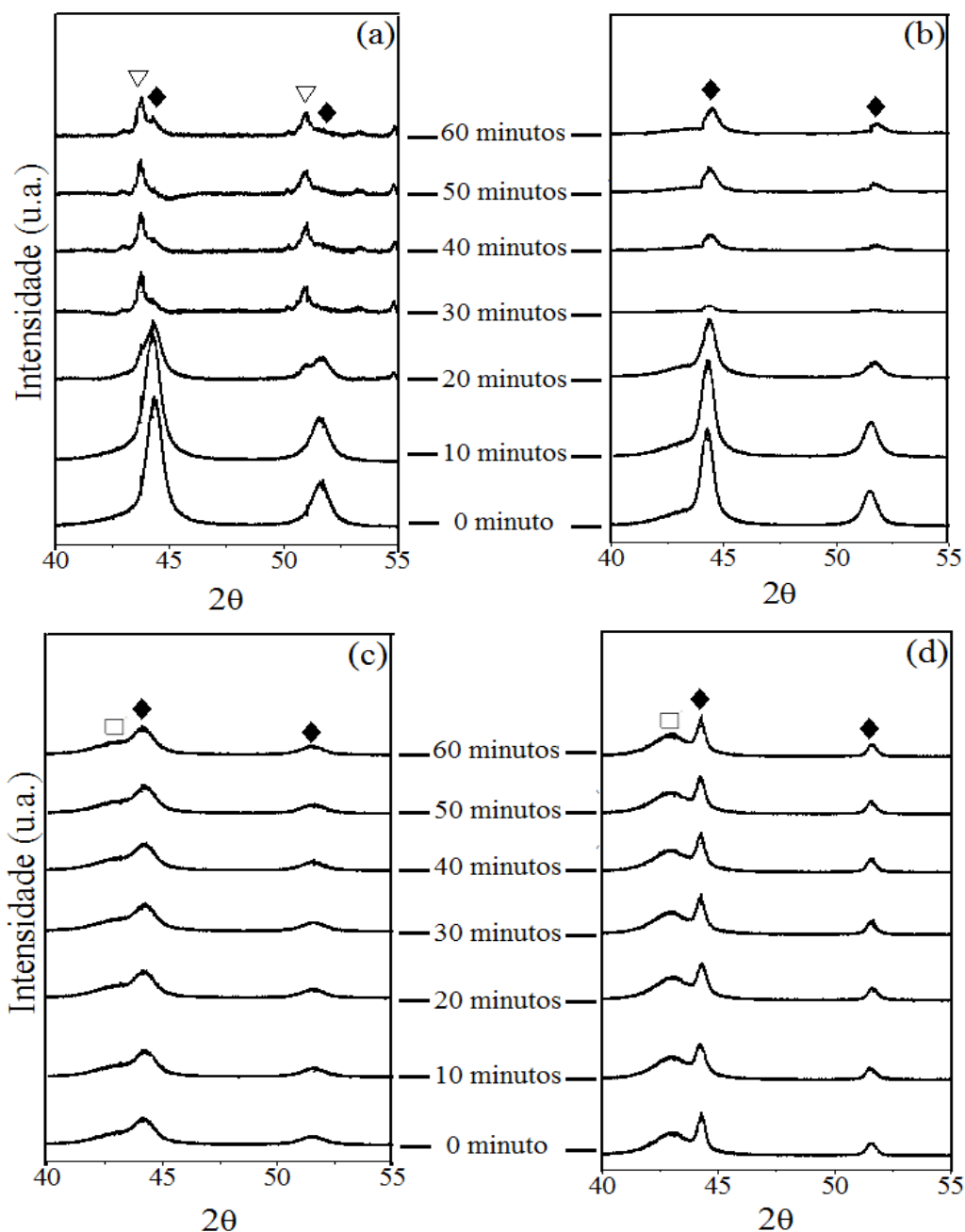


Figura 4.11 - Difrátogramas de DRX *in situ* obtidos durante reação de reforma a vapor dos catalisadores tipo hidrotalcita. Legenda: (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$; (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$; (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$; (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$; (\square) MgO ; (\blacklozenge) Ni^0 ; (∇) C grafite. Condições de análise e reacionais: faixa de 2θ analisado = 40 a 55° ; temperatura de reação = 873 K; tempo de reação = 60 min; fluxos constantes = 20 mL min^{-1} de GLP (50% propano + 50% butano), 28 mL min^{-1} de vapor de água e 142 mL min^{-1} de argônio, com relação molar $\text{H}_2\text{O}/\text{HC}$ (hidrocarboneto) de 7/1; vazão total da mistura reacional = 190 mL min^{-1} .

Possivelmente, o que ocasionou a diminuição e deslocamento dos picos foi à geração e deposição de coque filamentosos (SWIERCZYNSKI et al., 2008), gerado em altas temperaturas

sobre catalisadores de Ni. É importante salientar que a formação desses depósitos de $C_{(s)}$ não causa a desativação do sítio em períodos curtos de reforma (GONZALÉZ et al., 2013). Porém, observa-se um aumento na intensidade dos picos característicos de Ni^0 após 30 minutos de reação. O acúmulo de coque sobre a superfície do precursor pôde ser visualizado após a retirada do porta-amostra da unidade de análise de DRX *in situ* realizado no LNLS. Os catalisadores $Ni_{0,74}Mg_{2,26}Al$ e $Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al$ (Figuras 4.11c e d), mantiveram suas estruturas estáveis, sem mudanças nos picos referentes ao Ni^0 e MgO e sem ocorrência de oxidação pela contato com a mistura reacional.

4.1.11 – XANES *in situ* – Reação

Os espectros na região de XANES normalizados *in situ* para a reação a 873 K dos catalisadores derivados de hidrotalcita podem ser vistos na Figura 4.12.

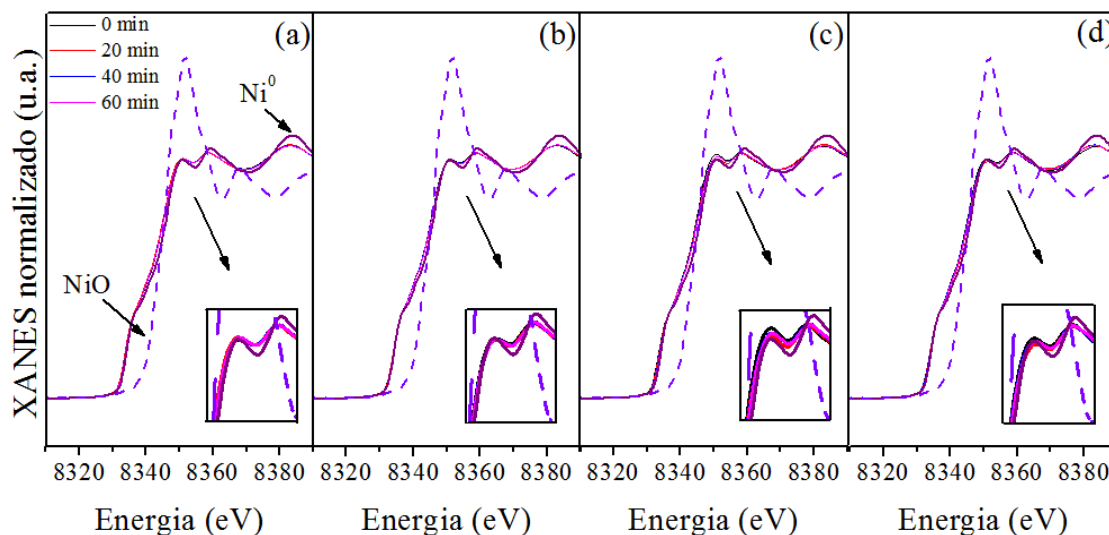


Figura 4.12 – Espectros na região de XANES *in situ* na borda K do Ni durante o processo de reação a 873 K dos catalisadores derivados de hidrotalcita. Legenda: (a) $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$; (b) $Ni_{1,24}Mg_{1,76}Al$; (c) $Ni_{0,74}Mg_{2,26}Al$; (d) $Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al$. Condições: massa de precursor = 15 mg; energia analisada = 8310 a 8390 eV; tempo de reação = 60 min; fluxos constantes = 20 mL min⁻¹ de GLP (50% propano + 50% butano), 28 mL min⁻¹ de vapor de água e 142 mL min⁻¹ de argônio, com relação molar H_2O/HC (hidrocarboneto) de 7/1; vazão total da mistura reacional = 190 mL min⁻¹.

Observou-se que os espectros não apresentaram qualquer mudança significativa no aumento da linha branca, o que caracterizaria, neste caso, a oxidação dos catalisadores.

Entretanto, o catalisador $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$ (Figura 4.12c) sofreu uma leve oxidação no primeiro contato com a mistura reacional (0 min) e voltou a se reduzir, possivelmente, pela presença de H_2 livre como agente redutor da reação a vapor do GLP a 873 K.

4.1.12 – Espectros de EXAFS *in situ* – Reação

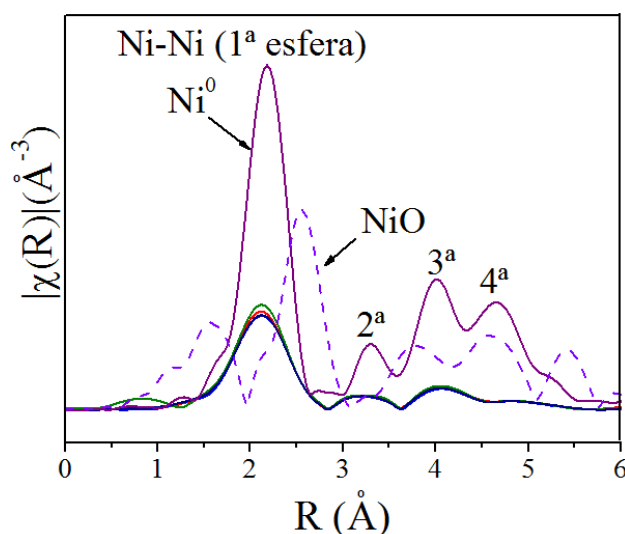
A Figura 4.13 mostra as transformadas de Fourier das oscilações (A) e as oscilações de EXAFS (χ) em função do módulo do vetor de onda do fotoelétron (k) multiplicadas por um fator k^2 (B) para a borda K do Ni após o processo de reforma a vapor. Os resultados dos ajustes no espaço real após aplicação da transformada de Fourier são mostrados na Tabela 4.8.

De acordo com a Figura 4.13 – A e com a Tabela 4.8, os catalisadores permaneceram ainda reduzidos após a reação de reforma a vapor do GLP, uma vez que continuaram apresentando perfis similares e picos característicos em 2,14 Å, próximos ao valor encontrado para a referência de Ni^0 simulada (2,17 Å). Este resultado corrobora com os resultados encontrados nas análises de DRX e XANES *in situ* para o processo de reação. Observou-se também a semelhança entre o espectro de EXAFS do padrão de Ni^0 e os espectros dos catalisadores, com número de coordenação do níquel variando de 10,4 a 11,2 (NAGAOKA et al., 2006).

Em relação às distâncias interatômicas $r_{\text{Ni-Ni}}$ (2,465 a 2,469) observou-se que os catalisadores apresentaram valores muito próximos do valor simulado encontrado para o padrão de Ni-cfc (2,484 Å), corroborando também com as variações de XANES, confirmando a presença da forma metálica do Ni.

Os altos valores encontrados para o fator Debye-Waller, variando de 16,4 a 16,7 $\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ (Tabela 4.8), podem ser atribuídos à temperatura elevada. Esses valores foram em média 2,5 vezes maiores do que os encontrados para os mesmos catalisadores durante o processo de redução. Desta forma, tanto as diferenças encontradas na intensidade dos picos da Transformada de Fourier quanto aos altos valores do fator Debye-Waller devem estar relacionados com a desordem térmica das partículas de níquel em alta temperatura (GONZALEZ-DELACRUZ et al., 2012).

(A)



(B)

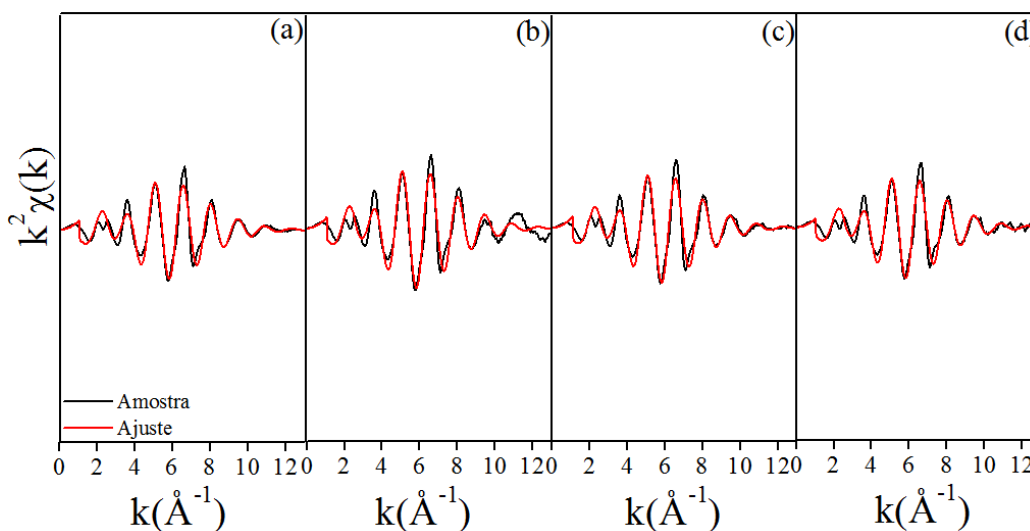


Figura 4.13 - EXAFS na borda K do Ni obtidos durante a reação de reforma a vapor do GLP dos catalisadores derivados de hidrotalcita. Transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS (A). Oscilações de EXAFS em função do módulo do vetor de onda do fotoelétron multiplicadas por um fator k^2 (B): amostras (linhas pretas) e valores ajustados (linhas vermelhas). Legenda: — (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$; — (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$; — (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$; — (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$. Condições: massa de precursor = 15 mg; energia analisada = 8310 a 8390 eV; temperatura de reação = 873 K; tempo de reação = 60 min; fluxos constantes = 20 mL min⁻¹ de GLP (50% propano + 50% butano), 28 mL min⁻¹ de vapor de água e 142 mL min⁻¹ de argônio, com relação molar H₂O/HC (hidrocarboneto) de 7/1; vazão total da mistura reacional = 190 mL min⁻¹.

Tabela 4.8 – Resultados dos ajustes de EXAFS na borda K do Ni obtidos a 873 K durante a reação a vapor do GLP dos catalisadores derivados de hidrotalcita. Foi considerado um espalhamento simples no Ni^0 -cfc.

Amostras	n	r (Å)	σ_s^2 ($\times 10^{-3}$ Å ²)	ΔE_0 (eV)	Fator $R^{(a)}$
<i>Espalhamento simples Ni-Ni na 1ª esfera de coordenação do Ni^0-cfc</i>					
Ni^0 -cfc	12	2,484 ($\pm 0,009$)	5,9 ($\pm 0,1$)	6,5 ($\pm 0,1$)	0,000020
Ni _{1,64} Mg _{1,36} Al	10,4 ($\pm 0,2$)	2,466 ($\pm 0,003$)	16,6 ($\pm 0,3$)	4,6 ($\pm 0,2$)	0,000572
Ni _{1,24} Mg _{1,76} Al	11,2 ($\pm 0,3$)	2,465 ($\pm 0,001$)	16,4 ($\pm 0,3$)	4,3 ($\pm 0,2$)	0,000511
Ni _{0,74} Mg _{2,26} Al	10,4 ($\pm 0,3$)	2,469 ($\pm 0,006$)	16,7 ($\pm 0,3$)	4,8 ($\pm 0,3$)	0,000802
Ni _{0,5} Mg _{2,5} Al	10,6 ($\pm 0,3$)	2,465 ($\pm 0,003$)	16,5 ($\pm 0,3$)	4,2 ($\pm 0,3$)	0,000653

^(a) Resultante dos ajustes envolvendo o conjunto de variáveis do espalhamento simples Ni-Ni na 1ª esfera de coordenação do Ni^0 -cfc.

4.2 – Reação de reforma a vapor do GLP a 873 K

Os valores de conversão de propano e butano em função do tempo de reação obtidos durante a reforma a vapor dos catalisadores Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al, Ni_{1,24}Mg_{1,76}Al, Ni_{0,74}Mg_{2,26}Al e Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al durante 24 h e as conversões de equilíbrio a 873 K estão apresentados na Figura 4.14.

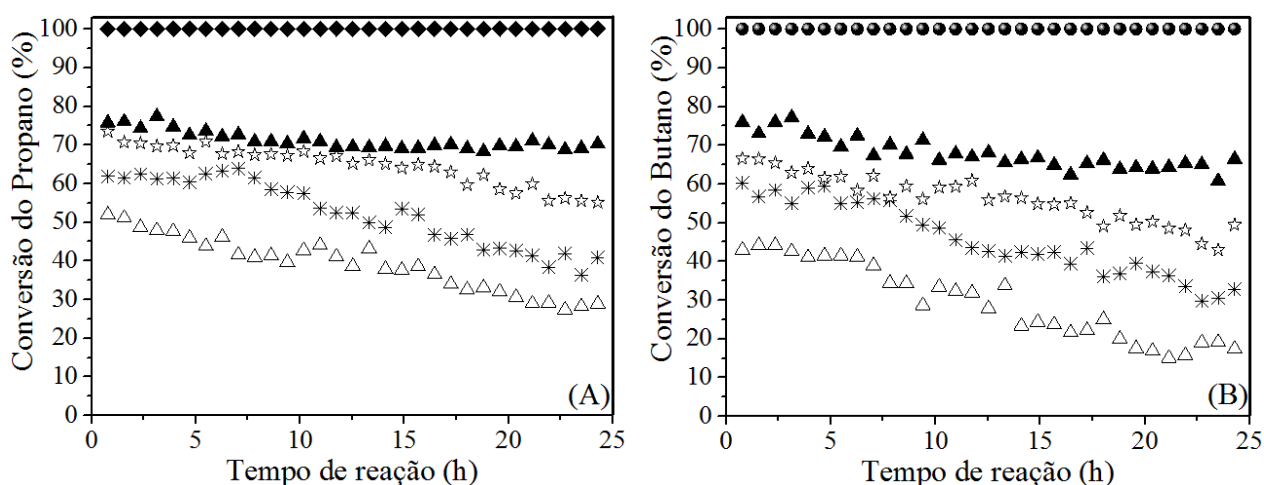


Figura 4.14 – Conversão de propano (A) e do butano (B) em função do tempo de reação obtido durante a reforma a vapor a 873 K dos catalisadores derivados de hidrotalcita. Legenda: (▲) Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al; (☆) Ni_{1,24}Mg_{1,76}Al; (*) Ni_{0,74}Mg_{2,26}Al; (△) Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al; (◆) conversão de equilíbrio do propano; (●) conversão de equilíbrio do butano. Condições reacionais: massa de precursor = 7,5 mg; temperatura de reação = 873 K; tempo de reação = 24 h; fluxos constantes = 20 mL min⁻¹ de GLP (50% propano + 50% butano), 136 mL min⁻¹ de vapor de água e 44 mL min⁻¹ de argônio, com relação molar H₂O/HC (hidrocarboneto) de 7/1; vazão total da mistura reacional = 200 mL min⁻¹.

De acordo com a Figura 4.14 (A e B) a conversão de equilíbrio é total para o propano e para o butano nas condições estudadas (relação molar $\text{H}_2\text{O}/\text{GLP} = 7/1$). Silva et al. (2015) realizaram a análise termodinâmica e experimental da reforma a vapor e oxidativa do GLP com precursores derivados de perovskita na temperatura de 873 K (relação molar $\text{H}_2\text{O}/\text{GLP} = 3,5/1$) e observaram que a conversão de equilíbrio para o propano e para o butano foi total.

Em relação aos catalisadores, observou-se uma clara tendência em relação à porcentagem de Ni na estrutura dos catalisadores e sua atividade catalítica. Os catalisadores com maiores porcentagens de Ni em suas estruturas ($\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$) apresentaram uma menor desativação durante as 24 horas de reação de reforma a vapor do GLP. Esta estabilidade pode ser explicada pela maior quantidade de Ni na estrutura dos catalisadores e pela maior dispersão das partículas de níquel no catalisador. Além disso, menores tamanhos de partícula de Ni^0 inibem a formação de carbono.

Os catalisadores $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$ apresentaram as menores conversões para propano e butano durante o período reacional, possivelmente devido a menor porcentagem e dispersão de Ni. Essa desativação provavelmente não foi ocasionada pelo processo de oxidação, uma vez que, de acordo com as análises de DRX e XANES *in situ* (Figura 4.11 e 4.12, respectivamente), as amostras não apresentaram a formação de picos característicos de NiO e permaneceram reduzidas por todo o processo de reforma a vapor do GLP por um período de 60 minutos.

A Figura 4.15 apresenta as frações molares dos produtos na fase gasosa obtidos durante a reforma a vapor do GLP para todos os catalisadores. Observou-se que os catalisadores (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$, (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$, (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$ e (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$ apresentaram a formação dos mesmos produtos na reforma a vapor do GLP a 873 K: H_2 , CO, CO_2 e CH_4 . Estes resultados também foram observados por Silva et al. (2015), que realizaram a reforma a vapor do GLP a temperatura de 873 K com catalisadores tipo perovskita $\text{La}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ($x=0$; 0,05 e 0,1), Shen et al. (2011), em temperaturas inferiores em torno de 673-773 K na pré-reforma do GLP utilizando catalisadores Ni/MgxAl e Moon (2008) que realizou a reforma a vapor do GLP com catalisadores tipo hidrotalcita do complexo Ni/Mg/Al dopados com 0,3% de Ru e Rh. O precursor $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$ (Figura 4.15a) apresentou, em média, 62,5% de fração molar de H_2 . Este resultado pode ser justificado pelos valores do diâmetro de partícula e dispersão de Ni encontrados para o precursor $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$, conferindo, possivelmente um maior número de sítios ativos expostos de níquel e consequentemente maior atividade catalítica. Em relação às análises de DRX *in situ* (Figura 4.11) para a reforma a vapor do GLP observou-se que houve uma notória diminuição nos picos característicos de Ni^0 do precursor $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$.

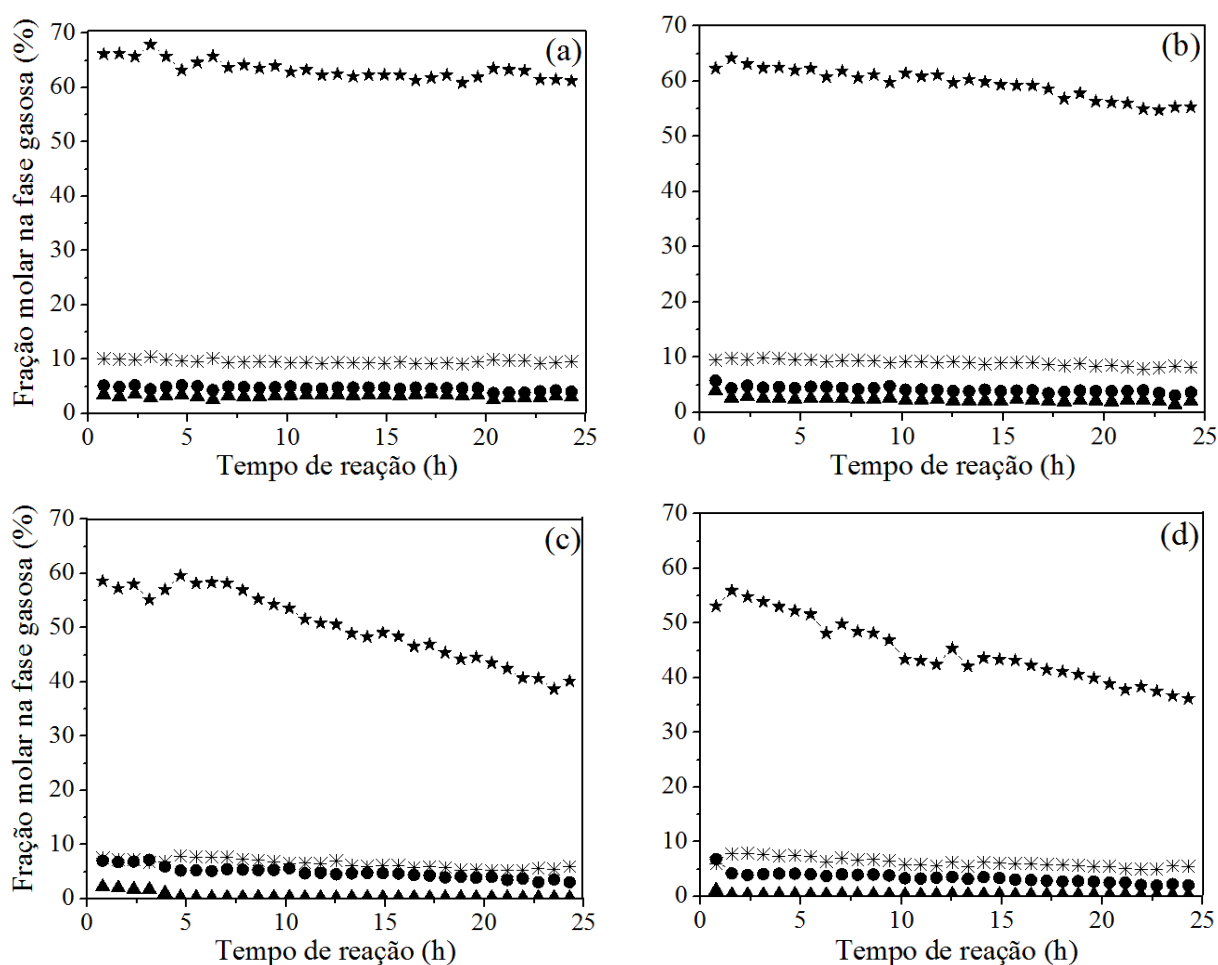


Figura 4.15 – Fração molar dos produtos na fase gasosa em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade dos catalisadores tipo hidrotalcita na reforma a vapor do GLP a 873 K. Legenda: (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$; (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$; (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$; (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$; (★) H_2 ; (●) CO ; (*) CO_2 ; (▲) CH_4 . Condições reacionais: massa de precursor = 7,5 mg; tempo de reação = 24 h; fluxos constantes = 20 mL min^{-1} de GLP (% propano + 50% butano), 136 mL min^{-1} de vapor de água e 44 mL min^{-1} de argônio, com relação molar $\text{H}_2\text{O}/\text{HC}$ (hidrocarboneto) de 7/1; vazão total da mistura reacional = 200 mL min^{-1} .

Essa notória diminuição nos picos característicos de Ni^0 do precursor $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$ pode estar relacionado a um maior depósito de carbono filamentosos (SWIERCZYNSKI et al., 2008) que não gerou a desativação do material. A análise de XANES *in situ* do precursor $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$ (Figura 4.12a) mostra que ele permaneceu reduzido por todo o período de reação, apresentando, assim, características favoráveis para o processo de reforma como alta atividade catalítica e estabilidade. Além da possível formação de carbono filamentosos, Raberg et al. (2007) observaram que catalisadores do sistema $\text{Ni}/\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ e Ni/MgO apresentaram basicidade intermediária correspondente a um equilíbrio ideal entre CO_2 /carbonato. Isso faz o catalisador

ser suficientemente estável através da proteção das partículas de Ni da desativação por acúmulo de carbono e sinterização do metal.

O catalisador $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$ (Figura 4.15b) apresentou em torno de 60% de fração molar para H_2 durante as 24 horas de reação de reforma a vapor do GLP. Os valores encontrados para a conversão de GLP e fração molar de H_2 apresentados pelo catalisador $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$ podem ser também, justificados pelos valores de seu diâmetro e dispersão de partícula de Ni, bem como pelo seu estado de redução durante todo o período de reforma a vapor apresentado pela análise de XANES *in situ* (Figura 4.12). O catalisador $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$ mesmo apresentando mudanças em sua estrutura (DRX *in situ* – Figura 4.11), com diminuição na intensidade dos picos de DRX após 20 minutos de reação e perda quase total de intensidade dos picos de difração após 30 minutos, possivelmente pela geração e depósito de carbono filamentosos (SWIERCZYNSKI et al., 2008) não sofreu processo de desativação acentuado por deposição e/ou oxidação durante o período reacional.

Já o catalisador $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$ (Figura 4.15c) produziu no início do processo reacional cerca de 60% de fração molar de H_2 , permanecendo estável por um período de oito horas (Figura 4.12). Após esse período este material iniciou o processo de desativação, chegando ao final das 24 horas com aproximadamente 40% da fração molar dos produtos para H_2 . Os resultados encontrados para as análises de DRX *in situ* para o processo de reforma a vapor por um período de 60 minutos (Figura 4.11) mostraram que o precursor permaneceu estável por este período sem mudanças em sua estrutura, não apresentando a formação de picos referentes ao NiO, o que poderia caracterizar sua oxidação e possível desativação. Contudo, nas análises de XANES *in situ* (Figura 4.12) para a reforma a vapor do GLP, este precursor apresentou nos 20 minutos iniciais de reação uma pequena oxidação, possivelmente pelo contato com a mistura reacional. Contudo, o H_2 produzido pelo processo de reforma pode ter ocasionado novamente na redução do material (DANTAS et al., 2013). Em relação ao precursor $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$ (Figura 4.15d), nas duas primeiras horas de reação houve a formação de aproximadamente 50% da fração molar dos produtos para H_2 . Porém, após esse período o precursor $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$ apresentou processo de desativação com queda acentuada no valor da fração molar de H_2 , chegando ao final das 24 horas a 35%, de acordo com a Figura 4.15. Este resultado pode estar associado à menor quantidade de sítios de Ni expostos, bem como menor dispersão de suas partículas, ocasionando menor atividade catalítica e geração de H_2 .

Takehira e Shishido (2000) que investigaram a reforma a vapor do metano com a utilização de catalisadores derivados de hidrotalcita do complexo Ni-Mg-Al, pelo método de coprecipitação e por impregnação na temperatura de 1073 K. Os autores afirmaram que a alta

atividade catalítica dos catalisadores obtidos por co-precipitação foi devido à alta estabilidade e dispersão dos íons de Ni presentes na estrutura. Laosiripojana e Assabumrungrat (2006) propuseram um mecanismo para a quebra do GLP e formação de carbono através da reforma a vapor. Assim, a reforma, possivelmente, ocorreu devido às seguintes reações:

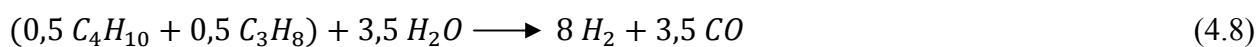


De acordo com os autores as Equações (4.6) e (4.7) são favoráveis a baixas temperaturas, sendo as Equações (4.1) a (4.5) termodinamicamente desfavoráveis. A Equação (4.5), denominada reação de Boudouard, e as Equações de decomposição de hidrocarbonetos são as principais vias para a formação de carbono a temperaturas elevadas.

Rostrup-Nielsen e Sehested (2002) propuseram um mecanismo de cisão de cadeias carbônicas formadas por hidrogênio e carbono através da reforma a vapor com catalisadores contendo Ni. Este mecanismo pode explicar os resultados encontrados para a reforma a vapor do GLP. Segundo os autores, as moléculas dos hidrocarbonetos são adsorvidas no sítio ativo do catalisador com formação de espécies $C_nH_m^*$ sofrendo cisões resultando em compostos carbonáceos. A dissociação das moléculas de água a altas temperaturas libera espécies de oxigênio que podem se ligar aos compostos carbonáceos (C_s), formando CO e CO_2 . Contudo a quantidade de água e a sua respectiva dissociação em temperaturas adequadas devem ser suficientes para formar compostos gasosos e liberar a superfície do catalisador do carbono formado, que pode permanecer adsorvido aos sítios ativos, ocasionando a desativação do precursor.

As reações de reforma a vapor do GLP a 873 K em catalisadores derivados do tipo hidrotalcita resultaram em frações molares em base seca de H_2 com valores variando de 62,5 a 35% ($Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$ e $Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al$, respectivamente) e frações molares de compostos carbonáceos, CO_2 , CO e CH_4 , em torno de 10, 5 e 1%, respectivamente. Estes resultados mostram que, possivelmente, o C_s advindo do processo de reforma a vapor do GLP permaneceu adsorvido na superfície do sítio ativo dos catalisadores, uma vez que a dissociação da molécula

de água nesta temperatura não foi suficiente para liberar quantidades de espécies de O_2 responsável pela formação dos compostos gasosos (CO e CO_2) e sucessiva limpeza da superfície catalítica. Contudo, o carbono formado pela quebra das moléculas de GLP na reforma a vapor e adsorvido na superfície dos sítios ativos dos catalisadores não ocasionou a desativação das amostras com maiores quantidades de Ni durante o período de reação ($Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$ e $Ni_{1,24}Mg_{1,76}Al$ – Figura 4.15a e b) devido a possível formação de carbono filamentosos. A provável formação de carbono filamentosos e adsorção na superfície dos catalisadores resultaram em uma relação H_2/CO (Figura 4.16) variando, em média, de 10 a 13, cerca de 5 vezes maior do que a estequiometria para a reforma a vapor que é de 2,29 - Equação (4.8).



Desta forma, possivelmente, ocorreu a decomposição do GLP até a formação de C_s e a quantidade de oxigênio da dissociação da água na temperatura de 873 K foi insuficiente para remover os depósitos de carbono e produzir CO e CO_2 , reduzindo a relação H_2/CO , o que caracterizaria o processo de reforma a vapor do GLP.

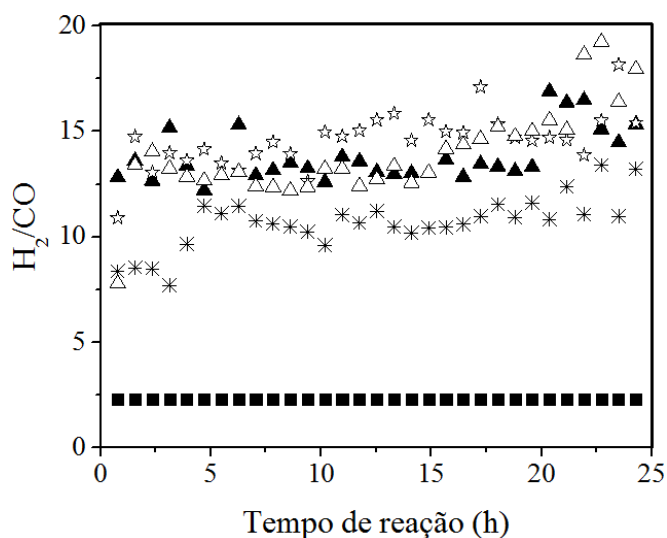


Figura 4.16 - Relação molar H_2/CO obtida em função da temperatura para a reforma a vapor do GLP na temperatura de 873 K para os catalisadores tipo hidrotalcita. Legenda: (■) estequiométrico; (▲) $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$; (☆) $Ni_{1,24}Mg_{1,76}Al$; (✱) $Ni_{0,74}Mg_{2,26}Al$; (△) $Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al$. Condições reacionais: massa de precursor = 7,5 mg; tempo de reação = 24 h; fluxos constantes = 20 mL min⁻¹ de GLP (50% propano + 50% butano), 136 mL min⁻¹ de vapor de água e 44 mL min⁻¹ de argônio, com relação molar H_2O/HC (hidrocarboneto) de 7/1; vazão total da mistura reacional = 200 mL min⁻¹.

Com esses resultados, observou-se que, possivelmente, apenas uma pequena parte do C_s (coque) foi removido da superfície do precursor, justificando a formação de carbono filamentos, uma vez que os catalisadores com maiores cargas de Ni ainda apresentaram atividade catalítica considerável após o período reacional.

4.2.1 – Análise Termogravimétrica dos catalisadores após a Reforma a Vapor do GLP a 873 K

Os perfis de perda de massa e das derivadas da variação de massa em relação à formação de coque e a quantidade de carbono depositado dos catalisadores derivados de hidrotalcita após a reforma a vapor do GLP a 873 K estão apresentados na Figura 4.17 e na Tabela 4.9, respectivamente.

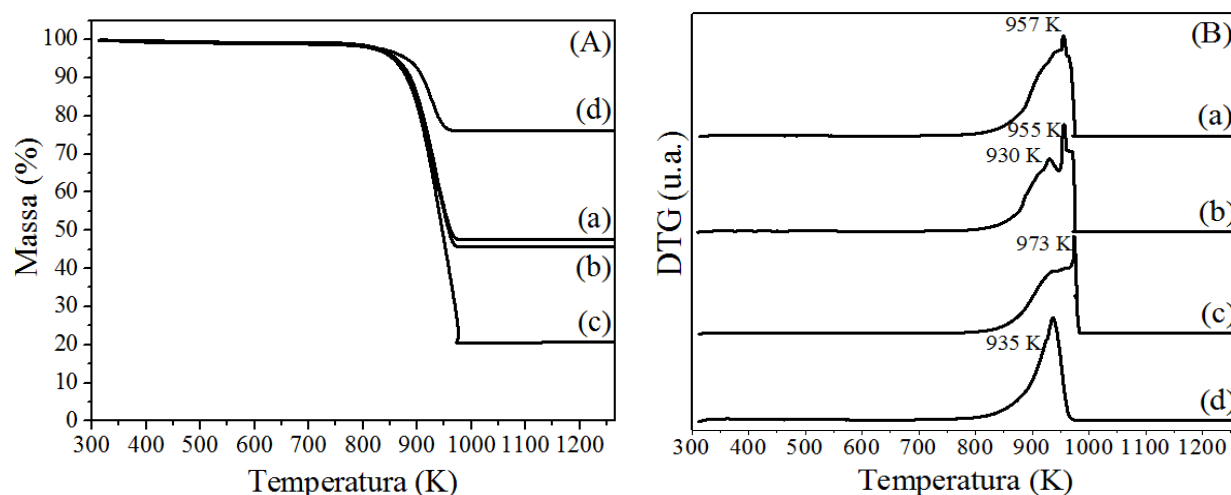


Figura 4.17 – Perfis de perda de massa (A) e das derivadas da variação de massa (B) em relação à formação de coque dos catalisadores derivados de hidrotalcita após reação a vapor a 873 K por 24 h. Legenda: (a) $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$; (b) $Ni_{1,24}Mg_{1,76}Al$; (c) $Ni_{0,74}Mg_{2,26}Al$; (d) $Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al$. Condições de análise: massa de precursor + quartzo ≈ 12 mg; taxa de aquecimento = 10 K min^{-1} ; temperatura final = 1273 K; fluxo com 5% em volume de ar.

Tabela 4.9 – Carbono depositado sobre a superfície do precursor durante o tempo de reação de 24 horas da reforma a vapor do GLP a 873 K.

Amostras	Perda de massa (%)	Carbono depositado ($\text{mg C. gcat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$)
$Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$	52,0	31,4
$Ni_{1,24}Mg_{1,76}Al$	54,0	31,7
$Ni_{0,74}Mg_{2,26}Al$	79,4	44,4
$Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al$	23,7	14,0

Dentre os catalisadores, o $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$ (Figura 4.17d - A) apresentou a menor perda de massa (23,7%) em relação à formação de carbono (coque) durante o período de reforma (Tabela 4.9). Este fato possivelmente pode ser explicado pela grande quantidade de Mg presente na estrutura do precursor. De acordo com Roh et al. (2007), a deposição de carbono é favorecida em superfícies ácidas, sendo atenuada pela presença de MgO , o que pode ser comprovada pela relação molar entre Ni/Mg (Tabela 4.2). A presença de MgO pode ser comprovada pelas análises de DRX *in situ* pós redução, com a formação de um ombro em 2θ igual a $43,06$ (ICSD 9863) referente ao óxido de magnésio. Outros fatores que justificam a baixa atividade catalítica e desativação do catalisador foram o baixo teor de níquel na estrutura (16,0%), maior diâmetro de partícula e baixa dispersão (Tabela 4.4). Shen et al. (2011) estudaram catalisadores derivados de hidrotalcita Ni/Mg/Al, com o teor em peso de Ni constante em 10%, e mostraram que a conversão de GLP na pré-reforma a 673 K apresentou uma dependência com a relação molar entre Mg/Al. De acordo com eles, quanto maior essa relação, menor era a conversão de GLP, devido ao menor grau de redução do Ni^{2+} nos catalisadores Ni/MgxAl. Este efeito foi observado para os catalisadores sintetizados neste trabalho, que tiveram também uma dependência maior com a quantidade de Mg presente em sua estrutura.

Em relação às derivadas da variação de massa (Figura 4.17 - B), observou-se que houve a formação de picos exotérmicos a temperaturas altas, variando de 935 a 957 K. Este pico está associado à oxidação do carbono filamentososo (SWIERCZYNSKI et al., 2008). O carbono filamentososo é formado quando o carbono dissolve-se na estrutura do níquel e, em seguida, precipita atrás das partículas de níquel, retirando-as para fora do suporte catalítico e formando os filamentos. De acordo com González et al. (2013) este tipo de carbono sobre catalisadores de Ni conduz à desativação após longos tempos de reação e dependendo do tipo de precursor, o mesmo permanece com atividade catalítica mesmo com a formação desse tipo de carbono, que pode causar a obstrução do reator e queda de pressão após muitas horas de reação. Este fato também não foi observado nas reações de reforma a vapor estudadas nesta tese, uma vez houve quedas menos acentuadas na fração molar de H_2 para todas as amostras.

4.3 – Comparação das reações de reforma a vapor do GLP a 873, 1073 e 1173 K

Para encontrar melhores condições para o processo de reforma a vapor do GLP a reação foi realizada no catalisador $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$, em temperaturas superiores a 873 K, como 1073 e 1173 K. A Figura 4.18 apresenta a conversão de propano e butano nas diferentes temperaturas de reação para o precursor $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$. As frações molares de H_2 , CO e a relação molar entre

H₂/CO obtidos a partir da reação de reforma a vapor do GLP para o precursor Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al em diferentes temperaturas são mostrados na Figura 4.19.

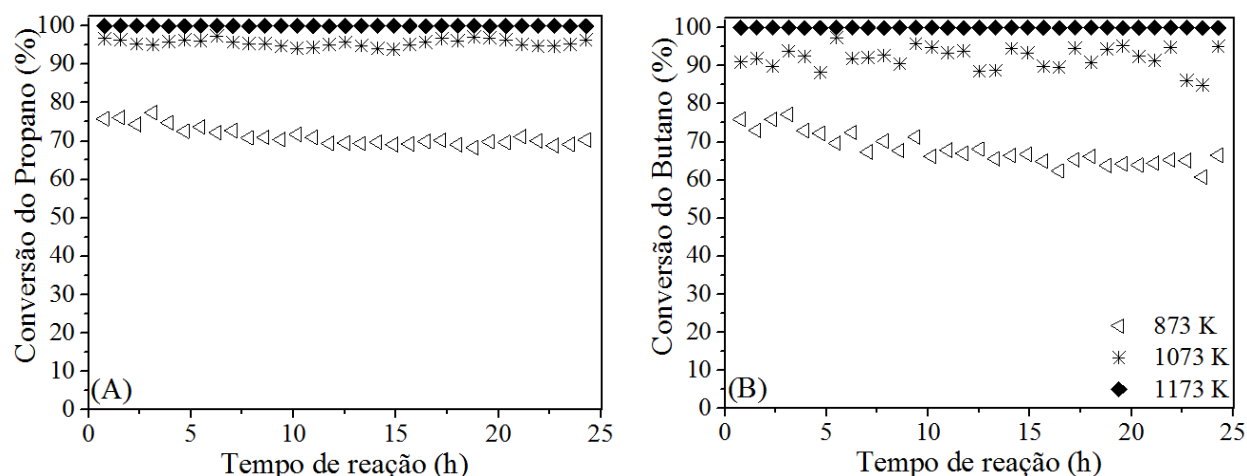


Figura 4.18 – Conversão de propano (A) e butano (B) em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade do precursor Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al em diferentes temperaturas. Condições reacionais: massa de precursor = 7,5 mg; tempo de reação = 24 h; fluxos constantes = 20 mL min⁻¹ de GLP (50% propano + 50% butano), 136 mL min⁻¹ de vapor de água e 44 mL min⁻¹ de argônio, com relação molar H₂O/HC (hidrocarboneto) de 7/1; vazão total da mistura reacional = 200 mL min⁻¹.

De acordo com a Figura 4.18 foi possível observar que o catalisador Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al apresentou uma queda na atividade na temperatura de 873 K. Na temperatura de 1173 K o catalisador apresentou conversão de 100% para o propano e butano. Em temperaturas altas, a reação reversa de Boudouard, Equação (4.9), é favorecida, diminuindo a formação de carbono.



As frações molares de H₂ e CO obtidas durante a reforma a vapor do GLP usando o catalisador Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al em diferentes temperaturas estão apresentadas na Figura 4.19. Analisando a fração molar de H₂ (Figura 4.19 - A), observou-se que, na temperatura de 873 K, a fração molar para H₂ ficou em torno de 60%. Em temperaturas maiores, 1073 e 1173 K, a fração molar de H₂ alcançou o seu valor máximo de 70% acompanhando o resultado da análise termodinâmica realizada por Silva et al. (2015), que analisaram a reforma a vapor e oxidativa do GLP obtendo resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho para a fração molar a altas temperaturas (~ 69%). Observou-se também que a fração molar de CO aumentou com o aumento

da temperatura (Figura 4.19 - B). Isso ocorre provavelmente devido à reação reversa de Boudouard, favorecida a altas temperaturas, diminuindo a formação de carbono.

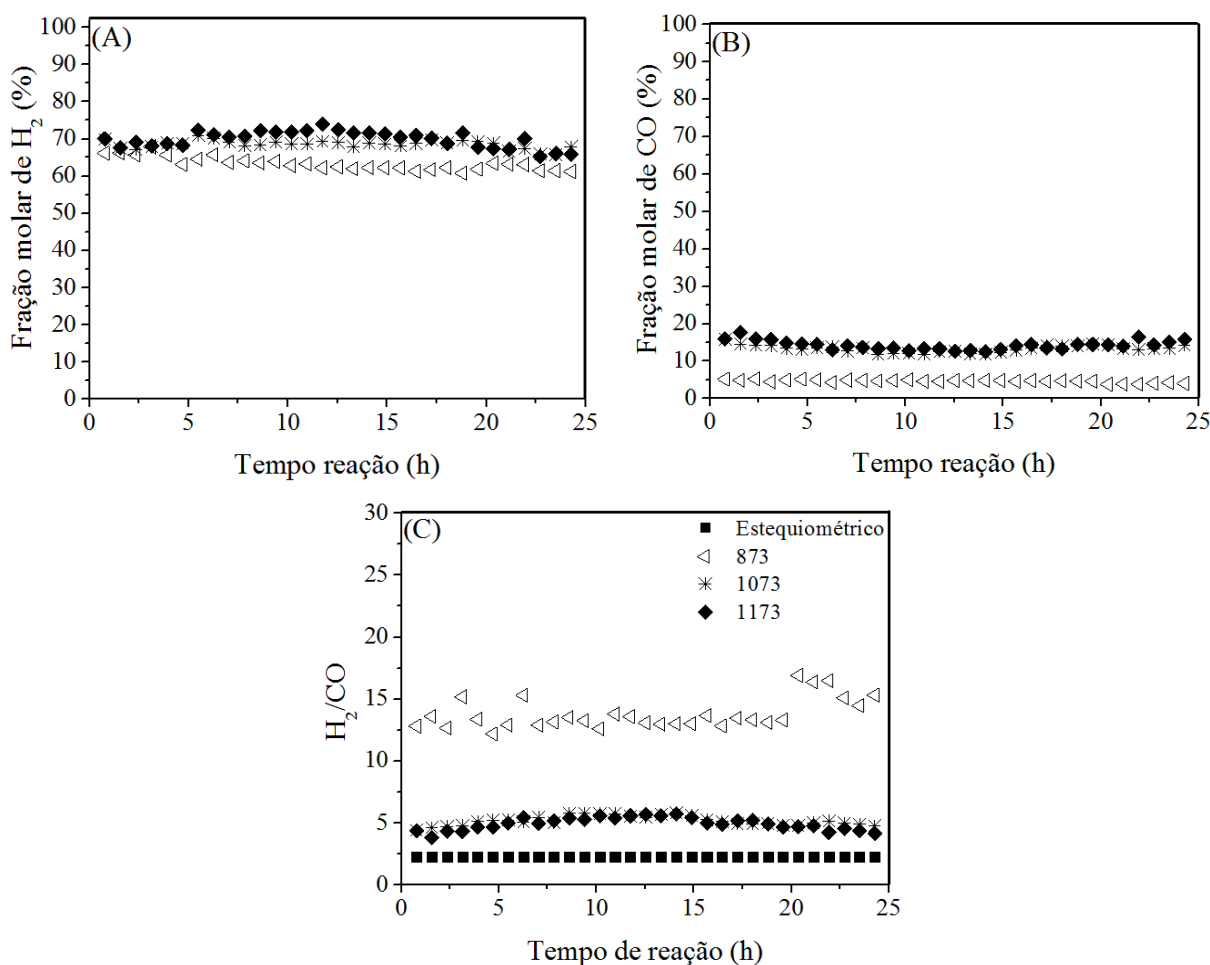


Figura 4.19 – Fração molar de H_2 (A) e CO (B) em base seca e a relação molar entre H_2/CO (C) obtidas a partir da reação de reforma a vapor do GLP para o precursor derivado de hidrotalcita $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$ em diferentes temperaturas de reforma a vapor do GLP. Condições reacionais: massa de precursor = 7,5 mg; tempo de reação = 24 h; fluxos constantes = 20 mL min^{-1} de GLP (50% propano + 50% butano), 136 mL min^{-1} de vapor de água e 44 mL min^{-1} de argônio, com relação molar H_2O/HC (hidrocarboneto) de 7/1; vazão total da mistura reacional = 200 mL min^{-1} .

Analisando a relação H_2/CO obtida com o catalisador $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$ (Figura 4.19 - C) a 873 K o valor encontrado foi de 13, aproximadamente seis vezes maior que o valor presumido pela relação estequiométrica que é de 2,29. Isto indica, possivelmente, que não está havendo a formação de CO e o acúmulo de carbono está ocorrendo, o que poderia ocasionar a desativação do precursor. Desta forma não está havendo a reforma do gás liquefeito de petróleo e sim a sua decomposição. Fonseca e Assaf (2005) trabalhando com reforma a vapor do metano utilizando

catalisadores tipo hidrotalcita (Ni-Mg-Al) na temperatura de 1023 K encontraram valores elevados para a relação H_2/CO , de 6 a 9, mostrando também um indicativo de que a reação de decomposição do metano estava ocorrendo. Além disso, maiores frações molares de CO também foram observadas, uma vez que sua formação é favorecida pelas altas temperaturas, com respectiva diminuição na formação de CO_2 , devido à reversa Boudouard, diminuindo a relação H_2/CO , uma vez que a formação de H_2 já havia alcançado o seu máximo, em torno de 70%, previsto pela termodinâmica (SILVA et al., 2015). O valor mínimo para a relação H_2/CO a temperatura máxima de 1173 K foi de 5, o que ainda é 2 vezes maior que o valor estequiométrico.

4.3.1 – Análise Termogravimétrica dos catalisadores após a reforma a vapor do GLP a 873, 1073 e 1173 K

Os perfis de perda de massa em relação à formação de coque e a quantidade de carbono depositado após a reforma a vapor do GLP a 873, 1073 e 1173 K para o precursor $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$ estão apresentados na Figura 4.20 e na Tabela 4.10, respectivamente.

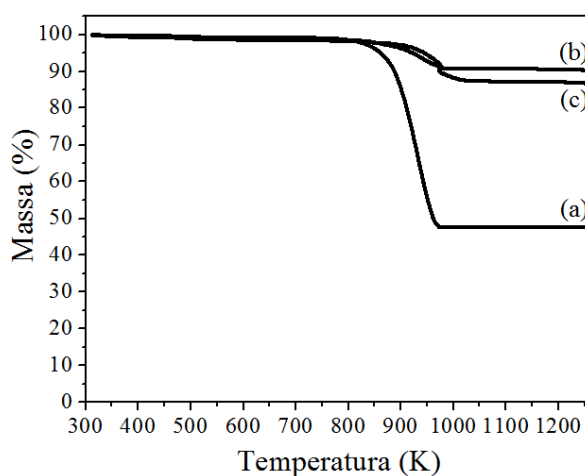


Figura 4.20 – Perfis de perda de massa em relação à formação de coque para o precursor $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$ após reforma a vapor do GLP em diferentes temperaturas. Legenda: (a) 873 K; (b) 1073 K; (c) 1173 K. Condições de análise: massa de precursor + quartzo ≈ 12 mg; taxa de aquecimento = 10 K min^{-1} ; temperatura final = 1273 K; fluxo com 5,0% em volume de ar.

Tabela 4.10 – Carbono depositado sobre a superfície do precursor durante o tempo de reação de 24 horas da reforma a vapor do GLP a diferentes temperaturas.

T (K)	Perda de massa (%)	Carbono depositado (mg C. gcat. ⁻¹ h ⁻¹)
873	52,0	31,4
1073	9,7	3,2
1173	13,2	4,3

Como foi observado, o catalisador Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al apresentou maior perda de massa na temperatura de 873 K, em torno de 52,0% (Tabela 4.10), com maiores depósitos de carbono, de acordo com a reação reversa de Boudouard, Equação (4.9), que é desfavorecida a baixas temperaturas. Contudo, esse depósito (31,4 mg C. gcat.⁻¹ h⁻¹) não ocasionou a desativação do catalisador, uma vez que o mesmo apresentou a formação de filamentos de carbono (SWIERCZYNSKI et al., 2008). Em relação às temperaturas maiores, o catalisador apresentou menores perdas de massa devido ao menor depósito de carbono, com favorecimento da reação reversa de Boudouard e formação de CO, não causando a sua desativação em nenhuma das temperaturas estudadas (PINO et al., 2006; AIDU QI et al., 2005).

4.4 – Reação de reforma oxidativa do GLP a 873 K

Após a realização dos testes de reforma a vapor com os catalisadores derivados de hidrotalcita em diversas temperaturas (873, 1073 e 1173 K), observou-se que estava, possivelmente, ocorrendo o processo de decomposição das moléculas de GLP, com consequente depósito de carbono (caracterizado pela técnica de ATG) e desativação das amostras com menores teores de Ni durante o período de 24 horas. Assim, utilizou-se como alternativa a adição de uma pequena porcentagem de oxigênio na composição da mistura reacional, objetivando a remoção dos compostos carbonáceos da superfície dos sítios dos catalisadores com a possível formação de compostos gasosos, tais como CO e CO₂.

Os valores de conversão do propano, butano e de O₂ em função do tempo de reação obtido durante a reforma oxidativa a 873 K dos catalisadores Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al, Ni_{1,24}Mg_{1,76}Al, Ni_{0,74}Mg_{2,26}Al e Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al estão apresentados na Figura 4.21. Observou-se que todos os catalisadores apresentaram desativação durante a reação. Possivelmente isto ocorreu devido à oxidação das partículas de Ni⁰ pelo oxigênio da carga, juntamente com o depósito de coque. Possivelmente, os catalisadores derivados de hidrotalcita sofreram maior desativação pela oxidação devido à grande carga de Ni presente em suas estruturas, com significativa queda na atividade catalítica. O catalisador Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al apresentou, possivelmente, maior resistência ao processo de oxidação e coqueamento provavelmente devido à quantidade e à dispersão das

partículas de Ni presente na estrutura, mantendo a sua atividade por um tempo maior em comparação com as outras amostras para realizar a reação.

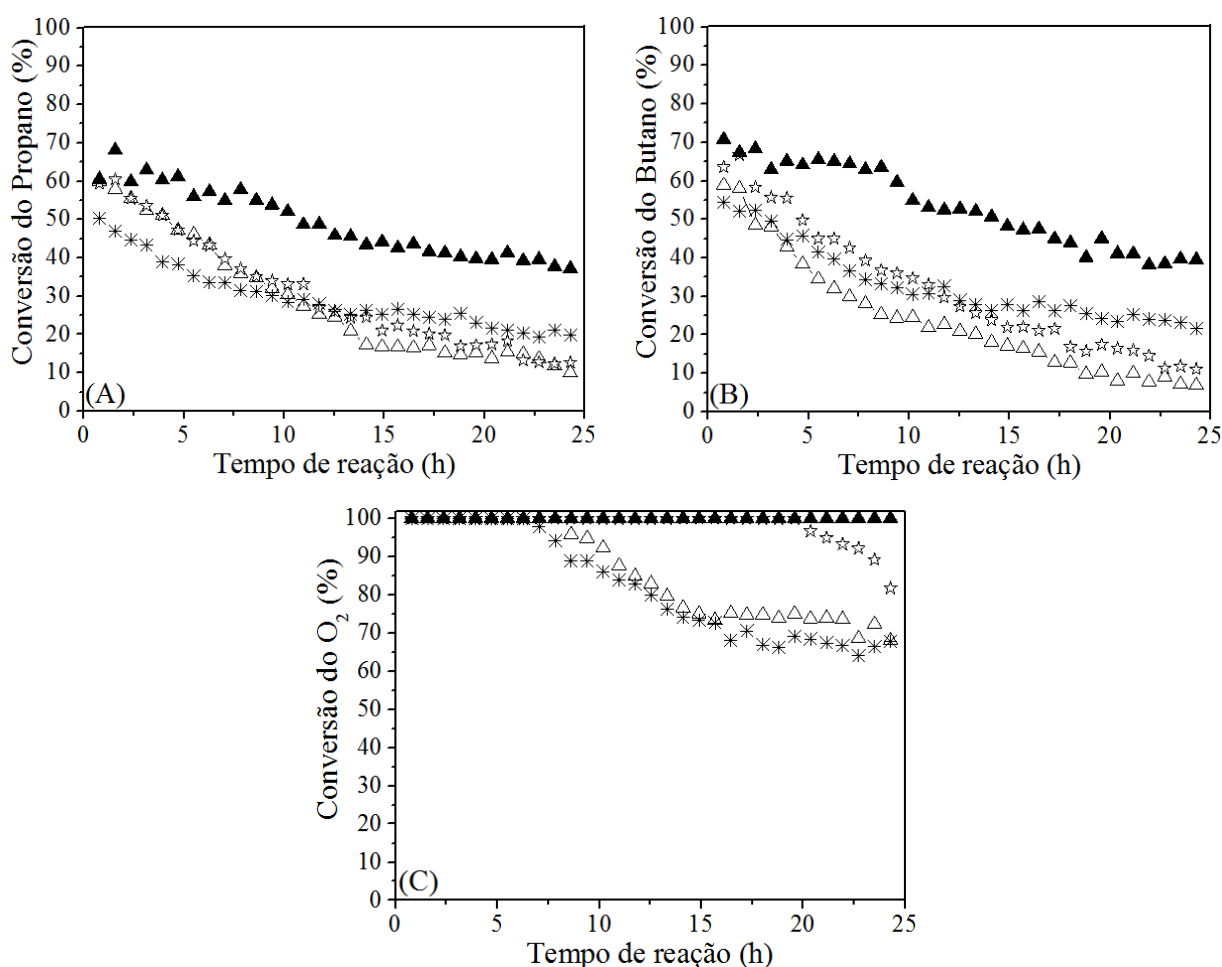


Figura 4.21 – Conversão de propano (A), butano (B) e de O_2 (C) em função do tempo de reação obtido durante a reforma oxidativa a 873 K dos catalisadores derivados de hidrotalcita. Legenda: (\blacktriangle) $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$; (\star) $Ni_{1,24}Mg_{1,76}Al$; ($*$) $Ni_{0,74}Mg_{2,26}Al$; (\triangle) $Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al$. Condições reacionais: massa de precursor = 7,5 mg; temperatura de reação = 873 K; tempo de reação = 24 h; fluxos constantes = 20 mL min⁻¹ de GLP (50,0% propano + 50,0% butano), 136 mL min⁻¹ de vapor de água, 5 mL min⁻¹ de oxigênio e 39 mL min⁻¹ de argônio, com relação molar $H_2O/HC/O_2$ (água/hidrocarboneto/oxigênio) de 7/1/0,25; vazão total da mistura reacional = 200 mL min⁻¹.

Provavelmente as duas fontes de oxigênio da mistura reacional (oxigênio livre que entrou com a mistura reacional e oxigênio da dissociação da água a altas temperaturas) auxiliaram na possível oxidação dos sítios expostos de Ni e formação de pequenas quantidades de compostos carbonáceos. O oxigênio livre que entrou com a mistura reacional com maior

energia oxidante ligou-se nos sítios ativos de Ni reduzido, ocasionando a sua oxidação e perda de elétrons, variando sua carga elétrica $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$. Este níquel com nova carga é instável e ligou-se ao oxigênio, formando, assim, compostos NiO. De acordo com Dantas et al. (2013), o H_2 resultando do processo de reforma pode ter ocasionado novamente a redução de NiO para Ni^0 , ocasionando uma diminuição na sua fração molar. Além do processo de oxidação, ocorreu o processo de decomposição do GLP, com formação de H_2 , compostos C_2 (etileno e etano), C_3 (propileno) e Cs (coque) com adsorção na superfície do precursor. Parte desse coque ligou-se à molécula de oxigênio, originada da dissociação da molécula de água efetuada a 873 K, dando origem a compostos COx. Contudo, o oxigênio presente na mistura reacional não foi suficiente para a retirada de maiores quantidades de coque adsorvido, ocasionando a desativação dos catalisadores por deposição de coque. Ainda de acordo com a Figura 4.21 – C observou-se a conversão total do oxigênio da alimentação para o catalisador $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$, que apresentou maior atividade catalítica, provavelmente devido a maior carga de Ni em sua estrutura, bem como maiores dispersões. Em relação ao catalisador $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$, a conversão para o oxigênio foi total até aproximadamente 19 horas de reação, com decréscimo nas últimas horas, chegando a 81% de conversão no final do processo de reforma. Para os dois outros catalisadores, o consumo de O_2 foi total até aproximadamente 8 horas de reação, com conversão final de 68%. Desta forma pode-se observar a desativação dos catalisadores na reação oxidativa do GLP.

De acordo com a Figura 4.22 observou-se que os catalisadores (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$, (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$, (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$ e (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$ apresentaram a formação dos mesmos produtos da reforma a vapor do GLP a 873 K: H_2 , CO, CO_2 e CH_4 , além de traços de etileno, etano e propileno, também observado por Laosiripojana e Assabumrungrat (2006).

De acordo com a Figura 4.22, observou-se que a fração molar inicial de H_2 é a mesma da reforma a vapor, com maior queda de formação durante o processo de reforma. Embora a presença de oxigênio apresentou um efeito negativo para a estabilidade dos catalisadores, as relações H_2/CO (Figura 4.23) ficaram mais próximas da relação estequiométrica, se comparado com a reação a vapor. Entretanto, como pode ser observado pelos valores das frações molares, essa proximidade se deve, principalmente, aos menores valores de H_2 formado durante o período reacional e não pelo aumento das frações molares de CO. Assim, na reforma oxidativa ocorreu menor decomposição das moléculas de GLP, justificando razões H_2/CO mais elevadas em baixas temperaturas.

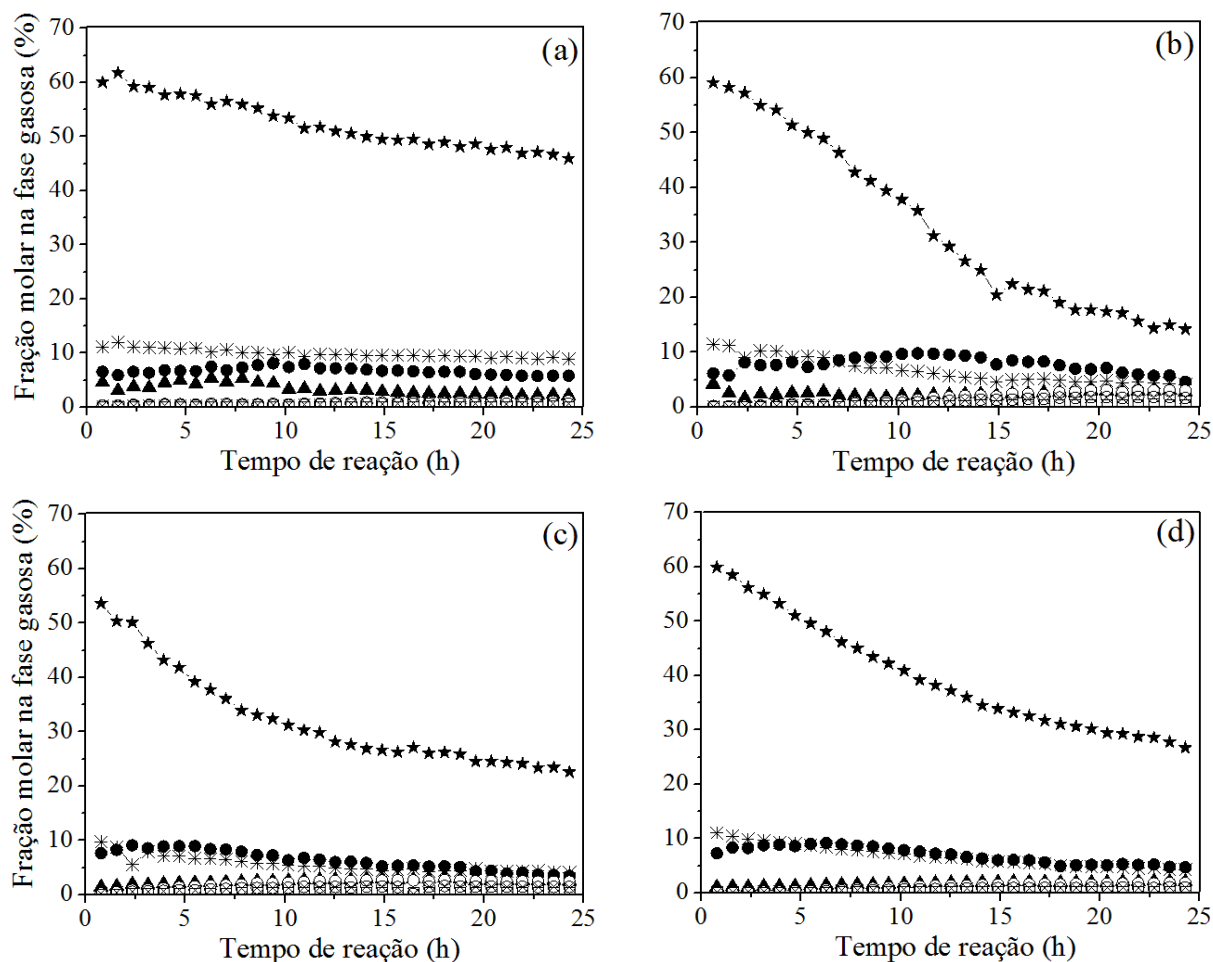


Figura 4.22 – Fração molar dos produtos em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade dos catalisadores tipo hidrotalcita na reforma oxidativa do GLP a 873 K. Legenda: (a) $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$; (b) $Ni_{1,24}Mg_{1,76}Al$; (c) $Ni_{0,74}Mg_{2,26}Al$; (d) $Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al$; (\star) H_2 ; (\bullet) CO ; (\ast) CO_2 ; (\blacktriangle) CH_4 ; (\diamond) etileno; (\square) etano; (\otimes) propileno. Condições reacionais: massa de precursor = 7,5 mg; tempo de reação = 24 h; fluxos constantes = 20 mL min⁻¹ de GLP (50,0% propano + 50,0% butano), 136 mL min⁻¹ de vapor de água, 5 mL min⁻¹ de oxigênio e 39 mL min⁻¹ de argônio, com relação molar $H_2O/HC/O_2$ (água/hidrocarboneto/oxigênio) de 7/1/0,25; vazão total da mistura reacional = 200 mL min⁻¹.

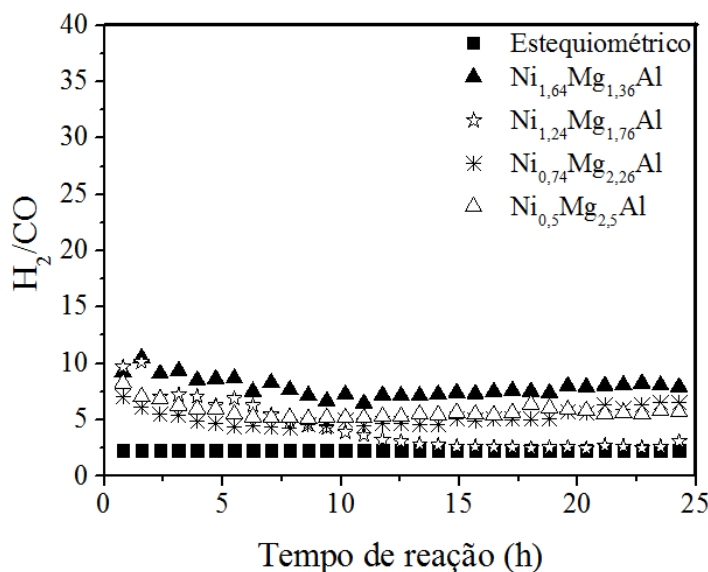


Figura 4.23 - Relação molar H_2/CO obtida em função da temperatura para a reforma oxidativa do GLP na temperatura de 873 K para os catalisadores tipo hidrotalcita. Condições reacionais: massa de precursor = 7,5 mg; temperatura de reação = 873 K; tempo de reação = 24 h; fluxos constantes = 20 mL min⁻¹ de GLP (50,0% propano + 50,0% butano), 136 mL min⁻¹ de vapor de água, 5 mL min⁻¹ de oxigênio e 39 mL min⁻¹ de argônio, com relação molar $H_2O/HC/O_2$ (água/hidrocarboneto/oxigênio) de 7/1/0,25; vazão total da mistura reacional = 200 mL min⁻¹.

4.4.1 – Análise Termogravimétrica dos catalisadores após a reforma oxidativa do GLP a 873 K

Os perfis de perda de massa e das derivadas da variação de massa em relação à formação de coque e a quantidade de carbono depositado dos catalisadores derivados de hidrotalcita após a reforma oxidativa do GLP a 873 K estão apresentados na Figura 4.24 e na Tabela 4.11, respectivamente.

Em comparação à reforma a vapor do GLP, a inserção de oxigênio na mistura reacional auxiliou na diminuição da perda de massa dos catalisadores $Ni_{1,24}Mg_{1,76}Al$, $Ni_{0,74}Mg_{2,26}Al$ e $Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al$ (Tabela 4.11). Provavelmente essa diminuição não foi devido a maiores formações de CO e CO₂ e sim pela menor conversão do GLP na reforma oxidativa, como pode ser visualizado na Figura 4.21. Contudo, o precursor $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$ apresentou deposição de coque maior na reforma oxidativa, possivelmente devido a sua maior resistência à oxidação e deposição de coque, como descrito anteriormente.

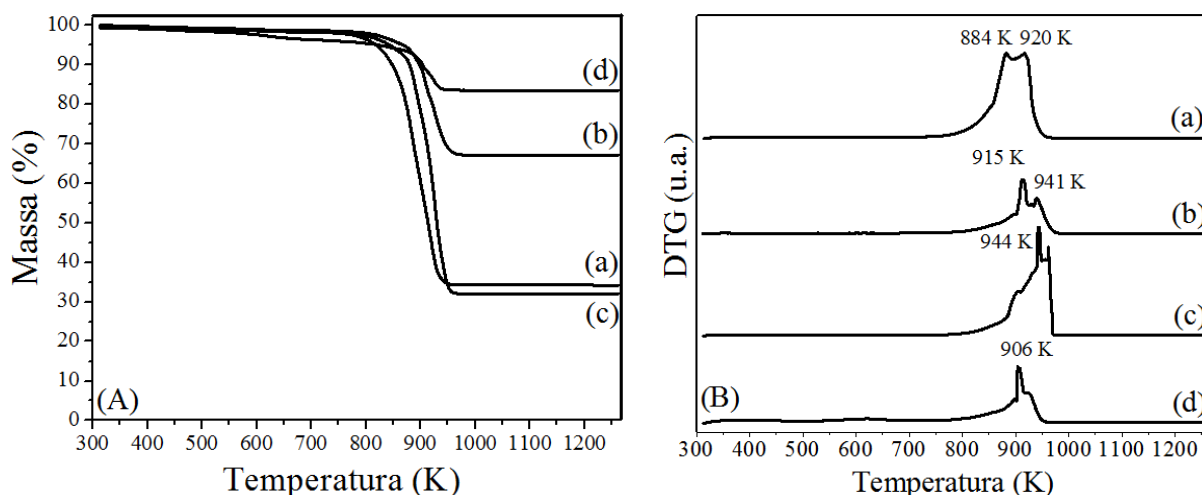


Figura 4.24 – Perfis de perda de massa (A) e das derivadas da variação de massa (B) em relação à formação de coque dos catalisadores derivados de hidrotalcita após reação oxidativa a 873 K por 24 h. Legenda: (a) $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$; (b) $\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$; (c) $\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$; (d) $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$. Condições de análise: massa de precursor + quartzo ≈ 12 mg; taxa de aquecimento = 10 K min^{-1} ; temperatura final = 1273 K; fluxo com 5,0% em volume de ar.

Tabela 4.11 – Carbono depositado sobre a superfície do precursor durante o tempo de reação de 24 horas da reforma oxidativa do GLP a 873 K.

Amostras	Perda de massa (%)	Carbono depositado ($\text{mg C. gcat.}^{-1} \text{ h}^{-1}$)
$\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$	65,8	33,5
$\text{Ni}_{1,24}\text{Mg}_{1,76}\text{Al}$	32,8	21,9
$\text{Ni}_{0,74}\text{Mg}_{2,26}\text{Al}$	68,0	39,8
$\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{2,5}\text{Al}$	16,5	11,20

4.5 – Comparação das reações de reforma oxidativa do GLP a 873, 973, 1073 e 1173 K

Para encontrar melhores condições para o processo de reforma oxidativa do GLP a reação foi realizada no catalisador $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$, em temperaturas superiores a 873 K, como 973, 1073 e 1173 K. A Figura 4.25 apresenta a conversão de propano e butano nas diferentes temperaturas de reação para o precursor $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$.

De acordo com a Figura 4.25, observou-se que o precursor $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$ apresentou menor conversão e menor estabilidade na temperatura de 873 K. Na reação de reforma a vapor realizada para este precursor em diferentes temperaturas (Figura 4.18) notou-se que a desativação durante a reação foi bem menor. Possivelmente esse decaimento na conversão de GLP foi ocasionado pela oxidação do leito catalítico e posteriormente pela deposição de carbono. Em relação às outras temperaturas de reação (973, 1073 e 1173 K), observou-se que as conversões aumentaram

com o aumento da temperatura. Observou-se também que a conversão de oxigênio foi de 100,0%, indicando, possivelmente, seu consumo no processo de reforma oxidativa para todas as amostras.

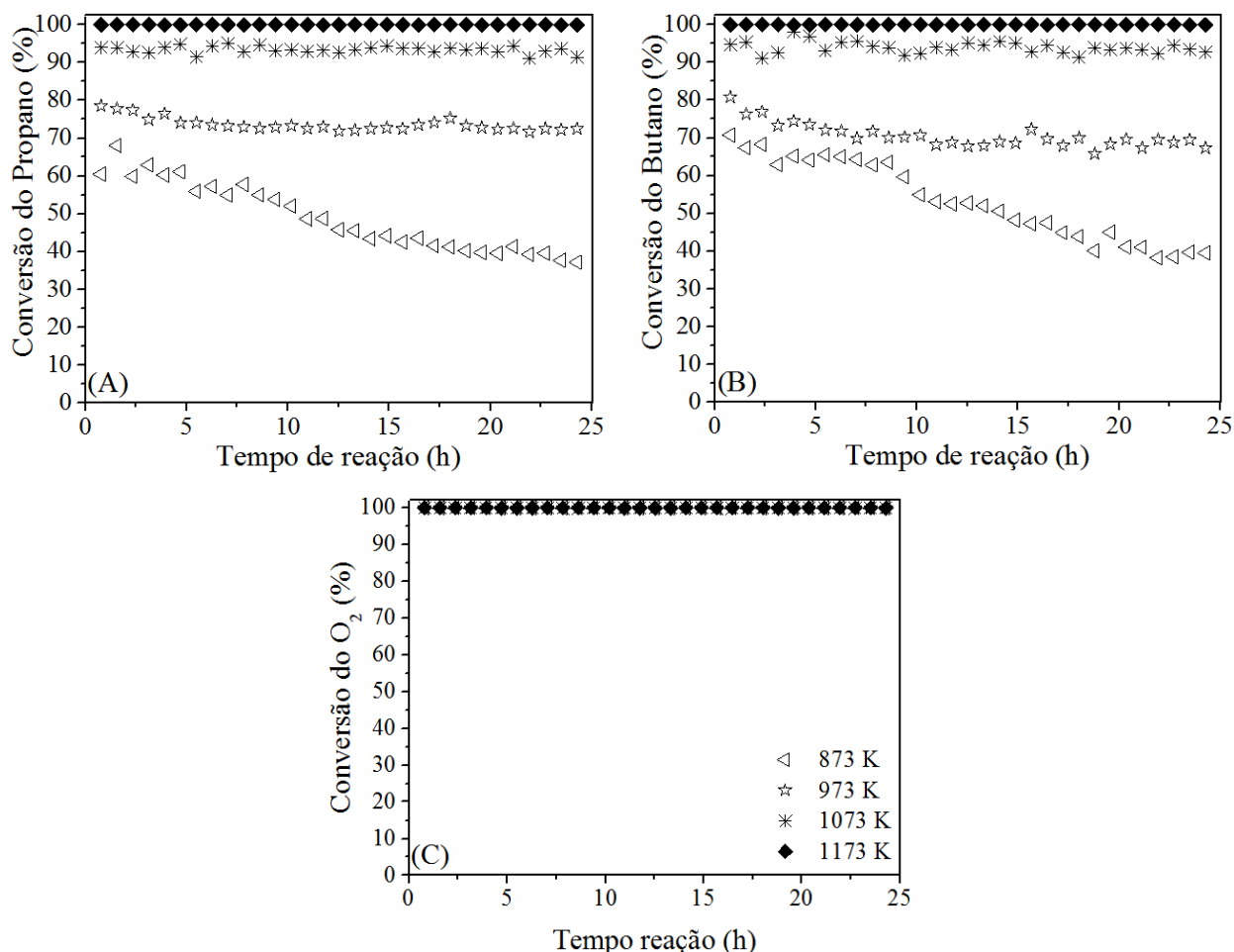


Figura 4.25 – Conversão de propano (A), butano (B) e do O₂ (C) em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade do precursor Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al em diferentes temperaturas. Condições reacionais: massa de precursor = 7,5 mg; tempo de reação = 24 h; fluxos constantes = 20 mL min⁻¹ de GLP (50,0% propano + 50,0% butano), 136 mL min⁻¹ de vapor de água, 5 mL min⁻¹ de oxigênio e 39 mL min⁻¹ de argônio, com relação molar H₂O/HC/O₂ (água/hidrocarboneto/oxigênio) de 7/1/0,25; vazão total da mistura reacional = 200 mL min⁻¹.

As frações molares de H₂, CO e a relação molar entre H₂/CO obtidos a partir da reação de reforma oxidativa do GLP para o precursor Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al em diferentes temperaturas são mostradas na Figura 4.26.

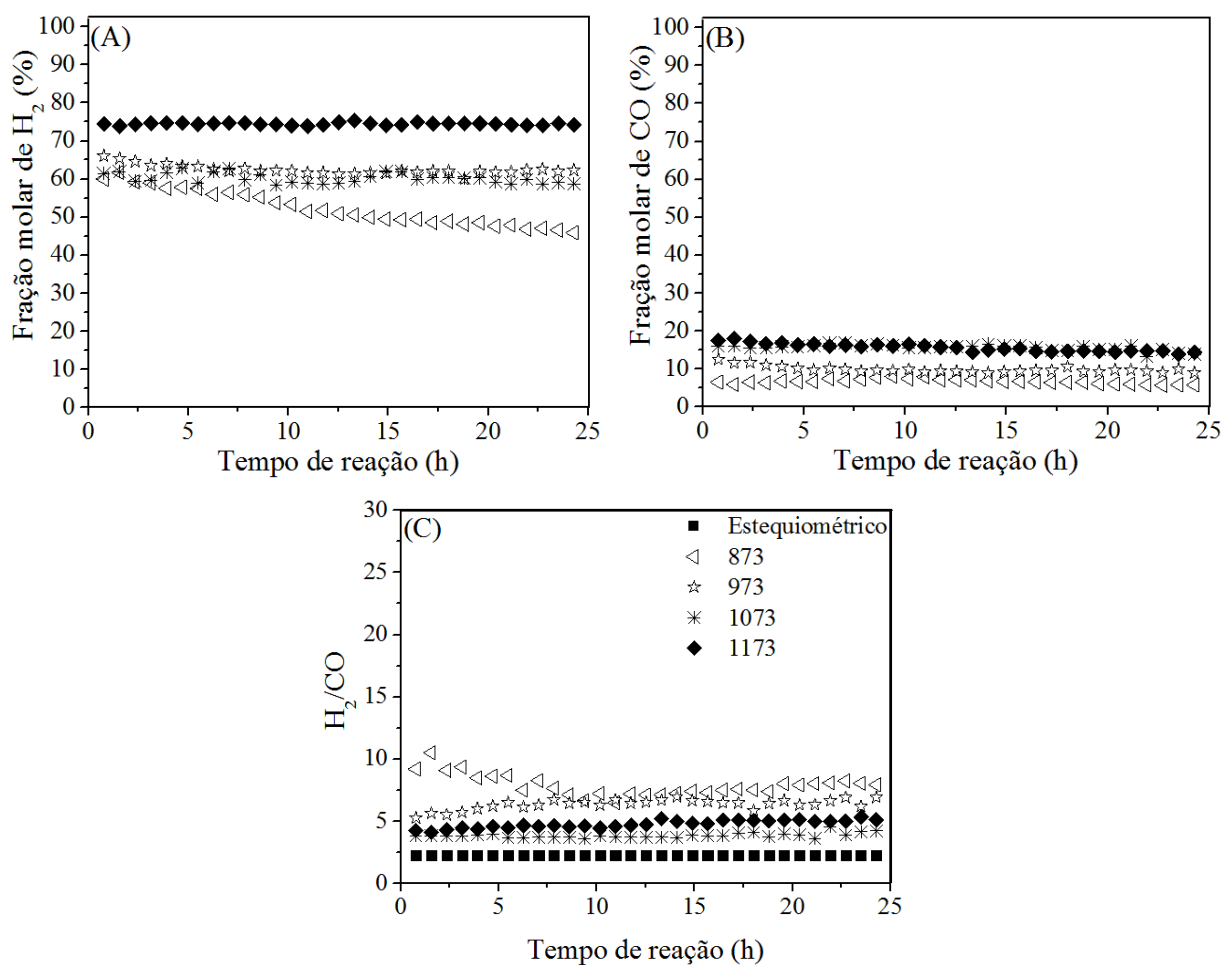


Figura 4.26 – Fração molar de H₂ (A) e CO (B) em base seca e a relação molar entre H₂/CO (C) obtidas a partir da reação de reforma oxidativa do GLP para o precursor derivado de hidrotalcita Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al em diferentes temperaturas de reforma a vapor do GLP. Condições reacionais: massa de precursor = 7,5 mg, tempo de reação = 24 h, fluxos constantes = 20 mL min⁻¹ de GLP (50,0% propano + 50,0% butano), 136 mL min⁻¹ de vapor de água, 5 mL min⁻¹ de oxigênio e 39 mL min⁻¹ de argônio, com relação molar H₂O/HC/O₂ (água/hidrocarboneto/oxigênio) de 7/1/0,25; vazão total da mistura reacional = 200 mL min⁻¹.

Conforme pode ser observado na Figura 4.26, as frações molares de H₂ aumentaram de acordo com o aumento da temperatura alcançando um valor para fração molar de aproximadamente 80% na temperatura de 1173 K. Além disso, maiores frações molares de CO também foram observadas, uma vez que sua formação é favorecida pelas altas temperaturas, com respectiva diminuição na formação de CO₂, devido à reação reversa de Boudouard. O uso de maiores temperaturas e quantidades controladas de oxigênio para o processo de reforma oxidativa do GLP gerou valores para a relação H₂/CO mais baixos do que os valores encontrados para a reforma a vapor em diferentes temperaturas. De acordo com a Figura 4.26 - C observou-se

que os valores encontrados para a relação H_2/CO foram mais próximos do valor estequiométrico (2,29) com o aumento da temperatura de reação.

4.5.1 – Análise Termogravimétrica dos catalisadores após a reforma oxidativa do GLP a 873, 973, 1073 e 1173 K.

Os perfis de perda de massa e das derivadas da variação de massa em relação à formação de coque e a quantidade de carbono depositado após a reforma oxidativa do GLP a 873, 973, 1073 e 1173 K para o precursor $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$ estão apresentados na Figura 4.27 e na Tabela 4.12, respectivamente.

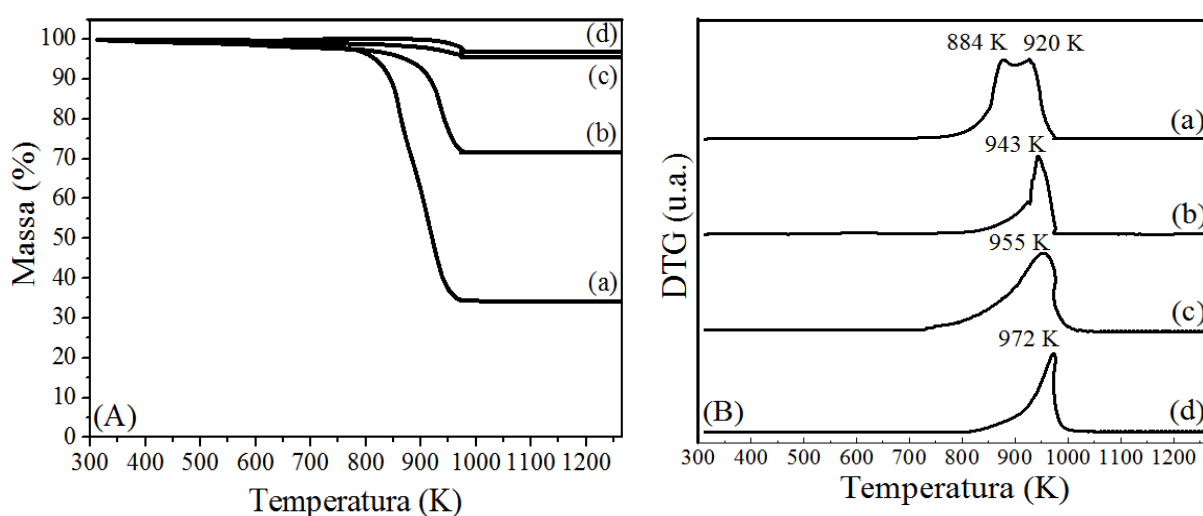


Figura 4.27 – Perfis de perda de massa em relação à formação de coque para o precursor $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$ após reforma oxidativa do GLP em diferentes temperaturas. Legenda: (a) 873 K, (b) 973 K, (c) 1073 K e (d) 1173 K. Condições de análise: massa de precursor + quartzo \approx 12 mg; taxa de aquecimento = 10 K min^{-1} ; temperatura final = 1273 K; fluxo com 5,0% em volume de ar.

Tabela 4.12 – Carbono depositado sobre a superfície do precursor durante o tempo de reação de 24 horas da reforma oxidativa do GLP a diferentes temperaturas.

T (K)	Perda de massa	Carbono depositado (mg C. gcat. ⁻¹ h ⁻¹)
873	65,8	33,5
973	28,4	17,4
1073	4,6	2,7
1173	3,1	1,9

Assim como foi observado na reforma a vapor do GLP, temperaturas acima de 973 K ocasionaram maiores conversões de GLP para o precursor $Ni_{1,64}Mg_{1,36}Al$, com o máximo para a

temperatura de 1173 K, com conversão de 100,0% (Figura 4.18). Em relação ao oxigênio, a sua conversão foi total em todas as temperaturas, possivelmente sendo consumido no processo de reforma oxidativa. Como pode ser observado na Figura 4.27 e na Tabela 4.12, o precursor $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$ apresentou maior perda de massa na temperatura de 873 K, com uma perda de 65,8%. Em temperaturas baixas há a formação de carbono devido reações de decomposição dos hidrocarbonetos com formação de C(s) e também a reação de Boudouard, Equação (4.5). Em relação às temperaturas maiores, o precursor apresentou menores perdas de massa, com depósitos de carbono ainda menores, relacionados à maior formação de compostos gasosos, como CO, de acordo com a reação reversa de Boudouard, Equação (4.9), não causando a desativação do precursor em nenhuma das temperaturas estudadas.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

SEGUNDA SÉRIE DE CATALISADORES

5.1 – Caracterização dos catalisadores

Nesta etapa serão apresentados os resultados referentes aos três catalisadores de Ni suportados em aluminato de magnésio: 20Ni/MgAl₂O₄, 15Ni/MgAl₂O₄ e 10Ni/MgAl₂O₄.

5.1.1 – Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química dos catalisadores de Ni suportados em MgAl₂O₄ e do suporte aluminato de magnésio obtidos por FRX está apresentada na Tabela 5.1. Os valores em porcentagem mássica teórica propostos para os catalisadores 20Ni/MgAl₂O₄, 15Ni/MgAl₂O₄ e 10Ni/MgAl₂O₄ foram de 20, 15 e 10% de Ni, respectivamente.

Tabela 5.1 – Composição química dos catalisadores de Ni suportados em MgAl₂O₄ e do suporte aluminato de magnésio obtidos por FRX.

Amostras	Teores mássicos dos metais (%)		
	Ni	Mg	Al
(a) 20Ni/MgAl ₂ O ₄	16,6	14,9	41,4
(b) 15Ni/MgAl ₂ O ₄	13,0	15,8	44,5
(c) 10Ni/MgAl ₂ O ₄	9,1	16,8	48,0
(d) MgAl ₂ O ₄	*	19,2	57,3

Conforme pode ser observado na Tabela 5.1, os teores mássicos reais de Ni ficaram abaixo dos valores nominais. As perdas foram de 17,0, 13,0 e 9,0% de Ni para os catalisadores 20Ni/MgAl₂O₄, 15Ni/MgAl₂O₄ e 10Ni/MgAl₂O₄, respectivamente, possivelmente, devido à perdas na etapa de impregnação.

5.1.2 – Área Específica (BET) e Volume de poros

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ são apresentadas na Figura 5.1 e as áreas específicas (BET) e o volume de poros (BJH) dos catalisadores de Ni suportados em MgAl₂O₄ e do suporte aluminato de magnésio são apresentados na Tabela 5.2.

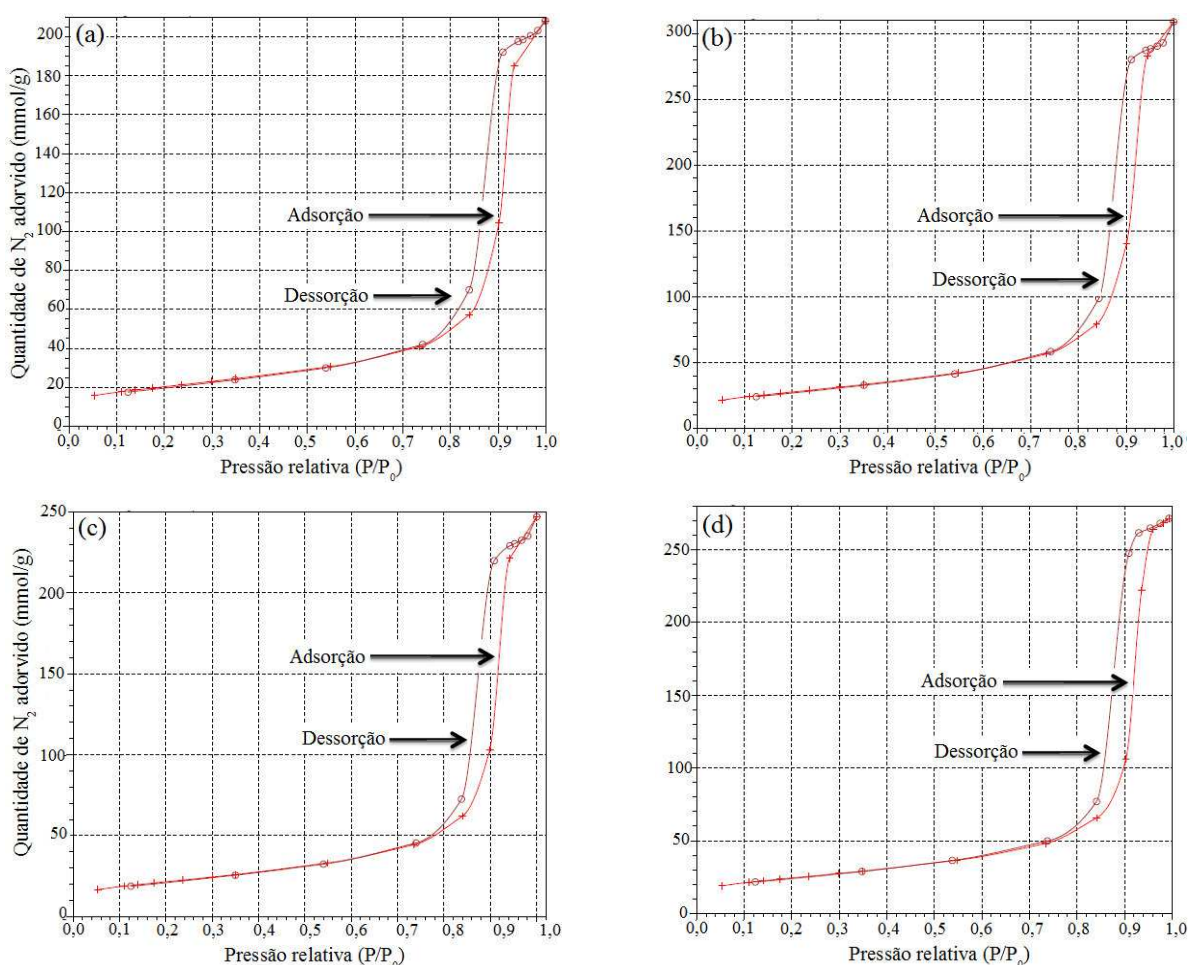


Figura 5.1 – Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 : (a) $20\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$, (b) $15\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ e (c) $10\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ e do suporte (d) MgAl_2O_4 .

Tabela 5.2 – Valores de área específica (BET) e volume de poros (BJH) dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 e do suporte aluminato de magnésio.

Amostras	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros (cm^3/g)
(a) $20\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$	72	0,314
(b) $15\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$	98	0,453
(c) $10\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$	77	0,364
(d) MgAl_2O_4	86	0,420

A Figura 5.1 apresentou isothermas de adsorção-dessorção características do tipo IV na classificação da isoterma de adsorção da IUPAC, com histereses, indicando que todos os catalisadores e o suporte apresentaram uma estrutura mesoporosa, classificação que também foi encontrada por Keshavarz e Soleimani (2016) e Sanjabi e Obeydavi (2015), utilizando outros métodos de preparo. De uma maneira geral, as áreas diminuíram com adição de Ni,

exceto para o catalisador 15Ni/MgAl₂O₄, que aumentou (Tabela 5.2). Guo et al. (2004) observaram a mesma tendência trabalhando com catalisadores com porcentagens de Ni entre 1,0 e 15,0% suportados em aluminato de magnésio, encontrando valores entre 108,0 e 79,0 m² g⁻¹ para os catalisadores, respectivamente.

5.1.3 – Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica (ATG) foi importante para conhecer a estabilidade térmica dos catalisadores impregnados. Os perfis obtidos para os catalisadores de Ni suportados em MgAl₂O₄ e para o suporte MgAl₂O₄ estão apresentados na Figura 5.2.

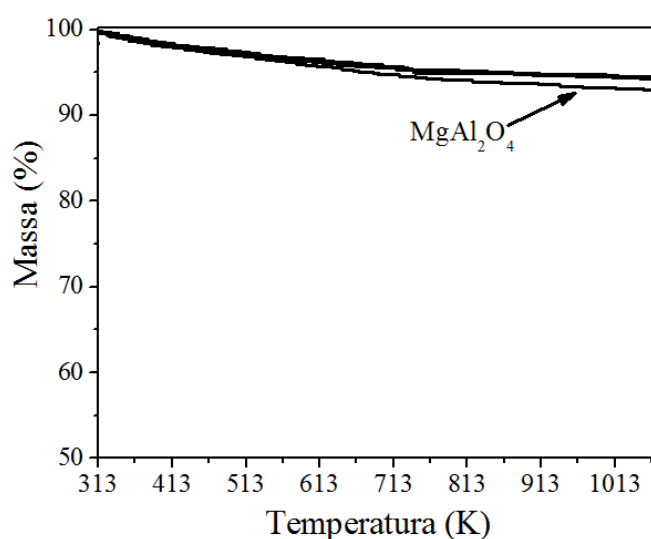


Figura 5.2 – Perfis de ATG dos catalisadores 20Ni/MgAl₂O₄, 15Ni/MgAl₂O₄, 10Ni/MgAl₂O₄ e para o suporte MgAl₂O₄. Condições: massa de precursor \approx 12 mg; taxa de aquecimento = 10 K min⁻¹, atmosfera com 5% em volume de ar.

Analisando a Figura 5.2 observou-se que os catalisadores apresentaram comportamentos praticamente iguais e com pequenas perdas de massa, em torno de 6%, referentes à perda de água, mostrando a similaridade entre suas estruturas. Em relação ao suporte, este teve uma perda de aproximadamente 8%, indicando a grande estabilidade térmica do suporte aluminato de magnésio.

5.1.4 – Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 e do suporte MgAl_2O_4 calcinados, reduzidos e passivados são apresentados na Figura 5.3. Os tamanhos médios de cristalitos estimados a partir das análises de DRX das amostras passivadas estão apresentados na Tabela 5.3.

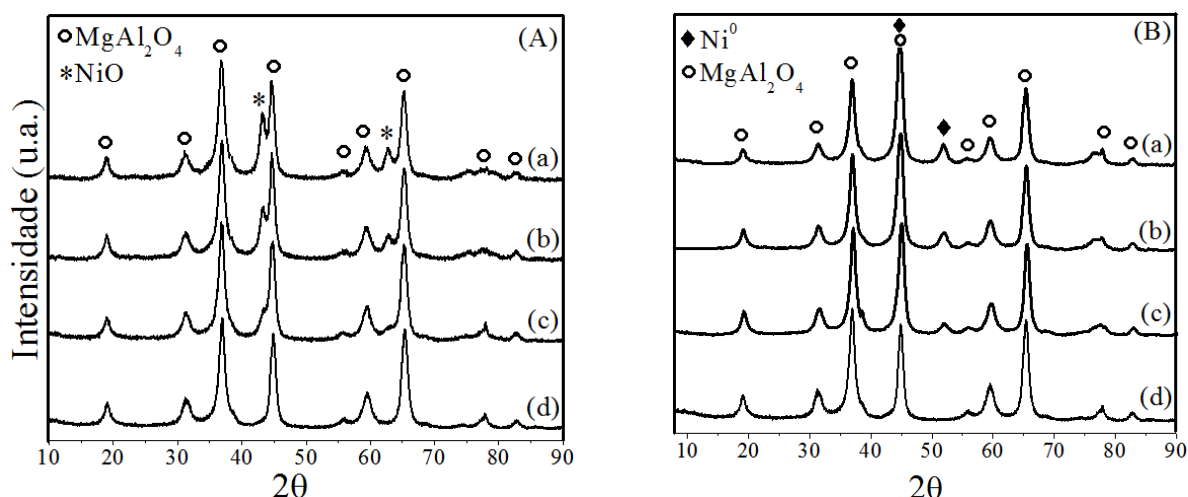


Figura 5.3 – Difratogramas dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 calcinados (A) e reduzidos a 1073 K e passivados (B). (a) 20Ni/ MgAl_2O_4 ; (b) 15Ni/ MgAl_2O_4 ; (c) 10Ni/ MgAl_2O_4 ; (d) MgAl_2O_4 .

Tabela 5.3 – Tamanho médio de cristalito determinado por DRX em temperatura ambiente após redução a 1073 K por 120 minutos e passivação por 30 minutos dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 .

Amostras	Diâmetro Ni (nm) ^a	Dispersão (%) ^a
(a) 20Ni/ MgAl_2O_4	6,5	20,8
(b) 15Ni/ MgAl_2O_4	5,9	22,9
(c) 10Ni/ MgAl_2O_4	5,4	25,1

a – Resultados calculados pelo valor da largura a meia altura do pico de difração de Ni^0 localizado em 2θ igual a $51,8^\circ$.

Observou-se que houve a formação da estrutura correspondente ao MgAl_2O_4 (espinélio) (Figura 5.3d), com sistema cristalino cúbico (YAMANAKA e TAKEUCHI, 1983) e picos principais de difração em $31,3^\circ$, $36,9^\circ$, $44,9^\circ$, $59,5^\circ$ e $65,4^\circ$, referentes aos planos (220), (311), (400), (511) e (440) (ICSD 24492). Observou-se também que os catalisadores 20Ni/ MgAl_2O_4 , 15Ni/ MgAl_2O_4 e 10Ni/ MgAl_2O_4 (Figura 5.3a, b e c, respectivamente) após o processo de calcinação, apresentaram a presença de picos relativos ao NiO (2θ iguais a $43,3^\circ$

e 62,7°). Possivelmente, devido às maiores porcentagens de Ni e a temperatura de calcinação (823 K), as partículas de Ni não ficaram totalmente dispersas na estrutura do precursor (KATHERIA et al. 2016), o que permitiu a formação e visualização do pico do NiO, implicando em tamanhos de cristalitos de Ni maiores e menores dispersões nos catalisadores. Este fato foi observado para todos os catalisadores (Tabela 5.3). Resultados semelhantes foram reportados por outros autores, como Katheria et al. (2016), Ozdemir et al. (2014) e Hadian e Rezaei (2013) e Mosayebi et al. (2012), que sintetizaram catalisadores impregnados em aluminato de magnésio com porcentagens de Ni entre 5 e 15%, sendo constatado picos de NiO somente no catalisador com maior quantidade de Ni, corroborando com os resultados encontrados nesta tese.

De acordo com a Figura 5.3 - B e a Tabela 5.3, que mostra o diâmetro médio de cristalito após os processos de redução e passivação a 1073 K, observou-se que possivelmente todos os catalisadores se reduziram após o tratamento de H₂ puro na temperatura de 1073 K por duas horas. Observou-se o aparecimento do pico de Ni⁰ nos difratogramas e o desaparecimento dos picos de NiO em comparação com o suporte e que, quanto maior a quantidade de Ni na estrutura do catalisador, menor foi sua dispersão, possivelmente devido à sinterização das partículas de Ni. De acordo com Schulze et al. (2001), quanto maiores as porcentagens de níquel no catalisador maiores são as chances de ocorrer sinterização, diminuindo assim, possivelmente, sítios ativos para o processo de reação. Este comportamento também foi observado por Mosayebi et al. (2012) que fizeram a síntese de MgAl₂O₄ pelo método de co-precipitação utilizando surfactante e obtiveram os catalisadores pelo método de impregnação com 5, 10 e 15% de Ni, com dispersões de aproximadamente 9, 4 e 2%, respectivamente. Após o processo de redução notou-se que as estruturas dos catalisadores mantiveram-se com os mesmos picos de difração referentes ao suporte MgAl₂O₄ com o aparecimento de apenas mais um pico em $2\theta = 51,8^\circ$, referente ao Ni reduzido.

5.1.5 – DRX *in situ*– Redução

Os dados de DRX *in situ* realizados durante o processo de redução dos catalisadores de Ni suportados em MgAl₂O₄ podem ser observados na Figura 5.4.

Assim como foi observado no DRX das amostras reduzidas (Figura 5.3 - B), todos os catalisadores suportados após o processo de redução *in situ* (Figura 5.4) apresentaram dois picos referentes ao Ni metálico em 2θ igual 44,4° e 51,8°. Contudo, como o processo de DRX *in situ* é realizado em um passo bem menor (0,003°) em relação ao DRX realizado *ex situ*

(0,02°), e em uma faixa 2θ também menor (40 a 55°) foi possível a identificação de mais um pico em 45,1°, referente ao MgAl_2O_4 .

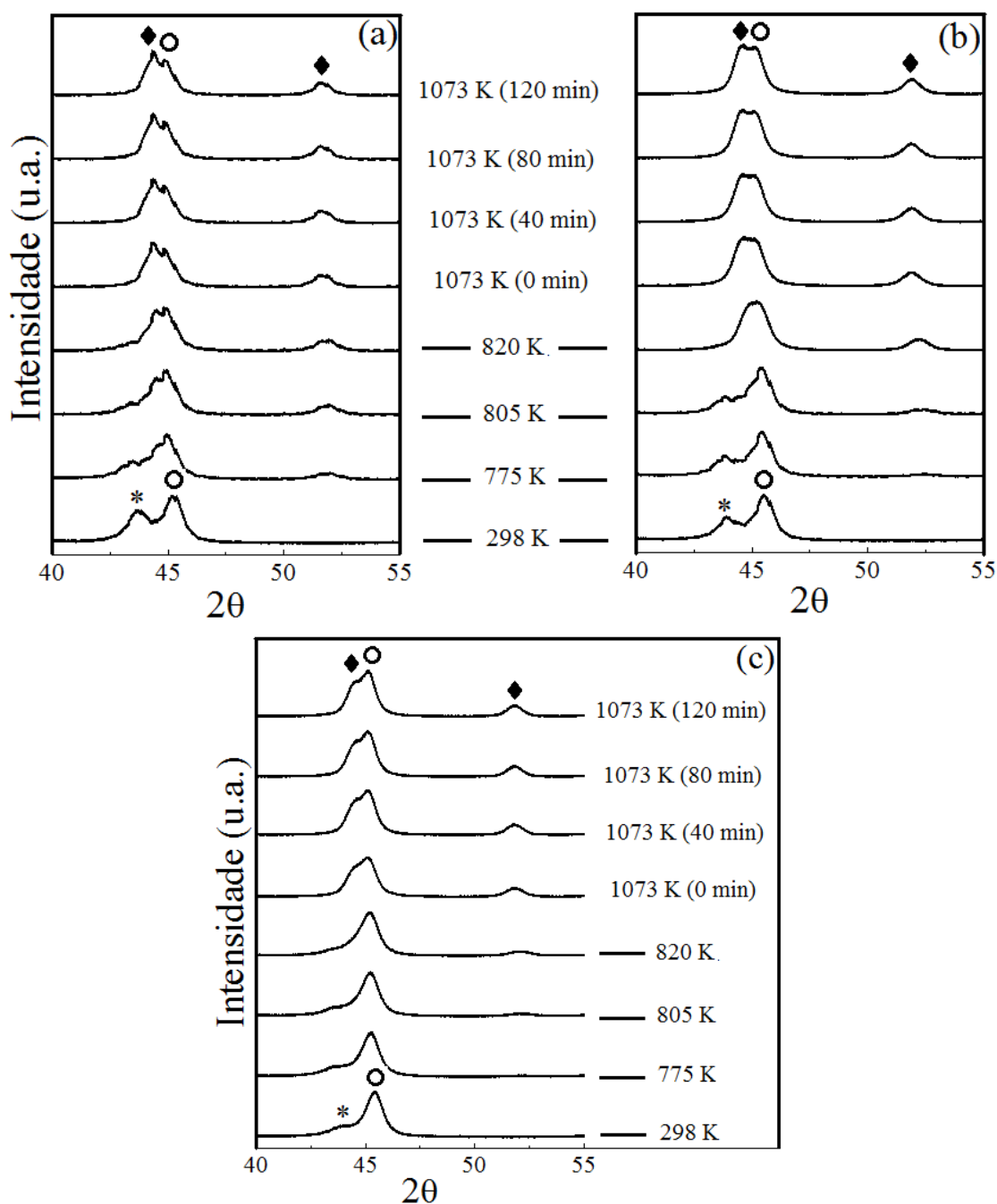


Figura 5.4 - DRX *in situ* obtidos durante o processo de redução dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 . Legenda: (a) 20Ni/ MgAl_2O_4 ; (b) 15Ni/ MgAl_2O_4 ; (c) 10Ni/ MgAl_2O_4 ; (○) MgAl_2O_4 ; (◆) Ni^0 ; (*) NiO. Condições: faixa de 2θ analisado = 40 a 55°; temperatura de redução = 1073 K; tempo de redução = 2 h; taxa de aquecimento = 10 K min^{-1} ; atmosfera = 5% H_2 /He (100 mL min^{-1}).

O pico de MgAl_2O_4 está sobreposto ao pico do Ni^0 no DRX *ex situ*, sendo difícil sua identificação nas condições utilizadas nesta análise. Desta forma foi possível identificar a formação de três picos nos difratogramas de DRX *in situ* e observar que a temperatura do início da redução dos catalisadores é menor quando a porcentagem de Ni presente é maior. Os catalisadores 20Ni/ MgAl_2O_4 , 15Ni/ MgAl_2O_4 e 10Ni/ MgAl_2O_4 (Figuras 5.4a, b e c, respectivamente) apresentaram a formação de dois picos na temperatura de 298 K referentes ao NiO (2θ igual a $43,3^\circ$) e MgAl_2O_4 (2θ igual a $45,1^\circ$). Observou-se que na temperatura de 775 K iniciou-se o processo de redução do catalisador 20Ni/ MgAl_2O_4 (Figura 5.4a), em 805 K a redução do 15Ni/ MgAl_2O_4 (Figura 5.4b) e em 820 K a redução do 10Ni/ MgAl_2O_4 (Figura 5.4c). No final do processo de redução a 1073 K por 120 min foi possível notar que os picos de NiO presentes nos três catalisadores foram convertidos em Ni^0 , sendo identificado em 2θ igual a $44,4$ e $51,8^\circ$. Além disso, verificou a presença do pico de MgAl_2O_4 em $45,1^\circ$.

Desta forma, os dados de DRX *in situ* confirmam os resultados encontrados para os catalisadores reduzidos e passivados (Figura 5.3 - B). Guo et al. (2004) observaram, através do RTP (redução a temperatura programada) que os catalisadores com maiores cargas de Ni apresentaram menores temperaturas para o consumo de hidrogênio. Assim como Ozdemir et al. (2014) e Mosayebi et al. (2012) que observaram a mesma tendência em relação à temperatura de início de redução e a porcentagem de Ni na estrutura do precursor. Catalisadores com maiores cargas de Ni resultaram em partículas com diâmetros maiores e menores dispersões.

O tamanho médio de cristalito de Ni foi calculado após o processo de redução *in situ*, de acordo com a Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Tamanho médio de cristalito de Ni calculado após o processo de redução *in situ* na temperatura de 1073 K por 120 minutos dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 .

Amostras	Diâmetro Ni (nm) ^a	Dispersão (%) ^a
20Ni/ MgAl_2O_4	10,2	13,3
15Ni/ MgAl_2O_4	10,3	13,1
10Ni/ MgAl_2O_4	10,8	12,6

a – Resultados calculados pelo valor da largura a meia altura do pico de difração de Ni^0 localizado em 2θ igual a $51,8^\circ$.

De acordo com a Tabela 5.4, observou-se que os catalisadores não apresentam diferenças significativas nos resultados encontrados para o diâmetro de partícula e dispersão

em comparação com os valores encontrados nas análises de DRX *ex situ* em temperatura ambiente.

5.1.6 - XANES *in situ*– Redução

A Figura 5.5 mostra as mudanças na estrutura dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 em relação aos estados de oxidação dos átomos de níquel da temperatura ambiente até o final do processo de redução. A Figura 5.6 apresenta a combinação linear com espectros das referências de Ni-cfc e NiO para o processo de redução.

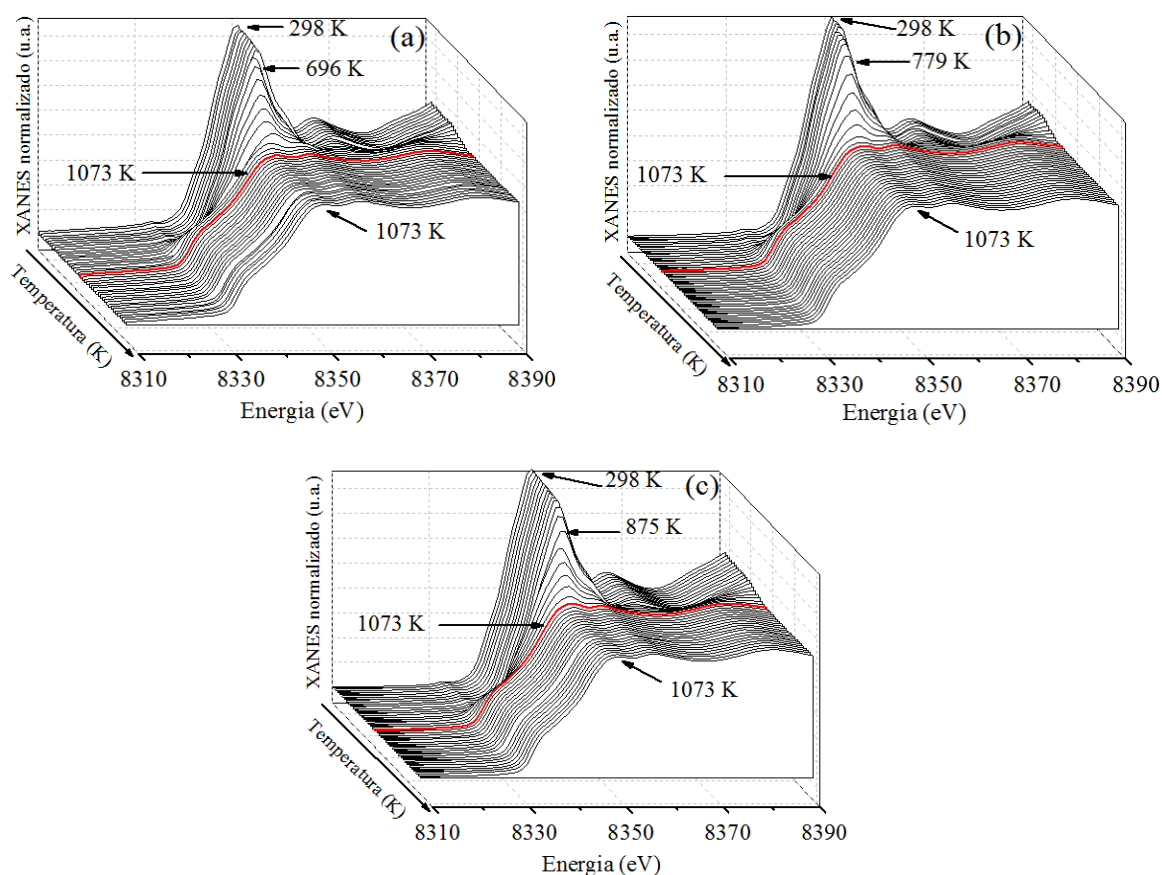


Figura 5.5 – Espectros na região de XANES na borda K do Ni durante todo o processo de redução dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 . Legenda: linha em vermelho indicativa do início do processo isotérmico a 1073 K; (a) 20Ni/ MgAl_2O_4 ; (b) 15Ni/ MgAl_2O_4 ; (c) 10Ni/ MgAl_2O_4 . Condições: massa de precursor = 15 mg; faixa de energia analisada = 8310 a 8390 eV; temperatura de redução = 1073 K; tempo de redução = 2 h; taxa de aquecimento = 10 K min^{-1} ; atmosfera = 5% H_2/He (100 mL min^{-1}).

Os três catalisadores apresentaram temperaturas iniciais de redução diferentes, diretamente relacionadas à porcentagem de Ni presente em suas estruturas. O precursor $20\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ iniciou o processo de redução de NiO para Ni^0 na temperatura de 696 K. Já as amostras 15 e $10\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ começaram a reduzir em torno de 779 e 875 K, respectivamente, com a diminuição na intensidade da linha branca. Após o processo de redução, os espectros assemelharam-se ao espectro obtido do padrão de Ni^0 (Figura 3.9). Assim como foi observado pelo DRX *in situ*, possivelmente, após as duas horas de redução a 1073 K, todos os catalisadores apresentaram redução completa. Em relação à pré-borda a 8333 eV, a mesma não sofreu qualquer alteração com a variação do teor de Ni na estrutura dos catalisadores. Desta forma, todas as amostras mostraram similaridade apresentando o mesmo comportamento nos espectros na região de XANES *in situ* durante o processo de ativação (redução).

Conforme a Figura 5.6, observou-se que no início do processo de redução a 303 K as partículas de Ni em todas as amostras apresentam-se na forma de NiO. Para o catalisador $20\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (Figura 5.6a) a estrutura do Ni permanece inalterada até 779 K, onde começa a ocorrer a transição de NiO para Ni^0 (fator $R = 0,018$, que refere ao ajuste dos espectros das amostras à combinação linear dos espectros das referências). Na temperatura de 905 K o catalisador apresenta 52% das partículas na forma de Ni^0 e 48% na forma de NiO (fator $R = 0,00781$). Após 10 min a 1073 K, 99% do Ni presente na amostra se encontra na forma metálica (Ni-cfc) (fator $R = 0,00572$). Em relação ao catalisador $15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (Figura 5.6b), observou-se que a estrutura do Ni permanece inalterada até 862 K, quando também começa a ocorrer a transição de NiO para Ni^0 (fator $R = 0,02086$). Após 30 min a 1073 K, 98% do Ni presente na amostra se encontra na forma metálica (Ni-cfc) (fator $R = 0,00124$). Já o catalisador $10\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (Figura 5.6c), permaneceu com a estrutura de Ni inalterada até a temperatura de 810 K, começando a ocorrer a transição de NiO para Ni^0 (fator $R = 0,03852$). Após 45 min a 1073 K, 99% do Ni presente na amostra se encontra na forma metálica (fator $R = 0,00153$). Estes resultados estão de acordo com os resultados encontrados nas análises de DRX e XANES *in situ* no processo de redução (Figuras 5.4 e 5.5, respectivamente) para os catalisadores suportados.

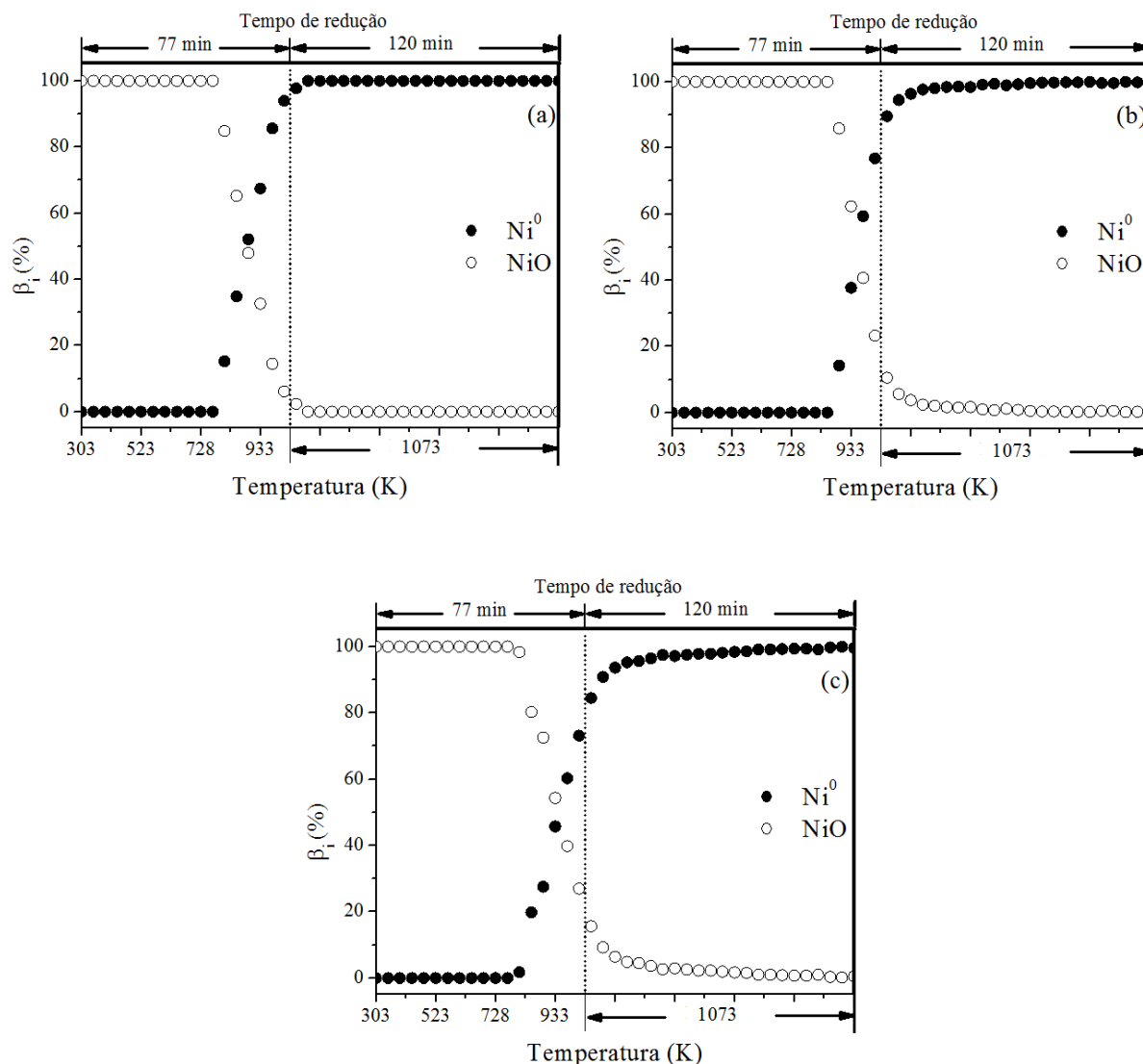
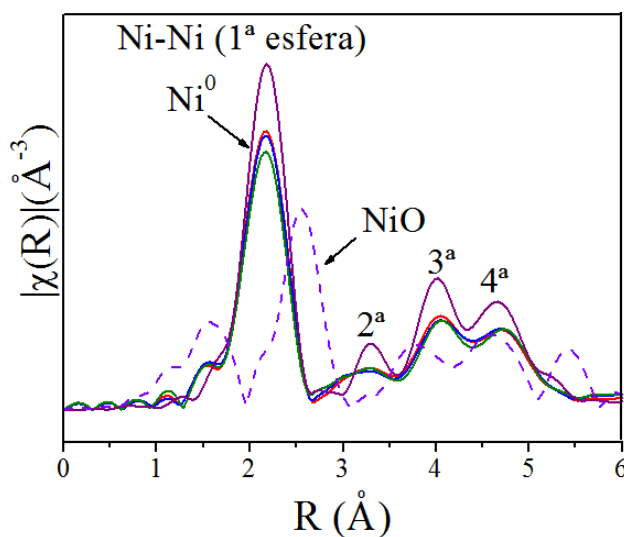


Figura 5.6 – Combinação linear com espectros das referências de Ni-cfc e NiO para o processo de redução. Legenda: (a) 20Ni/MgAl₂O₄; (b) 15Ni/MgAl₂O₄; (c) 10Ni/MgAl₂O₄.

5.1.7 – Espectros de EXAFS - Redução

A Figura 5.7 mostra as Transformadas de Fourier das oscilações (A) e as oscilações de EXAFS (χ) em função do módulo do vetor de onda do fotoelétron (k) multiplicadas por um fator k^2 (B) para a borda K do Ni após o processo de redução dos catalisadores de Ni suportados em MgAl₂O₄. Os resultados dos ajustes no espaço real após aplicação da transformada de Fourier são mostrados na Tabela 5.5.

A)



B)

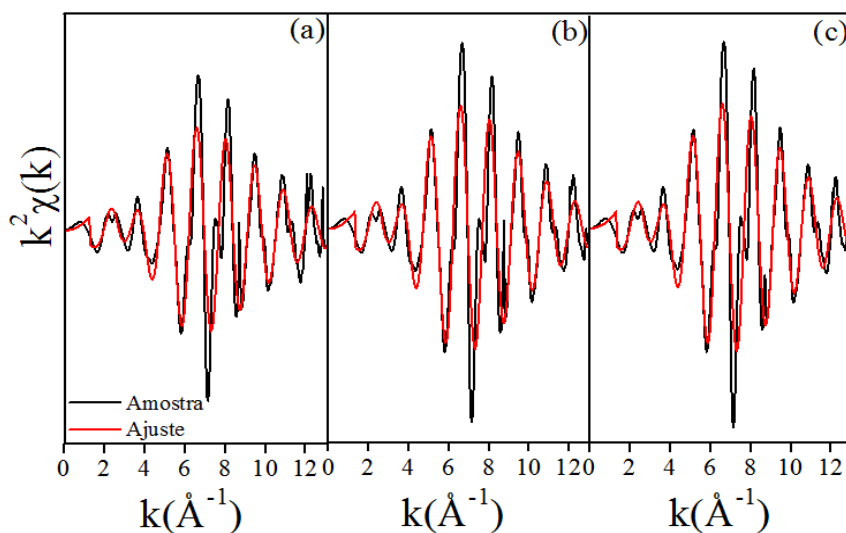


Figura 5.7 - EXAFS na borda K do Ni obtido em temperatura ambiente após redução dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 . Transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS (A). Oscilações de EXAFS em função do módulo do vetor de onda do fotoelétron multiplicadas por um fator k^2 (B): amostras (linhas pretas) e valores ajustados (linhas vermelhas). Legenda: — (a) 20Ni/MgAl₂O₄; — (b) 15Ni/MgAl₂O₄; — (c) 10Ni/MgAl₂O₄. Condições: massa de precursor = 15 mg; temperatura de redução = 1073 K; tempo de redução = 2 h; taxa de aquecimento = 10 K min⁻¹; atmosfera = 5% H₂/He (100 mL min⁻¹).

Tabela 5.5 – Resultados dos ajustes de EXAFS na borda K do Ni obtidos em temperatura ambiente após redução dos catalisadores 20Ni/MgAl₂O₄, 15Ni/MgAl₂O₄ e 10Ni/MgAl₂O₄ em atmosfera de 5% H₂/He a 1073 K durante 2 h. Foi considerado um espalhamento simples no Ni⁰-cfc. As correções das energias da borda de absorção (ΔE_0) foram mantidas fixas nos valores do metal.

Precursores	<i>n</i>	<i>r</i> (Å)	σ_s^2 (x10 ⁻³ Å ²)	ΔE_0 (eV)	Fator <i>R</i> ^(a)
<i>Espalhamento simples Ni-Ni na 1ª esfera de coordenação do Ni⁰-cfc</i>					
Ni ⁰ -cfc	12	2,484 (±0,009)	5,9 (±0,1)	6,5 (±0,1)	0,000020
20Ni/MgAl ₂ O ₄	9,6 (±0,3)	2,468 (±0,003)	6,4 (±0,2)	6,5 (fixo)	0,000348
15Ni/MgAl ₂ O ₄	10,4 (±0,2)	2,469 (±0,006)	6,6 (±0,2)	6,5 (fixo)	0,000146
10Ni/MgAl ₂ O ₄	10,2 (±0,2)	2,469 (±0,001)	6,2 (±0,1)	6,5 (fixo)	0,000100

^(a) Resultante dos ajustes envolvendo o conjunto de variáveis do espalhamento simples Ni-Ni na 1ª esfera de coordenação do Ni⁰-cfc.

De acordo com a Tabela 5.5 observou-se que não houve diferenças em relação ao número de coordenação ou de primeiros vizinhos para os catalisadores 15Ni/MgAl₂O₄ e 10Ni/MgAl₂O₄ (*n* igual a 10,4 e 10,2, respectivamente). Em relação ao 20Ni/MgAl₂O₄, o mesmo apresentou o menor número de coordenação (*n* igual a 9,6) entre os catalisadores, o que também pode ser observado na Figura 5.7 - A, com aparente diminuição na intensidade da oscilação referente a esse precursor. Observou-se também a semelhança entre o espectro de EXAFS do padrão de Ni⁰ e os espectros dos catalisadores, demonstrando a maior contribuição de *n*_{Ni-Ni} (NAGAOKA et al., 2006). Em relação às distâncias interatômicas *Ni-Ni* observou-se que os catalisadores apresentaram valores praticamente idênticos e muito próximos do valor simulado encontrado para o Ni⁰. O fator Debye-Waller, que representa a desordem estrutural térmica dos átomos, apresentou valores entre 6,2 e 6,6 x 10⁻³ Å². Os valores encontrados estão dentro da faixa encontrada na literatura para a borda K do Ni que é de 4,3x10⁻³ a 9,3x10⁻³ Å² (SHENG et al., 2014; REN et al., 2013; ANSPOKS e KUZMIN, 2011; NAGAOKA et al., 2005).

5.2 – Reação de reforma a vapor do GLP a 873 K

Os valores de conversão de propano e butano em função do tempo de reação obtido durante a reforma a vapor dos catalisadores 20Ni/MgAl₂O₄, 15Ni/MgAl₂O₄ e 10Ni/MgAl₂O₄ estão apresentados na Figura 5.8. As frações molares dos produtos da reforma a vapor do GLP estão apresentadas na Figura 5.9.

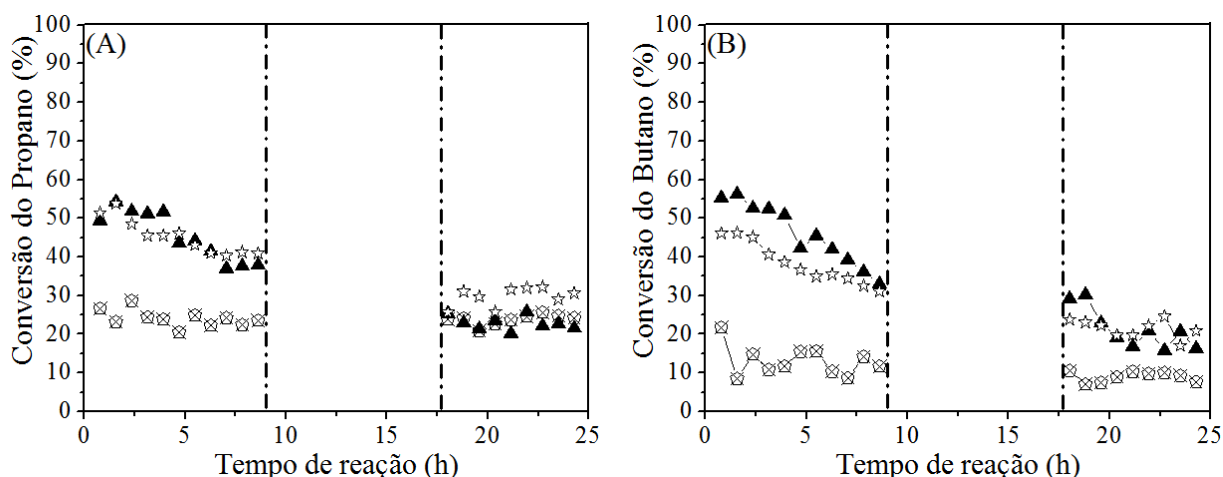


Figura 5.8 – Conversão do propano (A) e butano (B) em função do tempo de reação durante a reforma a vapor a 873 K dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 . Legenda: (\blacktriangle) $20\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, (\star) $15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$; (\boxtimes) $10\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$. Condições reacionais: massa de catalisador = 5 mg; tempo de reação = 24 h; fluxos constantes = 20 mL min^{-1} de GLP (50% propano + 50% butano), 136 mL min^{-1} de vapor de água e 44 mL min^{-1} de argônio, com relação molar $\text{H}_2\text{O}/\text{HC}$ (hidrocarboneto) de 7/1; vazão total da mistura reacional = 200 mL min^{-1} .

De acordo com a Figura 5.8 observou-se que os três catalisadores apresentaram baixa atividade para a reforma a vapor do GLP com desativação no final do processo de reforma, apresentando também conversões similares para os catalisadores $20\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, com inicial, em torno de 50%, chegando ao final do processo com 25% de conversão. O precursor $10\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ mostrou conversão para o GLP de 25% do início ao fim da reação. A causa da desativação pode estar relacionada com a formação de coque ou oxidação por parte do oxigênio da dissociação da molécula de água.

Como pode ser visualizado na Figura 5.9, todos os catalisadores sofreram desativação após o período reacional. Os catalisadores com maiores cargas de Ni, $20\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (Figura 5.9a e b) apresentaram frações molares similares para os produtos resultantes da reforma a vapor do GLP, com fração molar inicial de H_2 de 50 e 48%, respectivamente, acompanhado das frações molares para CO e CO_2 , praticamente iguais, em torno de 8%. O precursor $10\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ apresentou cerca de 10,0% de fração molar para H_2 e praticamente 0% para CO e CO_2 . A formação de H_2 , carbono e espécies carbonáceas (CO e CO_2) observadas nos testes de reforma a vapor para os catalisadores suportados já estavam previstas no processo de reforma a vapor, de acordo com os mecanismos propostos por Rostrup-Nielsen e Sehested (2002) e Laosiripojana e Assabumrungrat (2006). A formação de

CO e CO₂ é devido às ligações das moléculas de C_s, adsorvido na superfície dos catalisadores e quantidades suficientes de moléculas de oxigênio a partir da dissociação das moléculas de água a altas temperaturas.

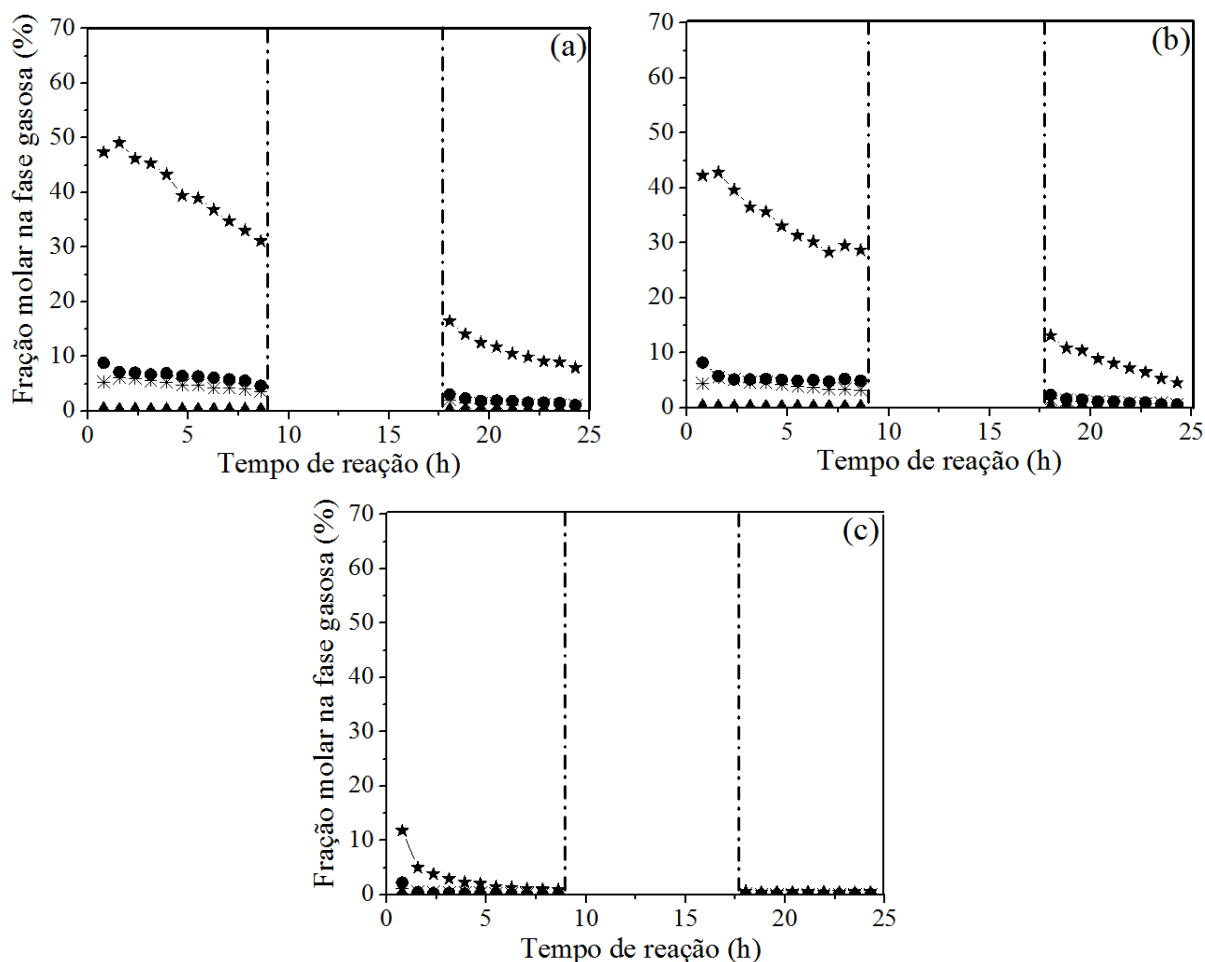


Figura 5.9 – Fração molar na fase gasosa em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade dos catalisadores de Ni suportados em MgAl₂O₄ na reforma a vapor do GLP a 873 K. Legenda: (a) 20Ni/MgAl₂O₄, (b) 15Ni/MgAl₂O₄, (c) 10Ni/MgAl₂O₄; (★) H₂; (●) CO; (*) CO₂; (▲) CH₄. Condições reacionais: massa de catalisador = 5 mg; tempo de reação = 24 h; fluxos constantes = 20 mL min⁻¹ de GLP (% propano + 50% butano), 136 mL min⁻¹ de vapor de água e 44 mL min⁻¹ de argônio, com relação molar H₂O/HC (hidrocarboneto) de 7/1; vazão total da mistura reacional = 200 mL min⁻¹.

A reação de decomposição do GLP produz grande quantidade de coque, que adsorve na superfície dos catalisadores. Como não houve a formação de grandes quantidades de CO e CO₂ através do oxigênio da dissociação da molécula de água, provavelmente ocorreu o acúmulo de coque e a desativação dos catalisadores. Essa possível desativação por deposição de coque resultou em uma relação H₂/CO (Figura 5.10) muito alta para o precursor 10Ni/MgAl₂O₄, chegando ao valor de 33,0 com 7 horas de reação e valores em torno de 6,0 para os catalisadores 20Ni/MgAl₂O₄ e 15Ni/MgAl₂O₄, mais próxima da estequiometria para reforma a vapor, que é de 2,29 (Equação (4.8)):

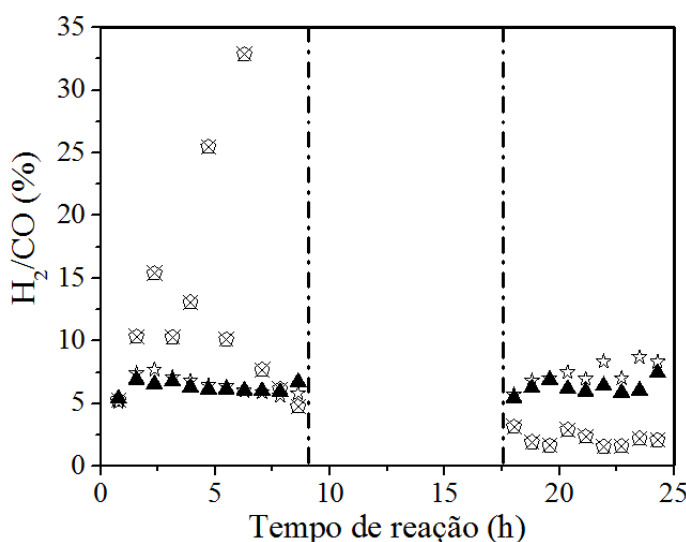
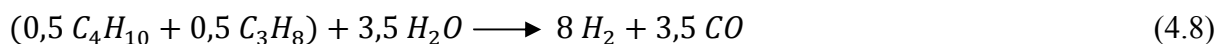


Figura 5.10 – Relação molar H₂/CO obtida em função da temperatura para a reforma a vapor do GLP na temperatura de 873 K para os catalisadores de Ni suportados em MgAl₂O₄. Legenda: (▲) 20Ni/MgAl₂O₄; (☆) 15Ni/MgAl₂O₄; (⊗) 10Ni/MgAl₂O₄. Condições reacionais: massa de catalisador = 5 mg; tempo de reação = 24 h; fluxos constantes = 20 mL min⁻¹ de GLP (50,0% propano + 50,0% butano), 136 mL min⁻¹ de vapor de água e 44 mL min⁻¹ de argônio, com relação molar H₂O/HC (hidrocarboneto) de 7/1; vazão total da mistura reacional = 200 mL min⁻¹.

5.2.1 – Análise Termogravimétrica dos catalisadores após a reforma a vapor do GLP a 873 K

Os perfis de perda de massa e das derivadas da variação de massa em relação à formação de coque dos catalisadores de Ni suportados em MgAl₂O₄ são apresentados na

Figura 5.11. A Tabela 5.6 mostra a quantidade de carbono sobre a superfície do precursor durante a reforma a vapor do GLP.

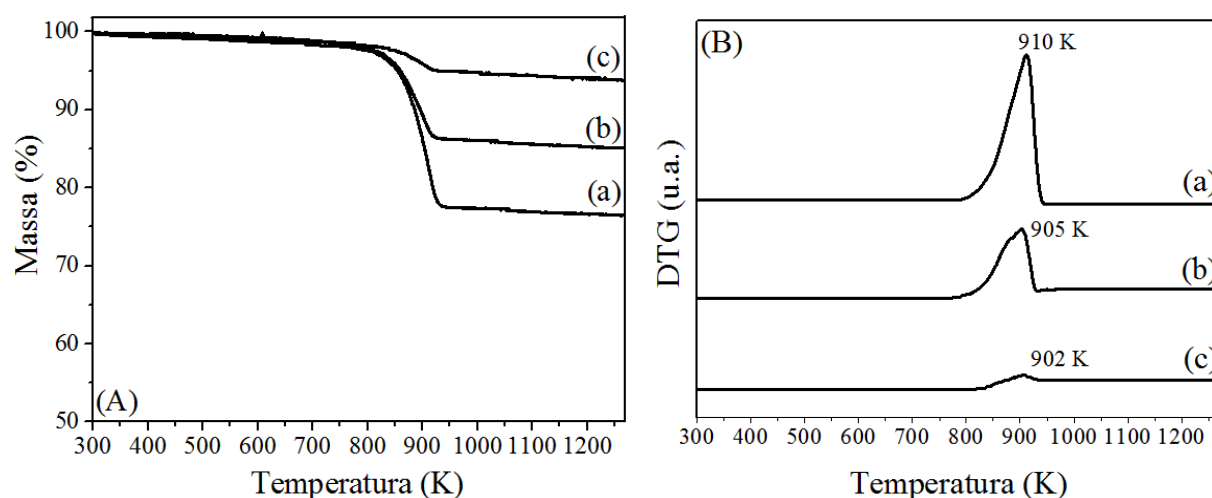


Figura 5.11 – Perfis de perda de massa (A) e das derivadas da variação de massa (B) em relação à formação de coque dos catalisadores de Ni suportados em MgAl₂O₄ após reação a vapor a 873 K por 24 h. Legenda: (a) 20Ni/MgAl₂O₄; (b) 15Ni/MgAl₂O₄; (c) 10Ni/MgAl₂O₄. Condições: massa de catalisador + quartzo \approx 12 mg; taxa de aquecimento = 10 K min⁻¹; temperatura final = 1273 K; fluxo com 5% em volume de ar.

Tabela 5.6 – Carbono depositado sobre a superfície do precursor após a reação a vapor do GLP a 873 K por 24 h.

Amostras	Perda de massa (%)	Carbono depositado (mg C. gcat. ⁻¹ h ⁻¹)
20Ni/MgAl ₂ O ₄	25,5	14,1
15Ni/MgAl ₂ O ₄	14,8	8,4
10Ni/MgAl ₂ O ₄	6,1	3,1

De acordo com a Figura 5.11 – A, notou-se que houve uma tendência clara em relação à maior formação e depósito de coque com o incremento da carga de Ni na estrutura dos catalisadores. O catalisador 20Ni/MgAl₂O₄ apresentou a maior perda de massa entre os catalisadores, com valor de 25,5%, apresentando também maiores quantidades de carbono depositado (14,1 mg C. gcat.⁻¹ h⁻¹), seguido do 15Ni/MgAl₂O₄, com perda de massa de 14,8% e quantidade de carbono depositado de 8,4 mg C. gcat.⁻¹ h⁻¹. Esses valores de carbono depositado, bem com a relação H₂/CO (Figura 5.10), poderiam justificar a desativação destes catalisadores, uma vez que a formação de CO foi pequena e o carbono formado, possivelmente, ficou adsorvido na superfície das amostras. Contudo, de acordo com as

derivadas da variação de massa em relação à formação de coque (Figura 5.11 - B), observou que os três catalisadores apresentaram a formação de picos exotérmicos a altas temperaturas, variando de 902 a 910 K. Este tipo de pico está associado com filamentos de carbono (SWIERCZYNSKI et al., 2008), que causa a desativação somente após longos tempos de reação (GONZALÉZ et al., 2013; MOSAYEBI et al., 2012). Este fato poderia explicar a maior resistência dos catalisadores com maiores quantidades de Ni à desativação por depósito de carbono, já que os mesmos não permaneceram estáveis durante o período de reforma.

5.3 – Reação de reforma oxidativa do GLP a 873 K

Os valores de conversão de propano, butano e O_2 em função do tempo de reação obtidos durante a reforma oxidativa dos catalisadores $20Ni/MgAl_2O_4$, $15Ni/MgAl_2O_4$ e $10Ni/MgAl_2O_4$ estão apresentados na Figura 5.12. Observou-se que todos os catalisadores apresentaram forte desativação durante a reação, com o decaimento da conversão do propano e butano (Figura 5.12A e B) possivelmente pelo contato direto com as moléculas de oxigênio da mistura reacional causando a oxidação dos sítios catalíticos, bem como pela formação de coque. O catalisador $15Ni/MgAl_2O_4$ apresentou conversão inicial maior que o $20Ni/MgAl_2O_4$, cerca de 10%, mesmo contendo uma porcentagem de Ni menor (13%). Possivelmente pode ter ocorrido o processo de sinterização das partículas de Ni no catalisador $20Ni/MgAl_2O_4$ durante a reação oxidativa, justificando a menor conversão. Após 3 horas de reação, os dois catalisadores igualaram os valores das conversões, com média de 20%. O catalisador $10Ni/MgAl_2O_4$ apresentou a maior e mais rápida desativação entre os catalisadores estudados. Provavelmente, a maioria dos sítios expostos de Ni foram oxidados e desativados também pela deposição de carbono, visto que sua conversão foi, em média, de apenas 5%. De acordo com o que foi explicado para os catalisadores derivados de hidrotalcita, estudados nesta tese, provavelmente as duas fontes de oxigênio da mistura reacional (oxigênio livre que entrou com a mistura reacional e oxigênio da dissociação da água a altas temperaturas) promoveram a oxidação dos sítios expostos de Ni e formação de pequenas quantidades de compostos carbonáceos. O oxigênio livre que entrou com a mistura reacional com maior energia oxidante ligou-se nos sítios ativos de Ni reduzido, ocasionando a sua oxidação e perda de elétrons, variando sua carga elétrica $Ni^0 \rightarrow Ni^{2+}$. Este níquel com nova carga é instável e ligou-se ao oxigênio, formando, assim, compostos NiO. Entretanto, juntamente ao processo de oxidação ocorreu o processo de decomposição do hidrocarboneto, GLP, com formação de H_2 ,

compostos C_2 (etileno e etano), C_3 (propileno) e C_s (coque), com respectiva adsorção do coque na superfície do precursor.

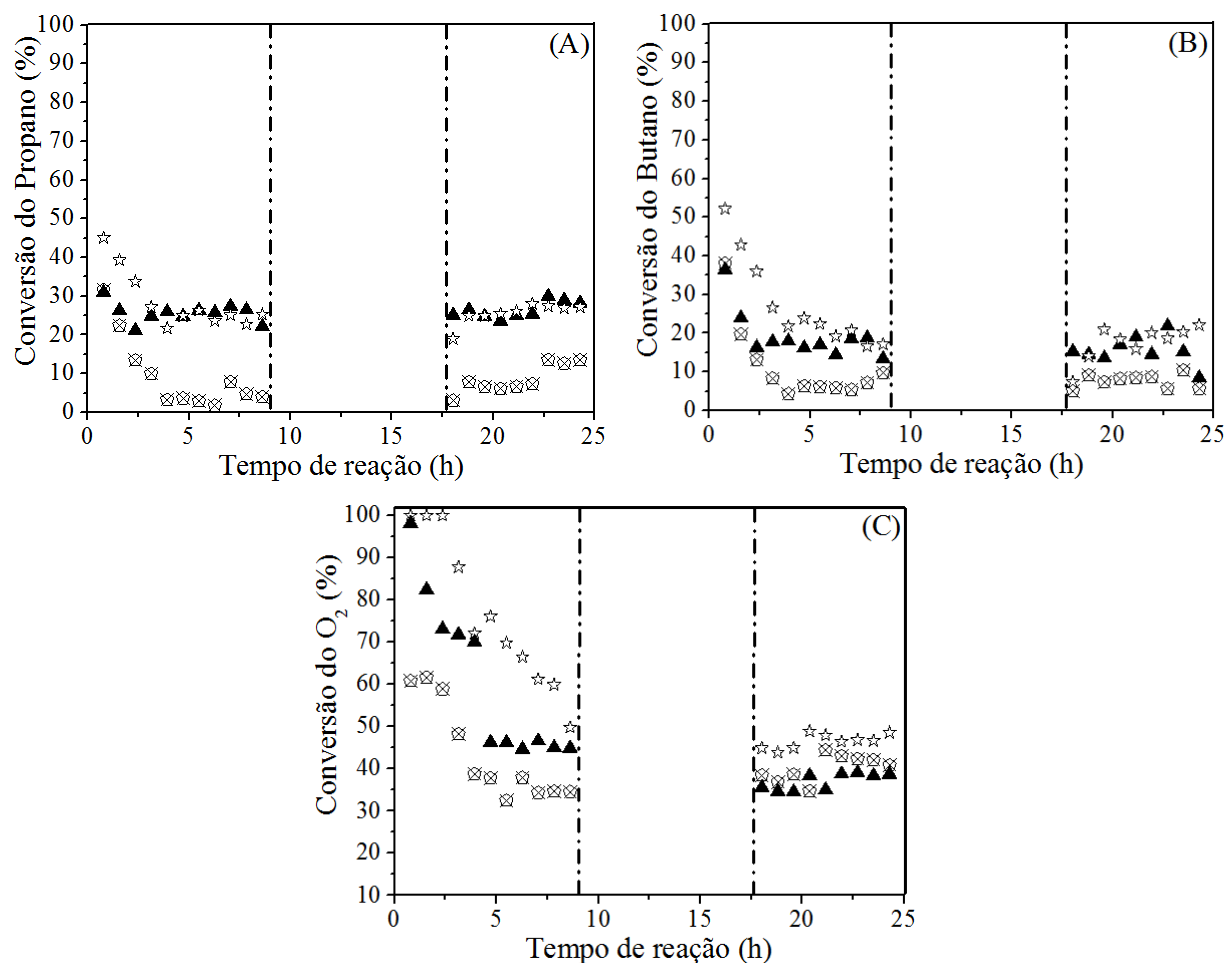


Figura 5.12 – Conversão de propano (A), butano (B) e do O_2 (C) em função do tempo de reação durante a reforma oxidativa dos catalisadores de Ni suportados em $MgAl_2O_4$ a 873 K. Legenda: (\blacktriangle) 20Ni/ $MgAl_2O_4$; (\star) 15Ni/ $MgAl_2O_4$; (\boxtimes) 10Ni/ $MgAl_2O_4$. Condições reacionais: massa de catalisador = 5 mg; tempo de reação = 24 h; fluxos constantes = 20 mL min^{-1} de GLP (50,0% propano + 50,0% butano), 136 mL min^{-1} de vapor de água, 5 mL min^{-1} de oxigênio e 39 mL min^{-1} de argônio, com relação molar $H_2O/HC/O_2$ (água/hidrocarboneto/oxigênio) de 7/1/0,25; vazão total da mistura reacional = 200 mL min^{-1} .

A fração molar na fase gás da reforma oxidativa do GLP estão apresentados na Figura 5.13 e a relação molar H_2/CO na Figura 5.14. Observou-se que os catalisadores 20Ni/ $MgAl_2O_4$, 15Ni/ $MgAl_2O_4$ e 10Ni/ $MgAl_2O_4$ (Figura 5.13a, b e c, respectivamente) apresentaram a formação dos seguintes produtos: H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , etileno, etano e propileno.

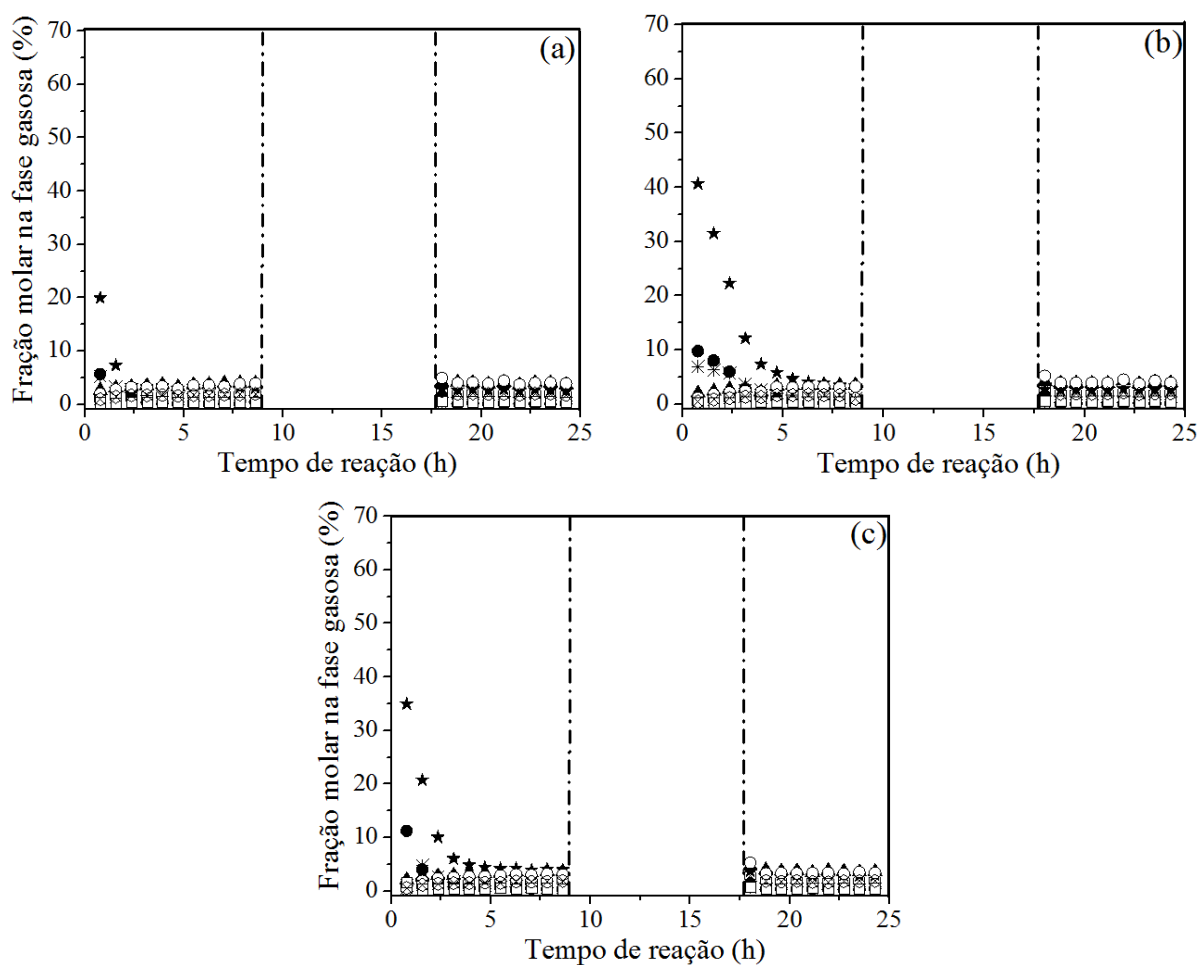


Figura 5.13 – Fração molar na fase gasosa em função do tempo de reação durante os testes de estabilidade dos catalisadores de Ni suportados em MgAl_2O_4 na reforma oxidativa do GLP a 873 K. Legenda: (a) 20Ni/ MgAl_2O_4 , (b) 15Ni/ MgAl_2O_4 , (c) 10Ni/ MgAl_2O_4 ; (★) H_2 ; (●) CO; (✱) CO_2 ; (▲) CH_4 ; (◇) etileno; (□) etano; (⊠) propileno. Condições reacionais: massa de catalisador = 5 mg; tempo de reação = 24 h; fluxos constantes = 20 mL min^{-1} de GLP (50,0% propano + 50,0% butano), 136 mL min^{-1} de vapor de água, 5 mL min^{-1} de oxigênio e 39 mL min^{-1} de argônio, com relação molar $\text{H}_2\text{O}/\text{HC}/\text{O}_2$ (água/hidrocarboneto/oxigênio) de 7/1/0,25; vazão total da mistura reacional = 200 mL min^{-1} .

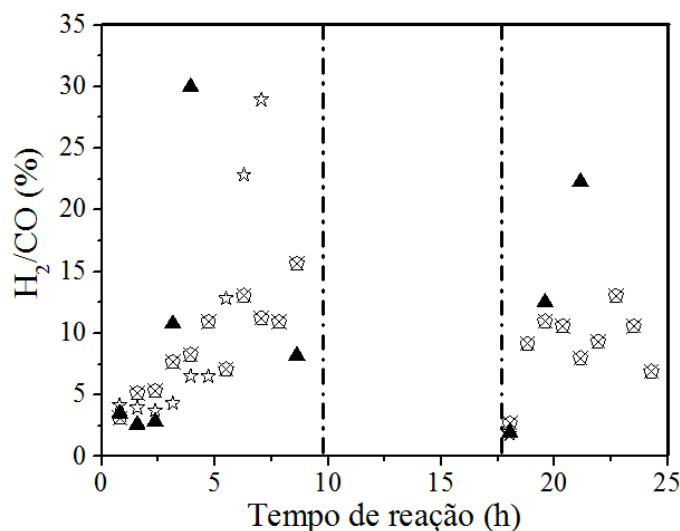


Figura 5.14 – Relação molar H_2/CO obtida em função da temperatura para a reforma oxidativa do GLP na temperatura de 873 K para os catalisadores de Ni suportados em $MgAl_2O_4$. Legenda: (\blacktriangle) 20Ni/ $MgAl_2O_4$; (\star) 15Ni/ $MgAl_2O_4$; (\boxtimes) 10Ni/ $MgAl_2O_4$. Condições reacionais: massa de catalisador = 5 mg; tempo de reação = 24 h; fluxos constantes = 20 mL min⁻¹ de GLP (50,0% propano + 50,0% butano), 136 mL min⁻¹ de vapor de água, 5 mL min⁻¹ de oxigênio e 39 mL min⁻¹ de argônio, com relação molar $H_2O/HC/O_2$ (água/hidrocarboneto/oxigênio) de 7/1/0,25; vazão total da mistura reacional = 200 mL min⁻¹.

Conforme pode ser visualizado na Figura 5.13, todos os catalisadores sofreram desativação já nas primeiras 5 horas de reforma oxidativa. Os catalisadores 15 e 10Ni/ $MgAl_2O_4$ apresentaram frações molares iniciais de H_2 de 40 e 35%, respectivamente, na primeira hora de reação. Após 5 horas de reforma, valores menores que 5%, caracterizando sua desativação por oxidação e depósito de coque, uma vez que apresentaram baixas conversões para GLP (Figura 5.12).

Como havia disponibilidade de oxigênio para oxidação dos prováveis depósitos de carbono e não houve a formação de quantidades consideráveis de CO e CO_2 , concluiu-se que, possivelmente, não houve atividade catalítica. No que diz respeito ao catalisador 20Ni/ $MgAl_2O_4$, sua desativação foi mais acentuada em comparação com os outros catalisadores, possivelmente por possuir maior carga de Ni e, respectivamente, mais sítios expostos aumentando a possibilidade de oxidação metálica e deposição de carbono.

A rápida desativação dos catalisadores durante a reforma oxidativa do GLP, Figura 5.12, resultante, possivelmente, da oxidação do leito catalítico e deposição de carbono, não permitiu maiores formações de compostos carbonáceos como CO e CO_2 durante a reação, o que resultou em relações molares de H_2/CO muito variáveis (Figura 5.14). Esta variação,

possivelmente, está relacionada ao maior erro na medida, devido aos valores de H_2 e CO muito baixos.

5.3.1 – Análise Termogravimétrica dos catalisadores após a reforma oxidativa do GLP a 873 K

Os perfis de perda de massa e das derivadas da variação de massa em relação à formação de coque dos catalisadores de Ni suportados em $MgAl_2O_4$ são apresentados na Figura 5.15. A Tabela 5.7 mostra a quantidade de carbono depositado sobre a superfície do precursor durante a reforma oxidativa do GLP

Conforme pode ser observado na Figura 5.15 e Tabela 5.7, os catalisadores apresentaram pequena perda de massa em relação à formação de coque, uma vez que os catalisadores apresentaram pouca atividade catalítica.

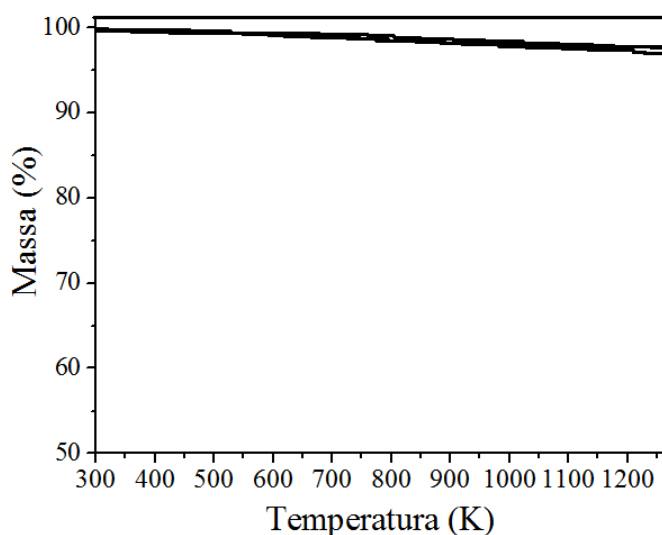


Figura 5.15 – Perfis de perda de massa (A) e das derivadas da variação de massa (B) em relação à formação de coque dos catalisadores de Ni suportados em $MgAl_2O_4$ após reação oxidativa a 873 K por 24 h. Legenda: (a) 20Ni/ $MgAl_2O_4$, (b) 15Ni/ $MgAl_2O_4$; (c) 10Ni/ $MgAl_2O_4$. Condições: massa de precursor + quartzo ≈ 12 mg; taxa de aquecimento = 10 K min^{-1} ; temperatura final = 1273 K; fluxo com 5,0% em volume de ar.

Tabela 5.7 – Carbono depositado sobre a superfície do precursor após a reação oxidativa a 873 K por 24 h.

Amostras	Perda de massa (%)	Carbono depositado (mg C./gcat. h)
20Ni/MgAl ₂ O ₄	2,4	1,3
15Ni/MgAl ₂ O ₄	3,0	1,5
10Ni/MgAl ₂ O ₄	2,4	1,3

5.4 – Comparativo dos resultados encontrados para o catalisador derivado de hidrotalcita (Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al) e o suportado em MgAl₂O₄ (20Ni/MgAl₂O₄)

O comparativo foi feito para os catalisadores Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al e 20Ni/MgAl₂O₄ por possuírem aproximadamente as mesmas quantidades em peso de Ni em suas estruturas.

Em relação aos diâmetros de partícula encontrados para os catalisadores, observou-se que o Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al apresentou diâmetro de partícula maior que o 20Ni/MgAl₂O₄. Esse resultado está associado à estrutura da hidrotalcita, que apresentou maiores quantidades de Mg ligados ao Ni, aumentando estabilidade térmica da hidrotalcita, o que dificultou a liberação de partículas de Ni para a superfície para sofrer o processo de redução.

Devido à estabilidade térmica da hidrotalcita, a temperatura de início de redução para o catalisador Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al se deu somente após 40 minutos na temperatura de 1073 K, bem acima da temperatura de início de redução para o catalisador 20Ni/MgAl₂O₄, que iniciou em 775 K. Estes resultados foram confirmados pela análise de XANES *in situ*, que apresentou temperatura inicial de redução de 966 e 696 K para o catalisador derivado de hidrotalcita e para o suportado em aluminato de magnésio, respectivamente. A combinação linear realizada para os dois catalisadores mostrou que a estrutura do Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al permaneceu inalterada até a temperatura de 863 K, com 97% do Ni da amostra na forma metálica após 20 min a 1073 K. Para o catalisador 20Ni/MgAl₂O₄, sua estrutura permaneceu inalterada até a temperatura de 779 K e após 10 min a 1073 K, 99% do Ni da amostra se encontrava na forma metálica (Ni⁰). Todos esses resultados estão de acordo com as análises de DRX e XANES *in situ* para a redução.

A análise de EXAFS mostrou que os dois catalisadores, após a redução a 1073 K por duas horas, apresentaram números de coordenação semelhantes. Os valores das distâncias interatômicas encontradas para os dois catalisadores foram bem próximos do valor simulado para a referência de Ni⁰, demonstrando que, após o processo de redução, a contribuição da ligação Ni-Ni foi muito grande, confirmando a redução das amostras.

Comparando a atividade catalítica na reforma a vapor do GLP, observou que os dois catalisadores apresentaram, inicialmente, 50% da fração molar dos produtos na fase gasosa para H_2 . No final da reação observou que o catalisador $Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al$ apresentou fração molar de H_2 de 35% e o $20Ni/MgAl_2O_4$ apenas 10%, sofrendo desativação por depósito de carbono. De acordo com Roh et al. (2007) a deposição de carbono é favorecida em superfícies ácidas, sendo atenuada pela presença de MgO , o que pode ser comprovada pela relação molar entre Ni/Mg no catalisador $Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al$. Na reforma oxidativa do GLP, observou que, possivelmente, os dois catalisadores desativaram por oxidação e depósito de carbono. Contudo, o catalisador $20Ni/MgAl_2O_4$ sofreu maior desativação pela oxidação dos sítios expostos de Ni , sofrendo desativação total já nas primeiras cinco horas de reação.

Diante do que foi analisado e comparado, observou-se que o tipo de estrutura do catalisador sintetizado e a forma de inserção de Ni nessa estrutura foram os fatores responsáveis pela diferenças encontradas na caracterização e atividade catalítica dos catalisadores, mesmo apresentando aproximadamente, as mesmas quantidades de níquel em sua constituição. Concluiu-se então que o catalisador derivado de hidrotalcita $Ni_{0,5}Mg_{2,5}Al$ apresentou as melhores características para o processo de reforma do GLP.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 – Conclusões

Diante dos resultados obtidos após a síntese, caracterização e reações de reforma do GLP conclui-se que:

- Os métodos escolhidos para a realização das sínteses e as técnicas de caracterização foram efetivos, possibilitando a formação das estruturas referentes à hidrotalcita, ao suporte MgAl_2O_4 e aos catalisadores suportados em aluminato de magnésio, possibilitando o entendimento do processo de redução dos catalisadores e a reforma do GLP.
- A reforma a vapor do GLP utilizando os catalisadores derivados de hidrotalcita apresentou melhores resultados de conversão e estabilidade com desativação por depósito de carbono menos acentuada em comparação à reforma oxidativa que sofreu desativação por depósito de carbono e possível oxidação. A melhor atividade catalítica foi demonstrada pelo catalisador $\text{Ni}_{1,64}\text{Mg}_{1,36}\text{Al}$ devido suas características estruturais, como porcentagem em massa de Ni, diâmetro de partícula e dispersão.
- Os catalisadores suportados em aluminato de magnésio apresentaram atividade catalítica inferior aos catalisadores derivados de hidrotalcita durante o processo de reforma do GLP, com desativação mais acentuada por depósito de carbono e oxidação do leito catalítico. Esse desempenho está associado ao tipo de estrutura dos catalisadores (suportados) e a porcentagem de níquel, que permitiu uma dispersão menor de suas partículas.

- Em vista de todos esses resultados obtidos concluiu-se que, nas condições de síntese e reforma, os catalisadores derivados de hidrotalcita apresentaram desempenho catalítico muito superior aos catalisadores suportados em aluminato de magnésio, principalmente devido à diferença entre suas estruturas, que permitiu aos derivados de hidrotalcita uma melhor inserção e dispersão das partículas do metal (Ni), aumentando a estabilidade e a resistência frente ao processo de deposição de coque e oxidação, principais fatores de desativação catalítica.

6.2 – Sugestões

Em visto de todos os resultados encontrados e dos passos já feitos para tentar solucionar o depósito de coque, seguem abaixo algumas sugestões:

- Sintetizar precursores derivados de hidrotalcita com porcentagens mássicas de Ni menores, evitando problemas com sucessivas decomposições das moléculas da mistura reacional, objetivando a reforma do GLP.
- Fazer um estudo nas condições operacionais (relação vapor/hidrocarboneto/oxigênio, massa de precursor) para a reforma a vapor e oxidativa, bem como a temperatura de reação.
- Realizar técnicas mais específicas para caracterização dos catalisadores tipo hidrotalcita, como TPD-CO₂ visando avaliar a basicidade de cada estrutura e direcionar a produção efetiva de produtos de interesse, como hidrogênio e baixo depósito de coque.
- Realizar as análises de DRX, XANES e EXAFS no processo de reação a vapor e oxidativa dos catalisadores suportados, buscando entender melhor os resultados obtidos nesta tese.
- Estudar o processo de calcinação dos catalisadores de Ni suportados em MgAl₂O₄ em temperaturas elevadas (maiores que 900 K), objetivando a formação de aluminato de níquel, composto que confere maior estabilidade ao precursor durante o período de reforma.

- Realizar a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para comprovar a formação de carbono filamentosos.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, S.; KRUMPELT, M. **Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 26, p. 291-301, 2001.
- AKANDE, A. J.; IDEM, R. O.; DALAI, A. K. **Synthesis , characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production.** Applied Catalysis, v. 287, p. 159-175, 2005.
- ALVAR, E. N.; REZAEI, M.; ALVAR, H. N. **Synthesis of mesoporous nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel via surfactant assisted precipitation route.** Powder Technology, v. 198, p. 275-278, 2010.
- ANSPOKS, A.; KUZMIN, A. **Interpretation of the Ni K-edge EXAFS in nanocrystalline nickel oxide using molecular dynamics simulations.** Journal of Non-Crystalline Solids, n. 357, p. 2604-2610, 2011.
- ANP 2016 – Acessado em: 12 de junho de 2016 às 17h25min.
<http://www.anp.gov.br/?pg=72086&m=glp&t1=&t2=glp&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachbust=1410870428710>
- AIDU QI., WANG, S., FU, G., NI, C., WU, D., **La–Ce–Ni–O monolithic perovskite catalysts potential for gasoline autothermal reforming system.** Applied Catalysis A: General, v. 281, p. 233–246, 2005.
- AUPRETE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D.; CASANAVE, D.; UZIO, D. **Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts.** Journal of Catalysis, v. 233, p. 464-477, 2005.
- AVCI, A. K.; TRIMM, D. L.; AKSOYLU, A. E.; ÖNSAN, Z. I. **“Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt-Ni catalysts”.** Applied Catalysis A, v. 258-2, p. 235-240, 2004.
- ÁVILA-NETO, C. N. **Sobre a estabilidade de catalisadores de cobalto suportados durante a reforma do etanol.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K. **Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 241, p. 261-269, 2003.
- BARROSO, M. N.; GALETTI, A. E.; ABELLO, M. C. **Ni catalysts supported over MgAl₂O₄ modified with Pr for hydrogen production from ethanol steam reforming.** Applied Catalysis A: General, v. 394, p. 124-131, 2011.

- BASILE, F.; FORNASARI, G.; GAZZANO, M.; VACCARI, A. **Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds containing noble metals.** Applied Clay Science, v. 16, p. 185-200, 2000.
- BASILE, F.; BASINI, L.; D'AMORE, M.; FORNASARI, G.; GUARINONI, A.; MATTEUZZI, D.; DEL PIETRO, G.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. **Ni/Mg/Al anionic Clay derived catalysts for the catalytic partial oxidation of methane.** Journal of Catalysis, v. 173, p. 247-256, 1998.
- BOCANEGRA, S. A.; BALLARINI, A. D.; SCELZA, O. A. **The influence of the synthesis routes of $MgAl_2O_4$ on its properties and behavior as support of dehydrogenation catalysts.** Materials Chemistry and Physics, v. 111, n. 2-3, p. 534-541, 2008.
- BRAGG, W. H. **The structure of the spinel group of crystals.** Philosophical Magazine Series 6, v. 30:176, p. 305-315, 1915.
- BRINDLEY, G. W.; KIKKAWA, S. **Thermal behavior of hydrotalcite and of anion exchanged forms of hydrotalcite.** Clays and Clay Minerals, v. 28, n. 2, p. 87-91, 1980.
- ÇAGLAYAN, B. S., ÖNSAN Z. I, AKSOYLU, A. E. **Production of hydrogen over bimetallic Pt-Ni/ γ - Al_2O_3 : II. Indirect Partial Oxidation of LPG.** Catalysis Letters, v. 102, n. 1-2, p. 63-67, 2005.
- CARVALHO, L. S.; MARTINS, A. R.; REYES, P.; OPORTUS, M.; ALBONAZ, A.; VICENTINI, V.; RANGEL, M. C. **Preparation and characterization of Ru/MgO/ Al_2O_3 catalysts for methane steam reforming.** Catalysis Today, p. 142, p. 52-60, 2009.
- CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. **Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.** Catalysis Today, v.11, n.2, p.173-301, 1991.
- CHAGAS, L. H. **Estudos Estruturais de Hidrotalcitas e Derivados por Difração De Raios X de Policristais.** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2010.
- CHEN, J.; TAMURA, M.; NAKAGAWA, Y.; OKUMURA, K.; TOMISHIGE, K. **Promoting effect of trace Pd on hydrotalcite-derived Ni/Mg/Al catalyst in oxidative steam reforming of biomass tar.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 179, p. 412-421, 2015.
- CHOUDHARY, V. R.; UPHADE, B. S.; MAMMAN, A. S. **Oxidative conversion of methane to syngas over nickel supported on commercial low surface-area porous catalyst carriers precoated with alkaline and rare-earth-oxides.** Journal of Catalysis, n. 2, v. 172, p. 281-293, 1997.
- CORBO, P.; MIGLIARDINI, F. **Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 32-1, p. 55-66, 2007.

- CORMA, A.; FORNÉS, V.; REY, F. **Hydrotalcites as base catalysts: Influence of the chemical composition and synthesis conditions on the dehydrogenation of isopropanol.** *Journal of Catalysis*, v. 148, p. 205-212, 1994.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações.** *Química Nova*, v.21, n. 3, p. 300-311, 1997.
- CROS, S. A. **Síntesi i Caracterització de Materials Bàsics i La Seva Aplicació em Reaccions d'Interès Industrial.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universitat Rovira I Virgili y Université de Montpellier II, 2005.
- DAN LI; KOIKE, M.; CHEN, J.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. **Preparation of Ni Cu/Mg/Al catalysts from hydrotalcite-like compounds for hydrogen production by steam reforming of biomass tar.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 10959-10970, 2014.
- DAGLE, V. L.; DAGLE, R.; KOVARIK, L.; GENC, A.; WANG, Y. G.; BOWDEN, M.; WAN, H.; FLAKE, M.; GLEZAKOU, V. A.; KING, D. L.; ROUSSEAU, R. **Steam reforming of hydrocarbons from biomass-derived syngas over MgAl₂O₄-supported transition metals and bimetallic IrNi catalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 184, p. 142-152, 2016.
- DANTAS, S. C.; RESENDE, K. A.; ÁVILA-NETO, C. N.; BUENO, J. M. C.; HORI, C. E. **Understanding the stability of Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for reforming of ethanol as addressed by temperature-resolved XANES analysis.** *23º Reunião Anual dos Usuários do LNLS/CNPEM*, RAU, 2013.
- DAZA, C. E.; GALLEGRO, J.; MONDRAGÓN, F.; MORENO, S.; MOLINA, R. **High stability of Ce-promoted Ni/Mg–Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane.** *Fuel*, v. 89, p. 592-603, 2010.
- DONG, W. S.; ROH, S. H.; JUN, K. W.; PARK, S. E.; CHANG, J. A. **Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane.** *Journal of Molecular Catalysts A: Chemical*, v. 181, p. 137-142, 2002.
- DONAZZI, A.; LIVIO, D.; DIEHM, C.; BERETTA, A.; GROPPi, G.; FORZATTI, P. **Effect of pressure in the autothermal catalytic partial oxidation of CH₄ and C₃H₈: Spatially resolved temperature and composition profiles.** *Applied Catalysis A: General*, v. 469, p. 52-64, 2014.
- ELTEJAEI, H.; BOZORGZADEH, H. R.; TOWFIGHI, J.; OMIDKHAH, M. R.; REZAEI, M.; ZANGANEH, R.; ZAMANIYAN, A.; GHALAM, A. Z. **Methane dry reforming on Ni/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂-MgAl₂O₄ and Ni/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂-γ-alumina: effects of support composition and water addition.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, p. 4107-4118, 2012.
- FARIA, W. L. S.; DIEGUEZ, L. C.; SCHMAL, M. **Autothermal reforming of propane for hydrogen production over Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts.** *Applied Catalysis B: Environ*, v. 85, p. 77-85, 2008.

- FERRANDON, M.; KROPF, J.; KRAUSE, T. **Bimetallic Ni-Rh catalysts with low amounts of Rh for the steam and autothermal reforming of n-butane for fuel cell applications.** *Applied Catalysis A: General*, v. 379, p. 121-128, 2010.
- FERREIRA, F. F.; GRANADO, E.; GRANADO JR, W.; KYCIA, S. W.; BRUNO, D.; DROPPA JR, R. **X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba₂FeReO₆ double perovskite.** *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 13, p. 46-53, 2005.
- FIZ KARLSRUHE. *Inorganic Crystal Structure Database*. Disponível em: <<http://www.fizkarlsruhe.de/>>. Acesso em: 28 de junho de 2015, 23:30.
- FLAHERTY, D. W.; HIBBITTS, D. D.; IGLESIA, E. **Metal-Catalyzed C–C Bond Cleavage in Alkanes: Effects of Methyl Substitution on Transition-State Structures and Stability.** *Journal of The American Chemical Society*, v. 136, p. 9664-9676, 2014.
- FONSECA, A.; ASSAF, E. M. **Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors.** *Journal of Power Sources*, v. 142, p. 154-159, 2005.
- GALETTI, A. E.; BARROSO, M. N.; GOMEZ, M. F.; ARRUA, L. A.; MÓNZON, A.; ABELLO, M. C. **Promotion of Ni/MgAl₂O₄ catalysts with rare earths for the ethanol steam reforming reaction.** *Catalysis Letter*, v. 142, p. 1461-1469, 2012.
- GANESH, I.; BHATTACHARJEE, S.; SAHA, B. P.; JOHNSON, R.; RAJESHWARI, K.; SENGUPTA, R.; RAO, M. V. R.; MAHAJAN, Y. R. **An efficient MgAl₂O₄ spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high-Al₂O₃ and MgO-C refractories.** *Ceramics International*, v. 28, p. 245-253, 2002.
- GOH, K. H.; LIMA, T. T.; DONG, Z. **Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review.** *Water Research*, v. 42, n. 6–7, p. 1343-1368, 2008.
- GOKALILER, F.; ÇAGLAYAN, B. S.; ONSAN, Z. I.; AKSOYLOU, A. E. **Hydrogen production by autothermal reforming of LPG for PEM fuel cell applications.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 1383-1391, 2008.
- GONZALEZ-DELACRUZ, V. M.; PERENIGUEZ, R.; TERNERO, F.; HOLGADO, J. P.; CABALLERO, A. **In Situ XAS Study of Synergic Effects on Ni₂Co/ZrO₂ Methane.** *The Journal of Physical Chemistry C*, n. 116, p. 2919-2926, 2012.
- GONZALÉZ, A. R.; ASENCIOS, Y. J. O.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. **Dry reforming of methane on Ni–Mg–Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol–gel method from hydrotalcite-like precursors.** *Applied Surface Science*, v. 280, p. 876-887, 2013.
- GRASCHINSKY, C.; LABORDE, M.; AMADEO, N.; LE VALANT, A.; BION, N.; EPRON, F.; DUPREZ, D. **Ethanol steam reforming over Rh(1%)MgAl₂O₄/Al₂O₃: kinetic study.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 12383-12389, 2010.

- GUIL-LÓPEZ, R.; NAVARRO, R. M.; ISMAIL, A. A.; AL-SAYARI, S. A.; FIERRO, J. L. G. **Influence of Ni environment on the reactivity of Ni-Mg-Al catalysts for the acetone steam reforming reaction.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, p. 5289-5296, 2015.
- GUO, J.; LOU, H.; MO, L.; ZHENG, X. **The reactivity of surface active carbonaceous species with CO₂ and its role on hydrocarbon conversion reactions.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 316, p. 1-7, 2010.
- GUO, J.; LOU, H.; ZHENG, X. **The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst.** Carbon, v. 45, p. 1314-1321, 2007.
- GUO, J. J.; LOU, H. ZHAO, H. ZHENG, X. **Improvement of stability of out-layer MgAl₂O₄ spinel for a Ni/MgAl₂O₄/Al₂O₃ catalyst in dry reforming of methane.** Reaction Kinetics and Catalysis Letters, vol. 84, n. 1, p. 93-100, 2005.
- GUO, J.; LOU, H.; ZHAO, H.; CHAI, D.; ZHENG, X. **Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels.** Applied Catalysis A: General, v. 273, p. 75-82, 2004.
- HADIAN, N.; REZAEI, M. **Combination of dry reforming and partial oxidation of methane over Ni catalysts supported on nanocrystalline MgAl₂O₄.** Fuel, v. 113, p. 571-579, 2013.
- HARCOURT, G. A. **Tables for the identification of ore minerals by X-ray powder patterns.** American Mineralogist, v. 27, p. 63-113, 1942.
- HIBBITT, D. D.; FLAHERTY, D. W.; IGLESIA, E. **Effects of chain length on the mechanism and rates of metal-catalyzed hydrogenolysis of n-alkanes.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 120, p. 8125-8138, 2016.
- HORN, R.; WILLIAMS, K. A.; DEGENSTEIN, N. J.; SCHMIDT, L. D. **Mechanism of and CO formation in the catalytic partial oxidation of on Rh probed by steady-state spatial profiles and spatially resolved transients.** Chemical Engineering Science, v. 62, p. 1298-1307, 2007.
- HUFF, M.; TORNIAINEN, P. M.; SCHMIDT, L. D. **Partial oxidation of alkanes over noble metal coated monoliths.** Catalysis Today, v. 21, p. 113-128, 1994.
- JEONG, H.; KANG, M. **Hydrogen production from butane steam reforming over Ni/Ag loaded MgAl₂O₄ catalyst.** Applied Catalysis B, v. 95, p. 446-455, 2010.
- JITIANU, M.; BĂLĂSOIU, M.; MARCHIDAN, R.; ZAHARESCU, M.; CRISAN, D.; CRAIU, M. **Thermal behaviour of hydrotalcite-like compounds: study of the resulting oxidic forms.** International Journal of Inorganic Materials, v.2, n.2-3, p.287-300, 2000.
- JOO, OH-SHIM; JUNG, K. D. **CH₄ dry reforming on alumina supported nickel catalyst.** Bulletin of the Korean Chemical Society, v. 23, p. 1149-1153, 2002.

- KANNAN, S. **Catalytic applications of hydrotalcite-like materials and their derived forms.** Catalysis Surveys from Asia, v.10, n.3, p.117-137, 2006.
- KATHERIA, S.; GUPTA, A.; DEO, G.; KUNZRU, D. **Effect of calcination temperature on stability and activity of Ni/MgAl₂O₄ catalyst for steam reforming of methane at high pressure condition.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 41, n. 32, p. 14123-14132, 2016.
- KESHAVARZ, A. R.; SOLEIMANI, M. **Optimization of nano-sized Ni/MgAl₂O₄ catalyst synthesis by the surfactant-assisted deposition precipitation method for steam pre-reforming of natural gas.** RSC Advances, v. 6, p. 61536-61543, 2016.
- KOO, K. Y.; LEE, S. H.; JUNG, U. H.; ROH, H. S.; YOON, W.L. **Syngas production via combined steam and carbon dioxide reforming of methane over Ni-Ce/MgAl₂O₄ catalysts with enhanced coke resistance.** Fuel Processing Technology, v. 119, p. 151-157, 2014.
- KIM, W.; SAITO, F. **Effect of grinding on synthesis of MgAl₂O₄ spinel from a powder mixture of Mg(OH)₂ and Al(OH)₃.** Powder Technology, v. 113, p. 109-113, 2000.
- KUMAR, M.; ABERUAGBA, F.; GUPTA, J. K.; RAWAT, K. S.; SHARMA, L. D.; DHAR, G. M. **Temperature-programmed reduction and acidic properties of molybdenum supported on MgO–Al₂O₃ and their correlation with catalytic activity.** Journal of Molecular Catalysis, v. 213, p. 217-223, 2004.
- LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. **Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria.** Journal of Power Sources, v. 158, p. 1348–1357, 2006.
- LAOSIRIPOJANA, N.; SUTTHISRIPOK, W.; CHAROJORCHKUL, S.; ASSABUMRUNGRAT, S. **Steam reforming of LPG over Ni and Rh supported on GdCeO₂ and Al₂O₃: Effect of support and feed composition.** Fuel, v. 90, p. 136-141, 2011.
- LAOSIRIPOJANA, N.; SUTTHISRIPOK, W.; KIM-LOHSOONTORN, P.; ASSABUMRUNGRAT, C. S. **Reactivity of Ce-ZrO₂ (doped with La-, Gd-, Nb-, and Sm-) toward partial oxidation of liquefied petroleum gas: Its application for sequential partial oxidation/steam reforming.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 6747-6756, 2010.
- LEE, H. J.; LIM, Y. S.; PARK, N. C.; KIM, Y. C. **Catalytic autothermal reforming of propane over the noble metal-doped hydrotalcite-type catalysts.** Chemical Engineering Journal, v. 146, p. 295-301, 2009.
- LI, D.; KOIKE, M.; CHEN, J.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. **Preparation of Ni e Cu/Mg/Al catalysts from hydrotalcite-like compounds for hydrogen production by steam reforming of biomass tar.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, p. 10959 10970, 2014.

- LI, L.; WANG, X.; SHEN, K.; ZOU, X.; LU, X.; DING, W. **Highly Efficient Ni/CeO₂/Al₂O₃ Catalyst for Pre-reforming of Liquefied Petroleum Gas under a Low Molar Ratio of Steam to Carbon.** *Chinese Journal Catalysis*, v. 31, p. 525-527, 2010.
- LI, M.; WANG, X.; LI, S.; WANG, S.; MA, X. **Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 6699-6708, 2010.
- LI, Z.; SONG, Y.; WANG, J.; LIU, Q.; YANG, P.; ZHANG, M. **“Study of Structural Transformations and Phases Formation upon Calcination of Zn-Ni-Al Hydrotalcite Nanosheets.** *Bulletin of Materials Science*, v. 34, n. 2, p. 183-189, 2011.
- LIM, S. S.; LEEA, H. J.; MOON, D. J.; KIMA, J. H.; PARKA, N. C.; SHINA, J. S.; KIMA, Y. C. **Autothermal reforming of propane over Ce modified Ni/LaAlO₃ perovskite-type catalysts.** *Chemical Engineering Journal*, v. 152, p. 220-226, 2009.
- LIU, J.; CUI, D.; YU, J.; SU, F.; XU, G. **Performance characteristics of fluidized bed syngas methanation over Ni-Mg/Al₂O₃ catalyst.** *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 23, p. 86-92, 2015.
- LIU, S.; XU, L.; XIE, S.; WANG, Q.; XIONG, G. **Partial oxidation of propane to syngas over nickel supported catalysts modified by alkali metal oxides and rare-earth metal oxides.** *Applied Catalysis A*, v. 211, p. 145-152, 2001.
- LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. **Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: Influence of support.** *Applied Catalysis A: General*, v. 400, p. 156-165, 2011.
- MALAIBARI, Z. O.; AMIM, A.; CROISE, E.; EPLING, W. **Performance characteristics of Mo-Ni/Al₂O₃ catalysts in LPG oxidative steam reforming for hydrogen production.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 10061-10073, 2014.
- MARTINS, A. R. **Desenvolvimento de catalisadores de platina suportada em óxido de alumínio e magnésio para reforma a vapor do gás natural.** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.
- MELO, F.; MORLANES, N. **Study of the composition of ternary mixed oxides: Use of these materials on a hydrogen production process.** *Catalysis Today*, v. 133-135, p. 374-382, 2008.
- MIYATA, S. **The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties i: the systems Mg²⁺-Al³⁺-NO³⁻, Mg²⁺-Al³⁺-Cl⁻, Mg²⁺-Al³⁺-ClO⁴⁻, Ni²⁺-Al³⁺-Cl⁻ e Zn²⁺-Al³⁺-Cl⁻.** *Clays and Clay Minerals*, v. 23, p. 369-375, 1975.
- MOON, D. J. **Hydrogen Production by Catalytic Reforming of Gaseous Hydrocarbons (Methane & LPG).** *Catalysis Surveys from Asia*, v. 12, p. 188-202, 2008.

- MOSAYEBI, A.; ABEDINI, R. **Partial oxidation of butane to syngas using nano-structure Ni/zeolite catalysts.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 25, p. 1542–1548, 2014.
- MOSAYEBI, Z.; REZAEI, M.; RAVANDI, A. B.; HADIAN, N. **Autothermal reforming of methane over nickel catalysts supported on nanocrystalline MgAl_2O_4 with high surface área.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p. 1236-1242, 2012.
- MURPHY, S. T.; UBERUAGA, B. P.; BALL, J. B.; CLEAVE, A. R.; SICKAFUS, K. E.; SMITH, R.; GRIMES, R. W. **Cation diffusion in magnesium aluminate spinel.** Solid State Ionics, v. 180, p. 1-8, 2009.
- NAGAOKA, K.; JENTYS, A.; LERCHER, J. A. **Methane autothermal reforming with and without ethane over mono and bimetal catalysts prepared from hydrotalcite precursors.** Journal of Catalysis, n. 229, p. 185-196, 2005.
- NIEVA, M. A.; VILLAYERDE, M. M.; MONZÓN, A.; GARETTO, T. F.; MARCHI, A. J. **Steam-methane reforming at low temperature on nickel based catalysts.** Chemical Engineering Journal, v. 235, p. 158-166, 2014.
- NUERNBERG, G. D. B.; FOLETTTO, E. L.; CAMPOS, C. E. M.; FAJARDO, H. V.; CARRENO, N. L.V.; PROBST, L. F. D. **Direct decomposition of methane over Ni catalyst supported in magnesium aluminate.** Journal of Powder Sources, v. 208, p. 409-414, 2012.
- OLAFSEN, A.; SLAGTERN, A.; DAHL, I. M.; OLSBYE, U.; SHUURMAN, Y.; MIRODATOS, C. **Mechanistic features for propane reforming by carbon dioxide over a Ni/Mg(Al)O hydrotalcite-derived catalyst.** Journal of Catalysis, v. 229, p. 163-175, 2005.
- OZDEMIR, H.; OKSUZOMER, M. A. F.; GURKAYNAK, M. A. **Effect of the calcinations temperature on Ni/MgAl₂O₄ catalyst structure and catalytic properties for partial oxidation of methane.** Fuel, v. 116, p. 63-70, 2014.
- OZDEMIR, H.; OKUSZOMER, M. A. F.; GURKAYNAK, M. A. **Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 12147-12160, 2010.
- PACURARIU, C.; LAZAU, I.; ECSEDI, Z.; LAZAU, R.; BARVINSCHI, P.; MARGINEAN, G. **New synthesis methods of MgAl_2O_4 spinel.** Journal of the European Ceramic Society, v. 27, p. 707-710, 2007.
- PEDROTTI, W. **Hidrotalcitas de Ni-Mg-Al como catalisadores de catalisadores para produção de gás de síntese a partir de biogás.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, 2010.
- PETROBRAS, 2015 – Acessado em: 10 de dezembro de 2015 às 10h19min.
<http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/manual-tecnico-gas-liquefeito-petrobras-assistencia-tecnica-petrobras.pdf>.

- PING, L. R.; AZAD, A. M.; DUNG, T. W. **Magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique.** Materials Research Bulletin, v. 36, p. 1417-1430, 2001.
- PINO, L.; VITA, A.; CIPITI, F.; LAGANA, M.; RECUPERO, V. **Catalytic performance of $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ catalysts for propane oxidative steam reforming.** Catalysis Letter, v. 122, p. 121-130, 2008.
- PINO, L.; VITA, A.; CIPITÌ, F.; LAGANÀ, M.; RECUPERO, V. **Performance of Pt/CeO₂ catalyst for propane oxidative steam reforming.** Applied Catalysis A: General, v. 306, p. 68-77, 2006.
- PROFETI, L.P.R.; DIAS, J.A.C.; ASSAF, J.M.; ASSAF E.M. **Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals.** Journal of Power Sources, v. 190, p. 525-533, 2009
- QI, Y.; CHENG, Z.; ZHOU, Z. **Steam reforming of methane over Ni catalysts prepared from hydrotalcite-type precursors: Catalytic activity and reaction kinetics.** Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 23, p. 76-85, 2015.
- RABERG, L. B.; JENSENA, M. B.; OLSBYE, U.; DANIEL, C.; HAAG, S.; MIRODATOS, C. SJASTAD, A. O. **Propane dry reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts: Influence of support and operating parameters on catalyst activity and stability.** Journal of Catalysis, v. 249, p. 250-260, 2007.
- RAKIB, M. A.; GRACE, J. R.; LIM, C. J.; ELNASHAIE, S. S. E. H.; GHIASI, B. **Steam reforming of propane in a fluidized bed membrane reactor for hydrogen production.** International Journal of Hydrogen Energy, p. 6276-6290, 2010.
- REICHLE, W. T. **Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite).** Solid States Ionics, v. 22, p. 135-141, 1986a.
- REICHLE, W. T.; KANG, S. Y.; EVERHARDT, S. D. **The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral.** Journal of Catalysis, v. 101, p. 352-359, 1986b.
- REHR, J. J.; MUSTRE DE LEON, J.; ZABINSKY, S. I.; ABERSL, R. C. **Theoretical X-ray Absorption Fine Structure Standards.** Journal of The American Chemical Society, v. 113, n. 14, p. 5135-5140, 1991.
- REHR, J. J.; ALBERS, R. C. **Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure.** Physical Review B, v. 41, n. 12, p. 8139-8149, 1990.
- REN, X.; YANG, S.; HU, R.; HE, B.; XU, J.; TAN, X. WANG, X. **Microscopic level investigation of Ni(II) sorption on Na-rectorite by EXAFS technique combined with statistical F-tests.** Journal of Hazardous Materials, n. 252-253, p. 2-10, 2013.
- RIVES, V. **Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products.** Materials Chemistry and Physics, v.75, n.1-3, p.19-25, 2002.

- RODRIGUES, A. C. C., HENRIQUES C. A., MONTEIRO J. L. **Influence of Ni Content on Physico-Chemical Characteristics of Ni, Mg, Al-Hydrotalcite Like Compounds.** Materials Research, v. 6, n. 4, p. 563-568, 2003.
- ROH, H. S.; KOO, K.Y.; JEONG, J. H.; SEO, Y.; SEO, D. J.; SEO Y. S.; YOON, W. L.; PARK, S. B. **Combined reforming of methane over supported Ni catalysts.** Catalysis Letters, v. 117, n. 1-2, 2007.
- ROMERO, A.; JOBBÁGY, M.; LABORDE, M.; BARONETTI, G.; AMADEO, N. **Ni(II)-Mg(II)-Al(III) catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming: Influence of the activation treatments.** Catalysis Today, v. 149, p. 407-412, 2010.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R., SEHESTED, Advanced in Catalysis, v. 47, p.65, 2002.
- RUCKENSTEIN, E.; HU, Y. H. **The effect of precursor and preparation conditions of MgO on the CO₂ reforming CH₄ over NiO/MgO catalysts.** Applied Catalysis A., v. 154, p. 185-205, 1997.
- SALHI, N.; BOULAHOUACHE, A.; PETIT, C.; KIENNEMANNC, A.; RABIA, C. **Steam reforming of methane to syngas over NiAl₂O₄ spinel catalysts.** International Journal Hydrogen Energy, v. 36, p. 11433-11439, 2011.
- SANJABI, S.; OBEYDAVI, A. **Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel via modified sol-gel method.** Journal of Alloys and Compounds, v. 645, p. 535-540, 2015.
- SATO, K.; SAGO, F.; NAGAOKA, K.; TAKITA, Y. **Preparation and characterization of active Ni/MgO in oxidative steam reforming of n-C₄H₁₀.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 5393-5399, 2010.
- SCHULZE, K.; MAKOWSKI, W.; CHYZY, R. D.; GEISMAR, G. **Nickel doped hydrotalcite as catalyst precursors for the partial oxidation of light paraffins.** Applied Clay Science, v. 18, p. 59-69, 2001.
- SCHULZE, K.; MAKOWSKI, W.; CHYZY, R.; DZIEMBAJ, R.; GEISMAR, G. **‘Synthesis and characterisation of hydrotalcite derived Ni-Mg-Al catalysts for the partial oxidation of propane’.** Proceedings of the International Symposium ‘Catalysis in the XXI century. From quantum chemistry to industry’, p. 104, 2000.
- SCHAPER, H.; BERG-SLOT, J. J.; STORK, W. H. J. **Stabilized magnesia: A novel catalyst (support) material.** Applied Catalysis, n. 1, v. 54, p. 79-90, 1989.
- SEHESTED, J.; CARLSSON, A.; JANSSENS, T. V. W.; HANSEN, P. L.; DATYE, A. K. **Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts on MgAl₂O₄ Spinel Supports.** Journal of Catalysis, v. 209, p. 200-209, 2001.
- SHEN, K.; WANG, W.; ZOU, X.; WANG, X.; LU, X.; DING, W. **Pre-reforming of liquefied petroleum gas over nickel catalysts supported on magnesium aluminum mixed oxides.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 36, p. 4908-4916, 2011.

- SHENG, G.; YE, L.; LI, Y. DONG, H.; LI, H.; GAO, X.; HUANG, Y. **EXAFS study of the interfacial interaction of nickel(II) on titanate nanotubes: Role of contact time, pH and humic substances.** Chemical Engineering Journal, n. 248, p. 71-78, 2014.
- SILVA, P. P. **Estudo termodinâmico e experimental da produção de hidrogênio a partir das reações de reforma a vapor e oxidativa do gás liquefeito de petróleo usando catalisadores do tipo perovskita.** Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.
- SILVA, P. P.; FERREIRA, R. A. R.; NUNES, J. F.; SOUSA, J. A.; ROMANIELO, L. L.; NORONHA, F. B.; HORI, C. E. **Production of hydrogen from the steam and oxidative reforming of lpg: thermodynamic and experimental study.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 32, n. 03, p. 647-662, 2015.
- SOLOVYEV, E. A.; KUVSHINOV, D. G.; ERMAKOV, D. Y.; KUVSHINOV, G. G. **Production of hydrogen and nanofibrous carbon by selective catalytic decomposition of propane.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, p. 1310-1323, 2009.
- SWIERCZYNSKI, D.; COURSON, C.; KIENNEMANN A. **Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification.** Chemical Engineering and Processing, v. 47, p. 508-513, 2008.
- TAKEHIRA, K. **“Intelligent” reforming catalysts: Trace noble metal-doped Ni/Mg(Al)O derived from hydrotalcites.** Journal of Natural Gas Chemistry, v. 18, p. 237-259, 2009.
- TAKEHIRA, K.; SHISHIDO, T.; WANG, P.; KOSAKA, T.; TAKAKI, K. **Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite – like anionic clay.** Journal of Catalysis, v. 221, p. 43-54, 2004.
- TAKEHIRA, K. **Highly dispersed and stable supported metal catalysts prepared by solid phase crystallization method.** Catalysis Surveys from Japan, v. 6, n. 1-2, 2002.
- TAKEHIRA, K.; SHISHIDO, T. **Steam reforming of CH₄ over Ni/Mg-Al catalyst prepared by spc-method from hydrotalcite.** Studies in Surface Science and Catalysis, v.143, p. 35-43, 2000.
- TAKENAKA, S.; KAWASHIMA, K.; MATSUNE, H.; KISHIDA, M. **Production of CO-free hydrogen through the decomposition of LPG and kerosene over Ni-based catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 321, p. 165-174, 2007.
- TEZUKA, S.; CHITRAKAR, R.; SONODA, A.; OOI, K.; TOMIDA, T. **“Studies on selective adsorbents for oxo-anions. Nitrate ion-exchange properties of layered double hydroxides with different metal atoms”.** Green Chemistry, vol. 6, n. 2, p. 104–109, 2004.
- VACCARI, A. **Clays and catalysis: a promising future.** Applied Clay Science, v.14, n.4, p. 161-198, 1999.

- VACCARI, A. **Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays.** Catalysis Today, v.41, n.1-3, p. 53-71, 1998.
- VALLE, B.; ARAMBURU, B.; REMIRO, A.; BILBAO, J.; GAYUBO, A. G. **Applied Catalysis B: Environmental Effect of calcination/reduction conditions of Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalyst on its activity and stability for hydrogen production by steam reforming of raw bio-oil/ethanol.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 147, p. 402-410, 2014.
- VALENTE, J. S.; HERNANDEZ-CORTEZ, J.; CANTU, M. S.; FERRAT, G.; LOPEZ-SALINAS, E. **Calcined layered double hydroxides Mg–Me–Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts.** Catalysis Today, v. 150, p.340-345, 2010.
- VRALSTAD, T.; GLOMM, W. R.; RONNING, M.; DATHE, H.; JENTYS, A.; LERCHER, J. A.; OYE, G.; STOCKER, M.; SJOBLUM, J. **Spectroscopic Characterization of Cobalt-Containing Mesoporous Materials.** Journal of Physical Chemistry B, v. 110, p. 5386-5394, 2006.
- WANG, Q.; TAY, H. H.; GUO, Z.; CHE, L.; LIU, Y.; CHANG, J.; ZHONG, Z.; LUO, J.; BORGNA, A. **Morphology and composition controllable synthesis of Mg–Al–CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity.** Applied Clay Science, v. 55, p. 18-26, 2012.
- WANG, JIN-AN; LI, CHENG-LIE. **SO₂ adsorption and thermal stability and reducibility of sulfates formed on the magnesium-aluminate spinel sulfur-transfer catalyst.** Applied Surface Science, v. 161, p. 406-416, 2000.
- WAQIF, M.; SAUR, O.; LAVALLEY, J. C.; WANG, Y.; MORROW, B. A. **Evaluation of magnesium aluminate spinel as a sulfur dioxide transfer catalyst.** Applied Catalysis, v. 71, p. 319-331, 1991.
- YAMANAKA, T.; TAKEUCHI, T. **Order-disorder transition in MgAl₂O₄ spinel at high temperatures up to 1700 °C.** Zeitschrift für Kristallographie, v. 165, p. 65-78, 1983.
- YANO, J.; YACHANDRA, V. K. **X-ray absorption spectroscopy.** Photosynth Res., v. 102, p. 241-254, 2009.
- ZHANG, S.; LEE, W. E. **Refractories Handbook**, ch. 9, Spinel-Containing Refractories, p. 215-257, 2004.
- ZHAO, C.; YU, Y.; JENTYS, A.; LERCHER, J. A. **Understanding the impact of aluminum oxide binder on Ni/HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation.** Applied Catalysis B: Environmental, n. 132-133, p. 282-292, 2013.
- ZHU, J.; PENG, X.; YAO, L.; DENG, X.; DONG, H.; TONG, D. **Synthesis gas production from CO₂ reforming of methane over NiCe/SiO₂ catalyst: the effect of calcination ambience.** International Journal Hydrogen Energy, v.38, p. 117-126, 2013.

- ZOU, X.; WANG, X.; LI, L.; SHEN, K.; LU, X.; DING, W. **Development of highly effective supported nickel catalysts for pre-reforming of liquefied petroleum gas under low steam to carbon molar ratios.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 12191-12200, 2010.
- ZURITA, M. J. P.; BARTOLINI, M.; RIGHI, T.; VITALE, G.; ALMAO, P. P. **Hydrotalcite type materials as catalyst precursors for the Catalytic Steam Cracking of toluene.** Fuel, v. 154, p. 71-79, 2015.

ANEXO 1

Desenvolvimento da Fórmula de Cálculo da Dispersão Metálica do Níquel

A1. Desenvolvimento da fórmula do cálculo da dispersão metálica do níquel, de acordo com Parada (2013)

$$D_{Ni} = \frac{\text{átomos superficiais}}{\text{átomos totais}}$$

$$\text{átomos sup.} = \frac{\text{Área sup. metálica}}{\text{Área átomo Ni metálico}} = \frac{\text{Área sup Partículas} \cdot N^{\circ} \text{ partículas}}{A_{Ni}}$$

$$\text{átomos sup.} = \frac{2 \pi r_p^2 \cdot W_{Ni} / W_{particula}}{A_{Ni}} = \frac{2 \pi r_p^2 \cdot W_{Ni}}{A_{Ni} (\rho_{Ni} \cdot V_{Ni})} = \frac{2 \pi r_p^2 \cdot W_{Ni}}{A_{Ni} \cdot \rho_{Ni} \cdot \frac{4}{3} \pi r_p^3}$$

$$\text{átomos sup.} = \frac{3 W_{Ni}}{A_{Ni} \rho_{Ni} r_p}$$

$$\text{átomos totais} = \frac{W_{Ni} \cdot N_A}{MW_{Ni}}$$

$$D_{Ni} = \frac{3 W_{Ni} / A_{Ni} \rho_{Ni} r_p}{W_{Ni} \cdot N_A / MW_{Ni}} = \frac{3 MW_{Ni}}{N_A A_{Ni} \rho_{Ni} r_p}$$

Suposições para validação da equação:

1. As partículas do níquel metálico têm uma forma semi-esférica;
2. Todas as partículas apresentam o mesmo tamanho; e
3. Não houve perda de níquel na síntese dos catalisadores.