



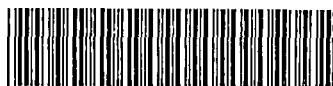
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA



FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SISBI/UFU



1000222921

**ESTUDO DE CATALISADORES X% Ni-CeZrO₂ NA REAÇÃO DE REFORMA DO
METANO COM CO₂ e H₂O**

**Uberlândia
2004**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA



11211
571.17:571.214
25752
CEE/MEM

**ESTUDO DE CATALISADORES X% Ni-CeZrO₂ NA REAÇÃO DE REFORMA DO
METANO COM CO₂ e H₂O**

Alexander Ferreira Diniz

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

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Reis Soares

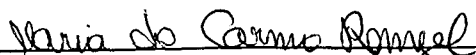
**Uberlândia
2004**

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ALEXANDER FERREIRA DINIZ APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 17/12/2004.

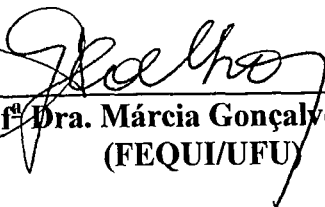
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ricardo Reis Soares
Orientador (PPG-EQ/UFU)



Prof.ª Dra. Maria do Carmo Rangel Santos Varela
(IQ/UFBA)



Prof.ª Dra. Márcia Gonçalves Coelho
(FEQUI/UFU)

*Aos meus pais, Guiomar Ferreira Diniz e
João Alberto Diniz, que regaram meus dias
com muito carinho, compreensão e
dedicação.*

*Aos meus irmãos, Adriano e Anderson, que
sempre estiveram presentes, com muita
amizade, para me incentivarem e apoiar.*

*À Cíntia Cauhy, que, nos momentos de
maior dificuldade, demonstrou amor,
carinho e muita compreensão, nunca me
deixando desistir, ajudando-me quando tive
dúvidas, convencendo-me de que é preciso
persistir.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Ricardo Reis Soares, pela orientação, incentivo, paciência, compreensão e, acima de tudo, pela amizade.

Ao Prof. Daniel Tostes, pela grande amizade e por ter sido um grande incentivador do início deste trabalho.

À Prof.^a Alcina, que foi a grande precursora no início e que ofereceu um projeto de pesquisa para iniciar o mestrado e que, por motivo de enfermidade, não pode dar continuidade ao projeto. Fico muito feliz pelo seu apoio e pela sua recuperação.

Aos amigos do GCAT/UFU, Marcos Napolitano, Sandra Dantas, Rafael Dias e Mirian Tokumoto, que muito ajudaram e colaboraram para a realização deste trabalho. Agradeço a compreensão e dedicação de cada um, em todos os momentos, dentro e fora do laboratório.

Aos funcionários da FEQUI/UFU e aos técnicos do laboratório. Em especial, gostaria de registrar meus sinceros agradecimentos ao Silvino, que de perto e nos bastidores, acompanhou meu desenvolvimento e dificuldades para cumprir prazos e compromissos na realização deste trabalho.

À Petrobrás/Finep, CNPq/CTPetro, FNDCT/CTPetro, pelo incentivo financeiro e técnico para a realização do trabalho.

Ao NUCAT/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), em especial ao Carlos André Perez, pela realização dos testes de DRX.

À Elisângela Leal, pelo apoio e ajuda prestada, no desenho da unidade reacional do projeto.

À banca examinadora, pela compreensão e atenção em ler esta dissertação em tão pouco tempo.

Acima de tudo e todos, agradeço a Deus por ter me concedido esta oportunidade, por ter honrado todas suas promessas e ter me dado mais este prêmio em minha vida. Sou grato a Deus por me dar força nos momentos difíceis, ter direcionado as pessoas certas para me auxiliar e por ter me concedido à graça de ter superado mais esta etapa importante, nas minhas conquistas.

“Os nossos triunfos são medidos pela nossa capacidade em prosseguir na luta, e pela habilidade que temos de submeter nossas fraquezas a favor de nossos ideais. Não importa de onde viemos e o que temos, mas sim onde queremos chegar... E, assim, cada novo desafio torna-se sempre uma nova chance de um novo triunfo ”

Alexander Diniz

SUMÁRIO

Lista de figuras	i
Lista de tabelas	iv
Lista de abreviaturas	v
Resumo	vii
<i>Abstract</i>	viii
1 – INTRODUÇÃO	01
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	08
2.1 – Reforma a vapor – Reforma úmida	08
2.1.1 – Aspectos fundamentais da reforma úmida	08
2.1.2 – Catalisadores suportados em óxidos com sítios redox	12
2.1.3 – Desativação dos catalisadores	13
2.2 – Reforma com CO ₂ – Reforma seca	16
2.2.1 – Aspectos fundamentais da reforma seca	16
2.2.2 – Catalisadores suportados em óxidos contendo sítios redox	19
2.2.3 – Desativação por formação de coque na reforma seca	24
2.3 – Caracterização dos sítios	29
2.3.1 – Difração de raios-X (DRX)	29
2.3.2 – Dessorção à temperatura programada de CO ₂ (DTP-CO ₂)	29

2.3.3 - Quimissorção e dessorção de H_2 à temperatura programada (DTP- H_2)	31
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 – Materiais empregados	33
3.2 – Preparação dos catalisadores	34
3.2.1 – Preparação do suporte $Ce_xZr_{1-x}O_2$	34
3.2.2 – Impregnação seca do suporte com o níquel	34
3.2.2.1 – Preparação da solução precursora de níquel	34
3.2.2.2 – Determinação do volume de poros	35
3.2.2.3 – Impregnação seca de níquel	35
3.2.3 - Secagem e calcinação final dos catalisadores	35
3.3 – Caracterização das fases óxidas dos catalisadores	36
3.3.1 – Área superficial específica (BET)	36
3.3.3 – Difração de raios-X (DRX)	36
3.4 – Caracterização dos sítios ativos	38
3.4.1 - Dessorção à temperatura programada de H_2 (DTP- H_2)	38
3.4.2 - Dessorção à temperatura programada de H_2 (DTP- CO_2)	39
3.5 - Testes catalíticos	40
3.5.1 - Unidade reacional	40
3.5.2 - Etapas preliminares ao teste catalítico	42
3.5.3 - Reação catalítica	42
3.6 - Caracterização do coque formado (OTP)	44
3.7 - Reação por pulsos - Capacidade regenerativa dos sítios	44
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 - Caracterização dos catalisadores	46

4.1.1 - Caracterização dos sítios ativos por DTP-CO ₂ E H ₂	46
4.1.2 - Caracterização por difração de raios-X (DRX)	51
4.2 - Testes catalíticos	55
4.3 - Análise do coque formado por oxidação a temperatura programada (OTP)	59
4.4 – Reação com pulsos - Análise do mecanismo reacional	61
5 - CONCLUSÕES.....	63
6 – SUGESTÕES.....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Principais aplicações do gás natural	02
Figura 1.2 - Esquema da conversão indireta tradicional	04
Figura 1.3 – Esquema de uma reator autotérmico	06
Figura 1.4 - Esquema da unidade catalítica de combustão acoplada com a unidade de reforma seca e a vapor	07
Figura 2.1 - Energia livre para reação em 1 atm.	10
Figura 2.2 - Efeito da temperatura na conversão e seletividade	11
Figura 2.3-Efeito do vapor na seletividade e conversão	11
Figura 2.4 - Microfotografia eletrônica da formação de coque filamentosos em catalisador de Ni a 773K , na reação de reforma úmida do metano	15
Figura 2.5 - Conversão de equilíbrio do $\text{CO}_2(\circ)$ e $\text{CH}_4(\bullet)$ para reação simultânea de reforma (CO_2 e CH_4) e RWGS em função da temperatura , para $P_{\text{tot}}=1$ atm; $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/1.8$	18
Figura 2.6 - Relação de produtos formados H_2/CO (\square) e $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ (\blacksquare) para reação simultânea de reforma (CO_2 e CH_4) e RWGS em função da temperatura , para $P_{\text{tot}}=1$ atm; $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=1/1/1.8$	18
Figura 2.7 - Resultados de OTP, variando suporte em catalisadores 5%Ni	27

Figura 2.8 - DRX padrão para Ni/CeZrO ₂ e Ni/ZrO ₂	29
Figura 2.9 – DTP-CO ₂ em catalisadores de Ni sobre diferentes suportes (Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄ , CeO ₂ , ZrO ₂ e Ce- ZrO ₂)	30
Figura 2.10 – TPD de H ₂ para catalisadores Ni/SiO ₂ . (a) AB14-1,1%Ni/SiO ₂ (15 m ² /g), (b) AB53-4,3% Ni/SiO ₂ (15 m ² /g), (c) AC30-4.5% Ni/SiO ₂ (15 m ² /g) e (d) AC50-4.5% Ni/SiO ₂ (255 m ² /g)	31
Figura 3.1 - Unidade reacional usada na avaliação dos catalisadores	41
Figura 4.1 - Perfis de DTP de CO ₂	47
Figura 4.2 - Perfis de DTP de H ₂	49
Figura 4.3 – DRX dos catalisadores 5 e 10% Ni/CeZrO ₂ calcinados e reduzidos	51
Figura 4.4 – DRX dos catalisadores 1,5%Ni/CeZrO ₂ calcinado e reduzido	51
Figura 4.5 – DRX dos catalisadores 5 e 10% Ni/CeZrO ₂ calcinados e reduzidos na faixa 42≤2θ≤45	53
Figura 4.6 – DRX dos catalisadores 1,5% NiO/CeZrO ₂ calcinado na faixa 41≤2θ≤45	53
Figura 4.7 – DRX dos catalisadores 1,5% Ni/CeZrO ₂ calcinados na faixa 41≤2θ≤47	53
Figura 4.8 – DRX dos catalisadores 5 e 10% Ni/CeZrO ₂ calcinados e reduzidos na faixa 25≤2θ≤37	54
Figura 4.9 - Conversão do metano (%) nas reações de reforma usando o catalisador 5%Ni/CeZrO ₂	56

Figura 4.10 - Evolução da razão H_2/CO durante as reações de reforma usando o catalisador $5\%Ni/CeZrO_2$	56
Figura 4.11 - $X_{CH_4}(\%)$ nas reações de reforma com CO_2 e H_2O usando catalisadores $x\%Ni/CeZrO_2$	58
Figura 4.12 - Evolução da razão H_2/CO durante a reforma com CO_2 e H_2O usando catalisadores $x\%Ni/CeZrO_2$	58
Figura 4.13 - Perfis de OTP obtidos após as reações de reforma usando catalisadores $x\%Ni/CeZrO_2$	60
Figura 4.14 - Evolução da quantidade de CH_4 , CO_2 , CO e H_2 durante seqüência de pulsos de $CH_4/H_2O/CH_4/CO_2$ à $800^\circ C$ usando o catalisador $5\%Ni/CeZrO_2$	61
Figura 4.15 – Ilustração do mecanismo proposto	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Reações para produção de gás de síntese	05
Tabela 2.1 – Reforma a vapor do CH ₄ em catalisadores Ni/Ce – ZrO ₂	13
Tabela 2.2 - Quantidade de carbono depositada em diversos catalisadores , após OTP usando 5% de O=2/He a uma taxa de aquecimento de 10K/min , depois de 22 h de reação a 1073K e CH ₄ /CO ₂ 2:1	26
Tabela 2.3 – Resultados de quimissorção de H ₂ , dos catalisadores Ni/Ce – ZrO ₂	32
Tabela 3.1 - Condições reacionais	44
Tabela 3.2 - Dados reacionais do cromatógrafo e da coluna	44
Tabela 4.1 - Resultados das DTP de CO ₂ dos catalisadores	46
Tabela 4.2 - Resultados e dados do RTP	48
Tabela 4.3 – Resultados das análises de DRX – d _{Ni} (nm) e dispersão (%)	54

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR - Reforma autotérmica

BET - *Braunauer, Emmet e Teller*

CPO – Oxidação parcial catalítica

DME - Dimetil éter / metoxi-metano

DRS - Espectroscopia de Reflectância Difusa

DRX - Difração de Raio X.

EDR - Espectroscopia de reflectância difusa

GCAT - Grupo de Catálise

GTL – *Gas to Liquid*

JCPDS - Trata-se de um banco de dados vinculado a análises de DRX

MTG- *Metanol to Gasoline*

NUCAT - Núcleo de catálise da FEQUI/UFU

RWGS - *Rewerse Water-Gas Shift Reaction*

SFT- Síntese de Fischer-Tropsch

SMR - Reforma a vapor

TOF - *Turn Over Frequency*

TPD - *Temperature Programmed Dessorcion*

TPO - *Temperature Programmed Oxidation*

TPR - *Temperature Programmed Reduction*

UV-Vis - Ultravioleta visível

WHSV - *Weight Hourly Space Velocity*

WGS – *Water-Gas Shift Reaction*

XPS - *X-ray Photoeletronic Spectroscopy*

RESUMO

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo principal estudar catalisadores $x\%Ni/CeZrO_2$ (x : % mássica = 1,5; 5 e 10) na reação de reforma seca e a vapor acopladas. Todos os catalisadores foram preparados por impregnação seca com solução aquosa de nitrato de níquel em $CeZrO_2$, coprecipitado e calcinado a $500^\circ C$, seguido de secagem e calcinação a $400^\circ C$. Os sítios catalíticos foram caracterizados por dessorção a temperatura programada de CO_2 (DTP- CO_2) e de H_2 (DTP- H_2), além de difração de raios-X (DRX) "in-situ". Os testes catalíticos foram realizados a $800^\circ C$, após redução de 12mg de catalisador durante 3h a $500^\circ C$, usando uma mistura reacional contendo ($CH_4:H_2O:CO_2$) igual a (3:2:1). Os perfis de DTP- CO_2 mostraram a presença de sítios redox/básicos de força moderada. A longa cauda presente nestes, a altas temperaturas, indica a presença de sítios fortes. Os perfis de DTP- H_2 indicaram a presença de H_2 armazenado no suporte. A presença de uma solução sólida homogênea entre os óxidos de cério e zircônio foi constatada em todos os catalisadores, seja calcinado ou reduzido. Um pequeno deslocamento de $0,2^\circ$ após a redução indicou uma pequena distorção da rede cúbica cristalina, causada pela redução parcial do óxido misto. A reforma do CH_4 com CO_2 e H_2O propiciaram à formação de gás de síntese numa razão próxima àquela ótima para a síntese de Fischer-Tropsch. Sítios redox promoveram boa estabilidade e atividade das reformas, através de um mecanismo bifuncional, onde estes sítios são responsáveis pela decomposição do CO_2 e da H_2O . Dois tipos de carbono, livres de hidrogênio, grafitico e/ou amorfo (oxidados a altas temperaturas) e na forma de filamentos (oxidação a baixas temperaturas) foram observados após a reforma em catalisadores de níquel.

ABSTRACT

The main goal of this thesis was studying the $x\%Ni/CeZrO_2$ catalysts ($x: \% = 1, 5, 5$ and 10) in the dry and steam coupled-reforming. All the catalysts were prepared by successive wetness impregnations of the support ($CeZrO_2$) with an aqueous solution of nickel nitrate, dried, and calcined at $500^\circ C$. The catalytic sites were characterized by temperature programmed desorption of CO_2 (TPD- CO_2) and of H_2 (TPD- H_2), and also by "in-situ" X-rays (DRX) diffraction. The catalytic tests were carried out at $800^\circ C$, after a reduction of $12mg$ of catalyst during 3 hours at $500^\circ C$, using a reaction mixture containing ($CH_4:H_2O:CO_2$) equal to $(3:2:1)$. The profiles of TPD- CO_2 showed the presence of moderate strength redox/basic sites. They also indicate the presence of some strong sites. An homogeneous solid solution between cerium and zirconium oxides was stated in all catalysts, whether they were calcined or reduced. A small displacing of 0.2° after reduction indicated a little distortion of the cubic crystalline structure, caused by the partial reduction of the mixed oxide. The CH_4 reforming with CO_2 and H_2O led to a synthesis gas formation with an ideal ratio for the Fischer-Tropsch synthesis. Redox sites play an important role in the catalyst stability and activity by a bifunctional mechanism, in which they are responsible for the decomposition of CO_2 and H_2O and furnish molecular oxygen for carbon removable. Two types of hydrogen-free carbon deposited on the surface were observed after the reforming reactions: graphitic and/or amorphous, that is oxidized at high temperatures, and a filamentous one, oxidized at low temperatures.

1 - INTRODUÇÃO

O Gás natural é uma mistura de gases extremamente leve, com aproximadamente 90% de metano. Formou-se na crosta terrestre, através de matérias orgânicas provenientes de plantas marinhas e de milhares de microorganismos que se acumularam e sofreram a ação de bactérias, sendo submetidas a diversos processos de transformação. A matéria orgânica depositada nos solos, sob maiores profundidades, transformou-se em hidrocarbonetos como óleo, carvão, xisto e gás natural. Os hidrocarbonetos, decompostos em estruturas moleculares mais simples e leves, como o metano, migram através das camadas do solo sob a forma de gás, acumulando-se em rochas permeáveis denominadas reservatórios. Assim, o gás natural é encontrado na natureza.

O gás natural é dividido em duas categorias: associado e não-associado. Gás associado é aquele que, no reservatório, está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás. Neste caso, a produção de gás é determinada basicamente pela produção de óleo. Gás não-associado é aquele que, no reservatório, está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo, o que justifica apenas produzi-lo comercialmente.

A composição do gás natural pode variar bastante, de campo para campo, o que depende de ele estar associado ou não ao óleo e também de ter sido ou não processado em unidades industriais. Ele é composto predominantemente de metano, etano, propano e, em menores proporções, de outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. Normalmente, apresenta baixos teores de contaminantes, como nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre.

As reservas mundiais de gás natural, no ano de 2003, excederam cinco mil trilhões de pés cúbicos, representando 83% da energia total oferecida pelas reservas de petróleo, as quais possuem em torno de 75% de óleos crus pesado, menos desejáveis (SUSS-FINK et al., 2004).

Em um primeiro momento, este gás não é aproveitado e na maioria dos casos é feito o descarte ou reinjeção do gás associado nos poços. Em algumas regiões remotas, o custo da reinjeção do gás associado, a partir da produção de óleo cru, pode exceder bastante o valor do

próprio gás. O aproveitamento comercial deste gás leva à necessidade de transportá-lo para centros consumidores de energia e eletricidade (zonas industriais e termoeletricas), o que pode representar um custo ainda mais elevado.

Uma vez que hoje é inaceitável a queima de gás presente em poços de petróleo, devido à elevada agressão ambiental, associada à inviabilidade financeira do aproveitamento direto como combustível, torna-se aceitável a alternativa de se produzirem combustíveis “sintéticos” de maior valor comercial a partir do gás associado.

Os combustíveis assim sintetizados têm um maior valor agregado, porque são livres de enxofre e chumbo, possuem teor de aromáticos desprezível e maior número de cetonas e octanos, melhorando a combustão com menor emissão de poluentes (WAKATSUKI et al., 2001).

A conversão deste gás a combustíveis líquidos (combustíveis sintéticos), processo chamado “Gas-to-Liquid” (GTL), representa uma alternativa potencial e um desafio para a catálise industrial no aproveitamento destas reservas de gás (SUSS-FINK et al., 2004).

O resumo das aplicações e procedimentos empregados com o gás natural está esquematizado na Figura 1.1.

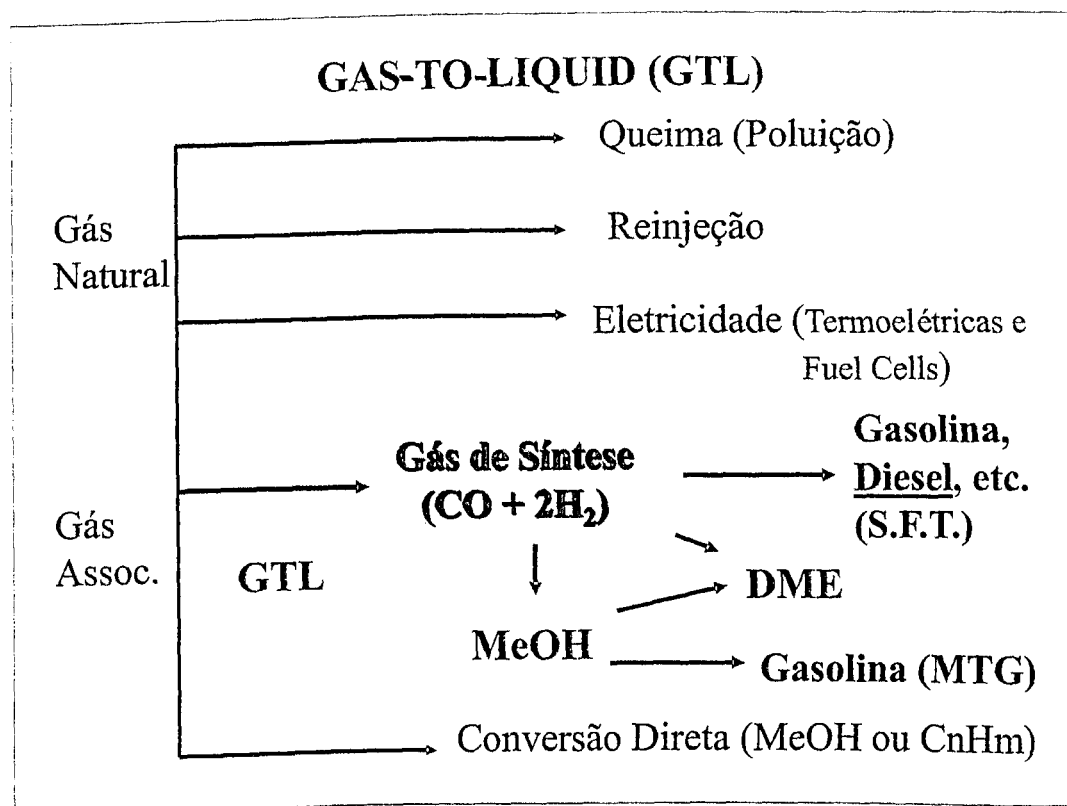


Figura 1.1 - Principais aplicações do gás natural

Existem duas formas clássicas de transformar gás natural em combustível líquido: conversão direta e indireta. Uma das formas tradicionais de processamento direto é a conversão de metano a metanol, que apesar de ter uma alta seletividade (80%), apresenta uma baixa conversão. Isto leva à necessidade do uso de uma razão de reciclo alta e maior dificuldade na separação do produto, por apresentar uma pressão parcial baixa. Todavia, mesmo usando uma razão de reciclo de 4, a conversão atinge somente 50% com uma seletividade de 55% (SUSS-FINK et al., 2004).

Uma outra forma de processo direto, ainda em fase de bancada, é a desidro-aromatização do metano a benzeno. Apesar das altas seletividades a benzeno e hidrogênio, baixas conversões, aliadas a uma constante desativação por formação de coque, impedem ainda a comercialização deste processo (XU; LIN, 1999).

O esquema da conversão indireta, ou melhor, da rota indireta tradicional, é mostrado na Figura 1.2. Como se pode observar, o primeiro passo é a conversão do gás natural a gás de síntese ou “syngas” ($\text{CO} + \text{H}_2$). Em seguida, há a síntese de Fischer-Tropsch (S.F.T) que é a polimerização do monóxido de carbono, formando hidrocarbonetos normalmente lineares, de alto peso molecular. Por último, estes são “craqueados e reformados” a hidrocarbonetos de alto valor agregado, como o óleo diesel (PETERSEN et al., 2001).

A etapa de geração de gás de síntese, é responsável por 60% dos investimentos em plantas de larga escala de conversão de gás natural, seja com o objetivo de realizar a síntese de Fischer-Tropsch, de gerar metanol ou de gerar dimetil éter (DME) (DYBKJAER et al., 2001; WAKATSUKI et al., 2001). Ressalta-se que em qualquer dos processos citados, é necessário a produção de gás de síntese numa proporção de $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

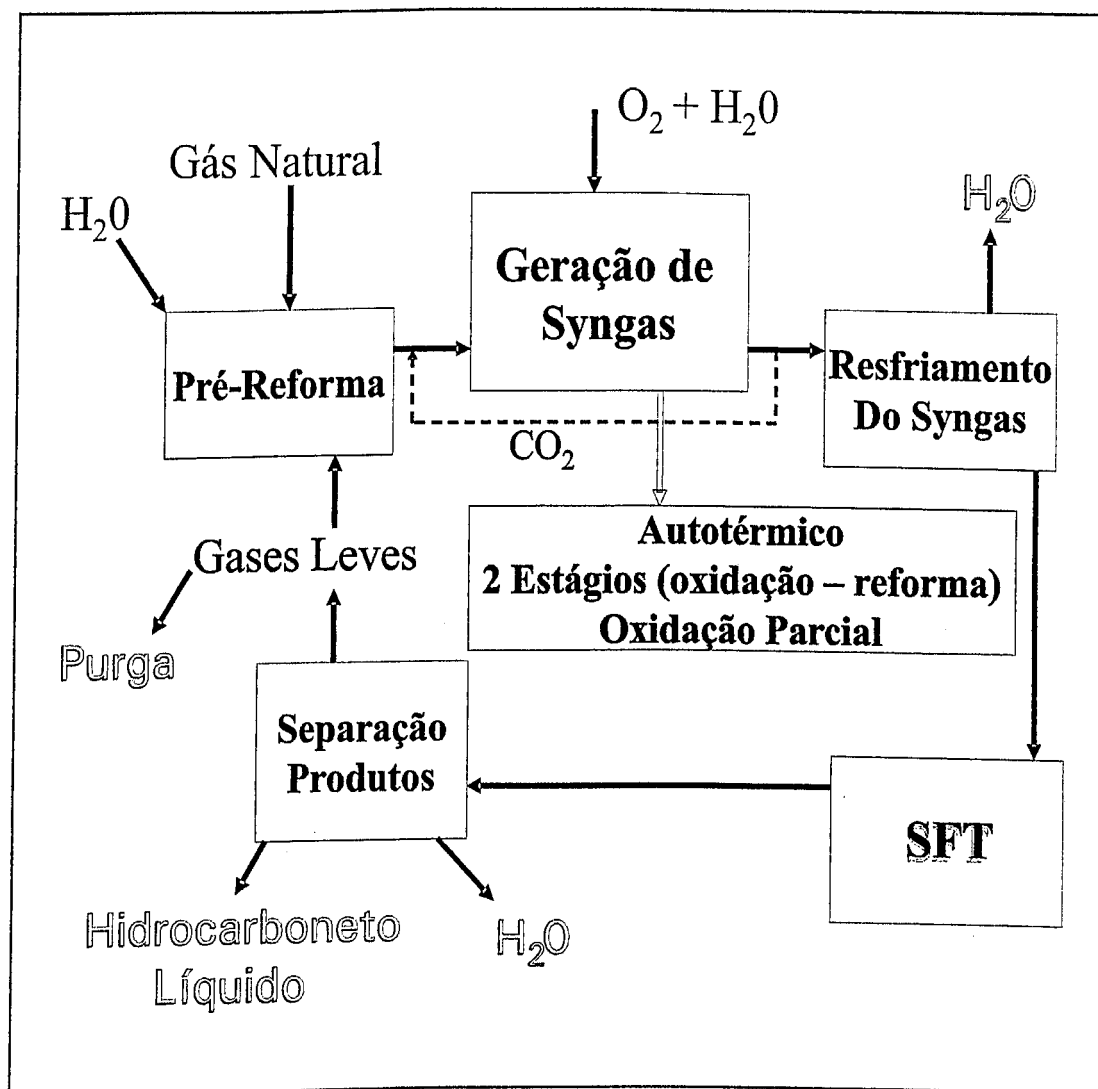


Figura 1.2 - Esquema da conversão indireta tradicional.

Fonte: PETERSEN et al.,2001

Assim, diversos esquemas baseados na combinação de processos tradicionais, tais como a reforma a vapor (SMR) e a reforma autotérmica (ATR), além da incorporação ou da implementação de novas rotas, como a reforma seca (com CO_2) e a oxidação parcial catalítica (CPO), vêm sendo exploradas e otimizadas.

Um esquema das principais reações presentes nos processos citados é mostrado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Reações para produção de gás de síntese

Processo	$-\Delta H^{\circ}_{298}(\text{KJ/mol})$
REFORMA A VAPOR (SMR)	
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	-206
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	41
$\text{C}_n\text{H}_m + n \text{H}_2\text{O} = n \text{CO} + (n+m)/2 \text{H}_2$	-1175 (p/ n C ₇ H ₁₆)
REFORMA COM CO₂	
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	-247
REFORMA AUTOTÉRMICA (ATR)	
$\text{CH}_4 + 3/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	520
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$	-206
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	41
OXIDAÇÃO PARCIAL CATALÍTICA	
$\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2$	38

Fonte: SUSS-FINK et al., 2004

A otimização da planta para a produção de gás de síntese na proporção de $\text{H}_2/\text{CO}=2$, ou seja, a combinação de processos (reatores) e aproveitamento energético dependerá de fatores como o tamanho da planta, o custo do CO_2 e a eficiência do(s) catalisador (es) disponível (is) (MONTROYA et al., 2000; DYBKJAER et al., 2001).

Em geral, dentre os esquemas de unidades de SFT existentes, a alimentação é constituída somente de gás natural, água e oxigênio, como podem ser vistos na Figura (1.2).

Em plantas industriais, há sempre no início um pré-reformador, onde ocorrem as principais reações de reforma a vapor, seguido de uma unidade de geração de gás de síntese, propriamente dita. Dependendo do tamanho da planta, emprega-se um reator autotérmico (plantas de grande capacidade) ou um sistema de dois reatores (plantas de pequena capacidade) acoplados (DYBKJAER et al., 2001).

No reator autotérmico, basicamente o metano é queimado no início do reator, gerando gases que reagirão no leito catalítico seguinte. Um esquema deste reator pode ser visto na Figura 1.3 (HANSEN et. al., 2001).

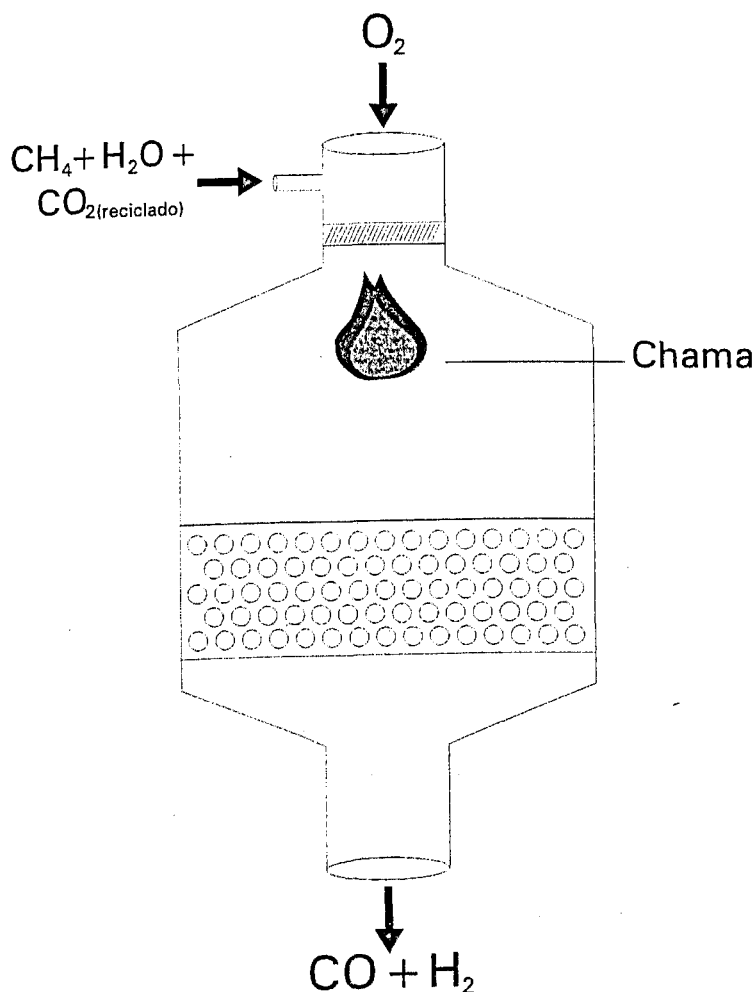


Figura 1.3 – Esquema de um reator autotérmico

No sistema de dois reatores, essencialmente há uma unidade catalítica de combustão (exotérmica) acoplada a uma unidade de reforma seca e a vapor (endotérmicas), mostrada na Figura (1.4). Na primeira etapa, são gerados CO_2 e H_2O que entram no reator de reforma, juntamente com o CH_4 não reagido, para a produção de gás de síntese. Uma rota alternativa é acoplar os dois reatores num só, realizando, portanto, a oxidação parcial catalítica (CPO) (PETERSEN et al., 2001).

Analisando as alternativas de combinação de processos de reforma, verifica-se em todas elas, a ocorrência das reações de reforma seca e a vapor acopladas, com ou sem a

presença de O_2 . Logo, a busca por sistemas catalíticos para essas reações acopladas, constitui um desafio para a redução de custos e otimização de uma planta de “gas-to-liquid” (GTL).

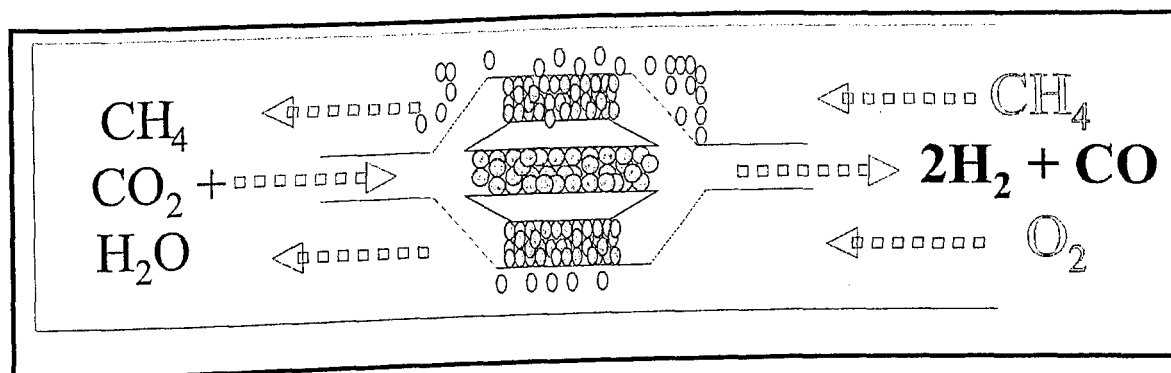


Figura 1.4 - Esquema da unidade catalítica de combustão acoplada com a unidade de reforma seca e a vapor.

Catalisadores de níquel, suportado em alumina, são tradicionalmente usados em plantas de reforma a vapor de metano para a produção de H_2 . Entretanto, com a realização simultânea da reação de reforma seca (com CO_2) é necessária a procura por sistemas mais estáveis, uma vez que a presença adicional de uma fonte de carbono (CO_2) aumenta a possibilidade de uma maior desativação por formação de coque.

Alguns trabalhos mostraram que catalisadores com suportes contendo sítios básicos (GOULA; LEMONIDOU; EFSTATHIOU, 1996; WAKATSUKI et al., 2001; MOITINHO et al., 2001) e/ou redox (CHOUDHARY; UPHADE; MAMMAN, 1998; HEGARTY; O'CONNOR; ROSS, 1998; CRACIUM; SHERECK, GORTE, 1998; NORONHA et al., 2000; PROVENDIER; PETIT; KIENNEMANN, 2001) podem proporcionar uma grande estabilidade mediante um mecanismo bifuncional (CHOUDHARY; UPHADE; MAMMAN, 1998; WAKATSUKI et al., 2001; MOITINHO et al., 2001). Neste sentido, suportes com propriedades básicas, como MgO e/ou contendo sítios redox, como CeO_2 e $CeZrO_2$, vêm sendo testados na reforma a vapor, mas principalmente na reforma seca. Poucos trabalhos abordaram catalisadores para as duas reformas acopladas.

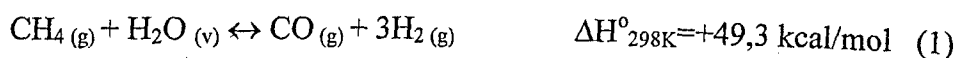
Portanto, a presente dissertação teve como objetivo principal, estudar catalisadores de $x\%Ni/CeZrO_2$ (x: percentagem mássica) na reação de reforma seca e a vapor acopladas. O trabalho foi desenvolvido como parte do Projeto GTL, financiado pela Petrobrás, nos últimos 30 meses.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

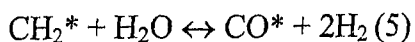
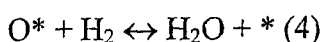
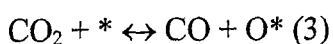
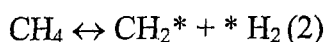
2.1 - Reforma a vapor ou reforma úmida

2.1.1 - Aspectos fundamentais da reforma úmida

A reforma catalítica com vapor (Equação 1) é o principal processo comercial para a produção de gás de síntese. Atualmente, a nível industrial, utilizam-se catalisadores de níquel suportados em alumina na reforma a vapor do metano, produzindo gás de síntese numa razão $H_2/CO = 3$ (ROSTRUP-NIELSEN, 1984). A alimentação ocorre numa razão de H_2O/CH_4 entre 2 e 3.

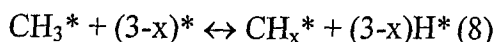
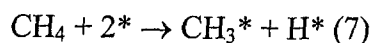


As Equações 2 a 6 mostram um modelo de mecanismo proposto por APELBAUM e BODROV (1968) no estudo da reação de reforma a vapor em catalisadores de Ni.

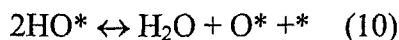
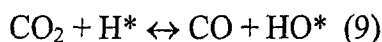


Onde (*) denota o sítio ativo metálico na superfície do catalisador, (\rightarrow) denota reação irreversível e (\leftrightarrow) denota reação reversível em equilíbrio.

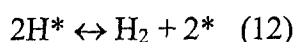
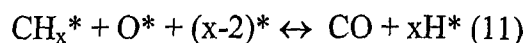
ERDOHELYI; CSERENYI; SOLYMOSI (1993), ROSTRUP-NIELSEN (1993) propuseram algumas modificações para este mecanismo. A primeira relativa à distribuição e formação das espécies CH_x , existentes na superfície do catalisador, como mostram as Equações 7 e 8.



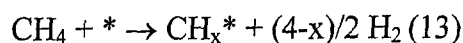
A segunda é a reação RWGS, mostradas nas Equações 9 e 10.



E finalmente é proposto um mecanismo para a adsorção de O, taxa do gás/H₂O e reação com espécies CH_x, conforme as Equações 11 e 12.



OSAKI et al. (1998) propuseram uma nova reação para a dissociação do CH₄, mostrada na Equação 13.

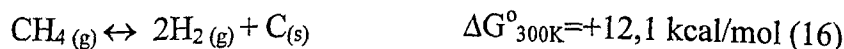


A seguir será destacado um breve levantamento termodinâmico da influência da temperatura e pressão na reação de reforma, feitas no trabalho de HOSSAIN (1998).

O processo de reforma úmida é composto basicamente por duas reações em equilíbrio, como mostram as Equações 14 e 15.



A formação de coque na superfície do catalisador se dá pela ocorrência das seguintes reações, descritas pelas Equações 16 e 17.



A remoção de carbono ocorre pela reação mostrada na Equação 18.



Observando a Figura 2.1 nota-se que a reação 14 é favorecida pelo aumento de temperatura, mas a reação WGS (water-gas shift reaction), dada pela Equação 15 é desfavorecida. O aumento de temperatura propicia a deposição de carbono via Equação 16, desfavorecendo via Equação 17 e ainda favorecendo a remoção via Equação 18. Esta influência da temperatura foi observada experimentalmente num catalisador com 8% de cobalto suportado em alumina. Os resultados mostrados na Figura 2.2 confirmam que a reforma do metano é favorecida pelo aumento de temperatura e a WGS é desfavorecida. Observa-se, ainda, que a concentração de CO₂ diminui acentuadamente com a temperatura, indicando que este não se trata de um produto primário do processo.

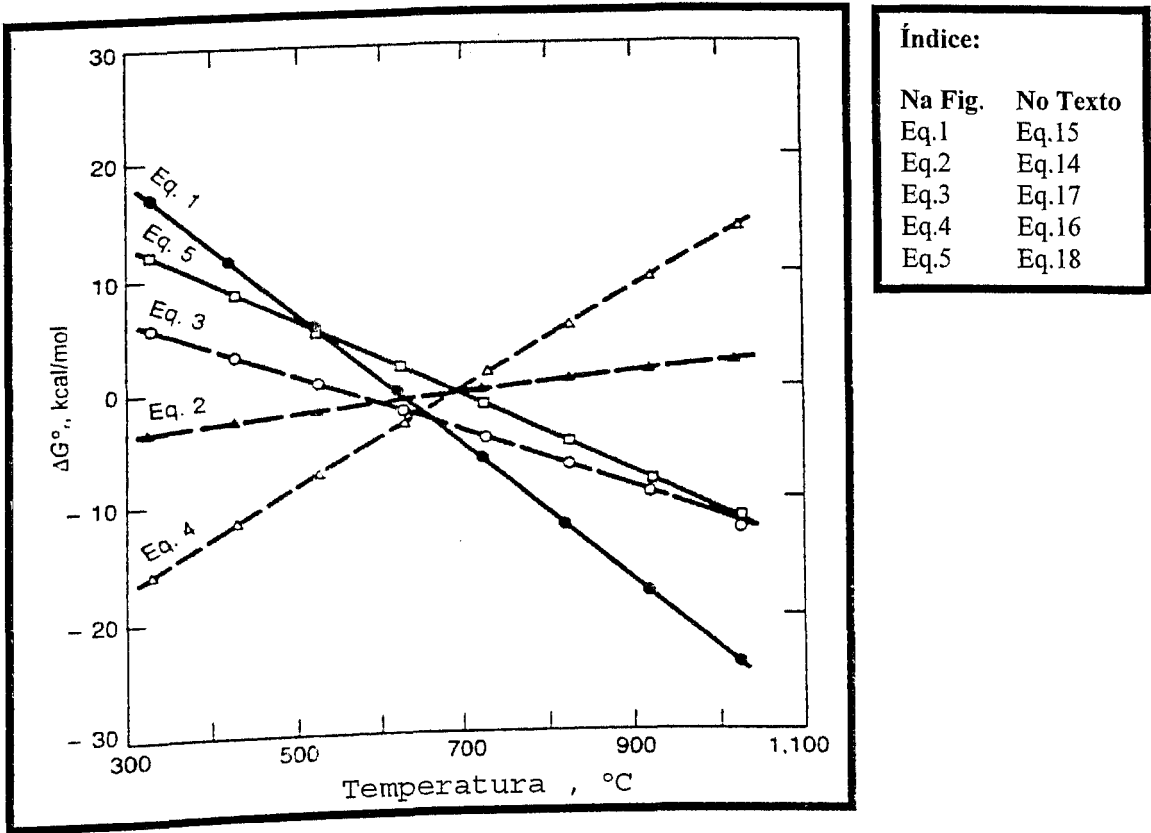


Figura 2.1 - Energia livre para reação em 1 atm.

Fonte: HOSSAIN, 1998

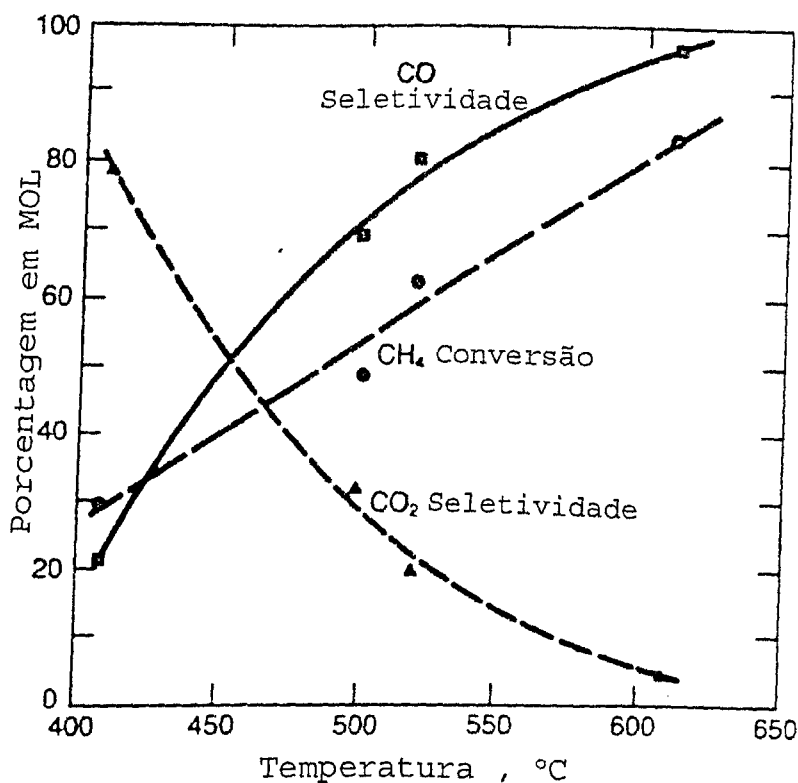


Figura 2.2 - Efeito da temperatura na conversão e seletividade

Fonte: HOSSAIN, 1998

Outra variável importante é a variação da relação metano/vapor. A Figura 2.3 mostra o efeito dessa razão na conversão e seletividade a monóxido de carbono, à temperatura constante. Nela, observa-se que a diminuição da relação é favorável a reação de reforma, mas desloca a WGS para direita diminuindo a quantidade de monóxido de carbono. Para evitar a deposição de coque é necessário que haja uma relação metano/vapor mais baixa.

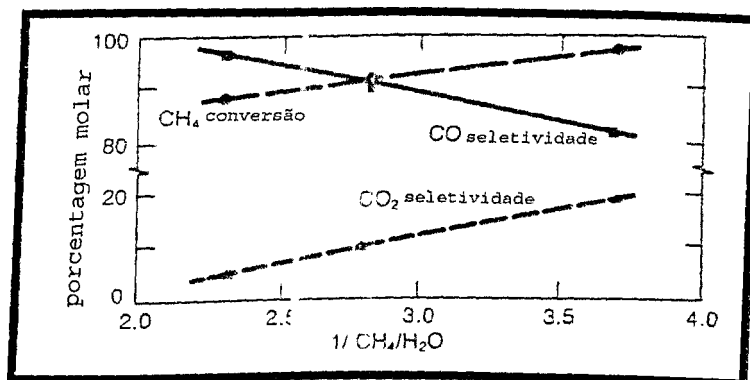


Figura 2.3 - Efeito do vapor na seletividade e conversão

Fonte: HOSSAIN, 1998

Pela estequiometria da reação de reforma (Equação 1), sabe-se que o aumento de pressão no sistema é prejudicial para a reação. Na reação WGS (Equação 15), a pressão terá influência praticamente desprezível.

É evidente que, dependendo da composição do gás de síntese desejado, haverá uma combinação dos parâmetros termodinâmicos, das condições cinéticas e variáveis de operação, para que se obtenham resultados favoráveis na reação de reforma. No entanto, foi destacada no estudo de HOSSAIN (1998), a influência direta de variáveis como temperatura (principalmente), pressão e proporção de vapor na alimentação do sistema.

O grande inconveniente da reação de reforma é a natureza endotérmica do processo.

Isto requer que se trabalhe em temperaturas elevadas para se obter altos graus de conversão, como observado em diversos trabalhos anteriores, tais como os citados nas análises acima. Para que isto ocorra, catalisadores de alta estabilidade devem ser pesquisados, visto que nestas condições de operação, haverá contínua desativação por deposição de coque na superfície do catalisador. Outro problema observado é a elevada relação H_2/CO que na reforma a vapor é na ordem de 3, sendo, portanto, muito elevada para ser empregada na reação de Fischer-Tropsch, que requer uma relação próxima a 2.

2.1.2 - Catalisadores suportados em óxidos contendo sítios redox

DONG et al. (2002) estudaram a reforma a vapor ($T = 750^\circ C$; $H_2O/CH_4 = 3$; $CH_4 = 30 mL/mm = N_2$) sobre catalisadores do tipo Ni/Ce – ZrO_2 variando o teor mássico de Ni. Os principais resultados obtidos são mostrados na Tabela 2.1. Os autores verificaram que uma diminuição ou um valor mais baixo de conversão do metano, levava a um aumento da razão H_2/CO . Segundo os autores, este comportamento estaria relacionado a uma maior concentração de água presente, favorecendo assim a reação de deslocamento. Verificou-se, também, que a conversão do metano apresentou um máximo (97,0%), aliado a um mínimo da razão $H_2/CO = 4,7$ produzida com o catalisador contendo 15% de níquel. Tal resultado foi atribuído ao balanço ótimo entre o número de sítios de decomposição do metano (Ni) e aqueles relacionados à água.

Tabela 2.1 – Reforma a vapor do CH₄ em catalisadores Ni/Ce – ZrO₂

Ni (x% peso)	X _{CH₄} (Y-)	S _{CO} (Y-)	H ₂ / CO
3	58,1	44,3	6,8
10	89,2	68,8	5,0
15	97,0	67,0	4,7
20	84,7	44,6	7,6
30	60,9	22,2	20,4

Fonte: DONG et al., 2002

KUSAKABE et al. (2004) estudaram catalisadores do tipo 10% Ni/Ce_x Zr_{1-x} O₂ na reação de reforma a vapor em diferentes temperaturas (500-800° C), objetivando a produção de H₂ para célula combustível. A 800° C, temperatura mais próxima à industrial, a atividade catalítica dos catalisadores de óxido misto mostrou-se dependente de suas propriedades estruturais. Segundo os autores, o catalisador suportado no óxido misto com estrutura cúbica, 10%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ é mais ativo do que aqueles suportados em óxido com estrutura tetragonal (Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ e Ni/Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂) e monoclinica (Ni/ZrO₂). Tal evolução foi relacionada às propriedades redox destes óxidos – sítios de óxido de cério parcialmente reduzido produzem espécies de oxigênio ativas, retiradas das moléculas de água.

2.1.3 - Desativação por formação de coque na reforma a vapor

Como mencionado anteriormente, um dos grandes limitantes da reação de reforma úmida é a deposição de coque, que causa a conseqüente desativação do catalisador. Esta desativação dá-se pelo depósito de carbono (coque) em sua superfície. A formação deste coque está vinculada às condições de operação e a uma série de parâmetros, (TANG; OIU; LOU, 1995), tais como: o metal, a estrutura cristalina deste metal, a interação metal-suporte, o caráter do suporte, dentre outros.

Como o problema da desativação por formação de coque é comum na reforma úmida e seca, a seguir aborda-se a formação de coque e suas características, tratando-se da desativação em ambos os tipos de reforma para o metano.

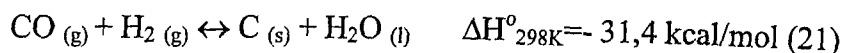
A formação do coque basicamente acontece pela reação de decomposição do metano:



via reação de Boudouard (desproporcionamento) (BHAT; SACHTLER, 1997)



ou redução do CO:



Vários autores, incluindo REITMEIER et al. (1948), WHITE Jr.; LACEY Jr.; WEBER et al. (1973), SACCO; NOBILE, VASAPOLLO (1989) e GANDALLA; BOWER (1988) apresentaram cálculos com previsões termodinâmicas baseados na formação de coque em função das condições de operação e proporções de CH_4 , CO_2 , H_2 e H_2O presentes na reação. Tais estudos evidenciaram que a operação em altas temperaturas é um fator que favorece muito a deposição de carbono. Para se trabalhar em temperaturas elevadas ($\sim 1000^\circ\text{C}$) é importante que se tenha uma relação CO_2/CH_4 longe de 1. Caso contrário tem-se uma região de alto favorecimento termodinâmico para formação de coque. No entanto, industrialmente seria interessante trabalhar em temperaturas menores e com uma relação CO_2/CH_4 próxima a 1, o que leva a ter que estudar um catalisador que esteja cineticamente apto a inibir a formação deste coque, mesmo trabalhando em condições favoráveis termodinamicamente à deposição de carbono.

A reação de desproporcionamento (Equação 20) e de redução do CO (Equação 21) são reações exotérmicas e, portanto a constante de equilíbrio diminui com o aumento de temperatura, desfavorecendo a formação de coque. Por outro lado, a reação de decomposição do metano (Equação 19) é endotérmica e sua constante de equilíbrio aumenta com o aumento de temperatura, favorecendo a formação de coque. Alguns trabalhos, como o de REITMEIER et al. (1948), ROSTRUP-NIELSEN (1984), provaram que o principal contribuinte para a deposição de carbono na reação de reforma é a reação de desproporcionamento (Boudouard). O coque formado por esta reação tem um formato filamentosos, com crescimento em forma de fios na superfície metálica do catalisador. O crescimento destes filamentos está intimamente

ligado ao gradiente de temperatura e a concentração das espécies no equilíbrio. ROSTRUP-NIELSEN (1984) descreveram três tipos de coque formados nas reações de reforma úmida:

- ❖ Carbono pirolítico;
- ❖ Carbono encapsulado;
- ❖ Carbono filamentososo (“*whisker-like carbon*”)

As características de cada um estão resumidamente listadas abaixo: (ROSTRUP-NIELSEN et al., 1972).

O carbono filamentososo é formado por difusão do carbono através do cristal de Ni, ocorrendo nucleação e crescimento dos filamentos na superfície da partícula metálica. Não desativa a superfície do Ni, porém diminui a ação catalítica e causa variação na pressão. Sua formação ocorre em temperaturas superiores a 720 K e é favorecida pela baixa relação H_2O/CH_4 .

A figura 2.4 mostra uma microfotografia eletrônica do coque filamentososo formado na decomposição de metano em catalisador de Ni a 773K, retirado do trabalho de ROSTRUP-NIELSEN (1972).

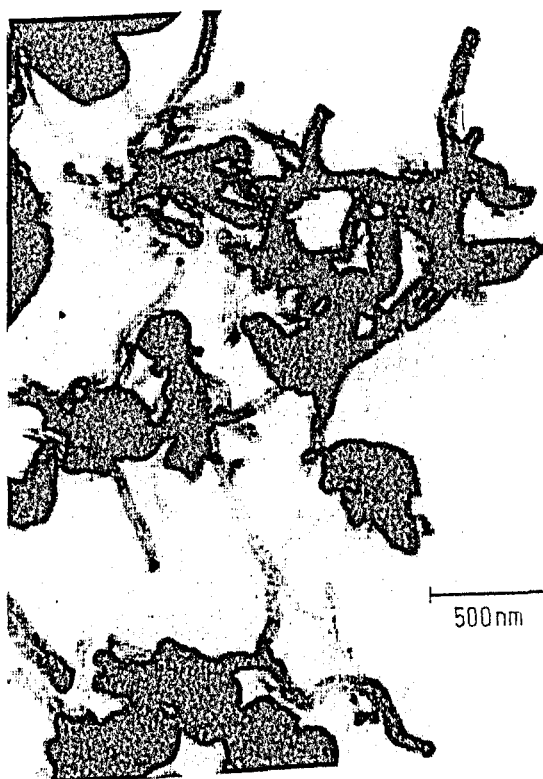


Figura 2.4 - Microfotografia eletrônica da formação de coque filamentososo em catalisador de Ni a 773 K, na reação de reforma úmida do metano

Fonte: ROSTRUP-NIELSEN, 1972

O carbono encapsulado é obtido por lenta polimerização de radicais C_nH_m na superfície do metal. Este causa contínua desativação do sítio metálico à medida que é formado e sua formação é favorecida por baixas temperaturas ($<770K$), baixa relação H_2O/CH_4 e H_2/CH_4 .

O carbono pirolítico é formado pelo craqueamento de hidrocarbonetos, ocorrendo deposição do carbono precursor no catalisador. Possui alta capacidade desativante e também causa variação na pressão do sistema. Sua formação ocorre em elevadas temperaturas ($<870K$) e é favorecida por baixa relação H_2O/CH_4 , altas pressões e catalisadores de caráter ácido.

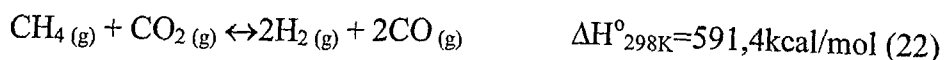
Os autores ressaltam que em condições normais de operação das reformas industriais, não há favorecimento para formação do carbono encapsulado, que está diretamente ligado à adsorção do hidrocarboneto no catalisador. Portanto, conclui-se que a principal formação de coque nas reações de reforma é do coque filamentosos, como já citado anteriormente. ROSTRUP-NIELSEN (1984) destacam também neste trabalho que a baixa dispersão metálica pode propiciar a reação de Boudouard. (Equação 20)

TAVARES; ALSTRUP; BERNARDO (1994) através de testes microscópicos de diferentes formações de coque em misturas CO/CO_2 e CH_4/H_2 mostrou que para a primeira mistura formou-se um coque de estrutura cristalina áspera e de forma encapsulada. Já na segunda mistura houve formação de um coque de superfície mais lisa e de formato ordenado e filamentosos. Este resultado foi encontrado também por CHESNOKOV; ZAIKOVSKII; BUYANOV (1995) em um trabalho sobre morfologia de coque para catalisadores de níquel. Estes trabalhos destacam que o crescimento destes filamentos na superfície metálica, está mais ligado ao gradiente de concentração de carbono. Podendo de acordo com os mecanismos, ser proveniente tanto do CO_2 quanto do próprio CH_4 , no caso da reação de reforma.

2.2 - Reforma com CO_2 ou reforma seca

2.2.1 - Aspectos fundamentais da reforma seca

A reforma seca consiste na reação do metano com o dióxido de carbono (CO_2) de acordo com a reação, expressa pela Equação 22.



Esta reação de equilíbrio é simultaneamente influenciada pela ocorrência da “reverse water-gas shift” (RWGS) ou reação de deslocamento reversa, mostrada na equação 23.



A seguir, para evidenciar a influência da temperatura nestas reações e nas suas condições de equilíbrio, serão apresentados resultados do trabalho de BRADFORD e VANNICE (1990) que descrevem as principais características e parâmetros termodinâmicos da reforma com CO_2 .

Observa-se nas Figuras 2.5 e 2.6, que a conversão de CO_2 é sempre maior que a de CH_4 , devido ao equilíbrio da reação RWGS. Na prática, isto é vantajoso para se produzir gás de síntese, porque a relação H_2/CO fica próximas ou menores que 1. Esta é a grande vantagem da reforma seca, já que a reforma a vapor fornece uma relação H_2/CO igual ou maior a 3 e a oxidação parcial igual a 2. Para a produção de compostos com longas cadeias carbônicas de alcanos e produtos químicos oxigenados é necessário uma relação H_2/CO_2 menor ou igual à unidade. Como observado pela estequiometria da reação e nos gráficos das Figuras 2.5 e 2.6, a reforma com CO_2 fornece esta taxa tornando-a extremamente atrativa para este fim.

A reação de reforma com CO_2 tem como inconveniente o fato de ser endotérmica e requerer condições de operação severas, causando desativação por formação de coque, sendo inclusive maior quando comparado à reforma úmida, já que se têm no CO_2 , mais uma fonte de carbono.

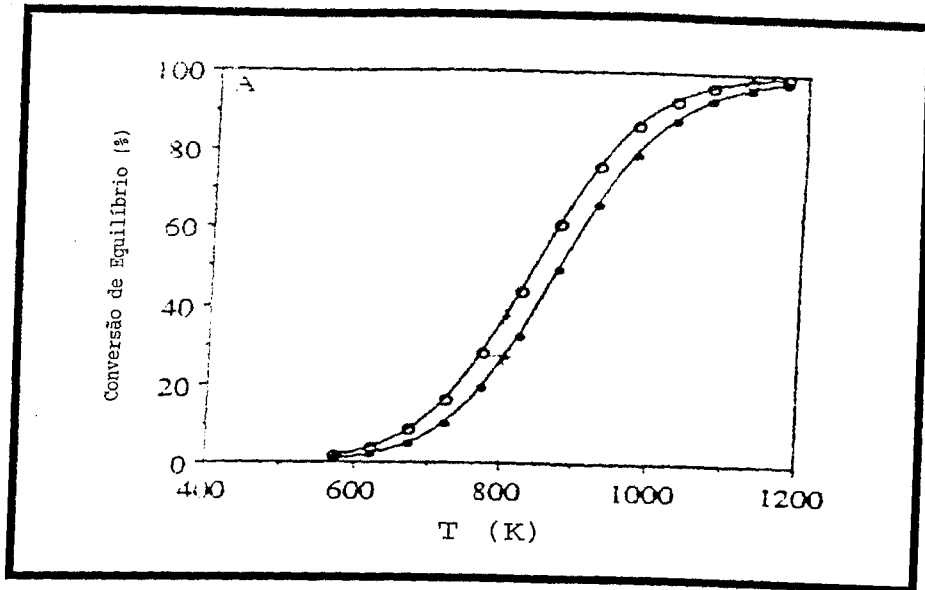


Figura 2.5 - Conversão de equilíbrio do CO₂(○) e CH₄(●) da reação simultânea de reforma (CO₂ e CH₄) e RWGS em função da temperatura, sob $P_{\text{tot}}=1$ atm; CH₄/CO₂/He=1/1/1.8

Fonte: BRADFORD; VANNICE, 1990

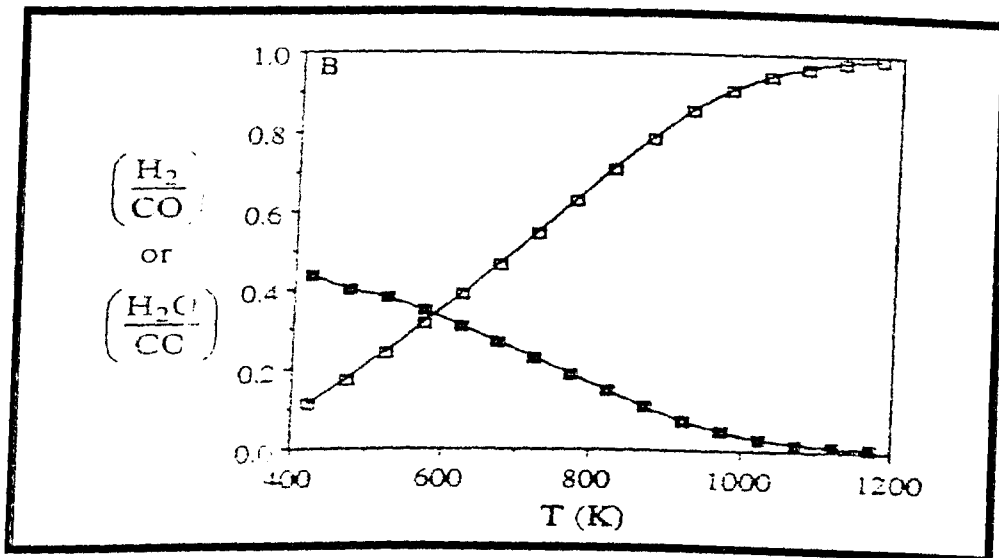
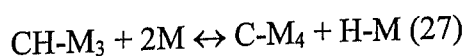
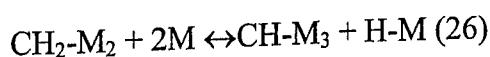
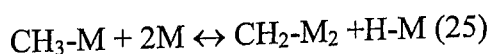
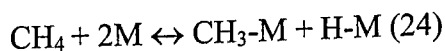


Figura 2.6 - Relação de produtos formados H₂/CO (□) e H₂O/CO (■) de reação simultânea de reforma (CO₂ e CH₄) e RWGS em função da temperatura, sob $P_{\text{tot}}=1$ atm; CH₄/CO₂/He=1/1/1.8

Fonte: BRADFORD; VANNICE, 1990

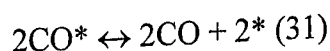
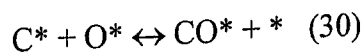
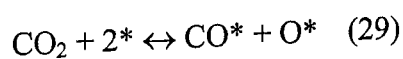
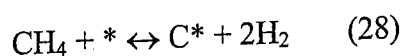
Embora não exista um mecanismo preciso para a dissociação do metano na superfície do metal, sabe-se que ela depende da estrutura geométrica da superfície metálica. As Equações 24 a 27 mostram um dos mecanismos que indicam esta dissociação. As

condições da reação e distribuição de espécies CH_x dependem do metal empregado e seu respectivo suporte. A interação das espécies CH_x com oxigênio, hidrogênio e a superfície do metal é que define a quantidade de CO e C formado na reação.



Onde M_x é o metal e x o número de átomos envolvidos.

MARK e MAIER (1994) consideraram que, além da decomposição completa do metano, a decomposição do CO_2 acontece nesses mesmos sítios metálicos. A seguir é apresentado as Equações 28 a 31, que mostram o modelo de mecanismo simplificado proposto para a reforma do CH_4 com CO_2 por estes dois autores.



Onde * indica o sítio ativo metálico na superfície do catalisador, \rightarrow indica reação irreversível e \leftrightarrow indica reação reversível em equilíbrio.

2.2.2 - Catalisadores suportados em óxidos contendo sítios redox

Estudos recentes demonstram que o suporte tem um papel muito importante na reação de reforma do metano com CO_2 e que ele pode influenciar de maneira significativa a atividade e a estabilidade do catalisador (STAGG; RESASCO, 1998; BRADFORD; VANNICE, 1990; BITTLER; SESHAN; LERCHER, 1997). Nestes estudos, catalisadores de Pt/ZrO_2 se destacaram por ser bastante resistentes à formação de coque a temperaturas moderadas ($\sim 650^\circ\text{C}$). Foi proposto que neste catalisador a decomposição do CH_4 e a dissociação do CO_2 ocorrem via duas rotas independentes. A decomposição do metano ocorre

no metal, produzindo hidrogênio e formando depósitos de carbono. O papel do suporte é o de adsorver o CO_2 e facilitar a dissociação na interface metal-suporte. A estabilidade do catalisador de Pt suportado em ZrO_2 pode ser atribuída à habilidade do suporte de adsorver grandes quantidades CO_2 e assim prover um mecanismo de “limpeza” do coque formado durante a decomposição do metano.

RESASCO; PADRO; STAGG (1998) mostraram evidências de que o suporte tem um papel muito importante no mecanismo redox, que mantém a superfície do catalisador mais livre de coque. Experimentos usando pulsos de CH_4 mostraram que em uma atmosfera redutora, a redução parcial do suporte ZrO_2 pode ocorrer. Neste caso, a decomposição do CH_4 resultaria na formação de vacâncias de oxigênio na rede cristalina do ZrO_2 nas proximidades do perímetro da partícula do metal. A molécula de CO_2 pode então adsorver no suporte nesta vacância. Esta adsorção próxima à partícula de metal facilita a dissociação do CO_2 , resultando na produção de CO e na re-oxidação do suporte pelo oxigênio que restou. Assim, este mecanismo contínuo de redução/oxidação resulta na prevenção da formação de coque nas partículas do metal, aumentando a estabilidade e melhorando o desempenho do catalisador (mecanismo bifuncional).

Demonstrou-se que, em altas temperaturas, os catalisadores de Pt/ ZrO_2 desativam devido à deposição de coque, particularmente para relações de alimentação de CH_4 : CO_2 maiores do que 1 (STAGG; RESASCO, 1998; RESASCO; LIU; ALVAREZ, 1997). Acredita-se que, nestas condições, a taxa de decomposição do CH_4 é maior do que a taxa de dissociação do CO_2 e ocorre o acúmulo de coque na superfície do catalisador. Na tentativa de reduzir a taxa de decomposição do CH_4 e, conseqüentemente, a formação de coque, vários trabalhos propuseram o uso de promotores que modificariam o suporte. Em um destes trabalhos investigou-se a adição de Sn como promotor. Os resultados mostraram que em condições oxidantes ou na presença de um excesso de Sn, o desempenho do catalisador não foi melhorado. Nestes casos, a presença de Sn prejudica a interação metal-suporte e inibe a dissociação do CO_2 , eliminando o mecanismo de limpeza do coque da superfície. Entretanto, foi demonstrado que a adição controlada de Sn ao catalisador Pt/ ZrO_2 usando técnicas de deposição em superfícies, pode resultar em um aumento de atividade e estabilidade quando a reação é realizada a altas temperaturas e altas relações de CH_4 : CO_2 na alimentação. Acredita-se que estes catalisadores bimetálicos reduzem a quantidade de coque formado na superfície catalítica, sem afetar significativamente o suporte.

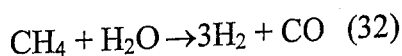
Recentemente, foram desenvolvidos estudos visando à promoção do suporte ZrO_2 . A adição que a adição de cátions como Y^{+3} e La^{+3} aumentam a estabilidade térmica e a área superficial específica do ZrO_2 (DUCHET; TILLIETTE; CORNET, 1991). Sabe-se também, de tecnologias desenvolvidas para catalisadores automotivos (TROVARELLI; DE LEITENBURG; DOLCETTI, 1997), que se pode dopar CeO_2 com Zr^{+4} para a obtenção de um material com maior estabilidade térmica e maior área superficial. Além disso, estes materiais apresentaram grande capacidade de estocagem de oxigênio e alta estabilidade térmica. Em outros trabalhos (STAGG; RESASCO, 1998) a adição de Ce^{+4} ou La^{+3} ao catalisador Pt/ZrO_2 , ou o uso de perovskitas como suporte/promotor (SOARES et al., 1999), resultou em catalisadores mais ativos e mais estáveis do que sem promotores.

Outros trabalhos, tais como o de XU; SHERMAN; ANDREWS (1999) evidenciaram a melhora na estabilidade e atividade do catalisador, pelo acréscimo de CeO_2 em catalisadores de Ni. Estes autores estudaram a adição de MgO e CeO_2 em catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 e obtiveram resultados que mostraram uma grande melhora na atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores. Esses trabalhos evidenciaram inclusive, uma maior estabilidade do catalisador com CeO_2 .

Acredita-se que os promotores proporcionam múltiplos efeitos, resultando na melhoria do desempenho catalítico. A adição de promotores estabiliza a área superficial específica em reações a altas temperaturas, reduz o crescimento da partícula metálica durante a reação de reforma e aumenta a densidade de sítios de adsorção de CO_2 . Este último efeito, o mais importante dentre todos, está relacionado diretamente com o aparecimento (ou o aumento) dos sítios redox. O mecanismo redox proporciona uma limpeza da superfície metálica das espécies de carbono, levando a catalisadores mais estáveis.

STAGG e RESASCO (1998) observaram que catalisadores Pt/ZrO_2 e Pt/Ce-ZrO_2 apresentaram elevada atividade e estabilidade na reação de reforma do metano com CO_2 . De acordo com os autores, a capacidade de armazenamento de oxigênio do óxido de cério estaria relacionada com o melhor desempenho deste catalisador. Uma solução alternativa para o problema de deposição de carbono seria a combinação da reforma do metano com CO_2 e a reforma com vapor (HEGARTY; O'CONNOR; ROSS, 1998). NORONHA et al. (2001) estudaram o comportamento dos mesmos catalisadores na reforma do metano com CO_2 em presença de água e acompanharam a formação do coque através de TPO. As conversões do CH_4 e do CO_2 diminuíram lentamente com o tempo, na reação do metano com CO_2 no catalisador Pt/ZrO_2 . Após 22 h de reação, a razão H_2/CO estava em torno de 0,42. Já o

catalisador Pt/Ce-ZrO₂ não apresentou nenhuma diminuição das conversões do CH₄ e do CO₂, as quais foram mais altas que aquelas observadas no catalisador Pt/ZrO₂. A mesma estabilidade foi observada para a razão H₂/CO, que ficou em torno de 0,45. Sabe-se que catalisadores com ZrO₂, apresentaram atividade e estabilidade mais elevadas do que aqueles suportados com SiO₂ ou Al₂O₃, devido ao mecanismo bifuncional (caráter oxi-redutor) já mencionado. A estabilidade mais alta do catalisador Pt/Ce-ZrO₂, está diretamente ligada à capacidade do cério de aumentar o número de vacâncias formadas próximas à partícula metálica e, conseqüentemente, a uma maior capacidade de dissociar o CO₂. Em presença de água, o catalisador Pt/ZrO₂ apresentou, inicialmente, conversões do CH₄ e do CO₂ bem elevadas. Entretanto, observou-se uma forte desativação com o tempo da reação. Após a remoção da água, as conversões ficaram praticamente constantes, mas ligeiramente abaixo dos valores finais observados na corrida em ausência de água. A razão H₂/CO, que estava em torno de 0,82, em presença de água, foi reduzida aproximadamente à metade após a remoção da água. As conversões mais elevadas de metano estão associadas à reação de reforma do metano com vapor, gerando hidrogênio e CO de acordo com a Equação 32.



Isto explica a maior razão H₂/CO obtida. Uma parcela deste hidrogênio produzido poderia estar reagindo com o CO₂, através da reação reversa de deslocamento (H₂ + CO₂ → H₂O + CO), o que justifica o aumento observado na conversão de CO₂. HEGART et al, (1998) também observou a presença da reação reversa de deslocamento na reforma com vapor a 800°C sobre o catalisador Pt/ZrO₂. A desativação pode estar relacionada à oxidação das espécies parcialmente reduzidas do suporte, em presença da água, o que diminuiria a quantidade de vacâncias presentes no suporte. O comportamento do catalisador Pt/Ce-ZrO₂ na reação da reforma do metano, em presença de água, foram diferente daquele observado no catalisador Pt/ZrO₂. Primeiramente, as conversões de CH₄ e de CO₂ foram bem mais estáveis; além disso, a conversão do CO₂ aumentou após a remoção da água. Foi constatada uma diminuição da razão H₂/CO na ausência da água, mas esta queda foi menor no catalisador suportado em Ce-ZrO₂. A maior estabilidade do catalisador Pt/Ce-ZrO₂ vem confirmar o mecanismo anteriormente proposto por STAGG e RESASCO (1998). Devido à maior capacidade de transferência de oxigênio, em presença do óxido de cério, a possibilidade de

oxidação não seria tão significativa, o que explica a maior estabilidade do catalisador Pt/Ce-ZrO₂. No trabalho de NORONHA et al. (2000), deve ser destacado que, a maior capacidade de transferência de oxigênio no suporte Ce-ZrO₂, impediria o crescimento das cadeias de coque levando à formação de um coque mais leve, facilmente queimado a temperaturas mais baixas. Portanto, esta maior facilidade de oxirredução do suporte Ce-ZrO₂ não somente limpa a superfície metálica, mas, também, impede o crescimento do coque no suporte.

MOITINHO et al. (2001), trabalhando com catalisadores de Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, observaram uma menor formação de coque em comparação àqueles suportados em ZrO₂ e CeO₂. Espécies carbonáceas foram preferencialmente formadas, nos suportes, na ordem ZrO₂>CeO₂>CeZrO₂. O que comprova a maior capacidade oxirredutora do óxido misto de cério-zircônio.

No ano de 2001, NORONHA e colaboradores desenvolveram um catalisador, com platina suportada, altamente estável mediante a preparação, por precipitação, de diversas soluções sólidas de óxido misto de Ce e Zr (Ce_xZr_{1-x}O₂). O estudo de tal sistema na reação de reforma seca, resultou em uma contribuição recente, onde um máximo na atividade e seletividade da reforma seca do metano foi atingido quando x foi igual a 0,5. Tal resultado está relacionado pelo fato da solução sólida com a composição equimolar, ser a mais redutível, o que levou a um maior poder redox dos sítios.

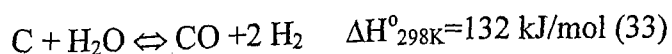
CRACIUM; SHERECK; GORTE. (1998) verificaram o mecanismo bifuncional também para a H₂O em CeO₂, em que a água se decompunha nestes sítios redox, gerando H₂ e [O] adsorvido, que reagia posteriormente com espécies carbonáceas presentes. Foi observado também que uma maior quantidade de H₂O, na carga da reforma a vapor, favoreceu a estabilidade de catalisadores do tipo LaNi_xFe_{1-x}O₃, pois a mesma reagiu com espécies carbonáceas presentes (PROVENDIER; PETIT; KIENNEMANN, 2001). Tal comportamento também foi observado por HERGARTY; O'CONNOR; ROSS (1998) em catalisadores do tipo Pt/ZrO₂.

MONTOYA et al. (2000) analisaram o efeito promotor do óxido de cério, variando-se a percentagem mássica deste óxido no catalisador 18,3% NiO/ZrO₂ na reação de reforma seca do metanol a 800°C. Os autores verificaram que a desempenho catalítico evoluía com a dispersão do níquel superficial e com a redutibilidade do NiO, ambas promovidas com a incorporação do óxido de cério. O aumento do teor deste óxido favoreceu a reação de deslocamento reversa, devido a uma maior decomposição do CO₂ nos sítios de óxido de cério

parcialmente reduzido. Esta melhoria de performance, portanto, era sempre acompanhada pelo decréscimo na razão H_2/CO obtida, sempre menor do que a unidade.

2.2.3 - Desativação por formação de coque na reforma seca

A literatura traz evidências de que o princípio, reações e condições para que ocorra desativação, por formação de coque na reforma seca, são praticamente os mesmos evidenciados na reforma úmida. E por isso, torna-se desnecessário repetir todo o princípio e características da deposição de coque, que já está apresentado em tópico anterior. É válido apenas destacar que, a presença de água no equilíbrio, pode reduzir a formação de coque, pois ocorreria a reação mostrada pela Equação 33



que estaria agindo no sentido de eliminar o coque depositado.

Na tentativa de reduzir a taxa de formação de coque na reação de reforma seca, vários trabalhos propõem o uso de promotores que modificam o suporte. A adição de promotores estabiliza a área superficial específica em reações a altas temperaturas, reduz o crescimento da partícula metálica durante a reação de reforma e aumenta a densidade de sítios de adsorção de CO_2 . Diversos trabalhos mostram, por exemplo, que ao aumentar a força básica, acrescentando um óxido de metal de caráter alcalino, a quimissorção de CO_2 será favorecida. (KIM; SAKAI; 1994) Com o aumento na concentração de CO_2 estaríamos diminuindo a formação de coque pela inibição da reação de desproporcionamento, pelo deslocamento do equilíbrio. É importante, destacar que esta é a principal responsável pela formação de carbono, como já mencionado. Podem-se usar alguns trabalhos para ilustrar tais observações. TANG; OIU; LOU (1995) prepararam cinco catalisadores de Ni em suportes diferentes SiO_2 , $SiO_2+CaO+MgO$, Al_2O_3 , Al_2O_3+MgO e Al_2O_3+CaO e os analisaram na reforma de metano com CO_2 . A força ácida e básica avaliada através de TPD e XPS foi correlacionada com a quantidade de carbono depositada. Os autores concluíram que:

❖ Os catalisadores suportados por SiO_2 e Al_2O_3 levaram a conversões próximas com alta seletividade de CO para a reforma do CH_4 com CO_2 ;

❖ O uso de SiO_2 como suporte promoveu alta deposição de carbono, o que reduziu consideravelmente com o acréscimo de MgO e CaO . Concluindo-se que o aumento da força básica no sistema reduz a formação de coque;

❖ No entanto, foi observado que o acréscimo de CaO e MgO em catalisadores suportados em Al_2O_3 teve a deposição de coque aumentada. Isto pode ser explicado por uma alta taxa de quebra do catalisador "*shattering*", devido à formação de NiAl_2O_4 acompanhado do aumento de volume dos cristais e a própria reação do CO e CO_2 com MgO e CaO em altas temperaturas.

Outro trabalho que detalha o assunto é o de VERYKIOS et al. (1993) mostrou que a adição de MgO e CaO em catalisadores de $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ também diminui a deposição de carbono. Evidenciando que a formação de coque está muito mais ligada à própria estrutura do catalisador. As interações fortes ou fracas podem levar a formação de estruturas cristalinas maiores ou menores, que favorecerão ou retardarão a deposição de carbono. Investigações de reforma de metano com CO_2 em Ni/MgO feitas por FUJIMOTO et al. (1996), BRADFORD; VANICE (1990) e RUCKENSTEIN; HU (1996) mostraram que soluções NiO-MgO sólidas podem trazer estabilidade, formando pequenas estruturas cristalinas de Ni , diminuindo a formação de coque. CHOI et al. (1998) estudaram a reforma do metano com CO_2 em catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, fazendo modificações no catalisador pelo acréscimo de metais: Co , Cu , Zr , Mn , Ti , Ag e Sn . Neste trabalho foi observado que o acréscimo de Co , Cu e Zr melhoraram a atividade, enquanto Mo , Ti e Ag promoveram a diminuição da atividade. O melhor resultado obtido neste trabalho foi observado pelo acréscimo de Mn . A adição deste metal demonstrou excelentes resultados, pois, apesar de reduzir um pouco a atividade do catalisador, mostrou uma redução considerável na deposição de coque, cuja modificação trouxe alta estabilidade pela não formação excessiva de coque, mantendo uma alta atividade.

NORONHA et al. (2001) avaliaram e caracterizaram o depósito de carbono na reação de reforma do metano a 1073K após 22 horas de reação. Foram usados neste trabalho catalisadores de Pt suportados em ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. A Tabela 2.2 mostra os resultados de OTP obtido por NORONHA e colaboradores neste trabalho.

Tabela 2.2 - Quantidade de carbono depositada em diversos catalisadores após OTP, usando 5% de O=2/He a uma taxa de aquecimento de 10K/min, depois de 22 h de reação a 1073K e CH₄/CO₂ 2:1.

Catalisador	% de carbono depositado
Pt/ZrO ₂	5,8
Pt/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	5,31
Pt/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	3,96
Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	1,86
Pt/CeO ₂	3,81
Pt/Al ₂ O ₃	32,8

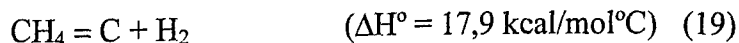
Fonte: NORONHA et al., 2001

Analisando-se os resultados colocados na Tabela 2.2, observa-se que a presença de Ce ou Zr, que possuem caráter oxirredutor, favorecem a menor deposição de carbono, quando comparados ao Al₂O₃. À medida que se aumenta a porcentagem mássica de Ce, ocorre a diminuição da quantidade de coque depositada. Ocorreu menor deposição de coque no catalisador que possui Ce e Zr e dentre todos os catalisadores analisados, houve uma menor deposição no catalisador onde a quantidade de Ce é superior, ou seja, Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. O principal efeito do óxido de cério é aumentar o número de vacâncias formadas próximas à partícula metálica, obtendo-se uma maior capacidade de dissociar o CO₂, e aumentar a transferência de oxigênio. O coque formado na presença de cério tem menor tamanho de cadeia, o que explica a melhor estabilidade apresentada para estes catalisadores.

Outros trabalhos poderiam ser citados para ilustrar modificações promovidas no catalisador, para se reduzir ou suprimir a formação de coque. Como mencionado, estas modificações consistem em alterar as interações catalisador-suporte ou características das partículas (tamanho) ou mesmo o caráter de acidez ou basicidade do catalisador alterando assim, as condições de equilíbrio. Para que ocorram estas modificações devem-se levar em consideração os agentes que levam a uma menor formação de coque, tais como o metal, a estrutura cristalina deste metal, a interação metal-suporte, o caráter do suporte e outros.

MONTROYA et al. (2000) analisaram a natureza do carbono formado após reação a 800°C com catalisadores do tipo 18,3%NiO – X%CeO₂/ZrO₂. As análises microeletrônicas de varredura mostravam a presença de filamentos de carbono, de estrutura grafitica, de diferentes diâmetros, indicando uma distribuição heterogênea de tamanho de cristalitos de níquel.

De fato a formação de depósitos de carbono pode ocorrer via decomposição de metano e/ou por desproporcionamento de CO (reação de Boudouard), mostradas nas Equações 19 e 20.



Logo, a temperaturas de reação mais elevadas, coque (carbono) é formado principalmente pela primeira reação, enquanto que um decréscimo de temperatura leva a um favorecimento da reação de Boudouard.

MOITINHO et al. (2001) analisaram a natureza e a quantidade de coque formado mediante oxidação a temperatura programada (OTP) após 16 horas de reação com catalisadores Ni suportados em CeZrO_2 . Os resultados de TPO obtidos por MOITINHO et al. (2001) são mostrados na Figura 2.7.

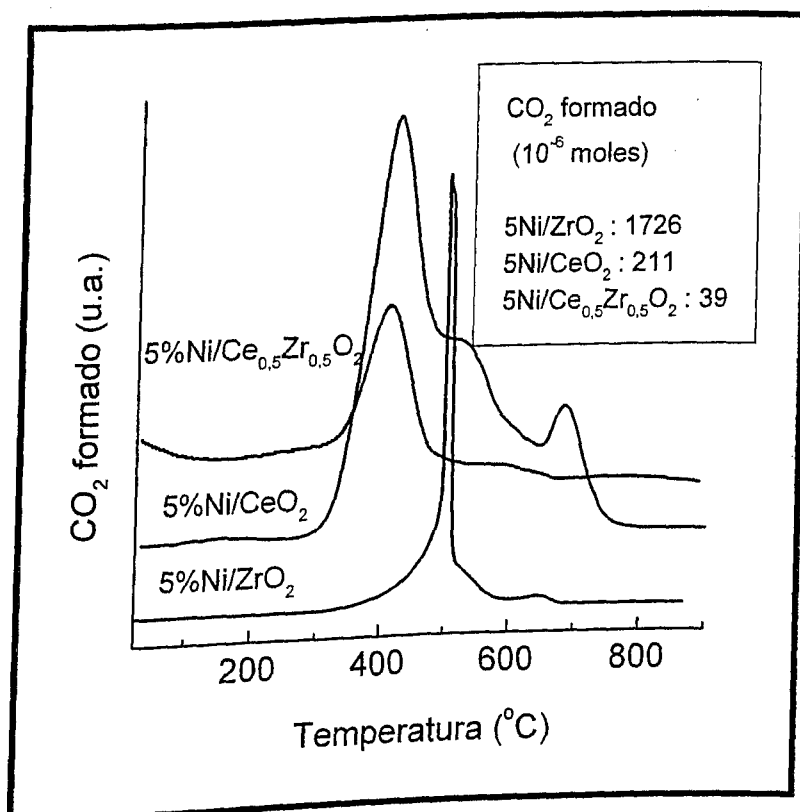


Figura 2.7 - Resultados de OTP, variando-se o suporte em catalisadores 5%Ni

Fonte: MOITINHO et al., 2001

Os valores de μmoles de CO_2 formados durante a oxidação demonstram que a formação de espécies carbonáceas ocorre preferencialmente nos seguintes suportes: $\text{ZrO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. Tal resultado foi coerente com aquele observado em NORONHA et al. (2001) com 1,5% em peso de platina suportada nos mesmos suportes, ou seja, ZrO_2 , CeO_2 e CeZrO_2 . Entretanto, os perfis observados, no trabalho de MOITINHO et al. (2001), são bastante diferentes do que aqueles em NORONHA et al. (2001). O catalisador suportado em ZrO_2 apresentou um pico principal à 500°C , enquanto que, no trabalho de NORONHA et al. (2001), foi observado um pico principal em torno de 700°C e um outro, bem menos intenso, em torno de 450°C . O catalisador suportado em CeO_2 apresenta dois picos principais, 420 e 680°C (aproximadamente), e um ombro à 530°C . NORONHA et al. (2001) observaram para o mesmo suporte, um pico principal em torno de 700°C e um outro menor à 430°C . Por último, o catalisador suportado em $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ apresentou somente um pico em torno de 400°C , e em contrapartida, NORONHA et al. (2001) observaram além deste, um outro menor a 850°C .

Apesar das possíveis diferenças com relação à distribuição dos sítios metálicos ao longo da superfície e dos poros dos suportes utilizados, a evolução dos diversos picos de CO_2 mostrou que as espécies carbonáceas, formadas provavelmente em posições distintas na superfície do catalisador (NORONHA et al., 2001), são mais fáceis de serem removidas em catalisadores de níquel do que de platina. Além disso, devido à quase inexistência de formação de H_2O , as espécies formadas são provavelmente carbonatos e carbono, segundo NORONHA et al. (2001) e GOULA; LEMONIDOU; EFSTATHIOU (1996). Este resultado indicou que a quantidade de coque decresce à medida que a quantidade de sítios redox e/ou básicos aumenta como foi observado em outros trabalhos, tais como, NORONHA et al. (2001) e TANG; OIU; LOU (1995).

Destaca-se também que CHOUDHARY; UPHADE; MAMMAN (1998) atribuem os picos de alta temperatura à formação de carbono grafítico e/ou amorfos, oriundos principalmente da reação de Boudouard. A baixa dispersão propicia a reação de Boudouard (ROSTRUP-NIELSEN; 1984). Já os picos em baixa temperatura são formados por carbono filamentosos NiC_x , sendo este formado ao longo da reação de decomposição do metano (CHOUDHARY; UPHADE; MAMMAN, 1998).

2.3 – Caracterização dos sítios ativos

2.3.1 - Difração de raios-X (DRX)

Através desta técnica de análise, é possível verificar a formação da fase sólida do CeZrO_2 . A técnica e procedimentos estão descritos por HORI (1997) que empregou esta técnica para caracterizar as fases óxidas de catalisadores de platina suportados em $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ com x variando em 0,25 e 0,5.

A seguir, será apresentado, somente como efeito ilustrativo, o resultado obtido por ROH et al. (2002) no seu trabalho estudando catalisadores do tipo Ni/CeZrO_2 . A Figura 2.8 ilustra o XRD para Ni/CeZrO_2 e Ni/ZrO_2 . A solução sólida de Ce-ZrO_2 no Ni/Ce-ZrO_2 é identificada como uma fase tetragonal e o XRD padrão do Ni/ZrO_2 mostrou picos característicos de fase monoclinica.

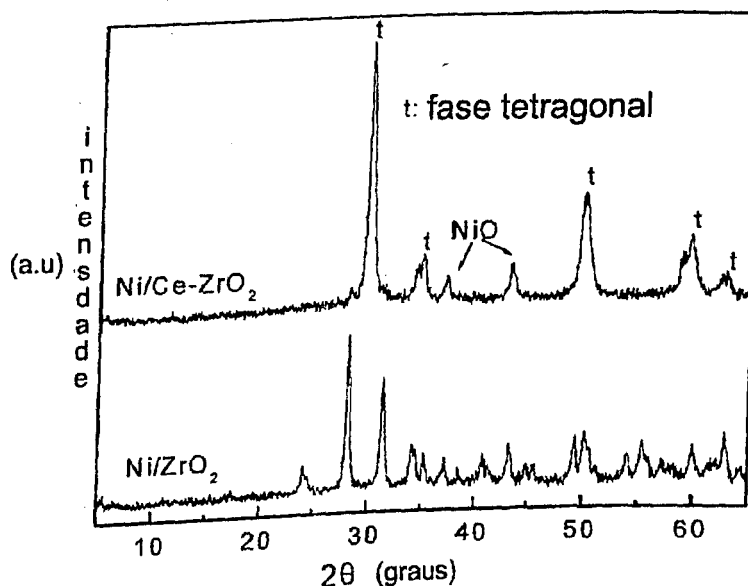


Figura 2.8- DRX padrão para Ni/CeZrO_2 e Ni/ZrO_2

Fonte: ROH et al., 2002

2.3.2 - Dessorção de CO_2 à temperatura programada (DTP- CO_2)

A análise dos sítios redox/básicos em catalisadores de Ni sobre diferentes suportes (Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , CeO_2 , ZrO_2 e Ce-ZrO_2) foi feita por H-S ROH et al. (2002), usando DTP- CO_2 , mostrado na Figura 2.9.

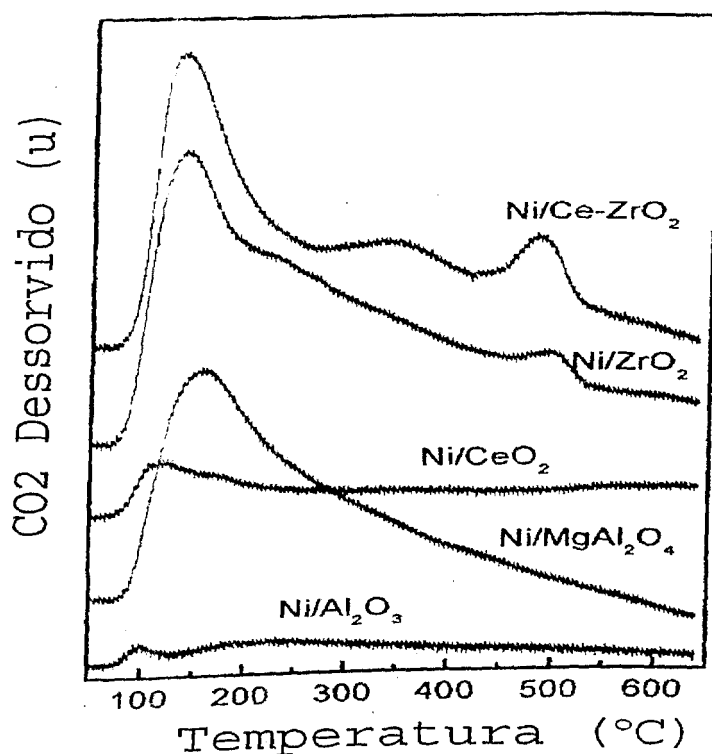


Figura 2.9 - DTP- CO_2 em catalisadores de Ni sobre diferentes suportes (Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , CeO_2 , ZrO_2 e Ce-ZrO_2)

Fonte: ROH et al. (2002)

Neste trabalho o catalisador de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ mostrou um pico de dessorção em torno de 100°C , enquanto a amostra $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ apresentou um pico largo de dessorção à 150°C . O catalisador Ni/CeO_2 apresentou um pico na mesma temperatura do que o catalisador suportado em alumina, porém, a faixa deste foi mais larga com uma longa cauda, indicando uma contínua dessorção ou dissociação do CO_2 até 500°C . No caso do catalisador Ni/ZrO_2 , um pico intenso é observado a 130°C , seguido de uma longa cauda e um pequeno pico a 500°C . Já o catalisador Ni/Ce-ZrO_2 apresentou picos situados a 130, 350 e 490°C . As áreas relativas aos dois últimos picos aumentaram de intensidade, quando uma maior quantidade de cério foi adicionada ao catalisador, sugerindo que tanto sítios de força média, como os de alta aumentam com a quantidade de cério.

2.3.3 - Quimissorção e dessorção de H_2 à temperatura programada (DTP- H_2)

Segundo BOUDJAHM; MONTEVERDI; MERCY. (2003), catalisadores de níquel suportados, reduzidos com hidrogênio, apresentam perfil de dessorção de H_2 com dois ou mais picos de temperatura, resultantes da existência de vários sítios ativos. Para comprovar essas observações, eles estudaram catalisadores de Ni suportados em SiO_2 calcinada ao ar, a $500^\circ C$ e com diferentes áreas superficiais específicas (15 e $255\text{ m}^2/\text{g}$), além de variações na carga do metal, sendo os catalisadores calcinados também sob fluxo de ar a $300^\circ C$ por 2 horas. As amostras foram tratadas sob fluxo de hidrogênio, a $350^\circ C$, antes da quimissorção do gás, sendo a quantidade de hidrogênio adsorvido maior no catalisador com mais alta área superficial específica.

Através dos perfis de TPD, apresentados na Figura 2.10, pode-se notar que a dessorção de H_2 ocorreu em dois valores de temperatura, inferiores a $400^\circ C$ (I) e acima de $550^\circ C$ (II). O primeiro pico foi atribuído ao hidrogênio ligado aos sítios ativos de níquel e o segundo pico ao hidrogênio mais unido à superfície do catalisador, provavelmente ligado ao suporte ou à interface da ligação níquel-suporte, devido ao "spillover" de H_2 .

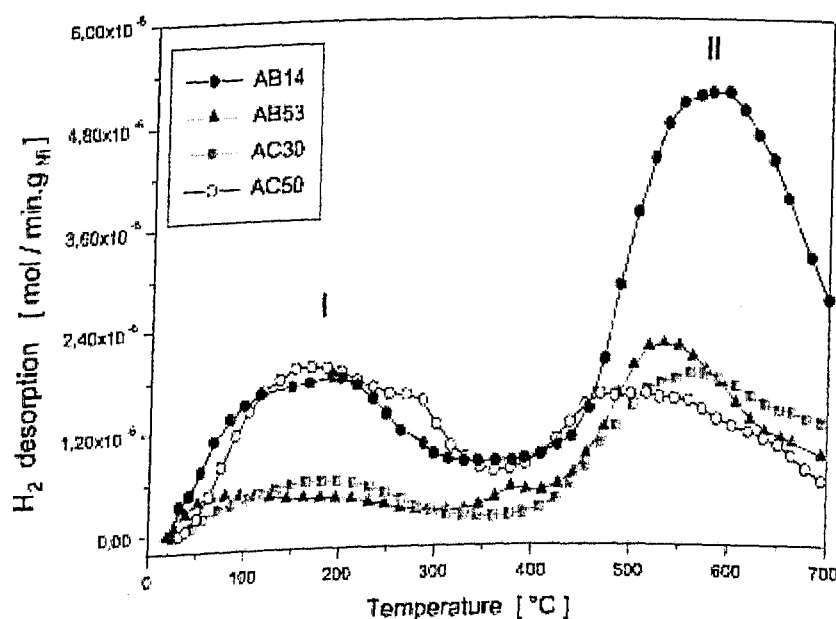


Figura 2.10 – TPD de H_2 para catalisadores Ni/ SiO_2 . (a) AB14-1,1%Ni/ SiO_2 ($15\text{ m}^2/\text{g}$), (b) AB53-4,3% Ni/ SiO_2 ($15\text{ m}^2/\text{g}$), (c) AC30-4.5% Ni/ SiO_2 ($15\text{ m}^2/\text{g}$) e (d) AC50-4.5% Ni/ SiO_2 ($255\text{ m}^2/\text{g}$)

Fonte: BOUDJAHM; MONTEVERDI; MERCY, 2003

A partir desses resultados, os autores concluíram que a dessorção representada no pico (II) foi devido ao “spillover” de hidrogênio e que a natureza do suporte exerceu papel importante no estoque de hidrogênio além de verificar a presença de sítios ativos envolvendo o níquel e a interação deste com o suporte.

DONG et al. (2002) caracterizaram e quantizaram os sítios metálicos existente nos catalisadores X% Ni/Ce – ZrO₂, utilizando a técnica de quimissorção de H₂ a 50° C, após estes serem reduzidos a 700°C, durante 3h sob fluxo de 5% H₂/Ar. Estes resultados são mostrados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Resultados de quimissorção de H₂, dos catalisadores Ni/Ce – ZrO₂.

Teor de Ni (% mássica)	H ₂ quimissorvido (μmoles/g cat.)	Dispersão (%)	Área Superfícies de Ni (m ² /g)	Diâmetro de cristalito médio (nm)
0	0,0	–	–	–
3	0,799	0,48	0,065	200
10	7,32	1,05	0,596	93
15	9,39	0,86	0,765	112
20	11,5	0,74	0,938	130
30	9,78	0,41	0,797	235

Fonte: DONG et al., 2002

Os autores argumentaram que a dispersão decresce com o aumento do teor de Ni devido à sinterização das partículas, que é mais provável quanto maior o teor. O fato do catalisador contendo 3% de Ni ter apresentado uma dispersão muito baixa, foi justificando pela possível interação forte entre o metal e o suporte, possivelmente formando espécies de difícil redução, característica de catalisadores com baixos teores metálicos. Eles apontam inclusive para uma estequiometria de adsorção H/Ni diferente de 1 em teores ≤ 3%.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo consiste na descrição de todos os procedimentos, materiais e métodos empregados na preparação e caracterização dos catalisadores e na execução dos testes reacionais.

3.1 - Materiais

- Água Deionizada;
- Hidróxido de Amônio;
- Nitrato de Zircônio Hidratado;
- Nitrato de Amônio e Cério;
- Nitrato de Níquel;
- Acetona P.A;
- Hidrogênio Ultra Puro 99,99% da White Martins;
- Nitrogênio Ultra Puro 99,99% da White Martins;
- Hélio Ultra Puro 99,99% da White Martins;
- Dióxido de carbono Ultra Puro 99,99% da White Martins;
- Fornos de cerâmica;
- Reatores de leito fixo em "U" de vidro pirex e de quartzo;
- Registrador de temperatura para termopar tipo K, da ECB;
- Programadores de temperatura THERMA;
- Termopares tipo 'K';
- Saturador;
- Mufla;
- Estufa;
- Dessecador;
- Banho termostatzado;
- Espectrômetro de massas do tipo quádruplo da Balzers Omnistar;
- Cromatógrafo gasoso;
- Microcomputador;
- Vidrarias de laboratório em geral (pipeta, candinho, bureta, etc.);

3.2 - Preparação dos catalisadores

3.2.1 - Preparação do suporte $Ce_xZr_{1-x}O_2$

O suporte utilizado neste trabalho foi o óxido misto $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, obtido a partir de soluções de nitrato amoniacal de cério e o nitrato de zircônio conforme procedimento descrito por HORI (1997).

Os cálculos foram feitos para se obter a proporção estequiométrica desejada de 50% Ce e 50% Zr, para um total de 12 gramas de suporte. Em seguida, conduziu-se a maceração manual dos sais $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ e $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6,79H_2O$, com o auxílio de gral e pistilo, seguida da pesagem das amostras a serem empregadas. O intuito desta maceração é facilitar a dissolução dos nitratos em solução aquosa. Sob agitação, dissolveu-se 22,274g de $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ e 14,364g de $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6,79H_2O$ em 350ml de água. Após a dissolução dos sais, e ainda sob agitação, acrescentou-se 101,58ml de hidróxido de amônio. O sistema em precipitação foi agitado por 10 minutos. Em seguida, o composto formado foi filtrado e lavado a vácuo. Depois de filtrado, o composto foi transferido para um candinho e calcinado em uma mufla pré-aquecida a $500^\circ C$, durante 5 horas e meia com a temperatura programada.

3.2.2 - Impregnação seca do suporte com o níquel

A impregnação do Ni nos suportes $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ foi realizada segundo as etapas descritas a seguir; todas repetidas para cada impregnação em diferentes porcentagens de níquel. (1,5%, 5% e 15%)

3.2.2.1 - Preparação da solução precursora de níquel

Preparou-se uma solução precursora de níquel, utilizando-se nitrato de níquel, em quantidade necessária para atingir as porcentagens mássicas desejadas de Ni (1,5%, 5% e 10%).

3.2.2.2 - Determinação do volume de poros

Para se determinar o volume da solução precursora de metal necessária para cobrir os poros do suporte, foram feitas medidas destes, pelo método de 'ponto úmido'.

O suporte foi devidamente pesado e colocado em uma placa de vidro. Com o auxílio de uma bureta, adicionou-se água gota a gota em volumes médios de 0,2 ml, até que o suporte estivesse impregnado, com o mínimo de excesso. Anotou-se o volume de água gasto e este foi usado para calcular o volume poroso do sólido em cm^3/g .

$$V_p = \frac{\text{Volume}}{\text{Massa}} \quad (1)$$

Suporte	$V_p \text{ (cm}^3/\text{g.cat)}$
$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	0,23

3.2.2.3 - Impregnação seca de níquel

Procedeu-se à pesagem das quantidades necessárias de cada um dos suportes, para preparar os catalisadores em cada uma das porcentagens desejadas.

Tendo-se a massa do suporte a ser impregnada e conhecendo-se a concentração da solução precursora de níquel, calcula-se o volume necessário desta solução para cobrir o volume de poros do suporte. A impregnação foi feita de maneira sucessiva, gota a gota, fazendo-se a constante homogeneização, de forma que, à medida que o ponto de saturação dos poros era atingido, o sistema era levado à estufa a 120°C para secagem, até ser acrescido todo o volume requerido da solução preparada. Em alguns casos, depois de adicionar todo o volume requerido da solução precursora, não foi atingido o volume poroso, então este foi completado com água, para garantir a saturação de todos os poros.

3.2.3 - Secagem e calcinação final dos catalisadores

As cápsulas contendo os suportes impregnados foram levadas para a estufa, onde permaneceram a 120°C , por uma noite, para a completa secagem.

No dia seguinte, o catalisador preparado foi levado novamente a mufla, para aquecimento crescente, permanecendo sucessivamente, uma hora a 200°C, 300°C e 400°C e quatro horas a 500°C.

3.3 - Caracterização das fases óxidas dos catalisadores

Neste item serão abordadas as diferentes técnicas utilizadas para caracterizar os sistemas óxidos obtidos depois das calcinações.

3.3.1 - Área superficial específica (BET)

Esta técnica permite determinar as áreas específicas dos sólidos, através da modelagem de isotermas de adsorção física de nitrogênio, usando um equipamento Quantasorb Jr. da Quantachrome pelo método BET.

3.3.2 - Difração de raio X

Através desta técnica de análise, é possível verificar a formação da fase sólida do CeZrO_2 . Os resultados obtidos a partir desta técnica, podem fornecer uma noção mais exata da composição da fase cristalina formada e assim, é possível traçar um paralelo com os resultados obtidos no RTP. O método também pode ser utilizado para determinar o tamanho das partículas cristalinas, através de medidas de alargamento dos picos de difração. A técnica e procedimentos estão descritos por HORI (1997).

Raios-X incidentes em um sólido cristalino causam difração devido ao espalhamento elástico dos elétrons da substância. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração, para um comprimento de onda de sinal monocromático λ , apenas para ângulos de incidência específicos. A difração de raio-X, em planos de distância reticular “d”, obedece à condição de reflexão de Bragg:

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

onde:

λ é o comprimento de onda dos raios-X;

θ é o ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração.

A equação de Bragg é a base para avaliar os espectros de difração. O ângulo é diretamente determinado da análise e o valor correspondente à distância interplanar, “d”, calculado pela Equação (2).

A técnica de difração de raios-X é adequada para calcular o tamanho dos cristais na faixa de 3 – 50 nm. A precisão da determinação do tamanho do cristal não pode ser superestimada, a influência de fatores como a forma e distribuição de tamanho das partículas limitam a precisão da análise em torno de 15 %.

A análise da difração de raios-X foi efetuada para os suportes e para as amostras de catalisadores calcinadas e após redução. As amostras inicialmente foram reduzidas sob um fluxo de 30mL/min de hidrogênio a uma taxa de aquecimento de 5°C/min até atingir 600°C, e permanecendo nesta temperatura por 3 horas. Decorridas as 3 horas, o reator contendo o catalisador foi resfriado à temperatura ambiente, ainda sob fluxo de hidrogênio.

Atingida a temperatura ambiente, um banho de gelo foi colocado, e a uma temperatura de zero grau, a amostra foi passivada sob fluxo de ar (30mL/min.) por aproximadamente 30 minutos.

Os difratogramas das fases óxidas e reduzidas foram obtidos em temperatura ambiente, utilizando-se um difratômetro Philips PW 1729/60 empregando um filtro de Ni e radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5404 Å).

O tubo de raio-X foi operado a 40 kV e 30 mA e a aquisição de dados foi feita no modo passo a passo, no intervalo angular $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, utilizando-se um tempo de contagem de 2 segundos e um incremento de 0,05° por passo.

Os difratogramas das amostras reduzidas foram usados para determinar o tamanho médio das partículas cristalinas de Ni metálico, através do alargamento do pico de difração situado a $2\theta=44,5^\circ$ e à meia altura (β), pela equação de Scherrer:

$$d(\text{nm}) = \frac{0,1 * K * \lambda}{\{\beta * \cos(\theta)\}} \quad (3)$$

onde:

λ = comprimento de onda da radiação utilizada = 1,54...(CuK α)

K = constante que depende do instrumento e do método empregado para o cálculo de β .

K = 0,89. (considerando partículas esféricas e para medidas da largura de difração e meia altura)

β foi calculado pelo software WINPLOTR.

O cálculo da dispersão, $D_{Ni}(\%)$, pode ser estimada por:

$$D_{Ni}(\%) = \frac{101,2}{d(nm)} \quad (4)$$

Estas análises foram realizadas no NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ e, portanto, os procedimentos descritos resumidamente, foram enviados juntamente com os resultados.

3.4 - Caracterização dos sítios ativos

A análise e quantificação dos sítios básicos e metálicos, necessários para a reação usando os catalisadores mencionados, ocorreram através das técnicas de dessorção à temperatura programada (DTP) de H₂ e CO₂, respectivamente.

3.4.1 - Dessorção à temperatura programada de H₂ (DTP-H₂)

A quimissorção e DTP de H₂ têm a função de analisar a área metálica e sua dispersão, além da força dos sítios presentes nos catalisadores. Antes da quimissorção, os catalisadores foram ativados mediante aumento linear de temperatura (5°C/min) até 500°C, sob fluxo de 30mL/min de H₂ puro, permanecendo 3 horas nesta temperatura. Em seguida, o fluxo de H₂ era trocado pelo de He (50mL/min) e aumentava-se a temperatura até 800°C. Este procedimento consiste na secagem com He, ativação com H₂ e limpeza com He, respectivamente.

Na quimissorção de H_2 , após a ativação, resfriava-se a amostra sob fluxo de He até $200^\circ C$ e, em seguida, o fluxo de He era imediatamente substituído por um de H_2 puro. Após permanecer por 30 minutos nesta temperatura sob fluxo de H_2 , para garantir a total saturação, a amostra era resfriada até a temperatura ambiente onde, após 15 min, fazia-se passar novamente o fluxo de He (50mL/min) para completa limpeza do H_2 residual.

Primeiramente foram feitas três injeções em branco para calibração da área do pico relativo ao volume de hidrogênio injetado. Deve-se lembrar que cada pico registrado no espectrômetro, durante as análises, corresponde ao H_2 não consumido na quimissorção.

Após a quimissorção de H_2 (saturação) deu-se início à DTP. Mediante a passagem de um fluxo de 50mL/min de He pelo catalisador, sob aquecimento contínuo, a $20^\circ C/\text{min}$ até a temperatura de $800^\circ C$, acompanhando-se os sinais das moléculas com um espectrômetro de massas do tipo quádruplo da Balzers Omnistar. Ao final do processo fazem-se três pulsos de H_2 puro, para que seja usado como parâmetro de calibração.

Assumindo que a estequiometria do $Ni:H_2$ seja de 1:1 então os “mols de Ni na superfície” é o próprio número de mols de H_2 desorvidos.

As dispersões foram calculadas com o emprego da seguinte equação:

$$D_{Ni} = \frac{\text{mols de Ni na superfície}}{\text{mols de Ni totais}} \cdot 100 \quad (5)$$

3.4.2 - Dessorção à temperatura programada de CO_2 (DTP- CO_2)

Esta técnica é empregada para caracterizar e quantificar a força dos sítios básicos existentes nos catalisadores, após serem ativados.

Inicialmente faz-se todo o tratamento de secagem, ativação e limpeza dos catalisadores, estes sofreram a ativação mediante aumento linear de temperatura ($5^\circ C/\text{min}$) até $500^\circ C$, sob fluxo de 30mL/min de H_2 puro, permanecendo 3 horas nesta temperatura. Em seguida o fluxo de H_2 foi trocado pelo de He (50mL/min) e subiu-se a temperatura até $800^\circ C$.

Na quimissorção de CO_2 , após a ativação, resfriou-se a amostra sob fluxo de He (50mL/min) até a temperatura ambiente para completa limpeza do H_2 residual.

Foram feitas três injeções em branco para calibração da área do pico relativo ao volume de CO₂ injetado. Deve-se lembrar que cada pico registrado no espectrômetro, durante as análises, corresponde ao CO₂ não consumido na quimissorção.

A quimissorção foi realizada por injeção de pulsos sucessivos de 300µL de CO₂ puro na amostra, usando como arraste um fluxo de He de 50ml/min. Os pulsos eram interrompidos quando era verificado que nenhum CO₂ estava sendo consumido, ou seja, os picos ficavam constantes, mediante o acompanhamento do sinal $m/e=44$ (CO₂) do espectrômetro de massas do tipo quadrupolo modelo Omnistar da Balzers ligado em linha com a unidade. A quimissorção em si não foi de interesse quantitativo para o trabalho, portanto ao fim das injeções saturava-se o catalisador com injeção contínua de CO₂, por aproximadamente 15 minutos.

Após a quimissorção de CO₂ deu-se início à DTP, mediante passagem de um fluxo de 50mL/min de He pelo catalisador, sob aquecimento contínuo a 20°C/min, até 800°C, acompanhando-se os sinais, no espectrômetro de massas, das moléculas. Ao final do processo, foram feitos três pulsos de CO₂ puro, para que seja usado como parâmetro de calibração.

3.5 - Testes catalíticos

3.5.1 - Unidade reacional

Tanto para os testes reacionais, como para os próprios testes dos catalisadores descritos anteriormente, foi utilizada uma unidade previamente montada e com a conseqüente calibração dos equipamentos nela presentes. A Figura 3.1 apresenta um esquema ilustrativo da unidade e a seguir tem-se a listagem e identificação dos principais componentes desta na figura:

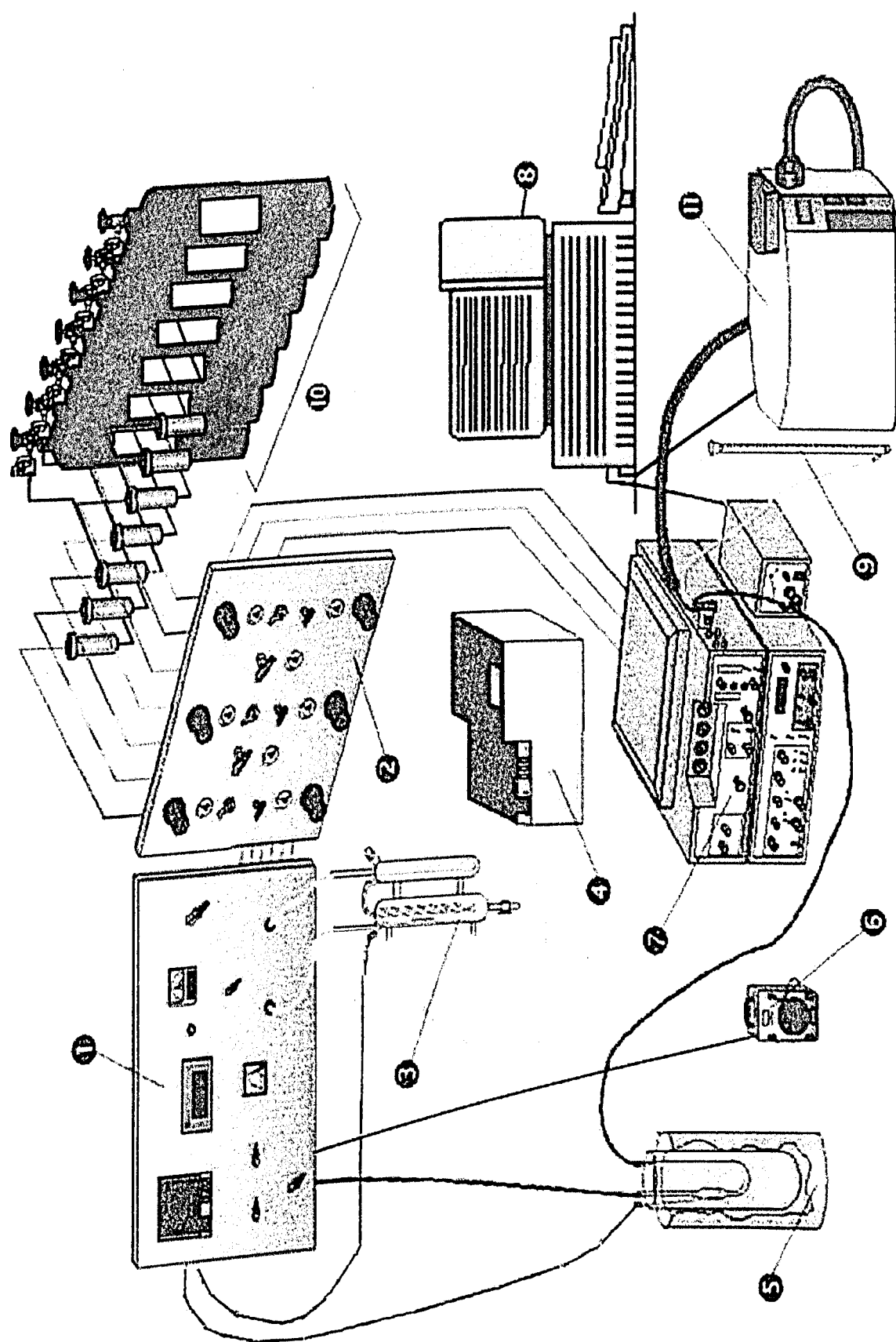


Figura 3.1 - Unidade reacional usada na avaliação dos catalisadores.

- 1- Painel frontal, com controlador e programador de temperatura, amperímetro e válvulas;
- 2- Painel lateral;
- 3- Saturador;
- 4- Banho termostático;
- 5- Forno e reator;
- 6- 'Variac', ligado a um sistema de resistências para aquecimento da linha de tubulação;
- 7- Cromatógrafo a gás;
- 8- Microcomputador;
- 9- Medidor de vazão de gases;
- 10- Cilindros de gases;
- 11- Espectrômetro de massa;

3.5.2 - Etapas preliminares ao teste catalítico

O catalisador foi devidamente pesado utilizando-se sempre 12mg do mesmo, colocado no reator de vidro, conectado a tubulação em aço inox da unidade. Em seguida, ele foi introduzido no forno e feito o devido isolamento térmico. Toda a linha da tubulação foi aquecida a 110°C por meio de um sistema de resistências.

Posteriormente, foi realizada a redução do níquel, com o objetivo de promover a conversão de óxidos de níquel a níquel metálico. A ativação ocorreu mediante aumento linear de temperatura (5°C/min) até 500°C, sob fluxo de 30mL/min de H₂ puro, permanecendo 3 horas nesta temperatura. Ao terminar a ativação deu-se início à retirada de traços de hidrogênio que poderiam ter restado na superfície catalítica. Então o fluxo de H₂ foi trocado por de He (50mL/min) e aumentou-se a temperatura até 800°C (5°C/min), mantendo-se nesta por um período de 30 minutos. Neste momento o catalisador encontrava-se pronto para receber as cargas de reagentes.

3.5.3 - Reação catalítica

Fixado o valor do WHSV, calculado pela Equação 7, iniciava-se então o teste catalítico, fazendo-se a injeção de carga dos reagentes com o reator em "by-pass" a

800°C e à pressão atmosférica. Para a reação com CH₄, CO₂ e H₂O a proporção era (3:1:2) respectivamente, totalizando-se sempre um fluxo total de 120mL/min. Sendo 54mL/min de CH₄, 30mL/min de CO₂ e temperatura do saturador igual a 71°C.

$$WHSV = \frac{M_{CH_4}}{m_{cat}}$$

$$WHSV = \frac{P \times PM_{CH_4} \times Q_T \times w_{CH_4} \times 0,06}{R \times T \times m_{cat}} [h^{-1}] \quad (7)$$

Onde:

PM_{CH₄} → massa molar do metano

Q_T → fluxo volumétrico total

P → pressão em atmosferas

W_{CH₄} → fração molar de CO₂

m_{cat} → massa de catalisador

Para as reações com apenas duas moléculas, foram mantidas sempre as mesmas razões molares entre estas reações, ou seja, CH₄ e H₂O (3:2) e CH₄ e CO₂ (3:1). Fez-se a injeção de CH₄, depois CH₄+CO₂ e por último CH₄+CO₂+H₂O. Através do cromatográfico, obtiveram-se os sinais correspondentes ao FID e TCD, podendo acompanhar os sinais também através do espectrômetro de massas. As injeções foram feitas num período de 20 em 20 minutos. As reações ocorreram num tempo médio de 16 horas (960 min), e ao final mudava-se o fluxo para hélio (He) deixando-se por 30 minutos para se fazer a limpeza. Em seguida, resfriou-se o sistema até a temperatura ambiente e fez-se "by-pass" no reator. Após o término da reação fez-se novamente a injeção de carga, repetindo-se as mesmas injeções iniciais nas mesmas condições.

As condições operacionais e cromatográficas utilizadas nas análises estão apresentadas nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente:

Tabela 3.1 - Condições reacionais

Vazão: CH ₄ + CO ₂ + H ₂ O	120mL/min
Proporção entre os reagentes: CH ₄ + CO ₂ + H ₂ O	3:1:2
T _{reação}	800°C
T _{linha}	110°C
P _{reação}	1 atm

Tabela 3.2 - Dados operacionais do cromatógrafo e da coluna, utilizados.

Coluna	CARBOXEN
Temperatura do vaporizador	71°C
Temperatura do detector	250°C
Vazão dos Gases	CH ₄ = 54mL/min H ₂ O = 36mL/min (71°C) CO ₂ = 30mL/min

3.6 - Caracterização do coque formado (OTP)

A natureza e a quantidade de coque formado foram analisadas mediante oxidação a temperatura programada (OTP), após 16 horas de reação. Após o término da mesma, procedia-se uma limpeza superficial, à 1000°C, com fluxo de He durante 30 min. Posteriormente, resfriava-se a amostra sob fluxo de He até a temperatura ambiente, antes de iniciar a OTP. Os perfis das OTP eram obtidos mediante aquecimento linear de 10°C/min, sob fluxo de 50mL/min de uma mistura (N₂/O₂) 20% O₂. Tal como as DTP, os perfis foram obtidos usando o mesmo espectrômetro de massas acoplado na linha.

3.7 - Reação por pulsos – Capacidade regenerativa dos sítios

Este procedimento tem como objetivo analisar a capacidade de regeneração dos sítios ativos, após a injeção dos respectivos reagentes empregados no trabalho. Através deste procedimento pode-se verificar o mecanismo bifuncional e fazer uma possível previsão do mecanismo de reação ocorrido.

Pesou-se 12mg do catalisador 5%Ni/CeZrO₂, como procedido na reação, e foi realizada a redução do níquel, com o objetivo de promover a conversão de óxidos de níquel a níquel metálico. A ativação ocorreu mediante aumento linear de temperatura (5°C/min) até 500°C, sob fluxo de 30ml/min de H₂ puro, permanecendo o sistema 3 horas nesta temperatura. Ao terminar a ativação, deu-se início à retirada de traços de hidrogênio que poderiam ter restado na superfície catalítica. Então, o fluxo de H₂ foi trocado por de He (50ml/min) e subiu-se a temperatura até 800°C (5 K/min), mantendo-se nesta temperatura por um período de 30 minutos. A partir deste momento, o catalisador encontrou-se pronto para receber as cargas de reagentes. Depois da ativação do catalisador, foi feita uma sequência de pulsos sucessivos de CH₄ / H₂O / CH₄ / CO₂ / CH₄, a 800°C mediante um fluxo de 50ml/min de He.

A intenção deste teste é demonstrar de forma efetiva a regeneração do catalisador mediante a passagem de água e dióxido de carbono por ele, depois de ser previamente desativado pela passagem de metano. Portanto, após pulsos de CH₄ serão dados respectivamente, pulsos de H₂O e CO₂ para avaliar, através dos sinais enviados ao espectrômetro de massas, a capacidade do catalisador de reagir novamente com o CH₄.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Caracterização dos catalisadores

4.1.1 - Caracterização dos sítios ativos por DTP-CO₂ E H₂

A Figura 4.1 mostra os perfis de dessorção de CO₂ dos catalisadores após ativação destes e a Tabela 4.1 mostra as respectivas quantidades dessorvidas durante a DTP-CO₂.

Tabela 4.1 - Resultados das DTP de CO₂ dos catalisadores

Catalisador	μmol de CO ₂ / g _{cat} dessorvidos
1,5%Ni/CeZrO ₂	69,26
5%Ni/CeZrO ₂	45,96
10%Ni/CeZrO ₂	47,59

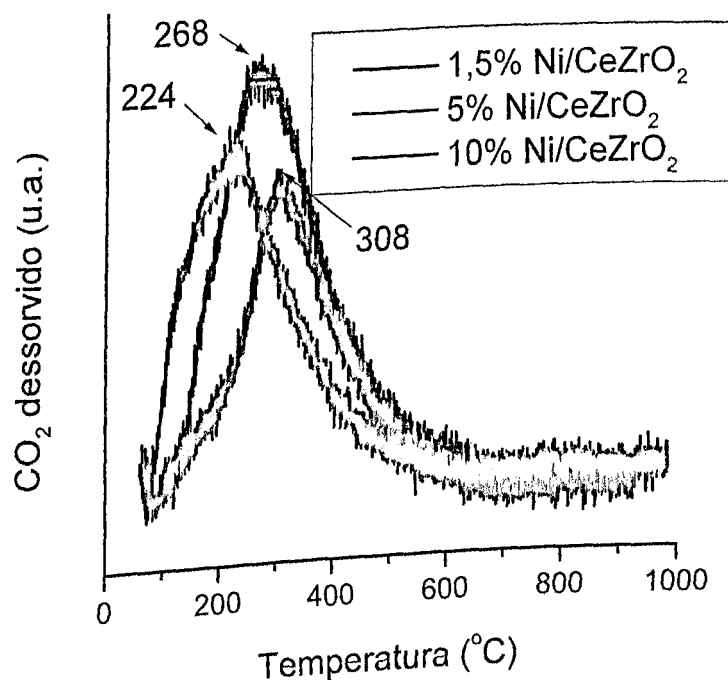


Figura 4.1 - Perfis de DTP de CO₂

Observa-se na Figura 4.1 a presença de picos distintos de desorção de CO₂, a 224°C e 308°C, quando se analisa os perfis dos catalisadores 10 e 5% de Ni. Este resultado indica que a natureza dos sítios presentes nestes catalisadores é diferente, sendo mais forte no último, apesar das quantidades de sítios básicos serem praticamente as mesmas, como é apresentado na Tabela 4.1.

Ao avaliar o pico de temperatura intermediária, ou seja, T=268°C, conclui-se que ao diminuirmos o teor de Ni, ocorre um aumento no número de sítios de adsorção de CO₂, de força intermediária aos catalisadores de 10 e 5% de Ni.

MOITINHO et al. (2001) também estudou catalisadores de Ni suportados em CeZrO₂. Para este teste foi empregada uma mistura de 2,5% H₂/He a uma vazão de 30mL/min. O trabalho foi realizado no mesmo equipamento, com as mesmas técnicas, catalisadores e grupo de pesquisa da própria instituição. A Tabela 4.1 mostra os resultados de RTP obtidos pelo grupo.

Tabela 4.2 - Resultados e dados do RTP

Catalisador	RTP		
	Massa (g) utilizada	$\mu\text{moles de Ni teórico}$	Consumo de H_2 (μmol)
5% Ni/ ZrO_2	0,2010	171,2	124,4
5% Ni/ CeO_2	0,2028	172,7	548,2
5% Ni/ $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	0,2000	170,3	374,5
10% Ni/ $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	0,1007	171,5	334,5
1,5%Ni/ $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	0,6700	171,2	1547,7
CeO_2	0,1133	-	111,4
$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	0,1232	-	25,83
NiO + ZrO_2	0,0139 + 0,1270	185,7	195,4

Fonte: MOITINHO et al. (1999)

MOITINHO et al. (2001) verificou através de uma RTP, que as redutibilidades de catalisadores 5 e 10% Ni/ CeZrO_2 foram semelhantes, enquanto que no catalisador de menor teor o consumo de H_2 foi maior do que os outros (5 e 10%). Portanto, a quantidade de sítios pode estar relacionada com a redutibilidade dos catalisadores.

ROH et al. (2002) observaram três picos de dessorção de CO_2 (130, 350 e 490°C) em catalisadores 15% de Ni suportados em $x\%\text{Ce-ZrO}_2$. Os autores atribuíram estes picos a sítios de força básica baixa, média e alta, respectivamente. Os dois últimos picos aumentaram com a elevação do teor de Ce, mostrando um maior caráter básico com o acréscimo de Ce.

Os picos observados na Figura 4.1 estão situados entre 225 e 308°C. Portanto, pode-se dizer que os sítios existentes nos catalisadores $x\%\text{Ni/CeZrO}_2$ são de força média, porém, devido à longa cauda observada, até 600°C, pode-se admitir a existência de sítios fortes básicos/redox ou uma contínua dissociação de CO_2 durante a dessorção.

A Figura 4.2 e a Tabela 4.2 apresentam os perfis de dessorção de H_2 à temperatura programada (DTP- H_2) e os respectivos mols de H_2 dessorvidos, com os valores de dispersão calculados através dos mesmos.

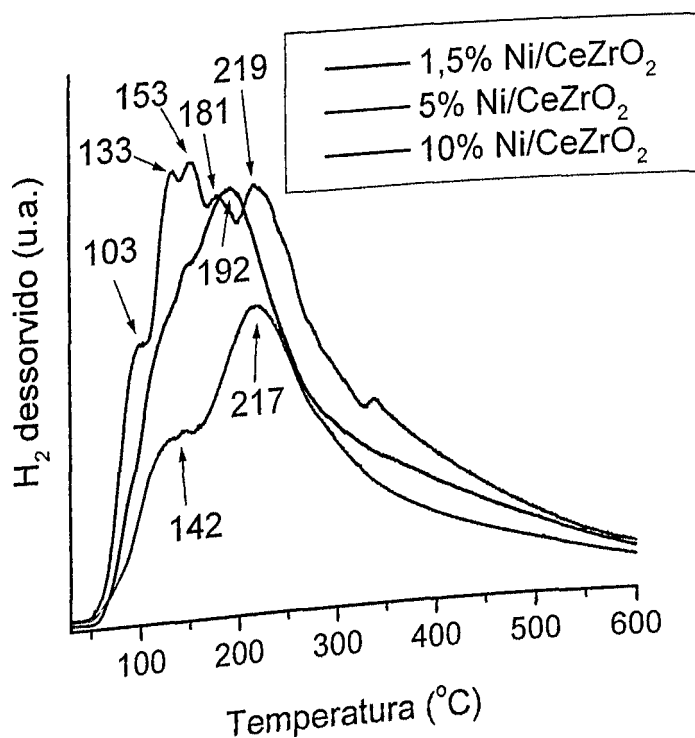


Figura 4.2 - Perfis de DTP de H₂

Tabela 4.2 – Resultados obtidos das DTP de H₂

Catalisador	μmols de H ₂ desorvido/gcat	Dispersão (%) do Ni
1,5% Ni/CeZrO ₂	202,9	139
5% Ni/CeZrO ₂	130,3	31
10% Ni/CeZrO ₂	172,9	20

Os picos de desorção, observados na Figura 4.2, estão situados entre 100 e 400°C. O catalisador com 1,5% de níquel apresentou maior número de picos (103, 133, 153, 181 e 219°C), indicando uma maior heterogeneidade do tamanho das partículas presentes e naturalmente nas suas forças de adsorção.

O aumento do teor mássico de níquel para 5% leva a uma distribuição e a um tamanho de partícula mais homogêneos, e, portanto o aparecimento de apenas dois picos de desorção situados a 142 e 217°C. Estes dois prováveis sítios de adsorção de H₂, observados no catalisador contendo 5% de Ni, parecem também estar presentes, porém de uma forma mais homogênea no catalisador com 10% de Ni mássico, uma vez que é verificada a presença de somente um pico (192°C) e um ombro (130°C).

Considerando-se as quantidades de H_2 dessorvidas, apresentadas na Tabela 4.2, e que os teores reais de Ni presentes nos catalisadores são iguais aos nominais, então as dispersões metálicas calculadas são: 139% (1,5% de Ni), 30,6% (5% de Ni) e 20,3% (10% de Ni). Os testes para o catalisador de menor teor (1,5%), foram repetidos e todos os resultados ficaram próximos um do outro, obtendo-se valores de dispersão superiores a 100%. O valor de 139% é a média das repetições desses testes. O resultado obtido para o catalisador com menor teor de Ni indica, a princípio, que algum H_2 durante a adsorção moveu-se para o suporte. Tal fenômeno já foi observado em outros catalisadores, onde o suporte é um óxido redutível. Perfis de DTP- H_2 semelhantes foram obtidos por GOULA et. al (1996) em catalisadores de Ni/CaO- Al_2O_3 . Apesar da semelhança dos perfis, as dispersões obtidas foram inferiores às observadas no presente trabalho, indicando que apesar de menores, as partículas de níquel apresentaram mesma força. Ressalta-se a presença de um pico de dessorção a alta temperatura no perfil do catalisador com maior teor de CaO (óxido básico), observado no trabalho citado (GOULA; LEMONIDOU; EFSTATHIOU, 1996). Apesar de não termos observado picos a esta temperatura nos catalisadores estudados, e somente longas caudas, é importante destacar a influência de suportes, que contém sítios de quimissorção de CO_2 (básicos), na adsorção de H_2 .

Na Tabela 4.2 verifica-se o aumento da dispersão com a diminuição do teor de níquel. Tal comportamento, também foi verificado anteriormente por HUANG e SCHWARZ (1987). Entretanto, não se pode afirmar que o aumento da quantidade de H_2 dessorvida está estritamente relacionado com a dispersão das partículas metálicas, uma vez que a dispersão para o catalisador 1,5% Ni/CeZrO₂ foi superior a 100%, o que é improvável teoricamente. Portanto considera-se que parte deste hidrogênio dessorvido estava armazenada no suporte. Este H_2 migrou para o suporte por “spillover”, após dissociar-se no metal e dessorve-se pelo inverso deste mecanismo, ocasionando uma quantidade dessorvida superior a 100%, ou seja, mascarando a dessorção de H_2 .

4.1.3 - Caracterização por difração de raios-X (DRX)

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam os difratogramas obtidos “in-situ” dos catalisadores calcinados e reduzidos, respectivamente.

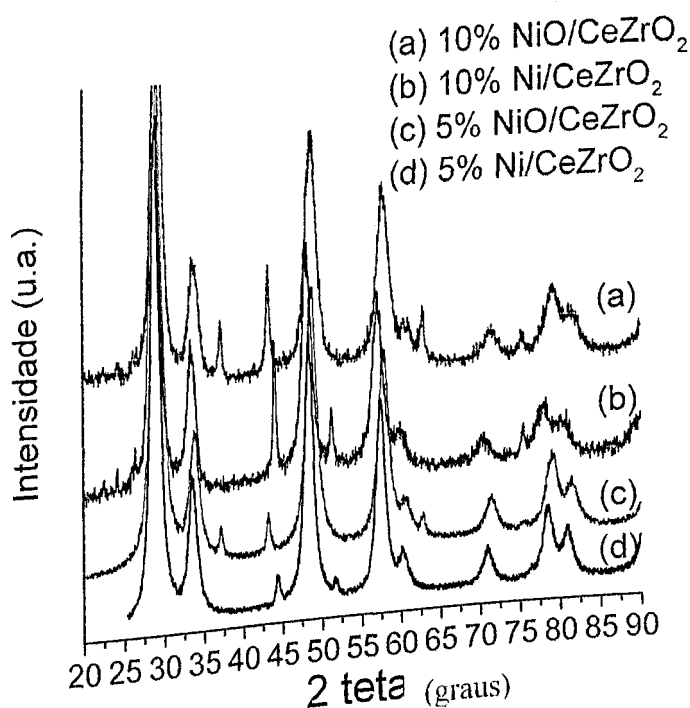


Figura 4.3 – DRX dos catalisadores 5 e 10% Ni/CeZrO₂ calcinados e reduzidos

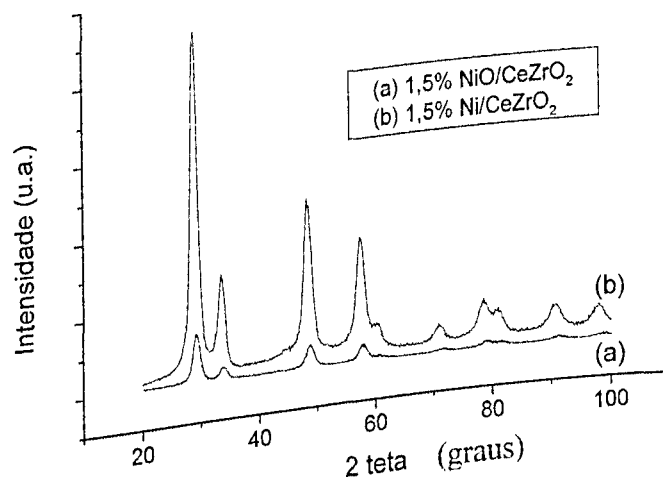


Figura 4.4 – DRX dos catalisadores 1,5%Ni/CeZrO₂ calcinado e reduzido

Verifica-se a presença em todos os difratogramas, seja calcinado ou reduzido, da fase CeZrO₂, caracterizada pela presença dos picos situados em $2\theta = 29,1; 33,5; 48,8$ e $57,7$ (JCPDS). Tais picos, segundo a literatura, como por exemplo, HORI (1997), são indicativos

da formação de uma solução sólida homogênea, ou seja, de um óxido misto de estrutura cúbica.

Observa-se também a presença de NiO e de Ni (JCPDS) nas amostras calcinadas e reduzidas, respectivamente, devido à existência de picos situados em $2\theta = 43,2$ (200) e $62,5$ (220) – para o NiO; e em $2\theta = 44,3$ (111) – para o Ni. Além disso, através da Figura 4.5, pode-se afirmar, que todo o níquel metálico formado durante a redução é oriundo do NiO presente nas amostras calcinadas. Nota-se que na fase calcinada, ocorre a formação apenas do pico correspondente a NiO e depois da redução este pico desaparece e forma-se o pico correspondente a fase reduzida, ou seja, o Ni. Isto ocorre tanto no catalisador de 5%, quanto no de 10%. No catalisador 1,5% de Ni, foi feita uma ampliação de um dos picos do difratograma da Figura 4.4, para evidenciar a mesmo fato, visto que, devido ao baixo teor, esta observação torna-se mais difícil e os sinais misturam-se aos ruídos do teste. O resultado corresponde as Figuras 4.6 e 4.7, as quais, apesar de estarem a nível de ruídos, possibilitou observar a formação da fase óxida (NiO) e reduzida (Ni).

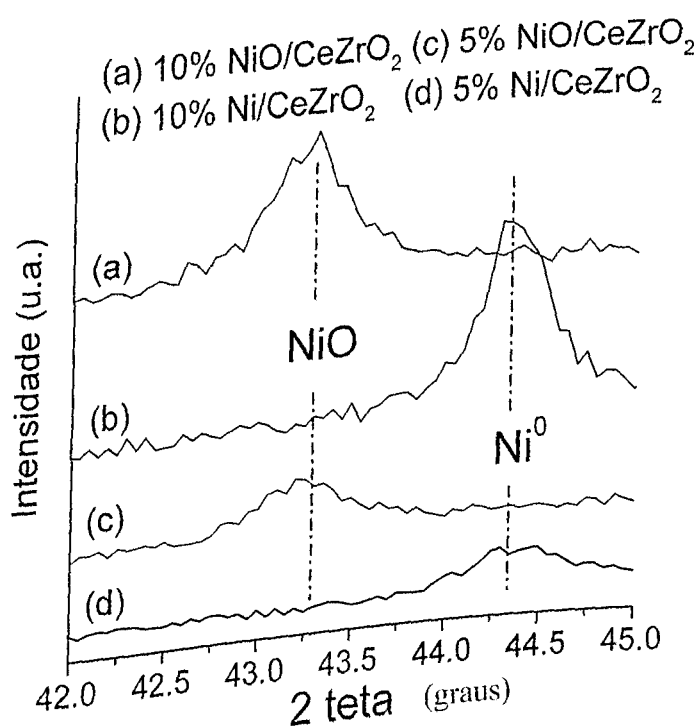


Figura 4.5 – DRX dos catalisadores 5 e 10% Ni/CeZrO₂ calcinados e reduzidos na faixa $42 \leq 2\theta \leq 45$

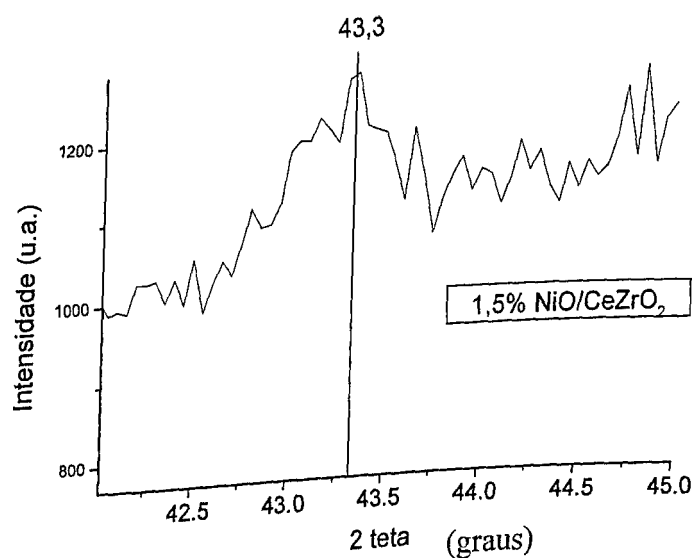


Figura 4.6 – DRX dos catalisadores 1,5% NiO/CeZrO₂ calcinado na faixa $41 \leq 2\theta \leq 45$

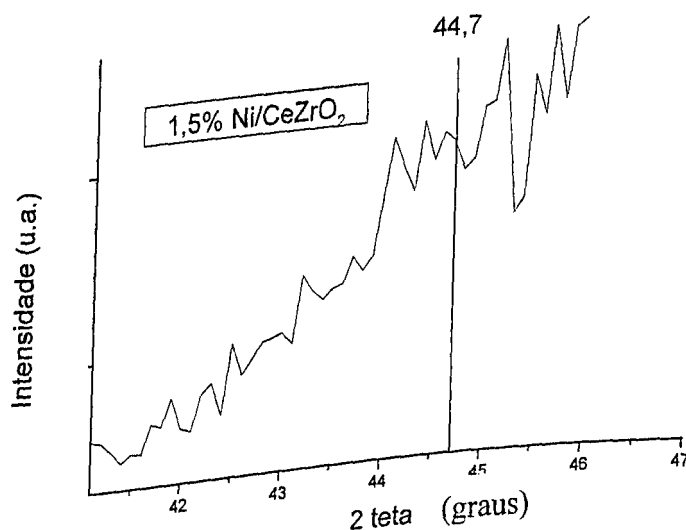


Figura 4.7 – DRX dos catalisadores 1,5% Ni/CeZrO₂ calcinados na faixa $41 \leq 2\theta \leq 47$

Como mencionado anteriormente, no trabalho de MOITINHO et al. (2001), foi verificado um consumo grande de H₂, por parte do suporte durante a RTP, no catalisador

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

1,5% Ni/CeZrO₂. Porém, ao analisar a Figura 4.8, não se verificou mudança em relação ao aparecimento e/ou desaparecimento de fases relacionadas aos óxidos de cério e zircônio, vinculados a este excesso de H₂. Nota-se um deslocamento de apenas 0,2° para ângulos menores, indicando uma possível distorção na rede cristalina cúbica do óxido misto, devido à redução parcial deste.

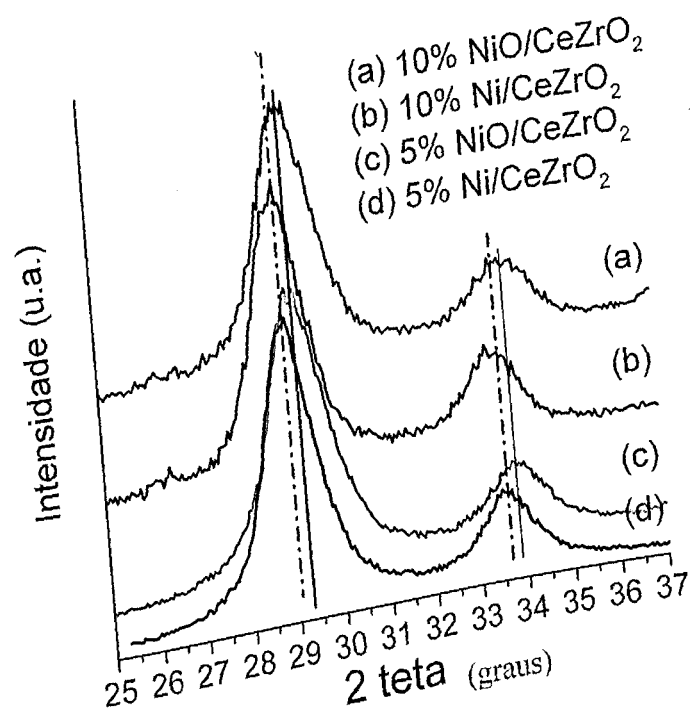


Figura 4.8 – DRX dos catalisadores 5 e 10% Ni/CeZrO₂ calcinados e reduzidos na faixa $25 \leq 2\theta \leq 37$

A Tabela 4.3 apresenta os valores de diâmetro de partícula e de dispersão do níquel metálico, calculado pelas análises de DRX.

Tabela 4.3 – Resultados das análises de DRX – d_{Ni} (nm) e Dispersão (%)

Catalisador	Diâmetro de cristalito de Ni (nm)	Dispersão (%)
1,5% Ni/CeZrO ₂	2,5	41
5% Ni/CeZrO ₂	12,82	7,9
10% Ni/CeZrO ₂	13,02	7,8

Verifique-se nos resultados da Tabela 4.3, que as dispersões dos catalisadores contendo 5 e 10% de níquel são semelhantes e inferiores àquela calculada para o catalisador contendo 1,5% de Ni. Estes resultados estão em consonância com as dispersões obtidas pelo

DTP-H₂, pois se observou que os catalisadores 5 e 10% apresentaram valores semelhantes de dispersão e o de menor teor (1,5%) uma dispersão superior. O resultado comprova que parte do H₂ dessorvido, durante a DTP-H₂, foi devido ao H₂ armazenado no suporte e que este, aumenta quanto maior for a área de interface entre o metal e o suporte.

Da mesma forma que a quantidade de sítios redox/básicos, medidos pela DTP-CO₂, a dispersão, ou melhor, o número de sítios metálicos, seguiu a mesma evolução de redutibilidade obtida por MOITINHO et al. (2001). Avaliou-se na Tabela 4.1 que as quantidades de CO₂ dessorvidas para os catalisadores 1,5; 5 e 10% foram respectivamente, 69,26; 45,96; 47,59 μ mol, demonstrando número de sítios semelhantes para os catalisadores 5 e 10% e maior quantidade de sítios básicos para o de menor teor metálico. Ao avaliar os resultados de dispersão obtidos pelo DTP de H₂ e DRX deste trabalho e comparando-os com os resultados de RTP de MOITINHO et al. (2001), comprova-se a mesma evolução de comportamento para os sítios metálicos, ou seja, semelhantes para os catalisadores 5 e 10% e maior para o de 1,5%. Logo, a quantidade de sítios metálicos pode também estar relacionada com a redutibilidade dos catalisadores.

4.2 - Testes catalíticos

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam a evolução da conversão do metano e da razão H₂/CO, obtida nas reações de reforma do metano com (CO₂ + H₂O), CO₂ e H₂O.

Através da Figura 4.9 nota-se que as atividades iniciais das reformas decrescem na seguinte ordem: (CO₂ + H₂O) > CO₂ > H₂O. Entretanto, as duas primeiras sofrem uma severa desativação nos primeiros minutos de reação, tendendo a estabilizar após 16 horas de corrida em conversões semelhantes àsquelas observadas na reforma a vapor, cuja conversão permanece praticamente constante.

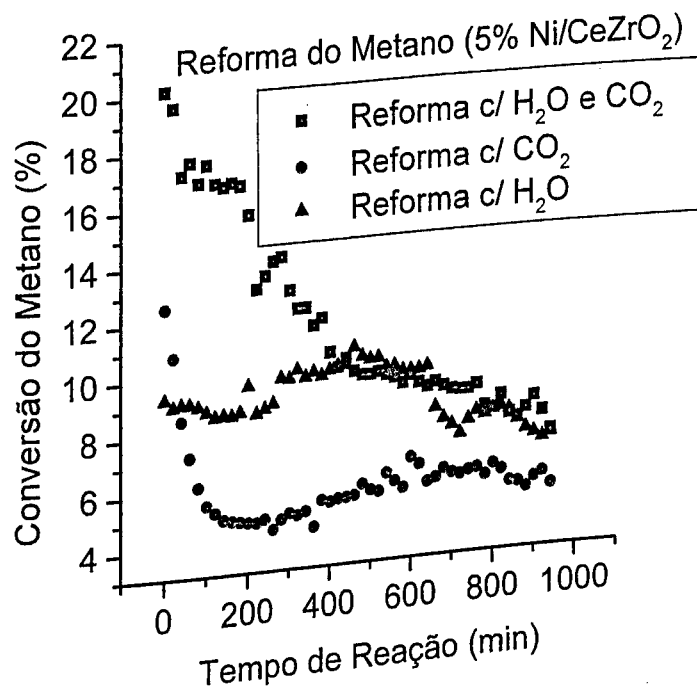


Figura 4.9 - Conversão do metano (%) nas reações de reforma usando o catalisador 5%Ni/CeZrO₂

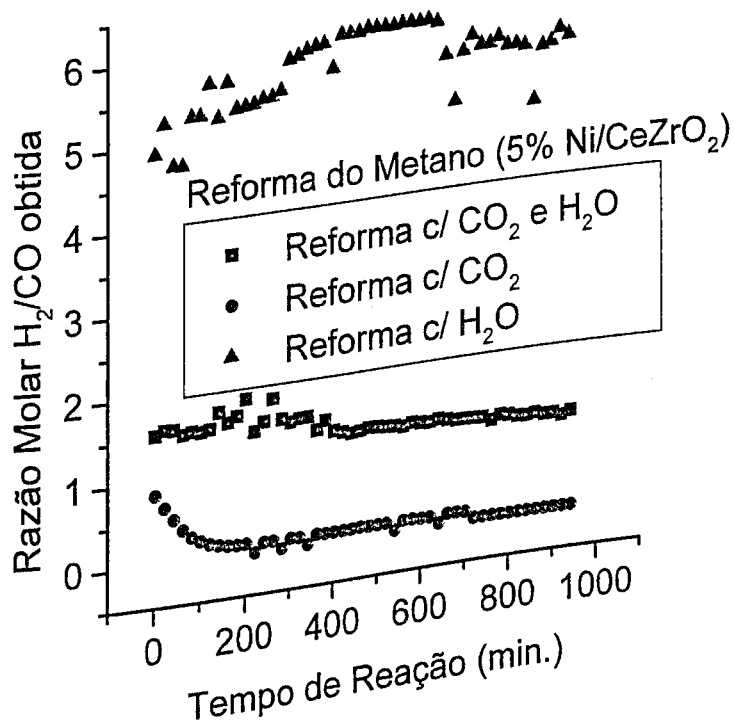


Figura 4.10 - Evolução da razão H₂/CO durante as reações de reforma usando o catalisador 5%Ni/CeZrO₂

NORONHA et al. (2001) verificaram uma alta estabilidade em todos os catalisadores suportados em óxidos redutíveis do tipo $Ce_xZr_{1-x}O_2$ e o mais redutível foi $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ (o mesmo suporte do presente trabalho), foi o que apresentou maior conversão de CH_4 final. Tais resultados foram explicados pelo mecanismo bifuncional, onde o suporte dissociaria o CO_2 formando $CO_{(ads)}$ e $O_{(ads)}$, os quais em seguida oxidariam o coque ou espécies CH_x (ads). Entretanto, com a adição de uma pequena quantidade de H_2O à carga, NORONHA et al. (2000) observaram uma menor conversão, apesar de uma grande estabilidade.

CRACIUM; SHERECK; GORTE (1998) notaram que um mecanismo bifuncional opera também na reação de reforma a vapor, em catalisadores onde o suporte (CeO_2) apresenta sítios redox. Os autores verificaram que a H_2O se decompõe nestes sítios (CeO_2 reduzidos), gerando H_2 e oxigênio adsorvido, que reage posteriormente com espécies carbonáceas adsorvidas no metal.

PROVENDIER; PETIT; KIENNEMANN (2001) notaram que a maior quantidade de H_2O na carga da reforma a vapor favoreceu a estabilidade de catalisadores $LaNi_xFe_{1-x}O_3$, pois a água reagiu com as espécies carbonáceas presentes. Este comportamento também foi obtido por HEGARTY; O'CONNOR; ROSS (1998). Além disso, os autores ressaltaram que a presença de água na carga, levava a uma inibição da reação reversa de deslocamento ($CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$) e a uma maior oxidação total do metano pela própria água ($CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$). Este efeito levou a um aumento na razão H_2/CO , como se observou na Figura 4.10, chegando a valores, em torno de 5, acima daqueles esperados pela estequiometria da reação de reforma a vapor que é igual a 3 e pela termodinâmica da reação ($H_2/CO=5,2$). Outro resultado importante, na Figura 4.10, é o fato de a razão H_2/CO para a reação acoplada CO_2 e H_2O ficar próxima a 2, o que é o valor desejável para a síntese de Fischer-Tropsch.

A seguir, temos as Figuras 4.11 e 4.12 que retratam respectivamente a conversão de metano e a razão molar H_2/CO na reação de reforma com CO_2 e H_2O , variando os teores mássicos de Ni.

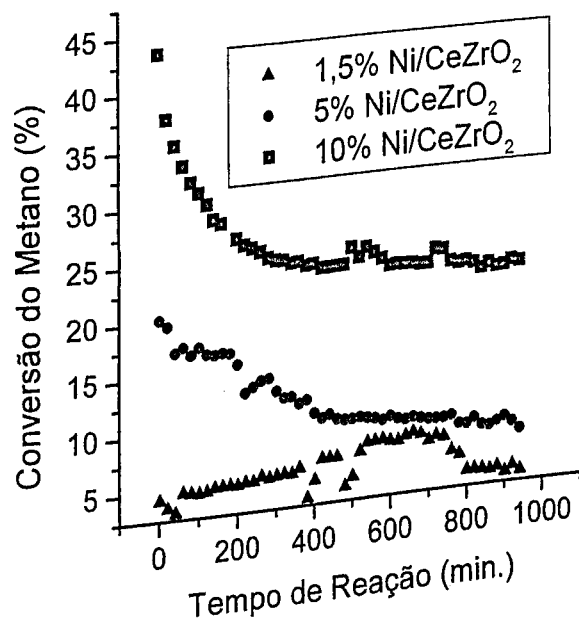


Figura 4.11 - $X_{CH_4}(\%)$ nas reações de reforma com CO_2 e H_2O usando catalisadores $x\%Ni/CeZrO_2$

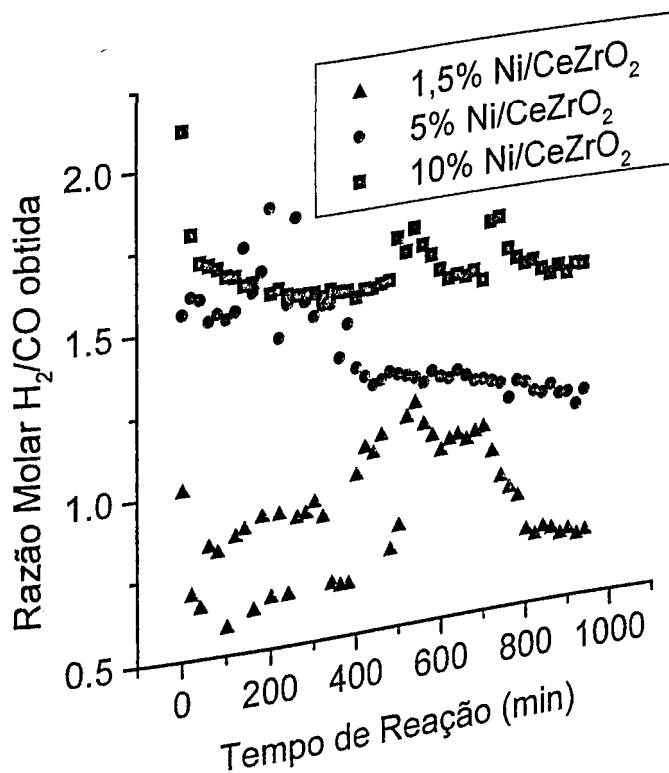


Figura 4.12 - Evolução da razão H_2/CO durante a reforma com CO_2 e H_2O usando catalisadores $x\%Ni/CeZrO_2$

Observa-se na Figura 4.11 uma grande desativação nos primeiros minutos de reação para os catalisadores contendo maior teor de níquel. A intensidade desta desativação e conseqüente queda de atividade, foram maiores no catalisador 10% Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂. Por outro lado, verifica-se que depois de alcançada a estabilidade, o catalisador de maior teor metálico, atingiu um valor de conversão maior. Portanto, ocorre uma desativação mais intensa e valor superior de conversão quanto maior for teor metálico. A ordem decrescente com o teor para conversão final do CH₄ é a mesma para a razão H₂/CO, como observado na Figura 4.12. Este resultado pode ser explicado pelo balanço de sítios metálicos e redox presentes. O catalisador 10%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ tem o mesmo número de sítios redox do que o 5%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, como observado no DTP-CO₂, todavia possui mais sítios metálicos (teor de Ni) do que este, apesar de sua dispersão não diminuir na mesma proporção do aumento de teor metálico. Isto levou a uma atividade mais alta e a uma maior queda desta, porém uma maior conversão no estado estacionário também foi atingida.

O catalisador contendo 1,5% de níquel, por sua vez, apresenta uma boa estabilidade devido ao seu maior número de sítios redox, entretanto, sua baixa atividade deve estar relacionada ao grande número de hidrogênio que pode estar sendo estocado ao longo da ativação e reação (“*spillover*”), inibindo desta forma a decomposição do metano.

4.3 - Análise do coque formado por oxidação à temperatura programada (OTP)

A Figura 4.13 mostra os perfis de oxidação à temperatura programada, do coque formado durante as reações propostas, para todos os respectivos catalisadores testados.

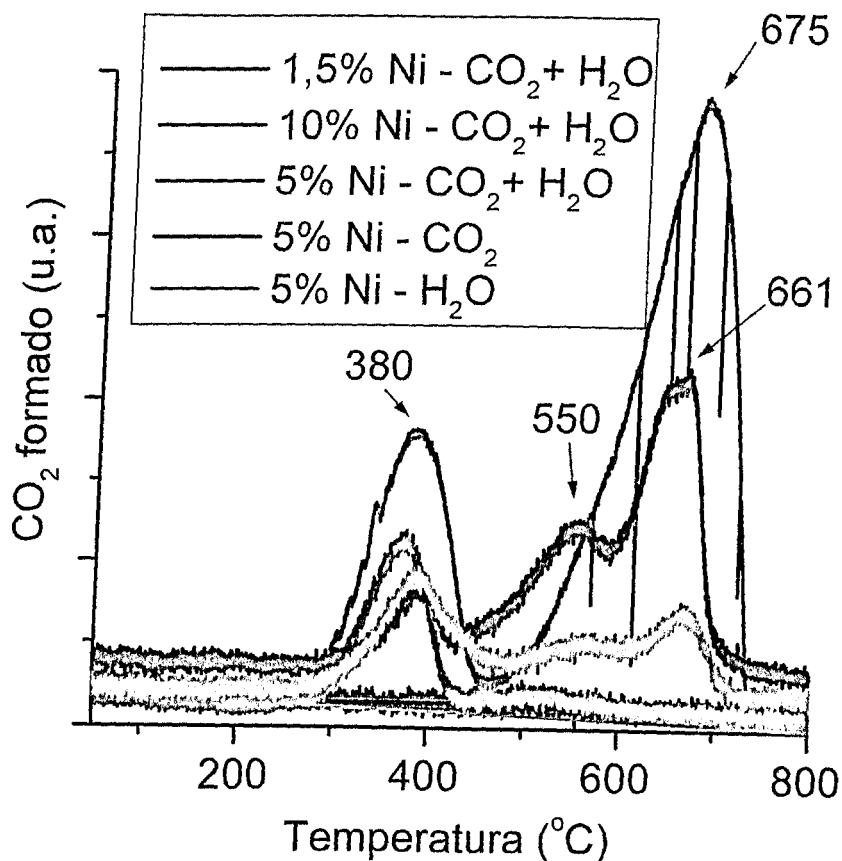


Figura 4.13 - Perfis de OTP obtidos após as reações de reforma, usando catalisadores x%Ni/CeZrO₂

Avalia-se na Figura 4.13, a presença de praticamente dois picos de oxidação em todos os catalisadores: um situado à alta temperatura ($\cong 670^{\circ}\text{C}$) e outro à baixa temperatura ($\cong 380^{\circ}\text{C}$). Estes picos podem ser respectivamente associados, segundo CHOUDHARY; UPHADE; MAMMAN (1998), a carbono grafítico e/ou amorfo, oriundos principalmente da reação de Boudouard, de difícil oxidação e a um carbono com a forma de filamentos, NiC_x, formados ao longo da reação, principalmente pela decomposição contínua do CH₄, oxidados mais facilmente.

Como pode ser visto na Figura 4.13, os catalisadores 5 e 10% Ni/CeZrO₂ foram os que apresentaram picos de OTP à alta temperatura. Isto se deve, principalmente, à baixa dispersão, ou melhor, ao maior tamanho de partículas de níquel, que propicia a reação de Boudouard.

As diferenças nos perfis de OTP dos catalisadores 5% Ni/CeZrO₂ devem-se, principalmente, à presença da reação de oxidação de espécies carbonáceas pela água, apesar da reforma a vapor sempre propiciar a geração de carbono grafítico e/ou amorfo. Esta característica ajuda a explicar o porquê da desativação tão severa e os perfis de conversão mostrados na Figura 4.9.

4.4 – Reação com pulsos - Análise do mecanismo reacional

A Figura 4.14 apresenta a evolução da reação mediante sequência de pulsos consecutivos de CH₄-H₂O-CH₄-CO₂-CH₄.

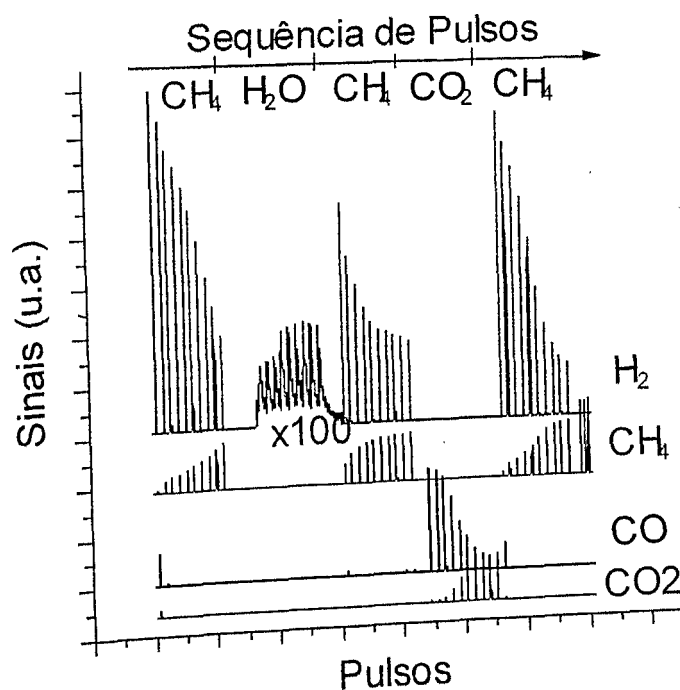


Figura 4.14 - Evolução da quantidade de CH₄, CO₂, CO e H₂ durante sequência de pulsos de CH₄/H₂O/CH₄/CO₂ à 800 °C usando o catalisador 5%Ni/CeZrO₂

Observa-se na Figura 4.14 que a quantidade de metano reagida decai a cada pulso deste, da mesma forma que moles de H₂ são formados. Este resultado deve-se à reação de decomposição do metano nos sítios metálicos gerando hidrogênio e carbono (CH₄ → C + H₂). Uma vez que ocorre a deposição contínua de carbono, é natural que a conversão de metano decresça com os pulsos (desativação).

Verifica-se pela Figura 4.14 que mesmo caindo a valores baixos, a conversão de metano volta a apresentar valores mais elevados após sequência de pulsos de H_2O ou CO_2 , principalmente após pulsos de CO_2 . Portanto, de alguma forma, pulsos de H_2O e preferencialmente CO_2 removem o carbono depositado, regenerando os sítios para posterior decomposição do metano.

Nota-se na Figura 4.14 que H_2 e CO são formados durante os pulsos de H_2O e CO_2 , respectivamente. Logo, estes últimos, estão reagindo diretamente com o carbono, formando $\text{CO} + \text{OH (ads.)}$ e 2CO ; e/ou estão sendo decompostos no sítio redox, repondo o oxigênio e liberando OH (ads.) e CO , respectivamente. Este oxigênio atua, posteriormente, como removedor do carbono depositado formando CO . Pode-se entender melhor o explicado anteriormente, através do mecanismo proposto na Figura 4.15.

O mecanismo é proposto para as reformas seca e a vapor acopladas, verificando-se o aspecto redox do suporte. Neste mecanismo, o metano se decompõe nos sítios metálicos, gerando hidrogênio e carbono. A água e o dióxido de carbono, se decompõem nas vacâncias do suporte, deixando um átomo de oxigênio e formando CO e H_2 . Este oxigênio, altamente móbil, reage com o carbono da superfície metálica, gerando CO e regenerando o sítio metálico e a vacância do suporte. (mecanismo bifuncional)

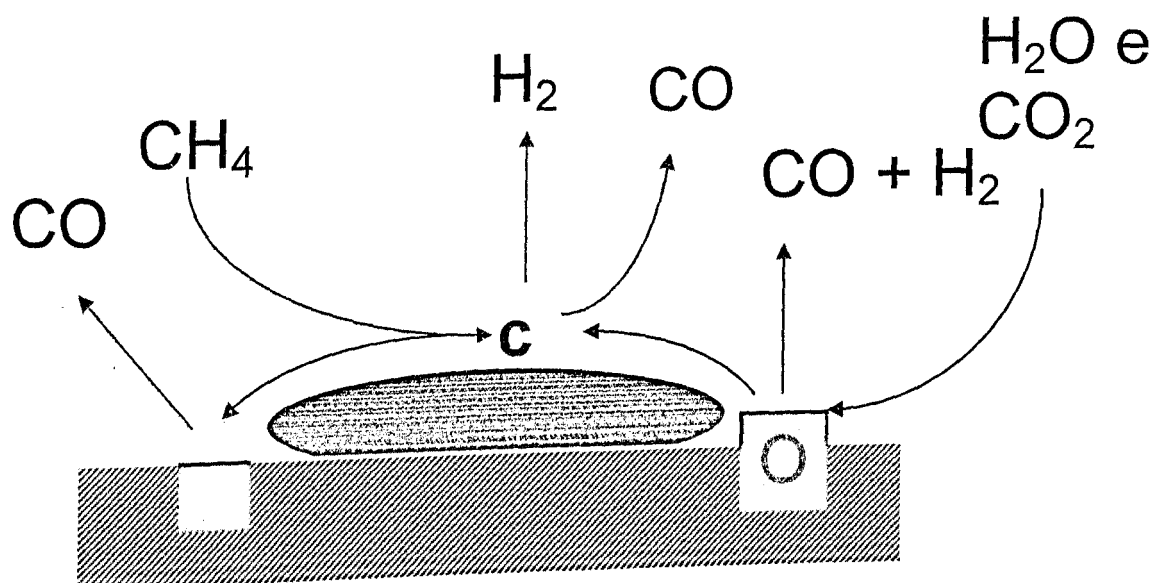


Figura 4.15 – Ilustração do mecanismo proposto para as reformas seca e a vapor acopladas.

5 - CONCLUSÕES

1. Os perfis de DTP-CO₂ mostraram a presença de sítios redox/básicos de força moderada. A longa cauda presente nestes perfis a altas temperaturas indica a presença de sítios fortes.
2. Os perfis de DTP-H₂ indicaram a presença de H₂ armazenado no suporte; provavelmente por "spillover" durante a redução/quimissorção. Quanto maior for a interface metal-suporte, maior será a quantidade de H₂ que migra para o suporte.
3. Os difratogramas de raios-X indicaram a presença de NiO e Ni em todas as amostras x Ni/CeZrO₂ calcinadas e reduzidas, respectivamente.
4. A presença de uma solução sólida homogênea entre os óxidos de cério e zircônio foi constatada em todos os catalisadores, seja calcinado ou reduzido. Um pequeno deslocamento de 0,2° após a redução indica uma pequena distorção da rede cúbica cristalina, causada pela redução parcial do óxido misto.
5. O aumento do teor de Ni leva à formação de partículas maiores e a uma menor quantidade de sítios de decomposição de H₂O e de CO₂ (redox).
6. A reforma do CH₄ com CO₂ e H₂O pode propiciar a formação de gás de síntese numa razão próxima àquela ótima para a síntese de Fischer-Tropsch.
7. Sítios redox, provenientes de óxidos redutíveis, promovem a estabilidade e a atividade das reformas através de um mecanismo bifuncional, onde estes são responsáveis pela decomposição do CO₂ e da H₂O.

8. Dois tipos de carbono livres de hidrogênio, grafitico e/ou amorfo (oxidados a altas temperaturas) e na forma de filamentos (oxidação a baixas temperaturas) são evidenciados após a reforma em catalisadores de níquel.

6 - SUGESTÕES

Uma vez que o tempo para a integralização do mestrado é muito reduzido e considerando ainda problemas rotineiros de uma tese experimental, algumas caracterizações e testes catalíticos devem ser feitos para que se possa completar toda a matriz de catalisadores preparados versus caracterizações e testes catalíticos de reformas.

Sugere-se a realização de testes variando-se as condições de carga, tais como temperatura, razão $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, velocidade espacial e pressão, aproximando mais das condições adversas encontradas na indústria em geral.

Propõe-se também o acoplamento do sistema a reatores com paredes de membranas permeadoras de H_2 ou de O_2 .

Pode-se ainda, estudar catalisadores de Ni, variando o teor de Ce e Zr no suporte ($\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$), na reação de reforma do metano com CO_2 e H_2O .

Estudos procurando otimizar os catalisadores são altamente relevantes. Portanto, o uso de promotores, de diferentes métodos de preparação, dentre outros; podem melhorar a performance do sistema catalítico, diminuindo assim custos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APELBAUM, L. O.; BODROV, I. M. Kinetics of the reaction of methane with CO₂ over nickel. **Journal of Catalysis**, New York, v. 10, n. 1, p. 99, Jan. 1968.
- BALACHANDRAN, U.; DUSEK, J. T.; MIEVILLE, R. L.; POEPPPEL, R. B.; KLEEFISCH, M. S.; PEI, S.; KOBYLINSKI, T. P.; UDOVICH, C. A.; BOSE, A. C. Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas. **Applied Catalysis. A, General**, Amsterdam, v. 133, n. 1, p. 19-29, 1995.
- BHAT, R. N.; SACHTLER, W. M. H. Potential of zeolite supported rhodium catalysts for the CO₂ reforming of CH₄. **Applied Catalysis. A, General**, Amsterdam, v. 150, n. 2, p. 279-296, Mar. 1997.
- BITTLER, J.H.; SESHAN, K.; LERCHER, J.A. Mono and bifunctional pathways of CO₂/CH₄ reforming over Pt and Rh based catalysts. **Journal of Catalysis**, New York, v. 176, n. 1, p. 93-101, May 1998.
- BITTLER, J.H.; SESHAN, K.; LERCHER, J.A. The state of zirconia supported platinum catalysts for CO₂/CH₄ reforming. **Journal of Catalysis**, New York, v. 171, n. 1, p. 279-286, Oct. 1997.
- BOUDJAHM, A. G.; MONTEVERDI, S.; MERCY, M. Acetylene cyclotrimerization over Ni/SiO₂ catalysts in hydrogen atmosphere. **Applied Catalysis. A, General**, Amsterdam, v. 250, n. 1, p. 49-64 Sept. 2003.
- BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. CO₂ reforming of CH₄. **Chemical Engineering Science**, New York, v. 41, p. 1-42, 1990.
- CAROLAN, M. F.; DYER, P. N.; MINFORD, E.; BARTON, T. F.; PETERSON, D. R.; SAMMELLS, A. F.; BUTT, D. L.; CUTLER, R. A.; TAYLOR, D. M. Development of the high pressure ITM syngas process. In: NATURAL GAS CONVERSION SYMPOSIUM, 6., 2001, Alaska. **Proceedings...** New York: Elsevier, 2001. 1 CD-ROM.
- CHEN, C. M.; DYER, P. N.; GERDES, K. F.; LOWE, C. M.; AKHAVE, S. R.; ROWLEY, D. R.; ASEN, K. I.; ERIKSEN, E. H. Na integrated ITM syngas/fischer-tropsch process for GTL conversion. In: NATURAL GAS CONVERSION SYMPOSIUM, 6., 2001, Alaska. **Proceedings...** New York: Elsevier, 2001. 1 CD-ROM.
- CHEN, Y. G.; TOMISHIGE, K.; YOKOYAMA, K.; FUJIMOTO, K. Catalytic performance and catalyst structure of nickel-magnesia catalysts for CO₂ reforming of methane. **Journal of Catalysis**, New York, v. 184, p. 479-490, 1999.

- CHESNOKOV, V. V.; ZAIKOVSKII, V. I.; BUYANOV, R. A. Morphology of carbon from methane on nickel-containing catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 24, n. 3, p. 265-267, June 1995.
- CHOI, J. S. Stable carbon dioxide reforming of methane over modified Ni/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Letters**, Basesl, v. 52, p. 43-47, 1998.
- CHOI, J. S.; MOON, K.; KIM, Y. G.; LEE, J. S.; KIM, C. H.; TRIMM, D. L. Stable carbon dioxide reforming of methane over modified Ni/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Letters**, Basel, v. 52, n. 1/2, p. 43-47, Mar. 1998.
- CHOUDHARY, V. R.; UPHADE, B. S.; MAMMAN, A. S. Simultaneous steam and CO₂ reforming of methane to syngas over NiO/MgO/Sa-5205 in presence and absence of oxygen. **Applied Catalysis. A, General**, Amsterdam, v. 168, p. 33-46, 1998.
- CHRISTENSEN, T. S.; PRIMDAHL, I. I. Improve syngas production using autothermal reforming. **Hydrocarbon Processing**, Houston, v. 73, p. 39-46, 1993.
- CRACIUN, R.; SHERECK, B.; GORTE, R. J. Kinetic studies of methane steam reforming on ceria-supported Pd. **Catalysis Letters**, Basel, v. 51, p. 149-153, 1998.
- DONG, W. S.; ROH, H. S.; JUN, K. W.; PARK, S. E.; OH, Y. S. Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts effect of nickel content. **Applied Catalysis. A, General**, Amsterdam, v. 226, p. 63-72, Mar. 2002.
- DUCHET, J. C.; TILLIETTE, M. J.; CORNET, D. Preparation and stabilization of high specific area zirconia carriers. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 10, n. 4, p. 507-520, Nov. 1991.
- DYBKJAER, I.; CHRISTENSEN, T. S. Syngas for large scale conversion of natural gas to liquid fuels. In: NATURAL GAS CONVERSION SYMPOSIUM, 6., 2001, Alaska. **Proceedings...** New York: Elsevier, 2001. 1 CD-ROM.
- ERDOHELYI, A.; CSERENYI, J.; SOLYMOSI, F. Activation of CH₄ and its reaction with CO₂ over supported rh catalysts. **Journal of Catalysis**, New York, v. 141, p. 287-299, 1993.
- FRAUHAMMER, J.; EIGENBERGER, G.; HIPPEL, L. V.; ARNTZ, D. A new reactor concept for endothermic high-temperature reactions. **Chemical Engineering Science**, New York, v. 54, n. 15/16, p. 3661-3670, July 1999.
- FUJIMOTO, Y.; TAKEI, Y.; MATSUDAIRA, J.; TSURUTANI, K.; KUMAMOTO, M. Effects of diesel fuel properties on exhaust emissions from IDI diesel engine. **JSAE Review**, Tokyo, v. 17, n. 1, p. 99, Jan. 1996.
- GADALLA, A. M.; BOWER, B. The role of catalysts support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂. **Chemical Engineering Science**, New York, v. 43, p. 3049-3062, 1988.

- GOULA, M. A.; LEMONIDOU, A. A.; EFSTATHIOU, A. M. Characterization of carbonaceous species formed during reforming of CH_4 with CO_2 over $\text{Ni}/\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts studied by various transient techniques. **Journal of Catalysis**, New York, v. 161, p. 626-640, 1996.
- HANSEN, R.; SOGGE, J.; WESENBERG, M. H.; OSLVIK, O. Selecting optimum syngas technology and process design for large scale conversion of natural gas into Fischer-Tropsch products (GLS) and methanol. In: NATURAL GAS CONVERSION SYMPOSIUM, 6., 2001, Alaska. **Proceedings...** New York: Elsevier, 2001. 1 CD-ROM.
- HERGATY, M. E. S.; O'CONNOR, A. M.; ROSS, J. M. H. Syngas production from natural gas using ZrO_2 -supported metals. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 42, p. 225-232, 1998.
- HERGATY, M. E. S.; ROSS, J. R. H.; VAN KEULEN, A. N. J.; SESHAN, K. The catalytic conversion of natural gas to useful products. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 30, n. 1/3, p. 193-199, June 1996.
- HORI, C. E. **Efeito do suporte e da temperatura de calcinação em catalisadores Ni-Cr/SiO₂**. 123 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Coordenação do Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1990.
- HORI, C. E. **Synthesis and characterization of Ceria-Zirconia mixed oxides based catalysts**. Detroit: Wayne State University, 1997. 156p
- HORIUCHI, T.; SAKUMA, K.; FUKUI, T.; KUBO, Y.; OSAKI, T.; MORI, T. Suppression of carbon deposition in the CO_2 -reforming of CH_4 by adding basic metal oxides to a $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. **Applied Catalysis. A, General**, Amsterdam, v. 144, p. 11-120, 1996.
- HOSSAIN, M. A. Best conditions to make syngas. **Hydrocarbon Processing**, Houston, v. 78, p. 76A-76C, May 1998
- HUANG, Y. J.; SCHWARZ, J. A. The effect of catalyst preparation on catalytic activity. **Applied Catalysis**, Amsterdam, v. 30, p. 239-253, 1987.
- IVANOVA, A. S.; BOBROVA, I. I.; MOROZ, E. M.; SOBYANIN, V. A.; GAVRILOV, V. Y. Preparation and Activity of Ni-Y-Zr-O catalysts for the steam reforming conversion of methane. **Kinetics and Catalysis**, New York, v. 38, p. 98-102, 1997.
- JITIANU, M.; JITIANU, A.; ZAHARESCU, M.; CRISAN, D.; MARCHIDAN, R. IR structural evidence of hydrotalcites derived oxidic forms. **Vibrational Spectroscopy**, v. 22, n. 1/2, p. 75-86, Feb. 2000.
- KIM, E.; SAKAI, T. Effect of lambda control characteristics on exhaust emission of a CNG engine equipped with three-way catalyst system. **JSAE Review**, Tokyo, v. 15, n. 3, p. 275, July 1994.
- KUSAKABE, K.; SOTOWA, K. I.; EDA, T.; IWAMOTO, Y. Methane steam reforming over $\text{Ce}-\text{ZrO}_2$ supported noble metal catalysts at low temperature. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 86, p. 319-326, 2004.

- LEVER, A. B. P. **Inorganic electronic spectroscopy**. 2nd ed. Netherlands: Elsevier, 1984. 864 p.
- LIU, J.; WANG, F.; WU, G. Kinect Model of CH₄-CO₂-Steam Reaction at High Teperature. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, New York, v. 25, p.273-277, 1986.
- MARK, M. F.; MAIER, W. F. Active surface carbon: a reactive intermediate in the production of synthesis gas from methane and carbon-dioxide. **Angewandte Chemie International Edition in English**, Weinheim, v. 33, n. 15/16, p. 1657-1660, Sept. 1994.
- MILE, B. The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: two forms of "NiO" and the assignment of temperature-programmed reduction profiles. **Journal of Catalysis**, New York, v. 114, p. 217-229, 1988.
- MILE, B.; STIRLING, D.; ZAMMITT, M. A.; LOVELL, A.; WEBB, M. The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: two forms of "NiO" and assignment of temperature-programmed redution profiles. **Journal of Catalysis**, New York, v. 114, n. 2, p. 217-229, Dec. 1998.
- MOITINHO, M. P.; NASCIMENTO, S. F.; HORI, C. E.; SOARES, R. R. Caracterização de catalisadores de níquel suportados em CeO₂, ZrO₂, Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ e do coque formado após a reação de reforma do CH₄ com CO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 11., CONGRESSO DE CATÁLISE NO MERCOSUL, 10., 2001, Bento Gonçalves. **Anais...** Campinas: UNICAMP, 2001. v. 1, p. 519-523.
- MONTOYA, J. A.; ROMERO-PASCUAL, E.; GIMON, C; DEL ANGEL, P.; MONZON, A. Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared sol-gel. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 63, p. 71-85 , 2000.
- NORONHA, F. B.; FENDELEY, E. C.; SOARES, R. R.; ALVAREZ, W.; RESASCO, D. E. Correlation between catalytic activity and support reducibility in the CO₂ reforming of methane over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 82, n. 1/3, p. 21-31, Mar. 2001.
- NORONHA, F. B; SOARES, R. R.; PASSOS, F. B.; ALVAREZ, W. E.; STAGG, S. M.; RESASCO, D. E. Caracterização do coque formado em catalisadores de reforma de metano. In: SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE, 12., 2000, Rio de Janeiro. **Actas...** Porto: FEUP Edições, 2000. 1 CD-ROM.
- OSAKI, T.; FUKAYA, H.; HORIUCHI, T.; SUZUKI, K.; MORI, T. Isotope effect and rate-determining step of the CO₂-reforming of methane over supported Ni catalyst. **Journal of Catalysis**, New York, v. 180, n. 1, p. 106-109, Nov. 1998.
- PETERSEN, K. A.; CHRISTENSEN, T. S.; NIELSEN, C. S.; DYBKJAER, I. Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 83, p. 253-261, 2003.

- PETERSEN, K. A.; HANSEN, J. H. B.; CHRISTENSEN, T. S.; DYBKJAER, I.; CHRISTENSEN, P. S.; NIELSEN, C. S.; MADSEN, S. E. L. W.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Technologies for large-scale gas conversion. *Applied Catalysis. A, General*, Amsterdam, v. 221, p. 379-387, 2001.
- PROVENDIER, H.; PETIT, C.; KIENNEMANN, A. Steam reforming of methane on $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) perovskites. Reactivity and characterisation after test. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Série II. Fascicule C, Chimie*, Paris, v. 4, p. 57-66, 2001.
- RESASCO, D. E.; LIU, H.; ALVAREZ, W. E. Comparison of the different promoting effects of Fe---Mn, Ni and Pt on the n-butane isomerization activity of sulfated zirconia catalysts. *Applied Catalysis. A, General*, Amsterdam, v. 162, n. 1/2, p. 103-119, Nov. 1997
- RESACO, D. E.; PADRO, C.; STAGG, S. M. Effect of promotion with Sn on supported Pt catalysts for CO_2 reforming of CH_4 . *Journal of Catalysis*, New York, v. 178, n. 1, p. 137-145, Aug. 1998.
- ROH, H. S.; JUN, K. W.; DONG, W. S.; CHANG, J. S.; PARK, S. E.; JOE, Y. I. Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, Amsterdam, v. 181, p. 137-142, 2002.
- ROSS, J. R. H.; VAN KEULEN, A. N. J.; HEGARTY, M. E. S.; SESHAN, K. The catalytic conversion of natural gas to useful products. *Catalysis Today*, Amsterdam, v. 30, p. 193-199, 1996.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Catalytic steam reforming. In: ANDERSON, J. R.; BOUDART, M. (Ed.). *Catalysis science and technology*. New York: Springer-Verlag, 1984. v. 5, p. 1-117.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Equilibria of decomposition reactions of carbon monoxide and methane over nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, New York, v. 27, p. 343-356, 1972.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Production of synthesis gas. *Catalysis Today*, Amsterdam, v. 18, p. 305-324, 1993.
- RUCKENSTEIN, E.; HU, Y. H. Role of support in CO_2 refforming of CH_4 to syngas over Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, New York, v. 162, p. 230-238, 1996.
- SACCO, A.; NOBILE, C. F.; VASAPOLLO, J. L. D. G. Alkene metathesis catalysed by $[\text{WBr}_2(\text{CO})_2(\text{dienel})]/\text{AlCl}_3\text{Et}$. *Journal of Organometallic Chemistry*, Lausanne, v. 371, n. 3, p. 297-302, Aug. 1989.
- SERCHELI, R. S.; TEIXEIRA, S.; RIBEIRO, M. L.; BUFFON, R.; SCHUCHARDT, U. Oclusão de 1,2,3-tricicloexilguanidina em matrizes preparadas pelo processo sol-gel: síntese e atividade catalítica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE, 10., 1999, Salvador. *Anais...* Rio de Janeiro: IBP, 1999. v. 1, p. 368-373.

- SOARES, R. R.; ARANDA, D. A.G. M.; NORONHA, F. B.; ORDINE, A. P. Caracterização de Catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ através de TPR,DRS e XPS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE, 10., 1999, Salvador. **Anais...** Rio de Janeiro: IBP, 1999. v. 2, p. 44-51.
- SONG, C.; PAN, W. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H_2/CO ratios. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 98, p. 463-484, 2004.
- STAGG, S. M.; RESASCO, D. E. Effect of promoters on supported Pt catalysts for CO_2 reforming of CH_4 . In: INTERNATIONAL NATURAL GAS CONVERSION SYMPOSIUM, 5., 1998, Giardini Naxos-Taormina. **Proceedings...** Amsterdam: Elsevier Science, 1998. v. 119.
- STAGG, S. M.; SOARES, R. R.; ROMERO, A.; PISANU, A.; ALVAREZ, W. E.; RESASCO, D. E. Metal support interaction on Pt/ZrO₂ catalysts for the CO_2 reforming of CH_4 . In: INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS, 12., 2000, Granada. **Proceedings...** New York : Elsevier, 2000.
- SUSS-FINK, G.; THERRIEN, B. , Ludovic VIEILLE-PETIT, L.; TSCHAN, M., ROMAKH, V. B.; WARD, T. R.; DADRAS, M.; LAURENCZY, G. Supramolecular cluster catalysis: facts and problems. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v. 689, n. 8, p. 1362-1369, Apr. 2004.
- TANG, S. B.; OIU, F. L.; LOU, S. J. Effect of support on the carbon deposition of nickel catalysts for methane reforming with CO_2 . **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 24, p. 253-255, 1995.
- TAVARES, M. T.; ALSTRUP, I.; BERNARDO, C. A. CO disproportionation on silica supported nickel and nickel-cooper catalysts. **Journal of Catalysis**, New York, v. 147, n. 2, p. 525-534, June 1994.
- TROVARELLI, A.; DE LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G. Design better cerium-based oxidation catalysts. **Chemtech**, Washington, v. 27, n. 6, p. 32-37, June 1997.
- VERYKIOS, X. E.; VAMVOUKA, N.; BOUDOUVAS, D.; EFSTATHIOU, A. M. Kinetics of methane oxidative coupling on li-doped TiO_2 catalysts. **Journal of Catalysis**, New York, v. 140, n. 1, p. 1-15, Mar. 1993.
- WAKATSUKI, T.; MORITA, Y.; OKADO, H.; INABA, K.; HIRAYAMA, H.; SHIMURA, M.; KAWAZUISHI, K.; IWAMOTO, O.; SUZUKI, T. Development of a high efficiency GTL process based on CO_2 . Steam reforming of natural gas and slurry phase FT synthesis. In: NATURAL GAS CONVERSION SYMPOSIUM, 6., 2001, Alaska. **Proceedings...** Amsterdam: Elsevier Science, 2001. 1 CD-ROM.
- WHITE Jr., W. E.; LACEY Jr., J. C.; WEBER, A. L. Aminoacyl transfer from adenylate anhydride to the 2'OH groups along the backbone of polyribonucleotides. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, Orlando, v. 51, n. 2, p. 283-291, Mar. 1973.

Referências Bibliográficas

- XU, G.; SHERMAN, D. E.; ANDREWS, E. The influence of chemical heterogeneity among cloud drop populations on processing of chemical species in winter clouds. **Atmospheric Research**, Amsterdam, v. 51, n. 2, p. 119-140, June 1999.
- XU, Y.; LIN, L. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions. **Applied Catalysis. A, General**, Amsterdam, v. 188, p. 53-67, 1999.
- ZHANG, Z. L.; VERYKIOS, X. E. Carbon-dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 21, n.2/3, p. 589-595, Dec. 1994.
- ZHU, J.; MUJEEBUR RAHUMAN, M. S. M.; VAN OMMEN, J. G.; LEFFERTS, L. Dual catalyst bed concept for catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. **Applied Catalysis. A, General**, Amsterdam, v. 259, p. 95-100, 2004.