UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Influência do teor de níquel e efeito promotor de Ag, Fe, Pd e Pt ao catalisador $Ni/CeZrO_2$ nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano

Sandra Cristina Dantas

Uberlândia

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Influência do teor de níquel e efeito promotor de Ag, Fe, Pd e Pt ao catalisador $Ni/CeZrO_2$ nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano

Sandra Cristina Dantas

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 Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia - MG

2007

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

D192i Dantas, Sandra Cristina, 1981-
Influência do teor e efeito promotor de Ag, Fe, Pd e Pt ao catalisador Ni/CeZrO2 nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano / Sandra Cristina Dantas. - 2007.
93 f. : il.

Orientador: Carla Eponina Hori.
Co-orientador: Ricardo Reis Soares.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui bibliografia.

1. Catalisadores - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Soares, Ricardo Reis. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Gradua-ção em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 544.478

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus pela graça de realizar este trabalho.

Aos meus orientadores Profª. Dra. Carla Eponina Hori e Prof. Dr. Ricardo Reis Soares por não pouparem esforços em me ensinar. Agradeço pelo respeito, companheirismo e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, ao Francis e aos meus irmãos que sempre estiveram presentes, com muito carinho, amor e amizade, para me incentivar e apoiar em todos os momentos.

Aos colegas do GCat/UFU, Janaína, Fabiano, Fábio, Lucas, Alaine, Demian, Vanessa, Diego, Fabrício e Ana Cláudia, 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.

À Dra. Lisiane Veiga Mattos pela grande colaboração na realização das análises de DRX.

Aos amigos Ricardo Pires, Ricardo Côrrea, Marcos, Davi, Andréia, Adriene e Emília que sempre me apoiaram.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro.

E, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Sumário

Lista de Figuras..... i
Lista de Tabelas v
Resumo vi
Abstract vii

Capítulo 1 – Introdução 1

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica 5
2.1 - Processos de Produção de Hidrogênio 5
2.1.1 – Reforma a Vapor do Metano 5
2.1.2 – Oxidação Parcial do Metano 7
2.1.3 – Reforma Autotérmica do Metano 7
2.2 – Catalisadores Ativos para os Processos de Produção de Hidrogênio 9
2.2.1 – Suportes 12
2.2.2 – Promotores 17
2.2.3 – Mecanismo 20
2.3 – Técnicas de Caracterização 25
2.3.1 – Difração de Raios X (DRX) 25
2.3.2 – Redução à Temperatura Programada (TPR) 29
2.3.3 – Dessorção de CO_2 a Temperatura Programada (TPD-CO_2) 33
2.3.4 – Dispersão Metálica 34

Capítulo 3 – Materiais e Métodos 37
3.1 – Matéria Prima e Equipamentos 37
3.2 - Preparação dos catalisadores 38
3.2.1 – Preparação dos suportes 38
3.2.2 – Impregnação dos metais 39
3.3 – Caracterização dos Catalisadores 40
3.3.1 – Área Específica BET 40
3.3.2 - Difração de Raios X (DRX) 41
3.3.3 - Redução à Temperatura Programada (TPR) 42
3.3.4 – Dessorção de CO_2 a Temperatura Programada (TPD-CO_2) 43
3.3.5 – Desidrogenação do Cicloexano 44
3.4 - Testes Catalíticos 44
3.4.1 – Unidade Multi Propósito 44
3.4.2 – Etapas preliminares ao teste catalítico 45
3.4.3 – Reação de Oxidação Parcial do Metano 46
3.4.4 - Reação de Reforma Autotérmica do Metano 47

Capítulo 4 – Resultados e Discussões 49
4.1 – Efeito do Teor de Níquel 49
4.1.1 - Caracterização dos catalisadores 49
4.1.1.1 – Área Específica BET 49
4.1.1.2 – Difração de Raios X (DRX) 50
4.1.1.3 – Redução à Temperatura Programada (TPR) 52
4.1.1.4 – Dessorção de CO_2 à Temperatura Programada (TPD-CO_2) 56
4.1.1.5 – Desidrogenação do Cicloexano 58

4.1.2 – Testes Catalíticos 59
4.1.2.1 – Reforma Autotérmica do Metano 59
4.1.2.2 – Oxidação Parcial do Metano 62
4.2 – Efeito Promotor 67
4.2.1 - Caracterização dos catalisadores 67
4.2.1.1 – Área Específica BET 67
4.2.1.2 – Difração de Raios X (DRX) 67
4.2.1.3 – Redução à Temperatura Programada (TPR) 69
4.2.1.4 – Dessorção à Temperatura Programada de CO_2 (TPD-CO_2) 71
4.2.1.5 – Desidrogenação do Cicloexano …….. 73
4.2.2 – Testes Catalíticos 73
4.2.2.1 – Reforma Autotérmica do Metano …….. 73
4.2.2.2 – Oxidação Parcial do Metano …….. 76
4.2.3 – Efeito do Teor de Ag 78

Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões 87
5.1 – Conclusões 87
5.2 – Sugestões 88

Referências Bibliográficas 89

Lista de Figuras

Figura 2.1 Esquema de um reator autotérmico com combustão homogênea e reforma heterogênea 9

Figura 2.2 Conversão do metano em função da temperatura de reação para diferentes catalisadores perante a reforma autotérmica do metano. Condição reacional: 16,7% de CH_4, 1,7% de O_2, 41,6% de H_2O e 40% N_2..... 11

Figura 2.3 Conversão do metano em função da temperatura para catalisadores de níquel suportados em Al_2O_3, ZrO_2 e SiO_2..... 13

Figura 2.4 Conversão de metano em função do tempo e seletividade para a formação de H_2 das amostras Pt/Al_2O_3 (673K), Pt/Al_2O_3 (973K) 14

Figura 2.5 Conversão do metano em função do tempo e seletividade para a formação de H_2 das amostras Pt/ZrO_2 e $Pt/CeZrO_2$..... 15

Figura 2.6 Conversão do metano para as reações de reforma do metano em catalisadores de níquel suportado..... 16

Figura 2.7 Esquema da produção de gás de síntese em catalisadores $Ni/CeZrO_2$..... 17

Figura 2.8 Comportamento de quatro diferentes bimetálicos através dos cálculos das energias de mistura e segregação, onde o branco representa os átomos do adsorbato e o cinza representa os átomos do substrato 18

Figura 2.9 Sistemas bimetálicos contendo metais de transição e metais nobres como adsorbatos e substratos (adsorbatos/substratos) com quatro diferentes comportamentos 18

Figura 2.10 Mecanismo da reação de reforma autotérmica do metano em catalisadores $Ni/CeZrO_2$ 24

Figura 2.11 Difratogramas de raios X das amostras (a) 15NiAl e (b) 5NiAl na forma oxidada..... 26

Figura 2.12 Difratogramas de raios X dos catalisadores Pt/CeO_2 e $Pt/Ce_xZr_{1-x}O_2$ preparados por precipitação, calcinados a 723 K. As linhas tracejadas são características do CeO_2 de fase cúbica e as linhas sólidas são características do ZrO_2 de fase tetragonal 27

Figura 2.13 DRX dos catalisadores 5 e 10% $Ni/CeZrO_2$ calcinados e reduzidos..... 28

Figura 2.14 DRX dos catalisadores 1,5%$Ni/CeZrO_2$ calcinado e reduzido..... 28

Figura 2.15 Perfis de redução à temperatura programada dos suportes: CeO_2, ZrO_2, $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$, $Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ e $Ce_{0,14}Zr_{0,86}O_2$..... 29

Figura 2.16 Perfis de redução em catalisadores de Ni..... 31

Figura 2.17 Redução a temperatura programada das amostras Ni/Al_2O_3 promovidas por Pt 32

Figura 2.18 Perfis de dessorção de CO_2 em catalisadores de Ni..... 34

Figura 3.1 Esquema da unidade reacional 45

Figura 4.1 Difratogramas de raios X das amostras: (A) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (B) 10%Ni/Al_2O_3..... 51

Figura 4.2 Perfis de TPR das amostras: (A)NiO, (B)$CeZrO_2$, (C)1,5%Ni/$CeZrO_2$, (D)5%Ni/$CeZrO_2$, (E)10%Ni/$CeZrO_2$ e (F)10%Ni/Al_2O_3..... 53

Figura 4.3 Perfil de TPD-CO_2 das amostras: (A) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (B) 5%Ni/$CeZrO_2$, (C) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (D)10%Ni/Al_2O_3..... 56

Figura 4.4a Conversão do metano (%) para a reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (◇) 5%Ni/$CeZrO_2$ e (▲) 10%Ni/$CeZrO_2$ 59

Figura 4.4b Conversão do metano (%) para a reforma autotérmica do metano para o catalisador: (▽) 10%Ni/Al_2O_3..... 59

Figura 4.5 Seletividade para a formação de CO e CO_2 na reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (◇) 5%Ni/$CeZrO_2$, (▲) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (▽) 10%Ni/Al_2O_3..... 60

Figura 4.6 Razão H_2/CO na reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (◇) 5%Ni/$CeZrO_2$, (▲) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (▽) 10%Ni/Al_2O_3..... 61

Figura 4.7 Conversão do metano (%) para a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (◇) 5%Ni/$CeZrO_2$, (▲) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (▽) 10%Ni/Al_2O_3..... 63

Figura 4.8 Seletividade para H_2 (%) para a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (◇) 5%Ni/$CeZrO_2$, (▲) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (▽) 10%Ni/Al_2O_3 64

Figura 4.9 Seletividade para CO na oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (◇) 5%Ni/$CeZrO_2$, (▲) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (▽) 10%Ni/Al_2O_3..... 64

Figura 4.10 Seletividade para CO_2 na oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (◇) 5%Ni/$CeZrO_2$, (▲) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (▽) 10%Ni/Al_2O_3..... 64

Figura 4.11 Difratograma dos catalisadores: (A) NiCZ; (B) FeNiCZ; (C) AgNiCZ; (D) PtNiCZ e (E) PdNiCZ, onde (∗) representa $CeZrO_2$ e (■) NiO..... 68

Figura 4.12 Perfis de TPR dos catalisadores: (A) NiCZ; (B) FeNiCZ; (C) AgNiCZ; (D) PtNiCZ e (E) PdNiCZ 70

Figura 4.13 Perfis de TPD de CO_2 e CO, onde — representa dessorção de CO_2 e … dessorção de CO para os catalisadores: (A) NiCZ; (B) FeNiCZ; (C) AgNiCZ; (D) PtNiCZ e (E) PdNiCZ..... 72

Figura 4.14 Conversão do metano (%) para a reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (○) AgNiCZ, (▲) FeNiCZ, (▽) PdNiCZ, (+) PtNiCZ..... 74

Figura 4.15 Seletividade para CO_2 e CO em porcentagem para a reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (○) AgNiCZ, (▲) FeNiCZ, (▽) PdNiCZ, (+) PtNiCZ..... 75

Figura 4.16 Razão H_2/CO para a reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (○) AgNiCZ, (▲) FeNiCZ, (▽) PdNiCZ, (+) PtNiCZ..... 75

Figura 4.17 Conversão do metano (%) para a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (◇) AgNiCZ, (▲) PtNiCZ..... 76

Figura 4.18 Seletividades para CO e CO_2 (%) perante a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (◇) AgNiCZ, (▲) PtNiCZ..... 77

Figura 4.19 Razão H_2/CO perante a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (◇) AgNiCZ, (▲) PtNiCZ..... 78

Figura 4.20 Perfis de TPR para os catalisadores: (A) NiCZ, (B) AgNiCZ, (C) AgNiCZ-s, (D) 1AgNiCZ-s..... 80

Figura 4.21 Conversão do metano (%) para a reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (○) AgNiCZ, (▲) AgNiCZ-s e (▽) 1AgNiCZ-s..... 81

Figura 4.22 Seletividades para formação de CO e CO_2 (%) para a reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (○) AgNiCZ, (▲)AgNiCZ-s e (▽) 1AgNiCZ-s 82

Figura 4.23 Razão H_2/CO para a reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■)NiCZ, (○) AgNiCZ,(▲)AgNiCZ-s e (▽) 1AgNiCZ-s 83

Figura 4.24 Conversão do metano (%) para a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■)NiCZ, (◇)AgNiCZ, (▲)AgNiCZ-s e (▽) 1AgNiCZ-s 83

Figura 4.25 Seletividades para formação de CO e CO_2 (%) para a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (◇) AgNiCZ, (▲) AgNiCZ-s e (▽) 1AgNiCZ-s 84

Figura 4.26 Razão H_2/CO para a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (◇) AgNiCZ, (▲) AgNiCZ-s e (▽) 1AgNiCZ-s 85

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Entalpia de dissociação do metano calculada 10

Tabela 2.2 Valores de taxa de reação obtidos na reação de desidrogenação do cicloexano a 260ºC e valores de dispersão determinados através dessa reação..... 36

Tabela 3.1 Teor nominal dos catalisadores preparados com porcentagem em peso e nomenclatura utilizada 40

Tabela 3.2 Condições reacionais 46

Tabela 3.3 Dados operacionais do cromatógrafo e da coluna utilizados..... 46

Tabela 4.1 Valores de área específica obtidas pelo método de BET..... 49

Tabela 4.2 Quantidade de H_2 consumida durante a redução a temperatura programada..... 54

Tabela 4.3 Resultados da TPD de CO_2 57

Tabela 4.4 Valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano a 533K..... 58

Tabela 4.5 Valores de área específica obtidas pelo método de BET em m^2/g_{cat}..... 67

Tabela 4.6 Tamanhos de partículas determinados por DRX..... 69

Tabela 4.7 Consumo de H_2 para os catalisadores promovidos..... 71

Tabela 4.8 Resultados da TPD de CO_2 para os catalisadores promovidos 72

Tabela 4.9 Valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano a 533K..... 73

Tabela 4.10 Valores de área específica obtidas pelo método de BET em m^2/g_{cat}, e valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano a 533K..... 79

Tabela 4.11 Consumo de H_2 para os catalisadores promovidos por prata..... 80

Resumo

No presente trabalho, o comportamento de catalisadores $Ni/CeZrO_2$ frente as reações de reforma autotérmica e oxidação parcial do metano foi avaliado e comparado com o de uma amostra $10\%Ni/Al_2O_3$. Para tanto, foram utilizadas amostras com teores de níquel de 1,5; 5 e 10% suportadas em $CeZrO_2$ e catalisadores $10\%Ni/CeZrO_2$ promovidos por diferentes metais (Ag, Fe, Pd e Pt). Os catalisadores foram caracterizados por medida de área específica (BET), difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (TPR) e dessorção de CO_2 à temperatura programada (TPD-CO_2). Os resultados de área BET mostraram que a amostra suportada em alumina apresentou maior valor de área específica e que a adição dos promotores pela técnica de co-impregnação não influenciou significativamente os valores de área BET. Através dos resultados de difração de raios X, pode-se afirmar que provavelmente ocorreu a formação da solução sólida entre os óxidos de cério e zircônio. Os perfis de TPR mostraram a presença de diferentes interações entre o níquel e o suporte. Verificou-se também que a adição de Pt e Pd como promotores facilitaram a redução do níquel. A técnica de reação de desidrogenação do cicloexano mostrou que todos os catalisadores apresentaram baixos valores de dispersão, menores que 5%. Os resultados de TPD-CO_2 indicaram uma maior capacidade redox para a amostra $Ag\text{-}10\%Ni/CeZrO_2$ quando comparada aos outros catalisadores. Por outro lado, as amostras $1{,}5\%Ni/CeZrO_2$ e $10\%Ni/Al_2O_3$ apresentaram baixos valores de CO_2 dessorvido, indicando baixa interação do CO_2 com o metal ou o suporte. Os testes de reforma autotérmica do metano revelaram que, dentre todos os catalisadores testados, as amostras $10\%Ni/CeZrO_2$ e $Ag\text{-}10\%Ni/CeZrO_2$ apresentaram os maiores valores de conversão do metano e estabilidade durante toda a reação. Estes dois catalisadores apresentaram os maiores valores de CO_2 e CO dessorvidos durante as análises de TPD-CO_2. Os testes de oxidação parcial do metano permitiram observar que o catalisador $10\%Ni/Al_2O_3$ apresentou maior atividade inicial. Este catalisador foi também, o que apresentou maior valor de dispersão, indicando que, provavelmente, a alumina favoreceu a dispersão do níquel na sua superfície, permitindo melhores condições para a dissociação do metano e formação de H_2 e CO. No entanto, este catalisador não se mostrou estável como a amostra $10\%Ni/CeZrO_2$, provavelmente devido ao fato de que a alumina não apresenta capacidade redox como o $CeZrO_2$.

Palavras-Chaves: Metano; $Ni/CeZrO_2$; Promotor; Reforma autotérmica; Oxidação parcial.

Abstract

In the present study the behavior of $Ni/CeZrO_2$ catalysts were investigated for the autothermal reforming and partial oxidation of methane and compared with the sample $10\%Ni/Al_2O_3$. Samples with 1.5; 5 and 10% nickel were supported on $CeZrO_2$ and catalysts $10\%Ni/CeZrO_2$ promoted by different metals (Ag, Fe, Pd and Pt). The catalysts were characterized by BET surface area, X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR) and CO_2 temperature-programmed desorption (CO_2-TPD). BET results showed that the sample supported on alumina presented the highest value of surface area and that the addition of promoters by co-impregnation technique did not affect significantly the values of surface area. XRD analysis showed the formation of a ceria-zirconia solid solution. TPR profiles showed the presence of different interactions between nickel and the support. It was also verified that the addition of Pt and Pd as promoters increased the reducibility of nickel. Nickel dispersions measured by cyclohexane dehydrogenation showed small values, less than 5%. CO_2-TPD results indicated that $Ag\text{-}10\%Ni/CeZrO_2$ catalyst presented the best redox properties among all catalysts. On the other hand, the samples $1.5\%Ni/CeZrO_2$ and $10\%Ni/Al_2O_3$ presented smaller values of CO_2 desorption, indicating low interaction between CO_2 and the metal or CO_2 and the support. The autothermal reforming of methane showed that the samples $10\%Ni/CeZrO_2$ and $Ag\text{-}10\%Ni/CeZrO_2$ presented the higher methane conversion and better stability during the reaction. These two catalysts presented the highest values of CO_2 and CO desorption during the CO_2-TPD. $10\%Ni/Al_2O_3$ sample had the greatest initial activity. This catalyst presented the highest value of dispersion, indicating that, probably, the alumina favored the dispersion of nickel on its surface allowing better conditions for the dissociation of methane and the formation of H_2 and CO. However, this catalyst did not show stability as the sample $10\%Ni/CeZrO_2$, probably due to the fact that the alumina does not present redox properties as the $CeZrO_2$ support.

Keywords: Methane; $Ni/CeZrO_2$; Promoter; Autothermal reforming; Partial oxidation.

CAPÍTULO 1

Introdução

A crescente preocupação com a demanda mundial de petróleo, que vem aumentando nos últimos anos, gerou grande interesse no uso de outros combustíveis como fonte de energia. Uma alternativa de grande importância é a substituição do petróleo pelo gás natural que, a partir do final de 1930, tornou-se bastante disponível no mercado industrial devido à maior facilidade de transporte (construção de gasodutos) e à descoberta de vastas reservas que contribuíram para reduzir o seu preço. O gás natural é um combustível de origem fóssil, assim como o petróleo e o carvão, composto por hidrocarbonetos leves, principalmente por metano (CH_4) e normalmente apresenta baixos teores de contaminantes (alto grau de pureza), e por este motivo, é considerado um combustível limpo, além de ser mais econômico e eficiente que outros tipos de combustíveis (AMBIENTE BRASIL, (2007)).

Atualmente, o gás natural é usado para geração de calor, geração de energia elétrica, e substitui o óleo diesel, o álcool e a gasolina em veículos. Além disso, possui características adequadas para ser usado como combustível em indústrias, comércios e residências e como matéria-prima em indústrias química, siderúrgica e de fertilizantes. Sua utilização como fonte de energia é recente e com as crises atuais no Oriente Médio, é uma alternativa ao petróleo devido às suas jazidas inexploradas espalhadas pelo mundo.

A partir do metano pode-se gerar hidrogênio (H_2) para ser utilizado como fonte de energia alternativa, ou gás de síntese (CO e H_2) que por sua vez, pode ser empregado na reação de Fischer-Tropsch para produção de hidrocarbonetos líquidos de maior valor comercial. Neste processo, o estágio de produção de gás de síntese a partir do metano corresponde de 50 a 75% do custo total do processo (AASBERG-PETERSEN e colaboradores (2003)).

Por ser composto, na sua maior parte, por metano, o gás natural é uma excelente fonte de hidrogênio, pois são quatro átomos de hidrogênio para um de carbono nesta molécula. Assim, o gás natural vem sendo considerado como uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio para o uso em células a combustível, principalmente para aplicações estacionárias e de transportes. As células a combustível têm sido reconhecidas como uma forma limpa de produzir eletricidade com alta eficiência energética em diversas aplicações. Mesmo quando o hidrogênio é obtido a partir de fontes fósseis como o petróleo e o gás natural, a emissão de dióxido de carbono (CO_2) cai de 25 a 50%, e a fumaça produzida

quando comparada com equipamentos tradicionais como os geradores a diesel, diminui em 99%. Apesar do hidrogênio não ser encontrado livre no nosso planeta em quantidade significativa, e não existirem fontes naturais de produção do mesmo, ele é considerado por muitos um combustível ideal por possuir um alto poder energético e sua combustão resultar apenas em vapor d'água.

Hoje, aproximadamente, a metade da produção de hidrogênio no mundo provém do gás natural, e a maior parte da produção em escala industrial é pelo processo de reforma a vapor, ou como um subproduto do refino de petróleo e produção de compostos químicos. A reação de reforma a vapor do metano produz uma alta relação H_2/CO, na ordem de 3:1. No entanto, este processo é altamente endotérmico necessitando de altas temperaturas para que se obtenham altas conversões de equilíbrio. Sendo assim, este processo acarreta um elevado custo operacional devido aos gastos energéticos (FRENI e colaboradores (2000)).

Um sistema de reforma do metano para a produção de hidrogênio é geralmente compreendido por duas etapas. Na primeira etapa ocorre a reação de reforma, produzindo gás de síntese contendo uma quantidade apreciável de CO. Esta etapa exige catalisadores que possam operar a elevadas temperaturas, uma vez que, termodinamicamente, as reações de reforma são favoráveis a partir de 700°C. Na segunda etapa, ocorre a reação de deslocamento de gás-água (water gas-shift), na qual, o CO, produzido nas reações de reforma, é convertido em hidrogênio através da reação com água. SEO e colaboradores (2002), analisando os processos de reforma para a produção de H_2 a partir do metano através de simulações computacionais, verificaram que as reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano são mais atrativas que a reação de reforma a vapor, pois requerem menor energia para produzir a mesma quantidade de H_2.

Conforme, dito anteriormente, para produzir H_2 a partir de metano, é necessário realizar as reações de reforma gerando gás de síntese. Porém, para que este processo seja viável, é necessário ter catalisadores ativos para estes processos. Catalisadores de níquel suportados em alumina são tradicionalmente usados em processos de reforma do metano para a produção de H_2 (DIAS; ASSAF (2005); DONG e colaboradores (2002); TOMISHIGE e colaboradores (2002)). No entanto, estes catalisadores apresentam a desvantagem de sofrer desativação pela formação de coque. Portanto, para a realização destes processos, torna-se indispensável a utilização de catalisadores que tenham uma alta atividade, seletividade e que possuam estabilidade, mesmo quando submetidos a condições adversas como altas temperaturas. Na busca de catalisadores com estas características, diversos trabalhos encontrados na literatura relatam que óxidos redutíveis, como o óxido de cério e/ou os óxidos

mistos, como o $CeZrO_2$, melhoram a performance de alguns metais, como Ni, Pt e Pd, e fornecem maior estabilidade frente as reações de reforma do metano (LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT (2005); WANG; ZHANG (2005)). Além disso, estes materiais possuem um alto poder de redução e capacidade de estocar oxigênio. Em estudos recentes, ROH e colaboradores (2001) estudaram catalisadores de níquel suportados em $CeZrO_2$, ZrO_2, CeO_2, MgO e verificaram que a amostra suportada no óxido misto de cério e zircônio apresentou melhor atividade, seletividade e estabilidade para as reações de reforma a vapor e autotérmica do metano.

Catalisadores de níquel suportados em óxido misto de cério e zircônio já vêm sendo estudados pelo Grupo de Catálise da Universidade Federal de Uberlândia desde o ano de 2001. DINIZ (2004), utilizando catalisadores de $Ni/CeZrO_2$ com teores de 1,5; 5 e 10% de níquel, mostraram que o uso do óxido misto de cério e zircônio promoveu boa estabilidade e atividade para as reações de reforma seca e a vapor do metano, principalmente para a amostra com teor de 10% de níquel. A boa performance destes catalisadores foi associada a presença de sítios redox, responsáveis pela decomposição do CO_2 e da H_2O.

Além do uso de óxidos redutíveis, uma outra alternativa para melhorar a performance os catalisadores de níquel utilizados industrialmente, é a adição de pequenas quantidades de metais nobres (Pt, Pd e Ir entre outros) como promotores (DIAS; ASSAF (2005); PARIZOTTO (2003); TOMISHIGE e colaboradores (2002)). Os resultados mostram que o uso de promotores pode possibilitar um aumento de atividade ou uma maior estabilidade destes catalisadores para reações de reforma do metano.

DIAS; ASSAF (2005) estudaram o efeito da adição de metais nobres (Pt, Pd e Ir) em catalisadores de $15\%Ni/Al_2O_3$ e com teores menores que 0,3% em peso de promotores para a reação de reforma autotérmica do metano. De acordo com os autores, todos os catalisadores contendo metais nobres apresentaram um desempenho melhor que a amostra não promovida.

Embora existam vários trabalhos na literatura relatando o uso de catalisadores de níquel suportados (10 – 15% em peso) para as reações de reforma do metano, ainda são poucos os estudos sobre o uso de óxidos redutíveis ou sobre o uso de metais nobres como promotores para estes catalisadores. De fato, não há nenhum relato a respeito do efeito promotor de metais nobres em catalisadores níquel suportados em óxido misto de $CeZrO_2$, para a reação de oxidação parcial ou para a reforma autotérmica do metano.

Em vista disto, esta dissertação de mestrado tem como objetivo estudar o comportamento de catalisadores $Ni/CeZrO_2$ frente as reações de reforma autotérmica e oxidação parcial do metano e comparar com a amostra $10\%Ni/Al_2O_3$. Para tanto, foram

utilizados amostras de catalisadores com teor de 1,5; 5 e 10% de níquel suportado em $CeZrO_2$ e catalisadores 10%Ni/$CeZrO_2$ promovidos por diferentes metais (Ag, Fe, Pd e Pt), verificando qual amostra apresenta maior resistência aos processos que ocasionam a desativação dos catalisadores. Para que os objetivos propostos pudessem ser alcançados, foram realizados diversos experimentos físico-químicos de caracterização, dentre eles a área BET, difração de raios X, medida de dispersão do níquel através da reação de desidrogenação do cicloexano, redução à temperatura programada (TPR) e dessorção de CO_2 a temperatura programada (TPD-CO_2).

Sendo assim, a partir deste ponto esta dissertação está dividida nos seguintes tópicos: no segundo capítulo, encontra-se uma breve revisão bibliográfica a respeito dos temas relevantes a este estudo. O terceiro capítulo descreve os materiais e os métodos de preparação dos catalisadores, bem como as condições e os equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. No quarto capítulo, são apresentados os resultados experimentais, além da discussão e comparação destes resultados com trabalhos disponíveis na literatura. Finalmente, o quinto capítulo expõe as conclusões e algumas sugestões para a continuidade deste estudo.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – Processos de Produção de Hidrogênio

Nos últimos anos, grande interesse tem sido voltado à produção de hidrogênio, pois este combustível é considerado como sendo o mais indicado para células a combustível. Sendo que as células a combustível têm sido reconhecidas como fontes de geração de energia altamente eficientes (AYABE e colaboradores (2003); OGDEN e colaboradores (2001)). Dentre todas as fontes de hidrogênio, o gás natural, composto principalmente por metano, se apresenta como o mais utilizado, devido à sua abundância e facilidade de conversão em hidrogênio (DICKS e colaboradores (1996)).

O metano pode ser convertido a hidrogênio através das reações de oxidação parcial (REQUIES e colaboradores (2006); XU e colaboradores (2005)), reforma seca (HOU e colaboradores (2006); WANG; LU (1998)), reforma a vapor (CRACIUN e colaboradores (2002); TRIMM (1999)) ou de um acoplamento entre essas reações.

2.1.1 – Reforma a Vapor do Metano

A reação de reforma a vapor do metano é o principal processo industrial de produção de hidrogênio e gás de síntese (CRACIUN e colaboradores (2002); KUSAKABE e colaboradores (2004); TRIMM (1999)).

Este processo consiste na reação provocada pela mistura reacional de vapor de água e metano, gerando o gás de síntese, uma mistura de CO e H_2. A razão H_2/CO produzida neste processo é igual a 3, sendo, portanto, mais adequada à produção de hidrogênio. No entanto, ocorre paralelamente à reação de deslocamento gás-água (shift), representada pela equação 2.2.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 206 \text{ kJ/mol} \qquad (2.1)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -41 \text{ kJ/mol} \qquad (2.2)$$

A estequiometria da reação sugere que é necessário somente um mol de H_2O por mol de metano, contudo um excesso de vapor deve ser usado para evitar a formação e deposição de carbono sobre o catalisador. Para as plantas industriais alimentadas com gás natural uma razão H_2O/CH_4 = 2,5-3,0 é utilizada (ARMOR (1999); ROH e colaboradores (2002)).

Apesar desta rota ser a mais empregada industrialmente, possui a desvantagem de apresentar grandes despesas com energia, pois é um conjunto de reações globalmente endotérmico. Sendo assim, são necessárias altas temperaturas e pressões para se obter altos graus de conversão de metano. Além disso, a necessidade de operar nestas condições severas leva à desativação do catalisador pela sinterização (queda da atividade catalítica devido à perda de área superficial ativa) ou pela formação de coque (carbono depositado sobre a superfície do catalisador), pois o catalisador passa a promover reações paralelas de formação de carbono (Equações 2.3, 2.4 e 2.5) o qual se deposita na superfície do catalisador (TRIMM (1997)).

- Reação de decomposição do metano

$$CH_4 \rightarrow C + H_2 \quad (2.3)$$

- Reação de Boudouard (desproporcionamento)

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \quad (2.4)$$

- Reação de Redução do CO

$$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O \quad (2.5)$$

Para evitar a desativação pela formação de coque, deve-se pesquisar catalisadores de alta estabilidade. Embora catalisadores a base de metais nobres como Pt e Pd sejam menos suscetíveis às reações de formação de carbono, apresentam alto custo (HOU e colaboradores (2006); LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT (2005)). Por isso, busca-se melhorar as propriedades do catalisador de Ni, que é ativo e de custo reduzido.

Como já foi dito anteriormente, uma outra alternativa para minimizar a formação de coque nestes catalisadores consiste na utilização de altas razões vapor/metano. Entretanto, esta estratégia provoca um aumento nos custos operacionais da planta (ROH e colaboradores (2001)).

Apesar da reação de reforma a vapor do metano ser a mais aplicada industrialmente, outras reações de reforma tem sido amplamente estudadas como alternativa para diminuir os custos energéticos, como a oxidação parcial do metano e a reforma autotérmica.

2.1.2 – Oxidação Parcial do Metano

Uma alternativa para diminuir os custos energéticos para a produção de hidrogênio é o processo de oxidação parcial do metano, que tem recebido considerável atenção por ser um processo mais econômico para a geração de H_2, se comparado com a reação de reforma a vapor do metano (CORBO; MIGLIARDINI (2006)). Sendo este processo um dos objetivos deste trabalho.

Neste processo, o metano é oxidado para a produção de CO e H_2 de acordo com a Equação 2.6.

$$CH_4 + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -38\ kJ/mol \qquad (2.6)$$

A oxidação parcial do metano apresenta como característica principal, para a produção de H_2 ou gás de síntese, o fato de sua reação ser moderadamente exotérmica. Entretanto, a reação de reforma a vapor do metano produz uma razão H_2/CO superior à oxidação parcial, favorecendo a produção de hidrogênio.

Os catalisadores utilizados no processo de oxidação parcial do metano, assim como na reforma a vapor do metano, são, normalmente, a base de metais nobres como Pt, Rh, Ru e Pd, mas catalisadores suportados a base de Ni também são amplamente utilizados na oxidação parcial catalítica (CORBO; MIGLIARDINI (2006); FRENI (2000)).

2.1.3 – Reforma Autotérmica do Metano

Uma outra alternativa para minimizar os custos energéticos para a produção de hidrogênio é uma combinação da reforma a vapor do metano com a oxidação parcial, na qual, a reforma do metano com vapor é realizada em presença de oxigênio (AYABE e colaboradores (2003); HAGH (2003); ROSTRUP-NIELSEN (2000)). Sendo este processo um outro objetivo deste trabalho.

O termo autotérmico é utilizado porque neste processo são realizadas reações exotérmicas e endotérmicas, e sua principal vantagem é que o calor gerado no processo pela oxidação parcial do metano, pode ser aproveitado como fonte de energia para as reações endotérmicas, conforme apresentado nas reações abaixo (ROSTRUP-NIELSEN (2000)):

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 206\ kJ/mol \qquad (2.1)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -41 \text{ kJ/mol} \qquad (2.2)$$

$$CH_4 + 1{,}5\ O_2 \rightarrow CO + 2H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -520 \text{ kJ/mol} \qquad (2.7)$$

Além dessa vantagem, a reforma autotérmica pode promover a redução de pontos quentes (*hot spots*) provenientes da reação de oxidação parcial, evitando a desativação do catalisador por sinterização ou deposição de carbono (SOUZA; SCHMAL (2005)).

Os processos de reforma autotérmica do metano podem ser de dois tipos: o que envolve a reação exotérmica homogênea e a endotérmica heterogênea, e o que ambas as reações são heterogêneas.

O processo de reforma autotérmica no qual a reação exotérmica é homogênea e a endotérmica é heterogênea é o processo de reforma autotérmica mais utilizado industrialmente hoje. Este processo foi desenvolvido por Haldor Topsoe no final dos anos 50 e é utilizado desde então para a produção de gás de síntese. Entretanto, algumas inovações foram implementadas nos anos 90, incluindo a operação em baixas razões vapor/carbono e o desenvolvimento de novos projetos de queimadores, estabelecendo uma operação segura (AASBERG-PETERSEN e colaboradores (2001)).

Neste processo, o metano é alimentado juntamente com água e oxigênio. Primeiramente o metano reage com o oxigênio em um grande vaso refratário, e sofre combustão não catalítica a temperaturas de 1200 a 1250ºC. Abaixo da região de combustão, no reator, um leito de catalisador de Ni realiza a reforma a vapor do metano que não foi queimado. As pressões de operação variam de 20 a 70atm. As grandes vantagens deste processo são: a flexibilidade na alimentação e o fato de ser desnecessário o uso de combustível externo para a geração do calor, necessário para a reação (ARMOR (1999)).

Desta forma, um reformador autotérmico deste tipo consiste em um vaso refratário compacto com um queimador, uma câmara de combustão e zona catalítica. A figura 2.1 mostra o esquema de um reator autotérmico com combustão homogênea (AASBERG-PETERSEN e colaboradores (2003)).

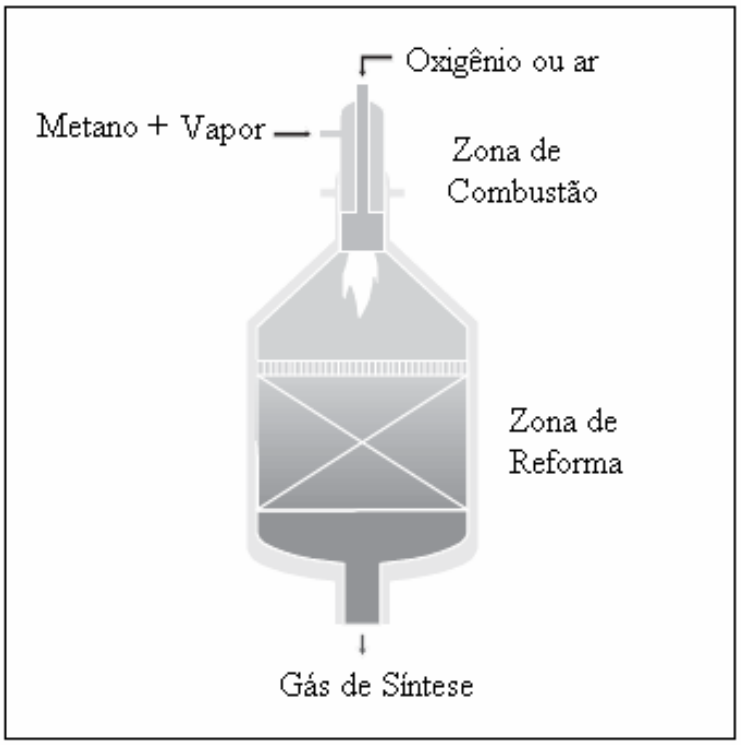

Figura 2.1: Esquema de um reator autotérmico com combustão homogênea e reforma heterogênea (AASBERG-PETERSEN e colaboradores (2003)).

O processo de reforma autotérmica no qual ambas as reações são heterogêneas, ainda não é aplicado industrialmente por não ser totalmente dominado. Não existem muitos estudos sobre este processo, sendo que a grande parte dos que existem são teóricos e ainda não trazem muitos dados experimentais. Além disso, não existe consenso sobre o mecanismo do processo, eficiência de catalisadores e possibilidade de formação de coque.

Este processo ocorre na presença de um catalisador, o qual controla o caminho da reação e, portanto, determina a extensão da oxidação parcial e da reforma do metano. A reforma absorve o calor gerado pela oxidação, limitando a temperatura máxima do reator.

Os mesmos catalisadores ativos para a oxidação parcial e para a reforma a vapor do metano são os estudados para aplicação em reforma autotérmica do metano.

2.2 – Catalisadores Ativos para os Processos de Produção de Hidrogênio

A escolha do catalisador é de fundamental importância para a tecnologia de reforma do metano, pois ele equilibra o gás de síntese e destrói os precursores da fuligem. O catalisador deve ser estável em altas temperaturas e pressões, e ter resistência mecânica sem que haja sinterização (LISBOA (2005)).

Como já foi mencionado anteriormente, são comuns os catalisadores ativos tanto para a oxidação parcial, quanto para a reforma a vapor e, conseqüentemente para a reforma autotérmica. Para que as reações de reforma a vapor e oxidação parcial do metano ocorram, um dos passos fundamentais consiste na adsorção e dissociação do metano.

Estudos mostram que a ligação metano-catalisador é muito fraca, uma vez que a molécula saturada é bastante estável. Os átomos metálicos da parte superior da partícula são levemente mais favoráveis à adsorção desta molécula do que os átomos dos vales. A ligação pode se dar via metal-H ou metal-C (LIAO; ZHANG (1998)).

A dissociação do metano na superfície do metal envolve sua desidrogenação seqüencial:

$$CH_{x,s} \rightarrow CH_{x-1,s} + H_s \qquad (x = 4,3,2,1) \qquad (2.8)$$

Os valores da entalpia de dissociação (ΔHs) do metano estão na tabela 2.1 (LIAO; ZHANG (1998)).

Tabela 2.1 - Entalpia de dissociação do metano calculada (LIAO; ZHANG (1998)).

(ΔH_s eV)	**Ru**	**Rh**	**Ir**	**Ni**	**Pd**	**Pt**	**Cu**	**Ag**	**Au**
$CH_{4,s} \rightarrow CH_{3,s} + H_s$	0,06	0,12	0,50	0,03	0,71	0,63	1,60	2,76	2,31
$CH_{3,s} \rightarrow CH_{2,s} + H_s$	0,05	-0,26	-0,15	0,18	0,82	0,65	1,15	2,33	1,92
$CH_{2,s} \rightarrow CH_s + H_s$	-0,44	-0,73	-0,66	-1,26	-0,24	-0,71	1,32	2,15	1,08
$CH_s \rightarrow C_s + H_s$	0,34	0,20	0,59	0,24	0,15	0,44	2,37	2,84	2,71
$CH_{4,s} \rightarrow C_s + 4H_s$	0,01	-0,67	0,28	-0,81	1,44	1,01	6,44	10,08	8,02

As desidrogenações ilustradas na equação 2.8, quando na fase gasosa (reação sem os índices *s*), os valores de ΔH_g são CH_3-H 4,85eV; CH_2-H 5,13eV; CH-H 4,93eV; e C-H 3,72eV. No níquel, o primeiro passo da desidrogenação é praticamente termoneutro. Para as subseqüentes desidrogenações das espécies CH_x, dois passos são exotérmicos e os outros passos são levemente endotérmicos. No paládio e na platina, um passo é levemente exotérmico, e os outros, pouco endotérmicos. Para o ródio, três passos são suavemente exotérmicos e os outros levemente endotérmicos. Para os metais de cunhagem, todos os passos são razoavelmente endotérmicos (LIAO; ZHANG (1998)).

A soma das entalpias para os quatro passos dá a entalpia de dissociação total. Este é um valor mais realista da atividade do metal na dissociação do metano. O valor obtido para os diversos metais está na última linha da tabela 2.1. A dissociação total é bastante exotérmica sobre o níquel e o ródio; é levemente endotérmica no rutênio e no irídio; e é endotérmica no paládio e na platina. Isso indica que a dissociação do metano no níquel e no ródio é termodinamicamente mais favorável que nos outros metais (LIAO; ZHANG (1998)).

Industrialmente, catalisadores a base de níquel são amplamente utilizados nos processos de produção de hidrogênio frente à reação de reforma a vapor do metano, uma vez que oferecem uma atividade catalítica apreciável, uma boa estabilidade e um baixo preço (CORBO; MIGLIARDINI (2006); FRENI (2000); LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT (2005)).

AYABE e colaboradores (2003) no estudo da atividade catalítica de 2% em peso de diferentes metais suportados em alumina em relação à reação de reforma autotérmica do metano, verificaram uma seqüência de atividade em que o Rh> Pd> Ni> Pt> Co. As condições de reação foram 16,7% de CH_4, 1,7% de O_2, 41,6% de H_2O e 40% N_2.

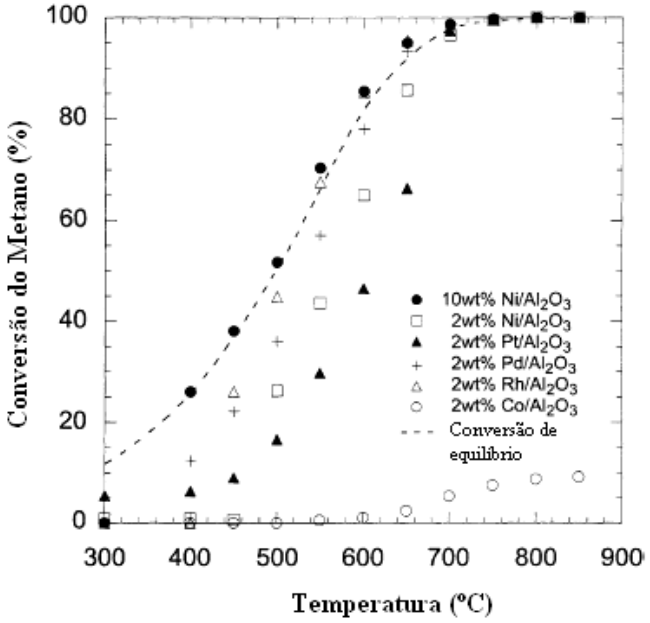

Figura 2.2: Conversão do metano em função da temperatura de reação para diferentes catalisadores perante a reforma autotérmica do metano. Condição reacional: 16,7% de CH_4, 1,7% de O_2, 41,6% de H_2O e 40% N_2 (AYABE e colaboradores (2003)).

Os autores analisaram também a atividade do catalisador 10%Ni/Al_2O_3 e observaram que este catalisador apresentou maior atividade que o catalisador 2%Rh/Al_2O_3, conforme apresentado na Figura 2.2. Este resultado indica mais uma vez, que o catalisador de níquel

apresentou uma boa relação atividade/custo, sendo muito eficaz para a produção de hidrogênio a partir das reações de reforma do metano. Entretanto, eles são insatisfatórios com respeito à formação de coque, que é a principal causa de desativação de catalisadores (LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT (2005); WANG; LU (1998)).

Os catalisadores disponíveis comercialmente são compostos por NiO suportados em materiais cerâmicos, tais como α-Al_2O_3, MgO, ZrO_2. A composição do catalisador pode variar de 7% a 79% em peso. Geralmente, a dispersão e a área metálica do níquel dependem da quantidade de metal depositada no suporte. Dessa maneira, a área metálica aumenta com o aumento da quantidade de níquel, mas o aproveitamento dos cristalitos diminui, devido à baixa dispersão. Alguns autores preparam catalisadores com alta quantidade de níquel finamente disperso, mas estes catalisadores mostraram uma tendência à sinterização durante a reação (FRENI e colaboradores (2000)).

2.2.1 – Suportes

Estudos recentes demonstraram que o suporte tem um papel muito importante na reação de reforma do metano, e que ele pode influenciar de maneira significativa na atividade e estabilidade do catalisador (ROH e colaboradores (2001); ROH e colaboradores (2004-a); ROH e colaboradores (2004-b)).

Muitos catalisadores comerciais são preparados com suportes que apresentam uma interação com a fase metálica. Estudos mostraram que esse fator pode ser responsável por uma inibição na sinterização da fase metálica (LISBOA (2005)).

Suportes como alumina (Al_2O_3), que são considerados relativamente mais baratos do que outros sistemas, são empregados em catalisadores de níquel a fim de minimizar custos de promotores. Além disso, a alumina proporciona alta área superficial ao catalisador, o que vem a melhorar a dispersão do metal e, consequentemente, sua atividade.

Como dito antes, em alguns catalisadores existem interações metal-suporte. No caso de catalisadores Ni/γ-Al_2O_3, é comum ocorrer reações concorrentes na superfície da alumina quando esta é impregnada com íons Ni^{2+} e aquecido a temperaturas acima de 600ºC. Uma das reações produz o composto $NiAl_2O_4$, denominado aluminato de níquel (Equação 2.9). A outra reação leva à segregação de óxido de níquel livre (DIAS (2005)).

$$NiO + Al_2O_3 \rightarrow NiAl_2O_4 \qquad \Delta H = -5{,}6 \text{ kJ/mol} \qquad (2.9)$$

AYABE e colaboradores (2003) estudaram o efeito do suporte em catalisadores de níquel para a reação de reforma autotérmica do metano. Os autores observaram que as amostras 10%Ni/Al_2O_3 e 10%Ni/ZrO_2 apresentaram atividades catalíticas semelhantes. Já a amostra 10%Ni/SiO_2 apresentou uma conversão de metano mais baixa, como pode ser observado na Figura 2.3. Os autores atribuíram a baixa atividade do catalisador 10%Ni/SiO_2 a uma dissolução do óxido de níquel na matriz da sílica durante o processo de preparação.

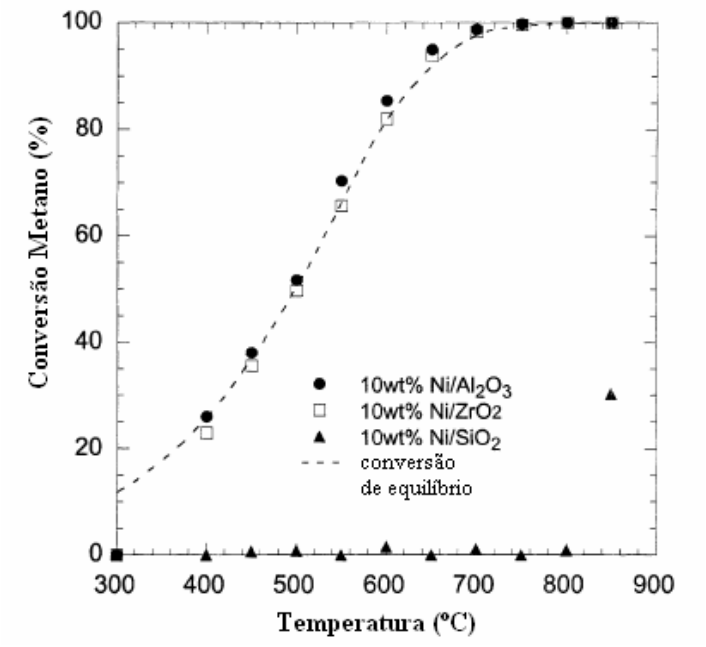

Figura 2.3: Conversão do metano em função da temperatura para catalisadores de níquel suportados em Al_2O_3, ZrO_2 e SiO_2. (AYABE e colaboradores (2003)).

Diversos outros autores estudaram catalisadores de níquel suportado em alumina em reações de reforma do metano (PARIZOTTO e colaboradores (2006); REQUIES e colaboradores (2006); WANG; ZHANG (2005)).

Existem também catalisadores de outros metais como Pt e Pd (CULLIS; WILLATT (1983); MATTOS e colaboradores (2002)) suportados em alumina para a reação de oxidação parcial do metano. MATTOS e colaboradores (2002) estudaram o efeito do suporte na estabilidade de catalisadores a base de platina. Os resultados de conversão em função do tempo para catalisadores suportados em alumina estão apresentados na Figura 2.4:

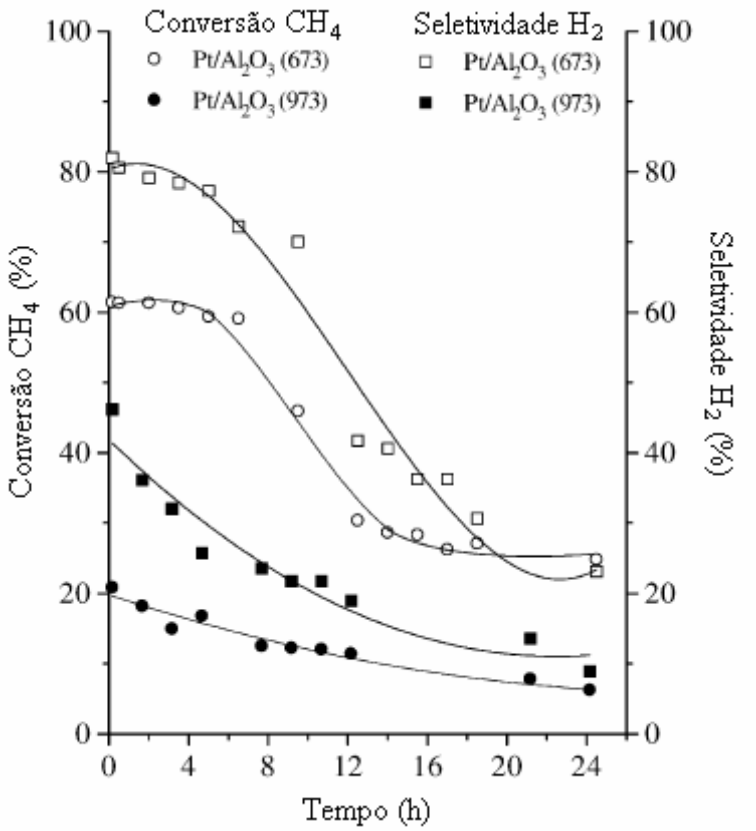

Figura 2.4: Conversão de metano em função do tempo e seletividade para a formação de H_2 das amostras Pt/Al_2O_3 (673K), Pt/Al_2O_3 (973K). (MATTOS e colaboradores (2002)).

Comparando os catalisadores Pt/Al_2O_3 (673K) e Pt/Al_2O_3 (973K) (Figura 2.4), observa-se atividades catalíticas diferentes. De acordo com os autores, um dos fatores que pode promover a quebra do metano em H_2 e CO é a alta dispersão metálica. Este fato justifica o baixo desempenho catalítico mostrado pelo catalisador Pt/Al_2O_3 (973K), que apresentou apenas 10% de dispersão metálica, quando comparado ao catalisador calcinado a mais baixa temperatura, que apresentou 48% de dispersão. Entretanto, observa-se novamente que apenas a dispersão metálica não é garantia de uma boa performance catalítica, já que ambos os catalisadores apresentaram baixas conversões de metano ao final das 24 horas de reação. Portanto, além da dispersão do metal, é necessário também outras importantes propriedades como o armazenamento de oxigênio e o poder redutor do catalisador, que podem auxiliar na limpeza da superfície catalítica de possíveis depósitos de carbono.

Por isso, óxidos redutíveis como CeO_2 e/ou $CeZrO_2$ são cada vez mais estudados (PASSOS e colaboradores (2005); ROH e colaboradores (2004-b); WANG; LU (1998)) no intuito de melhorar o desempenho catalítico dos catalisadores de níquel em reações de reforma. Estes óxidos apresentam várias vantagens devido às suas propriedades redox:

- Resistência térmica ao suporte;
- Melhoram a dispersão do metal;
- Ajudam na redução e oxidação do metal suportado;
- Diminuem a formação de coque na superfície devido à alta capacidade de estocar oxigênio.

MATTOS e colaboradores (2002) estudaram também catalisadores de Pt suportado em ZrO_2 e $CeZrO_2$ para a reação de oxidação parcial do metano. Os resultados de conversão do metano em função do tempo são apresentados na Figura 2.5.

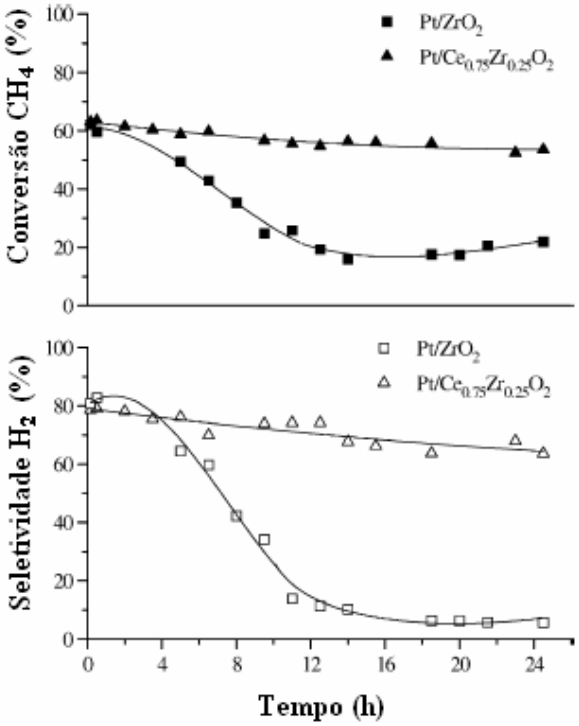

Figura 2.5: Conversão do metano em função do tempo e seletividade para a formação de H_2 das amostras Pt/ZrO_2 e $Pt/CeZrO_2$. (MATTOS e colaboradores (2002)).

A participação do suporte na remoção do carbono fica bastante evidente quando se compara o comportamento dos catalisadores Pt/ZrO_2 e $Pt/CeZrO_2$ (Figura 2.5). Os valores de dispersão metálica são bastante próximos, respectivamente 27 e 20% (MATTOS e colaboradores (2002)), o que está de acordo com os valores de conversão inicial, também semelhantes. Entretanto, o catalisador Pt/ZrO_2 desativa-se fortemente durante a reação, e de acordo com os autores este fato é devido a sua baixa capacidade de armazenamento de oxigênio. Porém, a boa performance catalítica apresentada, pela amostra contendo o óxido misto de cério e zircônio, é atribuída ao aumento do número de vacâncias de oxigênio em

conseqüência da adição do zircônio à rede cristalina do óxido de cério. Desta forma, o oxigênio da rede cristalina do CeO_2 é facilmente liberado para a superfície catalítica promovendo, assim, a retirada do coque evitando a desativação. Portanto, o óxido misto de cério e zircônio apresenta-se como um suporte potencial a ser utilizado em catalisadores, já que este possui importantes propriedades, como o armazenamento de oxigênio e a habilidade de doar este oxigênio (HORI e colaboradores (1998); MATTOS e colaboradores (2002)).

ROH e colaboradores (2001) analisando catalisadores de níquel suportados em diferentes materiais observaram que, para as reações de reforma do metano, o catalisador 15%Ni/$CeZrO_2$ apresentou maior atividade catalítica nas condições reacionais estequiométricas, conforme é apresentado na Figura 2.6.

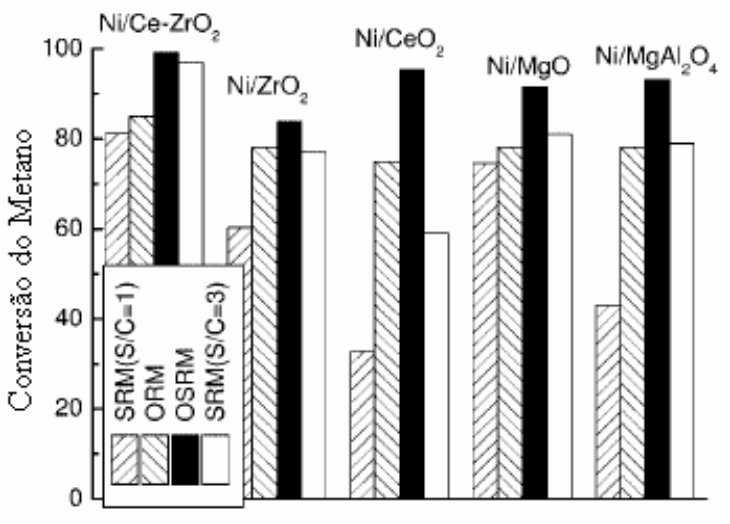

Figura 2.6: Conversão do metano para as reações de reforma do metano em catalisadores de níquel suportado. (ROH e colaboradores (2001)).

Os autores observaram que as maiores conversões foram para a reação de reforma autotérmica do metano, mas, independente da reação, o catalisador suportado em óxido misto de cério e zircônio apresentou maiores valores de conversão do metano. Os autores esquematizaram o efeito do suporte nas reações de reforma para as várias camadas do catalisador, como apresentado na Figura 2.7. A camada superior representa o níquel em partículas relativamente livres, em uma camada intermediária estão as partículas de níquel com forte interação com suporte, representada por Ni-Ce-Zr-O_x, tudo isto sustentado pelo suporte $CeZrO_2$. A alta capacidade de armazenamento de oxigênio do cério é baseada na habilidade de estocar e liberar, reversivelmente, uma grande quantidade de oxigênio, respondendo às condições da reação. Em condições redutíveis, o cério é parcialmente

reduzido e produz espécies ativas de oxigênio a partir da água, o qual reage com depósitos de carbono.

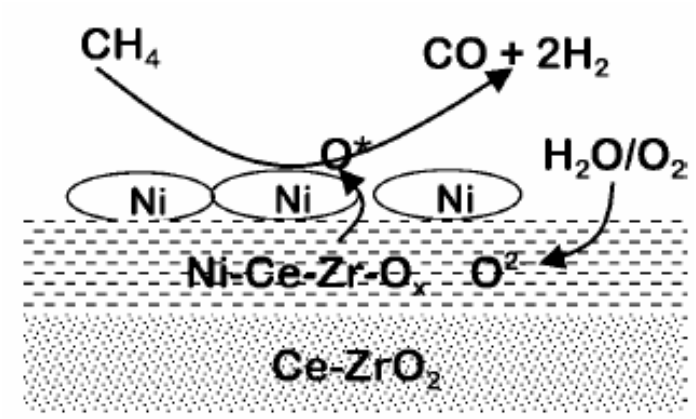

Figura 2.7: Esquema da produção de gás de síntese em catalisadores $Ni/CeZrO_2$.

Na literatura, existem também mais trabalhos que relataram o comportamento do sistema cério-zircônio em reações de reforma do metano. Em todos eles observa-se que o sistema $CeZrO_2$ é eficiente tanto na manutenção da área metálica superficial como na retirada de depósitos carbonáceos da superfície catalítica (LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT (2005); ROH e colaboradores (2004-b); XU; WANG (2005)).

2.2.2 – Promotores

Uma outra alternativa para tentar melhorar a estabilidade e atividade de catalisadores de níquel frente às reações de reforma do metano é o uso de promotores, os quais têm sido motivos de intensa pesquisa (DIAS; ASSAF (2004); TOMISHIGE e colaboradores (2002); TRIMM (1999); ZHANG e colaboradores (2003)).

Uma das formas de ação de promotores no aumento da estabilidade de metais como Pt, Ir, Ag e Cu (TRIMM (1999)) é baseado num mecanismo denominado controle de tamanho de partícula (*ensenble size control*), no qual o promotor delimitaria a superfície do níquel, gerando partículas de tamanho suficiente, apenas, para a reação de reforma e insuficiente para originar os filamentos de carbono.

A formação de uma liga superficial Ni-promotor, embora possa modificar as propriedades do Ni para a reforma, seria interessante para evitar a formação do carbeto de níquel (TRIMM (1999)). Deve-se, no entanto, utilizar um segundo metal que permaneça na superfície do catalisador. A formação de ligas superficiais é termodinamicamente favorecida,

em termos de energia de segregação e energia de mistura quando a energia de mistura tem valor > 0 (formação de liga) e energia de segregação < 0 (adsorbato permanece na superfície), como apresentado nas Figuras 2.8 e 2.9 (LARSEN; CHORKENDORFF (1999)).

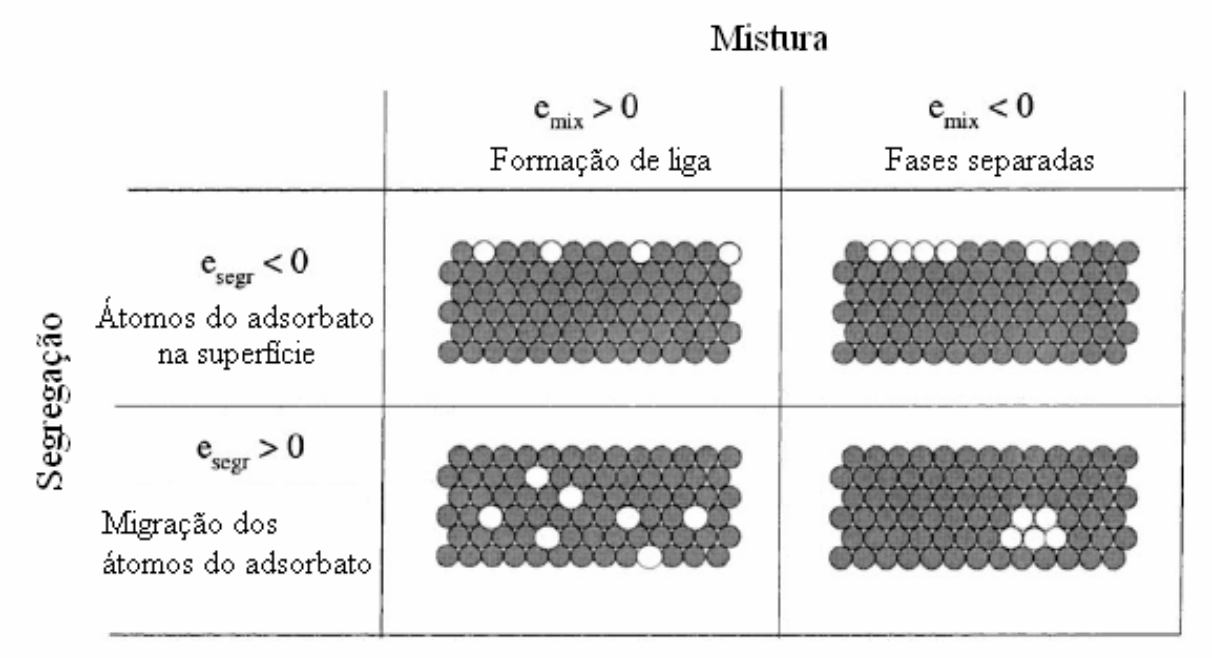

Figura 2.8: Comportamento de quatro diferentes bimetálicos através dos cálculos das energias de mistura e segregação, onde o branco representa os átomos do adsorbato e o cinza representa os átomos do substrato (LARSEN; CHORKENDORFF (1999)).

		Mistura	
		$e_{mix} > 0$ Formação de liga	$e_{mix} < 0$ Fases separadas
Segregação	$e_{segr} < 0$ Átomos de adsorbato na superfície	Co*, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au / Fe Rh, Pd, Ag, Pt, Au / Co Cu*, Rh, Pd, Ag, Pt, Au / Ni Pd, Ag, (Pt), Au / Cu Fe*, Co*, Ni*, Pt, Au / Ru (Fe*), Ni*, Pt, [Au] / Rh Au / Pd	Ni, Cu / Fe ([Fe]), [Ni], Cu / Co Cu*, Rh, Pd, Ag / Ru Cu, Pd, Ag / Rh Ag* / Pd Ag*, Au / Pt
	$e_{segr} > 0$ Migração dos átomos de adsorbato	Ru / Co Fe*, [Co*], Ru / Ni Ni* / Cu (Co*) / Rh Fe*, Co*, Ni*, (Cu*) / Pd Co*, Ni*, Cu*, Rh*, Pd*, Pt*, (Au) / Ag Fe*, Co*, Ni*, Cu*, Ru*, Rh*, ([Pd*]) / Pt Fe*, Co*, Ni*, Cu*, Rh*, Pd*, (Ag*), Pt* / Au	Fe*, Co*, Ru, [Rh] / Cu Ru* / Rh Ru, Rh*, [Pt*] / Pd Fe*, Ru* / Ag Ru* / Au

Figura 2.9: Sistemas bimetálicos contendo metais de transição e metais nobres como adsorbatos e substratos (adsorbatos/substratos) com quatro diferentes comportamentos (LARSEN; CHORKENDORFF (1999)).

Levando em consideração a combinação destes dois fatores, Figuras 2.7 e 2.8, metais como Cu, Rh, Pd, Ag, Pt e Au teriam essa propriedade de formação de liga superficial com o Ni (LARSEN; CHORKENDORFF (1999)).

A adição de platina em catalisadores de níquel tem sido bastante estudada. Sabe-se que esta adição apresenta muito bons resultados com relação à promoção da atividade do catalisador em diversos processos.

TOMISHIGE e colaboradores (2002) estudando catalisadores níquel-platina observaram que este sistema apresentou-se bastante ativo para a reforma seca e para a reforma autotérmica seca (com dióxido de carbono ao invés da água) do metano. Para a reforma autotérmica seca do metano, os autores verificaram que catalisadores 0,3%Pt-10%Ni/Al_2O_3 preparados por impregnação seqüencial exibiram atividades mais altas em menores temperaturas de leito, tanto em relação aos catalisadores bimetálicos preparados por co-impregnação quanto aos monometálicos. Este efeito foi atribuído ao aumento da redutibilidade do níquel, via formação de liga e/ou *spillover* de hidrogênio.

LI e colaboradores (2006) analisaram catalisadores bimetálicos níquel-platina para a reação de reforma autotérmica do metano preparados por diferentes métodos, e observaram que os dois catalisadores, preparados por impregnação sucessiva e co-impregnação, apresentaram conversões semelhantes e valores de razão H_2/CO próximos. Entretanto, a adição de platina pelo método de impregnação sucessiva foi mais eficiente em termos de inibição de formação de pontos quentes. A amostra Pt/Ni apresentou uma temperatura do leito menor que os catalisadores monometálicos de Ni e Pt, sugerindo "efeito sinérgico" entre os sítios de platina e de níquel.

Também é verificado o efeito promotor da platina, do paládio e do irídio em catalisadores Ni/γ-Al_2O_3 para a reação de reforma autotérmica do metano. DIAS; ASSAF (2004) estudando o efeito promotor destes elementos em catalisadores de níquel observaram que todos estes promotores apresentaram conversões de metano superiores ao catalisador monometálico de Ni. Para as amostras promovidas por Pt e Pd foram testados dois teores de promotores e para ambas as amostras, os catalisadores de menor teor foi o mais ativo. Observou-se, também, que as concentrações de H_2 e CO produzidas durante a reação para as amostras promovidas, foram maiores que para o catalisador não promovido.

A adição de paládio a catalisadores de níquel suportados em γ-alumina para a reforma a vapor de n-octano, melhora significativamente a atividade deste catalisador, aumentando também a seletividade a hidrogênio em relação ao catalisador monometálico de

níquel. A presença do paládio também aumenta a estabilidade quanto à deposição de carbono (ZHANG e colaboradores (2003)).

Também é verificado o efeito promotor de rutênio em catalisadores de Ni suportados em uma mistura de MgO, La_2O_3 e Al_2O_3 para a reação de reforma a vapor do m-cresol. ISHIHARA e colaboradores (2005) observaram que a amostra promovida por Ru apresentou maior atividade e maior estabilidade durante o teste catalítico.

Catalisadores a base de ferro tem sido amplamente estudados na reação de deslocamento gás-água (water gas-shift) a altas temperaturas (NATESAKHAWAT e colaboradores (2006)). Como apresentado antes, esta reação ocorre paralelamente às reações de reforma do metano. A adição de ferro a catalisadores de níquel pode auxiliar como um bom promotor frente às reações de reforma, pois o ferro pode contribuir para uma maior formação de hidrogênio através da reação de deslocamento gás-água.

O efeito da adição de prata (até 0,6%) a catalisadores de níquel já foi verificado, observando-se um aumento significativo na estabilidade em relação à deposição de carbono dos catalisadores 15%Ni/Al_2O_3 na reforma a vapor do metano. No entanto, a adição de baixos teores deste metal leva a uma diminuição da atividade do catalisador (PARIZOTTO (2003)).

2.2.3 – Mecanismo

Mesmo após muitos estudos, permanecem indefinidos e contraditórios, os caminhos detalhados a nível molecular para a conversão do metano em gás de síntese e carbono e seu efeito cinético para as concentrações dos reagentes. Medidas cinéticas são, geralmente, corrompidas, uma vez que existem gradientes de temperatura, nas altas temperaturas requeridas para as reações endotérmicas, que requerem a ativação da forte ligação C – H e pelas significantes, porém muitas vezes desprezadas quando estão próximas ao equilíbrio, contribuições de reações inversas (LISBOA (2005)).

Dois mecanismos são sugeridos para a oxidação parcial catalítica do metano: o indireto, no qual produz-se, inicialmente, H_2O e CO_2, que em contato com o CH_4 restante, reagem na reforma a vapor e reforma com CO_2 respectivamente, produzindo CO e H_2; e o mecanismo direto, onde o CO e H_2 são obtidos diretamente da oxidação dos produtos da pirólise do CH_4.

HU; RUCKENSTEIN (1996) estudando catalisadores de níquel suportados em La_2O_3 para a reação de oxidação parcial do metano em um intervalo de temperatura de 450 a 700ºC, observaram que CO e H_2 são os produtos primários obtidos na oxidação parcial, o que prova

que a reação segue o mecanismo de pirólise sugerido por outros autores, como apresentado nas seguintes reações:

$$CH_4 + S \rightarrow --- \rightarrow C_{(s)} + 4H_{(s)} \quad (2.10)$$

$$O_{2\ (g)} + S \rightarrow 2O_{(s)} \quad (2.11)$$

$$C_{(s)} + O_{(s)} \rightarrow CO_{(s)} \quad (2.12)$$

$$CO_{(s)} \rightarrow CO_{(g)} \quad (2.13)$$

$$CO_{(s)} + O_{(s)} \rightarrow CO_{2(s)} \quad (2.14)$$

$$CO_{2(s)} \rightarrow CO_{2(g)} \quad (2.15)$$

$$H_{(s)} + H_{(s)} \rightarrow H_2 \quad (2.16)$$

$$O_{(s)} + 2H_{(s)} \rightarrow H_2O_{(s)} \quad (2.17)$$

Os autores observaram também, que espécies de C e O são formadas facilmente na superfície de catalisadores reduzidos. A dessorção do CO formado ocorre mais rápida que sua geração e que a formação de CO a partir de $C_{(s)}$ e $O_{(s)}$ é a etapa controladora na oxidação do metano a CO e H_2.

JIN e colaboradores (2000) estudando o mecanismo da oxidação parcial do metano a gás de síntese em catalisadores Ni/Al_2O_3 analisaram a ativação do metano e observaram que o metano se dissocia na superfície do níquel metálico da seguinte forma:

$$CH_4 + Ni^0 \rightarrow Ni---C + 4H \quad (2.18)$$

$$H + H \rightarrow H_2 \quad (2.16)$$

Os autores observaram que a ativação do CH_4 sobre o NiO segue um mecanismo em duas etapas. Primeiro, a interação do metano com o NiO envolve principalmente a oxidação completa do metano, produzindo CO_2 e H_2O e, simultaneamente, o NiO é reduzido a Ni^0. E, então, o metano é dissociado na superfície do Ni^0. A acumulação de espécies Ni---C na superfície do catalisador resulta em um decréscimo no número de sítios ativos Ni^0, e com isso há uma diminuição na conversão do metano. A interação do metano com o NiO pode ser representada de acordo com a seguinte equação:

$$4NiO + CH_4 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4Ni^0 \quad (2.19)$$

Analisando a ativação do O_2, os autores observaram que podem ser formadas duas espécies contendo oxigênio. A espécie proveniente da ativação do oxigênio sobre os sítios de Ni^0 é chamada móvel, $Ni^{\delta+}$---$O^{\delta-}$, enquanto que a espécie Ni^{2+}_O^{2-} está presente na superfície Ni^0/NiO. Sendo assim, as espécies Ni---C podem reagir com essas duas espécies contendo oxigênio de acordo com as seguintes reações:

$$Ni\text{---}C + Ni^{\delta+}\text{---}O^{\delta-} \rightarrow 2Ni^0 + CO \quad (2.20)$$

$$Ni\text{---}C + 2Ni^{2+}_O^{2-} \rightarrow 3Ni^0 + CO_2 \quad (2.21)$$

Os autores, então, propuseram as seguintes etapas para o mecanismo da oxidação parcial em catalisadores a base de níquel:

$$2Ni^0 + O_2 \rightarrow 2NiO \quad (2.22)$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (2.23)$$

(sobre NiO)

$$CH_4 + 4NiO \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4Ni^0 \quad (2.19)$$

(processo transiente em temperatura crítica)

$$CH_4 + Ni^0 \rightarrow Ni\text{---}C + 4H \quad (2.18)$$

(Ni---C: espécie ativa superficial contendo C)

$$H + H \rightarrow H_2 \quad (2.16)$$

$$O_2 + 2Ni^0 \rightarrow 2(Ni^{\delta+}\text{---}O^{\delta-}) \quad (2.24)$$

($Ni^{\delta+}$--- $O^{\delta-}$: espécie móvel superficial contendo O)

$$Ni\text{---}C + Ni^{\delta+}\text{---}O^{\delta-} \rightarrow 2Ni^0 + CO \quad (2.25)$$

$$2H + Ni^{\delta+}\text{---}O^{\delta-} \rightarrow H_2O \quad (2.26)$$

$$CO + Ni^{\delta+}\text{---}O^{\delta-} \rightarrow CO_2 \quad (2.27)$$

Ni^0 é inicialmente oxidado a NiO antes de iniciar a reação (etapa 1). Sobre o NiO ocorre a oxidação completa do CH_4 até certo ponto, resultando em um rápido aumento da temperatura no leito catalítico. A uma temperatura crítica, além da completa oxidação do metano, ocorre a redução transiente do NiO a Ni^0 pelo metano, levando a uma formação adicional de CO_2 e H_2O (etapa 3). A ativação dissociativa do metano forma espécies superficiais Ni---C e H_2. As espécies Ni---C podem então reagir com as espécies $Ni^{\delta+}$--- $O^{\delta-}$, derivadas da ativação do O_2, formando CO. Esta etapa pode ser a determinante para a

oxidação parcial do metano, uma vez que a migração superficial dessas duas espécies tende a ser relativamente lenta, quando comparada com a rápida ativação do CH_4 e do O_2.

MATTOS e colaboradores (2002) estudando a oxidação parcial do metano, para catalisadores de platina, observaram que a transformação do metano em gás de síntese pode ser explicada por meio de um mecanismo indireto, em que o metano sofre, inicialmente, combustão total, seguido da reforma do metano, não convertido, com H_2O e CO_2 formados previamente. As reações abaixo demonstram o mecanismo:

Etapa 1: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

Etapa 2: $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$

$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

MATTOS e colaboradores (2002) também observaram que, no caso do catalisador Pt/Al_2O_3, ocorre a inibição da segunda etapa da reforma do metano, devido a depósitos de carbono na superfície catalítica. Entretanto, segundo os autores, no caso da amostra $Pt/CeZrO_2$, não há depósitos ($C_{(s)}$), por causa da habilidade de regeneração da superfície catalítica proveniente da alta capacidade de armazenar oxigênio atribuída ao sistema $CeZrO_2$.

Dessa forma, o mecanismo pelo qual a oxidação parcial do metano se processará será definido pelo catalisador utilizado, bem como pelas condições reacionais utilizadas no processo.

Para a reação de reforma autotérmica do metano, não há um consenso no mecanismo da reação, sendo, muitas vezes, considerada um acoplamento dos mecanismos da reforma a vapor do metano com a oxidação parcial.

LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT (2005) estudando a reação de reforma a vapor do metano para catalisadores $Ni/Ce_xZr_{1-x}O_2$, observaram que a formação de CO_2 para catalisadores de $Ni/CeZrO_2$ e Ni/CeO_2 é atribuído ao mecanismo das reações de redox, entre o CH_4 e o oxigênio da rede cristalina (O_x) da superfície do CeO_2 e $CeZrO_2$, que produz H_2 e CO. Mas o óxido reduzido pode reagir com a água alimentada, produzindo mais H_2 e devolvendo o O_x para o óxido. O mecanismo proposto para esta reação está apresentado a seguir:

$$CH_4 + 2S \leftrightarrow CH_3\text{-}S + H\text{-}S \quad (2.28)$$

$$CH_3\text{-}S + S \leftrightarrow CH_2\text{-}S + H\text{-}S \quad (2.29)$$

$$CH_2\text{-}S + S \leftrightarrow CH\text{-}S + H\text{-}S \quad (2.30)$$

$$CH\text{-}S + S \leftrightarrow C\text{-}S + H\text{-}S \quad (2.31)$$

$$C\text{-}S + O_x \leftrightarrow CO + O_{x-1} + S \quad (2.32)$$

$$CO + O_x \leftrightarrow CO_2 + O_{x-1} \quad (2.33)$$

$$2H\text{-}S \leftrightarrow H_2 + 2S \quad (2.34)$$

$$H_2O + O_{x-1} \leftrightarrow O_x + H_2 \quad (2.35)$$

Onde S é o sítio superficial das reações.

Segundo DONG e colaboradores (2002), na reação de reforma autotérmica do metano, este adsorve dissociativamente na superfície de Ni, enquanto H_2O e O_2 adsorvem competitivamente, tanto no Ni, como no suporte $CeZrO_2$, conforme esquematizado pela Figura 2.10.

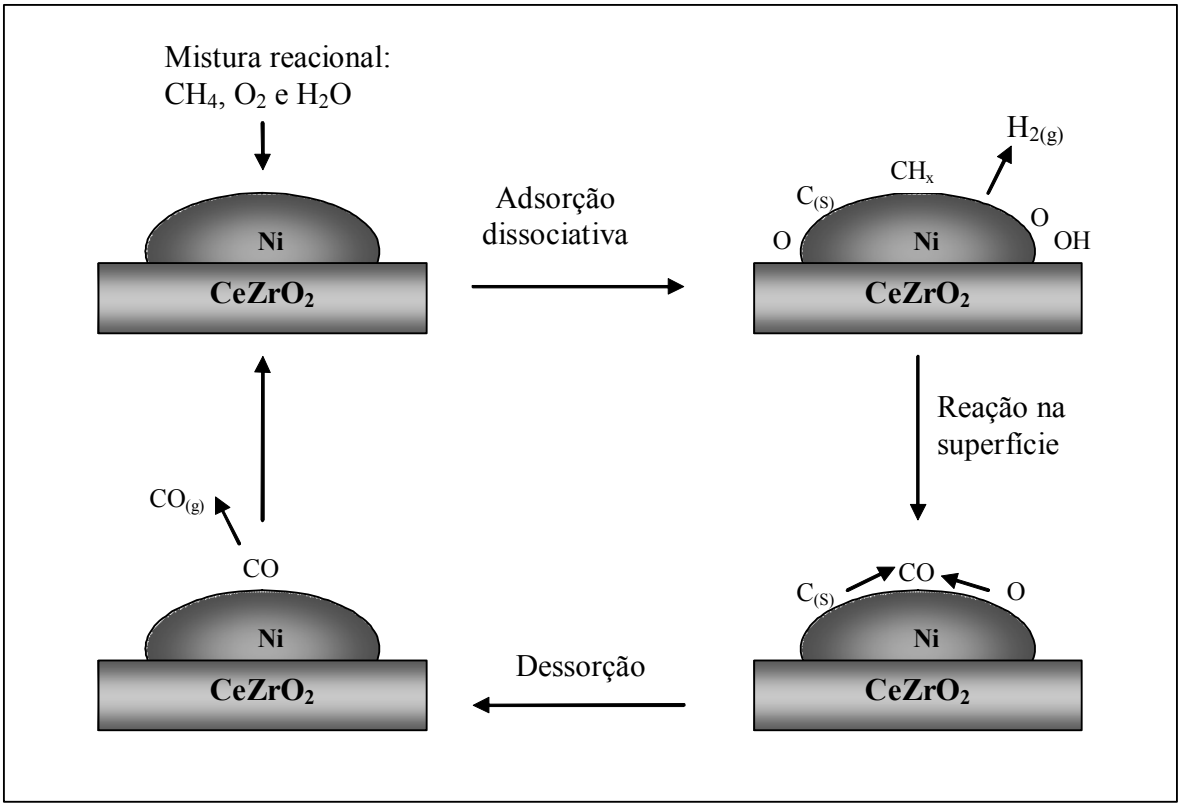

Figura 2.10: Mecanismo da reação de reforma autotérmica do metano em catalisadores $Ni/CeZrO_2$. (DONG e colaboradores (2002)).

Desta maneira, é razoável que a superfície do catalisador esteja ocupada principalmente por C, CH_x, O e OH. Visto que O_2 adsorve de forma dissociativa mais fácil que a H_2O, no Ni e no suporte, a cobertura de espécies de O provenientes do O_2 é maior que espécies de O e OH da adsorção dissociativa da H_2O. Como resultado, o C intermediário da

dissociação do CH_4 poderá reagir primeiro com espécies de O da adsorção dissociativa do O_2 para produzir CO. A oxidação parcial do metano procede mais rápido que a reforma a vapor. Assim, a conversão de metano é mais alta quando se adiciona O_2 à reforma a vapor do metano.

2.3 – Técnicas de Caracterização

Catalisadores a base de óxido misto $CeZrO_2$ são muito usados em diversos processos industriais. Sendo assim, a literatura está repleta de trabalhos científicos correlacionando suas propriedades físicas e químicas à sua atividade catalítica. Diversas são as técnicas que podem ser utilizadas para caracterizar estes catalisadores, porém, esta revisão aborda somente as técnicas utilizadas nesta dissertação.

2.3.1 – Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X permitem a identificação das fases cristalinas presentes no sólido analisado. Nesta técnica, um feixe de raios X incide sobre o sólido causando difração, devido ao espalhamento elástico dos elétrons da substância. Para um comprimento de onda específico λ, a rede cristalina fornece um máximo de intensidade em ângulos de incidência específicos. Com base nas posições dos picos, pode-se identificar as fases cristalinas presentes em uma amostra.

A seguir será apresentado, como efeito ilustrativo, o resultado obtido por PARIZOTTO e colaboradores (2006), que estudaram catalisadores de níquel suportados em γ-alumina. Através do difratograma é possível observar, como esperado pelos autores, que os picos de difração da γ-alumina são menos intensos para a amostra contendo maior teor de Ni, assim como os picos de NiO são menos intensos para a amostra contendo menor teor metálico. Mas a diferença mais marcante entre as amostras é a existência de picos de difração em 19,2 e 60,5º, relativos ao $NiAl_2O_4$, espécie existente em amostras que sofreram tratamento térmico acima de 600ºC ou espécies contendo baixo teor de Ni. Estes resultados indicam que a análise de DRX permite identificar fases onde as substâncias se encontram com forte interação.

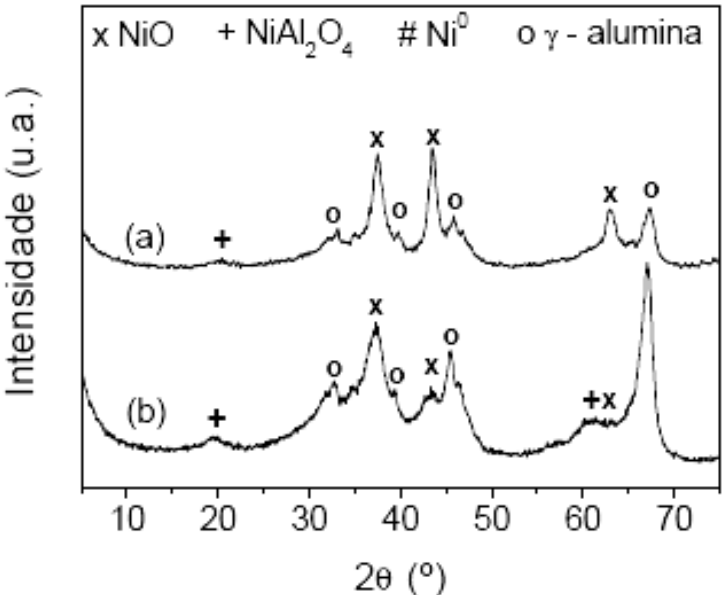

Figura 2.11: Difratogramas de raios X das amostras (a) 15NiAl e (b) 5NiAl na forma oxidada.

Em catalisadores a base de óxidos mistos de cério e zircônio, a formação ou não de uma solução sólida é um fator muito relevante, pois as propriedades de armazenamento de oxigênio e a habilidade de doar este oxigênio são funções da formação de uma solução sólida (HORI e colaboradores (1998)).

A técnica de difração de raios X foi utilizada por HORI e colaboradores (1998), que estudaram o efeito da adição do óxido de zircônio na rede cristalina do óxido de cério. Os suportes foram preparados em quatro diferentes composições: CeO_2, $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ e $Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$. Um dos métodos utilizado foi a precipitação de hidróxidos a partir de soluções aquosas de nitrato de cério (+4) e nitrato de zircônio. Os hidróxidos de cério e zircônio foram precipitados pela adição de excesso de hidróxido de amônia. O precipitado foi lavado com água destilada e calcinado a 773 K, por 1 hora. A platina foi impregnada em todos os suportes, utilizando solução aquosa de $Pt(NH_3)_4Cl_2$. Na análise dos difratogramas obtidos dos catalisadores, os autores tomaram como base para a sua discussão os picos de maior intensidade: 2θ = 28,6º e 33,1º, correspondentes à fase cúbica do CeO_2 e 2θ = 30,2; 34,5 e 35,3º para a fase tetragonal do ZrO_2 como pode ser observado na Figura 2.12, através das linhas tracejadas e sólidas respectivamente.

Para o catalisador $Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, os autores observaram que a adição de 25% de zircônio não resultou em uma fase isolada de zircônio, mas os picos de cério foram deslocados de 2θ = 28,6º para 2θ = 29º e de 2θ = 33,1º para 2θ = 33,5º. De acordo com os autores, este deslocamento é um indicativo que ocorreram mudanças nos parâmetros da rede cristalina do óxido de cério, o que evidenciaria que o CeO_2 e ZrO_2 formaram uma solução

sólida. Este comportamento de deslocamento do pico também foi observado para os demais catalisadores, o que indica mudanças nos parâmetros de rede e comprovam a formação de uma solução sólida.

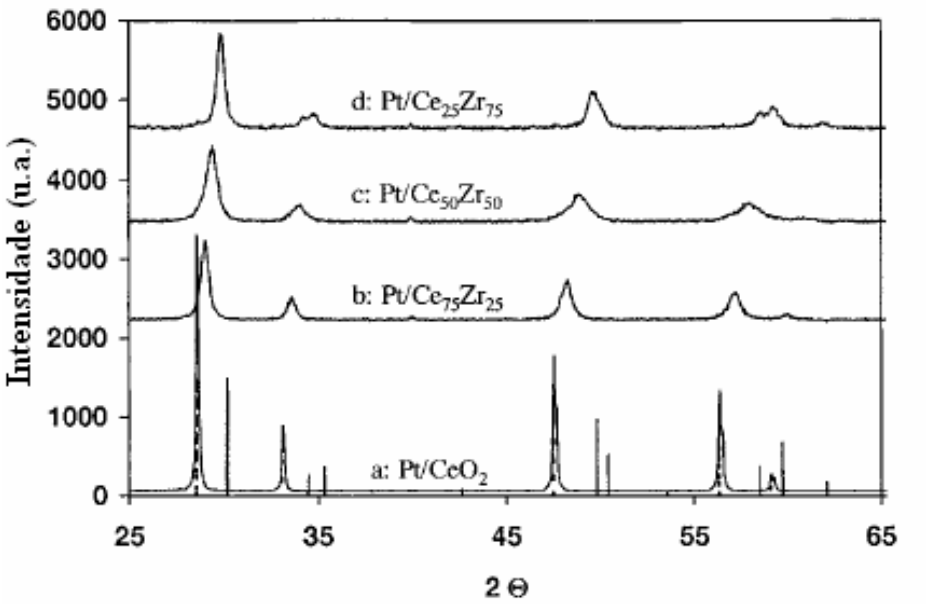

Figura 2.12: Difratogramas de raios X dos catalisadores Pt/CeO_2 e $Pt/Ce_xZr_{1-x}O_2$ preparados por precipitação, calcinados a 723 K. As linhas tracejadas são características do CeO_2 de fase cúbica e as linhas sólidas são características do ZrO_2 de fase tetragonal (HORI e colaboradores (1998)).

ROH e colaboradores (2002) observaram a presença da estrutura cristalina tetragonal no suporte $Ce_{0,20}Zr_{0,80}O_2$. Enquanto que BOZO e colaboradores (2000) observaram que tanto o CeO_2 quanto as soluções sólidas $Ce_{0,83}Zr_{0,17}O_2$, $Ce_{0,67}Zr_{0,33}O_2$ e $Ce_{0,60}Zr_{0,40}O_2$ apresentam estrutura cristalina cúbica de face centrada enquanto o ZrO_2 e a solução sólida $Ce_{0,47}Zr_{0,53}O_2$ foram cristalizadas com estrutura cristalina monoclínica.

DIAS; ASSAF (2002) estudando catalisadores de Ni/Al_2O_3 promovidos por platina, observaram através de análises de difração de raios X, que teores de promotor de 0,05% e 0,3%, não são suficientes para interferir na estrutura do catalisador. As fases de óxido de níquel e alumina são as predominante devido, principalmente, ao baixo teor deste metal nobre.

DINIZ (2004) também utilizou a análise de DRX para caracterizar suas amostras. Os difratogramas obtidos "*in situ*" dos catalisadores calcinados e reduzidos estão apresentados nas Figuras 2.13 e 2.14.

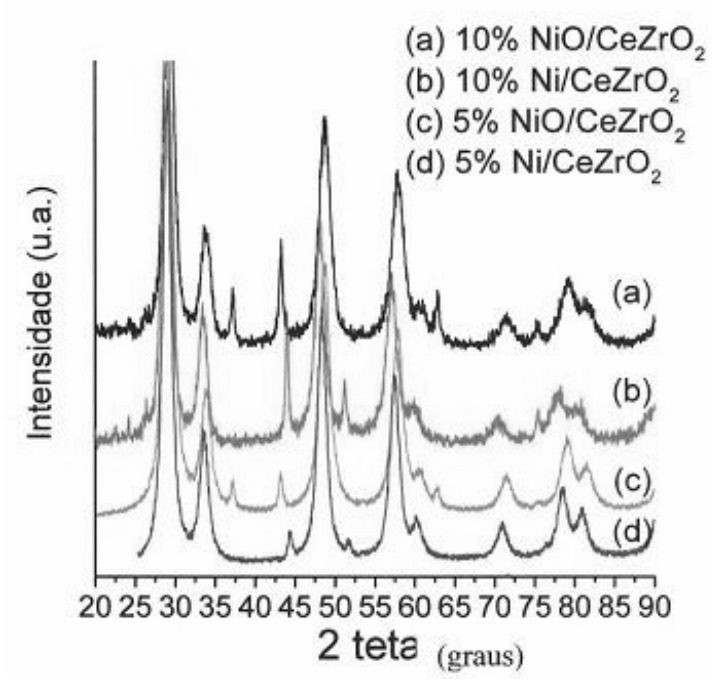

Figura 2.13: DRX dos catalisadores 5 e 10%Ni/$CeZrO_2$ calcinados e reduzidos (DINIZ (2004)).

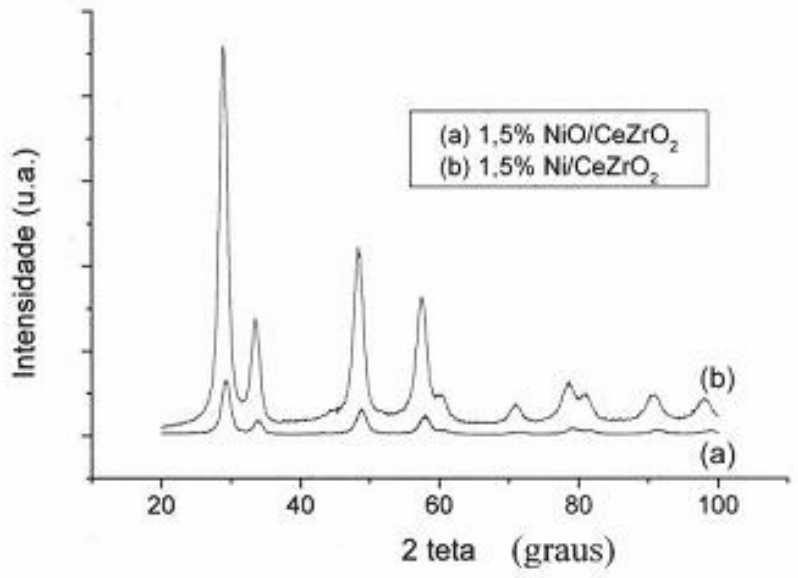

Figura 2.14: DRX dos catalisadores 1,5%Ni/$CeZrO_2$ calcinado e reduzido (DINIZ (2004)).

Todos os difratogramas, sejam de amostras calcinadas ou reduzidas, apresentaram a fase $CeZrO_2$, caracterizados pela presença dos picos situados em 2θ = 29,1; 33,5; 48,8 e 57,7º. O autor evidenciou a formação de uma solução sólida, assim como apresentados por outros autores citados acima. A presença de NiO e Ni^0 também foi verificada devido à existência de picos situados em 2θ = 43,2º e 62,5º para NiO e em 2θ = 44,3º para Ni^0. O autor fez uma

ampliação dos picos na faixa de 2θ de 42º a 45º para as amostras 5 e 10%Ni/$CeZrO_2$, e afirmou que todo o níquel metálico formado durante a redução é oriundo do NiO presente nas amostras calcinadas. Na amostra calcinada, foi observado apenas picos correspondentes a NiO e depois da redução, estes picos desaparecem e formam-se os correspondentes à fase reduzida, ou seja, o Ni^0.

2.3.2 – Redução à Temperatura Programada (TPR)

Através da técnica de redução a temperatura programada á possível conhecer a natureza das fases oxidas presentes (precursoras do catalisador), o grau de redução e o grau de interação entre elas. Basicamente, a técnica consiste em submeter o catalisador a uma atmosfera redutora, geralmente uma mistura contendo Hidrogênio e Argônio ou Hidrogênio e Hélio em uma concentração de hidrogênio de 2 a 5% em volume, elevando a temperatura a uma taxa determinada (10 K/min).

PASSOS e colaboradores (2005) utilizaram a técnica de redução à temperatura programada para caracterizar amostras de platina suportadas em óxidos $Ce_xZr_{1-x}O_2$. A caracterização foi feita com e sem a presença de platina. Os resultados do TPR dos suportes estão apresentados na Figura 2.15.

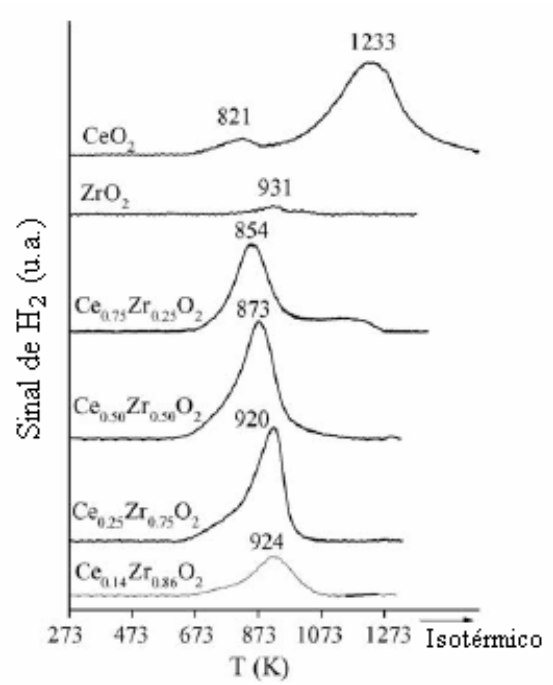

Figura 2.15: Perfis de redução à temperatura programada dos suportes: CeO_2, ZrO_2, $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, $Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$, $Ce_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ e $Ce_{0,14}Zr_{0,86}O_2$. (PASSOS e colaboradores (2005)).

Observa-se que o suporte CeO_2 apresentou um pequeno pico de redução de H_2 a 821 K e um grande consumo de H_2 a 1233 K. HORI e colaboradores (1998), KASPAR e colaboradores (1999), MOITINHO e colaboradores (2001), PASSOS e colaboradores (2005), TROVARELLI (1997) atribuem o pico de redução a temperatura mais baixa à redução do CeO_2 que se encontra na superfície da amostra, enquanto o pico de redução a temperatura mais elevada é atribuído à redução do cério bulk, ou seja, do Ce do interior da amostra, representado pela equação abaixo:

$$2CeO_2 + H_2 \rightarrow Ce_2O_3 + H_2O \qquad (2.36)$$

Para o suporte ZrO_2, observa-se que praticamente não houve redução, apresentado apenas um pequeno pico de consumo de hidrogênio próximo a 931 K. Nota-se que as amostras de óxido misto cério e zircônio apresentaram um forte consumo de H_2 entre 854 e 924 K, sendo que aumentando a quantidade de Zr, o pico de redução se desloca para temperaturas mais elevadas (PASSOS e colaboradores (2005)).

BOZO e colaboradores (2000) reportam a presença de um único pico de redução para o óxido misto $CeZrO_2$. Os autores afirmam que a quantidade de H_2 consumida nas amostras compostas pelo $CeZrO_2$ é muito maior do que a necessária para reduzir o óxido de cério superficial, isto implica dizer que várias camadas deste óxido contribuem para a redução, sugerindo que a adição de ZrO_2 à rede do CeO_2 promove a redução de Ce bulk.

MATTOS e colaboradores verificaram que os resultados de redução à temperatura programada (TPR) mostraram um aumento na redutibilidade com a adição de ZrO_2. Esse alto grau de redução resultou no aumento da mobilidade de oxigênio do bulk do suporte para a superfície metálica, permitindo uma contínua remoção dos depósitos de carbono favorecendo a estabilidade do catalisador. Sendo assim, os catalisadores de Pt/CeO_2-ZrO_2 foram mais estáveis que Pt/ZrO_2 para a reação de oxidação parcial do metano.

PASSOS e colaboradores (2005) observaram também que a adição da platina promoveu a redução do suporte e que esta promoção é devido ao *spillover* de hidrogênio das moléculas do metal no suporte.

ROH e colaboradores (2002) utilizaram a técnica de TPR para caracterizar amostras de níquel suportado em diferentes materiais. Os resultados da análise estão apresentados na Figura 2.16.

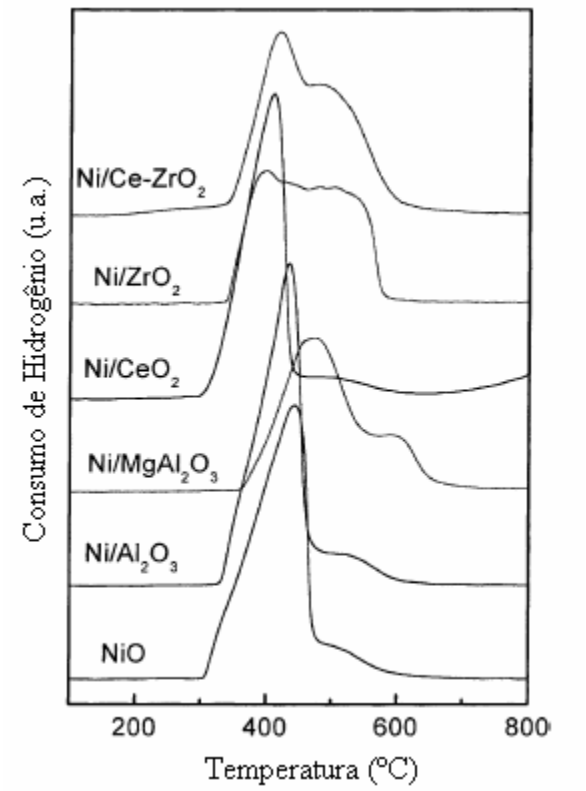

Figura 2.16: Perfis de redução em catalisadores de Ni. (ROH e colaboradores (2002)).

Generalizando, os autores atribuíram os picos de redução a temperatura mais baixa à redução de partículas de NiO relativamente livres, enquanto que os picos a temperatura mais alta foram atribuídos à redução de espécies complexas de NiO com forte contato com o suporte óxido. Observa-se que a amostra pura de NiO apresentou um acentuado pico de redução a 420ºC seguido de um pequeno ombro. A amostra $Ni/CeZrO_2$ apresentou dois picos de redução até 640ºC. Os autores relataram que existe uma interação entre o Ni e os óxidos mistos $CeZrO_2$ ou que há uma incorporação de átomos de Ni nos suportes mistos, fazendo com que o cério se torne mais redutível, ajudando assim a produzir a mobilidade do oxigênio durante a reação de reforma. Dessa forma, a atividade de remoção do coque provavelmente será aumentada através da participação do oxigênio proveniente de moléculas de H_2O e de moléculas de O_2 (ROH e colaboradores (2002); DONG e colaboradores (2002)).

Catalisadores de níquel suportados em alumina foram caracterizados através da técnica de TPR por PARIZOTTO e colaboradores (2006). Os autores analisaram o efeito do teor de níquel (5 e 15%) nas propriedades catalíticas das amostras. A amostra $15\%Ni/Al_2O_3$ reduziu completamente em temperaturas abaixo de 600ºC indicando a presença de espécies com baixa interação metal/suporte. Já a amostra $5\%Ni/Al_2O_3$ apresentou picos de redução entre 350 e 850ºC, sendo que o pico presente em 830ºC corresponde à redução de espécie

$NiAl_2O_4$. Picos de redução a temperaturas mais altas, referentes a espécies de aluminato de níquel, também foi verificado por outros autores como LU e colaboradores (1998).

LI e colaboradores (2006) caracterizaram suas amostras bimetálicas de platina-níquel suportadas em γ-alumina através da análise de TPR. Os autores prepararam seus catalisadores por dois métodos diferentes: o primeiro por co-impregnação e o segundo por impregnação sucessiva. Para os catalisadores das duas preparações houve um deslocamento do pico de redução para mais baixas temperaturas quando comparado ao catalisador monometálico de níquel. Porém, a amostra preparada por impregnação sucessiva apresentou este deslocamento ainda maior, indicando que a adição de platina sucessiva facilitou a redução da amostra.

DIAS; ASSAF (2002) caracterizaram suas amostras de Ni/Al_2O_3 promovidas por platina, através da técnica de redução à temperatura programada e verificaram que apesar dos baixos teores de promotor (0,05% - I-PtNiAl e 0,3% - II-PtNiAl), estes são suficientes para influenciarem significativamente na etapa de redução do catalisador. Observa-se, através da Figura 2.17, que no catalisador sem promotor, o processo de redução se inicia em cerca de 400ºC, com baixa intensidade, tornando-se significativo a partir de 500ºC, tendo seu máximo próximo a 750ºC. Já nas amostras promovidas com platina, é observado o mesmo número de picos apresentado pela amostra não promovida, porém a região de redução mais intensa se deslocou para a região de 500ºC.

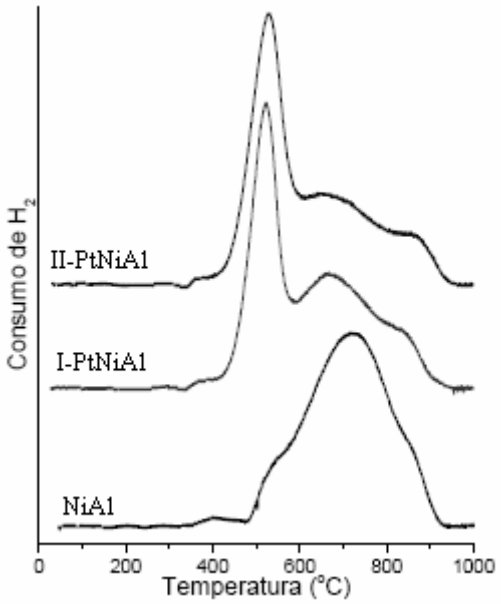

Figura 2.17: Redução a temperatura programada das amostras Ni/Al_2O_3 promovidas por Pt (DIAS; ASSAF (2002)).

Este resultado foi explicado pelos autores, pela facilidade de redução da platina que, no estado metálico, adsorve hidrogênio dissociativamente com muita facilidade. Assim, durante o processo de redução, forma-se platina metálica em temperatura mais baixa que a necessária para a redução do Ni^{2+}, que adsorve e dissocia o hidrogênio. Este H se moverá para a superfície do óxido de níquel, reduzindo-o mais facilmente que a molécula não dissociada (*spillover*).

2.3.3 – Dessorção de CO_2 a Temperatura Programada (TPD-CO_2)

Esta técnica é utilizada para caracterizar e quantificar a força dos sítios básicos existentes e a capacidade redox dos catalisadores após serem ativados. Basicamente, podemos dizer que estamos fazendo uma titulação usando uma substância ácida (CO_2/óxido ácido) para caracterizar os sítios de caráter básico.

A técnica consiste em promover a ativação do catalisador, em seguida faz-se a saturação deste com CO_2 (quimissorção de CO_2) e por fim procede-se a dessorção deste gás através de aquecimento, acompanhando os sinais através de um espectrômetro de Massas.

HOU; YASHIMA (2004) utilizaram a técnica de dessorção à temperatura programada de CO_2 para caracterizar os catalisadores Ni/Mg/Al usando uma taxa de aquecimento de 20 K/min até a temperatura de 1073 K. Os autores observaram que a adsorção de CO_2 aumentava com o aumento da área superficial dos catalisadores e diminuía com o tamanho de partículas de níquel. A baixa adsorção de CO_2 em catalisadores Ni/MgO pode estar relacionada ao fato de que apenas uma pequena quantidade de Ni metálico pode ser reduzida por causa da estabilidade da solução sólida Ni-Mg-O. Relataram também, que o aumento da quantidade de CO_2 adsorvido pode produzir mais espécies de oxigênio na superfície do catalisador contribuindo para uma alta atividade, baixa formação de coque e alta estabilidade para a reação de reforma do metano.

ROH e colaboradores (2002) também utilizaram a técnica de dessorção de CO_2 à temperatura programada para caracterizar as amostras de níquel. Os resultados do TPD-CO_2 estão apresentados na Figura 2.18.

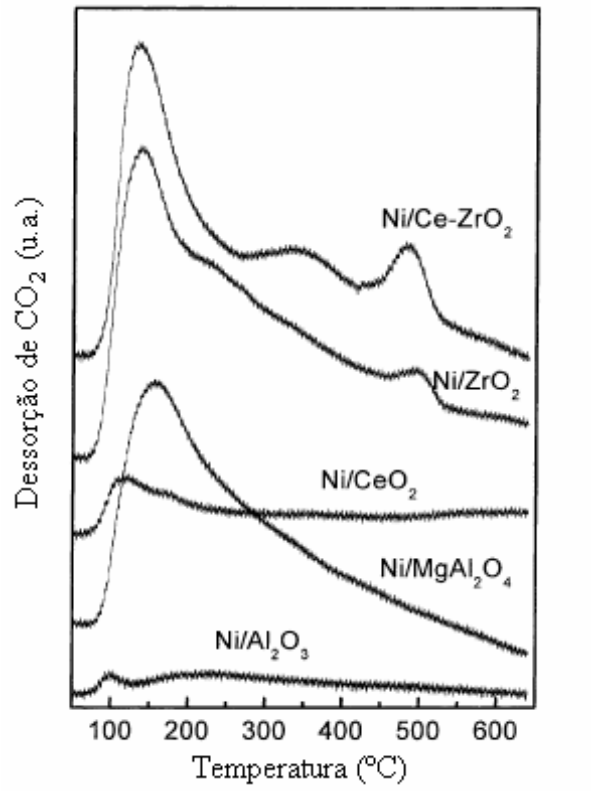

Figura 2.18: Perfis de dessorção de CO_2 em catalisadores de Ni. (ROH e colaboradores (2002)).

Observa-se que a amostra Ni/Al_2O_3 apresentou um pequeno pico de dessorção a temperatura de 100ºC. SONG; PAN (2004) também caracterizaram a amostra Ni/Al_2O_3 pela técnica de TPD-CO_2, e não observaram nenhum pico de dessorção para a amostra, indicando que tanto o níquel quanto a alumina não apresentaram forte interação com o CO_2.

A amostra $Ni/CeZrO_2$ (Figura 2.18) exibiu três picos de dessorção. ROH e colaboradores (2002) observaram que a área dos picos a 350 e 490ºC aumentou com a adição de Ce, sugerindo que ambos, médio e forte sítios básicos, aumentaram com a adição de Ce ao ZrO_2. Os autores relataram que fortes sítios básicos inibem a formação de carbono na superfície catalítica.

2.3.4 – Dispersão Metálica

Várias são as técnicas utilizadas para avaliar a dispersão metálica de catalisadores: microscopia eletrônica, difração de raios X, quimissorção de gases como H_2 e CO. Entretanto, estas técnicas apresentam algumas desvantagens. A técnica de microscopia eletrônica é de difícil execução no caso de catalisadores suportados em CeO_2 e $CeZrO_2$. Já a técnica de quimissorção baseia-se na quimissorção seletiva de um determinado gás na superfície

metálica. Os gases mais utilizados para estas medidas são hidrogênio e monóxido de carbono. Porém, o CO e o H_2 podem ser adsorvidos tanto no metal quanto no óxido de cério, gerando assim imprecisão no resultado de dispersão metálica.

Reações modelos têm sido utilizadas para avaliar a dispersão metálica de catalisadores a base de óxido misto de cério-zircônio. A desidrogenação do cicloexano pode ser uma boa alternativa, já que reações insensíveis à estrutura têm sido usadas como técnica de caracterização para catalisadores que apresentem a interação metal-suporte. Uma reação insensível à estrutura é aquela cuja freqüência de rotação (TOF) é independente do tamanho das partículas ou dos planos cristalográficos expostos. Portanto, nestas condições, os átomos metálicos expostos são considerados como sítios igualmente ativos.

A desidrogenação catalítica do cicloexano consiste na formação de benzeno e hidrogênio, conforma mostrado na reação 2.37.

$$C_6H_{12} \Longleftrightarrow C_6H_6 + 3H_2 \qquad (2.37)$$

Esta reação é largamente estudada, pois apresenta a vantagem de não gerar reações secundárias, produzindo apenas benzeno e hidrogênio, e em relação diretamente proporcional à área metálica. Entretanto, são encontrados poucos trabalhos na literatura para catalisadores de níquel para esta reação.

LISBOA (2005) utilizou a reação de desidrogenação do cicloexano para determinar a dispersão do níquel nos catalisadores suportados em diferentes materiais, entre eles, suportes a base de cério e óxido misto de cério e zircônio. Os resultados da desidrogenação do cicloexano foram obtidos a 260ºC e os valores de dispersão aparente foram calculados a partir da atividade do catalisador 10%Ni/α-Al_2O_3. Os valores de taxa de reação e de dispersão obtidos para todos os catalisadores são apresentados na tabela abaixo. Observa-se que o catalisador 10%Ni/ZrO_2 apresentou maior valor de taxa de desidrogenação do cicloexano, indicando maior número de sítios ativos. LISBOA (2005) observou também, que este catalisador apresentou uma maior atividade na reação de reforma autotérmica do metano.

Tabela 2.2: Valores de taxa de reação obtidos na reação de desidrogenação do cicloexano a 260ºC e valores de dispersão determinados através dessa reação (LISBOA (2005)).

Catalisadores	**Taxa de desidrogenação ($x\ 10^{-3}$ mol/hg_{cat})**	**Dispersão Aparente (%)**
10%Ni/α-Al_2O_3	4,4	0,7
10%Ni/γ-Al_2O_3	0,8	0,1
10%Ni/CeO_2	3,8	0,6
10%Ni/ZrO_2	4,6	0,7
10%Ni/$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$	4,4	0,7
10%Ni/$Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$	4,3	0,7
10%Ni/$Ce_{0,22}Zr_{0,78}O_2$	4,3	0,7

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Este capítulo consiste na descrição de todos os procedimentos experimentais empregados na preparação dos catalisadores, nos experimentos de caracterização das amostras e nos testes catalíticos, detalhando as condições, os materiais e os equipamentos.

3.1 – Matéria Prima e Equipamentos

- Reagentes utilizados para preparação dos catalisadores:
  - Água Deionizada;
  - Hidróxido de Amônio;
  - Nitrato de Zircônio Hidratado (Aldrich) – PM=231,22;
  - Nitrato de Amônio e Cério (Aldrich) – PM=548,23g/gmol;
  - Al_2O_3 (Degussa) – PM= 102 g/gmol;
  - Nitrato de Níquel;
  - Nitrato de Platina;
  - Nitrato de Paládio;
  - Nitrato de Prata;
  - Nitrato de Ferro.
- Reagentes para o teste catalítico:
  - Hidrogênio (99,99%);
  - Metano (99,99%);
  - Água Deionizada;
  - Oxigênio (99,99%);
  - Hélio (99,99%).
- Gases para caracterização e pré-tratamento dos catalisadores:
  - Hélio (99,99%);
  - Hidrogênio (99,99%);
  - Mistura gasosa contendo 2% de H_2 em Argônio;
  - Dióxido de carbono(99,99%).
- Equipamentos:

- Reatores de leito fixo em "U" de vidro pirex e quartzo;
- Fornos de cerâmica;
- Saturador;
- Mufla;
- Banho termostatizado TE-184;
- Termopares tipo K;
- Programadores de temperatura Therma;
- Estufa;
- Bomba de vácuo para lavagem de reatores;
- Cromatógrafo a gás, marca Shimadzu, modelo GC-17A;
- Espectrômetro de massa do tipo Quadrupolo da Balzers, modelo Omnistar (QMS 200);
- Aparelho para medida de área específica Quantsorb Jr.;
- Difratômetro de Raios-X marca RIGAKU, modelo Miniflex;
- Microcomputador;
- Vidrarias de laboratório em geral (pipeta, cadinho, bureta, etc).

3.2 - Preparação dos catalisadores

3.2.1 – Preparação dos suportes

Foram preparados catalisadores de níquel suportados em óxido misto de cério-zircônio e em alumina para servir de referência, visto que Ni/Al_2O_3 é o catalisador que mais se aproxima do utilizado industrialmente. A alumina utilizada foi fornecida pela Sazol, e denominada Catapal A. Primeiramente, realizou-se a calcinação desta alumina na temperatura de 1173 K por 6 horas, com a finalidade de estabilizar a área específica.

O suporte, $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, foi preparado pela mesma técnica de precipitação utilizada por HORI e colaboradores (1998). Utilizou-se como precursor de cério o $NH_4Ce(NO_3)_3$ e como precursor de zircônio o $ZrO_2(NO_3)_2$.

O procedimento experimental para a preparação do óxido misto de cério-zircônio (50:50) consistiu em adicionar um excesso de hidróxido de amônio a uma solução aquosa dos precursores de cério e de zircônio. Durante a etapa de adição do NH_4OH, a solução aquosa dos precursores permaneceu sob agitação constante. Em seguida, o precipitado foi lavado com

água deionizada, para a eliminação do hidróxido de amônio, e calcinado em mufla pré-aquecida a 500ºC durante 4 horas.

3.2.2 – Impregnação dos metais

Os catalisadores de níquel foram preparados pela técnica de impregnação seca usando como precursor o nitrato de níquel.

Na técnica de impregnação seca utiliza-se um volume de solução dos precursores igual ao volume de poros do suporte a ser impregnado. Para determinação deste volume, foram feitas, previamente, medidas do volume de poros do suporte pela adição de água deionizada, com mistura constante.

Para a impregnação, preparou-se soluções aquosas dos precursores de Ni em concentrações apropriadas para alcançar os teores desejados (1,5%, 5% e 10% em peso de Ni), utilizando uma quantidade de água suficiente para preencher os poros do suporte. Esta solução foi misturada ao $CeZrO_2$ e a alumina (no teor de 10% em peso de níquel) e homogeneizada.

Uma das técnicas utilizada para a impregnação dos catalisadores bimetálicos no suporte foi a co-impregnação seca usando como precursores os nitratos de níquel, platina, paládio, prata e ferro.

Para a co-impregnação, preparou-se soluções aquosas dos precursores de Ni, Ag, Fe, Pt e Pd em concentrações apropriadas para obter teores de 10% em peso de Ni e 0,1% em peso dos promotores.

Após a adição dos metais, os catalisadores foram secos em estufa a 120°C por 2 horas e seguiram para a calcinação em fluxo de 30 mL/min de ar a uma taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura final de 450°C, permanecendo nesta temperatura por 4 horas.

Preparou-se também, catalisadores bimetálicos a partir da técnica de impregnação sucessiva. Para isso, usou-se o catalisador 10%Ni/$CeZrO_2$ previamente preparado. Acrescentou-se o promotor de prata nos teores de 0,1% e 1% em peso de prata. Após a adição do segundo metal, as amostras foram novamente secadas em estufa a 120°C por 2 horas e seguiram para a calcinação conforme descrito anteriormente.

Na Tabela 3.1 estão apresentados os catalisadores bimetálicos e a nomenclatura a ser utilizada.

Tabela 3.1: Teor nominal dos catalisadores preparados com porcentagem em peso e nomenclatura utilizada

Catalisador	Nominação utilizada
10%Ni/$CeZrO_2$	NiCZ
0,1%Ag-10%Ni/$CeZrO_2$	AgNiCZ
0,1%Fe-10%Ni/$CeZrO_2$	FeNiCZ
0,1%Pt-10%Ni/$CeZrO_2$	PtNiCZ
0,1%Pd-10%Ni/$CeZrO_2$	PdNiCZ
0,1%Ag-10%Ni/$CeZrO_2$ (Impregnação sucessiva)	AgNiCZ-s
1%Ag-10%Ni/$CeZrO_2$ (Impregnação sucessiva)	1AgNiCZ-s

3.3 – Caracterização dos Catalisadores

Para o melhor entendimento do desempenho dos catalisadores durante os testes catalíticos, as seguintes técnicas de caracterização foram utilizadas: difração de raios X (DRX), medida da área específica por BET, redução à temperatura programada (TPR), dessorção à temperatura programada de CO_2 (TPD-CO_2) e reação de desidrogenação do cicloexano, que permitam qualificar e quantificar as propriedades físicas e químicas dos catalisadores.

3.3.1 – Área Específica BET

Os experimentos foram realizados em um equipamento Quantasorb Jr. dotado com um detector de condutividade térmica, sendo as medidas feitas em sistema dinâmico a temperatura de 77 K.

Antes das medidas de adsorção de nitrogênio, as amostras foram previamente secas em fluxo de hélio a 423 K, durante 12h. A adsorção do N_2 no sólido foi realizada à temperatura de nitrogênio líquido. Foram realizadas medidas em diferentes condições de pressão parcial do nitrogênio, através da variação da concentração do nitrogênio em uma corrente de hélio.

Admitindo-se como válidas as hipóteses de B.E.T., com baixas pressões parciais para que não haja condensação capilar, aplicou-se a Equação (3.1) para determinação do volume da monocamada adsorvida sobre a superfície do catalisador.

$$\frac{P}{V.(P^{sat}-P)} = \frac{1}{c.Vm} + \frac{(c-1).P}{Vm.c.P^{sat}} \tag{3.1}$$

Onde: P é a pressão de operação;

V é o volume de gás adsorvido;

P^{sat} é a pressão de saturação do nitrogênio;

c é uma constante relativa às entalpias de adsorção e condensação do gás;

Vm é o volume da monocamada de adsorção.

Com o valor de Vm, calculou-se o número de moléculas adsorvidas na monocamada a partir da Equação (3.2). Sabendo que uma molécula de N_2 ocupa $16{,}2 \times 10^{-20}$ m^2 a 77 K, determinou-se a área específica dos catalisadores.

$$n = \frac{Vm.N_A}{VM} \tag{3.2}$$

Onde: n é o número de moléculas adsorvidas;

N_A é o número de Avogadro;

VM é o volume molar do gás na CNTP.

3.3.2 - Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X, em planos de distância reticular "d", obedece à condição de reflexão de Bragg:

$$\lambda = 2*d*sen(\theta) \tag{3.3}$$

Na qual:

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 (3.3).

A técnica de difração de raios X é adequada para calcular o tamanho dos cristais na faixa de 3-50 nm. A precisão na 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%.

As análises de DRX de todos os catalisadores foram realizadas em um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, utilizando radiação CuKα (1,540 Å). Estas análises foram efetuadas utilizando 2θ entre 25 e 65°, utilizando um passo de 0,04° e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

Os difratogramas foram usados para determinar o tamanho médio das partículas de óxido de níquel, através do alargamento do pico de difração situado em 2θ = 43,36° e à meia altura (β), pela equação de Scherrer:

$$d(nm) = \frac{0{,}1 * K * \lambda}{\{\beta * \cos(\theta)\}} \tag{3.4}$$

Na qual:

λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (CuKα - 1,540 Å)

K é a constante que depende do instrumento e do método empregado para o cálculo de β. Neste caso, K=0,9.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT-RJ).

3.3.3 - Redução à Temperatura Programada (TPR)

As medidas de TPR foram realizadas em um reator de quartzo acoplado a um espectrômetro de massas do tipo Quadrupolo marca Balzers e operadas a pressão atmosférica. O reator foi aquecido por um forno de cerâmica, circundado por uma resistência elétrica ligada a um controlador de temperatura.

A massa de catalisador utilizada em cada análise foi de aproximadamente 300 mg. As amostras foram submetidas à redução a temperatura programada (TPR), utilizando uma mistura contendo 2,010% de hidrogênio em argônio, a uma vazão de 30 mL/min. A temperatura foi aumentada gradativamente a uma taxa de 10 K/min até atingir a temperatura de 1273 K, permanecendo constante por 30 min. O consumo de hidrogênio foi monitorado

durante o aumento de temperatura por meio de um espectrômetro de massas. Para a determinação da quantidade de H_2 consumida pelo catalisador, foram injetados pulsos de hidrogênio após a análise de TPR.

Foram realizados também testes de redução à temperatura programada para amostras 5%Ni/Al_2O_3 e 10%Ni/Al_2O_3 previamente reduzidas a fim de determinar o grau de redução dos catalisadores, com o intuito de verificar se todas as partículas de NiO estão sendo reduzidas na temperatura de redução (773 K), para que este resultado reflita no cálculo de dispersão do níquel. As amostras foram reduzidas sob fluxo de H_2 puro, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min até 773 K permanecendo nesta temperatura por 3 horas. Depois, o fluxo era trocado por He e subia-se a temperatura até 1073 K. Resfriava-se a amostra até temperatura ambiente, ainda sob fluxo de He, e começava o TPR utilizando uma mistura de H_2 em Ar até a temperatura de 1273 K, conforme descrito acima. O grau de redução foi determinado através de uma relação entre o consumo de hidrogênio do TPR da amostra previamente reduzida com o consumo de hidrogênio do TPR da amostra fresca.

3.3.4 – Dessorção a Temperatura Programada de CO_2 (TPD-CO_2)

Inicialmente, as amostras foram ativadas mediante aumento linear de temperatura (10K/min) até 773 K, sob fluxo de 30 mL/min de H_2 puro, permanecendo nesta temperatura por 3 horas. Em seguida, o fluxo de H_2 era trocado por He (30 mL/min) e a temperatura era elevada até 1073 K. Após este procedimento de ativação, resfriava-se a amostra sob fluxo de He até temperatura ambiente. Em seguida, fazia-se a quimissorção substituindo o fluxo de He por um fluxo de CO_2. Após completa quimissorção, fazia-se passar novamente o fluxo de He (50 mL/min) para completa limpeza do CO_2 residual. O TPD de CO_2 procedia-se em seguida, sob fluxo de He e aquecimento a uma taxa de 20 K/min até 1073 K mediante acompanhamento por um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo da Balzers, modelo Omnistar. Ao final do processo, foram injetados pulsos de CO_2 e CO para a determinação da quantidade de CO_2 e CO dessorvidas.

3.3.5 – Desidrogenação do Cicloexano

A mistura reacional foi obtida pela passagem de uma corrente de H_2 através de um saturador contendo cicloexano, a 295K (razão H_2/cicloexano = 12/1). O hidrogênio, um dos produtos da reação, é usado como gás de arraste a fim de evitar altas conversões, uma vez que esta reação é reversível. A composição desta mistura é determinada pela pressão parcial de cicloexano na temperatura do saturador, que será mantida constante pela camisa externa do mesmo, considerando-se o sistema ideal em equilíbrio.

A reação foi realizada em um reator de vidro na forma de U e operada a pressão atmosférica. O reator foi aquecido por um forno de vidro de forma cilíndrica, circundado por uma resistência elétrica ligada a um controlador de temperatura. A análise da composição da mistura gasosa efluente do reator foi realizada através de um cromatógrafo a gás, modelo GC-17A, equipado com um detector de ionização de chama.

A massa utilizada de cada catalisador foi de aproximadamente 25 mg. As amostras foram reduzidas sob fluxo de 30 mL/min de H_2 puro, a uma taxa de 10 K/min até 773 K, sendo mantidas nesta temperatura durante 3 horas. Após a redução, o reator foi resfriado até 523 K. O arraste do cicloexano pelo hidrogênio no saturador era iniciado com o ajuste da vazão para se obter 100 mL/min e permitia-se que a mistura reacional escoasse pelo reator. Media-se a vazão volumétrica da corrente gasosa efluente em um fluxímetro sendo, em seguida, a corrente analisada pelo cromatógrafo de ionização em chama. Este procedimento foi repetido para as outras temperaturas, com diferença de 10 K até a temperatura máxima de 573 K. Conhecendo-se a composição e a vazão da corrente gasosa efluente do reator, calcula-se a taxa de reação de desidrogenação do cicloexano a cada temperatura.

3.4 - Testes Catalíticos

3.4.1 – Unidade Multi propósito

Para os testes catalíticos, 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:

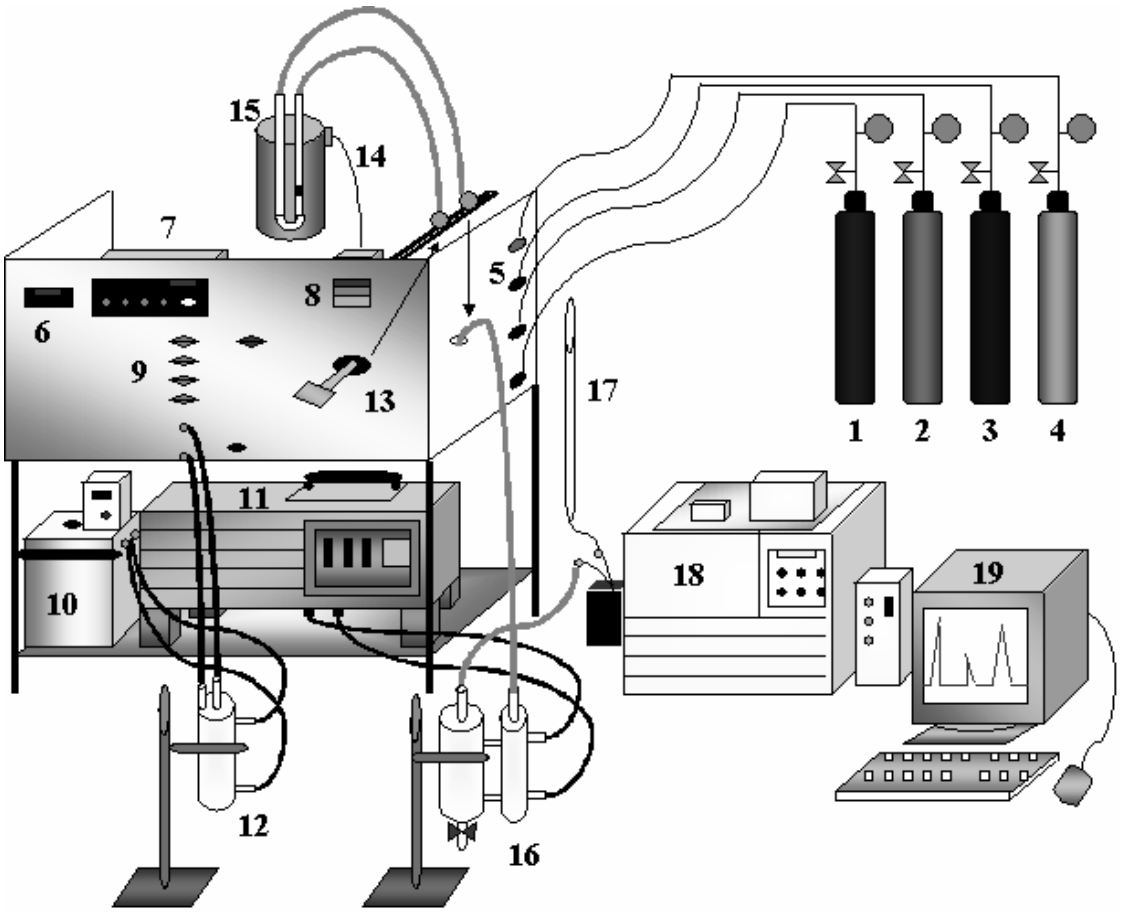

Figura 3.1: Esquema da unidade reacional.

Onde os itens representam: 1- Cilindro de Metano; 2- Cilindro de Hélio; 3- Cilindro de Oxigênio; 4- Cilindro de Hidrogênio; 5- Válvulas de Seleção de gases; 6- Indicador de temperatura da linha; 7- Controlador de Vazão; 8- Controlador de Temperatura do Forno; 9- Válvulas de Bloqueio; 10- Banho Termostático para aquecimento; 11- Banho Termostático para resfriamento; 12- Saturador de alimentação de vapor de água; 13- Válvula by-pass, de 4 vias; 14- Termopar; 15- Reator; 16- Saturador de retirada de água; 17- Medidor de fluxo; 18- Cromatógrafo e 19- Computador.

3.4.2 – Etapas preliminares ao teste catalítico

O catalisador foi devidamente pesado utilizando-se 6 mg do mesmo e 100 mg de quartzo, como diluente, para a oxidação parcial do metano e 12 mg de catalisador para o teste de reforma autotérmica, colocado no reator de quartzo, conectado a tubulação em aço inox da unidade. Toda a linha da tubulação foi aquecida a 453 K 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 (10 K/min) até 773 K, sob fluxo de 30mL/min de H_2 puro, permanecendo 3 horas nesta temperatura. Ao terminar a ativação, trocou-se o fluxo de H_2 por He (30mL/min) e aumentou-se a temperatura até 1073 K (10 K/min), mantendo-se nesta temperatura por um período de 30 minutos. Neste momento, o catalisador encontra-se pronto para receber as cargas de reagentes.

3.4.3 – Reação de Oxidação Parcial do Metano

O teste catalítico iniciou-se com a injeção de carga dos reagentes com o reator em "by-pass" a 1073 K e a pressão atmosférica. A relação entre os reagentes foi CH_4:O_2 de 2:1 sendo o fluxo total de 300 mL/min.

A reação foi realizada a temperatura de 1073 K. Os produtos da reação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo a gás, equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna Hayesep.

As condições cromatográficas utilizadas foram testadas e realizou-se também, medidas de calibrações dos fatores de resposta para cada substância analisada, visando uma quantificação adequada e confiável para os cálculos de conversão e seletividades para os produtos formados. As condições operacionais e cromatográficas utilizadas nas análises estão apresentadas nas Tabelas 3.2 e 3.3, respectivamente.

Tabela 3.2 – Condições reacionais

Vazão: $CH_4 + O_2$	300 mL/min
Proporção entre os reagentes: CH_4:O_2	2:1
T reação	1073 K
T linha	453 K
P reação	1 atm

Tabela 3.3 – Dados operacionais do cromatógrafo e da coluna utilizados.

Coluna	Hayesep
Temperatura do detector	523 K

A conversão do metano foi calculada pela Equação (3.5).

$$X_{CH_4} = \frac{(f^i{}_{CH_4} - f^f{}_{CH_4}) * 100\%}{f^i{}_{CH_4}} \tag{3.5}$$

Sendo:

$f^i{}_{CH_4}$ = fração mássica de metano inicial;

$f^f{}_{CH_4}$ = fração mássica de metano final.

Os cálculos de seletividades para CO, CO_2 e H_2 foram determinados pelas seguintes relações:

$$S_{CO} = \frac{n_{CO} * 100\%}{n_{CO} + n_{CO_2}} \tag{3.6}$$

$$S_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} * 100\%}{n_{CO} + n_{CO_2}} \tag{3.7}$$

$$S_{H_2} = \frac{n_{H_2} * 100\%}{n_{H_2} + n_{H_2O}} \tag{3.8}$$

Sendo **n** a quantidade em termos de mols de saída. As seletividades para CO e CO_2 foram calculadas por balanço de carbono, considerando desprezíveis as quantidades retidas na forma de coque, uma vez que estas são muito pequenas em relação às vazões dos produtos. O número de mols de H_2O é determinado a partir do balanço de hidrogênio, pois antes da análise cromatográfica, remove-se a água dos efluentes.

3.4.4 - Reação de Reforma Autotérmica do Metano

O teste catalítico iniciou-se com a injeção de carga dos reagentes com o reator em "by-pass" a 1073 K e a pressão atmosférica. A relação entre os reagentes foi CH_4:H_2O:O_2 de 2:1:0,5 sendo o fluxo total de 180 mL/min e a temperatura do saturador de 353 K.

Assim como na oxidação parcial do metano, a reação foi realizada a temperatura de 1073 K. Os produtos da reação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo a gás, equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna Hayesep.

A conversão do metano foi calculada pela Equação (3.9).

$$X_{CH_4} = \frac{(F^i{}_{CH_4} - F^f{}_{CH_4}) * 100\%}{F^i{}_{CH_4}} \tag{3.9}$$

Sendo:

$F^i{}_{CH_4}$ = Fluxo molar inicial de metano;

$F^f{}_{CH_4}$ = Fluxo molar final de metano.

Os cálculos de seletividades para CO, CO_2 e H_2 foram determinados pelas seguintes relações:

$$S_{CO} = \frac{F_{CO} * 100\%}{F_{CO} + F_{CO_2}} \tag{3.10}$$

$$S_{CO_2} = \frac{F_{CO_2} * 100\%}{F_{CO} + F_{CO_2}} \tag{3.11}$$

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2} * 100\%}{F_{H_2} + F_{H_2O}} \tag{3.12}$$

Sendo **F** a quantidade em termos de fluxo molar de saída. Assim como para a oxidação parcial do metano, as seletividades para CO e CO_2 foram calculadas por balanço de carbono, considerando desprezíveis as quantidades retidas na forma de coque, uma vez que estas são muito pequenas em relação às vazões dos produtos. O fluxo molar de H_2O é determinado a partir do balanço de oxigênio, pois antes da análise cromatográfica, remove-se a água dos efluentes.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 – Efeito do Teor de Níquel

Estes resultados são referentes à primeira etapa desta dissertação de mestrado cujo objetivo foi avaliar o efeito do teor de níquel frente às reações de reforma autotérmica e oxidação parcial do metano.

4.1.1 - Caracterização dos catalisadores

4.1.1.1 – Área Específica BET

A Tabela 4.1 apresenta a área BET das amostras. Os catalisadores 1,5%Ni/$CeZrO_2$ e 5%Ni/$CeZrO_2$ foram cedidos por DINIZ (2004). Estes catalisadores foram preparados pelo mesmo método que as demais amostras.

Tabela 4.1 – Valores de área específica obtidas pelo método de BET.

Catalisadores	**Área específica (m^2/g_{cat})**
$CeZrO_2$	102
Al_2O_3	127
1,5%Ni/$CeZrO_2$	73
5%Ni/$CeZrO_2$	67
10%Ni/$CeZrO_2$	86
10%Ni/Al_2O_3	111

O valor de área BET para o suporte $CeZrO_2$ está coerente com alguns dados apresentados pela literatura (HORI e colaboradores (1998)). Por outro lado, existem trabalhos que utilizaram o mesmo método de preparação que obtiveram áreas menores como 50 m^2/g, obtidos por LISBOA (2005). Estas diferenças devem se a erros experimentais, e podem ser devido a vários fatores como quantidade do agente precipitante, concentração dos precursores

na solução ou mesmo diferenças nas temperaturas dos fornos de calcinação. A adição de níquel resultou na redução da área específica em relação ao suporte, provavelmente devido ao bloqueio de alguns poros.

A menor área BET das amostras 1,5%Ni/$CeZrO_2$ e 5%Ni/$CeZrO_2$ possivelmente se deve ao fato de que estas amostras foram preparadas anteriormente por DINIZ (2004). Diferenças nos precursores utilizados, especialmente do hidróxido de amônio pode ter contribuído para a obtenção de $CeZrO_2$ com áreas específicas diferentes. No entanto, não é esperado que esta diferença de 22% no valor da área específica entre os catalisadores 5 e 10%Ni/$CeZrO_2$ acarrete grandes diferenças em suas propriedades catalíticas.

Observa-se que a amostra 10%Ni/Al_2O_3 apresentou valor superior de área específica quando comparado com catalisadores Ni/$CeZrO_2$. Este resultado é atribuído à utilização da alumina como suporte que possui inicialmente um valor de área de 127 m^2/g. SUZUKI e colaboradores (2002), comparando catalisadores automotivos de $CeZrO_2$ com $CeZrO_2/Al_2O_3$, também constataram que a Al_2O_3 garantiu uma maior área específica aos catalisadores.

4.1.1.2 – Difração de Raios X (DRX)

Esta técnica foi utilizada no presente trabalho com os objetivos de identificar as fases cristalinas presentes, verificando se houve a formação de uma solução sólida na amostra composta pelo óxido misto de cério-zircônio e, determinar o tamanho dos cristais.

Os catalisadores 1,5% e 5% Ni/$CeZrO_2$ já foram caracterizados por DRX no trabalho de DINIZ (2004), e por isso, serão apresentados apenas os difratogramas das amostras 10%Ni/$CeZrO_2$ e 10%Ni/Al_2O_3. Os catalisadores a base de $CeZrO_2$ apresentam perfis semelhantes diferenciando-se apenas na intensidade dos picos de NiO. Os resultados de DRX para as amostras 10%Ni/$CeZrO_2$ e 10%Ni/Al_2O_3 na forma oxidada, estão apresentados na Figura 4.1 e os picos de difração estão atribuídos às espécies correspondentes conforme reportado por PARIZOTTO e colaboradores (2006), ROH e colaboradores (2002).

Através da análise da Figura 4.1, que mostra os difratogramas de raios X obtidos entre as posições de 2θ = 25º a 70º. Observa-se que as duas amostras apresentaram picos relativos a NiO em 37,2º, 43,2º e 63º. Para o perfil A, é possível verificar a existência de picos relativos à alumina na fase γ e um pico relativo ao $NiAl_2O_4$ que se encontra na posição de 2θ = 60,5º (PARIZOTTO e colaboradores (2006)). A presença de $NiAl_2O_4$ foi também confirmada pela técnica de redução à temperatura programada que será discutida posteriormente. No perfil B, não se observa o surgimento de picos relativos às fases isoladas

de óxido de zircônio, e sim um deslocamento nas posições dos picos referentes à fase cúbica do óxido de cério para 2θ = 29,3º, 33,9º, 48,9º e 57,9º.

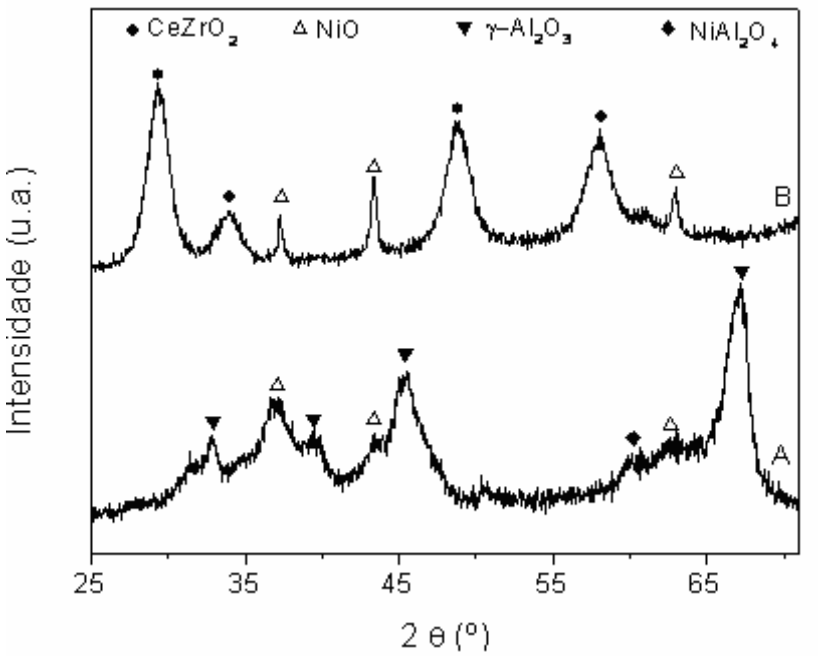

Figura 4.1: Difratogramas de raios X das amostras: (A) 10%Ni/Al_2O_3 e (B) 10%Ni/$CeZrO_2$.

De acordo com HORI e colaboradores (1998), os picos de maiores intensidade relativos à fase cúbica do CeO_2 encontram-se em 2θ = 28,6º, 33,2º. A adição de zircônio à rede cristalina do óxido de cério, acarreta um deslocamento destes picos para posições de 2θ mais altas. Esta mudança na posição destes picos é geralmente utilizada na literatura como uma evidência de que o zircônio entrou na rede cristalina do óxido de cério formando uma solução sólida com estrutura cúbica, com a conseqüente diminuição do parâmetro de rede do óxido de cério. Ainda, PASSOS e colaboradores (2005) observaram resultados bastante semelhantes para as amostras de catalisadores a base de óxidos mistos de cério-zircônio. Neste trabalho, mencionou-se que os deslocamentos nas posições dos picos estão relacionados à formação de uma única fase, zircônio inserido na estrutura cúbica do óxido de cério, mas também pode ter havido a formação de uma outra fase, composta por cério inserido na estrutura tetragonal do óxido de zircônio.

Através da técnica de DRX e da equação de Scherrer, foram estimados os valores dos tamanhos médios de partícula de NiO e do suporte $CeZrO_2$. Estes valores foram determinados a partir do pico de NiO observado em 2θ = 43,2º e do pico de $CeZrO_2$ que se encontra em 2θ= 29,3º. O suporte, $CeZrO_2$, apresentou um tamanho de partícula de 5 nm, que está próximo

a valores encontrados na literatura. ROH e colaboradores (2004-b) obtiveram um tamanho médio de partículas de $CeZrO_2$ de 6,2 nm.

As amostras 10%Ni/Al_2O_3 e 10%Ni/$CeZrO_2$, apresentaram tamanho de partícula de NiO de 6 nm e 24 nm, respectivamente. Observa-se que o catalisador suportado em alumina apresentou um menor tamanho de partícula de NiO.

O tamanho de partícula de NiO para a amostra suportada em $CeZrO_2$ está relativamente alto visto que DINIZ (2004) obteve tamanhos de partículas de 2,5; 12,8 e 13,0 nm para as amostras Ni/$CeZrO_2$ com teor de níquel de respectivamente de 1,5; 5 e 10%. ROH e colaboradores (2004-b) analisando catalisadores 15%Ni/$CeZrO_2$, preparados pela técnica de co-precipitação (suporte) e impregnação convencional do metal, com uma área superficial específica próxima do encontrado pelo presente trabalho, de 86 m^2/g_{cat} para a amostra 10%Ni/$CeZrO_2$, obtiveram um tamanho de partículas de NiO de 7,7 nm.

4.1.1.3 – Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os resultados de Redução à Temperatura Programada são apresentados na Figura 4.2. Verifica-se que a amostra NiO (perfil A) apresentou máximos de redução a 718 e 820 K. Este resultado está de acordo com alguns trabalhos encontrados na literatura, que obtiveram um pico de redução com um máximo próximo a 700K seguido por um pequeno ombro (ROH e colaboradores (2002)). Por analogia aos dados da literatura, a espécie de menor temperatura de redução (718 K) pode ser atribuída à redução de NiO superficial, enquanto a espécie com redução na temperatura de 820 K, estaria relacionada a presença de aglomeração de NiO, ou seja, redução da fase "bulk" do óxido de níquel. O suporte $CeZrO_2$ apresentou um pequeno pico de redução a 870 K. Estes resultados estão de acordo com alguns trabalhos encontrados na literatura (BOZO e colaboradores (2000); KASPAR e colaboradores (1999); PASSOS e colaboradores (2005)). De acordo com estes trabalhos, o suporte CeO_2 apresenta dois picos de redução próximos a 850 K e a 1220 K, sendo associados, respectivamente, à redução do CeO_2 na superfície e à redução do CeO_2 mássico. Por outro lado, ZrO_2 puro é pouco redutível e apresenta um pequeno pico de redução próximo a 931 K (BOZO e colaboradores (2000); PASSOS e colaboradores (2005)). Muitos autores (BOZO e colaboradores (2000); MOITINHO e colaboradores (2001); PASSOS e colaboradores (2005)) reportam a presença de um único pico de redução para o óxido misto $CeZrO_2$, próximo a 873 K, indicando que a adição de zircônio facilita a redução do cério.

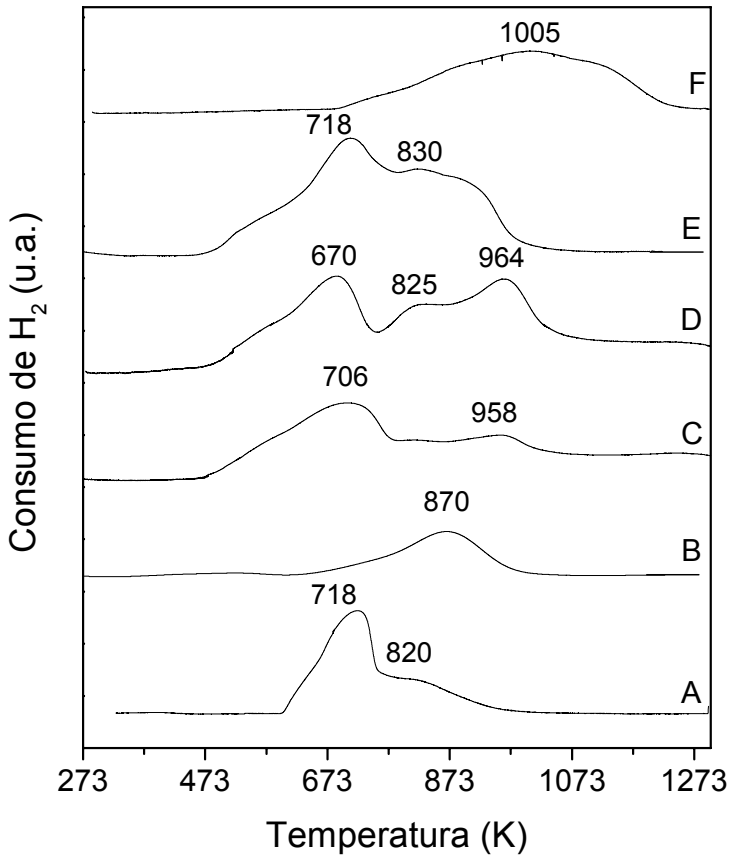

Figura 4.2: Perfis de TPR das amostras: (A) NiO, (B) $CeZrO_2$, (C) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (D) 5%Ni/$CeZrO_2$, (E) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (F) 10%Ni/Al_2O_3.

O consumo de hidrogênio para as amostras suportadas em óxido misto de cério-zircônio se iniciou aproximadamente a 473 K e continuou até 1000 K, sendo que, com o aumento do teor de Ni, o pico a mais baixa temperatura foi se tornando mais intenso. Observa-se que os perfis de redução das amostras suportadas em óxido misto de cério-zircônio não são apenas uma soma dos perfis de NiO e $CeZrO_2$ (perfis A e B), indicando que há uma interação entre o metal e o suporte. Para a amostra 1,5%Ni/$CeZrO_2$, observa-se a presença de um pico máximo de redução próximo a 706 K, seguido por um largo pico até 958 K. SONG; PAN (2004) também observaram a presença de um largo pico difícil de ser identificado na faixa de 773 e 958 K. Os autores atribuíram este pico a uma provável redução de ambas as espécies, NiO e CeO_2 no catalisador NiO/$CeZrO_2$.

DONG e colaboradores (2002) e ROH e colaboradores (2002), estudando catalisadores Ni/$CeZrO_2$, observaram que o pico de redução do CeO_2 nos óxidos mistos $CeZrO_2$ foi deslocado para temperaturas mais baixas quando o metal Ni foi adicionado, ficando assim, sobreposto ao pico de redução do NiO. Esta observação indica que existe uma interação entre o Ni e o $CeZrO_2$ ou que a adição de átomos de Ni ao suporte, faz com que o

cério se torne mais redutível, ajudando assim a produzir a mobilidade do oxigênio durante a reação de reforma. Dessa forma, a atividade de remoção do coque provavelmente será aumentada através da participação do oxigênio proveniente de moléculas de H_2O e de moléculas de O_2 como apresentado na Seção 2.3.2.

DONG e colaboradores (2002) também observaram a presença de picos de redução distintos nos perfis de TPR para catalisadores $Ni/CeZrO_2$. Eles atribuíram o pico observado em temperaturas mais baixas à redução do NiO mássico que possui uma pequena interação com o suporte, enquanto que o pico de redução com pouca resolução, observado em temperaturas mais elevadas, foi atribuído à redução do NiO com uma forte interação com o suporte. Os autores também levantaram a possibilidade da existência de pequena quantidade de óxido de cério altamente disperso na solução sólida $CeZrO_2$.

A amostra $10\%Ni/Al_2O_3$ apresentou um largo pico de redução na região entre 673 e 1273 K, com um máximo próximo a 1000 K. De acordo com a literatura, picos de redução a altas temperaturas indicam uma grande interação entre o metal e o suporte, e neste caso, formação de espécies $NiAl_2O_4$ (LU e colaboradores (1998), PARIZOTTO e colaboradores (2006)).

A Tabela 4.2 apresenta os consumos de H_2 durante a redução à temperatura programada.

Tabela 4.2: Quantidade de H_2 consumida durante a redução a temperatura programada

Amostra	**Consumo de H_2 ($\mu mol/g_{cat}$)**	**H_2 teórico para a redução do NiO ($\mu mol/g_{cat}$)**	**Razão H_2/Ni**
NiO	13701	17044	0,80
$1,5\%Ni/CeZrO_2$	1960	255	7,69
$5\%Ni/CeZrO_2$	1998	852	2,35
$10\%Ni/CeZrO_2$	2226	1704	1,31
$10\%Ni/Al_2O_3$	1552	1704	0,91

O suporte $CeZrO_2$ apresentou um consumo de H_2 de 713 $\mu mol/g_{cat}$. Verifica-se que NiO apresentou um grau de redução de 80%. O catalisador $10\%Ni/Al_2O_3$ apresentou um grau de redução do NiO maior que 90%. As amostras suportadas no óxido misto $CeZrO_2$ apresentaram um consumo de H_2 maior que o teórico para a redução do NiO. Pode-se

observar também, que quanto menor o teor de Ni, maior é a diferença entre o consumo de H_2 observado e o teórico. Este consumo de H_2 superior ao teórico se deve à redução do suporte. Tal comportamento também foi observado por diversos autores que estudaram a redução de catalisadores a base de óxidos mistos de cério-zircônio (DONG e colaboradores (2002); PASSOS e colaboradores (2005); ROH e colaboradores (2003)). No entanto, observando o consumo de H_2 para as amostras 1,5% e 5%Ni/$CeZrO_2$, nota-se que estes valores são superiores à soma do consumo teórico para o óxido de Ni com o consumo observado para o suporte $CeZrO_2$. Este resultado está relacionado ao fato que a adição de níquel facilita a redução do $CeZrO_2$. Outra possibilidade para explicar este elevado consumo é o *spillover* de hidrogênio para o suporte. Segundo BOARO e colaboradores (2003), a presença do metal pode ter modificado fortemente as características do suporte devido à ativação do hidrogênio pelo metal e uma conseqüente migração para o suporte. Este fenômeno tem sido demonstrado na presença de muitos metais suportados, tais como Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, os quais adsorvem hidrogênio dissociativamente (ROLAND e colaboradores (1997)).

Através da Figura 4.2 pode-se observar que a amostra suportada em alumina apresentou uma maior interação com o níquel. Por isso, como descrito no Capítulo 3, foram preparados catalisadores Ni/Al_2O_3 com teores de 5% e 10% em peso do metal para análise do grau de redução. Obtiveram-se graus de redução de 62% para o catalisador 5%Ni/Al_2O_3 e 100% para 10%Ni/Al_2O_3. Apesar da evidência de formação de aluminato de níquel, a amostra com 10% de Ni apresentou um grau de redução de 100% perante as condições de redução a que foi submetida antes dos testes catalíticos. Os resultados indicam também, que quanto menor o teor metálico, maior a interação metal-suporte. Tal comportamento também foi observado por DONG e colaboradores (2002) que, analisando catalisadores com diferentes teores de Ni suportados em $CeZrO_2$, admitiram uma completa redução do suporte para o cálculo do grau de redução do Ni. Os autores verificaram que em todas as amostras o NiO não reduziu completamente, principalmente para os catalisadores com baixo teor de Ni. Eles observaram também que algum NiO foi incorporado ao suporte $CeZrO_2$. O grau de redução do NiO aumentou com o acréscimo do teor de Ni, sugerindo que o baixo teor de Ni nos catalisadores favoreceu uma forte interação entre o metal e o suporte.

4.1.1.4 – Dessorção de CO_2 à Temperatura Programada (TPD-CO_2)

Os resultados de dessorção de CO_2 à temperatura programada são apresentados na Figura 4.3. O catalisador 1,5%Ni/$CeZrO_2$ (perfil A) apresentou um único pico de dessorção de CO_2 com máximo à temperatura de 392 K e depois deste pico, a dessorção continuou até 800 K. Este pico a baixa temperatura, provavelmente se deve a dessorção do CO_2 adsorvido no suporte (WANG e colaboradores (2007)). Observa-se que os demais perfis apresentaram pelo menos dois picos de dessorção de CO_2, um a baixa temperatura (próximo a 400 K) e outro a alta temperatura. A dessorção de CO_2 foi contínua entre estas duas regiões e depois do pico a alta temperatura, assim como no perfil A, a dessorção continuou até 800 K. Este primeiro pico, provavelmente se deve a dessorção do CO_2 adsorvido no suporte, e o segundo pico pode ser atribuído à dessorção de CO_2 proveniente do níquel metálico (WANG e colaboradores (2007)). Comportamento semelhante foi observado por ROH e colaboradores (2002) que, estudando catalisadores com teor de 15% de Ni suportado em diferentes materiais, verificaram perfil de CO_2 semelhante ao catalisador 10%Ni/$CeZrO_2$. Já para a amostra Ni/Al_2O_3, os autores observaram picos de menor intensidade a uma temperatura inferior, próxima a 373 K.

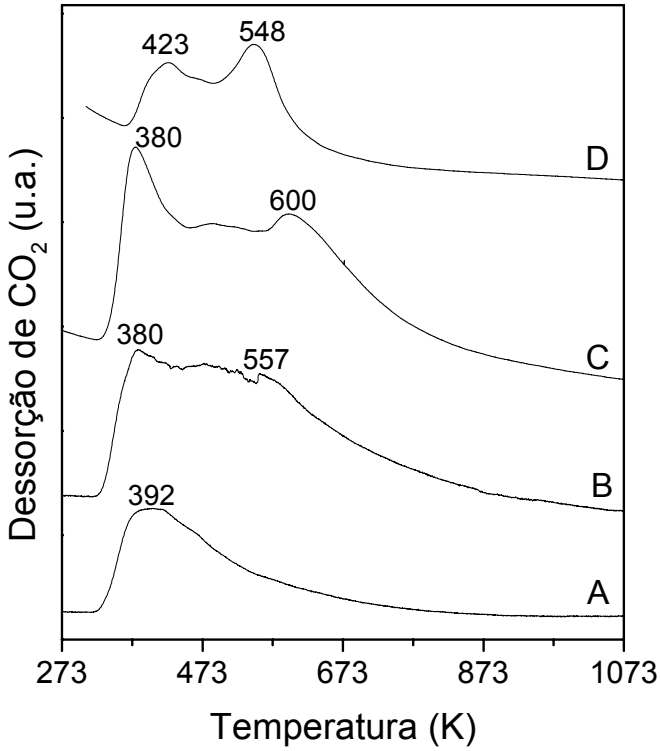

Figura 4.3 - Perfil de TPD-CO_2 das amostras: (A) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (B) 5%Ni/$CeZrO_2$, (C) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (D)10%Ni/Al_2O_3.

A dessorção de CO foi observada em quantidades mensuráveis apenas para o catalisador 10%Ni/$CeZrO_2$, indicando a presença de fortes sítios redox.

A Tabela 4.3 apresenta os valores de CO_2 e CO dessorvidos durante a dessorção a temperatura programada. A produção de CO durante esta análise pode ser explicada pela re-oxidação do suporte através da reação descrita a seguir.

$$Ce_2O_3 + CO_2 \rightarrow 2CeO_2 + CO \quad (4.1)$$

Tabela 4.3: Resultados da TPD de CO_2

Amostra	**μmols/g_{cat} dessorvidos após TPD-CO_2**	
	CO_2	**CO**
10%Ni/Al_2O_3	290	-
1,5%Ni/$CeZrO_2$	444	-
5%Ni/$CeZrO_2$	729	-
10%Ni/$CeZrO_2$	722	330

A amostra 10%Ni/Al_2O_3 apresentou menor quantidade de CO_2 dessorvida. Os catalisadores suportados em óxido misto de cério e zircônio apresentaram uma dessorção de CO_2 crescente com o aumento do teor de níquel, sendo que para as amostras com 5 e 10% de Ni, os valores de dessorção foram semelhantes. Porém, o catalisador 10%Ni/$CeZrO_2$ apresentou, além da dessorção de CO_2, uma considerável dessorção de CO.

SONG; PAN (2004), analisando catalisadores de Ni em diferentes suportes, verificaram que para a amostra Ni/Al_2O_3 quase não houve dessorção de CO_2, indicando fraca interação do níquel ou da alumina com o CO_2. Os autores observaram também que catalisadores a base de MgO ou $CeZrO_2$ apresentaram maiores e mais fortes interações com o CO_2.

Sabe-se que a quantidade de CO dessorvida está diretamente relacionada a capacidade redox da amostra, visto que o CO_2 adsorvido reage com as vacâncias do suporte e produz CO. HOU; YASHIMA (2004), analisando catalisadores de Ni/Mg/Al, observaram que o aumento da quantidade de CO_2 adsorvida pelo catalisador pode produzir mais espécies de oxigênio na superfície do catalisador contribuindo para uma alta atividade, baixa formação de coque e alta estabilidade para a reação de reforma do metano.

4.1.1.5 – Desidrogenação do Cicloexano

A reação de desidrogenação do cicloexano é uma reação insensível à estrutura. Portanto, a velocidade ou a taxa de reação, é função apenas do número de sítios ativos dispostos na superfície do catalisador, e não da disposição dos átomos na superfície. Sendo assim, a taxa de reação é diretamente proporcional ao número de sítios ativos, sendo uma medida indireta da dispersão da fase ativa. Esta técnica permite avaliar a dispersão metálica de catalisador à base de óxido de cério-zircônio. Os resultados de taxa e dispersão metálica obtidos por esta técnica estão apresentados na Tabela 4.4. Para todos os catalisadores foi observado somente o benzeno como produto da reação, indicando que na faixa de temperatura analisada não ocorre a reação de hidrogenólise.

Tabela 4.4: Valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano a 533K.

Amostra	**Taxa (x 10^{-3}mol/g.h)**	**Dispersão (%)**
1,5%Ni/$CeZrO_2$	7,810	2,0
5%Ni/$CeZrO_2$	7,200	1,8
10%Ni/$CeZrO_2$	3,980	1,0
10%Ni/Al_2O_3	14,17	3,6

Para todas as amostras, os valores de dispersão metálica são bastante baixos, menores do que 4%. Entretanto, nota-se que o catalisador 10%Ni/$CeZrO_2$ apresentou menor valor de dispersão metálica em torno de 1%. Os catalisadores suportados em $CeZrO_2$ apresentaram uma diminuição nos valores de dispersão aparente com o aumento do teor de níquel. Comportamento de dispersão semelhante também foi verificado por PENGPANICH e colaboradores (2004) para os catalisadores com 5, 10 e 15% de Ni suportados em $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, através da técnica de quimissorção de hidrogênio. Os autores atribuíram a queda na dispersão à aglomeração das partículas de NiO e formação de partículas de NiO "bulk".

LISBOA (2005) utilizou a reação de desidrogenação do cicloexano para determinar a dispersão do níquel em catalisadores suportados em γ-alumina e em óxido misto de cério-zircônio. O autor verificou que as amostras 10%Ni/γ-Al_2O_3 e 10%Ni/$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ apresentaram taxas de reação de $0,8x10^{-3}$ e $4,3x10^{-3}$ mol/g_{cat}.h, respectivamente, e dispersões aparentes próximas a 0,1 e 0,7%. Comparando os resultados de dispersão dos catalisadores de

níquel obtidos por LISBOA (2005) e os valores apresentados neste trabalho, observa-se que o catalisador 10%Ni/$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ apresentou resultados semelhantes. Porém, a amostra 10%Ni/Al_2O_3 do presente trabalho mostrou-se bastante diferente, com uma melhor dispersão metálica.

4.1.2 – Testes Catalíticos

4.1.2.1 – Reforma Autotérmica do Metano

As Figuras 4.4a e 4.4b apresentam as conversões do metano obtidas na reação de reforma autotérmica do metano. Nota-se que todas as amostras obtiveram conversões médias entre 35 e 55%. Os catalisadores 10%Ni/$CeZrO_2$ e 10%Ni/Al_2O_3 apresentaram conversões iniciais próximas, aproximadamente 50% após 1 hora de reação. A amostra 5%Ni/$CeZrO_2$ apresentou uma conversão crescente nas primeiras 12 horas de reação. O catalisador 10%Ni/$CeZrO_2$ apresentou uma maior conversão final de metano, próximo a 55% e o catalisador 10%Ni/Al_2O_3 (Figura 4.4b) sofreu leve desativação apresentando, ao final das 24 horas, 40% de conversão de metano (representada pela linha horizontal).

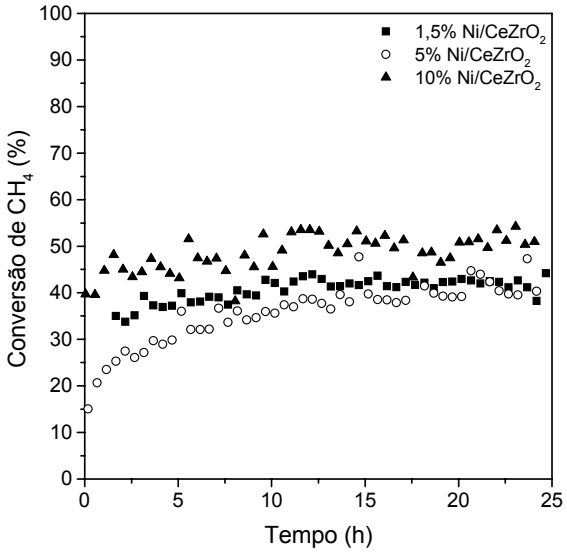

Figura 4.4a: Conversão do metano (%) para a reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (○) 5%Ni/$CeZrO_2$, (▲) 10%Ni/$CeZrO_2$.

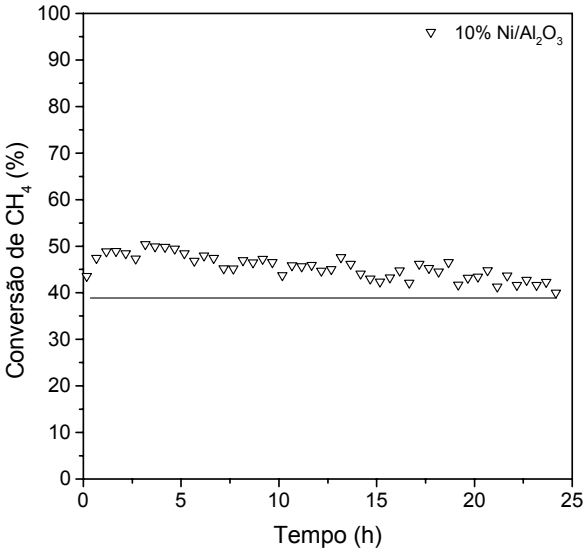

Figura 4.4b: Conversão do metano (%) para a reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (▽) 10%Ni/Al_2O_3.

Em geral, as amostras mostraram um comportamento similar nos testes catalíticos de reforma autotérmica do metano. Isso pode ser atribuído aos valores próximos de dispersões metálicas nestes catalisadores, menores de 5% para todas as amostras. Nota-se que a amostra de 10%Ni/Al_2O_3 apresentou, inicialmente, uma maior conversão de metano, e obteve também, os mais altos valores de dispersão. No entanto, a amostra apresentou uma leve desativação, que pode estar relacionada a uma possível formação de coque, visto que os valores de seletividades para CO e CO_2, que serão apresentados a seguir, mostraram uma diferença mínima no balanço de carbono, de 2 a 5% de erro. Esta diferença pode ser apenas um erro experimental ou uma pequena formação de coque, pois alguns trabalhos na literatura reportam que a alumina não possui capacidade redox como o $CeZrO_2$, que facilita a remoção de depósitos de carbonáceos da superfície catalítica (MATTOS e colaboradores (2002)).

Conversões próximas também foram obtidas por DONG e colaboradores (2002), que estudando catalisadores com diferentes teores de Ni suportados em $CeZrO_2$, perante a reação de reforma autotérmica do metano, observaram que as amostras com 3% e 10% em peso de Ni não apresentaram grandes diferenças, sendo levemente superior para a amostra 10%Ni/$CeZrO_2$.

A Figura 4.5 apresenta os resultados de seletividade para CO_2 e CO na reação de reforma autotérmica do metano.

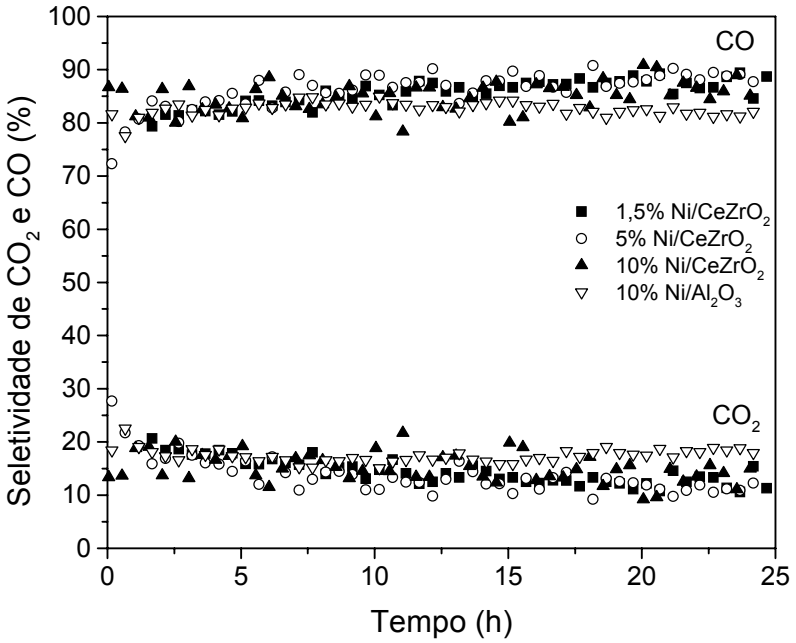

Figura 4.5: Seletividade para a formação de CO e CO_2 na reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (◇) 5%Ni/$CeZrO_2$, (▲) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (▽) 10%Ni/Al_2O_3

Verifica-se que as seletividades apresentaram-se estáveis durante as 24 horas de reação. Nota-se também que todos os catalisadores apresentaram uma alta seletividade para CO (em torno de 85%) e uma baixa seletividade para CO_2 (em torno de 15%). Isto indica que houve pouca formação de coque para o catalisador 10%Ni/Al_2O_3 ou nenhuma deposição de carbono no caso dos catalisadores contendo cério, o que está de acordo com os resultados de estabilidade verificados nos perfis de conversão de metano para estas amostras.

O valor médio de seletividade para a formação de CO está acima do encontrado em alguns trabalhos na literatura. ROH e colaboradores obtiveram 71% de seletividade para CO na reforma autotérmica de metano, realizada com catalisadores suportados de Ni/$CeZrO_2$/θ-Al_2O_3. TAKEGUCHI e colaboradores (2003), estudando catalisadores Ni/$(CaO)_{0,09}(CeO_2)_{0,05}(ZrO_2)_{0,86}$, obtiveram uma seletividade para CO de 65,5% a uma temperatura de 923 K e uma alimentação de 10%CH_4, 30%H_2O, 2%O_2 e 58%N_2.

A Figura 4.6 apresenta a relação de H_2/CO na reação de reforma autotérmica do metano.

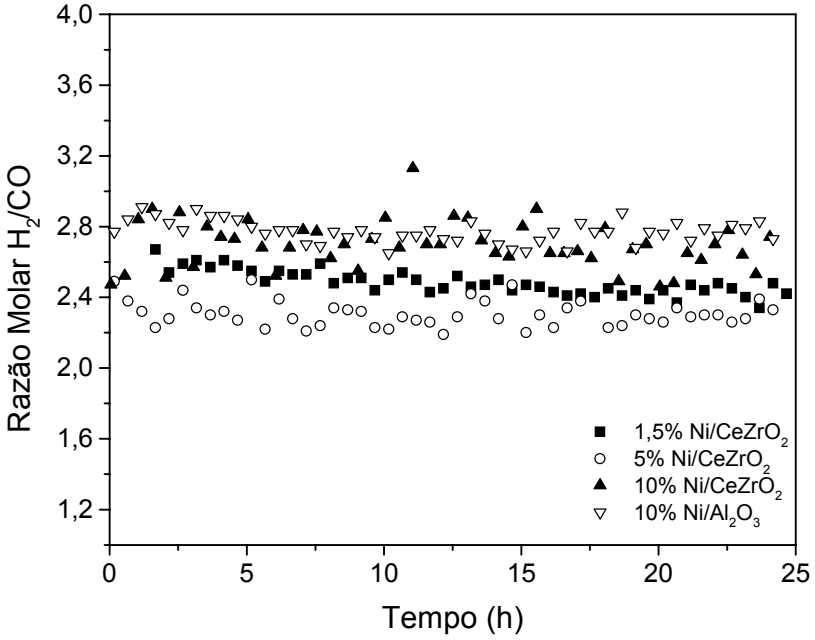

Figura 4.6: Razão H_2/CO na reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (◇) 5%Ni/$CeZrO_2$, (▲) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (▽) 10%Ni/Al_2O_3

Os resultados mostram que a razão H_2/CO apresentou-se praticamente estável no decorrer das 24 horas da reação de reforma autotérmica do metano. Observa-se também, que os catalisadores com 10% de Ni apresentaram uma razão molar H_2/CO levemente superior, próxima a 2,8.

O mecanismo proposto por DONG e colaboradores (2002), apresentado na Seção 2.2.3, pode representar os resultados da reação de reforma autotérmica do metano. Os autores verificaram que CH_4 adsorve dissociativamente na superfície de Ni, enquanto H_2O e O_2 adsorvem competitivamente tanto no Ni e como no suporte $CeZrO_2$. Visto que O_2 adsorve de forma dissociativa muito mais fácil que a H_2O em Ni e no suporte, a cobertura de espécies de O provenientes do O_2 é muito maior que espécies de O e OH da adsorção dissociativa da H_2O. Como resultado, o C intermediário da dissociação do CH_4 poderá reagir primeiro com espécies de O da adsorção dissociativa do O_2 para produzir CO. A oxidação parcial do metano procede muito mais rápida que a reforma a vapor. Assim, a conversão de metano é mais alta na reação de reforma autotérmica, ou seja, quando se adiciona O_2 à reforma a vapor do metano.

4.1.2.2 – Oxidação Parcial do Metano

A Figura 4.7 apresenta a conversão do metano em função do tempo de reação para a oxidação parcial do metano. Nota-se que as amostras suportadas no óxido misto de $CeZrO_2$ apresentaram uma desativação durante as primeiras 20 horas de reação, e depois se tornaram estáveis. Já a amostra 10%Ni/Al_2O_3 começou a sofrer uma considerável desativação depois de 25 horas de reação. A desativação inicial dos catalisadores suportados em $CeZrO_2$ provavelmente se deve à re-oxidação do Ni, pois a reação ocorre em uma atmosfera oxidante favorecendo a formação de NiO (JIN e colaboradores (2000)), fazendo com que a atividade dos catalisadores diminua. Este efeito mais acentuado em catalisadores suportados $CeZrO_2$, possivelmente se deve à sua capacidade redox, que faz com que o suporte forneça oxigênio à superfície e assim, ajude ainda mais a re-oxidar o Ni. Porém, depois de aproximadamente 20 horas de reação, há um balanço entre Ni metálico e NiO (pois a formação de hidrogênio ajuda a reduzir o NiO), e esta capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio do suporte é desfavorável à formação de coque. Para o catalisador 10%Ni/Al_2O_3, este efeito de re-oxidação do Ni não é tão acentuado. Entretanto, depois de 25 horas de reação, observa-se que a atividade do catalisador diminui. Esta queda pode estar relacionada a uma diferença mínima no balanço de carbono, que pode contribuindo para uma pequena formação de coque, visto que a alumina não possui capacidade redox como o $CeZrO_2$ (MATTOS e colaboradores (2002)).

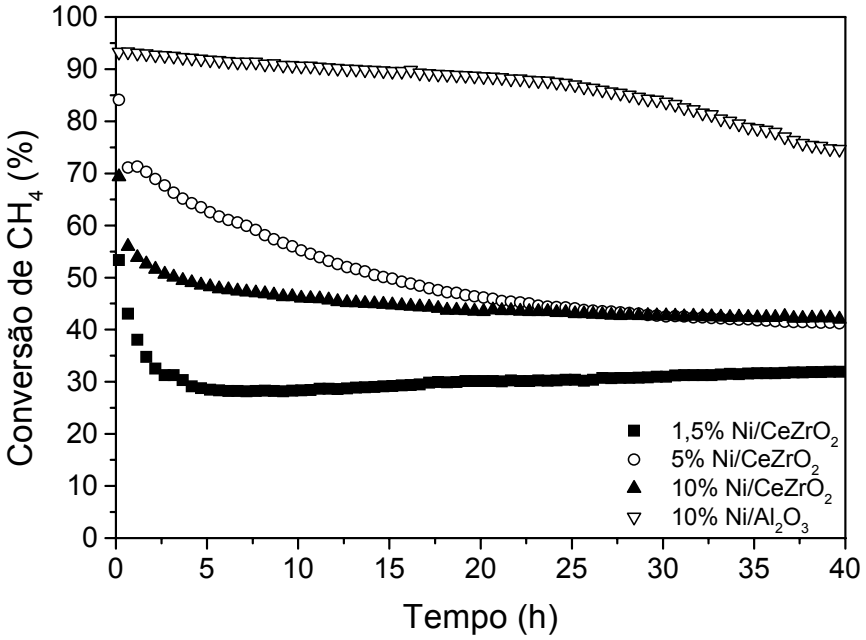

Figura 4.7: Conversão do metano (%) para a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (◇) 5%Ni/$CeZrO_2$, (▲) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (▽) 10%Ni/Al_2O_3

Verifica-se que o catalisador suportado em alumina apresentou uma conversão inicial superior aos outros catalisadores. Este comportamento pode ser atribuído a maior dispersão metálica. MATTOS e colaboradores (2002), estudando a reação de oxidação parcial do metano em catalisadores de platina, verificaram que a conversão do metano está diretamente relacionada à dispersão metálica, ou seja, quanto maior a dispersão do metal, melhores condições para a dissociação do metano e formação de H_2 e CO.

A Figura 4.8 apresenta os resultados de seletividade para H_2 na reação de oxidação parcial do metano. Assim como na Figura 4.7, os catalisadores suportados em óxido misto de $CeZrO_2$ apresentaram uma queda de seletividade nas primeiras 20 horas de reação. A amostra 1,5%Ni/$CeZrO_2$ apresentou uma seletividade para H_2 praticamente nula no final da reação, indicando que provavelmente esteja ocorrendo uma reação de combustão do metano. O catalisador 5%Ni/$CeZrO_2$ apresentou uma queda na seletividade para H_2, apesar de ser menos intensa que a amostra 1,5%Ni/$CeZrO_2$, não estabilizou durante as 40 horas de reação. Já a amostra 10%Ni/$CeZrO_2$, apresentou uma diminuição na seletividade para H_2 nas primeiras 20 horas de reação, tornando estável em seguida. A amostra 10%Ni/Al_2O_3 apresentou uma maior seletividade para H_2, próxima a 65%. Este resultado já era esperado, visto que o catalisador suportado em alumina foi o mais ativo para a reação de oxidação parcial.

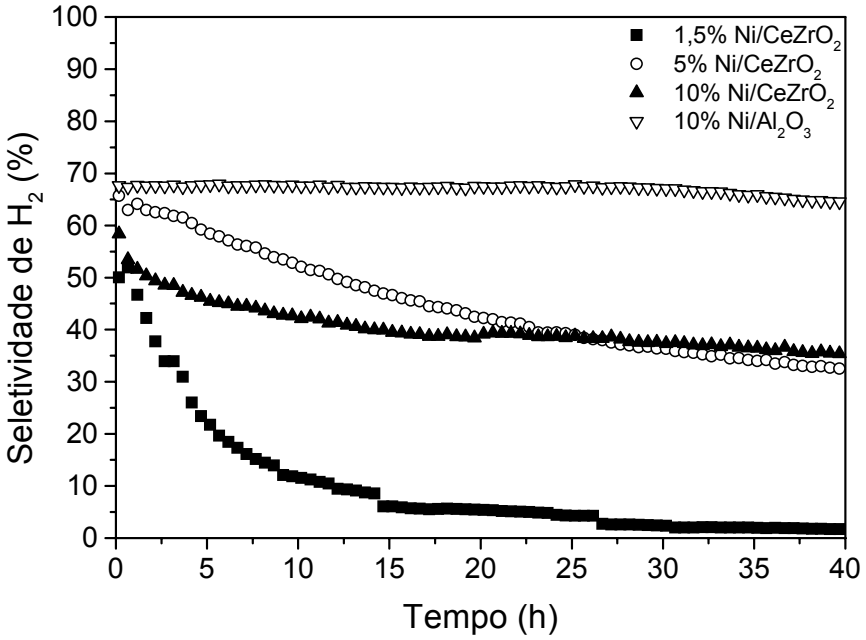

Figura 4.8: Seletividade para H_2 (%) para a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (◇) 5%Ni/$CeZrO_2$, (▲) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (▽) 10%Ni/Al_2O_3

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam, respectivamente, as seletividade para CO e CO_2 durante a reação de oxidação parcial do metano.

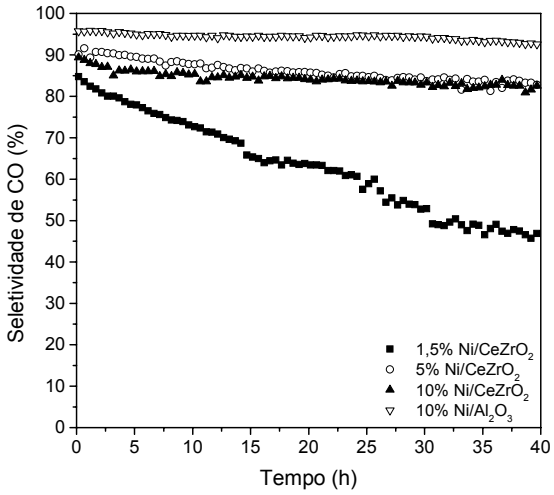

Figura 4.9: Seletividade para CO na oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (◇) 5%Ni/$CeZrO_2$, (▲) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (▽) 10%Ni/Al_2O_3

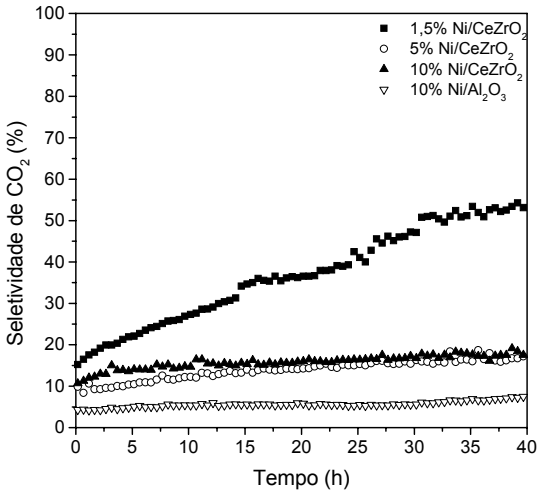

Figura 4.10: Seletividade para CO_2 na oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) 1,5%Ni/$CeZrO_2$, (◇) 5%Ni/$CeZrO_2$, (▲) 10%Ni/$CeZrO_2$ e (▽) 10%Ni/Al_2O_3

O catalisador 1,5%Ni/$CeZrO_2$ apresentou uma forte queda no valor de seletividade para CO, assim como aconteceu na seletividade para formação de H_2. As demais amostras

apresentaram uma leve queda no valor de seletividade para CO. Desempenho inverso foi observado para a seletividade para formação de CO_2. Inicialmente, todas as amostras apresentaram um baixo valor de CO_2. Porém, o catalisador 1,5%Ni/$CeZrO_2$ apresentou um valor inicial em torno de 15% e aumentou para 55% depois de 40 horas de reação. Houve pouca formação de coque para o catalisador 10%Ni/Al_2O_3 ou nenhuma deposição de carbono no caso dos catalisadores contendo cério, o que está de acordo com os resultados de estabilidade verificados nos perfis de conversão de metano para estas amostras.

Os resultados de seletividade para a formação de H_2, CO e CO_2 podem ser explicados pelo mecanismo de duas etapas para a oxidação parcial do metano (MATTOS e colaboradores (2002); QIN e colaboradores (1996)). A primeira etapa deste mecanismo consiste na combustão completa do metano, produzindo CO_2 e H_2O. Na segunda etapa, CO e H_2 são produzidos via reforma do metano não reagido com dióxido de carbono e/ou via reforma úmida, conforme mostram as reações abaixo:

Etapa 1: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ (4.1)

Etapa 2: $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ (4.2)

$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (4.3)

Verifica-se que para a amostra 1,5%Ni/$CeZrO_2$ a segunda etapa deste mecanismo foi inibida, pois as seletividades para a formação de H_2 e CO diminuíram ao longo do tempo de reação.

No entanto, observa-se que para todas as amostras não existe uma correspondência de valores entre as seletividades para a formação de CO e de H_2, ou seja enquanto a seletividade de CO começa em torno de 90% para todas as amostras, a de H_2 começa entre 50 a 60%. Esta diferença pode ser explicada pela ocorrência da reação inversa de deslocamento gás-água (Equação 4.4).

$$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2 \quad (4.4)$$

Os valores de seletividades indicam que parte do H_2 que está sendo formado nas reações de reforma (Equações 4.2 e 4.3), pode reagir com o CO_2 formado na etapa 1 e produzir CO através da reação inversa da Equação 4.4.

Na reação de oxidação parcial do metano, ambos, metano e O_2 podem dissociar rapidamente nos sítios metálicos de Ni. Entretanto, trabalhos de ROH e colaboradores (2001)

mostram que o uso de $CeZrO_2$ como suporte pode causar um forte efeito na atividade e estabilidade dos catalisadores perante a reação de oxidação parcial do metano. Devido à adição de cério, a habilidade de estocar e transferir espécies de oxigênio no catalisador $Ni/CeZrO_2$, resulta em uma grande capacidade de prevenir o acúmulo de espécies carbonáceas na superfície do metal ou na interface metal-suporte, contribuindo assim, para uma alta estabilidade em reações de reforma do metano.

De acordo com os resultados do efeito do teor de níquel, conclui-se que o catalisador $10\%Ni/CeZrO_2$, foi o mais promissor para as reações de reforma autotérmica e oxidação parcial do metano. Para os testes de reforma autotérmica, este catalisador apresentou uma maior conversão e uma alta estabilidade. Por outro lado, para a reação de oxidação parcial do metano, a amostra $10\%Ni/Al_2O_3$ apresentou uma maior conversão inicial, porém, este catalisador não se mostrou estável, indicando uma leve queda na atividade, mesmo depois de 40 horas de reação. A maior estabilidade da amostra $10\%Ni/CeZrO_2$ está relacionada provavelmente à maior capacidade redox, visto que este catalisador apresentou maiores quantidades de CO_2 e CO dessorvidos durante a análise de TPD-CO_2. Assim, o efeito promotor de diferentes metais será analisado a partir da amostra $10\%Ni/CeZrO_2$.

4.2 – Efeito Promotor

Estes resultados são referentes à segunda etapa desta dissertação de mestrado cujo objetivo foi avaliar o efeito promotor de diferentes metais ao catalisador 10%Ni/$CeZrO_2$ frente às reações de reforma autotérmica e oxidação parcial do metano, assim como verificar a influência no método de preparação e do teor de promotores.

4.2.1 - Caracterização dos catalisadores

4.2.1.1 – Área Específica BET

A Tabela 4.5 apresenta a área BET das amostras.

Tabela 4.5: Valores de área específica obtidas pelo método de BET em m^2/g_{cat}.

Catalisadores	Área específica (m^2/g_{cat})
NiCZ	86
AgNiCZ	84
FeNiCZ	81
PdNiCZ	85
PtNiCZ	86

A adição de promotores não influenciou significativamente a área específica dos catalisadores. Este resultado era o esperado, uma vez que os teores de promotores utilizados foram bastantes baixos. A diferença de aproximadamente 5% entre as áreas específicas das amostras está dentro do erro experimental desta análise.

4.2.1.2 – Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.11 apresenta os difratogramas de raios X para os catalisadores promovidos. As amostras apresentaram perfis semelhantes, com picos em 2θ = 29,3; 33,9; 37,2; 43,2; 48,9; 57,9 e 63°. Observa-se que as amostras apresentaram picos referentes à fase de óxido de níquel em 37,2º, 43,2º e 63°. Não se observa o surgimento de picos relativos às

fases isoladas de óxido de zircônio, e sim um deslocamento nas posições dos picos referentes à fase cúbica do óxido de cério para 2θ = 29,3º, 33,9º, 48,9º e 57,9º.

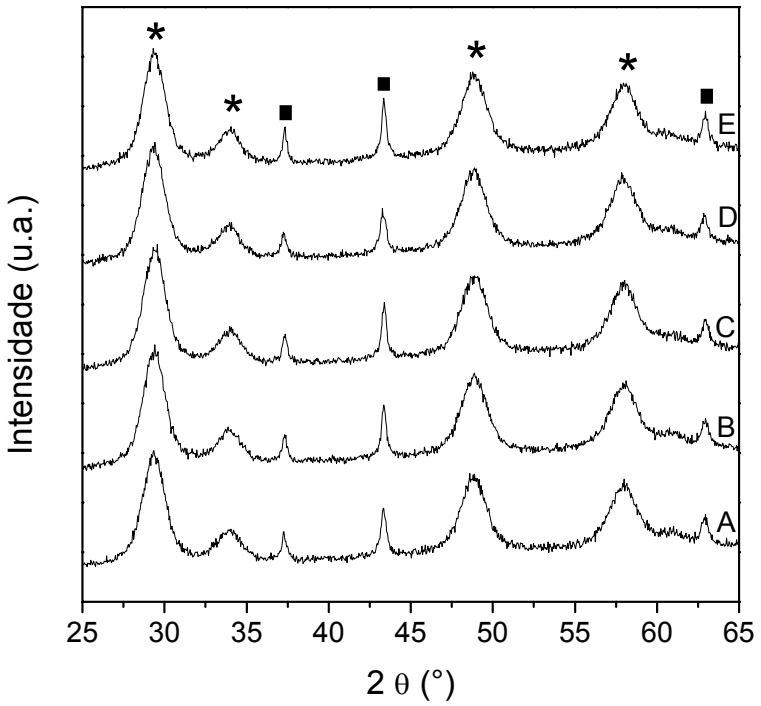

Figura 4.11 - Difratograma dos catalisadores: (A) NiCZ; (B) FeNiCZ; (C) AgNiCZ; (D) PtNiCZ e (E) PdNiCZ, onde (∗) representa $CeZrO_2$ e (■) NiO.

Como já foi apresentado na seção 4.1.1.2, de acordo com a literatura, houve uma evidência de que o zircônio entrou na rede cristalina do óxido de cério formando uma solução sólida com estrutura cúbica, com a conseqüente diminuição do parâmetro de rede do óxido de cério (HORI e colaboradores (1998)).

Os resultados das análises de difração de raios X não mostraram nenhum efeito dos promotores nas fases cristalinas observadas, provavelmente devido aos baixos teores utilizados.

A Tabela 4.6 apresenta os valores encontrados para o tamanho das partículas de NiO. Estes valores foram determinados a partir do pico de NiO observado em 2θ = 43,2º.

Tabela 4.6: Tamanhos de partículas determinados por DRX

Catalisadores	**Tamanho médio de partículas de NiO (nm)**
NiCZ	24
FeNiCZ	24
AgNiCZ	27
PtNiCZ	19
PdNiCZ	27

Não foram verificadas alterações significativas nos tamanhos médios das partículas de NiO, provavelmente devido ao baixo teor de promotores. Como já foi apresentado na seção 4.1.1.2, os valores de tamanho de partículas são relativamente altos. ROH e colaboradores (2004) analisando catalisadores 15%Ni/$CeZrO_2$, preparados pela técnica de co-precipitação (suporte) e impregnação convencional do metal, com uma área superficial de próxima do encontrado pelo presente trabalho, de 90 m^2/g_{cat}, obtiveram um tamanho de partículas de NiO de 7,7 nm.

4.2.1.3 – Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de TPR dos catalisadores com diferentes promotores estão apresentados na Figura 4.12. Apesar do teor de promotores ser baixo, este é suficiente para influenciar significativamente na etapa de redução dos catalisadores. Observa-se no perfil A, catalisador sem promotor, que o processo de redução tem um máximo por volta de 718 K e um ombro em torno de 830 K. Nas amostras promovidas por Ag e Fe (perfis B e C) não é observada nenhuma variação significativa tanto no formato quanto na intensidade dos picos em relação ao perfil A. Conforme apresentado na seção 4.1.1.3, estes perfis de TPR estão coerentes com os apresentados na literatura, com um pico próximo a 700 K e um ombro antes de 913 K (BOZO e colaboradores (2000); PASSOS e colaboradores (2005)). Alguns autores como DONG e colaboradores (2002), ROH e colaboradores (2002-b) atribuíram o pico observado em temperaturas mais baixas à redução do NiO mássico que possui uma pequena interação com o suporte, enquanto que o pico de redução observado em temperaturas mais elevadas, foi atribuído à redução do NiO com uma forte interação com o suporte.

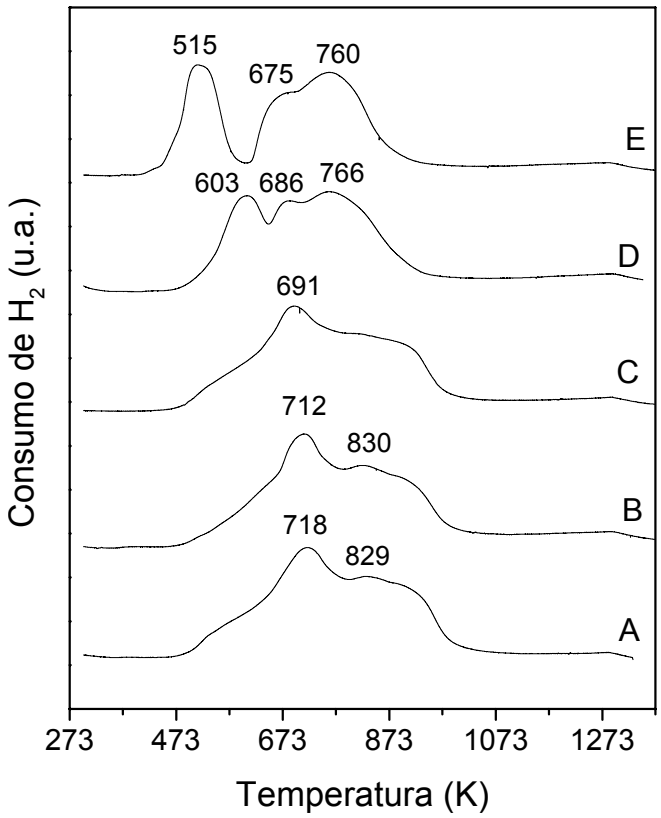

Figura 4.12: Perfis de TPR dos catalisadores: (A) NiCZ; (B) FeNiCZ; (C) AgNiCZ; (D) PtNiCZ e (E) PdNiCZ

Nos catalisadores PtNiCZ e PdNiCZ (perfis D e E) observa-se um comportamento diferente durante a redução. O maior consumo de hidrogênio se deslocou para temperaturas mais baixas. Para o catalisador PtNiCZ, pode-se notar um máximo em torno de 603 K e para PdNiCZ, este máximo ocorre a uma temperatura mais baixa ainda, por volta de 515 K.

PASSOS e colaboradores (2005), analisando catalisadores de Pt suportados em óxidos mistos de cério e zircônio mássicos, observaram que durante a TPR, ocorre um pico a 503 K. Este pico pode ser atribuído à redução do óxido de Pt e a redução do óxido misto $CeZrO_2$. O trabalho apresentado por FEIO e colaboradores (2003) indica que a redução de PdO mássico ocorre a temperatura ambiente, e que a amostra $Pd/CeZrO_2$ apresentou um pico de redução em 411 K. Observa-se que os perfis de redução de PtNiCZ e PdNiCZ não são apenas uma soma do perfil de NiCZ com os apresentados na literatura (FEIO e colaboradores (2003); PASSOS e colaboradores (2005)). A presença dos metais nobres, Pt e Pd, facilitou a redução das amostras PdNiCZ e PtNiCZ. De acordo com DIAS; ASSAF (2002), que estudaram catalisadores de Ni/Al_2O_3 promovidos, este resultado pode ser explicado pela facilidade de redução da Pt que, no estado metálico, adsorve hidrogênio dissociativamente com muita facilidade. Assim, durante o processo de redução, forma-se platina metálica em

temperaturas mais baixas que a necessária para a redução de Ni^{2+}, que adsorve e dissocia o hidrogênio. Este H se moverá para a superfície do óxido de níquel, reduzindo-o mais facilmente que a molécula não dissociada.

A Tabela 4.7 apresenta os valores de consumo de H_2 durante o TPR dos catalisadores.

Tabela 4.7: Consumo de H_2 para os catalisadores promovidos.

Catalisadores	**Consumo de H_2 ($\mu mol/g_{cat}$)**	**Razão H_2/Ni**
NiCZ	2226	1,31
AgNiCZ	2155	1,26
FeNiCZ	2144	1,26
PdNiCZ	2210	1,30
PtNiCZ	1837	1,08

A quantidade de H_2 teórica necessária para a redução de NiO é de 1704 $\mu mol/g_{cat}$. Já o suporte, $CeZrO_2$, como apresentado na seção 4.1.1.3, apresentou um consumo de H_2 de 713 $\mu mol/g_{cat}$. Todos os catalisadores apresentaram consumos de H_2 semelhantes. Assim como aconteceu na seção 4.1.1.3, todos os catalisadores apresentaram consumos superiores ao número de mols de H_2 teórico necessário para a redução de NiO. Este resultado indica que o suporte também está sendo reduzido durante esta análise. Tal comportamento também foi observado por diversos autores que estudaram a redução de catalisadores a base de óxidos mistos de cério-zircônio (DONG e colaboradores (2002); PASSOS e colaboradores (2005); ROH e colaboradores (2003)).

4.2.1.4 – Dessorção à Temperatura Programada de CO_2 (TPD-CO_2)

A Figura 4.13 apresenta os perfis de TPD de CO_2 dos catalisadores. Todos os perfis de dessorção de CO_2 apresentaram a presença de pelo menos dois picos, um a baixa temperatura (próximo a 380 K) e outro a alta temperatura (perto de 600 K) e que a dessorção do CO_2 é contínua entre estas duas regiões. Este primeiro pico, provavelmente se deve a dessorção do CO_2 adsorvido no suporte, e o segundo pico pode ser atribuído à dessorção de CO_2 proveniente do níquel metálico (WANG e colaboradores (2006)). Os perfis se

diferenciam em relação à intensidade do pico a mais baixa temperatura, sendo mais acentuados para os catalisadores NiCZ, FeNiCZ e PdNiCZ. As amostras PtNiCZ e AgNiCZ, ao contrário das demais, não apresentaram uma grande diferença na intensidade da dessorção entre as regiões de alta e baixa temperatura. Em particular, o perfil do catalisador AgNiCZ mostra uma dessorção praticamente de mesma intensidade entre 380 e 650 K.

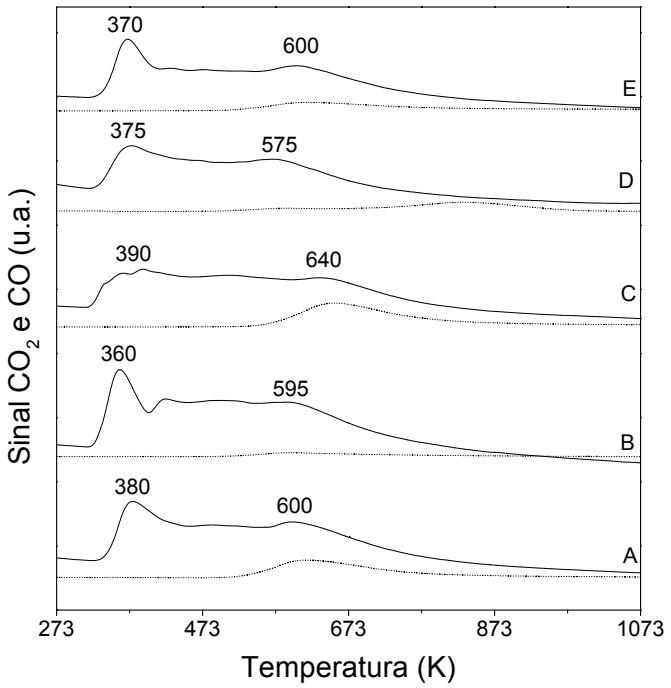

Figura 4.13: Perfis de TPD de CO_2 e CO, onde — representa dessorção de CO_2 e … dessorção de CO para os catalisadores: (A) NiCZ; (B) FeNiCZ; (C) AgNiCZ; (D) PtNiCZ e (E) PdNiCZ.

A Tabela 4.8 apresenta os resultados da TPD de CO_2. Foram quantificados o número de micromols de CO_2 e CO dessorvidos.

Tabela 4.8: Resultados da TPD de CO_2

Catalisadores	**μmols/g_{cat} dessorvidos após TPD-CO_2**	
	CO_2	**CO**
NiCZ	722	330
AgNiCZ	596	530
FeNiCZ	670	85
PdNiCZ	657	204
PtNiCZ	512	252

A Tabela 4.8 indica que a quantidade de CO_2 dessorvida pelos catalisadores variou um pouco, tendo seu máximo em 722 μmols/g_{cat} para o catalisador NiCZ. Já para a quantidade de CO dessorvida, houve uma variação ainda maior e o catalisador que obteve maior valor de dessorção foi AgNiCZ. Conforme dito na seção 4.1.1.4, sabe-se que a quantidade de CO dessorvida está diretamente relacionada com a capacidade redox da amostra. Isto porque o CO_2 adsorvido reage com as vacâncias do suporte e produz CO, indicando que, os resultados de TPD-CO_2 mostram uma maior capacidade redox para o catalisador AgNiCZ.

4.2.1.5 – Desidrogenação do Cicloexano

Os resultados de taxa e dispersão metálica obtidos por esta técnica estão apresentados na Tabela 4.9. Para todos os catalisadores foi observado somente o benzeno como produto da reação, indicando que na faixa de temperatura analisada não ocorre a reação de hidrogenólise.

Tabela 4.9: Valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano a 533K.

Amostra	Taxa (x 10^{-3}mol/g.h)	Dispersão (%)
NiCZ	3,980	1,0
AgNiCZ	4,792	1,2
FeNiCZ	5,442	1,4
PtNiCZ	7,559	1,9
PdNiCZ	5,924	1,5

Verifica-se que todas as amostras apresentaram valores de dispersão próximos e baixos, inferior a 2%.

4.2.2 – Testes Catalíticos

4.2.2.1 – Reforma Autotérmica do Metano

A Figura 4.14 apresenta a evolução da conversão de metano obtidas na reforma autotérmica do metano durante 24 horas de reação.

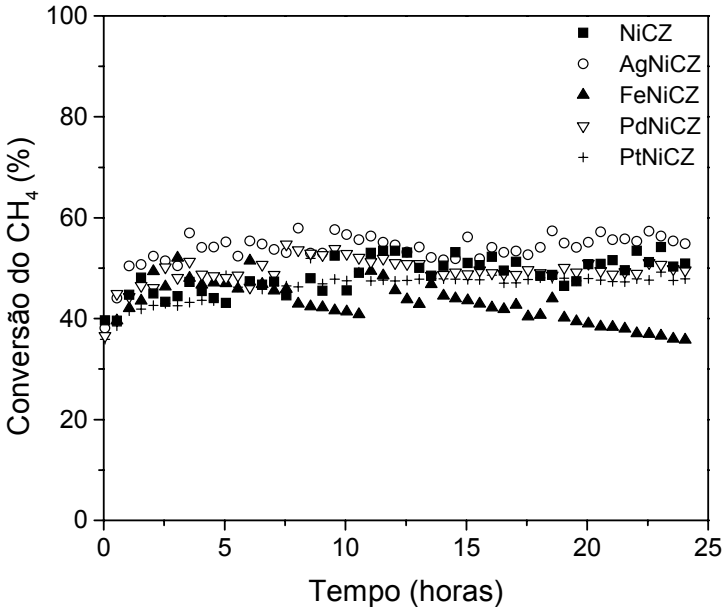

Figura 4.14: Conversão do metano (%) para a reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (○) AgNiCZ, (▲) FeNiCZ, (▽) PdNiCZ, (+) PtNiCZ.

A Figura 4.14 mostra que não houve grande diferença na conversão do metano entre os catalisadores, e que todos os catalisadores apresentaram atividades iniciais próximas. O catalisador AgNiCZ apresentou uma maior conversão de metano que os demais, próximo a 55%. PtNiCZ apresentou grande estabilidade na conversão durante das 24 horas de reação, com 47% de conversão de metano. A maior atividade observada para o catalisador AgNiCZ pode ser atribuída a melhor capacidade redox apresentada durante os testes de dessorção à temperatura programada de CO_2. Em contrapartida, o catalisador FeNiCZ foi o que apresentou maior desativação no decorrer da reação, sendo que no final das 24 horas de reação, sua conversão era de apenas 35%.

A Figura 4.15 apresenta as seletividades para formação de CO e CO_2 obtidas na reforma autotérmica do metano durante 24 horas de reação. Todos os catalisadores apresentaram uma alta seletividade para CO e uma baixa seletividade para CO_2. Houve pouca formação de coque. O catalisador que se diferenciou um pouco foi NiCZ, que apresentou uma seletividade para CO um pouco mais baixa, próxima a 82%. Todas as amostras apresentaram seletividades para a formação de CO e CO_2 estáveis durante as 24 horas de reação. As seletividades para a formação de H_2 foram semelhantes e próximas a 78% para todos os catalisadores.

A Figura 4.16 apresenta as razões H_2/CO para os diferentes catalisadores durante a reação de reforma autotérmica do metano. Todos os catalisadores com promotores apresentaram uma razão H_2/CO próxima a 2,5. O único diferente foi NiCZ que apresentou

uma razão H_2/CO levemente superior, próximo a 2,8. Pela Figura 4.15, é possível verificar que este valor mais elevado é conseqüência da menor formação de CO e não da maior formação de H_2.

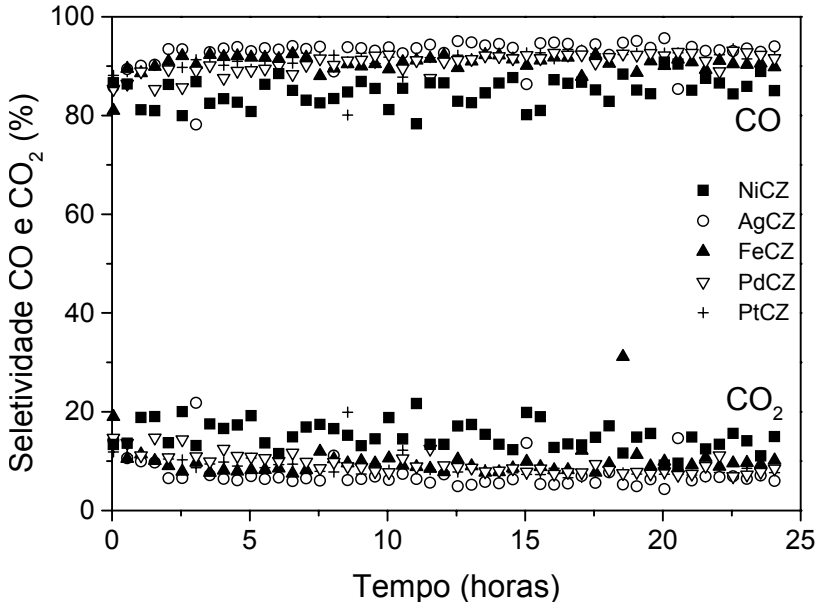

Figura 4.15: Seletividade para CO_2 e CO em porcentagem para a reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (○) AgNiCZ, (▲) FeNiCZ, (▽) PdNiCZ, (+) PtNiCZ.

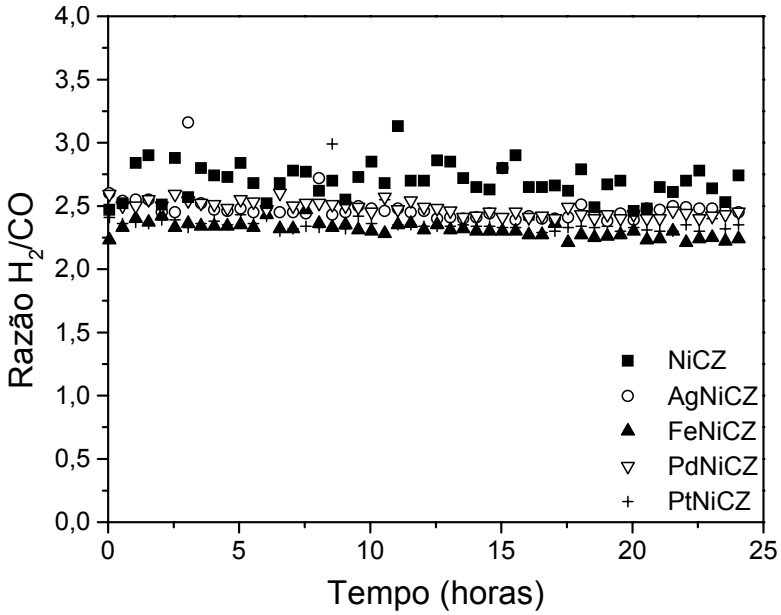

Figura 4.16: Razão H_2/CO para a reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (○) AgNiCZ, (▲) FeNiCZ, (▽) PdNiCZ, (+) PtNiCZ.

Os resultados de conversão de metano semelhantes para as amostras promovidas por diferentes metais podem estar relacionados à dispersão próxima do níquel, ao suporte $CeZrO_2$

nos catalisadores serem iguais, e a quantidade de promotores serem muito pequenas, contribuindo para mesmos números de sítios de Ni e $CeZrO_2$ que iram dissociar o metano e os demais reagentes. No entanto, a estabilidade dos catalisadores pode ser explicada pela capacidade redox das amostras como apresentado nos testes de dessorção à temperatura programada de CO_2. Em tais testes, a amostra AgNiCZ, apresentou maior capacidade redox, sendo a mais ativa durante os testes catalíticos, enquanto a amostra promovida por ferro, que apresentou menor capacidade redox, foi a única que desativou durante as 24 horas de reação. Entretanto, podem ter ocorrido modificações na estrutura dos catalisadores devido à adição do promotor contribuindo para alterar a atividade ou mesmo a estabilidade dos catalisadores, pois de acordo com LARSEN; CHORKENDORFF (1999), a presença de Ag, Pt e Pd com Ni favorecem a formação de liga metálica na superfície da amostra, enquanto a mistura de Fe com Ni favorece a formação de liga metálica no qual os átomos do adsorbado (neste caso átomos de Fe) migram para a fase "bulk".

4.2.2.2 – Oxidação Parcial do Metano

A Figura 4.17 apresenta a conversão do metano em função do tempo de reação para a oxidação parcial do metano para os catalisadores promovidos por Ag e Pt.

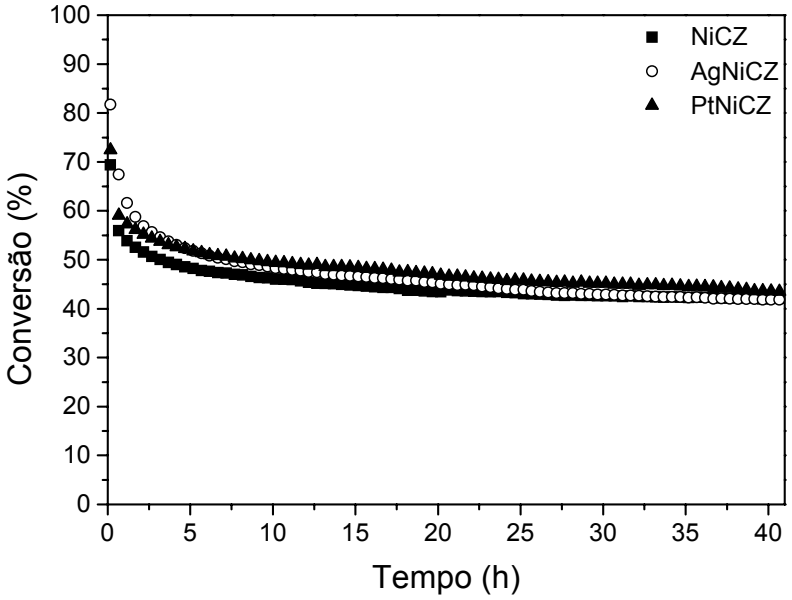

Figura 4.17: Conversão do metano (%) para a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (◇) AgNiCZ, (▲) PtNiCZ.

Em geral, o efeito promotor de 0,1% dos diferentes metais não foi suficiente para influenciar significativamente nos resultados de oxidação parcial do metano, visto que as condições utilizadas foram bastante severas para estes catalisadores. A amostra promovida por prata apresentou, inicialmente, uma conversão superior às demais amostras, porém, ao final das 40 horas de reação, as conversões de todos os catalisadores foram semelhantes.

Os valores próximos de conversão, apresentados na Figura 4.17, podem estar relacionados à dispersão metálica e à área BET. Pois, segundo MATTOS e colaboradores (2002), a reação de oxidação parcial do metano está diretamente relacionada à dispersão metálica, ou seja, quanto maior a dispersão do metal, melhores condições para a dissociação do metano e formação de H_2 e CO. XU; WANG (2005), estudando catalisadores de Ni suportados em suportes de CeO_2, ZrO_2 e $Ce_xZr_{1-x}O_2$, verificaram que para altas temperaturas, a atividade do catalisador é dependente tanto da área específica como da dispersão de Ni na superfície do catalisador. Como não há grandes diferenças nas dispersões nem na área específica, os catalisadores mostraram-se semelhantes perante a reação de oxidação parcial do metano.

A Figura 4.18 apresenta as seletividades para formação de CO e CO_2 nos catalisadores NiCZ, AgNiCZ e PtNiCZ para a reação de oxidação parcial do metano.

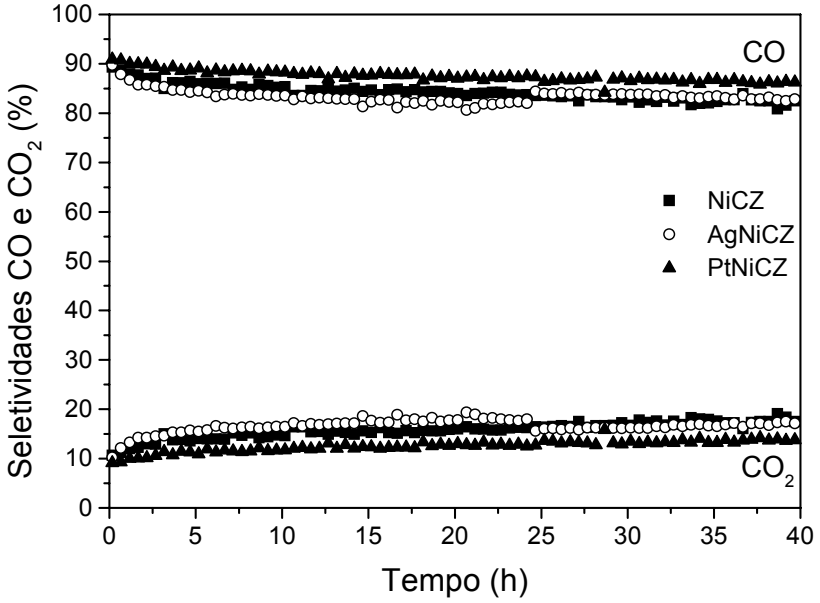

Figura 4.18 - Seletividades para CO e CO_2 (%) perante a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (◇) AgNiCZ, (▲) PtNiCZ.

O catalisador AgNiCZ apresentou, inicialmente, uma seletividade para a formação de CO levemente inferior. Enquanto a amostra PtNiCZ apresentou uma seletividade para CO

ligeiramente maior, próxima a 90%. Mas, em geral, observa-se que todas as amostras apresentaram baixa seletividade para a formação de CO_2 e alta seletividade para CO, apresentando-se estável durante a reação.

Os valores médios de seletividades para formação de H_2 foram 40, 43 e 45% para as amostras Ni/CZ, AgNiCZ e PtNiCZ, respectivamente.

A Figura 4.19 apresenta a razão de H_2/CO para os catalisadores NiCZ, AgNiCZ e PtNiCZ perante a reação de oxidação parcial do metano.

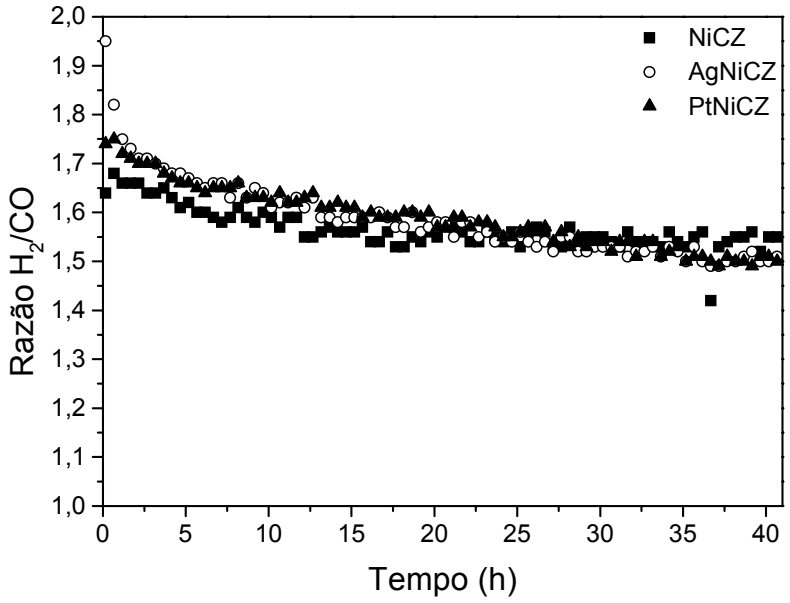

Figura 4.19 - Razão H_2/CO perante a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (◇) AgNiCZ, (▲) PtNiCZ.

As amostras apresentaram razão H_2/CO decrescente durante as 40 horas de reação. Observa-se que inicialmente os catalisadores NiCZ e PtNiCZ apresentaram uma razão H_2/CO de 1,75 e ao final das 40 horas de reação, este valor era de 1,5.

Os resultados de seletividade para a formação de H_2, CO e CO_2, assim como apresentado na seção 4.1.2.2, podem ser explicados pelo mecanismo da reação de oxidação parcial do metano sugerido por MATTOS e colaboradores (2002) que ocorre concomitantemente com a reação inversa de deslocamento gás-água.

4.2.3 – Efeito do Teor de Ag

Como o catalisador promovido por prata apresentou maior atividade na reação de reforma autotérmica do metano e para a reação de oxidação parcial não houve grandes

diferenças nas atividades dos catalisadores, preparou-se catalisadores 10%Ni/$CeZrO_2$ promovidos com 0,1% e 1% de prata preparados pela técnica de impregnação sucessiva.

A Tabela 4.10 apresenta os valores de área específica BET em m^2/g_{cat} e os resultados de taxa e dispersão metálica obtidos pela técnica de reação de desidrogenação do cicloexano.

Tabela 4.10 – Valores de área específica obtidas pelo método de BET em m^2/g_{cat}, e valores de taxa de reação e dispersão metálica obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano a 533K.

Catalisadores	**Área específica (m^2/g_{cat})**	**Taxa (x 10^{-3}mol/g.h)**	**Dispersão (%)**
NiCZ	86	3,980	1,0
AgNiCZ	84	4,792	1,2
AgNiCZ-s	66	3,102	0,8
1%AgNiCZ-s	75	0,755	0,2

A adição da prata pela técnica de impregnação sucessiva resultou em uma pequena diminuição da área BET em relação ao catalisador NiCZ, provavelmente devido ao bloqueio de alguns poros.

Todas as amostras apresentaram baixos valores de dispersão. Nota-se que os catalisadores preparados por impregnação sucessiva apresentaram os valores mais baixos de dispersão de 0,8 e 0,2%. Estes resultados estão de acordo com os valores encontrados na área BET, indicando que a menor área disponível ocasionou um pior espalhamento do níquel nas amostras.

A Figura 4.20 apresenta os perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores promovidos com prata. Nota-se que os catalisadores preparados por impregnação sucessiva apresentaram perfis de redução diferentes. Os perfis C e D apresentaram maior quantidade de picos e com reduções a temperaturas mais baixas, indicando que a adição de prata torna o catalisador mais redutível. Estes resultados estão de acordo com PARIZOTTO (2003) que, analisando catalisadores Ni/Al_2O_3 promovidos por prata através da técnica de co-impregnação, verificou que o aumento do teor de prata deslocou levemente o pico de redução para temperaturas mais baixas, principalmente para as espécies de menor temperatura de redução. ZHANG e colaboradores (2007), estudando catalisadores Ag/CeO_2, também verificaram através da análise de redução à temperatura programada, que a adição de 7% em peso de prata facilitou a redução da amostra.

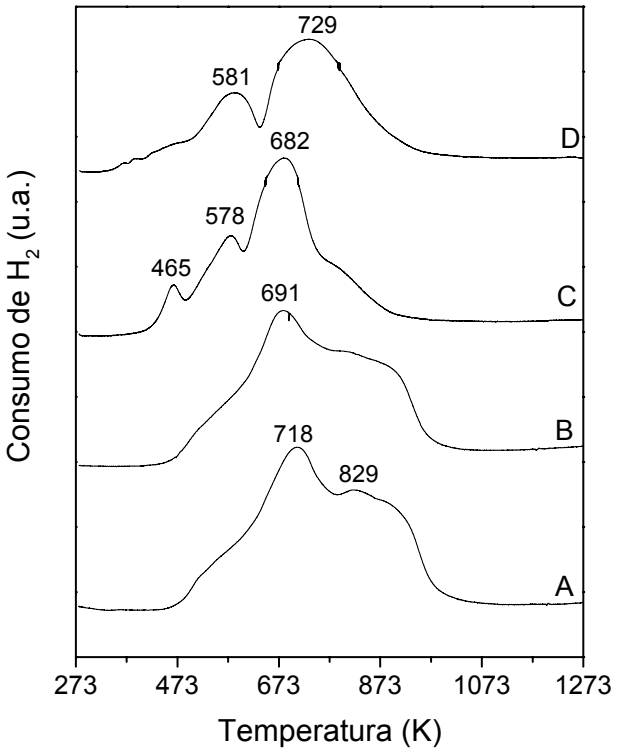

Figura 4.20: Perfis de TPR para os catalisadores: (A) NiCZ, (B) AgNiCZ, (C) AgNiCZ-s, (D) 1AgNiCZ-s.

A tabela 4.11 apresenta os valores de consumo de hidrogênio para os catalisadores promovidos por prata durante as análises de redução a temperatura programada.

Tabela 4.11: Consumo de H_2 para os catalisadores promovidos por prata.

Catalisadores	**Consumo de H_2 ($\mu mol/g_{cat}$)**	**Razão H_2/Ni**
NiCZ	2226	1,31
AgNiCZ	2155	1,26
AgNiCZ-s	3054	1,79
1AgNiCZ-s	1884	1,11

A quantidade de H_2 teórica necessária para a redução de NiO é de 1704 $\mu mol/g_{cat}$. Já o suporte, $CeZrO_2$, como apresentado na seção 4.1.1.3, apresentou um consumo de H_2 de 713 $\mu mol/g_{cat}$. Todos os catalisadores, com exceção do AgNiCZ-s, apresentaram consumos de H_2 semelhantes. Assim como aconteceu na seção 4.1.1.3, todos os catalisadores apresentaram

consumos superiores ao número de mols de H_2 teórico necessário para a redução de NiO. Este resultado indica que o suporte também está sendo reduzido durante esta análise. Porém, se se observar melhor os valores de consumo de H_2 para a amostra AgNiCZ-s, nota-se que estes valores são superiores à soma do consumo teórico para o óxido de Ni com o consumo observado para todo o $CeZrO_2$, assim como aconteceu nos catalisadores 1,5% e 5%Ni/$CeZrO_2$ na seção 4.1.1.3. Este resultado pode estar relacionado ao fato de que a adição sucessiva de níquel e prata, facilitou a redução do suporte, $CeZrO_2$, ou ainda, pode ter ocorrido *spillover* de hidrogênio, como explicado na seção 4.1.1.3.

A Figura 4.21 apresenta a evolução da conversão de metano obtida na reforma autotérmica do metano durante 24 horas de reação.

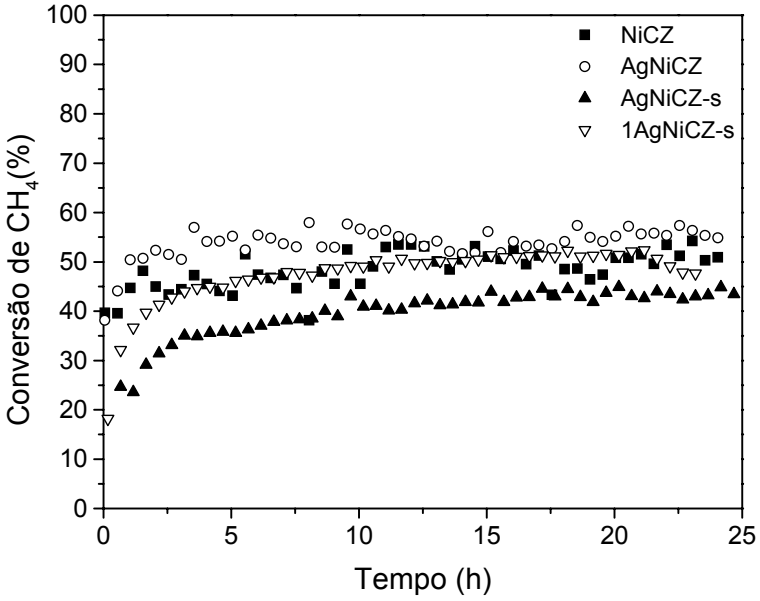

Figura 4.21: Conversão do metano (%) para a reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (○) AgNiCZ, (▲) AgNiCZ-s e (▽) 1AgNiCZ-s.

Nota-se que a adição de 0,1% de prata pela técnica de impregnação sucessiva resultou em uma menor atividade catalítica. Porém, para o teor de 1% de prata, a amostra apresentou um comportamento parecido com o catalisador NiCZ. PARIZOTTO (2003) estudando catalisadores de Ni/Al_2O_3 promovidos por Ag perante a reação de reforma a vapor do metano, verificou que a adição de prata aos catalisadores diminuiu a atividade catalítica, sendo que quanto maior o teor de prata, mais forte o decréscimo na atividade catalítica. O autor observou também, que os catalisadores contendo baixo teor de Ag $\leq$ 0,3 % em peso apresentaram excepcional resistência à deposição de carbono e atividade similar aos catalisadores contendo apenas Ni. A alta atividade e excepcional estabilidade foram atribuídas à formação de sítios tipo Ag-Ni e esta interação promove a geração de efeitos geométricos e

modificações eletrônicas na superfície do metal, desfavorecendo a formação de filamentos de carbono.

A Figura 4.22 apresenta as seletividades para formação de CO e CO_2 obtidas na reforma autotérmica do metano durante 24 horas de reação. Todos os catalisadores apresentaram uma alta seletividade para CO e uma baixa seletividade para CO_2. O catalisador que se diferenciou um pouco foi NiCZ, que apresentou uma seletividade para CO um pouco mais baixa, próxima a 82%. Todas as amostras apresentaram-se constantes durante as 24 horas de reação.

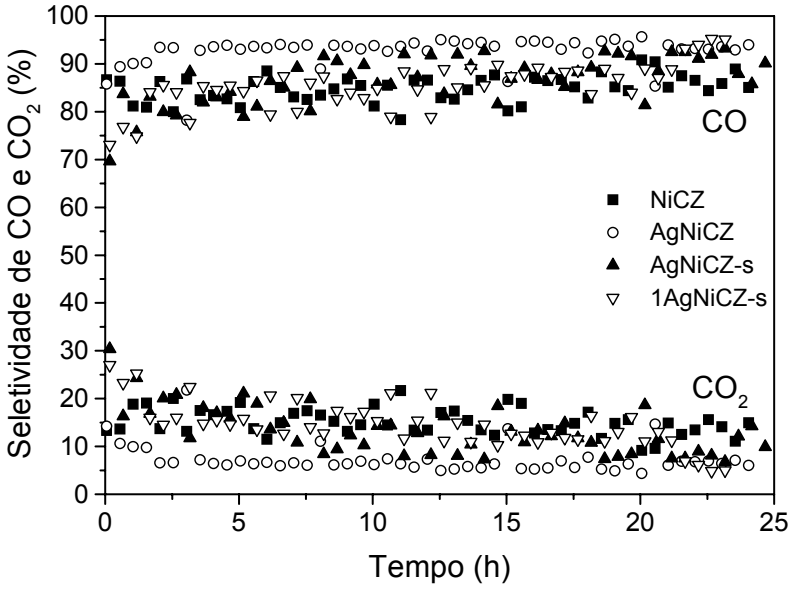

Figura 4.22: Seletividades para formação de CO e CO_2 (%) para a reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (▪) NiCZ, (○) AgNiCZ, (▲)AgNiCZ-s e (▽) 1AgNiCZ-s

A Figura 4.23 apresenta as razões H_2/CO para os diferentes catalisadores durante a reação de reforma autotérmica do metano. Verifica-se que todos os catalisadores com promotores apresentaram uma razão H_2/CO próxima a 2,5. O único diferente foi NiCZ que apresentou uma razão H_2/CO levemente superior, próximo a 2,8. Pela Figura 4.22, é possível verificar que este valor mais elevado é conseqüência da menor formação de CO e não da maior formação de H_2.

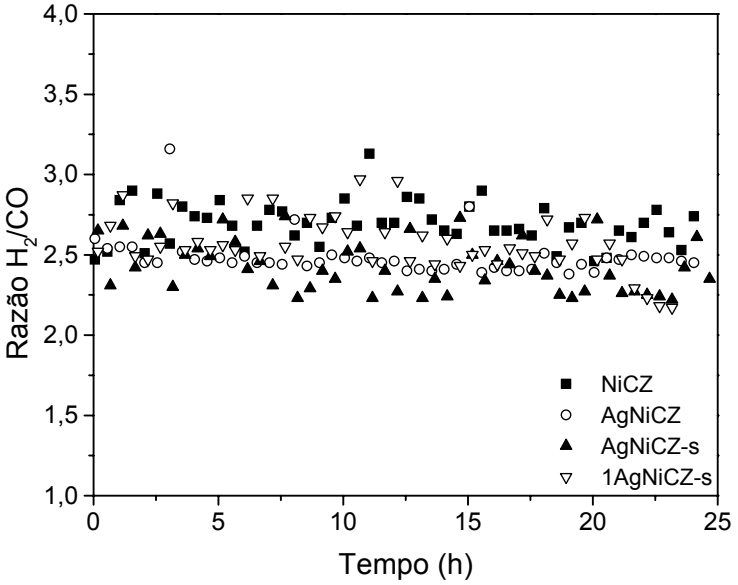

Figura 4.23: Razão H_2/CO para a reação de reforma autotérmica do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (○) AgNiCZ, (▲)AgNiCZ-s e (▽) 1AgNiCZ-s.

Os resultados podem ser explicados através do mecanismo proposto por DONG e colaboradores (2002) que foi apresentado na Seção 4.1.2.2.

A Figura 4.24 apresenta a conversão do metano em função do tempo de reação para a oxidação parcial do metano para os catalisadores promovidos por Ag.

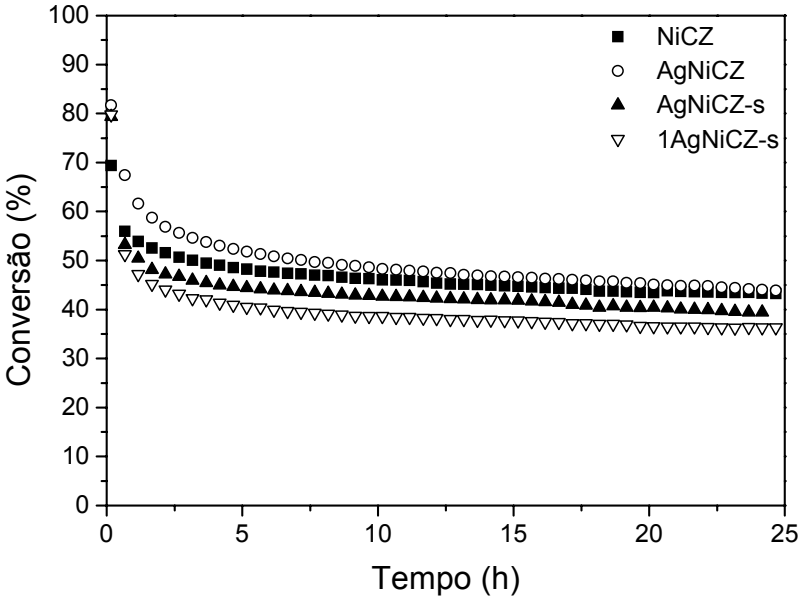

Figura 4.24: Conversão do metano (%) para a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (◇) AgNiCZ, (▲) AgNiCZ-s e (▽) 1AgNiCZ-s

Através da Figura 4.24, pode-se observar que a adição de prata pelo método de impregnação sucessiva obteve uma conversão menor. Como observado e discutido na Seção

4.1.2.2, as amostras mostradas na Figura 4.24 apresentaram uma desativação inicial, sendo que depois de 20 horas de reação o catalisador NiCZ apresentou-se estável. Esta desativação inicial pode estar relacionada à re-oxidação do Ni.

Os valores próximos de conversão, apresentados na Figura 4.24, podem estar relacionados à dispersão metálica e à área BET, sendo que os catalisadores preparados pela técnica de co-impregnação apresentaram resultados semelhantes de área BET e dispersão como mostrado nos testes de desidrogenação do cicloexano. Pois, segundo MATTOS e colaboradores (2002), a reação de oxidação parcial do metano está diretamente relacionada à dispersão metálica, ou seja, quanto maior a dispersão do metal, melhores condições para a dissociação do metano e formação de H_2 e CO. XU; WANG (2005) estudando catalisadores de Ni suportados em suportes de CeO_2, ZrO_2 e $Ce_xZr_{1-x}O_2$, verificaram que para altas temperaturas, a atividade do catalisador é dependente tanto da área específica como da dispersão de Ni na superfície do catalisador. Como não há grandes diferenças nas dispersões nem na área específica, os catalisadores mostraram-se semelhantes perante a reação de oxidação parcial do metano. Já para as amostras nas quais a adição de prata se deu pelo método de impregnação sucessiva, obtiveram-se conversões menores, o que está de acordo com os resultados de área BET e dispersão metálica dos testes de desidrogenação de cicloexano.

A Figura 4.25 apresenta as seletividades para formação de CO e CO_2 em função do tempo de reação para a oxidação parcial do metano para os catalisadores promovidos por Ag.

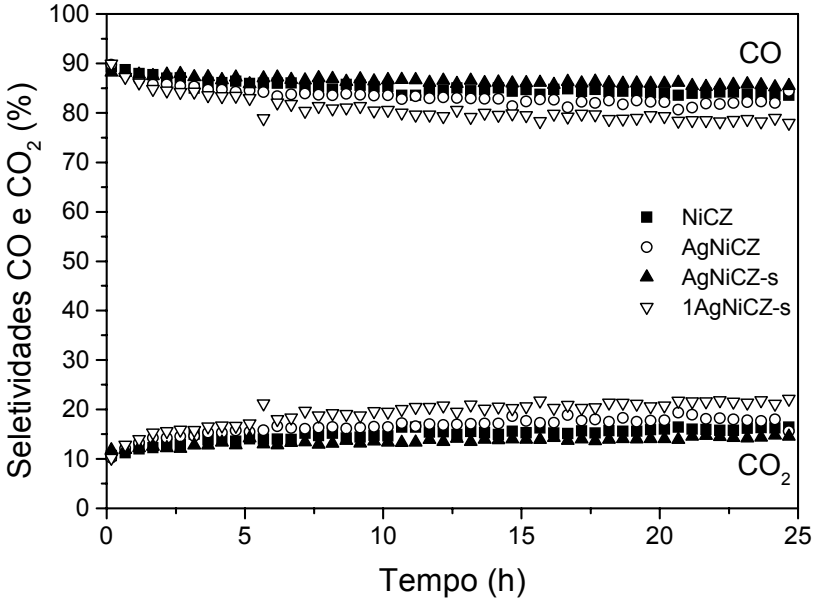

Figura 4.25: Seletividades para formação de CO e CO_2 (%) para a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (◇) AgNiCZ, (▲) AgNiCZ-s e (▽) 1AgNiCZ-s

A amostra 1AgNiCZ-s apresentou seletividade para CO levemente decrescente durante as 24 horas de reação e um comportamento inverso para a seletividade para formação de CO_2. Mas, em geral, observa-se que todas as amostras apresentaram baixa seletividade para a formação de CO_2 e alta seletividade para CO, apresentando-se estável durante a reação.

A Figura 4.26 apresenta a razão H_2/CO em função do tempo de reação para a oxidação parcial do metano para os catalisadores promovidos por Ag.

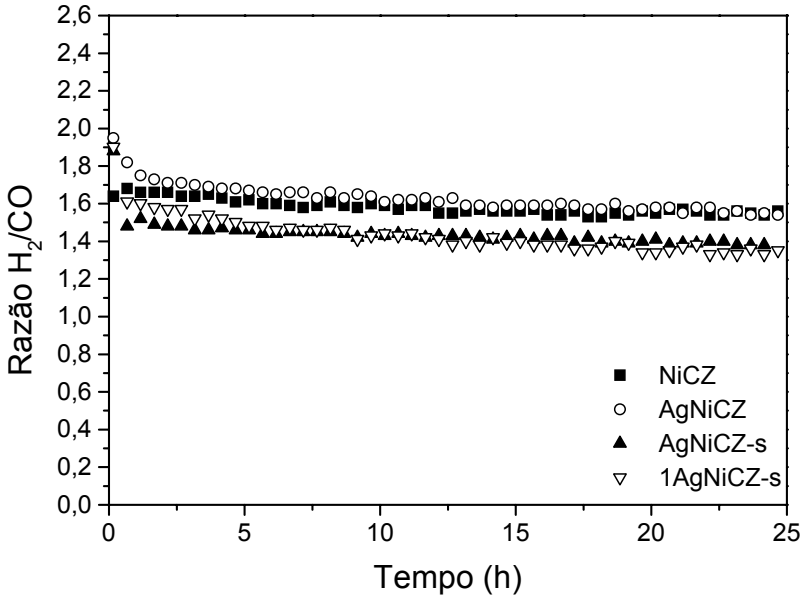

Figura 4.26: Razão H_2/CO para a oxidação parcial do metano para os catalisadores: (■) NiCZ, (◇) AgNiCZ, (▲) AgNiCZ-s e (▽) 1AgNiCZ-s

As amostras apresentaram valores de razão H_2/CO praticamente constantes. Nota-se também, que as amostras preparadas pela técnica de impregnação sucessiva apresentaram valores de razão H_2/CO levemente inferior.

Os resultados de seletividade para a formação de H_2, CO e CO_2, assim como apresentado na seção 4.1.2.1, podem ser explicados pelo mecanismo da reação de oxidação parcial do metano, conforme sugerido por MATTOS e colaboradores (2002).

De acordo com os resultados do efeito promotor de diferentes metais ao catalisador 10%Ni/$CeZrO_2$, conclui-se que para os testes de reforma autotérmica, o catalisador promovido por Ag, pela técnica de co-impregnação, apresentou maior conversão e bons resultados de seletividade para a formação de H_2 e CO. Este resultado pode estar relacionado à boa redutibilidade e à alta capacidade redox deste catalisador, visto que, esta amostra apresentou altas quantidades de CO_2 e CO dessorvidos durante a análise de TPD-CO_2. Os resultados de oxidação parcial do metano mostraram que os catalisadores promovidos

apresentaram performance semelhantes durante esta reação. Estes resultados estão relacionados aos valores próximos de dispersões e áreas específicas. As amostras promovidas por prata, pela técnica de impregnação sucessiva, apresentaram menor conversão de metano, o que está de acordo com os resultados de área BET e dispersão metálica dos testes de desidrogenação de cicloexano.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1 – Conclusões

Os catalisadores de níquel suportados em γ-alumina e $CeZrO_2$ e os catalisadores 10%Ni/$CeZrO_2$ promovidos, foram caracterizados e comparados frente às reações de reforma autotérmica do metano e oxidação parcial do metano para a geração de hidrogênio. Com base nestes resultados, conclui-se que:

▪ Em geral, a adição de promotores pela técnica de co-impregnação não influenciou nos valores de área específica BET, de tamanhos médios de partículas de NiO e de dispersão do metal sobre o suporte, provavelmente devido aos baixos teores utilizados.

▪ Os dados de difração de raios X (DRX) permitiram observar que as amostras contendo $CeZrO_2$ apresentaram deslocamento do pico relativo ao óxido de cério para maiores valores de 2θ, indicando uma provável formação de solução sólida. Os resultados destes experimentos não mostraram nenhum efeito dos promotores nas fases cristalinas observadas, possivelmente porque os teores de promotores utilizados foram pequenos.

▪ Os perfis de TPR revelaram a presença de diferentes espécies de NiO nos catalisadores, com diferentes graus de interação com o suporte. Os resultados mostraram que o catalisador 10%Ni/Al_2O_3 possui, além do NiO, o $NiAl_2O_4$ como precursor da fase ativa. Nos catalisadores suportados em $CeZrO_2$, observou-se que o suporte é redutível, que a adição de níquel facilita a redução deste suporte e que o uso de alguns promotores, como Pt e Pd, promove a redução do níquel. Foi também possível notar que existe uma interação entre o níquel e o suporte uma vez que os perfis e os consumos de hidrogênio obtidos não foram apenas uma soma dos encontrados para o NiO e o suporte $CeZrO_2$. Este resultado pode ser relacionado ao fato de que a adição dos metais facilita a redução do $CeZrO_2$ ou ao spillover de hidrogênio para o suporte.

▪ Os resultados de TPD-CO_2 indicaram uma boa capacidade redox para a maioria das amostras, sendo que AgNiCZ apresentou uma maior capacidade redox quando comparada aos outros catalisadores, devido à maior quantidade de CO_2 e CO dessorvida. Por outro lado, as amostras 1,5%Ni/$CeZrO_2$ e 10%Ni/Al_2O_3 apresentaram baixo valor de CO_2 dessorvido, indicando baixa interação metal ou suporte com CO_2.

▪ Os testes de reforma autotérmica do metano revelaram que dentre todos os catalisadores testados as amostras 10%Ni/$CeZrO_2$ e AgNiCZ apresentaram os maiores valores de conversão do metano e estabilidade durante toda a reação. Estes resultados estão relacionados à boa redutibilidade destas amostras e à alta capacidade redox, visto que estas amostras apresentaram os maiores valores de CO_2 e CO dessorvidos durante as análises de TPD-CO_2.

▪ O teste de oxidação parcial do metano permitiu observar que o catalisador 10%Ni/Al_2O_3 apresentou o maior valor de conversão inicial do metano e boa seletividade para a formação de H_2. Esta alta conversão inicial do metano deve-se a maior dispersão desta amostra. Este fato está provavelmente ligado à presença da alumina que favoreceu a dispersão do níquel na sua superfície permitindo melhores condições para a dissociação do metano e formação de H_2 e CO. No entanto, este catalisador (10%Ni/Al_2O_3) não se mostrou estável como a amostra 10% Ni/$CeZrO_2$, visto que, a alumina não apresenta uma capacidade redox como o $CeZrO_2$.

5.2 – Sugestões

▪ Preparar catalisadores Ni/$CeZrO_2$ suportados em alumina, visando obter uma melhor dispersão da fase ativa e melhor estabilidade térmica, uma vez que as reações de reforma do metano são realizadas a alta temperatura e podem se mostrar bastante dependentes da dispersão do metal.

▪ Preparar catalisadores de níquel promovidos por diferentes teores de prata e platina (que foram os promotores mais promissores) pela técnica de co-impregnação, ou avaliar outros métodos de preparação de catalisadores bimetálicos.

▪ Avaliar os catalisadores mais ativos frente a diferentes relações $CH_4/H_2O/O_2$, assim como, na reação de reforma a vapor do metano, com o objetivo de elucidar um pouco melhor os mecanismos das várias reações que ocorrem simultaneamente neste sistema.

Referências Bibliográficas

AASBERG-PETERSEN, K.; 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. v. 221, p. 379-387, 2001.

AASBERG-PETERSEN, K.; 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. v. 83, p. 253-261, 2003.

AMBIENTE BRASIL. http://www.ambientebrasil.com.br, 2007.

ARMOR, J. N. The multiple roles catalysis in the production of H_2. Applied Catalysis A: General, v.176, p.159-176, 1999.

AYABE, S., OMOTO, H., UTAKA, T., KIKUCHI, R., SASAKI, K., TERAOKA, Y., EGUCHI, K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 241, p.261-269, 2003.

BOARO, M., VICARIO, M., LEITENBURG, C., DOLCETTI, G., TROVARELLI, A. The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis: characterization of ceria-based, model three-way catalysts. Catalysis Today, v. 77, p. 407-417, 2003

BOZO, C., GUILHAUME, N., GARBOWSKI, E., PRIMET, M. Combustion of methane on CeO_2-ZrO_2 based catalysts. Catalysis Today, v.59, p.33-45, 2000.

CORBO, P., MIGLIARDINI, F. Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, In Press, 2006.

CRACIUN, R., DANIELL, W., KNOZINGER, H. The effect of CeO_2 structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming. Applied Catalysis A: General, v.230, p.153-168, 2002.

CULLIS, C.F., WILLATT, B.M. Oxidation of Methane over Supported Precious Metal Catalysts. Journal of Catalysis, v.83, p.267-285, 1983.

DIAS, J.A.C., ASSAF, J.M. Efeito da adição de baixos teores de platina em catalisadores de níquel suportados em alumina para a reação de reforma a vapor do metano. Anais do V Encontro Regional de Catálise, p. 165-170, 2002.

DIAS, J.A.C., ASSAF, J.M. Autothermal reforming of methane over Ni/γ-Al_2O_3 catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals. Journal of Power Sources, v.130, p.106-110, 2004

DIAS, J.A.C. Reforma Autotérmica do Metano: Estudo do Processo e de Catalisadores. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2005.

DICKS, A.L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. Journal of Power Sources, v.61, p. 113-124, 1996.

DINIZ, A.F. Estudo de Catalisadores x%Ni/$CeZrO_2$ na reação de reforma do metano com CO_2 e H_2O. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2004.

DONG, W.S., ROH, H.S., JUN, K.W., PARK, S.E., OH, Y.S. Methane reforming over Ni/Ce-ZrO_2 catalysts: effect of nickel content. Applied Catalysis A: General, v.226, p.63-72, 2002.

FEIO, L.S.F., NORONHA, F.B., HORI, C.E. Oxidação Total do Butil Carbitol em Catalisadores de Paládio Suportado em Diferentes Óxidos. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, p.937-942, 2003.

FRENI, S., CALOGERO, G., CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. Journal of Power Sources, v.87, p.28-38, 2000.

HAGH, B.F. Optimization of autothermal reactor for maximum hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, v.28, p.1369-1377, 2003.

HORI, C.E.; PERMANA, H.; SIMON NG, K.Y.;BRENNER, A.; MORE, K.; RAHMOELLER, K.M.; BELTON, D. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO_2-ZrO_2 system. Applied Catalysis B: Environmental. n. 16, p. 105-117, 1998.

HOU, Z., CHEN, P., FANG, H., ZHENG, X., YASHIMA, T. Production of synthesis gas via methane reforming with CO_2 on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, v. 31, p.555-561, 2006.

HOU, Z., YASHIMA, T. Meso-porous Ni/Mg/Al catalysts for methane reforming with CO_2. Applied Catalysis A: General, v.261, p.205-209, 2004.

HU, Y.H.; RUCKENSTEIN, E. Transient Kinetic Studies of Partial Oxidation of CH_4. Journal of Catalysis, v.158, p. 260-266, 1996.

ISHIHARA, A., QIAN, E.W., FINAHARI, I.N., SUTRISNA, I.P., KABE, T. Addition effect of ruthenium on nickel steam reforming catalysts. Fuel, v.84, p.1462-1468, 2005.

JIN, R.; CHEN, Y.; LI, W.; CUI, W.; JI, Y.; YU, C.; JIANG, Y. Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al2O3 catalyst. Applied Catalysis A: General, v. 201, p. 71-80, 2000.

KASPAR, J., FORNASIERO, P., GRAZIANI, M. Use of CeO_2-based oxides in the three-way catalysis. Catalysis Today, v. 50, p.285-298, 1999.

KUSAKABE, K., SOTOWA, K.I., EDA, T., IWAMOTO, Y. Methane steam reforming over Ce-ZrO_2-supported noble metal catalysts at low temperature. Fuel Processing Technology, v.86, p.319-326, 2004.

LAOSIRIPOJANA, N., ASSABUMRUNGRAT, S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO_2 catalyst: Influences of Ce-ZrO_2 support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. Applied Catalysis A: General, v. 290, p. 200-211, 2005.

LARSEN, J.H., CHORKENDORFF, I. From fundamental studies of reactivity on single crystals to the design of catalysts. Surface Science Reports, v.35, p.163-222, 1999.

LI, B.; KADO, S., MUKAINAKANO, Y., NURUNNABI, M., MIYAO, T., NAITO, S., KUNIMORI, K., TOMISHIGE, K. Temperature profile of catalysts bed during oxidative steam reforming of methane over Pt-Ni bimetallic catalysts. Applied Catalysis A: General, In Press, 2006.

LIAO, M.S., ZHANG, Q.E. Dissociation of methane on different transition metals. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.136, p.185-194, 1998.

LISBOA, J.S. Reforma Autotérmica do Metano em Catalisadores a Base de Níquel. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, 2005.

LU, Y,; XUE, J.; GCHUN, Y.; LIU, Y.; SHEN, S. Mechanistic investigations on the partial oxidation of methane to synthesis gas over a nickel-on-alumina catalyst. Applied Catalysis A: General, v. 174, p. 121-128, 1998.

MATTOS, L.V, OLIVEIRA, E.R., RESENDE, P.D., NORONHA, F.B., PASSOS, F.B. Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO_2 catalysts. Catalysis Today, v.77, p.245-256, 2002.

MOITINHO, M.S.P., NASCIMENTO, S.F., HORI, C.E., SOARES, R.R. Caracterização de catalisadores de níquel suportados em CeO_2, ZrO_2 e $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ e do coque formado após a reação de reforma do CH_4 com CO_2. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise, p.519-523,2001.

NATESAKHAWAT, S., WANG, X., ZHANG, L., OZKAN, U.S. Development of chromium-free iron-based catalysts for high-temperature water-gas-shift reaction. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 260, p. 82-94, 2006.

OGDEN, J.M., Review of Small Stationery Reformers for Hydrogen production, Report to The International Energy Agency, 2001.

PARIZOTTO, N.V. Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Ni/Al_2O_3: Estrutura superficial dos catalisadores com promotores de resistência à deposição de carbono. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2003.

PARIZOTTO, N.V., LIBERATORI, J.W.C, MARQUES, C.M.P., BUENO, J.M.C. Catalisadores de Ni/Al_2O_3 com diferentes teores metálicos: Influência do tamanho de particular nas propriedades catalíticas. Anais do XX SICat – Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 6p, 2006.

PASSOS, F.B., OLIVEIRA, E.R., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B. Partial oxidation of methane to synthesis gas on $Pt/Ce_xZr_{1-x}O_2$ catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts. Catalysis Today, v. 101, p. 23-30, 2005.

PENGPANICH, S., MEEYOO, V., RIRKSONBOON, T. Methane partial oxidation over Ni/CeO_2-ZrO_2 mixed oxide solid solution catalysts. Catalysis Today, v. 93-95, p. 95-105, 2004.

QIN, D.; LAPSZEWICZ, J.; JIANG, X. Comparison of Partial Oxidation and Steam-CO2 Mixed Reforming of CH4 to Syngas on MgO-Supported Metals. Journal of Catalysis, 159, p.140-149, 1996.

REQUIES, J., CABRERO, M.A., BARRIO, V.L., CAMBRA, J.F., GUEMEZ, M.B., ARIAS, P.L., La PAROLA, V., PENA, M.A., FIERRO, J.L.G. Nickel/alumina catalysts modified by basic oxides for the production of synthesis gas by methane partial oxidation. Catalysis Today, v. 116, p. 304-312, 2006.

ROH, H.S., JUN, K.W., DONG, W.S., PARK, S.E., BACK, Y.S. Highly stable Ni catalyst supported on Ce-ZrO_2 for oxy-steam reforming of methane. Catalysis Letters, v.74, p.31-36, 2001.

ROH, H.S., JUN, K.W., DONG, W.S., CHANG, J.S., PARK, S.E., JOE, Y.I. Highly active and stable Ni/Ce-ZrO_2 catalyst for H_2 production from methane. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 181, p.137-142, 2002.

ROH, H.S., JUN, K.W., PARK, S. Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO_2/θ-Al_2O_3 catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 251, p.275-283, 2003.

ROH, H.S., POTDAR, H.S., JUN, K.W. Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni-CeO_2, Ni-ZrO_2 and Ni-Ce-ZrO_2 catalysts. Catalysis Today, v. 93-95, p.39-44, 2004-a.

ROH, H.S., POTDAR, H.S., JUN, K.W., KIM, J.W., OH,Y.S. Carbon dioxide reforming of methane over Ni incorporated into Ce-ZrO_2 catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 276, p.231-239, 2004-b.

ROLAND, U.; BRAUNSCHWEIG, T.; ROESSNER, F. On the nature of spilt-over hydrogen. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 127, p.61-84, 1997.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. New aspects of syngas production and use. Catalysis Today, v.63, p. 159-164, 2000.

SEO, Y.-S.; SHIRLEY, A.; KOLACZKOWSKI, S.T. Evalution of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. Journal of Power Sources, 108, p.213-225, 2002.

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, v. 98, p.463-484, 2004.

SOUZA, M.M.V.M, SCHMAL, M. Autothermal reforming of methane over $Pt/ZrO_2/Al_2O_3$ catalysts. Applied Catalysis A: General, v.281, p.19-24, 2005.

SUZUKI, T., MORIKAWA, A., SUDA, A., SOBUKAWA, H, SUGIURA, M., KANAZAWA, T., SUZUKI, J., TAKADA, T. Alumina-Ceria-Zirconia Composite Oxide for Three-Way Catalyst. Research Report, v.37, n.4, p.28-33, 2002.

TAKEGUCHI, T., FURUKAWA, S.N., INOUE, M., EGUCHI, K. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over $CaO-CeO_2-ZrO_2$ solid solution. Applied Catalysis A: General, v.240, p.223-233, 2003.

TOMISHIGE, K., KANAZAWA, S., SATO, M., IKUSHIMA, K., KUNIMORI, K. Catalyst design of Pt-modified Ni/Al_2O_3 catalyst with flat temperature profile in methane reforming with CO_2 and O_2. Catalysis Letters, v. 84, p.69-74, 2002

TRIMM, D.L. Coke formation and minimization during steam reforming reactions. Catalysis Today, v.37, p. 233-238, 1997.

TRIMM, D.L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. Catalysis Today, v.49, p. 3-10, 1999.

WANG, S., LU, G.Q. Role of CeO_2 in $Ni/CeO_2-Al_2O_3$ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. Applied Catalysis B: Environmental, v.19, p. 267-277, 1998.

WANG, S.-G., LIAO, X.-Y., HU, J., CAO, D.-B., LI, Y.-W., WANG, J., JIAO, H. Kinetic aspect of CO_2 reforming of CH_4 on Ni(111): A density functional theory calculation. Surface Science, In Press, 2007.

WANG, Y.H., ZHANG, J.C. Hydrogen production on $Ni-Pd-Ce/\gamma-Al_2O_3$ catalyst by partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons for potential application in fuel cells. Fuel, v.84, p.1926-1932, 2005.

XU, S., WANG, X. Highly active and coking resistant Ni/CeO_2-ZrO_2 catalyst for partial oxidation of methane. Fuel, v.84, p.563-567, 2005.

YAMAZAKI, O., TOMISHIGE, K., FUJIMOTO, K. Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio. Applied Catalysis A: General, v. 136, p.49-56, 1996.

YAO, H.C., YU YAO, Y.F. Ceria in automotive exhaust catalysts. Journal of Catalysis, v.86, p.254-265, 1984.

ZHANG, H., ZHU, A., WANG, X., WANG, Y., SHI, C. Catalytic performance of Ag-Co/CeO_2 catalyst in NO-CO and $NO-CO-O_2$ system. Catalysis Communications, v. 8, p. 612-618, 2007.

ZHANG, J., WANG, Y., MA, R., WU, D. Characterization of alumina supported Ni and Ni-Pd catalysts for partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons. Applied Catalysis A: General, v.243, p.251-259, 2003.