Amanda Jordão de Abreu

**EFEITO DA ADIÇÃO DE CeO_2 NO CATALISADOR
 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ APLICADO AS REAÇÕES DE REFORMA A
VAPOR E COM DIÓXIDO DE CARBONO DO
METANO.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos, da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em Ciências
(Físico-Química)

Orientadora: Prof^a Dr^a Elisabete Moreira Assaf

**São Carlos
2007**

Dedico este trabalho à minha família, pelo amor incondicional a mim ofertado, por me proporcionarem uma ótima criação e educação, além do incentivo para lutar pelos meus sonhos. Serei eternamente grata a eles.

POEMA DA GRATIDÃO

*Senhor Jesus, muito obrigada!
Pelo ar que nos dá,
pelo pão que nos deste,
pela roupa que nos veste,
pela alegria que possuímos,
por tudo de que nos nutrimos
Muito obrigada, pela beleza da
paisagem,
pelas aves que voam no céu de anil,
pelas Tuas dádivas mil!*

*Muito obrigada, Senhor!
Pelos olhos que temos...
Olhos que vêem o céu, que vêem a
terra e o mar,
que contemplam toda beleza!
Olhos que iluminam de amor
ante o majestoso festival de cor
da generosa Natureza!*

*E os que perderam a visão?
Deixa-me rogar por eles
Ao Teu nobre coração!
Eu sei que depois desta vida,
Além da morte,
voltarão a ver com alegria incontida...*

*Muito obrigada pelos ouvidos meus,
pelos ouvidos que me foram dados por
Deus.
Obrigada, Senhor, porque posso
escutar
O Teu nome sublime, e, assim, posso
amar.
Obrigada pelos ouvidos que registram:
a sinfonia da vida,
no trabalho, na dor, na lida...
O gemido e o canto do vento nos
galhos do olmeiro,
as lágrimas doridas do mundo inteiro
e a voz longínqua do cancionero...
E os que perderam a faculdade de
escutar?
Deixa-me por eles rogar...
Sei que em Teu Reino voltarão a
sonhar.*

*Obrigada, Senhor, pela minha voz.
Mas também pela voz que ama,
pela voz que canta,
pela voz que ajuda,*

*pela voz que socorre,
pela voz que ensina,
pela voz que ilumina...*

*E pela voz que fala de amor,
obrigada, Senhor!
Recordo-me, sofrendo, daqueles
que perderam o dom de falar
E o Teu nome não podem
pronunciar!...
Os que vivem atormentados na afasia
e não podem cantar nem à noite, nem
ao dia...
Eu suplico por eles
sabendo, porém, que mais tarde,
No Teu Reino voltarão a falar.*

*Obrigada, Senhor, por estas mãos, que
são minhas
alavancas da ação, do progresso, da
redenção.
Agradeço pelas mãos que acenam
adeuses,
pelas mãos que fazem ternura,
e que socorrem na amargura;
pelas mãos que acarinham,
pelas mãos que elaboram as leis
pelas mãos que cicatrizam feridas
retificando as carnes sofridas
balsamizando as dores de muitas
vidas!
Pelas mãos que trabalham o solo,
que amparam o sofrimento e estacam
lágrimas,
pelas mãos que ajudam os que sofrem,
os que padecem...
Pelas mãos que brilham nestes traços,
como estrelas sublimes fulgindo em
meus braços!*

*...E pelos pés que me levam a
marchar,
ereta, firme a caminhar;
pés da renúncia que seguem
humildes e nobres sem reclamar.
E os que estão amputados, os
aleijados,
os feridos e os deformados,
os que estão retidos na expiação
por ilusões doutra encarnação,
eu rogo por eles e posso afirmar*

*que no Teu Reino, após a lida
dolorosa da vida,
hão de poder bailar
e em transportes sublimes outros
braços afagar...
Sei que a Ti tudo é possível
Mesmo o que ao mundo parece
impossível!*

*Obrigada, Senhor, pelo meu lar,
o recanto de paz ou escola de amor,
a mansão de glória.
Obrigada, Senhor, pelo amor que eu
tenho
e pelo lar que é meu...
Mas, se eu sequer
nem o lar tiver
ou teto amigo para me aconchegar
nem outro abrigo para me confortar,
se eu não possuir nada,
senão as estradas e as estrelas do céu,
como leito de repouso e o suave
lençol,
e ao meu lado ninguém existir, vivendo*

*e
chorando sozinha, ao léu...
Sem alguém para me consolar
Direi, cantarei, ainda:
Obrigada, Senhor,
porque Te amo e sei que me amas,
porque me deste a vida
jovial, alegre, por Teu amor
favorecida...*

*Obrigada, Senhor, porque nasci,
Obrigada, porque creio em Ti.
...E porque me socorres com amor,
Hoje e sempre,
Obrigada, Senhor!*

AMÉLIA RODRIGUES

Agradecimentos

À Deus, pela minha vida.

À minha família que é a base de tudo o que sou hoje, pela confiança depositada, por sempre me incentivarem, me ampararem e por me ajudarem chegar aonde cheguei.

Ao meu namorado Marcos pelo apoio e compreensão nos momentos mais difíceis.

À Profa. Elisabete Moreira Assaf, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, pela confiança e pela paciência.

Aos professores e alunos do DEQ-UFSCar, pelo auxílio nos equipamentos utilizados.

À todos os professores e funcionários do IQSC/USP.

Ao Rômulo pela realização das análises de B. E. T.

Aos amigos de laboratório: Alessandra, Jorge, Eurico, Thaísa, Lidiane e Luciene sempre dispostos a me ajudar tanto nos experimentos realizados como nas discussões dos resultados.

À Capes, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE REAÇÕES

LISTA DE EQUAÇÕES

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Reforma a Vapor do Metano	4
2.2. Reforma do Metano com Dióxido de Carbono	8
2.3. Desativação dos Catalisadores	12
2.4. Catalisadores	16
2.5. O Óxido de Cério	19
2.6. Matrizes CeO ₂ /Al ₂ O ₃	21
3. OBJETIVOS	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1. Reagentes e Gases Utilizados	26
4.2. Preparação dos Catalisadores	27
4.2.1. Preparação do Suporte	27
4.2.2 Impregnação do Metal Níquel nos Suportes	28
4.2.3. Calcinação	28

4.2.4. Ativação dos Catalisadores	29
4.3. Caracterização dos Catalisadores	30
4.3.1. Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDX)	31
4.3.2. Difração de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)	33
4.3.3 Redução à Temperatura Programada (RTP)	35
4.3.4. Espectroscopia Na Região do Ultra-Violeta e Visível (Uv-vis-NIR)	37
4.3.5. Área Superficial Específica (Método B. E. T.)	39
4.3.6. Ensaio Catalítico	41
4.3.6.1. Cálculos das Conversões e Métodos de Análise	45
4.3.7. Análise Elementar – Determinação de Carbono	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1. Espectroscopia Dispersiva de Raios X	49
5.2. Difração de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)	50
5.3. Redução à Temperatura Programada (RTP)	54
5.4. Espectroscopia Na Região do Ultra-Violeta e Visível (Uv-vis-NIR)	59
5.5. Área Superficial Específica (Método B. E. T.)	61
5.6. Ensaio Catalítico	62
5.6.1. Reforma a Vapor do Metano	62
5.6.2. Reforma do Metano com Dióxido de Carbono	71
5.6.3. Comparação entre os catalisadores e as reações de reformas a vapor e seca do metano	77
5.6.4. Testes de Estabilidade na Reação de Reforma a vapor do Metano	86
5.7. Análise Elementar de Carbono	89

6. CONCLUSÕES	91
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
8. ANEXOS	101

LISTA DE REAÇÕES:

(Reação 21)

LISTA DE EQUAÇÕES

$$v^{1/2} \propto Z \quad (\text{equação 1})$$

$$(E/h)^{1/2} = ZC \quad (\text{equação 2})$$

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (\text{equação 3})$$

$$F(R^\infty) = (1 - R^\infty)^2 / 2R^\infty = K/S \quad (\text{equação 4})$$

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C-1)}{V_m C p_0} p \quad (\text{equação 5})$$

$$S = \frac{\tau N V_m}{V_M} (m^2 / g) \quad (\text{equação 6})$$

$$\text{Fator}_{Ri} = \frac{\% \text{ substância i na mistura padrão}}{\text{Área as substancia i na mistura padrão}} \quad (\text{equação 7})$$

$$y_i = A_i \times \text{Fator}_{Ri} \quad (\text{equação 8})$$

$$F_i = y_i \cdot F_{\text{total}} \quad (\text{equação 9})$$

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad (\text{equação 10})$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}}{F_{CO_2}^0} \quad (\text{equação 11})$$

$$R_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4}^0} \quad (\text{equação 12})$$

$$X_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (\text{equação 13})$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{F_{CO_2}^0} \quad \text{(equação 14)}$$

$$N_{H_2} = \frac{A_e \times n}{Ac} \quad \text{(equação 15)}$$

$$N_T = n_{\acute{o}xido} \times n_{H_2\text{reação}} \quad \text{(equação 16)}$$

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do NiO	17
Figura 2: Estrutura do NiAl ₂ O ₄	17
Figura 3: Estrutura fluorita de CeO ₂ .	20
Figura 4: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da alumina pura	21
Figura 5: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da CeO ₂ /Al ₂ O ₃	22
Figura 6: Reator utilizado nos ensaios catalíticos	41
Figura 7: Linha utilizada nos Ensaio Catalíticos	43
Figura 8: Difratoformas de raios X dos suportes calcinados a 500°C. (a) Al ₂ O ₃ ; (b) 1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; (c) 5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; (d) 10% CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; (e) 20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ e (f)CeO ₂	51
Figura 9: Difratoforma de raios X dos catalisadores após a calcinação a 500°C. (a) Ni/Al ₂ O ₃ ; (b) Ni/1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; (c) Ni5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; (d) Ni10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ , (e) Ni20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ e f) Ni/CeO ₂	52
Figura 10: Difratoforma de raios X dos catalisadores após a calcinação a 800°C. (a) Ni/Al ₂ O ₃ ; (b) Ni/1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; (c) Ni/5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; (d) Ni/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ , (e) Ni/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ e (f) Ni/CeO ₂	53
Figura 11: Perfil de redução à temperatura programada para os suportes	54
Figura 12: Perfil de redução à temperatura programada para os catalisadores	57
Figura 13: Espectro de UV-vis-NIR dos suportes	59
Figura 14: Espectro UV-vis-NIR para os catalisadores	60
Figura 15: Conversão de metano com o tempo	62
Figura 16: Rendimento em produtos do metano	62
Figura 17: Conversão de metano com o tempo para o suporte 10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	63
Figura 18: Rendimento em produtos para o suporte 10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	63
Figura 19: Conversão de metano com o tempo para o Ni/Al ₂ O ₃ calcinado a 800°C	64
Figura 20: Rendimento em produtos para Ni/Al ₂ O ₃ calcinado a 800°C	64
Figura 21: Conversão do metano (%) para o catalisador Ni/Al ₂ O ₃ calcinado a 500°C	65

Figura 22: Rendimento em produtos para Ni/Al ₂ O ₃ calcinado a 500°C	65
Figura 23: Conversão do metano (%) com o tempo para Ni/CeO ₂	66
Figura 24: Rendimento em produtos para Ni/CeO ₂	66
Figura 25: Conversão do metano (%) para o Ni/1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	67
Figura 26: Conversão do metano (%) para Ni/5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	67
Figura 27: Rendimento em produtos para Ni/1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	67
Figura 28: Rendimento em produtos para Ni/5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	67
Figura 29: Conversão do metano (%) para Ni/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	68
Figura 30: Conversão do metano (%) para Ni/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	68
Figura 31: Rendimento em produtos para Ni/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	69
Figura 32: Rendimento em produtos para Ni/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	69
Figura 33: Conversão dos reagentes para Ni/Al ₂ O ₃	71
Figura 34: Conversão dos reagentes para Ni/1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	71
Figura 35: Conversão dos reagentes para Ni/5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	72
Figura 36: Conversão dos reagentes para Ni/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	72
Figura 37: Conversão dos reagentes para Ni/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	72
Figura 38: Conversão dos reagentes para Ni/CeO ₂	72
Figura 39: Razão molar H ₂ /CO para Ni/Al ₂ O ₃	74
Figura 40: Razão molar H ₂ /CO para Ni/1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	74
Figura 41: Razão molar H ₂ /CO para Ni/5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	75
Figura 43: Razão molar H ₂ /CO para Ni/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	75
Figura 44: Razão molar H ₂ /CO para Ni/CeO ₂	75

Figura 45: Conversão do metano durante a reforma a vapor e reforma seca para todos os catalisadores: 1)Ni/Al ₂ O ₃ ; 2)Ni/1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 3)Ni/5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 4)Ni/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 5)Ni/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ e 6)Ni/CeO ₂	78
Figura 46: Conversão do metano durante a reforma a vapor para todos os catalisadores: 1)Ni/Al ₂ O ₃ ; 2)Ni/1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 3)Ni/5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 4)Ni/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 5)Ni/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ e 6)Ni/CeO ₂	79
Figura 47: Média do número de mols de CO ₂ produzido durante a reforma a vapor para todos os catalisadores: 1)Ni/Al ₂ O ₃ ; 2)Ni/1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 3)Ni/5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 4)Ni/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 5)Ni/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ e 6)Ni/CeO ₂	80
Figura 48: Média do número de mols de CO produzido durante a reforma a vapor para todos os catalisadores: 1)Ni/Al ₂ O ₃ ; 2)Ni/1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 3)Ni/5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 4)Ni/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 5)Ni/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ e 6)Ni/CeO ₂	81
Figura 49: Média do número de mols de H ₂ produzido durante a reforma a vapor para todos os catalisadores: 1)Ni/Al ₂ O ₃ ; 2)Ni/1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 3)Ni/5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 4)Ni/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 5)Ni/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ e 6)Ni/CeO ₂	82
Figura 50: Conversão do metano durante a reforma a seca para todos os catalisadores: 1)Ni/Al ₂ O ₃ ; 2)Ni/1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 3)Ni/5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 4)Ni/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 5)Ni/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ e 6)Ni/CeO ₂	83
Figura 52: Média da razão molar entre H ₂ /CO produzida durante a reforma a seca para todos os catalisadores: 1)Ni/Al ₂ O ₃ ; 2)Ni/1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 3)Ni/5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 4)Ni/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ ; 5)Ni/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ e 6)Ni/CeO ₂	85
Figura 53: Conversão do metano durante a reação de reforma a vapor com vazão molar vapor/metano 0,5:1	86
Figura 54: Rendimento em produtos durante a reação de reforma a vapor do metano com vazão molar vapor/metano 0,5:1	86
Figura 55: Conversão do metano durante a reforma a vapor durante 20 h	87
Figura 56: Rendimento em produtos durante a reação de reforma a vapor do metano em 20 h	87
Figura 57: Difrátograma do catalisador Ni/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ após o ensaio catalítico de reforma a vapor do metano durante 20 h.	88
Figura 58: Padrão JCPDS para Al ₂ O ₃	102
Figura 59: Padrão JCPDS para CeO ₂	102
Figura 60: Padrão JCPDS para NiO	103

Figura 61: Padrão JCPDS para NiAl_2O_4	103
Figura 62: Padrão JCPDS para CeAlO_3	104
Figura 63: Padrão utilizado na quantificação do consumo de H_2 nas análises de redução a temperatura programada de catalisadores e suportes	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição dos elementos na mistura padrão	45
Tabela 2: Média percentual dos elementos investigados por EDX	49
Tabela 3: Dados obtidos através das curvas de RTP para os suportes	56
Tabela 4: Dados obtidos através das curvas de RTP para os catalisadores	58
Tabela 5: Resultados obtidos pela análise de B. E. T. dos suportes	61
Tabela 6: Resultados obtidos pela análise de B. E. T. dos catalisadores.	61
Tabela 7: Valores médios da conversão do metano para todos os catalisadores para a reação de reforma a vapor do metano	69
Tabela 8: Valores médios de mols formados de todos os produtos por mol alimentado de CH ₄ durante a reforma a vapor do metano	70
Tabela 9: Valores médios da conversão dos reagentes para todos os catalisadores na reação de reforma seca do metano	73
Tabela 10: Valores Médios da razão molar produzida de H ₂ /CO por mol alimentado de CH ₄ para todos os catalisadores	76
Tabela 11: Teor de carbono depositado sobre os catalisadores durante a reforma a vapor do metano	89
Tabela 12: Teor de carbono depositado sobre os catalisadores durante a reforma com dióxido de carbono do metano	90
Tabela 13: Composição mássica (%) dos elementos obtidos pela análise pontual de EDX	101
Tabela 14: Composição teórica elementar presente em cada catalisador	101

RESUMO

Na atualidade, a reforma do metano é de grande interesse industrial para o aproveitamento deste gás na produção de hidrogênio e de gás de síntese. Entre as reações de reforma do metano, destacam-se as reações de reforma a vapor e a reação com dióxido de carbono. O catalisador comumente utilizado nos processos de reforma do metano é Ni/Al₂O₃. Porém, durante este processo, ocorre uma indesejada formação de depósitos de espécies carbonáceas na superfície deste catalisador, os quais levam à sua destruição mecânica e, conseqüentemente, sua desativação. Por isso, uma das propriedades mais importantes de um bom catalisador para as reações de reforma do metano é a sua resistência à desativação. Entre as propostas para melhorar o desempenho do catalisador encontra-se a incorporação do óxido de cério junto ao suporte alumina. Catalisadores 5%Ni/xCeO₂/Al₂O₃ (x = 0, 1, 5, 10, 20 e 100%) foram preparados, caracterizados e submetidos a ensaios catalíticos nas reações de reforma a vapor e com dióxido de carbono do metano com objetivo de avaliar o efeito da adição da céria ao suporte. Os suportes e os catalisadores foram obtidos pelo método de impregnação e calcinados a 500°C. Estes compostos foram caracterizados por Fisissorção de Nitrogênio, Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX), espectroscopia de na região do ultra violeta e do visível (UV-vis-NIR) e Redução à Temperatura Programada (RTP). Os ensaios catalíticos mostraram que a adição de cério melhorou o desempenho do catalisador Ni/Al₂O₃ e, entre todos os catalisadores avaliados, os melhores desempenhos obtidos foram dos catalisadores contendo 20% de céria em massa, seguido do catalisador contendo 10%.

ABSTRACT

Nowadays, the methane reforming is large interest industrial for the take advantage of these gas in production the hydrogen and synthesis gas (syngas). Among in the reactions of methane stand of the reactions steam reforming and carbon dioxide reforming of methane. The main catalysts uses in the methane reforming is Ni/Al₂O₃. However, the supported-nickel catalyst is susceptible to the deactivation or the destruction by coke deposition. The carbon dissolves in the nickel crystallite and its diffuses through the nickel, leading for formation of the carbon whiskers, which results in fragmentation of the catalyst. Modification of such catalysts, like incorporation of suitable promoters, is desirable to achieve reduction of the methane hydrogenolysis and/or promotion of the carbon gasification. Catalysts 5%Ni/_xCeO₂/Al₂O₃ (x = 0, 1, 5, 10, 20 e 100%) were prepared, characterized and evaluated in reactions steam and carbon dioxide reforming of methane with objective the value effect loading oxide ceria in support. The supports and catalysts were prepared by impregnation method and calcined at 500°C. The supports and catalysts were characterized by Nitrogen Adsorption, method -rays diffraction (XRD), X-rays dispersive spectroscopy (XDS), spectroscopy in the region of the ultraviolet and the visible (UV-vis NIR) to and temperature programmed reduction (TPR). After all the catalytic reactions check which the addition of cerium is beneficial for Ni/Al₂O₃ catalysts and the best catalysts is 5%Ni/20%CeO₂/Al₂O₃ following 5%Ni/10%CeO₂/Al₂O₃.

1. INTRODUÇÃO

A população mundial enfrenta já consequências desagradáveis ligadas à degradação ambiental, em decorrência do uso desenfreado do petróleo como principal fonte energética. Dentre as alternativas possíveis à sua necessária substituição, destaca-se o hidrogênio. O seu uso em células a combustível representa uma das formas de produção de energia elétrica menos agressivas ao meio ambiente, pois têm apenas vapor de água e energia como produtos reacionais [1]. O hidrogênio é também um dos compostos mais importantes da indústria química, sendo aplicado na síntese do metanol, da amônia, e também nos processos de refino do petróleo.

O hidrogênio é o mais simples e mais comum dos elementos químicos, possuindo a maior quantidade de energia por unidade de massa ($120,7 \text{ kJ.g}^{-1}$), quando comparado a qualquer outro combustível [1], gerando cerca de três vezes mais calor que o petróleo [2].

O hidrogênio não é uma fonte primária de energia; portanto, deve ser obtido a partir de outras fontes, sendo que as mais comuns são: o gás natural, a gasolina, o diesel, o metanol e o etanol.

Menos poluente, apesar de sua origem fóssil, o gás natural é uma das principais fontes de hidrogênio. Um segundo produto oriundo do gás natural é o gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. Uma vez formado o gás de síntese, ele pode ser convertido a hidrocarbonetos de maior cadeia carbônica (na faixa da gasolina ou diesel) pelo processo de Fischer-Tropsch, ou então transformado em metanol, com o uso de catalisadores a base de cobre. O metanol tem uma ampla variedade de aplicações, mas uma das mais promissora é sua

transformação em dimetiléter. Este composto é considerado o combustível de grande futuro, principalmente em substituição ao óleo diesel e ao gás liquefeito do petróleo (GLP). [3].

A reação de reforma a vapor de metano é uma das rotas mais utilizadas para a produção de hidrogênio e gás de síntese [4]. É uma reação endotérmica realizada a partir de hidrocarbonetos leves com vapor de água levando à formação de hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2).

Atualmente, a reforma a vapor do metano não é considerada a melhor opção para a produção de gás de síntese, já que não produz uma proporção entre H_2 e CO que varie entre 1 e 2, desejável para a síntese do metanol, de oxialcoois e para o processo de Fischer -Tropsch [5]. Para a obtenção de gás de síntese com uma razão molar menor entre H_2/CO , a reforma do metano com CO_2 é um processo que merece destaque. Além da obtenção de produtos com maior valor agregado, este processo é interessante também por consumir gases que provocam o efeito estufa [6]. Outra interessante aplicação desta reação está na estocagem de energia. A reforma com CO_2 e sua reação reversa, a metanação podem ser utilizadas na conversão de energia solar, nuclear ou elétrica em energia química permitindo seu adequado transporte e armazenamento [7].

O catalisador comumente utilizado nos processos de reforma do metano é o níquel suportado em alumina, Ni/Al_2O_3 [4].

O principal inconveniente nos processos industriais de reforma está relacionado com a desativação do catalisador Ni/Al_2O_3 por depósitos de carbono na superfície do catalisador e por sinterização. [8]. A fim de solucionar o problema, esforços têm sido realizados buscando melhorias no desempenho dos catalisadores. Em geral, catalisadores baseados em metais nobres podem ser utilizados com sucesso, originando baixa deposição de carbono provavelmente

devido à baixa difusão do carbono nos metais nobres [4]. Entretanto, devido a seu alto custo, é desejável empregá-los em baixas proporções ou substituí-los por metais não preciosos.

Catalisadores contendo céria (CeO_2) como suporte ou promotor, têm se mostrado promissores devido às propriedades ácido-base e redox da céria, promovendo uma forte interação metal-suporte que influencia no desempenho catalítico [9, 10].

Com base nestas considerações, o objetivo deste trabalho foi caracterizar e avaliar o comportamento de catalisadores $\text{Ni}_x\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de reforma a vapor e com CO_2 (conhecida como reforma seca) do metano.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Reforma a vapor de metano

O hidrogênio é um dos compostos mais importantes da indústria química, e também uma das principais fontes alternativas de energia. É amplamente utilizado, nas indústrias de refino de petróleo, para dessulfurização, no hidrocrackeamento e na produção de outros compostos, tais como peróxido de hidrogênio. Outros exemplos do uso de hidrogênio incluem a produção de amônia e metanol, na indústria alimentícia, na hidrogenação de óleos para a fabricação de margarinas e hidrogenação de ácidos ou aldeídos para a produção de álcoois [11].

Como alternativa de energia, o hidrogênio pode substituir os atuais combustíveis fósseis produzindo energia limpa, visto que células eletroquímicas, na qual ele pode ser empregado, produzem energia elétrica e água. Desta forma, a produção de hidrogênio apresenta-se como um processo de grande relevância, tanto do ponto de vista econômico, como social relacionado à qualidade de vida da população [12].

A conversão de gás natural, cujo principal componente é o metano, e de outros hidrocarbonetos leves, via reação de reforma a vapor, é atualmente a maior fonte de obtenção do hidrogênio [4], respondendo pela produção de 48% de todo o hidrogênio gerado no mundo. O processo consiste basicamente na reação entre metano e monóxido de carbono com vapor de água, produzindo hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, conforme as reações 1 e 2:

A reação 1, representa a conversão do metano em monóxido de carbono e hidrogênio e é a reação de reforma propriamente dita; é endotérmica, com expansão do número de moles, de modo que é favorecida por elevadas temperaturas (700°C a 800°C) e pressões reduzidas. Já a reação 2, é a de deslocamento (*shift*) gás-água, exotérmica e favorecida a temperaturas mais baixas. Porém, estas duas reações ocorrem simultaneamente no reator de reforma. A distribuição dos produtos é controlada pela termodinâmica, sendo que a formação de H₂ é favorecida em temperaturas superiores a 700°C.

O catalisador normalmente utilizado nas reações de reforma do metano é o níquel suportado em material inerte, geralmente alumina [4]. O primeiro uso do níquel como catalisador na reforma a vapor de hidrocarbonetos foi feito por Mond em 1889 [13] e a primeira aplicação na indústria ocorreu em 1931 pela Standard Oil em Nova Jersey, EUA. [14].

Atualmente, os catalisadores industriais para a reforma a vapor de metano são constituídos por cerca de 10-25% de níquel sobre α -alumina e as condições de operação industriais variam de 700-900°C de temperatura e 5-40 bar de pressão, pois nestas condições, a reação é favorável, tanto do ponto de vista termodinâmico, quanto cinético [15].

Entretanto, esta reação é muito sensível à desativação por deposição de carbono na superfície do catalisador [4].

Akers e Camp [16] estudaram a reação entre vapor e gás natural entre 340-640°C e 1 atm utilizando o óxido de níquel como catalisador. Os pesquisadores não observaram reação em temperatura inferior à 600°C e a 640°C ocorreu o aparecimento de traços de produtos.

Bodrov et. al [17,18], avaliaram a cinética da reação a 700°C, utilizando catalisador com 4% níquel suportado em α -Al₂O₃, e verificaram que a reação era de ordem 1 em relação ao metano. A temperatura foi elevada até 850°C e manteve-se estável por 100h de experimento.

Wei e Iglesia [19,20] realizaram estudos sobre a cinética da reforma a vapor de metano e reforma do metano com CO₂ sobre catalisadores de ródio suportados em Al₂O₃ e ZrO₂ e catalisadores de níquel suportados sobre MgO e encontram resultados muito próximos para os catalisadores. Eles observaram que a velocidade de reação aumentava linearmente com o aumento da pressão parcial do metano na reação (5-450kPa), na faixa de temperatura de 823-1023K, todavia estas reações não foram influenciadas pelas pressões parciais de H₂O ou CO₂ (5-450kPa). Também não foi observada influência das concentrações de CO ou H₂. Assim, a etapa cineticamente relevante é a ativação inicial da ligação C-H do CH₄ interagido com a fase ativa do catalisador. De acordo com estes resultados, Wei e Iglesia propuseram o mecanismo representado pelas reações 3 até 13, onde as etapas de ativação da ligação C-H são seguidas de remoção de C* e de H* via dessorção ou reação de O* quimissorvido, derivado da H₂O ou CO₂.

De acordo com este mecanismo proposto, o CH₄ se decompõe em carbono quimissorvido (C*) via etapas seqüenciais de abstração de H, as quais se tornam mais velozes à medida que os átomos são removidos da molécula de CH₄. Estes processos levam a baixos recobrimentos de CH_x* e C* na superfície, como os mais abundantes intermediários reativos contendo carbono. O carbono quimissorvido é depois removido usando os co-reagentes H₂O ou CO₂.

Onde:

$\longrightarrow$ Etapa reversível

$\xrightleftharpoons{} \quad \xrightarrow{\quad}$ Etapa quase reversível

k_i : constante de equilíbrio para a etapa i

K_i : coeficiente de velocidade

* : sítio ativo

Reforma com dióxido de carbono do metano

O gás de síntese é uma mistura composta por H_2 e CO , cuja razão estequiométrica varia de acordo com o processo de produção utilizado. Atualmente, os principais usos do gás de síntese incluem a manufatura de metanol e a síntese de hidrocarbonetos via processos de Fischer-Tropsch.

O principal processo industrial de produção de gás de síntese é a reforma do metano com vapor, sendo esta a tecnologia mais antiga e mais largamente utilizada. Porém, é um processo que produz uma razão H_2/CO alta, o que não é desejável para o uso do gás de síntese durante a produção do metanol, de oxialcoois e para o processo de Fischer –Tropsch.

O desenvolvimento de catalisadores para a conversão de metano e dióxido de carbono em gás de síntese tem sido, nos últimos anos, uma importante área de pesquisa. É uma rota atrativa, pois é produzida uma razão H_2/CO baixa. Além disso, esta reação consome os gases que provocam o efeito estufa. A reação de reforma do metano com dióxido de carbono ou reforma seca foi estudada pela primeira vez por Fischer e Tropsch em 1928 e cálculos indicam que esta reação é termodinamicamente favorável acima de $640^\circ C$ [21].

A reação de reforma com CO_2 , pode estar acompanhada, em certas condições de operação, de outras reações paralelas, termodinamicamente possíveis. Dentre elas, pode-se citar as reações de formação de carbono, representadas pelas reações 14 e 16:

$$\Delta G_{298}^0 = +51,7 \text{kJmol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -118 \text{kJmol}^{-1}$$

As reações 17 e reversa 2 podem também ter importante influência nos resultados finais do processo de reforma:

$$\Delta G_{298}^0 = -28,5 \text{kJmol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^0 = +90,3 \text{kJmol}^{-1}$$

Ainda, Edwards *et al* [21] observaram que a reação 14 pode ser constituída da reação 15 e da reação reversa 16. Idealmente, o carbono formado na reação 15 deveria ser consumido parcialmente na reação reversa 16 e, em menor escala, na reação reversa 2. Esta pode ter um papel importante quanto à retirada do carbono formado, mas no contexto da reação, o vapor é quase sempre formado via reação reversa da reação de deslocamento gás-água. (reação 17). Se a reação 15 for mais rápida do que a taxa de remoção de carbono, haverá sérios problemas quanto à formação de coque, com conseqüente desativação do catalisador e bloqueio do reator

pelo coque formado, ou seja, a quantidade de coque aumenta bloqueando a passagem dos reagentes.

A reação 16 e a reação reversa 2 são favorecidas por baixas temperaturas que, junto com a reação 15, podem ser geradoras de carbono. É interessante notar que a reação 2, que consome hidrogênio, representa uma desvantagem, a menos que ambas as reações 17 e 2 ocorram mantendo a estequiometria constante. Portanto, o catalisador adequado para esta reação seria aquele que não somente acelerasse e tivesse uma alta conversão inicial na reação, mas também evitasse a formação de depósitos carbonáceos e de água.

Foi observado que a água é sempre formada abaixo de 900°C, sendo favorecida a 1 atm na região de 600°C e 10 atm na região de 700°C. A formação de água resulta em menor concentração de hidrogênio em relação ao CO e sua presença é mais pronunciada a 10 atm, uma vez que, a partir de 900°C a 1 atm não há formação de vapor de água, enquanto que esta persiste a 10 atm em temperaturas superiores a 1000°C [22].

Muitos estudos têm sido realizados a fim de esclarecer os mecanismos envolvendo a reação de reforma do metano com CO₂. Um mecanismo sugerido por van Keulen *et al.*[23] para o catalisador Pt/ZrO₂ é a decomposição do metano sobre a Pt produzindo carbono e hidrogênio adsorvido. Este hidrogênio adsorvido pode desorver em H₂ ou H₂O e o CO₂ pode dissociar sobre o catalisador produzindo espécies de oxigênio e CO.

Erdöhelyi *et al.* [24] propuseram um mecanismo baseado na adsorção do metano e dióxido de carbono. Enquanto o metano se decompõe na superfície do sítio formando espécies CH_x e H₂, o dióxido de carbono se decompõe por adsorção dissociativa em CO e oxigênio adsorvido. Em seguida o oxigênio adsorvido reage com CH_x para formar H₂ e CO.

Diante dos diferentes mecanismos propostos, é de esperar que o efeito do suporte na atividade catalítica para a reação de reforma do metano com CO_2 também promova controvérsias.

Nakamura *et al.*[25] avaliaram a influência do suporte na atividade catalítica para a reação de reforma com CO_2 utilizando Rh suportado em óxidos mistos SiO_2 com MgO , Al_2O_3 , TiO_2 e K/SiO_2 . Eles concluíram que a atividade específica foi fortemente influenciada pela natureza do suporte. Neste caso, o papel do suporte na atividade foi acelerar a dissociação do CO_2 .

Desativação dos catalisadores

Os catalisadores podem sofrer modificações na sua estrutura durante a reação devido à formação de carbono ou à sua sinterização.

A sinterização é a formação de partículas de maiores dimensões, por aglomeração de partículas menores, com correspondente perda de área superficial específica, o que normalmente acarreta em uma diminuição da atividade e seletividade do catalisador [26].

O suporte também desempenha um papel importante nas reações catalíticas, pois além de proporcionar uma maior exposição da fase ativa, em consequência de sua maior área superficial, mantém o material ativo disperso e pode dissipar o calor, promovendo uma maior estabilidade térmica e, conseqüentemente, evitando processos de sinterização. O suporte ainda pode aumentar a acessibilidade dos reagentes aos centros catalíticos, aumentando, assim, a atividade do catalisador.

Quando a reação de reforma ocorre sob condições estequiométricas, o principal problema é a formação de depósitos de carbono sobre o catalisador, que levam à obstrução dos poros e conseqüentemente à destruição do catalisador [4]. Coque é uma descrição de vários tipos de depósitos carbonáceos formados no reator. Estes depósitos podem ter origem pirolítica ou catalítica [27].

Três reações podem estar envolvidas na formação de carbono: reação 15, 16 e reversa da reação 17 [3].

A formação de carbono ocorre na superfície do catalisador NiAl_2O_3 , ou seja, os hidrocarbonetos se dissociam sobre o metal produzindo espécies de carbono altamente reativas (C_α), as quais são, provavelmente, carbono atômico. Muitos destes C_α são gaseificados (reações

17 e reversa da 16), mas alguns são convertidos em uma espécie menos reativa (C_β), provavelmente por polimerização ou rearranjo das espécies α . Esses C_β podem ser gaseificados, encapsulados à superfície do catalisador ou podem se dissolver nos cristais do metal. O carbono dissolvido difunde-se através do metal e precipita-se na interface suporte-metal. Este processo contínuo conduz à formação de filamentos de carbono, os quais deslocam o metal da superfície do suporte, resultando inicialmente numa maior exposição de sítios ativos. Porém, este contínuo crescimento de filamentos de carbono tem como consequência sua fragmentação, com perda da fase ativa e entupimento do leito reacional. A formação destes filamentos pode gerar elevadas temperaturas no leito catalítico como resultado da fragmentação e coqueificação do catalisador, sendo então necessária a substituição do catalisador. A formação de coque é termodinamicamente favorecida até 640°C, sob pressão atmosférica e razão molar vapor/carbono menor que 4/1 [28].

Os depósitos de carbono ainda podem ser encontrados na forma livre, que podem igualmente causar a desativação do catalisador. Carbono livre se refere à espécie de carbono condensado e depositado na superfície do sólido durante o andamento da decomposição do hidrocarboneto em altas temperaturas [29]. Pode ser classificado como pirolítico ou grafítico. Carbono pirolítico é uma forma pré-grafítica bastante reativa e que se obtém a partir do craqueamento térmico de hidrocarbonetos, como o metano. Esse tipo de carbono é menos organizado que o grafítico, porém com a orientação espacial bem definida.

A deposição de carbono durante a reforma do metano pode ser originada tanto pela decomposição do metano (reação 15), favorável acima de 700°C, quanto pelo desproporcionamento do CO segundo a reação de Boudouard (reação 16) favorável abaixo de 700°C [29].

Segundo alguns autores [26], a adsorção do metano em condições determinadas de reação pode provocar também a formação do carbeto de níquel, além do carbono livre. A formação de carbeto de níquel pode ser representada pela reação 18:

Há inúmeros fatores que governam a cinética de deposição de carbono, como a natureza e a composição das moléculas dos reagentes, condições reacionais (T, P, razão $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ e O/C , etc), composição gasosa e propriedades superficiais do catalisador. Sabe-se que a presença dos sítios ácidos na superfície do catalisador pode promover a formação de coque pelo processo de polimerização de espécies CH_x , formadas durante a reação [4].

Existem várias maneiras de minimizar a formação de coque. Uma delas consiste no controle de tamanho de partícula, pois as partículas maiores são encapsuladas pelo carbono formado, o que as isola do meio reacional, impedindo que haja reação.

Nas plantas industriais, no caso da reforma a vapor, o problema tem sido contornado pela alimentação de vapor de água em excesso [4], que reage com o carbono resultando em monóxido de carbono e hidrogênio (reação 18)

Outra forma de minimizar a formação de coque consiste em acelerar a gaseificação das espécies carbonáceas. Estudos mostram que suportes básicos de terras raras provocam um aumento da reforma do metano e um decréscimo significativo na formação de carbono por meio de um favorecimento da gaseificação do coque. Céria, um suporte inativo para a reforma do metano, quando combinada com níquel, provoca uma melhora no controle de coque. Estudos indicam que parte deste efeito é devido a um aumento da adsorção da água no suporte de céria e do aumento da gaseificação do carbono [4].

A formação de coque não pode ser evitada, mas pode ser controlada e o suporte apresenta um importante papel na estabilidade térmica do catalisador e na remoção deste carbono indesejado.

2.4 Catalisadores

O níquel metálico suportado é um catalisador utilizado em reações de hidrogenação, desidrogenação, metanação de gás de síntese, reforma a vapor de metano, entre outras, sendo que o suporte mais utilizado é alumina ou sílica. Para reações de reforma do metano, o catalisador industrial utilizado é níquel suportado em α -alumina, devido a sua elevada estabilidade térmica, boa atividade catalítica e baixo custo.

O óxido de níquel II, NiO, é um semicondutor do tipo p que cede facilmente elétrons, gerando centros com excesso de carga positiva. Essa propriedade lhe confere certa condutividade elétrica e atividade catalítica em algumas reações. Devido ao excesso ou deficiência de oxigênio, o óxido de níquel é um óxido do tipo não estequiométrico, pois sua relação global metal/oxigênio não é expressa por números inteiros [26]. O precursor do óxido de níquel normalmente utilizado é nitrato de níquel. As transformações ocorridas durante o tratamento térmico, levam o precursor à forma óxida. O NiO consiste de uma estrutura cúbica compacta, de íons O^{2-} com íons Ni^{2+} ocupando espaços octaédricos (Figura 1).

A impregnação do óxido de níquel à Al_2O_3 , que é cataliticamente inativa na maioria das reações, aumenta seu grau de dispersão e inibe uma possível desativação. Este aumento da área superficial específica do NiO pela presença da alumina é acompanhado por um aumento na absorção e atividade catalítica do NiO [28].

Em 1979 [30] foi estudado, por redução a temperatura programada, o sistema NiO/Al_2O_3 , para diferentes temperaturas de calcinação e baixa razão Ni/Al. Com isso foi verificado que o perfil do RTP para óxidos calcinados a 800°C apresentava um ombro e um sinal pouco intenso na região de 450-500°C, referente à redução do NiO puro. Para as amostras calcinadas a 1000°C

surgia um pico largo na região de 900°C, correspondente a uma estrutura estável denominada aluminato de níquel.

O aluminato de níquel é um espinélio com arranjo cúbico. Metade dos sítios octaédricos e um oitavo dos sítios tetraédricos disponíveis são ocupados por cátions dando oito unidades AB_2O_4 por cela unitária. Isto pode ser constituído com quatro cubos AB_4O_4 e quatro AO_4 tetraédricos com acomodações tetraédricas dos cátions A nos cantos e centros das faces e cátions B nos sítios octaédricos [30].

A estrutura espinélica, ilustrada na Figura 2, é parcialmente vazia e flexível à acomodação de não estequiometria. Assim, o excesso de cátions em sítios octaédricos e tetraédricos resulta no aparecimento de uma estrutura não estequiométrica. Nos espinélios normais, os sítios A tetraédricos são ocupados totalmente por cátions divalentes (Ni^{2+}) e os sítios B octaédricos por cátions trivalentes (Al^{3+}).

Figura 1: Estrutura do NiO

Figura 2: Estrutura do $NiAl_2O_4$

Para reações de reforma do metano, a fase ativa do catalisador não é a óxida, mas sim a sua fase metálica, pois devido à alta condutividade do níquel metálico, a dissociação do metano é facilitada. O níquel metálico pode ser obtido do próprio óxido de níquel, em um processo

conhecido como ativação da amostra. Neste processo, o óxido de níquel é submetido a uma atmosfera redutora, geralmente H_2 , a altas temperaturas.

As características deste catalisador dependem de seu método de preparação, como também das condições de tratamento térmico. Diferentes métodos são utilizados na preparação do sistema Ni/Al_2O_3 tais como: precipitação dos íons níquel sobre o suporte alumina, precipitação simultânea dos íons níquel e alumínio, impregnação com excesso de solvente, entre outros.

2.5 O Óxido de Cério (CeO_2)

O cério é o elemento mais abundante das terras raras. Ele é caracterizado quimicamente por ter dois estados de valência: o 3^+ (ceroso) e o 4^+ (cérico).

As numerosas aplicações do cério incluem metalurgias, vidro, cerâmica e catalisadores. Na indústria do aço, ele é usado para remover o oxigênio e o enxofre formando oxissulfetos estáveis e retendo traços de elementos indesejáveis como o chumbo e o antimônio.

A utilização do óxido de cério (CeO_2) como componente em catalisadores de três vias, conhecidos como TWC, para tratamentos de gases de exaustão de veículos automotivos tem sido a sua mais importante aplicação e tem estimulado uma intensa pesquisa nesta área. Outra aplicação catalítica da céria está na remoção do SO_x através do craqueamento catalítico do petróleo e o uso como suporte em reações de oxidação [31].

O método mais comum de preparação do óxido de cério é pela decomposição térmica de um sal precursor, que pode estar na forma de carbonato, nitrato, hidróxido ou óxido hidratado e que, geralmente, é obtido por técnicas como sol-gel ou precipitação. Mais recentemente, outras técnicas de síntese de pós têm sido utilizadas na preparação do óxido de cério, tais como: decomposição ultrassônica, combustão, mecano-síntese, método de precursores poliméricos e condensação de gás inerte. Estas técnicas demonstraram ser eficientes na síntese da céria com partículas de diâmetro nanométrico.

O óxido de cério possui estrutura do tipo fluorita (CaF_2) conforme apresentado na Figura 3. Cada íon Ce^{4+} é rodeado por 8 íons O^{2-} , formando um arranjo cúbico de corpo centrado de íon O^{2-} em torno de cada íon Ce^{4+} . Como número de íons O^{2-} é o dobro do íon Ce^{4+} , o número de

coordenação dos dois íons não é o mesmo de modo que 4 íons Ce^{4+} se dispõem tetradricamente em torno de cada íon O^{2-} [31].

O CeO_2 apresenta propriedades bem características como suporte de catalisadores. Entre elas, a capacidade de estocar oxigênio em atmosferas oxidantes e liberá-lo em atmosferas redutoras.

Figura 3: Estrutura fluorita de CeO_2 .

2.6 Matrizes $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4) é um dos suportes mais utilizados na área de catálise [32]. Este suporte possui alta área superficial, proferindo boa dispersão do metal impregnado, além de ser um suporte relativamente barato.

Catalisadores de metais contendo céria (CeO_2) como suporte ou promotor, têm se mostrado promissores devido as propriedades ácido-base e redox da céria, promovendo uma forte interação metal suporte que influencia no desempenho catalítico [9,10]. Contudo, a utilização de céria como suporte para catalisadores apresenta uma desvantagem, que é a sua baixa área superficial. Assim, a utilização do suporte misto $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 5) permite o desenvolvimento de novos materiais, onde se combinam as propriedades de elevada área superficial e baixo custo da γ -alumina com as propriedades da céria. A adição de CeO_2 no suporte cerâmico de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, contendo metais de transição como Ni, Pt, Pd e Rh, tem provocado um efeito sinérgico, ou seja, uma simultaneidade de forças concorrentes na reação catalítica, minimizando a ocorrência de produtos indesejados, fazendo da céria um componente chave em catálise ambiental [10].

Figura 4: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da alumina pura

Figura 5: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

A céria apresenta características especiais [9,10] as quais podem influenciar as seguintes propriedades: (i) dispersão de metais suportados; (ii) a estabilidade térmica do suporte; (iii) promover a redução e a oxidação dos metais suportados, (iv) melhorar o comportamento catalítico do metal; (v) favorecer a ativação de moléculas como CO_2 e CH_4 ; (vi) favorecer a reação de deslocamento gás-água (reação *shift*) e (vii) capacidade de estocar e liberar oxigênio, favorecendo a redução da deposição de carbono na superfície do catalisador, devido às vacâncias de oxigênio na interface-metal- CeO_2 . A CeO_2 pode ainda, influenciar as propriedades eletrônicas e catalíticas das partículas metálicas suportadas por transferência eletrônica ou formação de ligação química [31].

Os suportes Al_2O_3 , CeO_2 e ZrO_2 impregnados com metal nobre Pt foram analisados por Souza *et. al* [33] na reforma oxidativa do metano. O catalisador Pt/ CeO_2 foi o mais estável (40 h) devido à forte interação metal suporte, formando sítios interfaciais que inibiram a formação de coque devido à maior mobilidade de oxigênio em sua rede. Este apresentou um maior grau de redução e maior dispersão que o catalisador Pt/ ZrO_2 .

Feio *et. al* [32] estudaram o efeito da céria (de 0 a 20%) nas propriedades dos catalisadores Pd/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reforma a vapor de metano. Os resultados de difração de raios-X revelaram que a adição de CeO_2 acima de 6% provocou a formação de nanocristalitos de céria com estrutura do tipo fluorita. Os resultados de redução à temperatura programada confirmaram a

presença de cristais de óxido de cério nas amostras acima de 6%, sendo que estas espécies são reduzidas em maiores temperaturas. A atividade e a seletividade para hidrogênio dos catalisadores Pd/CeO₂/Al₂O₃ foram dependentes da quantidade de céria. Os catalisadores com alto teor de céria (> 12%) apresentaram elevada atividade e seletividade a hidrogênio, apresentando também, importante papel na remoção de depósitos de carbono na superfície do Pd.

Valentini *et. al* [34] avaliaram o efeito da céria em catalisadores de Ni/Al₂O₃ na reforma de metano com CO₂. A adição de céria neste sistema proporcionou a obtenção de catalisadores com melhores propriedades, quanto à capacidade de conversão e estabilidade catalítica. Estes fatores foram atribuídos à melhor dispersão metálica do níquel e à prevenção de deposição de coque, promovidos pelo CeO₂. Shaobin *et. al* [35] também estudaram este sistema e encontraram resultados semelhantes. A partir de um estudo morfológico das amostras, por microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários (MEV), estes autores encontraram que as amostras de Ni suportado no sistema Al₂O₃-CeO₂ não possuíam uma superfície homogênea, apresentando uma separação clara entre as diferentes fases presentes: regiões ricas em Al₂O₃ e regiões ricas em CeO₂.

O efeito da adição de céria em Pt/Al₂O₃ na reforma de CH₄ com CO₂ também foi estudado por Damyanova *et al* [10]. Eles encontraram que pequenas quantidades de céria no catalisador Pt/Al₂O₃ preveniram a desativação do catalisador devido à gaseificação do coque formado. Isto foi causado pela alta dispersão da platina na superfície da céria, aumentando o contato entre o metal e o suporte. Os catalisadores com alto teor de céria apresentaram baixa atividade durante a reação. Este resultado encontrado foi atribuído à baixa área superficial da céria.

Laosiripojana *et al.* [36] estudaram o efeito da céria no sistema Ni/Al₂O₃ nas reações de reforma a vapor do etano e do propano e encontraram que durante o processo de reforma, as reações redox gás-sólido, na superfície da céria, ocorreram simultaneamente com as reações na

superfície do níquel e este fato reduziu o grau de formação de depósitos de carbono na superfície do catalisador por decomposição do metano e pela reação de Boudouard (reação 16).

Cracium *et. al* [37] estudaram o efeito de CeO_2 cristalina e amorfa na atividade do catalisador de Pd suportado usado na reforma a vapor do metano. Pd/CeO_2 na forma cristalina, obtido com tratamento em atmosfera oxidante a $500^\circ\text{C}/2\text{h}$, mostrou a melhor atividade catalítica, oferecendo ao metal uma boa dispersão, enquanto a forma amorfa foi obtida grande aglomeração da fase metálica, promovendo o encasulamento parcial das partículas de Pd. Foi também observado um efeito sinérgico entre Pd e $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ proporcionando uma razão reacional duas vezes maior do que no catalisador ausente de céria.

Segundo Santos *et.al* [38], o catalisador $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, mostrou que as propriedades eletrônicas das partículas de Pt são influenciadas pelos diferentes suportes Al_2O_3 , CeO_2 e $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Todos os catalisadores tenderam à desativação por carbono na reforma a vapor de metano, porém, quanto maior a adição de céria ao catalisador maior foi a estabilidade frente à desativação por deposição de carbono, assim como maior conversão de metano a hidrogênio.

Em outro trabalho, Santos *et. al* [39], estudaram o efeito do conteúdo de céria no comportamento catalítico $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de oxidação parcial de metano. As amostras com maior adição de céria (12 e 20%) apresentaram significativo crescimento na capacidade de estocagem de oxigênio e a adição do metal favoreceu a redução de CeO_2 de 480 e 560°C para 290 e 430°C , respectivamente, sendo mais pronunciado nos catalisadores com maior adição de céria. Os autores verificaram também que as espécies do suporte são muito importantes para a obtenção de catalisadores resistentes à deposição de carbono. Os catalisadores com maior adição de CeO_2 mostraram a maior atividade e estabilidade catalítica para a reação, devido à maior interface metal-céria, causado pela alta dispersão do metal, e devido à presença da estrutura fluorita da CeO_2 , que mostrou maior capacidade de estocagem de oxigênio e redutibilidade.

3. OBJETIVOS

Conhecendo se as vantagens que o hidrogênio traz como alternativa para a obtenção de energia e o interesse industrial pelo gás de síntese, pois este produto se converte em hidrocarbonetos líquidos, principalmente àqueles que formam a gasolina e o diesel, este trabalho tem como objetivo o estudo das reações de reforma a vapor e seca do metano, visando à produção de hidrogênio e gás de síntese, respectivamente.

Para tanto, foram preparados e caracterizados catalisadores contendo níquel suportado em γ -Al₂O₃, CeO₂ e suportes mistos x CeO₂/Al₂O₃, a fim de verificar o efeito do suporte e das interações metal/ suporte sobre a atividade catalítica nos meios reacionais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes e gases utilizados

Os reagentes e gases utilizados na obtenção e caracterização dos precursores, óxidos e catalisadores e também nos testes catalíticos foram:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de níquel	(Aldrich)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	γ -alumina	(Alfa Aesar)
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cério (III)	(Alfa Aesar)
H_2 (99,995%)	hidrogênio	(AGA)
N_2 (99,997%)	nitrogênio	(AGA)
He (99,995%)	hélio	(AGA)
CH_4 (99,95%)	metano	(AGA)
CO_2 (99,95%)	gás carbônico	(AGA)
Ar sintético (ultrapuro)		(AGA)
Mistura para TPR	($\text{H}_2 = 1,96\%$; Ar: balanço)	(AGA)
Água Mili-Q		

Preparação dos catalisadores

4.2.1- Preparação dos suportes

O suporte γ - Al_2O_3 , de área superficial $206 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, foi utilizado como suporte. A alumina foi triturada e as partículas selecionadas com tamanho entre 80 e 100 mesh. Após a seleção, as partículas foram calcinadas a 500°C durante 2h sobre ar sintético, para a remoção da água superficial e estabilização térmica.

O óxido de cério, CeO_2 , também utilizado como suporte, foi obtido através da calcinação do sal de nitrato de cério III hexaidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a 500°C por 2h sob fluxo de ar sintético.

A matriz $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi preparada pelo método da impregnação. Pesou-se a quantidade necessária do sal $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dissolveu-se em água Mili-Q, transferiu-se para um balão contendo a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e, em seguida, este sistema foi acoplado em um evaporador rotativo de baixa pressão, mantido a 70°C até a remoção da maior parte do solvente. Após, foi levado à estufa a 80°C por 24h para retirar a água residual. Finalmente, as matrizes $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram calcinadas a 500°C por 2h sob atmosfera oxidante (ar sintético com fluxo de 30 mL h^{-1}). Foram preparadas amostras com variações percentuais mássicas de CeO_2 , cujos valores utilizados foram 1, 5, 10 e 20%.

4.2.2 - Impregnação do metal níquel nos suportes

A quantidade de metal impregnado em todos os suportes foi de 5%. Para esta impregnação pesou-se a quantidade necessária do sal precursor do metal ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). O metal foi impregnado nos suportes seguindo a mesma metodologia utilizada na preparação dos suportes.

Após a impregnação do metal, os precursores foram calcinados a 500°C e a 800°C por 2h, sob fluxo de ar sintético de 30 mL.min⁻¹, para a obtenção da fase óxida dos catalisadores. A calcinação foi realizada em duas temperaturas visando avaliar o efeito da temperatura sobre as fases óxidas formadas.

4.2.3 – Calcinação

Calcinação é o tratamento que visa à remoção da água, CO_2 e de outros ligantes de uma substância, como hidratos, carbonatos e nitratos. A calcinação é um processo endotérmico e é usada principalmente na síntese de óxidos [26].

A calcinação serve para eliminar gases, diminuir o volume da carga ou para evitar o consumo de um combustível caro, sendo realizada à parte do processo principal.

As temperaturas de calcinação variam: alguns sais se decompõem em temperaturas próximas à 400°C enquanto que outros acima de 900°C. A estrutura e a morfologia do calcinado sofrem modificações com a exposição ao calor – tanto mais profundas quanto maior for a temperatura e a duração do processo e isso pode diminuir a reatividade desses produtos calcinados [26].

No caso da síntese do óxido de níquel, quanto maior for a temperatura de calcinação, menor é a redutibilidade do níquel na alumina [40]. Isso pode ser explicado com o aumento da temperatura de calcinação, maior o oxigênio quimissorvido, ou seja, este oxigênio é quimissorvido no bulk do material, dificultando a redução desse óxido à fase metálica [41]. Além disso, ocorre diminuição da área superficial do $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e a formação do aluminato de níquel, que, como anteriormente visto, é uma estrutura altamente estável, com pouca redutibilidade e portanto com baixa atividade como catalisador nos processos de reforma do metano.

4.2.4 - Ativação dos catalisadores

Constitui-se na etapa final do processo de preparação do catalisador e é onde ocorre a redução dos óxidos presentes à forma metálica a fim de torná-los ativos para a reação química. Este processo é geralmente realizado no interior do próprio reator catalítico, isto é, *in situ*, para evitar o contato do metal com o oxigênio do ar, o que provocaria uma imediata oxidação, inutilizando o catalisador [42].

A ativação se dá pela passagem de um agente redutor, no caso H_2 , em condições adequadas de temperatura e vazão. Em catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a facilidade de redução tende a ser maior com o aumento do teor de níquel e com menores temperaturas de calcinação [43].

Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de H_2 de 30mL/min até a temperatura de 800°C, durante 1 h, com velocidade de aquecimento de 10°C/min. O fluxo de H_2 foi controlado por um controlador MKS Y -247 com 4 canais.

A ativação foi realizada no interior do reator para, em seguida, iniciarem-se os testes catalíticos.

4.3 Caracterização dos catalisadores

Através da caracterização dos catalisadores é possível determinar propriedades físicas e químicas dos sólidos preparados, identificando estruturas e morfologias presentes, podendo-se assim adquirir informações relevantes que possam ajudar na compreensão do fenômeno catalítico.

Neste trabalho, os catalisadores foram caracterizados através das técnicas: espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX) pelo método do pó, redução à temperatura programada com hidrogênio (RTP), fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.), e espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis NIR).

Os catalisadores ainda foram avaliados nas reações de reforma a vapor e com CO₂ do metano. Após os ensaios catalíticos, as amostras foram submetidas à análise elementar de carbono, para a quantificação deste elemento.

4.3.1 - Espectroscopia dispersiva de raios -X (EDX)

A análise de microscopia eletrônica de varredura permite a investigação da morfologia dos catalisadores, através da construção da imagem ponto a ponto e, quando acoplada ao EDX, permite a obtenção de informações superficiais, por executar um mapeamento elementar da superfície do catalisador, podendo-se observar como os átomos metálicos estão distribuídos sobre a superfície da amostra. Com isso, se obtém uma análise semi-quantitativa de cada elemento presente no catalisador.

Na análise de EDX, os raios-X após incidirem na amostra passam por uma fina janela de berílio e incidem no cristal de Si dopado com Li. O cristal produz cargas elétricas proporcionais à energia dos fótons. Cada fóton cria uma carga elétrica proporcional a sua energia (E) que, por sua vez está relacionada com a frequência da onda eletromagnética/ raios X (ν), pela relação $E = h \cdot \nu$, sendo h a constante de Plank [44]. A equação de Moseley (equação 1) pode ser reformulada em termos de energia conforme a equação 2:

$$\nu^{1/2} \propto Z \quad (\text{equação 1})$$

$$(E/h)^{1/2} = ZC \quad (\text{equação 2})$$

Onde:

E são fótons de energia ou energia dos fótons

h é a constante de Planck

Z é o número atômico do elemento X

C é uma constante

Esta carga elétrica (E) é transformada num pulso pelo transistor de efeito de campo, sendo proporcional à energia do fóton que é amplificado e transferido ao processador de dados. Portanto, a energia de um fóton identifica o elemento considerado na relação.

Fótons de energia correspondentes a todo o espectro de raios-X atingem o detector de EDX quase simultaneamente e o processo de medida é rápido, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo. O espectro de raios X consiste de uma série de picos representativos do tipo e quantidade de cada elemento na amostra.

Na preparação das amostras foram feitas pastilhas de todos os catalisadores. A pastilha foi colada no porta-amostra com fita adesiva dupla face de carbono. Em seguida sua borda foi envolvida com tinta prata e a amostra foi pulverizada com carbono em uma metalizadora Battec MCS 010, para a redução da carga estática.

As análises de EDX com mapeamento elementar foram realizadas em um microscópio LEO, modelo 440, Leica-Zeiss, no qual está acoplado um analisador dispersivo de energia de Si (Li) com janela de berílio, Oxford, modelo 7060 e resolução 133 eV.

4.3.2 - Difração de raios X pelo método pó (DRX)

Os efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda (raios X) sobre os materiais podem informar sobre a estrutura e o tamanho das partículas. Os raios X são suficientemente energéticos para penetrar nos sólidos, logo são apropriados para investigarem sua estrutura interna.

Na técnica de difração de raios X pelo método pó, um feixe de raios X monocromático (de uma só frequência) é direcionado para uma amostra que é pulverizada e espalhada em um suporte. Mede-se a intensidade da difração pelo movimento do detector em diferentes ângulos. O padrão obtido é característico da amostra do material e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados [45].

Com efeito, a difração de raios X por pó tira uma “impressão digital” da amostra. A técnica também pode ser usada para identificar o tamanho e o tipo de célula unitária, medindo-se o espaçamento das linhas no padrão de difração. A equação básica usada para a análise dos resultados de um experimento de difração de pó é a equação de Bragg (equação 3), que relaciona os ângulos, θ (teta), nos quais ocorre interferência construtiva para os raios-X de comprimento de onda λ , com o espaçamento, d , das camadas de átomos da amostra [46].

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (\text{equação 3})$$

Onde,

θ = ângulo de incidência

λ = o comprimento de onda da radiação

n = ordem de refração

d = distância entre os planos inter-reticulares

A técnica foi utilizada para identificação dos óxidos formados. As análises foram realizadas no equipamento Difratorômetro Rigaku Multiflex operando nas seguintes condições:

- Potência: 40kV/40mA
- Tubo de Cu: $\lambda.k.\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$
- Intervalo de varredura: 2θ de 10° a 80°
- Velocidade de varredura: 2° min^{-1}

4.3.3 - Redução à temperatura programada (RTP)

A Redução a Temperatura Programada (RTP) é uma técnica utilizada na caracterização química dos materiais sólidos. Ela tem sido aplicada, com muito sucesso, na caracterização dos catalisadores metálicos. A técnica consiste basicamente na redução de um óxido metálico, através da passagem de uma mistura gasosa contendo um gás redutor e um diluente, sobre a amostra, enquanto que a temperatura do sistema aumenta com uma velocidade de aquecimento constante. Este processo pode ser aplicado a catalisadores com um ou mais óxidos redutíveis presentes. O perfil de RTP consiste de um ou uma série de picos, onde cada pico representa um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido. Ele é obtido registrando-se a variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura do sistema. Os fatores que mais influenciam na curva de RTP são: velocidade de aquecimento, vazão da mistura redutora, massa da amostra contida no reator e concentração dos gases na mistura [47].

A técnica de RTP é, também, bastante sensível às condições de preparação do precursor do catalisador, ou seja, cada precursor tem seu próprio e característico perfil de redução.

Para as análises de RTP-H₂ utilizou-se um equipamento Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3), com um detector de condutividade térmica. As análises de RTP foram realizadas pela introdução da amostra no reator tubular de quartzo em forma de “U”, o qual foi colocado no forno que possui um controlador com módulos de programação de rampa de aquecimento e patamares de temperatura. A amostra de catalisador (200 mg) foi depositada sobre o leito, de forma que o gás redutor não pudesse arrastá-la.

O conjunto foi aquecido a uma taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob fluxo gasoso de $30\text{ mL min}^{-1}\text{ H}_2/\text{Ar}$ (1,96 % v/v). O fluxo foi mantido através de um controlador de fluxo mássico e a temperatura controlada por um programador/controlador de temperatura, com início em 30°C e término a 1000°C sendo que, após chegar à temperatura de 1000°C , o experimento foi mantido nessa temperatura durante 30 min. A análise foi realizada nas mesmas condições para todos os catalisadores.

As curvas de RTP geradas pelo equipamento através de detector de condutividade térmica são integradas e o valor da área transformado em números de moles de H_2 consumido para a redução dos óxidos metálicos, utilizando-se a equação de calibração (equações 16 e 17 do APÊNDICE C). Sabendo-se que cada molécula de H_2 reduz um sitio metálico de Ni, determinou-se a quantidade de óxido de níquel reduzida.

4.3.4 - Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-vis NIR)

A região do espectro eletromagnético de comprimento de onda entre 200-380nm é conhecida como ultravioleta e a região entre 380-780nm é conhecida como região do visível, responsável pela cor de substâncias e objetos [48].

A absorção da radiação ultra-violeta ou visível excita os elétrons da molécula dando origem às chamadas transições eletrônicas. Nestas transições, os elétrons de valência são promovidos de seu estado normal (estado fundamental) para os estados de mais alta energia (estado excitado). De maneira geral, o tempo no estado excitado é da ordem de 10^{-8} s, sendo que em seguida, o excesso de energia, é emitido na forma radiativa (luminescência, fosforescência) ou na forma não radiativa (decaimento térmico). Neste trabalho foi utilizada a espectroscopia de absorção (transmissão) UV-vis, cuja forma de relaxação é a não radiada, isto é, sem reemissão de luz.

Em geral os espectros de compostos de metais de transição d, em solução no estado sólido (policristalino), são constituídos por um conjunto de bandas fracas, geralmente largas, situadas em altos valores de λ (350-700 nm). Tais bandas são atribuídas às transições d-d, e via de regra, são responsáveis pela cor dos compostos de metais de transição d. Por outro lado, em valores baixos de comprimento de onda (< 350 nm) são observadas bandas mais intensas que correspondem as transições permitidas, ou seja, às chamadas bandas de transferência de carga. (TC). Tais bandas são de grande importância e para a caracterização e estudos dos catalisadores, por fornecer não apenas informações sobre as propriedades do sólido do *bulk*, como também aspectos da superfície do catalisador, como vibrações e transições eletrônicas provenientes dos íons de metais de transição.

Os catalisadores, em sua maioria, são sólidos policristalinos puros ou incorporados em diferentes matrizes sólidas, possuindo geralmente, elevadas áreas superficiais. Isto gera grandes perturbações nos espectros de absorção, advindas do espalhamento de luz. Tal fenômeno é mais pronunciado na região do infravermelho, visível e ultra-violeta.

A maneira mais comum da amostra ser iluminada é por iluminação direta, que consiste na incidência de luz que atinge tanto a amostra como a referência. A luz espalhada pela amostra e a espalhada pela referência são coletadas por uma esfera de integração, e detectada por um detector de PbS (NIR) ou por uma fotomultiplicadora (visível e UV), que se encontra interfaceada a um software, o qual através de funções matemáticas correlaciona os dados da análise segundo a teoria Schuster – Kubelka – Munk (S.K.M.), na qual o fluxo de luz incidente e espalhada é aproximado a dois fluxos perpendiculares à superfície da amostra, na forma de pó, porém em direções opostas, onde um deles é o fluxo da iluminação monocromática, enquanto o outro é o fluxo da luz difusivamente espalhada.

A reflexão difusa da amostra (R^∞), uma das funções matemáticas desenvolvidas pelo software, está relacionada a uma absorção aparente (K) e a um coeficiente aparente de espalhamento (S) através da função S-K-M ou Kubelka-Mulk (K-M), representada pela equação 4.

$$F(R^\infty) = (1 - R^\infty)^2 / 2R^\infty = K/S \quad (\text{equação 4})$$

Onde, R^∞ é igual a razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade da radiação refletida pela referência, obtida diretamente do espectrofotômetro.

4.3.5 - Área Superficial Específica (Método B.E.T.)

As técnicas de adsorção gasosa envolvem, basicamente, a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular adsorvida na superfície analisada.

A área superficial específica pode influenciar na disponibilidade dos sítios ativos em catalisadores suportados. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados e podem interferir sobre a seletividade de uma reação catalítica.

O número de moléculas necessário para formar a monocamada adsorvida pode ser calculado através do volume de gás adsorvido em uma determinada condição de pressão e temperatura.

As medidas foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C) com o equipamento Quantachrome Corporation NOVA – 1200.

A amostra era colocada em um porta-amostra onde era tratada a vácuo e à temperatura de 190 °C por 2h para degaseificação. Então, era transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio líquido entrava em contato com o porta-amostra e a análise se iniciava com a

passagem do gás nitrogênio dentro da amostra, condensando. As pressões $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ foram variadas e o fenômeno de adsorção foi ocorrendo.

Brunauer, Emmett e Teller (1938), elaboraram um método que permite determinar a área superficial específica, considerando que cada espécie é adsorvida numa monocamada superficial e atua como um sítio adsorvente de uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em

multicamadas, ocorrendo a diversas pressões e temperaturas (Equações 5 e 6) (Brunauer, Emmett e Teller, 1938).

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C-1)}{V_m C p_0} p \quad (\text{Equação 5})$$

onde,

V: volume de gás adsorvido na pressão p/p_0 ;

V_m : volume adsorvido por grama de sólido para a formação da monocamada ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$);

p^0 e p : são a pressão de vapor do adsorbato e a pressão do gás.

$$C = \exp\left(\frac{L_1 - L_2}{RT}\right)$$

C: constante física característica do sistema, onde L_1 é o calor de adsorção e L_2 o calor latente de liquefação.

Logo, a partir do gráfico $\frac{p}{V(p_0 - p)}$ em função de $\frac{p}{p_0}$, determina-se V_m e o valor de C.

Conhecendo-se V_m a superfície específica pode ser calculada pela Equação 6:

$$S = \frac{\tau N V_m}{V_M} (m^2 / g) \quad (\text{Equação 6})$$

onde,

τ : área ocupada por uma molécula de nitrogênio na temperatura de -196°C ;

N: número de Avogadro;

V_M : volume molar de N_2

$\frac{V_m}{V_M}$: correspondente à capacidade da monocamada (quantidade de adsorbato para cobrir uma monocamada ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)).

4.3.6 - Ensaios Catalíticos

Para a avaliação dos catalisadores foram realizados testes em micro reator tubular de leito fixo (Figura 6), construído em quartzo, com o fim de analisar a velocidade de formação de coque, atividade para a geração de hidrogênio e gás de síntese e a distribuição de produtos.

O reator localiza-se verticalmente no interior de um forno tubular equipado com programação de temperatura de aquecimento e alimentado continuamente com os reagentes pré-aquecidos.

Figura 6: Reator utilizado nos ensaios catalíticos

Neste reator foi depositada uma massa de 150mg de catalisador, promovendo-se, então, a redução do mesmo, “in situ”, para a posterior realização da reação catalítica, visto que a fase ativa é a fase metálica. A redução foi realizada nas seguintes condições:

Temperatura: 800°C

Velocidade de aquecimento: 10°C/min

Fluxo de gás: 30 mL.min⁻¹

Composição do gás: 99,95% H₂ (ultrapuro)

Tempo de redução: 60 min

Após a redução limpava-se o sistema com nitrogênio, mantendo a temperatura, pois é a mesma da redução (800°C). Depois de um tempo de aproximadamente 15 minutos, o nitrogênio era desligado e a reação catalítica era iniciada.

Tanto a reação de reforma a vapor quanto à reforma seca do metano foram realizadas em uma linha de testes catalíticos ilustrada na Figura 7.

No caso da reforma a vapor, depois que o nitrogênio era desligado, água foi conduzida por uma bomba de baixa vazão até o evaporador com temperatura de 180°C. Após sair do evaporador, na fase gasosa, os reagentes seguiam para o reator que está situado dentro do forno de aquecimento. A temperatura do forno era mantida através de um controlador de temperatura. A mistura efluente do reator passava por um condensador, onde ocorria a separação da fase líquida e a fase gasosa atravessava um filtro empacotado com zeólita, cuja principal função é reter possíveis vestígios da fase líquida. A análise desta fase foi realizada em cromatógrafo a gás Varian modelo CG- 3800, com dois canais. O primeiro canal possui duas colunas em série, uma Porapak-N de 2m de comprimento e uma peneira molecular 13X de 3m de comprimento, ambas de 1/8" de diâmetro interno e utiliza Hélio como gás de arraste. A Porapak-N é destinada à separação de CO, CO₂ e CH₄, enquanto que a peneira molecular 13X foi utilizada para a separação de N₂ e CH₄. No segundo canal, utilizou-se apenas a peneira molecular 13X e este foi

utilizado exclusivamente para a quantificação do H_2 , sendo nitrogênio o gás de arraste deste canal. Em ambos os canais, o detector utilizado foi um detector de condutividade térmica (TCD).

Para a reforma do metano com CO_2 , foi adotado um processo semelhante porém como não se necessita de água, a bomba e o evaporador permaneciam desligados durante a reação. O fluxo de alimentação tanto do metano quanto do CO_2 foi de 40 mL min^{-1} .

O cromatógrafo é acoplado por uma interface ao computador, o qual através de software adequado realizava a injeção da amostra a ser analisada automaticamente, pelo acionamento pneumático da válvula de injeção e a integração dos picos no cromatograma.

Figura 7: Linha utilizada nos Ensaios Catalíticos

A cromatografia gasosa é uma das técnicas mais empregadas em análises quantitativas e qualitativas. Esta técnica permite separações e identificações de componentes de uma mistura quando é praticamente impossível fazê-las pelos métodos tradicionais [49].

Dois tipos de cromatografia gasosa são encontrados: cromatografia gás-líquido (CGL) e cromatografia gás-sólido (CGS). Na CGL, a fase móvel é um gás, enquanto a fase estacionária é um líquido retido na superfície de um sólido inerte por adsorção ou ligação química. Já a CGS, a fase móvel é um gás, ao passo que a fase estacionária é um sólido que retém os analitos por adsorção física. A cromatografia gás-sólido permite a separação de gases de baixa massa molecular [49].

Na cromatografia gasosa, um líquido volátil ou substância gasosa é carregado por uma fase móvel gasosa, chamado de gás de arraste (geralmente He, N₂ ou H₂), sobre uma fase estacionária na parte interna de uma coluna capilar ou em um suporte sólido.

Assim, os componentes de uma amostra vaporizada são separados em consequência de sua partição entre o gás de arraste e uma fase estacionária, que como já dito, pode ser líquida ou sólida, contida dentro da coluna. Ao realizar-se uma separação por cromatografia gasosa, a amostra é vaporizada e injetada na cabeça da coluna cromatográfica.. Em contraste com muitos outros tipos de cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas do analito; sua única função é transportar o analito através da coluna [49].

O detector de condutividade térmica (TCD) mede a habilidade de uma substância transportar calor de uma região quente para uma região fria. Este dispositivo consiste em uma fonte aquecida eletricamente cuja temperatura a potencia elétrica constante depende da condutividade térmica do gás que a envolve. O elemento aquecido pode ser um fio de platina, ouro ou tungstênio, ou alternativamente, um pequeno termistor. A resistência elétrica desse elemento depende da condutividade térmica do gás. A detecção por condutividade térmica é

menos satisfatória quando se empregam gases cujas condutividades se aproximam muito daquelas dos componentes da amostra.

O equipamento utilizado para análise dos produtos gasosos foi o cromatógrafo a gás VARIAN CHROMPACK modelo GC- 3800.

4.3.6.1 Cálculo das conversões e Métodos de Análise

Para a determinação dos fatores de resposta térmica, Fator r_{ri} , necessários para a análise cromatográfica, utilizou-se uma mistura padrão primário contendo CH_4 , CO_2 , CO , H_2 e N_2 , com as composições mostradas na Tabela 1:

Tabela 1: composição dos elementos na mistura padrão

Elemento	%	Fator r_{ri} (10^{-5})
CH_4	20,9	1,66
CO_2	5,12	0,35
CO	2,15	0,13
H_2	30,7	2,31
N_2	41,17	4,08

Onde:

$$\text{Fator}_{Rr i} = \frac{\% \text{ substância i na mistura padrão}}{\text{Área da substancia i na mistura padrão}} \quad (\text{equação 7})$$

A partir dos fatores de resposta térmica foram calculadas as frações molares (y_i) dos componentes da mistura gasosa e a partir das frações molares, os fluxos molares (F_i) de cada componente foram determinados.

$$y_i = A_i \times \text{Fator}_{Rri} \quad (\text{equação 8})$$

$$F_i = y_i \cdot F_{\text{total}} \quad (\text{equação 9})$$

Onde:

A_i = área da substância i no produto efluente do reator

F_{total} = fluxo molar gasoso total na saída do reator

A conversão do reagente e os rendimentos em produtos foram avaliados a partir das equações

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4}^0 - F_{\text{CH}_4}}{F_{\text{CH}_4}^0} \quad (\text{equação 10})$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2}^0 - F_{\text{CO}_2}}{F_{\text{CO}_2}^0} \quad (\text{equação 11})$$

$$R_{\text{CO}} = \frac{F_{\text{CO}}}{F_{\text{CH}_4}^0} \quad (\text{equação 12})$$

$$R_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (\text{equação 13})$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{F_{CO_2}^0} \quad (\text{equação 14})$$

Onde:

$F_{CH_4}^0$ = fluxo molar do CH_4 na alimentação

F_i = Fluxo molar do componente i na saída do cromatógrafo (dado pelo produto entre a vazão total molar de saída e a fração molar do componente i).

X_{CH_4} = conversão de metano em produtos

X_{CO_2} = conversão de dióxido de carbono em produtos

R_{CO_2} = rendimento em CO_2

R_{CO} = rendimento em CO

R_{H_2} = rendimento em H_2

4.3.7 Análise Elementar – Determinação do Carbono

Durante o ensaio catalítico, um produto formado, dependendo do catalisador, é carbono. A formação de carbono é indesejável, pois leva a desativação do catalisador. A quantificação do carbono foi feita após todos os ensaios catalíticos, tanto para a reforma a vapor quanto para a reforma seca do metano.

O carbono formado após os ensaios catalíticos foi quantificado por balanço de massa. Primeiramente, foi determinado o fluxo molar de saída de cada componente CH_4 , CO_2 e CO . Este fluxo é o produto entre a vazão molar de saída (mol/min) e a fração molar real destes componentes. Assim, a partir de cada fluxo molar de saída, obteve-se o fluxo molar de carbono convertido na saída. Assim, o carbono depositado na superfície do catalisador é o carbono alimentado, ou seja, o metano alimentado, como única fonte de carbono, subtraindo-se esta quantidade de carbono convertido em produtos.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Com as análises de EDX obteve-se uma avaliação semiquantitativa dos elementos presentes nos catalisadores estudados. A Tabela 2 mostra a média percentual elementar dos catalisadores analisados.

Através desta análise, pode-se confirmar a formação das fases óxidas de níquel e cério, a partir de seus sais precursores, após a etapa de calcinação, devido à presença do elemento oxigênio.

As análises de EDX, para cada catalisador, foram feitas em três pontos distintos de uma mesma amostra, correspondendo à percentagem local de cada elemento. Os valores destas medidas assim como seus respectivos valores teóricos, pré-estabelecidos são mostrados no APÊNDICE A, onde se pode observar uma boa concordância entre eles.

Tabela 2: Média percentual dos elementos investigados por EDX

Catalisador	Níquel (%)	Ceria (%)	Alumínio(%)	Oxigênio (%)
$\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	5,80	—	51,70	42,42
Ni/CeO_2	4,84	80,63	—	14,53
$\text{Ni}/_{1\%}\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	6,35	3,32	48,69	41,64
$\text{Ni}/_{5\%}\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	6,31	5,03	48,07	40,59
$\text{Ni}/_{10\%}\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	6,49	10,31	44,92	38,28
$\text{Ni}/_{20\%}\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	5,80	18,95	39,70	35,55

5.2 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos suportes γ -Al₂O₃, CeO₂ e matrizes 1%CeO₂/Al₂O₃, 5%CeO₂/Al₂O₃, 10%CeO₂/Al₂O₃ e 20%CeO₂/Al₂O₃, após calcinação à 500°C são mostrados na Figura 8. A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação com os dados do JCPDS (1994) [45] e os padrões encontram-se no APÊNDICE B.

As amostras contendo γ -Al₂O₃ e CeO₂ puras mostram os picos de difração característicos de cada óxido, conforme padrões da literatura. A γ -Al₂O₃ apresentou picos centrados em ângulos de Bragg $2\theta = 18,6; 32,3; 36,4; 38,7; 45,0; 61,6; 66,2^\circ$, sendo estes alargados e de baixa intensidade, indicando a baixa cristalinidade do suporte, enquanto que o suporte CeO₂ mostrou picos em $2\theta = 28,1; 31,8; 47,0; 55,3; 58,5; 69,4; 75,9; 78,5^\circ$, de maior intensidade, picos estes responsáveis pela estrutura fluorita, cúbica de face centrada característico do suporte céria [10].

Para as matrizes CeO₂-Al₂O₃, todos os picos de difração dos óxidos isolados estão presentes, porém com menor intensidade quando comparados aos suportes puros. Também pode ser observado que a intensidade dos picos referentes ao CeO₂ aumenta com o aumento da adição de céria ao suporte, enquanto que a intensidade da Al₂O₃ é reduzida, indicando que ocorreu mistura de fases e que a estrutura cristalina de cada fase não sofreu alteração, ou seja, que não ocorreu a formação de uma única fase, mas sim a coexistência das duas fases.

Figura 8: Difratomogramas de raios X dos suportes calcinados a 500°C. (a) Al_2O_3 ; (b) 1% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (c) 5% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (d) 10% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (e) 20% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (f) CeO_2

Os resultados da difração de raios X dos catalisadores contendo 5% de níquel, em massa, após a calcinação a 500°C são mostrados na Figura 9. Tanto o catalisador Ni/CeO_2 , quanto os catalisadores $\text{Ni}/_x\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentam os picos característicos da estrutura fluorita do CeO_2 [10]. Estes picos podem ser visualizados na amostra de Ni/CeO_2 para $2\theta = 28,5; 33,1; 47,5; 56,3; 59,1; 69,4; 76,7$ e $79,1^\circ$. Nas amostras $\text{Ni}/_x\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estes picos são mais definidos quando o teor de CeO_2 é superior a 10%. Nas amostras com baixo teor de céria, observam-se picos de difração de baixa intensidade nas posições de $28,5^\circ$ e $47,5^\circ$, indicando que as partículas de céria estão muito dispersas, dificultando a análise por DRX. Com a presença do níquel, os picos dos suportes sofreram pequenos deslocamentos. Não foram detectados picos relativos ao níquel nos precursores calcinados a 500°C, exceto no catalisador de Ni/CeO_2 , onde se observa difração de baixa intensidade nas posições de $37,3^\circ$; $43,2^\circ$; e $62,7^\circ$ referentes a NiO . No canto superior

esquerdo da Figura 9, tem-se uma ampliação da região compreendida entre 35 e 45°, onde se encontram dois dos três picos detectados para o NiO. Este resultado indica que o NiO está muito disperso e não foi detectado pelo DRX [50].

Figura 9: Difratoograma de raios X dos catalisadores após a calcinação a 500°C. (a) Ni/Al₂O₃; (b) Ni/1%CeO₂/Al₂O₃; (c) Ni/5%CeO₂/Al₂O₃; (d) Ni/10%CeO₂/Al₂O₃, (e) Ni/20%CeO₂/Al₂O₃ e f) Ni/CeO₂

As amostras também foram calcinadas a 800°C, temperatura na qual foram realizados todos os ensaios catalíticos, para a verificação da possível formação das fases NiAl₂O₄ e CeAlO₃ (aluminato de níquel e aluminato de cério, respectivamente). Estas fases são muito estáveis e pouco redutíveis, não favorecendo, portanto, a ação catalítica durante as reações de reforma do metano. A Figura 10 mostra o difratograma realizado com os catalisadores após a calcinação a 800°C.

O catalisador Ni/CeO₂ também apresenta picos em $2\theta = 28,5; 33,1; 47,5; 56,3; 59,1; 69,4; 76,7$ e $79,1^\circ$, referentes à fase do óxido de cério. O pico da fase níquel em $2\theta = 37,7^\circ$ indica a formação do aluminato de níquel, pois este pico é mais acentuado nesta temperatura que a 500°C . Porém, os picos em $2\theta = 19,6; 32,7; 44,9; 60,1$ e $66,2^\circ$, não podem ser atribuídos ao aluminato, pois estes mesmos picos podem se referir à alumina, que também tem sinais característicos nestas regiões.

Os principais picos do CeAlO₃ em $2\theta = 39,6; 52,7$ e $74,4^\circ$ não puderam ser detectados, provavelmente devido à sua baixa cristalinidade [51]. Além disso, muitos de seus outros picos em $2\theta = 21,6; 33,4; 41,7; 48,9; 54,9; 60,2$ e $71,8^\circ$ coincidem com os picos da alumina e do óxido de cério.

Figura 10: Difratoograma de raios X dos catalisadores após a calcinação a 800°C . (a) Ni/Al₂O₃; (b) Ni/1%CeO₂/Al₂O₃; (c) Ni/5%CeO₂/Al₂O₃; (d) Ni/10%CeO₂/Al₂O₃, (e) Ni/20%CeO₂/Al₂O₃ e (f) Ni/CeO₂

5.3 Redução a Temperatura Programada (RTP)

As Figuras 11 e 12 representam, respectivamente, as curvas de redução dos suportes e catalisadores, calcinados a 500°C. Estas curvas indicam o consumo de hidrogênio para a redução dos óxidos metálicos presentes em função da temperatura. O consumo real de hidrogênio para os suportes e catalisadores é apresentado nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Os dados foram obtidos conforme cálculos apresentados no APÊNDICE C.

Figura 11: Perfil de redução à temperatura programada para os suportes

Os óxidos de cério são capazes de estocar oxigênio em atmosferas oxidantes e liberá-lo em atmosferas redutoras. Esses processos ocorrem através da dupla redox Ce^{4+}/Ce^{3+} [52]. Portanto, o perfil de redução do sólido em atmosfera de H_2 está relacionado com este processo redox e com a possibilidade de liberar oxigênio.

Na Figura 11, pode-se observar que a redução do óxido de cério puro ou impregnado em alumina apresenta picos de redução em regiões próximas a 500°C até 650°C e picos acima de 900°C. Uma vez que o suporte alumina não apresenta picos de redução nesta faixa de temperatura, os picos na região de 500 à 650°C são atribuídos à redução da superfície do cério recoberta por oxigênios (ânions O^{2-} ou O^-) com formação de óxidos de cério não estequiométricos (Ce_yO_x). De acordo com Rao *et al* [31], os íons oxigênio que recobrem a superfície de CeO_2 podem ser facilmente removidos em temperaturas relativamente baixas. Já o pico de redução localizado em torno de 900°C corresponde à redução de cério no “bulk” do material através da eliminação de ânions O^{2-} do retículo e a conseqüente formação de Ce_2O_3 (Reação 19). A redução de oxigênios do “bulk” do material ocorre em maiores temperaturas porque esses oxigênios necessitam serem transportados para a superfície antes de serem reduzidos. Pode-se observar também, que os picos se tornam mais intensos com o aumento do teor de cério no suporte.

Através da Tabela 3 pode-se verificar que não ocorreu a redução total dos íons Ce^{4+} para Ce^{3+} , pois o número de moles de H_2 teoricamente necessários para a redução é maior do que o consumido pelas amostras, obtido através das áreas dos picos de redução. Pode-se verificar que os suportes mistos apresentaram uma maior redutibilidade comparada ao suporte puro, podendo-se atribuir esse fato à dispersão do óxido de cério sobre γAl_2O_3 .

Tabela 3: Dados obtidos através das curvas de RTP para os suportes

	CeO₂	1%CeO₂-γ Al₂O₃	5%CeO₂-γ Al₂O₃	10%CeO₂-γ Al₂O₃	20%CeO₂-γ Al₂O₃
Área total obtida (u. a)	1332,25	145,48	897,36	2346,34	5707,96
Nº mol de Ce em 200mg (10⁻⁵ mol)	116	1,16	5,81	11,6	23,2
Nº mol de H₂ teórico (10⁻⁵ mol)	58	0,58	2,91	5,81	11,6
Nº mol de H₂ consumido (10⁻⁵)	19,4	0,21	1,30	3,41	8,30
Redutibilidade (%)	33,4	36,2	44,8	58,7	71,5

A Figura 12 mostra os perfis de redução dos catalisadores Ni/Al₂O₃, Ni/CeO₂ e Ni/_xCeO₂/Al₂O₃. A redução do NiO está representada pela reação 20. Para o catalisador Ni/CeO₂, o perfil de RTP mostra um pico intenso entre 200° e 350°C, atribuído à redução do níquel. Outras etapas de redução ocorrem na faixa de 400°C e 900°C, tratando-se da redução de espécies de níquel mais interagidas com o suporte e redução de CeO₂. A presença de níquel promove redução do óxido de cério em temperaturas inferiores [50].

Para os demais catalisadores os perfis de RTP mostram que a redução se inicia em temperatura próxima a 400°C e termina ao redor de 900°C [50]. O início da redução representa o níquel mais exposto ou acessível e a redução continuada em temperaturas mais altas é devido ao níquel em maior interação com o suporte [53,54]. A presença de um pico de consumo de hidrogênio próximo a 900°C para todas as amostras do sistema Ni/_xCeO₂/Al₂O₃ deve-se a

redução parcial do CeO_2 e/ou formação de CeAlO_3 [53]. No caso da amostra $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ este pico em torno de 900°C representa a redução de NiO mais fortemente interagido com a alumina ($\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$) [50].

Figura 12: Perfil de redução à temperatura programada para os catalisadores.

A Tabela 4 apresenta o consumo de hidrogênio obtido para os catalisadores. Pode-se verificar que o grau de redução do níquel aumentou com o aumento do teor de céria nos suportes, o que pode ser atribuído ao aumento da dispersão do níquel.

Tabela 4: Dados obtidos através das curvas de RTP para os catalisadores

	Ni/Al ₂ O ₃	Ni/ ₁ %CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	Ni/ ₅ %CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	Ni/ ₁₀ %CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	Ni/ ₂₀ %CeO ₂ - γ Al ₂ O ₃	Ni/CeO ₂
Área total obtida (u.a.)	4824,13	4572,06	4692,18	6126,48	4987,32	6932,6
Nº mol de Ni em 200mg (10 ⁻⁵ mol)	17	17	17	17	17	17
Nº mol de H ₂ teórico (10 ⁻⁵ mol)	17	17	17	17	17	17
Nº mol de H ₂ consumido (10 ⁻⁵)	7,01	6,65	6,82	8,91	7,25	10,1
Redutibilidade (%)	41,3	39,1	40,1	52,4	42,6	59,3

5.4 Espectroscopia na Região do Ultra-Violeta e Visível (UV-vis-NIR)

As Figuras 13 e 14 apresentam os espectros de UV-vis dos suportes e dos catalisadores, respectivamente. O espectro da Al_2O_3 pura exibiu um espectro composto por duas bandas em 210 e 350 nm, representadas pelas linhas tracejadas. Já o suporte CeO_2 apresenta três bandas de absorção características, em 236, 280 e 376 nm, representadas pelas linhas pontilhadas. As bandas em 236 e 280 nm no espectro de UV-vis de CeO_2 são referentes à transição de transferência de carga (baixa coordenação) de $\text{Ce}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ e $\text{Ce}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$, respectivamente. A banda de absorção em maior comprimento de onda, 376 nm, é atribuída a transição interbanda (valência-condução) de CeO_2 , típica de semicondutores. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Damyanova *et al* [53]. Observa-se nos espectros dos suportes mistos que as bandas características de CeO_2 , estão presentes, porém com menor intensidade de absorção, mas sem sofrer alteração na localização.

Figura 13: Espectro de UV-vis-NIR dos suportes

Figura 14: Espectro UV-vis-NIR para os catalisadores

Na figura 14 pode-se observar, para todas as amostras, duas bandas em 250 e 310 nm. Estas bandas são atribuídas às transferências de espécies Ni^{2+} . A primeira banda pode ser atribuída à forte interação entre NiO com íons Al^{3+} incorporados devido à dissolução da alumina na etapa de impregnação e a segunda banda de NiO menos interagidos com o suporte [55]. As bandas de absorção características do óxido de cério (236, 280 e 376 nm) estão mais intensas, o que se deve, provavelmente, a presença do níquel, que absorve em regiões próximas. As bandas referentes à alumina são visíveis nos catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/1\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nas posições 210 e 350 nm. A presença do aluminato de níquel, caracterizada por duas bandas de absorção na região de 500 nm e 635 nm, não foi detectada pela UV-vis, o que confirma que ele só é formado em altas temperaturas de calcinação.

5.5 Área Superficial Específica (B. E.T.)

Nas Tabelas 5 e 6 encontram-se os valores de área superficial específica para os suportes impregnados e os catalisadores, respectivamente.

A análise dos resultados da área superficial mostra que, em relação aos suportes puros, ocorreu um decréscimo da área após a impregnação do metal. Este decréscimo deve-se ao fato de a impregnação de céria e níquel sobre a alumina levar a um recobrimento dos poros de menor diâmetro da alumina, proporcionando uma diminuição da área superficial.

Tabela 5: Resultados obtidos pela análise de B. E. T. dos suportes

Suporte	Área Superficial Específica (m ² /g)
Al ₂ O ₃	206,2
1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	191,9
5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	187,1
10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	198,5
20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	157,0
CeO ₂	72,4

Tabela 6: Resultados obtidos pela análise de B. E. T. dos catalisadores.

catalisador	Área Superficial Específica (m ² /g)
Ni/Al ₂ O ₃	175,6
Ni/1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	178,7
Ni/5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	178,6
Ni/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	165,5
Ni/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	140,3
Ni/CeO ₂	64,2

5.6 Ensaios Catalíticos

5.6.1 Reação de reforma a vapor do metano

A análise dos efluentes das reações catalíticas indicou que os produtos formados em todos os ensaios foram basicamente os mesmos, H_2 , CO e CO_2 , variando apenas suas concentrações.

Para todos os ensaios catalíticos mantiveram-se constantes os valores de temperatura ($800^{\circ}C$), pressão (P_{atm}), razão molar de alimentação H_2O/CH_4 (2:1) e tempo de ensaio (360 min).

As Figuras 15 e 16 apresentam o resultado de um teste onde a reação de reforma a vapor de metano aconteceu na ausência de catalisador. Pode-se observar a baixa conversão de metano e baixa formação de produtos. A decomposição, ou seja, a ativação do metano é favorecida termodinamicamente em temperaturas elevadas [56].

Figura 15: Conversão de metano com o tempo

Figura 16: Rendimento em produtos do metano

Um teste, com o suporte misto $10\% \text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, foi realizado para a reação de reforma a vapor com o metano e o resultado pode ser observado nas Figuras 17 e 18. O suporte foi responsável por uma conversão do metano da ordem de 20% e baixo rendimento em todos os produtos, indicando que a fase metálica de níquel, presente nos catalisadores, é a responsável pela alta atividade [40].

Figura 17: Conversão de metano com o tempo para o suporte $10\% \text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Figura 18: Rendimento em produtos para o suporte $10\% \text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

A amostra $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinada à temperatura de 800°C foi também avaliada na reação de reforma a vapor do metano, com o objetivo de estudar qual era a melhor temperatura de calcinação das amostras. Os resultados são apresentados nas Figuras 19 e 20. Pode-se notar que embora nos primeiros minutos de reação ocorram altas conversões do metano, este catalisador sofreu rápida desativação. O aluminato de níquel, principal fase identificada por DRX nessa amostra é reduzido em temperaturas superiores a 900°C e, portanto nas condições reacionais aqui estudadas, ele apresentou baixo grau de redução, e esta pequena quantidade de níquel reduzido foi responsável pela sua rápida desativação [57,58].

Figura 19: Conversão de metano com o tempo para o Ni/Al₂O₃ calcinado a 800°C

Figura 20: Rendimento em produtos para Ni/Al₂O₃ calcinado a 800°C

O catalisador de níquel suportado em alumina calcinado à 500°C, nas condições estequiométricas de reação, também apresentou desativação. Há neste catalisador, uma pequena quantidade de metal impregnado, o que implica em menor quantidade de sítios disponíveis e conseqüentemente a possibilidade de desativação. É conhecido que a alimentação de vapor de água, em excesso, reduz a desativação por formação de carbono na superfície do catalisador, porém com este procedimento há um aumento no consumo de vapor e conseqüentemente, desvantagens econômicas. [59]. As Figuras 21 e 22 mostram a conversão do metano durante toda a reação e seu rendimento em produtos respectivamente. Foi observado que a reação começou com uma conversão média de 70%, mas sofreu desativação chegando a 50%. Assim, devido a esta desativação, a quantidade de todos os produtos também diminuiu.

Figura 21: Conversão do metano (%) para o catalisador Ni/Al₂O₃ calcinado a 500°C

Figura 22: Rendimento em produtos para Ni/Al₂O₃ calcinado a 500°C

O desempenho do catalisador Ni/CeO₂ está ilustrado nas Figuras 23 e 24. Este catalisador sofreu desativação, o que pode ser devido à baixa dispersão metálica, consequência da baixa área superficial, característica do suporte céria. Além disso, através das análises de DRX, o catalisador Ni/CeO₂ calcinado a 500°C foi o único que apresentou pequenos picos característicos de NiO, o que indica que nesta amostra o níquel não se encontrava totalmente disperso e isto também pode ter sido a causa da sua desativação. A conversão inicial sobre este catalisador foi comparável ao catalisador Ni/Al₂O₃, calcinado a 500°C, porém logo nos primeiros instantes de reação esta conversão diminuiu, atingindo um patamar de 20% após 150 min de ensaio.

Figura 23: Conversão do metano (%) com o tempo para Ni/CeO₂

Figura 24: Rendimento em produtos para Ni/CeO₂

O pequeno conteúdo de céria nos catalisadores não contribuiu para um melhor desempenho durante a reforma a vapor do metano. Isto pode ser atribuído à hipótese de que a céria encontra-se nestes dois catalisadores altamente dispersa na superfície da alumina, confirmada pela análise de DRX, e isto implicaria na forte interação entre Ce-O-Al. Esta forte interação estabilizaria o cério no estado de oxidação Ce³⁺ e poderia formar CeAlO₃ na superfície [10]. Esta interação seria mais forte com o aumento da quantidade de céria, o que explicaria a maior desativação do catalisador suportado em 5% CeO₂/Al₂O₃. Assim, o níquel pouco interagido com o suporte, sofreria mais facilmente sinterização, formando aglomerados metálicos, ocasionando a desativação do catalisador.

As Figuras 25 e 26 mostram a conversão do metano para os catalisadores suportados em 1 e 5% de CeO₂/Al₂O₃, respectivamente. As conversões iniciais sobre estes dois catalisadores são maiores do que sobre catalisadores suportados, Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂, chegando a 95% sobre o catalisador Ni_{1%}CeO₂/Al₂O₃ e 90% para o Ni/_{5%}CeO₂/Al₂O₃. Os dois catalisadores começam

sofrer desativação nos primeiros 60 min de reação, mas o catalisador contendo 1% se estabiliza em uma conversão de aproximadamente 65%, e o catalisador contendo 5% se desativa ao longo de toda a reação.

As Figuras 27 e 28 mostram o rendimento em produtos para os catalisadores $\text{Ni}/_{1\%}\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/_{5\%}\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

Figura 25: Conversão do metano (%) para o $\text{Ni}/_{1\%}\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Figura 26: Conversão do metano (%) para $\text{Ni}/_{5\%}\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Figura 27: Rendimento em produtos para $\text{Ni}/_{1\%}\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Figura 28: Rendimento em produtos para $\text{Ni}/_{5\%}\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Os catalisadores suportados em 10 e 20% de $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram estáveis durante toda a reação. Estas quantidades de céria preveniram a desativação dos catalisadores, acelerando o processo de gaseificação dos depósitos de coque. A céria, neste caso, também foi responsável pela alta dispersão do níquel na superfície do suporte, aumentando a interação metal-suporte, que foi responsável pela alta atividade destes catalisadores [60].

A conversão do metano sobre o catalisador suportado em 10% de $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ alcançou 98% enquanto que sobre o catalisador suportado em 20% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ atingiu 96%, conforme pode ser observado nas Figuras 29 e 30, respectivamente.

O rendimento em todos os produtos também foi maior do que o obtido para os demais catalisadores, chegando a três mols de hidrogênio produzidos para um mol de metano alimentado, tanto para o catalisador suportado em 10% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ quanto para o suportado em 20% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A quantidade de CO_2 produzida também é muito maior do que a quantidade de CO , quando comparada aos demais catalisadores. Isto indica que a presença de maiores quantidades de céria favorece a produção de CO_2 em detrimento ao CO , conforme pode ser analisado nas Figuras 31 e 32.

Figura 29: Conversão do metano (%) para Ni/10%CeO₂/Al₂O₃

Figura 30: Conversão do metano (%) para Ni/20%CeO₂/Al₂O₃

Figura 31: Rendimento em produtos para Ni/10%CeO₂/Al₂O₃

Figura 32: Rendimento em produtos para Ni/20%CeO₂/Al₂O₃

As Tabelas 7 e 8 apresentam as médias aritméticas de todos os resultados obtidos, durante os primeiros 60 min de reação, tanto da conversão do reagente da reforma a vapor, o CH₄, quanto do rendimento nos produtos H₂, CO e CO₂. Pode-se observar que os catalisadores contendo maior teor de céria foram os que apresentaram maiores conversões de metano e formação de hidrogênio.

Tabela 7: Valores médios da conversão do metano para todos os catalisadores para a reação de reforma do metano

Catalisador	Conversão CH ₄ (%)
Ni/Al ₂ O ₃	73,1
Ni/1%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	93,0
Ni/5%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	81,7
Ni ₁₀ %CeO ₂ /Al ₂ O ₃	96,2
Ni ₂₀ %CeO ₂ /Al ₂ O ₃	96,5
Ni/CeO ₂	64,6

Tabela 8: Valores médios de moles formados de todos os produtos por mol alimentado de CH₄ durante a reforma a vapor do metano

Catalisador	Rendimento H ₂	Rendimento CO	Rendimento CO ₂
Ni/Al ₂ O ₃	2,5	0,32	0,42
Ni/ _{1%} CeO ₂ /Al ₂ O ₃	2,9	0,35	0,40
Ni/ _{5%} CeO ₂ /Al ₂ O ₃	2,6	0,30	0,36
Ni _{10%} CeO ₂ /Al ₂ O ₃	2,8	0,38	0,71
Ni _{20%} CeO ₂ /Al ₂ O ₃	3,0	0,38	0,61
Ni/CeO ₂	2,5	0,23	0,37

5.6.2 Reação de reforma do metano com CO₂ (“reforma seca”)

A análise dos efluentes das reações catalíticas indicou que os produtos formados em todos os ensaios foram basicamente os mesmos, H₂ e CO variando apenas suas concentrações.

Para todos os ensaios catalíticos manteve-se constantes os valores de temperatura (800°C), pressão (P_{atm}), razão molar de alimentação CH₄/CO₂ (1:1), vazão de 40 mL/min e tempo de ensaio (360 min).

As Figuras 33 a 38 apresentam os resultados de conversão dos reagentes para todos os catalisadores testados.

Figura 33: Conversão dos reagentes para Ni/Al₂O₃

Figura 34: Conversão dos reagentes para Ni/1%CeO₂/Al₂O₃

Figura 35: Conversão dos reagentes para Ni/5%CeO₂/Al₂O₃

Figura 36: Conversão dos reagentes para Ni/10%CeO₂/Al₂O₃

Figura 37: Conversão dos reagentes para Ni/20%CeO₂/Al₂O₃

Figura 38: Conversão dos reagentes para Ni/CeO₂

Observa-se que para as amostras contendo céria, a conversão do dióxido de carbono foi superior à apresentada para o catalisador Ni/Al₂O₃. Durante todo o intervalo de tempo da reação é possível observar que a presença do óxido de cério na composição do catalisador proporciona um

aumento de atividade e de estabilidade catalítica, sendo esta última mais pronunciada para as amostras que possuem uma taxa maior de CeO_2 .

Os valores de conversão de metano foram levemente menores que os de dióxido de carbono em todas as amostras contendo maiores teores de céria. Isto indica que outras reações podem estar ocorrendo simultaneamente à reação de reforma (reação 14), influenciadas pelo teor de céria, tais como a reação reversa de deslocamento gás-água (reação 17), termodinamicamente favorável na temperatura em que foram realizados os ensaios catalíticos, 800°C e que também consome CO_2 , resultando em razões H_2/CO sempre menores que 1,0 e a reação de Boudouard (reação 16).

A Tabela 9 resume os valores de conversão obtidos para os catalisadores avaliados na reforma do metano com dióxido de carbono:

Tabela 9: Valores médios da conversão dos reagentes para todos os catalisadores na reação de reforma seca do metano

Catalisador	Conversão CH_4 (%)	Conversão CO_2 (%)
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	80,6	72,5
$\text{Ni}/_{1\%}\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	85,2	84,6
$\text{Ni}/_{5\%}\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	83,4	80,2
$\text{Ni}_{10\%}\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	87,4	90,1
$\text{Ni}_{20\%}\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	85,0	88,1
Ni/CeO_2	72,0	87,6

As Figuras 39 a 44 apresentam os resultados da razão molar H_2/CO do produto. O produto de interesse desta reação, o gás de síntese, H_2/CO , obteve relação molar constante, próxima a 0,66, para todos os catalisadores. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Valentini *et al.* [34].

O efeito da adição de CeO_2 no sistema Ni/Al_2O_3 não é apenas no acréscimo da conversão e da estabilidade, estes resultados também são acompanhados pelo aumento da seletividade. Com a adição de CeO_2 , observou-se uma menor formação de H_2O , subproduto reacional, porém a variação da razão H_2/CO é pouco perceptível, mantendo-se praticamente constante (entre 0,65 e 0,66), com melhor desempenho para as amostras contendo maior teor de céria

Figura 39: Razão molar H_2/CO para Ni/Al_2O_3

Figura 40: Razão molar H_2/CO para $Ni/1\%CeO_2/Al_2O_3$

Figura 41: Razão molar H_2/CO para $Ni/5\%CeO_2/Al_2O_3$

Figura 42: Razão molar H_2/CO para $Ni/10\%CeO_2/Al_2O_3$

Figura 43: Razão molar H_2/CO para $Ni/20\%CeO_2/Al_2O_3$

Figura 44: Razão molar H_2/CO para Ni/CeO_2

A Tabela 10 resume os resultados obtidos para a obtenção do gás de síntese com todos os catalisadores.

Tabela 10: Valores Médios da razão molar produzida de H_2/CO por mol alimentado de CH_4 para todos os catalisadores.

Catalisador	Razão Molar H_2/CO
Ni/Al_2O_3	0,66
$Ni/_{1\%}CeO_2/Al_2O_3$	0,66
$Ni/_{5\%}CeO_2/Al_2O_3$	0,65
$Ni/_{10\%}CeO_2/Al_2O_3$	0,66
$Ni/_{20\%}CeO_2/Al_2O_3$	0,66
Ni/CeO_2	0,65

5.6.3 Comparação entre os catalisadores e as reações de reforma a vapor e seca do metano

Com base nos dados obtidos nas Figuras 15 a 32 e nas Tabelas 7 e 8, construíram-se os gráficos ilustrados nas Figuras 45, 46, 47, 48 e 49. Nestas figuras, pode-se observar a conversão percentual do metano e também os rendimentos em produtos da reforma a vapor: hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono. Estes gráficos representam a primeira hora de reação, quando não houve desativação de nenhum catalisador na reforma a vapor do metano.

E com base nas Figuras 33 a 44 e nas Tabelas 9 e 10, correspondentes aos dados obtidos na reforma seca do metano, obtiveram-se os gráficos correspondentes às Figuras 50, 51 e 52. Estes gráficos ilustram as conversões percentuais dos reagentes, metano e dióxido de carbono, e a formação do principal produto da reforma seca, o gás de síntese, H_2/CO .

Observando estas figuras, verifica-se que todos os catalisadores apresentaram desempenho semelhante durante a reforma de metano com dióxido de carbono, enquanto que para reforma a vapor os melhores desempenhos dos catalisadores foram os que contêm maior teor de céria impregnado em alumina, $Ni_{10\%}CeO_2/Al_2O_3$ e $Ni_{20\%}CeO_2/Al_2O_3$.

Embora não se possam comparar diretamente as reações de reforma, já que são reações com objetivos diferentes; o principal interesse do uso da reforma a vapor é a produção de hidrogênio e o da reforma seca é a formação do gás de síntese, com razão molar H_2/CO o mais próximo possível de 1. O reagente comum de ambas reações é o metano e na Figura 45 pode-se observar a conversão do metano para as duas reações, com todos catalisadores. Os catalisadores contendo maiores teores de céria mostraram desempenho superior nas reações de reforma a vapor; enquanto que na reação de reforma seca, estes catalisadores converteram mais CO_2 do que CH_4 .

Figura 45: Conversão do metano durante a reforma a vapor e reforma seca para todos os catalisadores: 1)Ni/Al₂O₃; 2)Ni/1%CeO₂/Al₂O₃; 3)Ni/5%CeO₂/Al₂O₃; 4)Ni/10%CeO₂/Al₂O₃; 5)Ni/20%CeO₂/Al₂O₃ e 6)Ni/CeO₂

De um modo geral, como já dito anteriormente, os melhores desempenhos para as duas reações são dos catalisadores suportados em 20% e 10% de CeO₂/Al₂O₃. Este rendimento é seguido dos catalisadores contendo baixo teor de céria 1% e 5%. Os catalisadores contendo suportes puros apresentaram rendimentos inferiores, o que pode ser explicado pela baixa área superficial do Ni/CeO₂ e maior propensão à formação de carbono na superfície do catalisador, do Ni/Al₂O₃ levando à sua desativação.

A Figura 46 corresponde a todos os valores de conversão do metano durante a reforma a vapor em uma hora de reação. Como já observado, os únicos catalisadores que foram estáveis, ou seja, não apresentaram queda na conversão do metano, foram os catalisadores suportados em 10 e 20% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Estes catalisadores também foram os que apresentaram as maiores conversões percentuais, chegando a 97%.

Figura 46: Conversão do metano durante a reforma a vapor para todos os catalisadores: 1)Ni/Al₂O₃; 2)Ni/1%CeO₂/Al₂O₃; 3)Ni/5%CeO₂/Al₂O₃; 4)Ni/10%CeO₂/Al₂O₃; 5)Ni/20%CeO₂/Al₂O₃ e 6)Ni/CeO₂

A Figura 47 ilustra a formação do CO₂ durante a reforma a vapor após uma hora de reação. Os catalisadores com maior teor de céria Ni/20%CeO₂/Al₂O₃ e Ni/10%CeO₂/Al₂O₃ obtiveram o maior rendimento em relação ao dióxido de carbono, principalmente, quando

comparados ao rendimento em monóxido de carbono, Figura 48. Isto ocorre porque a presença de céria favorece a oxidação do CO a CO₂.

Figura 47: Média do número de mols de CO₂ produzido durante a reforma a vapor para todos os catalisadores: 1) Ni/Al₂O₃; 2) Ni/1%CeO₂/Al₂O₃; 3) Ni/5%CeO₂/Al₂O₃; 4) Ni/10%CeO₂/Al₂O₃; 5) Ni/20%CeO₂/Al₂O₃ e 6) Ni/CeO₂

Figura 48: Média do número de mols de CO produzido durante a reforma a vapor para todos os catalisadores: 1)Ni/Al₂O₃; 2)Ni/1%CeO₂/Al₂O₃; 3)Ni/5%CeO₂/Al₂O₃; 4)Ni/10%CeO₂/Al₂O₃; 5)Ni/20%CeO₂/Al₂O₃ e 6)Ni/CeO₂

A razão molar CO/CO₂ durante a reforma a vapor é menor à medida que há um aumento do teor de cério no catalisador. A partir dos dados da Tabela 8, pode-se observar que esta razão é maior nos catalisadores contendo menor quantidade de céria, Ni/1%CeO₂/Al₂O₃ e Ni/5%CeO₂/Al₂O₃. As razões foram 0,87 e 0,83, respectivamente. Por outro lado, catalisadores contendo maior teor de cério, Ni/10%CeO₂/Al₂O₃ e Ni/20%CeO₂/Al₂O₃ obtiveram menores razões molares CO/CO₂, sendo 0,53 e 0,60 respectivamente.

A seguir, a Figura 49 ilustra o rendimento em H_2 durante a reforma a vapor após uma hora de reação. As maiores conversões em hidrogênio também são sobre os catalisadores contendo maiores teores de céria, pois a cada mol de metano alimentado obtiveram-se três mols de hidrogênio (em percentagem, um rendimento de 75% em hidrogênio).

Figura 49: Média do número de mols de H_2 produzido durante a reforma a vapor para todos os catalisadores: 1) Ni/ Al_2O_3 ; 2) Ni/1% CeO_2 / Al_2O_3 ; 3) Ni/5% CeO_2 / Al_2O_3 ; 4) Ni/10% CeO_2 / Al_2O_3 ; 5) Ni/20% CeO_2 / Al_2O_3 e 6) Ni/ CeO_2

As Figuras 50, 51 e 52 correspondem à conversão do metano, do dióxido de carbono e a formação do gás de síntese, H_2/CO , em fração molar, respectivamente. As maiores conversões tanto do metano, como do dióxido de carbono são para os catalisadores contendo maiores teores

em céria. Estes catalisadores foram responsáveis pelas maiores diferenças CH_4/CO_2 , ou seja, nestes catalisadores a conversão do CO_2 é maior que a do CH_4 . Isto ocorre como já dito, pelo favorecimento das reações paralelas à reação de reforma seca.

A Figura 52 mostra a razão H_2/CO obtida para todos os catalisadores onde se observa um comportamento similar para todos os catalisadores.

Figura 50: Conversão do metano durante a reforma a seca para todos os catalisadores: 1) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2) $\text{Ni}/1\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 3) $\text{Ni}/5\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 4) $\text{Ni}/10\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 5) $\text{Ni}/20\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e 6) Ni/CeO_2

Figura 51: Conversão do dióxido de carbono durante a reforma a seca para todos os catalisadores: 1)Ni/Al₂O₃; 2)Ni/₁%CeO₂/Al₂O₃; 3)Ni/₅%CeO₂/Al₂O₃; 4)Ni/₁₀%CeO₂/Al₂O₃; 5)Ni/₂₀%CeO₂/Al₂O₃ e 6)Ni/CeO₂

Figura 52: Média da razão molar entre H₂/CO produzida durante a reforma a seca para todos os catalisadores: 1)Ni/Al₂O₃; 2)Ni/1%CeO₂/Al₂O₃; 3)Ni/5%CeO₂/Al₂O₃; 4)Ni/10%CeO₂/Al₂O₃; 5)Ni/20%CeO₂/Al₂O₃ e 6)Ni/CeO₂

5.6.4 Testes de Estabilidade para a reforma a vapor do metano

Devido ao bom desempenho dos catalisadores contendo maior percentagem em céria, o catalisador $\text{Ni}/_{10\%}\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sofreu dois testes de estabilidade. O primeiro destes testes consistiu em expor este catalisador a condições mais drásticas de reação. A condição escolhida foi o excesso de metano na reação, trabalhando-se a razão vapor/metano de 0,5/1. Este experimento tinha como objetivo, verificar se a baixa formação de coque era de fato pela presença do óxido de céria impregnado na amostra ou se o excesso de água é o principal agente inibidor da formação de coque na superfície do catalisador. Os resultados obtidos estão ilustrados nas Figuras 53 e 54. Pode-se observar que a conversão percentual do metano caiu quase pela metade em relação ao primeiro ensaio deste catalisador com razão vapor/metano 2:1, mas de um modo geral o catalisador continuou não apresentando queda na atividade, indicando que não houve desativação por parte do catalisador. Todos os produtos foram formados durante toda a reação, indicando que a seletividade do catalisador também não foi alterada com a diminuição de vapor de água.

Figura 53: Conversão do metano durante a reação de reforma a vapor com vazão molar vapor/metano 0,5:1

Figura 54: Rendimento em produtos durante a reação de reforma a vapor do metano com vazão molar vapor/metano 0,5:1

O segundo teste de estabilidade foi realizado com o mesmo catalisador e durante a mesma reação, mas com duração de 48 h. Este teste tinha como objetivo o estudo da estabilidade e atividade deste catalisador em um maior tempo de reação. As Figuras 55 e 56 mostram os resultados obtidos durante este ensaio. Como pode ser observado, durante 600 min de reação, o catalisador se mostrou ativo, com cerca de 98% de conversão e estável. A partir deste momento, o catalisador sofreu contínua queda da atividade. Com o término do experimento, se observou que o catalisador havia se oxidado. Assim, esta amostra foi submetida a um ensaio de raio-X, para a confirmação desta suspeita. O difratograma desta amostra se encontra na Figura 57. Os picos referentes ao óxido de céria, CeO_2 , estão em $28,2$; $32,9$; $43,9$; $62,4$ e $78,3^\circ$. Os sinais em $18,6$ e $38,4^\circ$ referem-se à alumina. Ainda aparecem alguns sinais referentes ao óxido de níquel, NiO em $42,3$ e $62,5$. Isto mostra que a desativação sofrida pelo catalisador foi devido a sua oxidação.

Figura 55: Conversão do metano durante a reforma a vapor durante 20 h.

Figura 56: Rendimento em produtos durante a reação de reforma a vapor do metano em 20 h

Figura 57: Difratoograma do catalisador $\text{Ni}/_{10\%}\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ após o ensaio catalítico de reforma a vapor do metano durante 20 h.

5.7 Análise Elementar de Carbono sobre a superfície do catalisador

A deposição de carbono sobre a superfície catalítica é um dos principais fatores que atuam na desativação do catalisador, através de um impedimento estérico evitando que os reagentes alimentados consigam atingir os sítios catalíticos (fase metálica) presentes na superfície do catalisador. Assim, a deposição de carbono é uma etapa indesejada nas reações de reforma do metano. Evitando-se este processo, tem-se como consequência, uma vida útil mais longa para o catalisador.

As Tabelas 11 e 12 mostram os resultados obtidos na análise elementar de carbono após 6 h das reações de reforma a vapor e com dióxido de carbono, respectivamente.

Tabela 11: Teor de carbono depositado sobre os catalisadores durante a reforma a vapor do metano

Catalisador	% mássica de carbono
Ni/Al ₂ O ₃	21,4
Ni _{1%} CeO ₂ /Al ₂ O ₃	18,6
Ni _{5%} CeO ₂ /Al ₂ O ₃	16,7
Ni _{10%} CeO ₂ /Al ₂ O ₃	12,4
Ni _{20%} CeO ₂ /Al ₂ O ₃	11,5
Ni/CeO ₂	6,5

Tabela 12: Teor de carbono depositado sobre os catalisadores durante a reforma com dióxido de carbono do metano

Catalisador	% mássica de carbono
Ni/Al ₂ O ₃	17,4
Ni/ _{1%} CeO ₂ /Al ₂ O ₃	15,1
Ni/ _{5%} CeO ₂ /Al ₂ O ₃	14,6
Ni/ _{10%} CeO ₂ /Al ₂ O ₃	10,9
Ni/ _{20%} CeO ₂ /Al ₂ O ₃	9,4
Ni/CeO ₂	6,1

De acordo com as Tabelas 11 e 12, foi observado que o aumento da quantidade de CeO₂ ao suporte CeO₂/Al₂O₃ proporcionou uma menor deposição de carbono provavelmente devido à capacidade de estocar e liberar oxigênio da céria, sendo o catalisador 5%Ni/CeO₂, a amostra que apresentou os menores índices percentuais de carbono, para ambas as reações.

Ainda, segundo estas mesmas tabelas, pode-se observar que a reação de reforma a vapor formou uma quantidade muito superior de carbono na superfície do catalisador. Isto poder ser consequência de que na temperatura da reação de 800°C, as reações 15, 16 e a reversa da 2 são favorecidas aumentando assim a quantidade de carbono formada na superfície do catalisador. Como já dito anteriormente, estas reações são favorecidas em temperaturas acima de 700°C e vazão molar dos reagentes, vapor/carbono, menor que 4:1, como foi o caso deste trabalho.

A reforma do metano com dióxido de carbono apresentou baixa formação de carbono para todos os catalisadores. Isto explica a estabilidade que todos os catalisadores obtiveram. A não formação de espécies carbonáceas indica que a reação inversa 16 e as reações 17 e 2 ocorreram paralelamente durante toda a reação para todos os catalisadores. Este fato pode ser conformado, pela quase inexistência de água após o fim de cada reação.

6. CONCLUSÕES

Através da caracterização dos catalisadores por espectroscopia dispersiva de raios X, verificou-se a formação das fases óxidas de Ni e Ce durante a etapa de calcinação, confirmada pela presença de oxigênio na análise. Também, observou-se a presença dos elementos Ni, Ce e Al por todo o catalisador em todas as amostras.

A partir dos difratogramas obtidos pela análise de difração de raios X, constatou-se a formação de fases óxidas dos suportes puros de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de baixa cristalinidade, e da CeO_2 , de estrutura fluorita. Para os suportes mistos verificou-se, que ocorreu uma mistura de fases e que a estrutura cristalina de cada fase não sofreu alteração. Para os catalisadores, verificou-se que a fase metálica do níquel se encontrava altamente dispersa, já que não foi possível a visualização completa dos picos referentes à NiO, exceto para o catalisador Ni/CeO₂, onde se pode observar que a dispersão do níquel foi menor.

Através das análises de RTP (redução à temperatura programada) pode-se determinar a temperatura de redução de cada óxido presente na amostra. As curvas de redução das amostras e os cálculos da quantidade teórica e real de hidrogênio necessário para a redução destas amostras revelou que a redução tanto do níquel não foi total, sendo somente uma porcentagem destes metais reduzidos.

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta e do visível, mostraram a formação de bandas de forte absorção para o suporte CeO₂, designadas como transições de transferências de carga $\text{Ce}^{3+}/\text{O}^{2-}$ e $\text{Ce}^{4+}/\text{O}^{2-}$ e de transição interbanda. Para os catalisadores, foram encontradas as bandas referentes ao NiO.

As análises de Fisissorção de Nitrogênio mostraram que houve um encobrimento parcial do suporte alumina pelo óxido de cério e também por níquel, pois houve uma diminuição em sua área superficial específica com a adição destes materiais.

Os ensaios catalíticos frente às reações de reforma a vapor e com dióxido de carbono mostraram que o bom desempenho do catalisador está ligado à quantidade de céria. Durante a reforma a vapor, os catalisadores suportados em 10 e 20% do teor mássico em céria obtiveram os melhores desempenhos, tanto em atividade, quanto em estabilidade. Os catalisadores com suportes puros de Al_2O_3 e CeO_2 e com baixo teor de céria, apresentaram baixo desempenho para a reação, possivelmente devido à pequena área superficial no caso do catalisador de Ni/CeO_2 e desativação por formação de coque e sinterização nos demais catalisadores. Ainda, segundo os resultados obtidos, a seletividade a CO_2 tornou-se maior em relação à CO quanto maior foi a adição de céria no catalisador.

Os resultados da reação do metano com dióxido de carbono mostraram que a presença da céria favorece reações paralelas, aumentando a conversão CO_2 em comparação com o CH_4 . A temperatura em que a reação foi realizada, 800°C , favoreceu o consumo de H_2O e o carbono, e, portanto na superfície de todos os catalisadores houve a formação de pequena quantidade de carbono. O razão entre H_2/CO (gás de síntese), produto desejado nesta reação, foi praticamente o mesmo para todos os catalisadores.

A deposição de carbono sobre a superfície catalítica para ambas as reações de reforma, foi menor quanto maior a adição de céria ao suporte, provavelmente devido ao comportamento redox da céria. Assim, para ambas as reações, o catalisador que apresentou menor deposição de carbono foi o $5\%\text{Ni/CeO}_2$.

O catalisador $5\%\text{Ni}/10\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi submetido à reforma a vapor na razão molar vapor/metano = 0,5:1 e mostrou estabilidade durante as 6 h de reação, mas com taxas de

conversão de CH_4 e formação de H_2 , CO e CO_2 menores comparados ao seu desempenho durante a reação de na condição vapor/metano 2:1. Este mesmo catalisador foi submetido a um segundo teste de estabilidade, onde verificou-se sua estabilidade que esta amostra é estável apresentando índices de conversão em 97% durante 10 h.

Assim o catalisador que obteve o melhor desempenho em ambas as reações foi o $5\%\text{Ni}/20\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este catalisador é seguido por $5\%\text{Ni}/10\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\%\text{Ni}/1\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\%\text{Ni}/5\%\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $5\%\text{Ni}/\text{CeO}_2$. Isto mostra que, o teor mássico ideal de céria em $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, seria ente 10% e 20%.

7. Referências Bibliográficas

1. RECHE, Tiago Vicente. **Preparação e caracterização de catalisadores Co/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃, Co/Cu/Al₂O₃ e Co/Ni/Al₂O₃ para a geração de hidrogênio a partir da reforma à vapor do etanol**. 2004. 106f. Dissertação (Mestrado em Físico Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
2. MARQUES, A. N.; AUGUSTO, A. F.; MONTEIRO, P. T. **Desenvolvimento sustentável: o hidrogênio como vector energético nos transportes**. Lisboa: LEQ-LEFT-LEIC, 2004. 38p. (Relatório de Seminários).
3. SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S. Síntese de catalisadores a base de ferro e cobalto para a conversão de gás de síntese. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P & D EM PETRÓLEO E GÁS, 1., 2001, Natal. **Anais...** Natal: UFRN, 2001. p.338.
4. TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. **Catalysis Today**, v.49, p. 3-10, 1999.
5. RUCKSTEIN, E.; HU, Y. H. The effect of precursor and preparation conditions of MgO on the CO₂ reforming of CH₄ over NiO/MgO catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 154, p. 185-205, 1997.
6. TOMISHIGE, K.; YANG-GUANG, C.; YOKOYAMA, K.; FUJIMOTO, K. Catalytic performance and catalytic structure of NiO-MgO catalysts for CO₂ reforming methane. **Journal of Catalysis**, v. 184, p. 479-490, 1999.
7. CHENG, Z.; WU, Q.; LI, J.; ZHU, Q. Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v.301, p. 147-156, 1996.
8. TWIGG, M. V. **Catalyst handbook**. 2. ed. London: Manson, 1996. 608p.

9. GOTTE, A.; HERMANSSON, K.; BAUDIN, M. Molecular dynamics simulations of reduced CeO₂: bulk and surfaces. **Surface Science**, v.552, p. 273-280, 2004.
10. DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C. Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behavior of CeO₂-Al₂O₃- supported Pt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, p. 135-150, 2003.
11. BALASUBRAMANIAN, B.; ORTIZ, A.L.; KAYTAKOGLU, S.; HARRISON, D. P. Hydrogen from methane in a single step process. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 3543-3552, 1999.
12. MALUF, Silvia Salua. **Reforma a vapor de metano: preparação de catalisador níquel/alumina com promotor e ensaios catalíticos**. 2001. 112f. Dissertação (Mestrado em Físico Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
13. ROSTRUP-NIELSEN, J. Steam reforming of hydrocarbons: a historical perspective. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 147, p. 121-126, 2004.
14. AMADEO, N.; IRIGOYEN, B.; PISTONESI, C. Theoretical and experimental study of methane steam reforming reactions over nickel catalyst. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 4427-4437, 2007.
15. GUNN, D. J.; EL-BOUSIFFI, M. A. A dynamic study of steam methane reforming. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 50, p. 723-733, 2007.
16. AKERS, W. W.; CAMP, D. P. Kinetics of the methane steam reaction. **Journal of Chemical Engineering**, v. 1, p. 471-475, 1955.
17. BODROV, I. M.; AOELBA'OOM, L. O.; T'YOMKENN, M. I. Kinetics of steam methane reaction on nickel surface. **Journal of Catalysis**, v. 4, p.585-591, 1965.
18. BODROV, I. M.; APELBAUM, L. O. Kinetics of the reaction of methane with CO₂ over nickel. **Journal of Catalysis**, v. 10, p. 99-103, 1968.

19. WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and Kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH_4 with CO_2 or H_2O to form synthesis gas on nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 224, p. 370-383, 2004a.
20. WEI, J.; IGLESIA, E. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 116-127, 2004b.
21. EDWARDS, J. H.; MAITRA, A.M. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. **Fuel Processing Technology**, v. 42, p. 269-289, 1995.
22. LIMA, Sania Maria de. **Preparação e caracterização de perovskitas $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ para a reforma do metano com CO_2** . 2002. 113f. Dissertação (Mestrado em Reatores Químicos e Catálise Heterogênea) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
23. VAN-KEULEN, A. N. J.; SESHAN, K.; HOEBINK, J. H. B.; ROSS, J.R. H. TAP investigation of CO_2 reforming of CH_4 over Pt/ZrO_2 . **Journal of Catalysis**, v. 166, p. 306-314, 1997.
24. ERDÖHELYI, A.; FODOR, K.; SOLYMOSI, F. Reaction of CH_4 with CO_2 and H_2O over supported Ir catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 107, p. 525-530, 1997.
25. NAKAMURA, J.; AIKAMA, K.; SATO, K.; UCHIJIMA, T. Role of support reforming of CH_4 over Rh catalysts. **Catalysis Letters**, v. 25, p. 265-270, 1994.
26. CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carlos: EDUFSCAR, 1987. 220p.
27. BOROWIECKI, T.; GOLEBIOWSKI, A.; RYCZKOWSKI, J. STANSINSKA, B. The influence of promoters on the coking rate of nickel catalysts in the steam reforming of hydrocarbons. **Natural Gas Conversion**, v. 119, p. 711-716, 1998.
28. RUCKESTEIN E., HU, Y. M. Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts. **Applied Catalysts A: General**, v. 183, p. 85-92, 1999.

29. MYAO, T.; SHISHIKURA, I.; MATSUOKA, M.; NAGAI, M.; OYAMA, S.T. Preparation and characterization of alumina-supported molybdenum carbide. **Applied Catalysts A: General**, v. 165, p. 419-422, 1997.
30. PUXLEY, D. C.; KITCHENER, I. J.; KOMODROMOS, C.; PARKINS, N. D. The effect of preparation method upon the structures, stability and metal/ interactions in nickel/alumina catalysts. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1983. p. 237-269.
31. RAO, G. R.; MISHIRA, B. G. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. **Bulletin of the Catalysis Society of India**, v. 2, p. 122-134, 2003.
32. FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; DAMYANOVA, S.; NORONHA, F. B.; CASSINELLI, W. H.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 316, p. 107-116, 2007.
33. SOUZA, M. V.M.; MACEDO-NETO, O. R.; SCHMAL, M. Synthesis gas production from natural gas on supported Pt catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 15, p. 21-27, 2006.
34. VALENTINI, A.; CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; GONÇALVES, R. F.; SOLEDADE, L. E. B. MANIETTE, Y.; LONGO, E.; PROBST, L. F.D. Improved Activity and Stability of Ce promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Latin American Applied Research**, v. 34, p. 165-172, 2004.
35. SHAOBIN, W.; LU, G. Q. Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 19, p. 267-277, 1998.
36. LAOSIRIPOJANA, N.; SANGTONGKICHROEN, W.; ASSABUMRUNGRAT, S. Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO₂ doped Ni/Al₂O₃ at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by redox property of doping CeO₂. **Fuel**, v. 85, p. 323-332, 2006.
37. CRACIUM, R.; DANIELL, W.; KNÖZINGER, H. The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used methane for methane steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 230, p. 153-168, 2002.
38. SANTOS, A.C.S.F.; RIGUETTO, B.A.; WATANABE, N.; DAMYANOVA, S.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. Efeito do conteúdo de céria nos catalisadores Pt/CeO₂-Al₂O₃ para a reação de reforma a vapor do metano. In: CONGRESSO

- BRASILEIRO DE CATALISE, 13.; CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 3.; 2005, Foz do Iguaçu. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Catálise, 2005. p. 148-153.
39. SANTOS, A. C. S. F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G. N. R.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. M. C. The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts in the partial oxidation of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 290, p. 123-132, 2005.
40. BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J. Chemistry of nickel-alumina catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 45, p. 41-53, 1976.
41. EL-SHOBAKY, G. A.; EL-NABARAWY, T.H.; MORSI, I. M.; GHONEIM, N. M. Physicochemical properties of NiO-Al₂O₃ mixed oxides and their relationship with thermal treatment and chemical composition. **Surface Technology**, v. 19, p. 109-118, 1983.
42. CIOLA, R. **Fundamentos em catálise**. São Paulo: EDUSP, 1981. 377p.
43. CLAUSE, O.; GAZZANO, M.; VACCARI, A.; ZATORSKY, L. Preparation and thermal reactivity of nickel/chromium and nickel/aluminium hidrotalcite: type precursors. **Applied Catalysis A: General**, v. 73, p. 217-236, 1991.
44. GOMES, Leticia Borges. **Desenvolvimento de catalisadores de rutênio suportado em CeO₂/Al₂O₃ para a reação de reforma a vapor e oxidativa do etanol**. 2006. 116f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
45. INTERNATIONAL CENTER OF DIFFRACTION DATA. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Pensilvânia: JCPDS, 1994. 1CD-ROM.
46. ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2006. 968p.
47. ROTGERINK, H. G. J.; BOSCH, H.; VAN OMMEN, J. C.; ROSS, J. R. H. The effects of Ni-Al ratio on the properties of coprecipitated nickel-alumina catalysts with high nickel contents. **Applied Catalysis**, v. 27, p. 41-53, 1986.

48. CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. p. 9-145.
49. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos da química analítica**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. 999p.
50. MOLINA, R.; PONCHET, G. α -alumina-supported nickel catalysts prepared from nickel acetylacetonate: a TPR study. **Journal of Catalysis**, v. 173, p. 257-267, 1998.
51. FU, W. T.; IJDO, D. J. W. The structure of CeAlO₃ by Rietveld refinement of X-ray powder diffraction data. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 2973-2976, 2004.
52. HOLMGREN, A.; ANDERSSON, B. Oxygen storage dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 178, p. 14-25, 1998.
53. DAMYANOVA, S.; PEREZ, C. A.; SCHMAL, M.; BUENO, J. M. C. Characterization of ceria-coated alumina carrier. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, p. 271-282, 2002.
54. CHEN, H. L.; ZHANG, J.; HU, C.; CONTESCU, J.; SCHWARZ, L. Effect of alumina supports on the properties of supported nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 73, p. 289-312, 1991.
55. LISBOA, J. S.; SANTOS, C. R. M. D.; PASSOS, F. B.; NORONHA, F. B. Influence of addition of promoters to steam reforming catalysts. **Catalysis Today**, v. 101, p. 15-21, 2005.
56. SUELVE, I.; LAZARO, M. J.; MOLINER, R.; PINILLA, J. L.; CUBERO, H. Hydrogen production by methane decarbonization: carbonaceous catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1-7, 2007.
57. NUMAGUCHI, T.; EIDA, H.; SHOJI, K. Reduction of NiAl₂O₄ containing catalysts for steam methane reforming reaction. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 22, p. 1111-1115, 1997.

-
58. ISOBE, T.; DAIMON, K.; ITO, K.; MATSUBARA, T.; HIKICHI, Y.; OTA, T. Preparation and properties of Ni/Al₂O₃ composite from NiAl₂O₄ spinel by in situ reaction sintering method. **Ceramics International**, v. 33, p. 1211-1215, 2007.
59. HAEMERS, G. On the nature of Carbon in Ni/Al₂O₃ catalysis deactivated by the methane steam reforming reaction. **Journal of Catalysis**, v. 70, p. 225-229, 1981.
60. KIM, K. D.; STÖWE, K.; MÜLLER, F.; MAIER, W. F. Mechanistic study of unusual catalytic properties of a new Ni-Ce mixed oxide for the CO₂ reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v. 247, p. 101-111, 2007.

8. ANEXOS

ANEXO A: Quantidades dos elementos nos catalisadores determinadas por EDX

Tabela 13: Composição mássica (%) dos elementos obtidos pela análise pontual de EDX.

catalisador	Medidas	% Elementar no Catalisador			
		Ni	Ce	Al	O
5%Ni/ γ Al ₂ O ₃	1	6,23	-	51,61	42,16
	2	5,91	-	52,04	42,04
	3	5,52	-	51,45	43,04
5%Ni/CeO ₂	1	4,80	80,62	-	14,58
	2	4,72	80,86	-	14,42
	3	5,00	80,42	-	14,58
5%Ni/1%CeO ₂ / γ Al ₂ O ₃	1	5,78	3,39	49,52	41,32
	2	6,75	3,22	48,23	41,79
	3	6,52	3,37	48,32	41,79
5%Ni/5%CeO ₂ / γ Al ₂ O ₃	1	5,84	4,78	48,09	41,28
	2	6,60	5,30	47,73	40,37
	3	6,47	5,01	48,40	40,12
5%Ni/10%CeO ₂ / γ Al ₂ O ₃	1	6,99	10,06	45,32	37,63
	2	6,31	10,73	44,86	38,09
	3	6,18	10,15	44,55	39,11
5%Ni/20%CeO ₂ / γ Al ₂ O ₃	1	5,44	17,70	39,78	37,08
	2	5,55	20,20	39,43	34,82
	3	6,97	18,96	39,31	34,76

Tabela 14: Composição teórica elementar presente em cada catalisador

catalisadores	Ni	Ce	Al	O
5%Ni/ γ Al ₂ O ₃	5,0	-	50,2	44,7
5%Ni/CeO ₂	5,0	77,3	-	17,7
5%Ni/1%CeO ₂ / γ Al ₂ O ₃	5,0	1,0	49,87	44,13
5%Ni/5%CeO ₂ / γ Al ₂ O ₃	5,0	5,0	47,86	42,14
5%Ni/10%CeO ₂ / γ Al ₂ O ₃	5,0	10,0	45,34	39,66
5%Ni/20%CeO ₂ / γ Al ₂ O ₃	5,0	20	40,38	34,72

ANEXO B: Difração de raios X

Figura 58: Padrão JCPDS para Al_2O_3 **Figura 59:** Padrão JCPDS para CeO_2

Figura 60: Padrão JCPDS para NiO

Figura 61: Padrão JCPDS para NiAl₂O₄

Figura 62: Padrão JCPDS para CeAlO_3

ANEXO C: Cálculo do consumo de H₂ e redutibilidade nas análises de RTP

Para determinação do consumo de H₂ nas curvas de RTP, utilizou-se padrão de CuO (Figura 62). Através da Reação 44 verifica-se que 1 mol de H₂ é necessário para promover a redução de 1 mol de CuO a Cu⁰.

Figura 63: Padrão utilizado na quantificação do consumo de H₂ nas análises de redução a temperatura programada de catalisadores e suportes

A área sob a curva de redução de CuO, para a massa de 13 mg de CuO foi de 11213, indicando a presença de $1,63 \times 10^{-4}$ mol de CuO e, conseqüentemente, o consumo de $1,63 \times 10^{-4}$ mol de H₂.

Com esses dados e através da área total calculada para cada catalisador de níquel, calculou-se a quantidade de H₂ consumido na redução dos catalisadores, através da relação:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{A_e \times n}{Ac} \quad (\text{Equação 15})$$

Na qual:

N_{H_2} = quantidade de H_2 em mols consumida para redução

A_e = área total obtida

n = número de mols de H_2 consumido na redução de CuO

A_c = área total obtida na redução do padrão CuO

Após determinação do número de real de H_2 consumido na análise de RTP, quantificou-se o número teórico de mols de H_2 necessário para a redução dos óxidos, pois através dessa análise foi possível constatar se o óxido analisado sofreu redução e se esta foi total ou parcial.

O cálculo do consumo teórico de hidrogênio foi fundamentado na estequiometria da reação de redução do óxido de cério (Reação 18) e óxido de níquel (Reação 19)

Portanto para redução de 1mol de Ce^{4+} a Ce^{3+} é necessário 0,5 mol de H_2 . Já para a redução de 1 mol de NiO a Ni^0 são necessários a mol de H_2 . Desta maneira, o consumo teórico de hidrogênio para ambos os óxidos pode ser descrito pela Equação 16

$$N_T = n_{\text{óxido}} \times n_{H_2 \text{ reação}} \quad (\text{Equação 16})$$

Na qual:

N_T = número de mols teórico consumido na redução

$n_{\text{óxido}}$ = massa de óxido utilizada dividida pela massa molar do mesmo

$n_{H_2 \text{ reação}}$ = número de mols de H_2 estequiométricos na reação