ORLANDO LIMA DE SOUSA FERREIRA

Conversão de biogás em gás de síntese via reações de reforma do metano com CO₂ e a vapor sobre catalisadores de Ni-Y-Al

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: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

São Carlos

2010

À minha namorada, Ana Célia, pela paciência e apoio que tem me dado.

A "pai" Ângelo (in memoriam) e a meu primo Antonio Filho (in memoriam) pelo exemplo de vida que me deram.

Aos meus pais e meus irmãos por acreditarem no meu sucesso.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, saúde, perseverança, coragem e determinação que me propôs para que eu chegasse aqui, tão longe, e pudesse escrever este trabalho.

A professora doutora Elisabete Moreira Assaf, pela competência, dedicação e paciência com que me orientou.

A minha namorada, Ana Célia (“Só enquanto eu respirar vou me lembrar de você...”), que suportou esses dois anos de convivência (à distância) e pelo apoio dado a mim.

Aos meus pais, José e Lauriana, pelo apoio e satisfação em ver um filho formado sair em busca de mais conhecimento.

Aos meus irmãos, Marlon, Laudiana e Nelson, que me tem como um exemplo para seus futuros filhos, e pelas palavras (duras) de incentivo para que eu não parasse no meio do caminho.

Aos meus amigos de infância, Joelson e João, pelos nossos 23 anos de amizade, e por sempre me dizerem palavras de incentivo quando ligava para eles aos prantos.

A família Oliveira, Antônio, Madalena, Jairo (meu afilhado) e Joara, que são muito mais que amigos, são outra família para mim, e sempre me encorajaram com palavras de admiração e companheirismo.

Aos meus amigos de Teresina, que não ousarei em dizer os nomes, para não cometer o “crime” de esquecer de algum.

Aos amigos da República, Chico (parceiro da viagem mais que corajosa), Zé Wilson e Thairo. Parceiros desde a época da UESPI.

Aos professores da UESPI, que encorajaram-me a tomar a decisão de enfrentar a distância em busca de uma excelente pós-graduação.

Aos amigos de laboratório, Cecília, Silvia, Amanda, Eurico, Jorge, Alessandra, Thaísa, Flávio, Yvan, Kariny, Camila, Vivian, Andressa e Flávia.

A família Profeti, Demetrius, Luciene e Giuliano, pelos prazerosos momentos de diversão. Foi o mais próximo de uma família que tive em São Carlos.

Ao professor Marcel Tabak pelas conversas descontraídas e pela acolhida nessa cidade, desconhecida até então.

Aos amigos que fiz em São Carlos, Washington, Alexandre, Mike, Zé Luiz, Valdemiro, Jairo, Lenilson, Hércules, Samêa, Janete, Adriana, Sabrina, e vários outros. E as recém chegadas, Adriane e Sumária.

Aos técnicos do CAQI – IQSC pelos auxílios nas análises realizadas no mesmo.

A UFSCar pela execução das análises de DRX.

Ao LNLS pela realização das análises de XANES.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

"Eu sinto que sei que sou um tanto bem maior."

("Pena" - O Teatro Mágico)

RESUMO

Devido a crescente busca por fontes de energia que utilizem combustíveis renováveis, a utilização do biogás (mistura de gases produzida durante a digestão de matéria orgânica) proveniente do tratamento anaeróbio de águas residuárias e esgotos, surge como um processo promissor para a produção de gás de síntese (mistura de H_2 e CO), contribuindo para a geração de produtos de maior valor agregado e para o aproveitamento de rejeitos industriais e domésticos. O biogás normalmente é composto de 60-65% de CH_4 e 30-35% de CO_2 e, de acordo com a composição do biogás, pode-se combinar processos de reforma do metano com CO_2 e reforma a vapor do metano de modo a maximizar o consumo do CH_4 excedente presente no biogás, para a geração de gás síntese. Catalisadores baratos e eficientes devem ser desenvolvidos para estas aplicações. Este trabalho tem como objetivo o estudo das melhores combinações destas reações em função da composição de alimentação do reator, aliado ao desenvolvimento de catalisadores de níquel, ítrio e alumínio, buscando minimizar a deposição de carbono, que é o principal problema encontrado nestes processos. Os catalisadores foram preparados pela técnica de coprecipitação de óxido de ítrio e alumínio, no qual se impregnou o óxido de níquel. Os catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas: EDX, método B.E.T., DRX, RTP, XAS, além dos ensaios catalíticos para as reações de reforma do metano: com CO_2 , a vapor e oxidativa. Os resultados mostraram que é possível a preparação de catalisadores de níquel suportado em mistura de $Y_2O_3-Al_2O_3$, e que eles são ativos para as reações de reforma do metano.

ABSTRACT

Due to the considerable growth in the demand for energy sources that use renewable fuels, the use of biogas (a mixture of gases produced during digestion of organic matter) from the anaerobic treatment of wastewater and sewage, appears as a promising process for the production of synthesis gas (mixture of H_2 and CO), contributing to the generation of products with higher value and the use of industrial wastes and domestic. Biogas is typically composed of 60-65% of CH_4 and 30-35% of CO_2 and, according to the composition of biogas, it can combine the reform processes of methane with CO_2 and steam reforming of methane to maximize the consumption of CH_4 excess present in the biogas to the production of the synthesis gas. Cheap and efficient catalysts must be developed for these applications. This paper aims to study the best combinations of these reactions depending on the feed composition of the reactor, coupled with the development of catalysts of nickel, yttrium and aluminum in order to minimize the carbon deposition, which is the main problem in these processes. The catalysts were prepared by the technique of co-precipitation of yttrium oxide and aluminum, which is impregnated nickel oxide. The catalysts were characterized by different techniques: EDX, BET method, XRD, TPR, XAS, and catalytic tests for methane reforming reactions: CO_2 , steam and oxidative. The results showed that it is possible to prepare nickel catalysts supported on mixed $Y_2O_3-Al_2O_3$, and they are active for the methane reactions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de fases de equilíbrio de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (GANDHI; LEVI, 2005).	31
Figura 2 – Estruturas de YAG e YAH (GANDHI; LEVI, 2005).	32
Figura 3 – Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro (MAZILI, 2003).	46
Figura 4 – Reator utilizado nos ensaios catalíticos.	49
Figura 5 – Linha utilizada nos testes catalíticos.	50
Figura 6 – Difrátogramas de Raios-X dos catalisadores de Ni – Y – Al: (o) Y_2O_3 ; (G) YAG; (x) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.	58
Figura 7 – Perfil de RTP para os suportes Y_2O_3 e Al_2O_3 .	60
Figura 8 – Perfil de RTP para os catalisadores de Ni – Y – Al.	62
Figura 9 – Espectros de XANES normalizados dos catalisadores: (a) $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (b) $5\text{Ni}/15\text{YAl}$; (c) $5\text{Ni}/30\text{YAl}$; (d) $5\text{Ni}/45\text{YAl}$ e (e) $5\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$.	65
Figura 10 – Espectro de XANES do Ni, na borda K, das referências.	66
Figura 11 – Espectros de XANES normalizados dos catalisadores: (a) $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (b) $5\text{Ni}/15\text{YAl}$; (c) $5\text{Ni}/30\text{YAl}$; (d) $5\text{Ni}/45\text{YAl}$ e (e) $5\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$, a 25 e 950 °C.	67
Figura 12 – Conversão de CH_4 em função do tempo para as amostras na reação de reforma seca (750 °C): (►) $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (●) $5\text{Ni}/15\text{YAl}$; (■) $5\text{Ni}/30\text{YAl}$; (□) $5\text{Ni}/45\text{YAl}$ e (○) $5\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$.	68
Figura 13 – Conversão de CO_2 em função do tempo para as amostras na reação de reforma seca (750 °C): (►) $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (●) $5\text{Ni}/15\text{YAl}$; (■) $5\text{Ni}/30\text{YAl}$; (□) $5\text{Ni}/45\text{YAl}$ e (○) $5\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$.	69
Figura 14 – Seletividade em H_2 e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador de $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.	71
Figura 15 – Seletividade em H_2 e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador $5\text{Ni}/15\text{YAl}$.	71
Figura 16 – Seletividade em H_2 e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador $5\text{Ni}/30\text{YAl}$.	72
Figura 17 – Seletividade em H_2 e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador $5\text{Ni}/45\text{YAl}$.	73

Figura 18 – Seletividade em H ₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador 5Ni/Y ₂ O ₃ .	73
Figura 19 – Conversão de CH ₄ em função do tempo para as amostras na reação de reforma seca (750 °C): (►) 5Ni/Al ₂ O ₃ ; (●) 5Ni/15YAl; (■) 5Ni/30YAl; (□) 5Ni/45YAl e (○) 5Ni/Y ₂ O ₃ .	74
Figura 20 – Conversão de CO ₂ em função do tempo para as amostras na reação de reforma seca (750 °C): (►) 5Ni/Al ₂ O ₃ ; (●) 5Ni/15YAl; (■) 5Ni/30YAl; (□) 5Ni/45YAl e (○) 5Ni/Y ₂ O ₃ .	75
Figura 21 – Seletividade em H ₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador de 5Ni/Al ₂ O ₃ .	76
Figura 22 – Seletividade em H ₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador 5Ni/15YAl.	77
Figura 23 – Seletividade em H ₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador 5Ni/30YAl.	78
Figura 24 – Seletividade em H ₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador 5Ni/45YAl.	78
Figura 25 – Seletividade em H ₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador 5Ni/Y ₂ O ₃ .	79
Figura 26 – Conversão de CH ₄ em função do tempo para as amostras na reação de reforma a vapor (750 °C): (►) 5Ni/Al ₂ O ₃ ; (●) 5Ni/15YAl; (■) 5Ni/30YAl; (□) 5Ni/45YAl e (○) 5Ni/Y ₂ O ₃ .	80
Figura 27 – Seletividade em H ₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para os catalisadores. (a) 5Ni/Al ₂ O ₃ , (b) 5Ni/15YAl, (c) 5Ni/30YAl, (d) 5Ni/45YAl e (e) 5Ni/Y ₂ O ₃ .	82
Figura 28 – Conversão de CH ₄ em função do tempo para as amostras na reação de reforma oxidativa (750 °C): (►) 5Ni/Al ₂ O ₃ ; (●) 5Ni/15YAl; (■) 5Ni/30YAl; (□) 5Ni/45YAl e (○) 5Ni/Y ₂ O ₃ .	84
Figura 29 – Seletividade em H ₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para os catalisadores. (a) 5Ni/Al ₂ O ₃ , (b) 5Ni/15YAl, (c) 5Ni/30YAl, (d) 5Ni/45YAl e (e) 5Ni/Y ₂ O ₃ .	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes usados para a preparação dos catalisadores	35
Tabela 2 – Média percentual dos elementos investigados por EDX	55
Tabela 3 – Área superficial específica dos suportes e catalisadores de Ni – Y – Al ..	56
Tabela 4 – Mols de H ₂ consumidos e redutibilidade do Ni	62
Tabela 5 – Rendimento, seletividade e razão de H ₂ e CO para a reação de reforma seca do metano, a temperatura de 750 °C	70
Tabela 6 – Rendimento, seletividade e razão de H ₂ e CO para a reação de reforma seca do metano, a temperatura de 750 °C	76
Tabela 7 – Rendimento, seletividade e razão de H ₂ e CO para a reação de reforma a vapor do metano, a temperatura de 750 °C	81
Tabela 8 – Rendimento, seletividade e razão de H ₂ e CO para a reação de reforma oxidativa do metano, a temperatura de 750 °C	85
Tabela 9 - Teor de carbono depositado sobre os catalisadores durante as reações de reforma	89

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 - Reforma a Vapor do Metano (RVM)	15
2.2 - Reforma Seca do Metano (RSM)	19
2.3 - Oxidação Parcial do Metano (OPM)	22
2.4 - Reforma oxidativa do metano (ROM)	25
2.5 - Desativação dos Catalisadores	26
2.5.1 - Sinterização.....	26
2.5.2 - Formação de Carbono.....	26
2.6 - Catalisadores.....	28
2.7- O óxido de ítrio e alumínio	31
3. OBJETIVOS.....	34
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	35
4.1 - Reagentes e gases utilizados.....	35
4.2 - Preparação dos suportes	36
4.3 - Preparação dos catalisadores	37
4.4 - Caracterização dos catalisadores.....	38
4.4.1 - Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	38
4.4.2 - Determinação da Área Superficial Específica Total	40
4.4.3 - Difração de Raios-X pelo Método do Pó (DRX).....	42
4.4.4 - Redução à Temperatura Programada (RTP)	44
4.4.5 - Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS).....	45
4.4.5.1 - Absorção de Raios-X na Estrutura Fina (XAFS).....	48
4.4.5.2 - Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivo (DXAS)	48

4.5 - Ensaio Catalítico	49
4.5.1 - Ativação dos Catalisadores	51
4.5.2 - Reforma de Metano com Dióxido de Carbono	51
4.5.3 - Reforma a Vapor do Metano	52
4.5.4 - Reforma Oxidativa do Metano	52
4.5.5 - Cálculo das conversões	52
4.6 - Análise elementar – Determinação do Carbono	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 - Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	55
5.2 - Determinação da Área Superficial Específica Total	56
5.3 - Difração de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)	58
5.4 - Redução à Temperatura Programada	60
5.5 - Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivo (DXAS)	64
5.6 - Reforma de Metano com Dióxido de Carbono	68
5.6.1 - Razão de Alimentação $CH_4:CO_2 = 1:1$	68
5.6.2 - Razão de Alimentação $CH_4:CO_2 = 1,5:1$ (Proporção do Biogás)	74
5.7 - Reforma a Vapor do Metano	80
5.8 - Reforma Oxidativa do Metano	84
5.9 - Análise Elementar – Determinação do Carbono	88
6. CONCLUSÃO	91
7. REFERÊNCIAS	

1. INTRODUÇÃO

Há anos vem ocorrendo um considerável crescimento na busca por fontes de energia que utilizem combustíveis renováveis e que operem com emissão reduzida de poluentes (NAIDJA et al., 2003). Este interesse é justificado pela crescente preocupação com a degradação ambiental e com a necessidade de substituir os combustíveis provenientes de fontes não renováveis. Neste contexto, o uso do biogás, proveniente do tratamento anaeróbio de águas residuárias e de esgotos, para a produção de gás de síntese surge como um processo promissor que leva à formação de um produto de maior valor agregado.

O biogás é produzido durante a digestão anaeróbia de matéria orgânica e é geralmente composto por metano (60-65 %) e CO_2 (30-35 %). Constituintes em menores quantidades incluem sulfeto de hidrogênio (H_2S), nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2), traços de oxigênio (O_2), monóxido de carbono (CO), amônia (NH_3), argônio (Ar) e outros compostos orgânicos voláteis. Esta composição pode variar, visto que é dependente do tipo e concentração da matéria orgânica a ser digerida e da presença de outros ânions, como sulfatos e nitratos (NOYOLA et al., 2006).

Há sistemas que usam reator acidogênico, partindo do biogás (águas residuárias), para geração de H_2 e ácidos graxos voláteis (AGV), os quais podem seguir três destinos diferentes: reator metanogênico, extração de AVGs e produção de polímeros. Os ácidos orgânicos, intermediários da degradação anaeróbia, podem ser transformados em reator predominantemente metanogênico para geração de metano. Como CO_2 também é gerado neste reator, a reação de reforma seca, ou o acoplamento desta com a oxidação parcial do metano ou com reforma a vapor podem ser usados para a transformação da mistura gasosa em gás de síntese.

Todavia, tendo em vista que a composição das águas residuárias varia em função do tratamento a que foram submetidas, o que implica em composições variáveis do biogás (mistura $\text{CH}_4\text{:CO}_2$), é importante conhecer o comportamento das possíveis reações envolvidas frente às composições de alimentação e desenvolver catalisadores que sejam ativos para estas diferentes razões $\text{CH}_4\text{:CO}_2$ e estáveis frente à deposição de carbono.

Existem diversos estudos para a utilização do biogás como matéria-prima para a obtenção de energia, como as reações de reforma seca e a vapor, como também oxidação parcial, dentre outras. Dentre os estudos de reforma realizados, muitas vezes, destaca-se a busca de um catalisador (suportado ou não) que barateie o custo e a energia envolvidos no processo.

Dentre vários suportes que estão sob pesquisa, o óxido de ítrio vem sendo utilizado para a reforma de etanol. De acordo com alguns autores, esse óxido apresenta menor tamanho do cristalito em relação ao óxido de alumínio, proporcionando maior dispersão do metal ativo, portanto menor deposição de carbono (SUN et al., 2005; SILVA et al., 2007 e SUN et al., 2008). O Y_2O_3 tem sido estudado, juntamente com ZrO_2 , CeO_2 , ThO_2 , em reações de reforma seca do metano como suportes de metais, como o Rh por exemplo, e apresentaram boa conversão de metano, como também bons rendimentos de H_2 e CO (WANG et al., 2000).

Desta forma o objetivo desse trabalho é investigar o desempenho de catalisadores de níquel suportados em óxidos de ítrio e alumínio, em diferentes proporções, aplicados às reações de conversão de metano.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A conversão do metano, em produtos químicos de maior valor agregado e de maior aplicabilidade, vem se tornando de grande interesse para a catálise heterogênea, já há algum tempo. Dentre as mais importantes aplicações, destacam-se a produção de hidrogênio e de gás de síntese, que é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, cuja composição é dependente do processo de obtenção.

O gás de síntese é utilizado na fabricação de metanol e nos processos de Fischer-Tropsch, para a produção de combustíveis líquidos, olefinas e compostos oxigenados (RUCKENSTEIN; HU, 1999). Três reações podem levar à formação de gás de síntese a partir do metano: Reforma a Vapor, Reforma com CO₂ e Oxidação Parcial.

2.1 - Reforma a Vapor do Metano (RVM)

A reforma a vapor (Reação 1) é o processo comercial dominante para geração de hidrogênio e de gás de síntese, sendo que o catalisador industrial normalmente utilizado é constituído de níquel suportado em material inerte, geralmente alumina, com ou sem adição de promotores (RUCKENSTEIN; HU, 1997; FONSECA; ASSAF, 2005).

Esse processo consiste basicamente na reação entre metano e vapor de água, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono, que por sua vez também reage com H₂O, conforme a reação 2, produzindo dióxido de carbono e hidrogênio.

A reação 1, que é a reação de reforma propriamente dita, é endotérmica, com expansão do número de mols, 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 a temperaturas superiores a 700 °C.

Esta reação de reforma leva a uma alta razão molar entre os produtos (H₂/CO ≥ 3), a qual pode ser indesejável para alguns processos, como a síntese de metanol e Fischer-Tropsch (razão requerida = 2,0). Na reforma a vapor, a razão H₂O/CH₄ na alimentação deve ser maior do que 2,0, freqüentemente entre 4,0 e 5,0, a fim de remover o carbono que se deposita na superfície do catalisador (Reação 3), que danifica sua estrutura, resultando em queda de atividade (YAMAZAKI et al., 1996).

Wei e Iglesia (2004) realizaram estudos sobre a cinética da reforma a vapor de metano e reforma do metano com dióxido de carbono sobre catalisadores de ródio suportados em Al_2O_3 e ZrO_2 e catalisadores de níquel suportados sobre MgO e encontraram 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 – 450 kPa), na faixa de temperatura de 550 – 750 °C, todavia estas reações não foram influenciadas pelas pressões parciais de H_2O ou CO_2 (5 – 450 kPa). Também não foi observada influência das concentrações de CO ou H_2 . Assim, a etapa cineticamente relevante é a ativação inicial da ligação C–H do CH_4 devido a interação com a fase ativa do catalisador. De acordo com estes resultados, os autores propuseram o mecanismo representado pelas reações 4 a 14, onde as etapas de ativação da ligação C–H são seguidas de remoção de C^* e de H^* via dessorção de O^* quimissorvido, derivado da H_2O ou CO_2 .

De acordo com o mecanismo proposto, o CH_4 se decompõe em carbono quimissorvido (C^*) via etapas sequenciais de abstração de H, as quais se tornam mais velozes à medida que os átomos são removidos da molécula de CH_4 . Este processo leva a baixos recobrimentos de CH_x^* , e C^* como o mais abundante intermediário reativo. O carbono quimissorvido é depois removido usando os co-reagentes H_2O ou CO_2 .

Onde:

$\rightarrow$ = etapa irreversível

$\xrightleftharpoons{\quad}$ = etapa de quase-equilíbrio

$\rightleftharpoons$ = etapa reversível

k_i = coeficiente de velocidade

K_i = constante de equilíbrio para a etapa i

* = sítio ativo

2.2 - Reforma Seca do Metano (RSM)

Atenção considerável tem sido dada à reforma catalítica de CH₄ com CO₂ para produzir gás de síntese (CASTRO LUNA; IRIARTE, 2008; LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT, 2005). Essa reação tem implicações importantes para o meio ambiente, pois ambos os gases, CH₄ e CO₂, contribuem para o efeito estufa. Eles são, também, dois dos materiais mais abundantes que contêm carbono. Portanto, a conversão desses dois gases em gás de síntese (Reação 15) pode, não apenas, reduzir a emissão de CO₂ e CH₄ na atmosfera, como também, pode satisfazer a exigência de muitos processos de síntese em indústrias químicas (REZAEI et al., 2009).

A reforma de metano com CO₂ (Reação 15), também conhecida como reforma seca, é uma rota eficiente para a produção de gás de síntese. Esta reação proporciona uma alta seletividade para o CO e uma razão H₂/CO, próxima de 1 (VERYKIOS, 2003). Todavia, apresenta grande formação de carbono, a qual pode levar à desativação do catalisador.

Estudos afirmam que a reação 15 pode ser constituída de outras duas reações (16 e 17) (EDWARDS; MAITRA, 1995). Idealmente, o carbono formado na reação 16 deveria ser consumido parcialmente na reação reversa 17 e, em menor escala, o hidrogênio seria consumido na reação reversa 2 (*shift*). 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 da gás-água (Reação 18).

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

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

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

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

Se a reação 16 for mais rápida do que a taxa de remoção do carbono, haverá sérios problemas quanto à formação de coque, com consequente desativação do catalisador e bloqueio do reator pelo coque formado, ou seja, a quantidade de coque aumenta bloqueando a passagem dos reagentes.

A reação 17 é favorecida por baixas temperaturas e, junto com a reação 16, pode ser geradora de carbono. Portanto, o catalisador adequado para esta reação de reforma 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.

Outros estudos avaliaram a influência do suporte na atividade catalítica para a reação de reforma com CO_2 utilizando Rh suportado em óxidos mistos de SiO_2 com MgO , Al_2O_3 , TiO_2 e K/SiO_2 (NAKAMURA, et. al, 1994). 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 .

2.3 - Oxidação Parcial do Metano (OPM)

A oxidação parcial do metano (Reação 19) vem sendo intensamente estudada nos últimos anos (MICHAEL et. al, 2009; DE ROGATIS et. al, 2009) e é uma reação que conduz a uma razão H_2/CO próxima de 2. Esta reação, ao contrário da reforma com CO_2 , é levemente exotérmica, porém um pequeno decréscimo na seletividade para CO faz com que o metano reaja com o oxigênio formando CO_2 , levando à combustão completa do metano (reação altamente exotérmica), resultando num grande aumento da temperatura de reação, podendo chegar à formação de pontos quentes, com a consequente destruição do catalisador.

Dois mecanismos de reação são propostos para a oxidação parcial do metano (RUCKENSTEIN; HU, 1999):

- a) Combustão-reforma:** onde ocorre a oxidação total do CH_4 produzindo H_2O e CO_2 (Reação 20) que vão reagir com CH_4 por reforma a vapor (Reação 1) e por reforma com CO_2 (Reação 4). Este mecanismo é favorecido em temperaturas acima de 850 °C.

b) Pirólise: o carbono é oxidado a CO (Reação 16 e 21). A reação é favorecida em temperaturas abaixo de 800 °C.

Vários catalisadores têm se mostrado ativos para esta reação, entre eles catalisadores de metais nobres suportados, como Rh, Ru, Pd, Pt, e catalisadores de níquel e cobalto suportados (WANG, RUCKENSTEIN, 2001).

De acordo com Zhang et al. (2005), o mecanismo das reações de oxidação pode ocorrer a partir das seguintes etapas:

- i) Adsorção dissociativa do metano na superfície metálica (Reações de 4 – 7), ou a reação 22, com as subseqüentes etapas de abstração de H.

- ii) Adsorção dissociativa do metano na superfície oxidada.

O^* = nesta etapa é considerado como sendo um oxigênio da rede.

iii) Adsorção dissociativa do oxigênio

iv) Reações de superfície e dessorção de produtos

As reações de superfície e dessorção de produtos são representadas pela reação 25 e pelas reações de 9 a 14, no mecanismo proposto por Wei e Iglesia (2004) para a reforma a vapor do metano.

A adsorção do metano em superfícies metálicas usualmente requer uma energia de ativação significativa e é esperado que o metano seja capaz de competir com o oxigênio por sítios vacantes apenas quando a razão $\text{CH}_4:\text{O}_2$ for alta, podendo ocorrer oxidação da fase metálica em altas concentrações de oxigênio.

Metais de transição (Ni, Co) e metais nobres (Ru, Rh, Pd, Pt e Ir) têm sido utilizados como catalisadores para a reação OPM. No entanto, catalisadores com esses metais também são bons para a decomposição de CH_4 em carbono e H_2 . O problema da deposição de carbono nesses catalisadores permanece sem solução. Alguns estudos são focados no desenvolvimento de catalisadores com alta atividade e estabilidade para a OPM (CHOUDHARY et al., 1997). Óxidos metálicos mistos, soluções sólidas de NiO-MgO , Ni-BaTiO_3 , Ni-Mg-Cr-La-O , e Ca-Sr-Ti-Ni , são reportados como catalisadores altamente ativos e seletivos em altas temperaturas ($> 700\text{ }^\circ\text{C}$) com melhora na resistência à deposição de carbono (ZHU et al., 2005).

2.4 - Reforma oxidativa do metano (ROM)

Estudos indicam que a combinação da reação de oxidação parcial com uma reação endotérmica, reforma a vapor ou com CO_2 , pode levar a uma solução para o problema citado anteriormente, tendo em vista que a reforma consumirá o calor gerado pela oxidação parcial, já que a ROM é usada para minimizar problemas energéticos da reação de reforma e para reduzir a formação de carbono (RUCKENSTEIN; HU, 1998).

Também chamado de reforma autotérmica, esse processo é uma via vantajosa para a produção de gás de síntese, por motivos técnicos e econômicos. Devido ao fato da energia gerada pela reação exotérmica de oxidação parcial ser consumida pela reação endotérmica de reforma, essa reação possui baixos requerimentos de energia. A combinação dessas reações pode melhorar o controle de temperatura no reator e reduzir a formação de pontos quentes, evitando a desativação do catalisador por deposição de carbono ou sinterização. A reforma autotérmica do metano permite, ainda, a produção de um gás de síntese com uma ampla escala de razão H_2/CO devido à facilidade de manipular as concentrações relativas de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ e O_2 no fluxo alimentado (LUCRÉDIO, 2007).

2.5 - Desativação dos Catalisadores

2.5.1 - Sinterização

Os catalisadores podem sofrer modificações na sua estrutura durante a reação devido à participação dos seus constituintes em reações químicas ou à sua sinterização, processos que, em muitos casos, se dão simultaneamente ou em consequência um do outro.

A sinterização envolve todos os processos dependentes da temperatura que conduzem ao crescimento das partículas dos catalisadores e, portanto, à diminuição de área específica (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Na reforma a vapor do metano, o suporte também desempenha um papel importante, promovendo uma maior estabilidade térmica, evitando processos de sinterização e ajudando na remoção de coque.

2.5.2 - Formação de Carbono

Um dos maiores problemas nos processos de reforma de metano, principalmente com relação à reforma a vapor, é a formação de carbono sobre o catalisador, que leva à obstrução dos poros e consequentemente à destruição do catalisador (MALUF; ASSAF, 2009).

A deposição de carbono na superfície do catalisador de níquel ocorre via reações de Boudouard (Reação 16) e de decomposição de metano (Reação 17). Estes depósitos compreendem várias formas de carbono: alfa-C, beta-C e gama-C. Segundo Chen et al. (1997), as espécies alfa-C seriam as responsáveis pela

formação do CO, enquanto que as espécies beta-C e gama-C contribuem para a desativação do catalisador.

Existem formas de minimizar a formação de carbono e, entre elas, encontra-se o controle do tamanho da partícula, visto que a formação de carbono é favorecida em partículas maiores. Outra forma consiste em acelerar a gaseificação de espécies carbonáceas. Estudos mostram que suportes básicos de terras raras provocam um aumento na eficiência da reação de reforma a vapor e um decréscimo significativo na formação de carbono por meio de um favorecimento da gaseificação de espécies de carbono, devido ao aumento da adsorção da água e também por formação de espécies carbonáceas (TRIMM, 1999).

Alguns trabalhos relatam a aplicação de terras raras como promotores do catalisador Ni/Al₂O₃ na reforma do metano com CO₂, aumentando a estabilidade térmica e a resistência à deposição de carbono (TRIMM, 1999; BRAVO; ASSAF, 1999 e 2000; ZNAK et al., 2005).

2.6 - Catalisadores

O níquel metálico suportado é um catalisador utilizado em vários tipos de reações, das quais se destacam as de hidrogenação, desidrogenação, metanação de gás de síntese, reforma a vapor de metano, sendo que o suporte mais utilizado é alumina ou sílica. Industrialmente, o catalisador utilizado é níquel suportado em α -alumina, para as reações de reforma do metano, devido a sua elevada estabilidade térmica, boa atividade catalítica e baixo custo.

Vários catalisadores foram estudados para aplicação no processo de reforma do metano com CO_2 , sendo os metais de transição do grupo VIII-B os mais ativos. Dentre estes, se encontram Rh, Pt, Ru, Ir e Ni (DIAS; ASSAF, 2003). Em geral, os catalisadores baseados em metais nobres podem ser utilizados com sucesso, originando baixa desativação por carbono, provavelmente devido à menor solubilidade do carbono nos metais nobres do que em níquel (CHEN et al., 1996 ; WANG; RUCKENSTEIN, 2001), pois nas altas temperaturas necessárias para esta reação, a formação de carbono ocorre entre o domínio do cristal de níquel e a interface metal-suporte, formando fibras de carbono que removem as partículas de níquel da superfície do suporte e destroem o catalisador (YAMAZAKI et al., 1996).

De acordo com Sun et al.,(2005); Silva et al., (2007) e Sun et al., (2008), catalisadores de Ni suportados em Y_2O_3 apresentaram um melhor desempenho do que os suportados em Al_2O_3 , na reforma oxidativa do etanol. De acordo com os autores, a velocidade de deposição de carbono é afetada pelo tamanho do cristalito de Y_2O_3 , sendo que quanto menor o tamanho do cristalito, menor a deposição de carbono. A baixa formação de carbono foi atribuída à alta mobilidade de espécies de oxigênio na superfície dos nanocristais de Y_2O_3 , devido às espécies de carbono

serem facilmente oxidadas por espécies de oxigênio superficiais móveis. Além disso, os autores observaram que a dispersão e o tamanho de partículas de níquel impregnadas não são afetados pela variação do tamanho do cristalito de Y_2O_3 .

Mondal et al. (2007) estudaram catalisadores de cobalto depositados em diferentes óxidos metálicos (ZrO_2 , CeO_2 , Y_2O_3 ou ThO_2) e também catalisadores de cobalto depositados em suportes comerciais pré-recobertos com os óxidos metálicos citados acima. Eles observaram que todos os óxidos mistos não suportados apresentaram seletividade para H_2 muito próxima (95 %), mas variaram na atividade da conversão do metano e também na velocidade de formação de carbono. Os catalisadores depositados no suporte comercial pré-recoberto com óxidos metálicos apresentaram uma considerável queda na formação de carbono quando comparado aos catalisadores depositados diretamente nos óxidos puros. Eles também apresentaram alta atividade para conversão do CH_4 sendo este efeito mais evidente no suporte comercial.

A escolha de um suporte adequado é de fundamental importância, já que o tipo do suporte utilizado influencia a estrutura e o comportamento catalítico dos óxidos nele suportados. Idealmente, um suporte apropriado deve ser capaz de melhorar a dispersão de componentes ativos, promover interações metal-suporte efetivas e reter as propriedades dos metais impregnados (superfície ácido-base, propriedades redox, entre outras). Além disso, o suporte deve possuir alta área superficial, resistência mecânica e térmica. A $\gamma-Al_2O_3$ é o suporte mais utilizado para diversas aplicações, e este suporte apresenta propriedades como área superficial moderada, cerca de $210\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, boa resistência mecânica e concentração limitada de defeitos na estrutura cristalina, todavia não possui uma boa resistência térmica.

Em elevadas temperaturas (cerca de 600 °C) a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ perde área superficial causando a sinterização da fase ativa (AL-YASSIR; MAO, 2007).

De acordo com Wang et al. (2000), que estudaram catalisadores de ródio suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, La_2O_3 , MgO , SiO_2 , Y_2O_3 , CeO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 e ZrO_2 , o catalisador suportado em Y_2O_3 apresentou uma boa conversão de metano (75,1 %) na reforma seca de metano (pressão ambiente, fluxo de gás de 20 mL min⁻¹, razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1/1$ e temperatura de reação de 800°C) , bem como bons rendimentos em H_2 e CO (70,8 % e 79,8 %, respectivamente) e uma razão H_2/CO de 0,89.

Martinez et al. (2004) estudaram o sistema catalítico $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovido com lantânio (4 %, 8 % e 12 % em massa) e verificaram uma melhor dispersão da fase metálica, com melhores níveis de conversão e diminuição na formação de depósitos carbonáceos. Os autores relacionaram a menor deposição de carbono ao tamanho de partícula do níquel, onde pequenas partículas de níquel favorecem uma menor deposição de carbono. Este menor tamanho de partícula é dependente da quantidade de La_2O_3 adicionado. As amostras com 12 % de La_2O_3 apresentaram um maior tamanho de partículas do níquel, o qual pode ser relacionado a uma baixa dispersão do níquel para maiores quantidades de La_2O_3 e mostrando, desta forma, a existência de um valor limite de adição de La_2O_3 , acima do qual a dispersão metálica não foi favorecida.

2.7- O óxido de ítrio e alumínio

Compostos de ítrio e alumínio exibem muitas utilidades ópticas, estruturais e propriedades dielétricas. Dentre eles, há três compostos no diagrama de fases de equilíbrio (Figura 1): $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – ítrio alumínio “garnet” (YAG), YAlO_3 – perovskita ortorrômbica (YAP), e $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ – monoclinico (YAM).

Figura 1 – Diagrama de fases de equilíbrio de Al_2O_3 - Y_2O_3 (GANDHI; LEVI, 2005).

Além disso, uma fase polimorfa hexagonal metaestável de YAlO_3 (YAH) é frequentemente encontrado durante o processamento. Entre estes compostos, o processamento e propriedades de YAG têm sido mais amplamente estudados devido à sua importância tecnológica (GANDHI; LEVI, 2005).

Devido a necessidade de se trabalhar em temperaturas não muito altas, pois ocasiona a perda de área do catalisador com o aquecimento, os possíveis tipos de compostos de ítrio alumínio que podem ser utilizados para a reação de reforma do metano são a “garnet” ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) e a Hexagonal (YAlO_3) (Figura 2).

Figura 2 – Estruturas de YAG e YAH (GANDHI; LEVI, 2005).

Sabe-se que o YAG é usado em laser infravermelho, e é também um bom candidato para aplicação como dielétrico de micro-ondas, guia de ondas ópticas e aplicações estruturas como reforço para fibras (ULLAL et al., 2001). Comparada com a alumina, YAG apresenta melhor propriedades ópticas e propriedades mecânicas em altas temperaturas, pois, diferente da alumina, YAG apresenta estrutura cúbica. (LI et al., 2000).

Também é sabido que os compostos de $Y_2O_3-Al_2O_3$, são bastante amorfos e que a fase cristalina só é possível em altas temperaturas (acima de 1000 °C) (HARADA et al., 2008). Os autores mostraram que com o aumento da temperatura, a fase de cristal binário (YAG e Al_2O_3) aumentaram.

Recentemente, têm ocorrido esforços para superar as dificuldades encontradas (altas temperaturas e não cristalinidade) no método de preparo tradicional de YAG, novos métodos de sínteses em baixas temperaturas de fabricação de nanocristais de YAG por diferentes processos químicos, como processo sol-gel, precipitação homogênea e método glico-térmico, tem sido estudados (LI et al., 2007).

É interessante a procura pela formação de YAG devido ao mesmo apresentar estruturas nanocristalinas, utilizando de técnica relativamente fácil e de baixo custo, como a coprecipitação, como também apresentar estabilidade térmica já que sua preparação pode se trabalhar acima de 1000 °C. Essa estrutura apresenta, ainda, diâmetro de poro por volta de 40-100 nm e área superficial específica em torno de $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (quando calcinada a 800 °C), o que pode ser bem aproveitado na área de catalise (SU et al, 2005).

3. OBJETIVOS

Baseado nas considerações apresentadas anteriormente, e buscando o desenvolvimento de um processo viável para a utilização do biogás gerado no tratamento anaeróbio de águas residuárias e esgotos, pode-se apresentar o objetivo deste trabalho como sendo: *o desenvolvimento de catalisadores Ni-Y₂O₃-Al₂O₃ co-precipitados, com variação da razão Al:Y, para a reação de conversão de biogás (composto principalmente por metano e dióxido de carbono) em gás de síntese (mistura de H₂ e CO).*

Também, pretende-se comparar o desempenho dos catalisadores para as reações de reforma de metano com CO₂, com diferentes razões CH₄:CO₂ (1:1 e 1,5:1) e para as reações de reforma a vapor do metano, de modo a conduzir a uma conversão máxima dos reagentes e minimização da formação de depósitos carbonáceos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - Reagentes e gases utilizados

Os reagentes utilizados para a preparação, caracterização e ativação dos catalisadores, bem como para as reações catalíticas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes usados para a preparação dos catalisadores

Reagente	Fabricante
Nitrato de Ítrio Hexahidratado [Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O]	Alfa Aesar
Nitrato de Alumínio Nonahidratado [Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O]	Analyticals
Carbonato de Amônio [(NH ₄) ₂ CO ₃]	J. T. Baker
Hidróxido de Amônio [NH ₄ OH]	Vetec
Nitrato de Níquel Hexahidratado [Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O]	Aldrich
Ar Sintético	AGA
H ₂	AGA
He	AGA
N ₂	AGA
1,96% H ₂ /Ar (v/v)	AGA

4.2 - Preparação dos suportes

Os suportes foram preparados pelo método de coprecipitação (ULLAL et al., 2001; GANDHI; LEVI, 2005), com diferentes razões molares de Y_2O_3 e Al_2O_3 . Para a realização desse método, prepararam-se soluções de nitrato de ítrio e nitrato de alumínio, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, respectivamente. Estas soluções foram colocadas em um béquer, no qual foi gotejado, também, carbonato de amônio. O pH foi controlado em 9-10, utilizando hidróxido de amônio, a fim de se garantir a precipitação simultânea dos produtos almejados.

O precipitado foi mantido em repouso por um período de 15 h. Posteriormente, foi lavado com água até que se eliminasse por completo o hidróxido de amônio utilizado na precipitação. Após a lavagem, o material foi seco em estufa, com o objetivo da total retirada de água. A amostra foi mantida na estufa (temperatura de 60 °C) por um período de 15 h.

Posteriormente, o material foi levado para a calcinação. Esta etapa foi realizada colocando a amostra num reator de quartzo em forma de “U”, onde o leito catalítico foi preparado com lã de quartzo para a deposição do material, com passagem de ar sintético pelo reator atravessando a amostra para garantir o maior contato entre o ar e todo o suporte e não somente na superfície.

A calcinação foi realizada sob pressão ambiente, em um fluxo de 30 mL min⁻¹ de ar e utilizou-se uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até que atingisse 700 °C, onde foi mantida por um período de 3 h, nesta temperatura.

Os suportes preparados tiveram as seguintes razões molares: 100 % Al_2O_3 , 15 % Y_2O_3 – 85 % Al_2O_3 , 30 % Y_2O_3 – 70 % Al_2O_3 , 45 % Y_2O_3 – 55 % Al_2O_3 e 100 % Y_2O_3 , denominados neste trabalho de Al_2O_3 , 15YAl, 30YAl, 45YAl e Y_2O_3 , respectivamente.

4.3 - Preparação dos catalisadores

Para a preparação dos catalisadores utilizou-se da técnica de impregnação (BELLIDO; TANABE; ASSAF, 2009). Esta consistiu na adição de nitrato de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cuja massa foi previamente calculada, objetivando-se a obtenção dos catalisadores com 5 %, em massa, do metal níquel em suas composições.

Em seguida essa massa foi adicionada a uma quantidade de massa adequada de suporte. Logo após, adicionou-se certa quantidade de água e esse conjunto foi colocado no rota-evaporador, até a evaporação da água adicionada.

Posteriormente, a amostra foi levada a estufa onde repousou por um período de 15 h e, por fim, foi realizada a segunda calcinação, nas condições de pressão ambiente, fluxo de 30 mL min^{-1} de ar e rampa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, porém, e temperatura final de 500°C mantida por 2 h.

A impregnação foi realizada para todos os suportes. Os catalisadores receberam a seguinte denominação: 5Ni/ Al_2O_3 , 5Ni/15YAl, 5Ni/30YAl, 5Ni/45YAl e 5Ni/ Y_2O_3 .

4.4 - Caracterização dos catalisadores

4.4.1 - Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Espectroscopia de Energia de Raios-X (EDX) é uma técnica padrão para identificação elementar em análises de materiais. Sistemas de EDX são montados em microscópios eletrônicos de varredura e usam um feixe primário do microscópio para gerar raios-X característicos. A composição da amostra é encontrada através de análises da energia de raios-X característicos. A resolução espacial (lateral + vertical) de EDX depende do material da amostra e da energia do feixe primário do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (HOLLERITH et al., 2004).

A técnica de EDX é usada na análise qualitativa e semiquantitativa e é baseada na observação de dois parâmetros: a energia específica dos picos de raios-X característicos para cada elemento e o conceito de família de picos de raios-X. Tais parâmetros são vitais para a identificação de elementos, caracterizada pelo aparecimento das famílias de linhas K, L e M.

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/raio-X (ν), pela relação $E = h \cdot \nu$, sendo h a constante de Planck. A equação de Moseley (equação 1) pode ser reformulada em termos de energia conforme a equação 2:

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

$$(E/h)^{1/2} = ZC$$

(Equação 2)

Onde:

E = energia dos fótons

h = constante de Planck

Z = número atômico do elemento X

C = constante

A carga elétrica 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 amostra.

Para a realização do EDX, as amostras foram preparadas na forma de pastilhas, e analisadas 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.

4.4.2 - Determinação da Área Superficial Específica Total

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller, elaboraram um método (B.E.T.) que permite determinar a área superficial específica, cuja base é a determinação do volume de nitrogênio adsorvido na monocamada, através de adsorções e dessorções, a diversas pressões relativas (P/P_0) na temperatura do nitrogênio líquido. Esse processo é conhecido como Fisissorção de N_2 (CIOLA, 1981).

A análise é realizada colocando-se uma determinada quantidade de amostra em um recipiente de vidro com volume e temperatura precisamente conhecidos, e este é submetido à temperatura do N_2 líquido. Nitrogênio é fornecido ao sistema em temperatura ambiente e pressão conhecida. A quantidade molar de gás adsorvido no equilíbrio é computada pela variação de pressão de gás quando quantidades de gás do porta-amostra são admitidas adsorvidas sobre a amostra. Valores diferentes de P/P_0 são utilizados e os valores do volume adsorvido são determinados. Com a equação de B.E.T. (equação 3) pode-se determinar o volume adsorvido de N_2 para a formação de uma monocamada (V_m).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{(C - 1)}{C V_m} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

V = volume de N_2 adsorvido à pressão relativa P/P_0 ;

V_m = volume de N_2 para cobrir o adsorbato com uma monocamada;

P_0 = pressão de saturação do N_2 líquido;

C = constante do sistema gás-sólido;

O valor de P/P_o varia de 0,0 a 0,3, pois a monocamada já está formada e não ocorre condensação nos poros (CIOLA, 1981).

É possível construir uma curva de $(1/V) \times [P/(P_o - P)]$ versus P/P_o e através dos coeficientes linear, $\frac{1}{C V_m}$, e angular, $\frac{(C-1)}{C V_m}$, da reta, obtém-se V_m e a constante C .

Uma vez encontrado V_m , a área superficial específica, S_g , pode ser calculada pela equação 4:

$$S_g = n \cdot \sigma \cdot V_m / M_a \quad (\text{Equação 4})$$

onde:

$$n = 6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas cm}^{-3}$$

M_a = massa da amostra em gramas

σ = área da cobertura de uma molécula de N_2 adsorvido ($16 \text{ \AA}^2$)

(FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

A área superficial específica foi determinada através do método de determinação do volume de adsorção de nitrogênio (método B.E.T.), utilizando um equipamento Nova 1000e Surface Area & Pore Size Analyzer (Quantachrome instruments).

4.4.3 – Difractometria de Raios X pelo Método do Pó (DRX)

A difração de raios-X utiliza uma radiação monocromática de comprimento de onda λ . A amostra é constituída por um grande número de cristais cuja orientação é estatisticamente aleatória, existindo um certo número de cristais que estão em posição de Bragg para uma dada família de plano hkl, isto é, para uma incidência θ tal que:

$$n\lambda = 2d(hkl) \sin\theta \quad (\text{lei de Bragg}). \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

n = número inteiro de comprimentos de onda.

θ = ângulo de Bragg

d = distância entre os planos inter-reticulares

hkl = índices de Miller, da família de planos hkl, são números inteiros e correspondem à razão entre as dimensões da malha cristalina a , b e c e as distâncias de interseção dos respectivos planos nos eixos cristalográficos.

A fórmula de Bragg define as direções possíveis dos raios difratados. Para o conjunto de famílias de planos cristalográficos compatíveis com a condição de resolução ($\sin\theta < 1$ ou seja $d(hkl) > \lambda/2$), os raios difratados formarão um conjunto de famílias de cones de revolução coaxiais que são o feixe incidente (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Esta técnica foi utilizada para identificação dos óxidos formados, tanto para os suportes (Al_2O_3 , 15YAl, 30YAl, 45YAl e Y_2O_3), quanto para os catalisadores

(5Ni/Al₂O₃, 5Ni/15YAl, 5Ni/30YAl, 5Ni/45YAl e 5Ni/Y₂O₃). As análises foram realizadas no equipamento Difratorômetro Rigaku Multiflex operando com 40kV/40mA de potência, utilizando tubo de Cu: $\lambda.k\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, no intervalo de varredura: 2θ de 5° a 80° e velocidade de varredura: 2° min^{-1} .

As fases presentes nas amostras foram identificadas com a ajuda do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

4.4.4 - Redução à Temperatura Programada (RTP)

A técnica consiste basicamente na redução de um óxido metálico, através da passagem de uma mistura gasosa contendo um gás redutor (hidrogênio) e um diluente (hélio) sobre a amostra, enquanto a temperatura do sistema aumenta com uma velocidade de aquecimento constante. Este processo pode ser aplicado à catalisadores com um ou mais óxidos redutíveis presentes. O perfil do 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. Assim, a quantidade de espécies redutíveis no catalisador e o seu grau de redução podem ser obtidos a partir da integração do consumo de hidrogênio. (BESSELMANN et al., 2001).

Os experimentos de RTP foram realizados para todos os suportes (Al_2O_3 , 15YAl, 30YAl, 45YAl e Y_2O_3) e catalisadores (5Ni/ Al_2O_3 , 5Ni/15YAl, 5Ni/30YAl, 5Ni/45YAl e 5Ni/ Y_2O_3), sob pressão ambiente, em um reator de quartzo em “U”, sob o fluxo de hidrogênio de 30 mL min^{-1} , com o auxílio de uma rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, até atingir a temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo por 30 minutos. A quantidade de massa utilizada, para cada catalisador, foi a necessária para se ter 10 mg de fase ativa. E Trabalhou-se com 200 mg de suporte.

4.4.5 - Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)

Atualmente, a espectroscopia de absorção de raios X tem sido vastamente utilizada em diversas áreas químicas, principalmente na química do estado sólido, na ciência dos materiais, catálise, na química bioinorgânica, além de outras áreas que atuam em sistemas desordenados, como em vidros e líquidos.

Um espectro de absorção de raios X fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que o processo básico de XAS consiste na excitação dos elétrons localizados em níveis 1s ou 2p através da absorção de raios X (MAZALI, 2003).

O espectro de XAS, mostrado na Figura 3, pode ser descrito dividindo-o em regiões principais:

- a) região de pré-borda (pré-edge):** refere-se a transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições têm poucas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição exata do pico depende de detalhes de estado de oxidação, sítio de simetria e da natureza da ligação;
- b) borda de absorção (edge):** região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor;
- c) transições para o estado do contínuo:** correspondem a absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado do contínuo, não localizados no átomo absorvedor e o excesso de

energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética. Esta região é subdividida em:

Figura 3 – Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro (MAZILI, 2003).

- i. **região de XANES (X-ray absorption near edge structure):** está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron

é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor.

- ii. **região de EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure):** a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis (MAZALI, 2003).

4.4.5.1 - Absorção de Raios-X na Estrutura Fina (XAFS)

XAFS é uma técnica espectroscópica que usa raios-x para especular a estrutura física e química da matéria em escala atômica. XAFS é uma técnica específica para cada elemento, já que os raios-x escolhidos possuem energia igual e/ou maior que a energia de ligação de um nível eletrônico de um determinado núcleo de uma determinada espécie atômica.

Uma fonte de energia “sintonizável” de raios-x é necessária para medir XAFS, portanto, geralmente essas análises são feitas utilizando luz síncrotron. Ao contrário de técnicas de difração de raios-x, a técnica de XAFS não necessita de uma amostra cristalina para o estudo da estrutura atômica da matéria.

4.4.5.2 - Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivo (DXAS)

As amostras 5Ni/Al₂O₃, 5Ni/15YAl, 5Ni/30YAl, 5Ni/45YAl e 5Ni/Y₂O₃ foram analisadas na linha de luz DXAS (Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando a borda K do níquel com ajuda de um monocromador de Si (111).

O preparo das amostras para a obtenção dos espectros consistiu na prensagem de uma mistura (amostra e nitreto de boro) formando uma pastilha de 2,3 cm². Para os experimentos na borda de absorção do Ni, o monocromador foi calibrado utilizando folha metálica do elemento citado.

As amostras foram reduzidas na presença de gás hidrogênio sob pressão ambiente, com fluxo de 30 mL min⁻¹, utilizando uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até que atingisse a temperatura de 1000 °C, onde permaneceram por 1 h.

4.5 - Ensaios Catalíticos

Para a realização dos ensaios catalíticos, utilizou-se um microrreator de leito fixo (Figura 4), de quartzo, a fim de se analisar a conversão de metano e seletividade para H_2 , CO e CO_2 e a formação de carbono em função do tempo.

Figura 4 – Reator utilizado nos ensaios catalíticos.

O reator é montado colocando-se lã de quartzo sobre a placa de mesmo material, onde é colocado 100 mg de catalisador. O reator é posicionado dentro do forno tubular equipado com programação de temperatura e alimentado continuamente com os reagentes pré-aquecidos.

Os testes catalíticos foram realizados utilizando uma linha de reação (Figura 5) consistindo de controladores de fluxo, a unidade do reator e o sistema analítico. O sistema de fluxo é constituído de um conjunto de controladores de massa (Allborg, quatro canais) a fim de se controlar a vazão dos gases alimentados no reator (H_2 , CH_4 , N_2 , O_2). A temperatura de operação foi monitorada através de um termopar inserido no interior do reator através de um poço, conforme Figura 4.

Figura 5 – Linha utilizada nos testes catalíticos.

A mistura efluente do reator passava por um condensador, onde ocorria a separação da fase líquida, e a fase gasosa atravessava um filtro contendo zeólita para uma melhor secagem dos gases efluentes da reação. A análise desta fase foi realizada em um cromatógrafo a gás (Varian, modelo CG 3800), com dois canais. O primeiro canal possuía duas colunas em série, uma Porapak-N de 2 m de comprimento e uma peneira molecular 13X de 3 m de comprimento, ambas de 1/8" de diâmetro interno e utiliza gás hélio como gás de arraste. A Porapak-N era destinada à separação de CO, CO₂ e CH₄, enquanto que a peneira molecular 13X foi utilizada para a separação de H₂ e CH₄. No segundo canal, utilizou-se apenas a

peneira molecular 13X e este foi usado, exclusivamente, para a quantificação do H_2 , sendo nitrogênio o gás de arraste. Em ambos os canais, o detector utilizado foi um de condutividade térmica (TCD).

4.5.1 - Ativação dos Catalisadores

Esta é a etapa final do processo de preparação do catalisador, pois 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 contato do metal com o oxigênio do ar, o que provocaria uma imediata reoxidação, inutilizando o catalisador.

A redução ocorreu sob fluxo de H_2 de 40 mL min^{-1} , utilizando uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até que fosse atingida a temperatura de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, essa temperatura foi mantida por um período de 1 h. A ativação foi realizada no interior do reator para, em seguida, iniciarem-se os teste catalíticos.

4.5.2 - Reforma de Metano com Dióxido de Carbono

A reação de reforma seca de metano foi realizada para os catalisadores $5Ni/Al_2O_3$, $5Ni/15YAl$, $5Ni/30YAl$, $5Ni/45YAl$ e $5Ni/Y_2O_3$, proporção de 1:1 e 1,5:1 em relação ao CH_4 e CO_2 , respectivamente, sob um fluxo de 40 mL min^{-1} de metano. As reações ocorreram a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante um período de 6 h, para cada catalisador.

4.5.3 - Reforma a Vapor do Metano

Para a realização da reforma a vapor do metano, água foi bombeada por uma bomba de alta pressão (MiniPump, NCI-I ID5, 50/60 Hz) até o vaporizador (com temperatura de 180 °C) onde ocorria a vaporização da mesma antes de passar pelo reator. A reação foi feita a 750 °C e razão molar $H_2O_v/CH_4 = 2:1$, a fim de se avaliar a conversão do metano, distribuição dos produtos e estabilidade do catalisador utilizando a razão estequiométrica vapor/metano.

4.5.4 - Reforma Oxidativa do Metano

Esse ensaio foi realizado com a combinação da reforma a vapor e oxidação parcial do metano, cuja proporção, em mols, de $CH_4:H_2O:O_2$ foi de 4:4:1, respectivamente, nas mesmas condições de temperatura da reforma seca e, também, com um fluxo de 40 mL min^{-1} de metano. Os ensaios foram realizados para todos os catalisadores.

4.5.5 – Cálculo das conversões

As equações 6, 7 e 8 foram utilizadas para o cálculo das conversões, seletividade e rendimento em produtos, respectivamente.

$$X_{CH_4} = \frac{\text{Mols de } CH_4 \text{ reagido}}{\text{Mols de } CH_4 \text{ alimentado}} = \frac{F_{CH_4}^o - F_{CH_4}}{F_{CH_4}^o} \quad (\text{Equação 6})$$

$$\frac{Mol_{prod\ i}}{Mol_{CH_4\ conv}} = \frac{Mols\ de\ i\ saída}{Mols\ de\ CH_4\ convertido} = \frac{F_i}{F_{CH_4\ conv}} \quad (\text{Equação 7})$$

$$\frac{Mol_{prod\ i}}{Mol_{CH_4\ alim}} = \frac{Mols\ de\ i\ saída}{Mols\ de\ CH_4\ alimentado} = \frac{F_i}{F_{CH_4\ alim}} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

$F_{CH_4}^0$ = Fluxo Molar de CH_4 na alimentação

F_{CH_4} = Fluxo Molar de CH_4 na saída

F_i = Fluxo Molar do componente i

X_{CH_4} = Conversão de Metano em produtos

$Mol_{prod\ i}/Mol_{CH_4\ conv}$ = seletividade para o produto i

$Mol_{prod\ i}/Mol_{CH_4\ alim}$ = rendimento em produto i

4.6 - 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 realizada após todos os ensaios catalíticos realizados nesse trabalho.

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. Portanto, o carbono depositado na superfície do catalisador é a diferença entre o carbono alimentado, ou seja, o metano alimentado, como única fonte de carbono nas reformas a vapor e oxidativa, e o CO_2 na reforma seca, e o carbono na saída.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Com as análises de EDX obteve-se uma avaliação semiquantitativa dos elementos presentes nos suportes e catalisadores estudados. A Tabela 2 mostra a média percentual elemental (mássica) dos suportes e catalisadores analisados.

Tabela 2 – Média percentual (mássica) dos elementos investigados por EDX

Amostra	Y (%)	Al (%)	O (%)	Ni (%)
Al ₂ O ₃	–	51,4 ±0,47	48,6 ±1,06	–
15YAl	17,0 ±0,62	41,1 ±0,49	41,9 ±1,05	–
30YAl	33,7 ±0,87	27,5 ±0,29	38,7 ±1,11	–
45YAl	47,8 ±0,91	16,6 ±0,25	35,6 ±1,09	–
Y ₂ O ₃	66,5 ± 0,93	–	33,5 ±1,10	–
5Ni/Al ₂ O ₃	–	50,7 ±0,41	43,8 ±0,76	5,5 ±1,13
5Ni/15YAl	14,5 ±1,08	37,2 ±0,29	42,2 ±2,45	6,1 ±1,22
5Ni/30YAl	31,1 ±0,68	26,1 ±0,32	37,4 ±0,82	5,3 ±0,88
5Ni/45YAl	44,2 ±0,85	16,8 ±0,77	34,6 ±1,77	4,4 ±0,40
5Ni/Y ₂ O ₃	67,8 ±1,11	–	26,5 ±1,53	5,7 ±0,64

Observa-se, por meio das análises de EDX, que foi possível a formação das fases oxidas com os teores desejados de cada componente dos catalisadores, através do método de coprecipitação e impregnação.

5.2 - Determinação da Área Superficial Específica Total

Na Tabela 3 estão apresentados os valores das áreas superficiais dos suportes e catalisadores.

Tabela 3 – Área superficial específica dos suportes e catalisadores de Ni – Y – Al

Suporte	Área (m ² g ⁻¹)	Catalisador	Área (m ² g ⁻¹)
Al ₂ O ₃	212,7	5Ni/Al ₂ O ₃	203,8
15/YAl	195,0	5Ni/15YAl	189,1
30/YAl	177,6	5Ni/30YAl	147,0
45/YAl	129,8	5Ni/45YAl	102,7
Y ₂ O ₃	70,0	5Ni/Y ₂ O ₃	59,6

Pode se observar que, tanto nos suportes como nos catalisadores, houve um decréscimo no valor da área com o aumento de teor de ítrio. Isto ocorre provavelmente porque está ocorrendo à substituição dos íons de alumínio pelos íons ítrio, pois estes são maiores do que aqueles. A área dos catalisadores é menor em relação aos seus respectivos suportes, possivelmente porque o níquel está ocupando poros da estrutura dos suportes recobrando parte da superfície do suporte.

Resultados de área superficial foram apresentados por Santos et al. (2010) para síntese de 8%Ni/ α -Al₂O₃ e 8%Ni/Y₂O₃, via método de impregnação do metal ativo, cujo suportes foram α -Al₂O₃ comercial (ALCOA 1,5 m² g⁻¹) e Y₂O₃ obtido pela calcinação do nitrato de níquel. As áreas apresentadas foram de 3,7 m² g⁻¹ para o primeiro catalisador, e de 18,6 m² g⁻¹ para o segundo. Os autores afirmam que a

área varia bastante devido ao método de preparação e a quantidade de ítrio presente na amostra. Já Wang e Ruckenstein (2000) estudaram catalisadores de Rh (5% em massa) suportados, também por impregnação, em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ALFA 60,9 m² g⁻¹) e Y₂O₃, (ALDRICH, 9,4 m² g⁻¹) e verificaram áreas de 50,9 m² g⁻¹ e de 50,1 m² g⁻¹, respectivamente, para os catalisadores.

Portanto o método de coprecipitação na preparação dos suportes, e a impregnação de 5 % (em massa) de níquel compõem catalisadores com áreas elevadas em relação aos demais métodos utilizados na preparação de catalisadores suportados em óxidos de Al₂O₃ e Y₂O₃.

5.3 - Difractometria de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)

A Figura 6 apresenta os difratogramas obtidos para os catalisadores. Verifica-se que a amostra $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3$ é cristalina (picos finos e intensos) comparada com as demais e apresenta sinais apenas de Y_2O_3 (JCPDS $\neq$ 83-0927) não se verificando picos de óxido de níquel.

Ao contrário, a amostra $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ apresentou baixa cristalinidade (picos alargados e de baixa intensidade) e os sinais observados referem-se a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS $\neq$ 75-0788) e/ou aluminato de níquel (JCPDS $\neq$ 78-1801) já que esses dois compostos apresentam padrões de difração muito similares.

Figura 6 – Difratomogramas de Raios-X dos catalisadores de Ni – Y – Al: (o) Y_2O_3 ; (G) YAG; (x) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

De acordo com Sanz et al. (2008), a alumina permanece amorfa até 800 °C, quando a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ começa a ser formada, o que se pode observar no difratograma do catalisador $5\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (Figura 6), já que as amostras estudadas

foram calcinadas a 700 °C. Observa-se ainda na Figura 6 que a amostra 5Ni/15YAl tem os mesmos sinais que a amostra 5Ni/Al₂O₃, porém bem menos intensos.

À medida que se aumentou o teor de ítrio no suporte os sinais em $2\theta = 37^\circ$, 45° e 67° desapareceram e surge um pico alargado centrado em $2\theta = 30^\circ$ e refere-se ao alumínio garnet (YAG) (JCPDS $\pm$ 33-40).

Segundo Gandhi e Levi (2005), a estrutura garnet apresenta-se amorfa até 900 °C e depende do tempo em que foi mantida sob aquecimento. Porém, se aquecida a 1100 °C durante 80 min, a forma cristalina é formada.

De acordo com Ullal et al. (2001) a estrutura formada a partir de coprecipitação dos nitratos de ítrio e alumínio é bastante amorfa a temperaturas abaixo de 1000 °C, apenas acima de 1200 °C é que o composto apresentará forma completamente cristalina. Eles afirmam, ainda, que os picos em ângulos de Bragg $2\theta = 45^\circ$ e 66° pertencem a γ -Al₂O₃. Neste presente trabalho esses picos podem ser observados nas amostras 5Ni/Al₂O₃ e 5Ni/15YAl.

Não foram mostrados, aqui, os difratogramas de raios x dos suportes porque os sinais referentes ao NiO não foram observados, devido a uma melhor dispersão do Ni sobre o de óxido de ítrio (SANTOS et al., 2009).

5.4 - Redução à Temperatura Programada

Na Figura 7 observam-se os perfis de redução a temperatura programada dos suportes preparados. A alumina apresenta um ombro centrado em 600 °C, que pode ser atribuído a espécies de hidroxilas, resultantes do excesso de água, já que o óxido de alumínio não reduz a essa temperatura.

Já o óxido de ítrio apresenta dois picos de redução. O primeiro pico (700 °C) é atribuído ao consumo de oxigênio localizado na superfície do Y_2O_3 , que de acordo com SUN et al. (2008), esse consumo de oxigênio superficial pode ocorrer na faixa de 500-800 °C. O pico em 900 °C é atribuído à redução do oxigênio localizado nos interstícios da estrutura do óxido de ítrio, mais internos no cristal (SUN et al., 2008).

Figura 7 – Perfil de RTP para os suportes Y_2O_3 e Al_2O_3 .

A amostra 45YAl apresenta apenas um pico (950 °C), relativo ao oxigênio intersticial fortemente ligado ao suporte. Este pico único é devido a estrutura cúbica “garnet” facilitar o oxigênio se posicionar no interior de sua estrutura. (GANDHI; LEVI, 2005).

Ainda na Figura 7, observa-se que o pico citado anteriormente diminui com a diminuição da quantidade de ítrio, pois o suporte 30YAl tem tendência a formar a estrutura Hexagonal-YAlO₃, que não possui o mesmo número de interstícios da estrutura “garnet”. A amostra 15YAl, nessas proporções de Y e Al, não tem tendência a formar nenhuma dessas estruturas, e o oxigênio está ligado mais fracamente.

Observando a Figura 8, verifica-se um pico (α) por volta de 450-500 °C, referente à redução de espécies de Ni²⁺ na fase NiO livre e outro em torno de 650-700 °C (β), referente à interação de óxido de níquel com o ítrio e alumínio do suporte. O pico (ω) acima de 900 °C, que aparece em todos os catalisadores (menor intensidade em 5Ni/45Y₂O₃, observado em destaque na Figura 8) pode ser atribuído a uma forte interação do óxido de níquel com o suporte.

Figura 8 – Perfil de RTP para os catalisadores de Ni – Y – Al.

O consumo de mols de hidrogênio para os suportes e catalisadores, assim como a redutibilidade do níquel, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Mols de H₂ consumidos e redutibilidade do Ni

Suporte	Consumo de H ₂ (mol)	Catalisador	Consumo de H ₂ (mol)	Redutibilidade do Ni (%)
Al ₂ O ₃	5,12x10 ⁻⁶	5Ni/Al ₂ O ₃	1,20x10 ⁻⁵	4,05
15YAl	8,04x10 ⁻⁶	5Ni/15YAl	5,65x10 ⁻⁵	28,51
30YAl	1,73x10 ⁻⁵	5Ni/30YAl	1,80x10 ⁻⁴	95,71
45YAl	2,88x10 ⁻⁵	5Ni/45YAl	1,94x10 ⁻⁴	97,18
Y ₂ O ₃	2,06x10 ⁻⁵	5Ni/Y ₂ O ₃	6,76x10 ⁻⁵	27,65

A diferença observada no consumo de mols de H_2 é devido a presença de NiO (redutível) nos catalisadores. Essa diferença foi usada para o cálculo de redutibilidade do níquel, já que se sabia a quantidade de níquel presente nas amostras. Nos catalisadores suportados nas misturas de óxidos houve maior quantidade de níquel reduzido, indicando uma maior dispersão do níquel nessas amostras.

Como os catalisadores 5Ni/30YAl e 5Ni/45YAl apresentaram redutibilidade do níquel de quase 100 %, é de se esperar que os mesmos apresentem melhor desempenho nos ensaios catalíticos.

5.5 - Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivo (DXAS)

Na Figura 9 pode-se observar os espectros de absorção de raios-x normalizados dos catalisadores. Nota-se que ocorreu a redução total do níquel em todas as amostras, devido ao desaparecimento do pico de absorção, existente no início, referente à absorção de energia pelo óxido de níquel, ou seja, ligação Ni–O (LIN et al., 2008; DE SOUZA et al., 2003; TAKENAKA et al., 2003).

Ainda analisando a Figura 9, observa-se que os espectros corroboram com os resultados de RTP (Figura 8). A Figura 9a mostra que o catalisador 5Ni/Al₂O₃ só apresenta um perfil de níquel metálico em temperaturas próximas a 1000 °C. A amostra 5Ni/15YAl (Figura 9b) apresenta um perfil em que a redução do níquel acontece próximo a temperatura de 950 °C, concordando, também, com os resultados de RTP. Os dois picos (550 °C e 700 °C, respectivamente) referentes ao consumo de hidrogênio apresentados pelo catalisador 5Ni/30YAl (Figura 8) também podem ser observados nos espectros da Figura 9c.

Analogamente à amostra 5Ni/30YAl, o catalisador 5Ni/45YAl, apresenta 3 picos de consumo de hidrogênio e três possíveis estados de oxidação, podendo passar por um estado Ni¹⁺ no processo de redução do Ni²⁺ ao Ni⁰, nos espectros na Figura 9d. Na Figura 9e, nota-se que o catalisador apresenta a estrutura metálica numa temperatura cerca de 650 °C.

Os catalisadores 5Ni/30YAl e 5Ni/45YAl, Figura 9c e 9d, respectivamente, apresentam espectros em que com o aumento da temperatura parece acontecer uma oxidação, devido a um aumento na linha de absorção. Porém pode ser apenas uma mudança na estrutura de cada amostra, já que o estado de oxidação +1 do níquel é instável.

Figura 9 – Espectros de XANES normalizados dos catalisadores: (a) 5Ni/Al₂O₃; (b) 5Ni/15YAl; (c) 5Ni/30YAl; (d) 5Ni/45YAl e (e) 5Ni/Y₂O₃.

Na Figura 10, estão apresentados os espectros normalizados do Ni, na borda K, dos materiais de referência, folha de Ni e NiO, representando os estados de oxidação de Ni^0 e Ni^{2+} , respectivamente.

Figura 10 – Espectro de XANES do Ni, na borda K, das referências.

Observa-se que no NiO existe uma linha branca por volta de 8,35 keV, caracterizando a ligação Ni–O, enquanto que no espectro da folha de níquel metálico não existe a absorção de mesma intensidade.

Para uma melhor comparação dos perfis de redução das amostras estudadas com os perfis do padrão óxido de níquel e da folha do mesmo metal, a Figura 11 apresenta os espectros de XANES à temperatura ambiente e a 950 °C.

Na Figura 11, em todas as amostras, a temperatura de 25 °C, pode-se observar a absorção, de baixa intensidade, na região da pré-borda (8333 eV) referente a transições $1s \rightarrow 3d$. Também se observa uma absorção, de alta intensidade, na região da borda (principal) (8350 eV) referente a transições $1s \rightarrow 4p$. Como foi analisada a borda K, que é característica dos orbitais s, pode-se ver a absorção de elétrons excitados do 1s se deslocando para o orbital 4p, essa

absorção é o aparecimento da linha branca, já que este orbital encontra-se vazio, e os elétrons do orbital 4s participam da ligação com o oxigênio.

Figura 11 – Espectros de XANES normalizados dos catalisadores: (a) 5Ni/Al₂O₃; (b) 5Ni/15YAl; (c) 5Ni/30YAl; (d) 5Ni/45YAl e (e) 5Ni/Y₂O₃, a 25 e 950 °C.

5.6 - Reforma de Metano com Dióxido de Carbono

5.6.1 - Razão de Alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$

Nas Figuras 12 e 13, estão apresentados os perfis de conversão de CH_4 e CO_2 com o tempo de reação, realizada a 750°C durante 6h. Nota-se que os catalisadores $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{Ni}/15\text{YAl}$, $5\text{Ni}/30\text{YAl}$ e $5\text{Ni}/45\text{YAl}$ foram estáveis e que apresentaram uma boa conversão de metano ao longo do tempo.

Figura 12 – Conversão de CH_4 em função do tempo para as amostras na reação de reforma seca (750°C): (►) $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (●) $5\text{Ni}/15\text{YAl}$; (■) $5\text{Ni}/30\text{YAl}$; (□) $5\text{Ni}/45\text{YAl}$ e (○) $5\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$.

Nota-se que a amostra $5\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ apresentou um comportamento diferente dos demais, pois esta não se mostrou ativa constantemente, ou seja, a conversão de metano foi diminuindo ao longo da reação. Essa amostra apresenta a menor área superficial ($59,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Tabela 3), o que pode indicar que não há uma boa dispersão do níquel no suporte Y_2O_3 , portanto, resultando num catalisador não ativo.

De acordo com os perfis apresentados na Figura 12, pode-se notar que, apesar da amostra 5Ni/Al₂O₃ permanecer estável, ela apresentou uma conversão de metano inferior as demais com os suportes formados pela mistura de Y₂O₃-Al₂O₃.

Figura 13 – Conversão de CO₂ em função do tempo para as amostras na reação de reforma seca (750 °C): (►) 5Ni/Al₂O₃; (●) 5Ni/15YAl; (■) 5Ni/30YAl; (□) 5Ni/45YAl e (○) 5Ni/Y₂O₃.

Observa-se na Figura 13 que a conversão do CO₂ é semelhante ao comportamento apresentado na conversão de metano devido à estequiometria da reação. Porém, observa-se que a amostra 5Ni/Al₂O₃ teve uma mudança de comportamento depois de 2 h de reação, aumentando a conversão de dióxido de carbono. Isto pode ser atribuído ao fato dessa amostra apresentar maior área e a adsorção do carbono ligado a dois oxigênios ser facilitada no níquel disperso sobre o suporte Al₂O₃. Como também a ocorrência da reação reversa da *shift* (CO₂ + H₂ → CO + H₂O), pois foi observada traços de água no final da reação. Porém essa pequena quantidade pode ser a explicação da maior quantidade de CO₂ convertido em relação à conversão do metano.

A Tabela 5 apresenta os valores para rendimento, seletividade e razão de produtos. Verifica-se que para a reforma seca, tanto o rendimento, quanto a seletividade, foram maiores para o CO do que para o H₂, apresentando assim uma razão H₂/CO menor que 1, que provavelmente é devido, também, a reação reversa da *shift*. Ainda, verificou-se que o catalisador 5Ni/Al₂O₃ apesar de apresentar uma conversão de CH₄ menor que a dos catalisadores suportados por Al₂O₃- Y₂O₃ se mostrou mais seletivo a hidrogênio.

Tabela 5 – Rendimento, seletividade e razão de H₂ e CO para a reação de reforma seca do metano, a temperatura de 750 °C

Catalisador	Rendimento em H ₂ (mol)	Rendimento em CO (mol)	Seletividade para H ₂ (mol)	Seletividade para CO (mol)	Razão H ₂ /CO
5Ni/Al ₂ O ₃	1,39	1,60	2,04	2,34	0,88
5Ni/15YAl	1,47	1,69	1,88	2,15	0,87
5Ni/30YAl	1,46	1,68	1,77	2,04	0,87
5Ni/45YAl	1,45	1,72	1,73	2,05	0,84
5Ni/Y ₂ O ₃	0,80	1,03	1,56	2,02	0,77

Para melhor visualização da produção de gás de síntese, estão apresentadas nas Figuras 14-18 a seletividade (mol produzido/mol convertido) para H₂ e CO para todos os catalisadores estudados.

Observa-se na Figura 14 que a seletividade para H₂ e CO diminui com o passar do tempo, mostrando que para o catalisador 5Ni/Al₂O₃ pode quebrar as moléculas de CH₄ e CO₂, mas não forma somente os produtos almejados, podendo formar coque na superfície catalítica.

Figura 14 – Seletividade em H₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador de 5Ni/Al₂O₃.

Na Figura 15, nota-se que a seletividade para o gás de síntese como o catalisador Ni/15YAl permanece mais estável do que o catalisador suportado em alumina. Possivelmente devido a uma melhor dispersão da fase ativa no suporte formado por Y₂O₃-Al₂O₃.

Figura 15 – Seletividade em H₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador 5Ni/15YAl.

A amostra 5Ni/30YAl, Figura 16, apresentou, também, um comportamento “estável” para a produção de H₂ e CO, durante as 6 h de reação. E pode-se perceber que a razão H₂/CO permanece constante por todo o tempo de estudo.

Figura 16 – Seletividade em H₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador 5Ni/30YAl.

Observando a Figura 17 e a Tabela 5, nota-se que a produção média de gás de síntese para a amostra 5Ni/45YAl é praticamente a mesma da amostra 5Ni/30YAl (Figura 15 e Tabela 5).

Na Figura 18 está apresentada a produção de gás hidrogênio e monóxido de carbono a partir da conversão de metano e dióxido de carbono, sob a ação do catalisador 5Ni/Y₂O₃. Nota-se, com o auxílio da Tabela 5, que a razão H₂/CO não permaneceu constante para essa amostra durante todo o teste catalítico, e que a seletividade para H₂ foi a menor em relação aos demais catalisadores, corroborando com o comportamento na conversão de metano (Figura 12), portanto quanto menor conversão de CH₄ menor produção de H₂ e CO.

Figura 17 – Seletividade em H₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador 5Ni/45YAl.

Figura 18 – Seletividade em H₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador 5Ni/Y₂O₃.

De acordo com as Figuras 14-18, pode-se observar que, os catalisadores que mantêm certa estabilidade para a produção de gás de síntese são as amostras 5Ni/15YAl, 5Ni/30YAl e 5Ni/45YAl, já que o catalisador 5Ni/Al₂O₃ diminuiu a produção de H₂ e CO, e o 5Ni/Y₂O₃ não manteve a razão H₂/CO constante durante o tempo de ensaio catalítico.

5.6.2 – Razão de Alimentação CH₄:CO₂ = 1,5:1 (Proporção do Biogás)

Os perfis de conversão de metano e dióxido de carbono na reforma seca, para todos os catalisadores (5Ni/Al₂O₃, 5Ni/15YAl, 5Ni/30YAl e 5Ni/45YAl), trabalhando na proporção de alimentação de CH₄:CO₂ = 1,5:1, estão apresentados nas Figuras 19 e 20.

Figura 19 – Conversão de CH₄ em função do tempo para as amostras na reação de reforma seca (750 °C): (►) 5Ni/Al₂O₃; (●) 5Ni/15YAl; (■) 5Ni/30YAl; (□) 5Ni/45YAl e (○) 5Ni/Y₂O₃.

Figura 20 – Conversão de CO₂ em função do tempo para as amostras na reação de reforma seca (750 °C): (▶) 5Ni/Al₂O₃; (●) 5Ni/15YAl; (■) 5Ni/30YAl; (□) 5Ni/45YAl e (○) 5Ni/Y₂O₃.

Observa-se que, apenas cerca de 65 % de CH₄ foi convertido em produtos, enquanto que o CO₂ teve praticamente 90 % de conversão. Estes comportamentos podem ser atribuídos a estequiometria da reação entre metano e dióxido de carbono usada na alimentação (reação 3), isto é, 1,5 mol de CH₄ para 1 mol de CO₂.

Assim como foram apresentados os dados da reforma seca na proporção de 1:1 para o metano e o gás carbônico, na Tabela 6 encontram-se os valores de rendimento, seletividade e razão H₂/CO para os catalisadores, 5Ni/Al₂O₃, 5Ni/15YAl, 5Ni/30YAl, 5Ni/45YAl e 5Ni/Y₂O₃, utilizados na reforma seca com proporção de CH₄:CO₂ = 1,5:1.

Tabela 6 – Rendimento, seletividade e razão de H₂ e CO para a reação de reforma seca do metano, a temperatura de 750 °C

Catalisador	Rendimento em H ₂ (mol)	Rendimento em CO (mol)	Seletividade para H ₂ (mol)	Seletividade para CO (mol)	Razão H ₂ /CO
5Ni/Al ₂ O ₃	1,00	1,14	1,86	2,12	0,88
5Ni/15YAl	1,11	1,26	1,76	2,02	0,87
5Ni/30YAl	0,96	1,15	1,68	2,02	0,83
5Ni/45YAl	1,19	1,36	2,20	2,52	0,87
5Ni/Y ₂ O ₃	0,95	1,09	1,72	1,98	0,87

Semelhante à condição 1:1 CH₄:CO₂, a razão H₂/CO para a condição 1,5:1 CH₄:CO₂ também foi inferior a 1, já que houve uma seletividade maior para CO do que para hidrogênio. Entretanto, a seletividade para ambos os gases se manteve mais estável do que na condição apresentada anteriormente. Os gráficos de seletividade de CO e H₂ estão apresentados nas Figuras 21 a 25, para melhor visualização da produção de gás de síntese.

Figura 21 – Seletividade em H₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador de 5Ni/Al₂O₃.

Figura 22 – Seletividade em H₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador 5Ni/15YAl.

Os comportamentos de seletividade para H₂ e CO foram semelhantes para ambas as condições de alimentação, porém na razão do biogás (1,5:1 de metano para dióxido de carbono) o comportamento do catalisador 5Ni/Al₂O₃ se manteve mais estável do que nas condições estequiométricas.

Na Figura 23 está apresentado o perfil de seletividade para o gás de síntese do catalisador 5Ni/30YAl, e verifica-se a razão H₂/CO se mantém constante, apesar de possuir a menor razão do que as outras amostras (Tabela 6). Após 4 h de reação a produção de CO e H₂ são estabilizadas.

Já a amostra 5Ni/45YAl (Figura 24) não apresentou uma estabilidade para a seletividade de monóxido de carbono e gás hidrogênio. E, aparentemente, após 4 h de reação, a tendência é de não formação dos produtos desejados. Entretanto, essa amostra ainda atingiu pontos de alta produção de CO e H₂.

Figura 23 – Seletividade em H₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador 5Ni/30YAl.

Figura 24 – Seletividade em H₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador 5Ni/45YAl.

Observando a Figura 25, pode-se perceber que o catalisador $5\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ não apresenta estabilidade, porém ainda assim é maior do que a apresentada pela amostra $5\text{Ni}/45\text{YAl}$ (Figura 20), o que indica que há uma boa produção de gás de síntese.

Figura 25 – Seletividade em H₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para o catalisador $5\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$.

5.7 - Reforma a Vapor do Metano

Diferente do que acontece na reforma seca, a conversão de metano ao longo do tempo na reforma a vapor (Figura 26) foi bem diversa para alguns catalisadores, sendo que os catalisadores “puros” ($5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $5\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$) apresentaram forte desativação. Isso pode ser atribuído a não retirada do carbono sobre a superfície do catalisador, já que não se trabalhou na razão de $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$ frequentemente trabalhada (entre 7 e 9), portanto não havia excesso de água para remover o carbono depositado na superfície catalítica.

Figura 26 – Conversão de CH_4 em função do tempo para as amostras na reação de reforma a vapor (750°C): ($\blacktriangleright$) $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; ($\bullet$) $5\text{Ni}/15\text{YAl}$; ($\blacksquare$) $5\text{Ni}/30\text{YAl}$; ($\square$) $5\text{Ni}/45\text{YAl}$ e ($\circ$) $5\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$.

Ainda na Figura 26, pode-se observar que a amostra $5\text{Ni}/45\text{YAl}$ se mantém estável durante o período de reação estudado, com conversão de cerca de 90 %. Os catalisadores $5\text{Ni}/15\text{YAl}$ e $5\text{Ni}/30\text{YAl}$, apresentam uma certa estabilidade, apesar de

demonstrarem, também, uma diminuição significativa na conversão de metano após 6 h de reação.

Na Tabela 7 se encontram os resultados de rendimento, seletividade e razão de H₂ e CO para a reforma a vapor de metano. Nota-se uma razão (H₂:CO) muito alta, próximo a 4, é devido a ter-se trabalhado na razão de H₂O:CH₄ = 2.

Tabela 7 – Rendimento, seletividade e razão de H₂ e CO para a reação de reforma a vapor do metano, a temperatura de 750 °C

Catalisador	Rendimento em H ₂ (mol)	Rendimento em CO (mol)	Seletividade para H ₂ (mol)	Seletividade para CO (mol)	Razão H ₂ /CO
5Ni/Al ₂ O ₃	1,50	0,41	5,26	1,43	3,70
5Ni/15YAl	2,73	0,59	3,28	0,71	4,67
5Ni/30YAl	2,34	0,48	3,15	0,65	4,85
5Ni/45YAl	1,52	0,44	1,86	0,54	3,40
5Ni/Y ₂ O ₃	2,36	0,54	2,81	0,64	4,49

A Figura 27 traz os gráficos de seletividade para os catalisadores estudados neste sistema reacional, para uma melhor análise e comparação no desempenho de cada amostra.

Figura 27 – Seletividade em H₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para os catalisadores. (a) 5Ni/Al₂O₃, (b) 5Ni/15YAl, (c) 5Ni/30YAl, (d) 5Ni/45YAl e (e) 5Ni/Y₂O₃.

Apesar dos catalisadores “puros” (sem mistura dos óxidos) apresentarem altos valores de seletividade, eles não mantiveram estabilidade na produção de gás de síntese, diferentemente dos catalisadores com variação de proporção de Y_2O_3 e Al_2O_3 .

5.8 - Reforma Oxidativa do Metano

A Figura 28 mostra os perfis de conversão de CH_4 para a reforma autotérmica do metano (combinação da reforma a vapor com oxidação parcial), para todos os catalisadores estudados.

Figura 28 – Conversão de CH_4 em função do tempo para as amostras na reação de reforma oxidativa (750°C): ($\blacktriangleright$) 5Ni/ Al_2O_3 ; ($\bullet$) 5Ni/15YAl; ($\blacksquare$) 5Ni/30YAl; ($\square$) 5Ni/45YAl e ($\circ$) 5Ni/ Y_2O_3 .

Observa-se que nesta reação de reforma o catalisador 5Ni/30YAl apresentou o melhor resultado, sendo o que teve a maior conversão de metano e o que permaneceu mais estável, diferentemente dos resultados obtidos para as demais reações aqui estudadas.

Isso foi atribuído a estrutura (Hexagonal- YAlO_3), possivelmente, formada quando se trabalha nessas proporções de óxido de ítrio e alumínio, (GANDHI; LEVI, 2005), onde a distribuição do níquel nesse suporte favoreceu a reação de

acoplamento. Além dessa amostra também apresentar uma redutibilidade de níquel de quase 100 % (vide Tabela 4).

Para o acoplamento, foi considerada a seguinte reação global:

Na Tabela 8, estão os valores de rendimento, seletividade e razão entre gás hidrogênio e monóxido de carbono para uma comparação entre os catalisadores utilizados na reforma oxidativa do metano.

Tabela 8 – Rendimento, seletividade e razão de H₂ e CO para a reação de reforma oxidativa do metano, a temperatura de 750 °C

Catalisador	Rendimento em H ₂ (mol)	Rendimento em CO (mol)	Seletividade para H ₂ (mol)	Seletividade para CO (mol)	Razão H ₂ /CO
5Ni/Al ₂ O ₃	0,60	0,34	1,08	0,62	1,74
5Ni/15YAl	0,93	0,48	1,92	0,99	1,94
5Ni/30YAl	0,98	0,51	1,50	0,79	1,90
5Ni/45YAl	1,13	0,60	2,68	1,41	1,90
5Ni/Y ₂ O ₃	0,81	0,42	2,90	1,51	1,92

Pode-se observar que a razão entre H₂/CO é próxima de 2, e que, exceto para o catalisador suportado em alumina, essa razão manteve-se constante (Figura 29), indicando que é possível obter a razão de gás de síntese requerida para a reação de Fischer-Tropsch, utilizando catalisadores de níquel suportados em óxidos de ítrio-alumínio.

Os gráficos referentes à seletividade dos catalisadores estudados encontram-se na Figura 29.

Figura 29 – Seletividade em H₂ e CO (mol produzido/mol convertido) para os catalisadores. (a) 5Ni/Al₂O₃, (b) 5Ni/15YAl, (c) 5Ni/30YAl, (d) 5Ni/45YAl e (e) 5Ni/Y₂O₃.

Na Figura 29a e 29e, nota-se um decaimento da seletividade de CO e H₂ em função do tempo. Os demais catalisadores permaneceram constante na produção desses dois gases, porém observa-se que o catalisador 5Ni/45YAl apresentou os maiores valores de seletividade para a produção de gás de síntese.

5.9 - Análise Elementar – Determinação do Carbono

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 indesejável nas reações de reforma do metano. Evitando-se este processo, tem-se como consequência, para o catalisador, uma vida útil mais longa.

Os resultados obtidos na análise elementar de carbono após 6 h de reação encontram-se na Tabela 9. Pode-se observar que em todos os tipos de reações de reforma o catalisador 5Ni/45YAl foi o que menor produziu carbono, mesmo na reforma oxidativa, na qual não apresentou o melhor desempenho.

Provavelmente, o catalisador 5Ni/45YAl facilite a reação inversa 17 e que as reações 18 e 2 ocorreram paralelamente durante as reações já que os resultados mostraram baixa formação de carbono e quantidade muito pequena de água.

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

$$\Delta G^0_{298\text{K}} = -118 \text{ kJmol}^{-1}$$

Tabela 9 - Teor de carbono depositado sobre os catalisadores durante as reações de reforma

Tipo de Reforma	Catalisador	% mássica de carbono
Reforma Seca (CH ₄ :CO ₂ = 1:1)	5Ni/Al ₂ O ₃	1,32
	5Ni/15YAl	0,7
	5Ni/30YAl	2,2
	5Ni/45YAl	0,5
	5Ni/Y ₂ O ₃	11,2
Reforma Seca (CH ₄ :CO ₂ = 1,5:1)	5Ni/Al ₂ O ₃	4,3
	5Ni/15YAl	0,7
	5Ni/30YAl	1,25
	5Ni/45YAl	0,2
	5Ni/Y ₂ O ₃	4,5
Reforma a vapor	5Ni/Al ₂ O ₃	17,4
	5Ni/15YAl	9,0
	5Ni/30YAl	10,5
	5Ni/45YAl	3,52
	5Ni/Y ₂ O ₃	20,4
Reforma oxidativa	5Ni/Al ₂ O ₃	35,2
	5Ni/15YAl	19,4
	5Ni/30YAl	20,4
	5Ni/45YAl	5,6
	5Ni/Y ₂ O ₃	6,16

Os catalisadores “puros” (5Ni/Al₂O₃ e 5Ni/Y₂O₃) apresentaram quase sempre a maior quantidade de carbono formada, indicando que a combinação dos óxidos favorece a não desativação do catalisador pela ação de deposição de coque.

Ainda na Tabela 9, pode observar que as reações de reforma a vapor e oxidativa apresentaram a maior quantidade de carbono formada na superfície do catalisador. Isto pode ser consequência de que na temperatura da reação de 750 °C as reações 16 , 17 e reversa da reação 2 são favorecidas.

$$\Delta H^0_{298\text{K}} = +131 \text{ kJmol}^{-1} \quad (\text{Reação 18})$$

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

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados de EDX, pode-se concluir que é possível preparar suportes de Y_2O_3 e Al_2O_3 pelo método de coprecipitação, e que o emprego dessa técnica contribui para suportes de áreas relativamente altas, como pôde ser observado nos resultados de determinação de área específica (método B.E.T.).

Os resultados de DRX estão de acordo com a literatura, materiais preparados por coprecipitação permanecem amorfos a temperaturas abaixo de 1000 °C.

Os espectros de absorção de raios-x, obtidos na linha DXAS do LNLS, mostraram que os catalisadores preparados apresentavam-se na forma de óxido de níquel, possuindo uma alta absorção na borda principal (8350 eV), indicando transições $1s \rightarrow 4p$, e que se aquecidos na presença de um gás redutor, eles são reduzidos, apresentando a forma metálica do níquel, com absorção de baixa intensidade na região da pré-borda (8333 eV) devido a transições $1s \rightarrow 3d$.

Os ensaios catalíticos mostraram que os catalisadores de níquel suportados em óxidos de ítrio e alumínio, podem ser usados, de maneira eficiente, na reforma seca do metano, tanto na razão de alimentação de 1:1 ($\text{CH}_4:\text{CO}_2$) quanto na proporção do biogás, para a produção de gás de síntese e na reforma a vapor para a produção de hidrogênio, mesmo na razão de alimentação próxima a estequiométrica. Ainda, o catalisador 5Ni/45YAl demonstrou melhor desempenho nessas duas reações de reforma do metano, pois foi o que apresentou a maior conversão de CH_4 e a menor quantidade de carbono depositado, o que foi atribuído a estrutura garnet, formada nessas proporções de óxido de ítrio e alumínio.

Por fim, os catalisadores também se mostraram ativos para a reforma oxidativa do metano, porém neste tipo de reação, o catalisador que mais se

destacou foi o 5Ni/30YAl. O que foi atribuído a essa amostra também apresentar um alto grau de redução do níquel.

Portanto, catalisadores em que a proporção de ítrio e alumínio estão favoráveis à formação do composto “garnet” (YAG), apresentam um maior desempenho nas reações de reforma do metano e/ou biogás.

7. REFERÊNCIAS

AL -YASSIR N.; MAO R. L. V. Thermal stability of alumina aerogel doped with yttrium oxide, used as a catalyst support for the thermocatalytic cracking (TCC) process: An investigation of its textural and structural properties. **Applied Catalysis A**, v. 317, p. 275–283, 2007.

BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M. Effect of the Y_2O_3 – ZrO_2 support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 352, p. 179-187, 2009.

BELLIDO, J. D. A.; TANABE, E. Y.; ASSAF, E. M. Carbon dioxide reforming of ethanol over Ni/Y_2O_3 – ZrO_2 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 485-488, 2009.

BESSELMANN, S.; FREITAG, C.; HINRICHSSEN, O.; MUHLER, M. Temperature-programmed reduction and oxidation experiments with V_2O_5/TiO_2 catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 21, p. 4633-4638, 2001.

BRAVO, C. A. F.; ASSAF, J. M. Catalisadores $La/Ni/Al_2O_3$ para a reforma de CH_4 com CO_2 . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 10., 1999, Salvador. **Anais...** Bahia: Sociedade Brasileira de Catálise, 1999. v. 02. p. 222-229.

BRAVO, C. A. F.; ASSAF, J. M. Supressão da deposição de carbono em catalisadores Ni/Al_2O_3 aplicados à Reforma do Metano com CO_2 : efeito da adição de cério. In: SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE, 17., 2000, Porto. **Actas...** Portugal: Federação Ibero-americana de Catálise, 2000. 1 CD-ROM.

CASTRO LUNA, A. E.; IRIARTE, M. E. Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified $Ni-Al_2O_3$ catalyst. **Applied Catalysis A**, v. 343, p. 10-15, 2008.

CHEN, Y.G.; TOMISHIGE, K.; FUJIMOTO, K. Formation and characteristic properties of carbonaceous species on nickel-magnesia solid solution catalysts during CH_4 - CO_2 reforming reactions. **Applied Catalysis A**, v. 161, p. 11-17, 1997.

CHEN, Y.G.; YAMAZAKI, O.; TOMISHIGE, K.; FUJIMOTO, K. Noble metal promoted $Ni_{0.03}Mg_{0.97}O$ solid solution catalysts for the reforming of CH_4 with CO_2 . **Catalysis Letters**, v. 39, p. 91-95, 1996.

CHOUDHARY, V. R.; UPHADE, B. S.; MAMMAN, A. S. Oxidative conversion of methane to syngas over nickel supported on commercial low surface area porous catalyst carriers precoated with alkaline and rare earth oxides. **Journal of Catalysis**, v. 172, p. 281-293, 1997.

CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1981. 377 p.

DE ROGATIS, L.; MONTINI, T.; COGNIGNI, A.; OLIVI, L.; FORNASIERO, P. Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts. **Catalysis Today** v. 145 p. 176-185, 2009.

DE SOUZA, R. F.; SIMON, L. C.; ALVES, M. C. M. XAS study of the nickel(α -diimine) catalyst for olefin polymerization. **Journal of Catalysis**, v. 214, p. 165-168, 2003.

DIAS, J. A. C.; ASSAF, J. M. Influence of calcium content in Ni/CaO/ γ -Al₂O₃ catalysts for CO₂-reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 85, p. 59-68, 2003.

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.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 79 p.

FONSECA, A.; ASSAF, E. M. Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors. **Journal of Power Sources**, v. 142, p. 154-159, 2005.

GANDHI, A. S.; LEVI, C. G. Phase selection in precursor-derived yttrium aluminum garnet and related Al₂O₃-Y₂O₃ compositions. **Journal of Materials Research**, v. 20, n. 4, 1017-1025, 2005.

GAYÁN, P.; DUESO, C.; ABAD, A.; ADANEZ, J.; DE DIEGO, L. F.; GARCÍA-LABIANO F. NiO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods. **Fuel**, v. 88, p. 1016-1023, 2009.

HARADA, Y.; UEKAWA, N.; KOJIMA, T.; KAKEGAWA, K. Fabrication of Y₃Al₅O₁₂ - Al₂O₃ eutectic materials having ultra fine microstructure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 235-240, 2008.

HÖHNE, J.; HERTRICH, T.; JOCHUM, J.; PHELAN, K.; STARK, M.; SIMMNACHER, B.; WEILAND, W.; WESTPHAL, W. Energy dispersive X-ray spectroscopy with microcalorimeters. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 520, p. 606-609, 2004.

HOLLERITH, C.; WERNICKE, D.; BÜHLER, M.; FEILITZSCH, F.V.; HUBER, M.; LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT S. Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 60 p. 107–116, 2005.

LI, J. G.; IKEGAMI, T.; LEE, J. H.; MORI, T.; YAJIMA, Y. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 20, p. 2395-2405, 2000.

LI, X.; LI, Q.; WANG, J.; YANG, S.; LIU, H. Synthesis of Nd³⁺ doped nano-crystalline yttrium aluminum garnet (YAG) powders leading to transparent ceramic. **Optical Materials**. v. 29, p. 528-531, 2007.

LIN, K. S.; CHOWDHURY, S.; SHEN C. C.; YEH C. T. Hydrogen generation by catalytic gasification of motor oils in an integrated fuel processor. **Catalysis Today**, v. 136, p. 281-290, 2008.

LUCRÉDIO, Alessandra Fonseca. **Aplicação de catalisadores de níquel e cobalto preparados via precursores do tipo hidrotalcita nas reações de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa do metano**. 2007. 129 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

MALUF, S. S.; ASSAF, E. M. Ni catalysts with Mo promoter for methane steam reforming. **Fuel**. v. 88 p. 1547-1553, 2009.

MARTÍNEZ, R.; ROMERO, E.; GUIMON, C.; BILBAO, R. CO₂ reforming of methane over co-precipitated Ni–Al catalysts modified with lanthanum. **Applied Catalysis A**, v. 274, p. 139-149, 2004.

MAZALI, I. O. EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações. Campinas, 2003. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_italo_exafs.pdf>. Acesso em: 23 set. 2009.

MICHAEL, B. C.; DONAZZI, A.; SCHMIDT, L. D. Effects of H₂O and CO₂ addition in catalytic partial oxidation of methane on Rh. **Journal of Catalysis**, v. 265, p. 117-129, 2009.

MONDAL K. C.; CHOUDHARY V. R.; JOSHI U. A. CO₂ reforming of methane to syngas over highly active and stable supported CoO_x (accompanied with MgO, ZrO₂ or CeO₂) catalysts. **Applied Catalysis A**, v. 316, p. 47–52, 2007.

NAIDJA, A.; KRISHNA, C. R.; BUTCHER, T.; MAHAJAN, D. Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 29, p. 155-191, 2003.

NAKAMURA, J.; AIKAMA, K.; SATO, K.; UCHIJIMA, T. Role of support reforming of CH₄ over Rh catalysts. **Catalysis Letters**, v. 25, p. 265-270, 1994.

NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 5, p. 93-114, 2006.

REZAEI, M.; ALAVI, S. M.; SAHEBDELFARC, S.; YAN, Z. A highly stable catalyst in methane reforming with carbon dioxide. **Scripta Materialia**, v. 61, p. 173-176, 2009

RUCKENSTEIN, E.; HU, Y.H. Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane over NiO/MgO solid solution catalysts. **Industry Engineering Chemical Research**, v. 37, p. 1744-1747, 1998.

RUCKENSTEIN, E.; HU, Y.H. Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts. **Applied Catalysis A**, v. 183, p. 85-92, 1999.

RUCKENSTEIN, 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**, v. 154, p. 185-205, 1997.

SANTOS, D. C.R.M., MADEIRA, L., PASSOS, F. B. The effect of the addition of Y₂O₃ to Ni/ α -Al₂O₃ catalysts on the autothermal reforming of methane, **Catalysis Today**, v. 149, p. 401-406, 2010.

SANZ, O.; ECHAVE, F. J.; SÁNCHEZ, M.; MONZÓN, A.; MONTES M. Aluminium foams as structured supports for volatile organic compounds (VOCs) oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 340, p. 125-132, 2008.

SILVA, A.M.; BARANDAS, A.P.M.G.; COSTA, L.O.O.; BORGES, L.E.P.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B. Partial oxidation of ethanol on Ru/Y₂O₃ and Pd/Y₂O₃ catalysts for hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 129, p. 297-304, 2007.

SU, J.; ZHANG, Q.L.; GU, C.J.; SUN, D.L.; WANG, Z.B.; QIU, H.L.; WANG, A.H.; YIN, S.T. Preparation and characterization of Y₃Al₅O₁₂ (YAG) nano-powder by co-precipitation method. **Materials Research Bulletin**, v. 40, p. 1279-1285, 2005.

SUN G.B.; HIDAJAT K.; WU X.S.; KAWI S. A crucial role of surface oxygen mobility on nanocrystalline Y₂O₃ support for oxidative steam reforming of ethanol to hydrogen over Ni/Y₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis B**, v. 81, p. 303-312, 2008.

SUN J.; QIU, X.P.; WU, F.; ZHU, W.T. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 437-445, 2005.

TAKENAKA, S.; KATO E.; TOMIKUBO Y.; OTSUKA K. Structural change of Ni species during the methane decomposition and the subsequent gasification of deposited carbon with CO₂ over supported Ni catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 219, p. 176-185, 2003.

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

ULLAL, C. K.; BALASUBRAMANIAM, K. R.; GANDHI, A. S.; JAYARAM, V. Non-equilibrium phase synthesis in Al₂O₃-Y₂O₃ by spray pyrolysis of nitrate precursors. **Acta Materialia**, v. 49, n. 14, p. 2691-2699, 2001.

VERYKIOS, X. E. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 28, p. 1045-1063, 2003.

WANG, H.Y.; RUCKENSTEIN, E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: the effect of support. **Applied Catalysis A**, v. 204, p. 143-152, 2000.

WANG, H.Y.; RUCKENSTEIN, E. CO₂ reforming of CH₄ over Co/MgO solid solution catalysts – effect of calcination temperature and Co loading. **Applied Catalysis A**, v. 209, p. 207-215, 2001.

WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 224, p. 370-383, 2004.

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, 2004.

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

ZHANG, X.; LEE, C. S. -M.; HAYWARD, D. O.; MINGOS, D. M. P. Oscillatory behaviour observed in the rate of oxidation of methane over metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 105, p. 283-294, 2005.

ZHU, J.; VAN OMMEN, J. G.; KNOESTER A.; LEFFERTS L. Effect of surface composition of yttrium-stabilized zirconia on partial oxidation of methane to synthesis gas. **Journal of Catalysis**, v. 230, p. 291-300, 2005

ZNAK, L.; STOLECKI, K.; ZIELINSKI, J. The effect of cerium, lanthanum and zirconium on nickel/alumina catalysts for the hydrogenation of carbon oxides. **Catalysis Today**, v. 101, p. 65-71, 2005.