Camila Almeida Alves

Efeito da adição de ZnO em catalisadores Ni-Al₂O₃, Ni-CeO₂, Ni-MgO e Ni-ZrO₂ para Reação de Reforma Seca de Metano

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca do IQSC/USP

**São Carlos
2014**

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus queridos pais por acreditarem em mim e me apoiarem em todos os momentos.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à vida, por me dar a oportunidade de estar aqui hoje.

Agradeço aos meus queridos pais, Luiz Carlos e Clarice por sempre me apoiarem e aconselharem em minhas decisões e nunca desistirem de mim. Por todo o carinho e atenção que tive durante minha vida, pela educação que foi me dada, pela pessoa que sou hoje. Agradeço também a toda minha família, meu irmão (Luiz Junior) e meu sobrinho (Samuel), que, apesar de minha ausência sempre estiveram ao meu lado.

Agradeço ao meu namorado e amigo, Filipe, que me ouve, aconselha e ajuda em todas as áreas da minha vida, seja acadêmica, profissional ou pessoal. Agradeço também à Mãe do Filipe (Márcia) e aos irmãos (Ester e Mateus) por sempre me receberam com carinho em Poços de Caldas.

Agradeço à Prof. Dra. Elisabete Assaf pela orientação e amizade e por me apoiar e acreditar em mim nos momentos difíceis.

Agradeço aos meus amigos de faculdade que continuam me apoiando, especialmente: Milene e Adriano, que apesar de estarem distantes fisicamente no momento, sempre estão dispostos a conversar; Eduardo (Spin) que é um amigo que admiro muito (mesmo sem ele saber).

Agradeço aos amigos de doutorado e laboratório: Alessandra, Amanda, Andressa, Eurico, Fran, Flávia, Flávio, Gui, Jorge, Kariny, Paulo, Renato, Tati, Thaisa Maia, Thaisa Matos, Vivian, Yvan pelas palavras amigas, pelas discussões de resultados, por toda a ajuda e pelos momentos de diversão. Em especial a Alessandra e Fran.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao departamento de Engenharia Química da UFSCAR pelas análises de DRX.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas análises de DRX in situ.

Aos técnicos da CAQI pelas análises de MEV, EDX e Análise Elementar.

Enfim, agradeço a todos que fizeram e fazem parte deste momento.

*“Even the smallest person can change the course of the future.”
The Lord of the Rings - J.R.R. Tolkien*

Resumo

Devido a crescente preocupação com relação ao efeito estufa e com o objetivo de obter produtos de maior valor agregado a partir dos gases CH_4 e CO_2 , este trabalho estudou catalisadores de níquel suportados em diferentes óxidos (Al_2O_3 , CeO_2 , MgO e ZrO_2) promovidos com ZnO aplicados na reação de reforma seca de metano para obter gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Primeiramente foram estudados catalisadores de níquel suportados em ZrO_2 dopados com diferentes teores de zinco: 0%, 5%, 12,5% e 25% a fim de selecionar o catalisador mais promissor para estudos posteriores. Também foram utilizados dois métodos de preparo: impregnação e co-precipitação. Os resultados de DRX mostraram que a adição de zinco estabilizou a fase tetragonal da zircônia em todos os teores de zinco e em ambos os métodos de preparo. As análises de RTP mostraram que os catalisadores impregnados sofreram maior redução do que os co-precipitados e para maiores teores de zinco foram necessárias maiores temperaturas de redução. Os testes catalíticos mostraram que o aditivo zinco não exerceu efeito sobre os catalisadores impregnados, porém para as amostras co-precipitadas notou-se um teor ótimo com relação à conversão de reagentes na reação e o catalisador 5Ni12ZZc apresentou os melhores resultados. A deposição de carbono também foi menor nos catalisadores co-precipitados. No estudo dos diferentes suportes, as análises de DRX sugerem a dopagem de todos os óxidos com zinco, pois houve mudanças no parâmetro de rede em todas as amostras. As análises de RTP mostraram que a adição de zinco diminui a temperatura de redução do catalisador suportado em alumina e, no suporte CeO_2 o efeito é o contrário. Nos testes catalíticos observaram-se efeitos distintos: nos catalisadores Ni-ZnO- CeO_2 e Ni-ZnO- MgO o efeito da adição de zinco causou diminuição na conversão dos reagentes, por outro lado, causou diminuição na deposição de carbono e inibição da formação do carbono grafite; nos catalisadores Ni-ZnO- Al_2O_3 a conversão de reagentes não se alterou com a adição de zinco porém houve uma diminuição na deposição de carbono. Os melhores resultados, portanto, foram apresentados pelo catalisador 5NiZnAl que converteu acima de 80% dos reagentes e não sofreu desativação pela deposição de carbono.

Abstract

Due to the increasing concern related to the greenhouse effect and aiming to obtain products with higher added-value from CH_4 and CO_2 gases, nickel catalysts supported on different oxides (Al_2O_3 , CeO_2 , MgO and ZrO_2) promoted with ZnO were studied and applied to the dry reforming of methane reaction to obtain syngas ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Firstly, ZrO_2 supported Nickel catalysts doped with different zinc content: 0, 5, 12,5 and 25% molar ratio were used to identify and select the best amount of zinc to further studies. Two preparation methods were investigated: impregnation and co-precipitation. The XRD results showed that the zinc addition stabilized the zircon tetrahedral phase of all catalysts from both preparation methods. The TPR analyses showed that the impregnated catalysts reduced more than the co-precipitated ones and higher reduction temperature was needed for the catalysts with higher zinc content. The catalytic tests indicated that the zinc content did not have any effect over the impregnated catalysts, whilst for the co-precipitated samples, a great content was noted and the 5Ni12ZZc catalyst showed the best results. The co-precipitated catalysts also had lower carbon deposition.

In the study of different supports, the XRD analyses showed that the zinc interacts with all the used oxides, because there were changes of the cell parameter of all samples. The TPR analyses indicated that the zinc addition lowers the reduction temperature of the alumina supported catalyst and the effect is opposite for the CeO_2 support. Different effects were observed during the catalytic tests: for the CeO_2 and MgO supported catalysts the effect of zinc addition caused a decrease in the conversion of reactants, but it lowered the deposition of carbon and inhibited the formation of graffiti carbon; for the Al_2O_3 supported catalysts, the reactant conversion was the same with the addition of zinc, however there was a reduction on the carbon deposition. Therefore, the best results were obtained for the 5NiZnAl catalyst, which converted over 80% of the reactants and wasn't deactivated by carbon deposition.

Lista de Figuras

Figura 1 – Reservas provadas de gás natural no Brasil ao longo dos anos.....	16
Figura 2 - Sequência de passos elementares para reações de reforma de CH_4 e deslocamento gás-água sobre catalisadores baseados em Ni ($\rightarrow$ passo irreversível, $\rightleftharpoons$ passo quasi-equilibrado, $\rightleftharpoons$ passo reversível k_i é o coeficiente de velocidade e K_i é a constante de equilíbrio de um dado passo i).	19
Figura 3 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do filamento de carbono formado em um catalisador $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$	21
Figura 4 – Estrutura cristalina da CeO_2 (fluorita). As esferas pequenas são íons Ce^{4+} e as esferas maiores, O^{2-}	26
Figura 5 - Relação espacial entre célula (a) cúbica e (b) tetragonal da ZrO_2 . Os círculos pequenos são os cátions e os círculos sólidos são os ânions. Na figura, a_f é a dimensão da célula unitária da célula cúbica, a e c são parâmetros da célula tetragonal.	30
Figura 6 - Feixe de Raios X incidindo sobre a amostra e sendo difratado.	39
Figura 7 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores e ZrO_2 pura.	46
Figura 8 – Ampliação da região entre $2\theta = 28,5^\circ$ e 32° do difratograma de raios X para evidenciar o deslocamento do pico (111) da ZrO_2 com a introdução de ZnO . ..	47
Figura 9 - Difratomogramas de raios X in situ dos catalisadores co-precipitados em temperatura ambiente e em condições de redução.	48
Figura 10 – Perfis de redução dos catalisadores de níquel e amostra 5NiZnO	49
Figura 11 - Conversão de CH_4 na reação de reforma seca de metano para os catalisadores.	51
Figura 12 – Conversão de CO_2 na reação de reforma seca de metano para os catalisadores.	52
Figura 13 – Razão entre os produtos H_2 e CO produzidos pelos catalisadores.....	53
Figura 14 – Difratomogramas de raios X dos catalisadores 5NiZc e $5\text{Ni}12\text{ZZc}$ após as reações.	54
Figura 15 – Imagem de MEV do catalisador $5\text{Ni}12\text{ZZc}$ após a reação.	55
Figura 16 - Difratomogramas de raios X dos suportes catalíticos.	57
Figura 17 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores impregnados.	58
Figura 18 – Perfis de redução dos catalisadores impregnados.....	60

Figura 19 - Conversão de CH_4 na reação de reforma seca de metano para os catalisadores impregnados.....	61
Figura 20 – Conversão de CO_2 na reação de reforma seca de metano para os catalisadores impregnados.....	61
Figura 21 – Razão entre os produtos H_2 e CO produzidos pelos catalisadores impregnados.....	63
Figura 22 - Difrátogramas de Raios X dos catalisadores impregnados após as reações.	64
Figura 23 - Perfis de redução dos catalisadores co-precipitados com diferentes teores de níquel.....	66
Figura 24 - Conversões de CH_4 e CO_2 na reação de reforma seca de metano para os catalisadores com diferentes teores de níquel.	67
Figura 25 – Razão entre os produtos H_2 e CO produzidos pelos catalisadores com diferentes teores de níquel.	68
Figura 26 – Difrátogramas de Raios X dos catalisadores 10Ni12ZZc e 15Ni12ZZc após a reação.....	69
Figura 27 - Difrátogramas de raios X dos catalisadores 5NiAl, 5NiZnAl e das amostras $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ e Al_2O_3 puros.	71
Figura 28 - Perfis de redução dos catalisadores de 5NiAl e 5NiZnAl.	73
Figura 29 – Conversões de CH_4 e CO_2 dos catalisadores 5NiAl (■,□) e 5NiZnAl (●,○).....	74
Figura 30 – Razão H_2/CO dos catalisadores 5NiAl e 5NiZnAl.....	75
Figura 31 - Difrátogramas de raios X dos catalisadores 5NiAl, 5NiZnAl após a reação.	76
Figura 32 - Imagem de MEV do catalisador 5NiAl após a reação.	78
Figura 33 - Imagem de MEV do catalisador 5NiZnAl após a reação com 5000 vezes de ampliação.....	78
Figura 34 - Imagem de MEV do catalisador 5NiZnAl após a reação com 25000 vezes de ampliação.....	79
Figura 35 - Difrátogramas de raios X dos catalisadores 5NiCe, 5NiZnCe e ZnO-CeO_2 e CeO_2 puros.....	80
Figura 36 – Região ampliada dos difratogramas de raios X para mostrar o deslocamento do pico principal da CeO_2	81

Figura 37 - Perfis de redução dos catalisadores 5NiCe, 5NiZnCe e das amostras CeO ₂ pura e ZnO-CeO ₂	82
Figura 38 – Conversões de CH ₄ e CO ₂ dos catalisadores 5NiCe(■,□) e 5NiZnCe(●,○).....	84
Figura 39 – Razão H ₂ /CO dos catalisadores 5NiCe e 5NiZnCe.....	85
Figura 40 – Difrátogramas de raios X dos catalisadores 5NiCe e 5NiZnCe após a reação.	86
Figura 41 - Imagem de MEV do catalisador 5NiCe após a reação.....	87
Figura 42 - Imagem de MEV do catalisador 5NiZnCe após a reação.	88
Figura 43 - Difrátogramas de raios X dos catalisadores 5NiMg, 5NiZnMg e das amostras ZnO-MgO e MgO puros.	90
Figura 44 - Região ampliada dos difratogramas de raios X para mostrar o deslocamento do pico principal da MgO.	90
Figura 45 - Perfis de redução dos catalisadores de níquel suportados em magnésia.	92
Figura 46 - Conversões de CH ₄ e CO ₂ dos catalisadores 5NiMg(■,□) e 5NiZnMg(●,○).	93
Figura 47 – Razão H ₂ /CO dos catalisadores suportados em magnésia.....	94
Figura 48 – Difrátogramas de raios X dos catalisadores 5NiMg e 5NiZnMg após a reação.	95
Figura 49 - Imagem de MEV do catalisador 5NiMg após a reação.	96
Figura 50 - Imagem de MEV do catalisador 5NiZnMg após a reação com ampliação de 25000 vezes.	97
Figura 51 - Imagem de MEV do catalisador 5NiZnMg após a reação com ampliação de 5000 vezes.	97

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Teores mássicos de níquel e teores molares de zinco obtidos através da análise de EDX.....	44
Tabela 2 - Áreas superficiais dos catalisadores obtidas pelo método BET.	45
Tabela 3 – Valores estimados do parâmetro de rede da ZrO_2 e cristalito de NiO e Ni^0	48
Tabela 4 – Grau de redução de NiO nos catalisadores.....	50
Tabela 5 - Carbono formado para os catalisadores co-precipitados.	53
Tabela 6 - Teores mássicos de níquel e teores molares de zinco obtidos através da análise de EDX.....	56
Tabela 7 - Áreas superficiais dos suportes e catalisadores obtidas pelo método BET.	56
Tabela 8 - Valores estimados do parâmetro de rede da ZrO_2 para os suportes.	58
Tabela 9 - Valores estimados do parâmetro de rede da ZrO_2 para os catalisadores e o tamanho do cristalito de NiO.	59
Tabela 10 - Grau de redução de NiO nos catalisadores impregnados.....	60
Tabela 11 - Carbono formado para os catalisadores impregnados.....	63
Tabela 12 - Teores mássicos de níquel e teores molares de zinco obtidos através da análise de EDX.....	65
Tabela 13 - Áreas superficiais dos catalisadores obtidas pelo método BET.	65
Tabela 14 – Grau de redução de NiO dos catalisadores 10Ni12ZZc e 15Ni12ZZc...67	
Tabela 15 – Formação de carbono nas amostras com diferentes teores de níquel. .69	
Tabela 16 - Teores mássicos de níquel e teores molares de zinco obtidos através da análise de EDX.....	70
Tabela 17 - Áreas superficiais dos catalisadores obtidas pelo método BET.	70
Tabela 18 - Grau de redução de NiO nos catalisadores 5NiAl e 5NiZnAl.	73
Tabela 19 - Formação de carbono nas amostras 5NiAl e 5NiZnAl.....	75
Tabela 20 - Teores mássicos de níquel e teores molares de zinco obtidos através da análise de EDX.....	79
Tabela 21 - Áreas superficiais dos catalisadores obtidas pelo método BET.	80
Tabela 22 - Valores estimados do parâmetro de rede da CeO_2 e cristalito do NiO...82	
Tabela 23 - Grau de redução de NiO nos catalisadores 5NiCe e 5NiZnCe83	
Tabela 24 - Formação de carbono nos catalisadores 5NiCe e 5NiZnCe.85	

Tabela 25 - Teores mássicos de níquel e teores molares de zinco obtidos através da análise de EDX.....	89
Tabela 26 - Áreas superficiais dos catalisadores obtidas pelo método BET.	89
Tabela 27 - Valores estimados do parâmetro de rede da MgO.....	91
Tabela 28 - Grau de redução de NiO nos catalisadores suportados em magnésia. .	92
Tabela 29 - Formação de carbono nas amostras suportadas em magnésia.....	94

Sumário

1	Introdução.....	16
2	Revisão Bibliográfica	19
2.1	Reforma seca de metano	19
2.2	Catalisadores utilizados na RSM	21
2.1.2	Catalisadores de Níquel.....	22
2.3	Suportes.....	23
2.3.1	Propriedades da Al_2O_3	24
2.3.2	Propriedades da CeO_2	26
2.3.3	Propriedades da MgO	28
2.3.4	Propriedades da ZrO_2	29
2.4	Adição de Zinco	32
3	Objetivos.....	34
4	Parte Experimental	35
4.1	Reagentes e Gases.....	35
4.2	Preparação dos catalisadores.....	35
4.2.1	Catalisadores de Ni-ZnO- ZrO_2 preparados por co-precipitação	36
4.2.2	Catalisadores de Ni impregnados em matrizes ZnO- ZrO_2 preparados por co-precipitação	36
4.2.3	Catalisadores de Ni-ZnO- Al_2O_3 , Ni-ZnO- CeO_2 e Ni-ZnO-MgO preparados por co-precipitação	37
4.3	Caracterizações	37
4.3.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
4.3.2	Fisissorção de Nitrogênio – Método BET	38
4.3.3	Difratometria de Raios X (DRX).....	39
4.3.4	Difratometria de Raios X <i>in situ</i> (XPD).....	41

4.3.5	Redução a Temperatura Programada (RTP).....	41
4.3.6	Análise Elementar do Carbono	42
4.4	Testes Catalíticos.....	42
5	Resultados e Discussão	44
5.1	Catalisadores de Ni-ZnO-ZrO ₂ preparados por co-precipitação.....	44
5.1.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	44
5.1.2	Fisissorção de Nitrogênio – Método BET	45
5.1.3	Difratometria de Raios X (DRX).....	46
5.1.4	Difratometria de raios X <i>in situ</i> (XPD)	47
5.1.5	Redução a Temperatura Programada (RTP).....	49
5.1.6	Testes Catalíticos	51
5.1.7	Análise Elementar do Carbono.....	53
5.1.8	Difração de Raios X após as reações.....	54
5.1.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
5.2	Catalisadores de Ni impregnados em matrizes ZnO-ZrO ₂ preparados por co-precipitação.....	56
5.2.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	56
5.2.2	Fisissorção de Nitrogênio – Método BET	56
5.2.3	Difratometria de Raios X (DRX).....	57
5.2.4	Redução a Temperatura Programada (RTP).....	59
5.2.5	Testes Catalíticos	61
5.2.6	Análise Elementar de Carbono.....	63
5.2.7	Difração de Raios X após as reações.....	64
5.3	Catalisadores de Ni-ZnO-ZrO ₂ preparados por co-precipitação simultânea com diferentes teores de Ni.	65
5.3.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	65
5.3.2	Fisissorção de Nitrogênio – Método BET	65
5.3.3	Redução a Temperatura Programada (RTP).....	66

5.3.4	Testes Catalíticos	67
5.3.5	Análise Elementar de carbono.....	68
5.3.6	Difração de Raios X após a reação	69
5.4	Catalisadores de Ni-ZnO-Al ₂ O ₃ , Ni-ZnO-CeO ₂ e Ni-ZnO-MgO preparados por co-precipitação simultânea	70
5.4.1	Catalisadores Ni-Al ₂ O ₃ e Ni-ZnO-Al ₂ O ₃	70
5.4.1.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	70
5.4.1.2	Fisissorção de Nitrogênio – Método BET	70
5.4.1.3	Difratometria de Raios X (DRX)	71
5.4.1.4	Redução a Temperatura Programada (RTP)	72
5.4.1.5	Testes Catalíticos.....	74
5.4.1.6	Análise Elementar de carbono	75
5.4.1.7	Difratometria de Raios X após as reações	76
5.4.1.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	77
5.4.2	Catalisadores Ni-CeO ₂ e Ni-ZnO-CeO ₂	79
5.4.2.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	79
5.4.2.2	Adsorção/dessorção de Nitrogênio – Método BET.....	80
5.4.2.3	Difratometria de Raios X (DRX)	80
5.4.2.4	Redução a Temperatura Programada (RTP)	82
5.4.2.5	Testes Catalíticos.....	84
5.4.2.6	Análise Elementar de carbono	85
5.4.2.7	Difratometria de Raios X após as reações	86
5.4.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	87
5.4.3	Catalisadores Ni-MgO e Ni-ZnO-MgO	88
5.4.3.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	88
5.4.3.2	Fisissorção de Nitrogênio – Método BET	89
5.4.3.3	Difratometria de Raios X (DRX)	89

5.4.3.4	Redução a Temperatura Programada (RTP)	91
5.4.3.5	Testes Catalíticos	93
5.4.3.6	Análise de carbono.....	94
5.4.3.7	Difratometria de Raios X após as reações	95
5.4.3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	95
6	Conclusões	98
7	Referências Bibliográficas	100

1 Introdução

Nos últimos anos a disponibilidade do gás natural no Brasil tem aumentado (Figura 1), porém seu consumo não ultrapassou os 27 bilhões de metros cúbicos em 2011 (ANP), o que torna interessante sua utilização para outros fins, como por exemplo, a produção de gás de síntese (mistura de H_2 e CO), insumo essencial para a indústria química.

O gás de síntese é altamente utilizado na produção de amônia, metanol e em processos Fischer-Tropsch (JALAMA et al., 2006) para produção de combustíveis líquidos, tais como gasolina, diesel e olefinas de cadeias curtas. Estes combustíveis usualmente possuem alta qualidade em termos de características de combustão e teor de enxofre (LIU et al., 2010).

Também há pesquisas sobre a utilização do gás de síntese para a produção de dimetil éter (KHOSHBINA et al., 2012), o qual pode ser utilizado como um combustível alternativo ao diesel (ARCOUMANIS et al, 2008) e possui a vantagem de não emitir NO_x e enxofre em sua queima e causar menos ruído nos motores em que são utilizados.

Figura 1 – Reservas provadas de gás natural no Brasil ao longo dos anos.

Fonte: Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), www.anp.gov.br, Anuário estatístico 2012.

O principal processo para a produção do gás de síntese é a reforma a vapor de metano (RVM) (Equação 1), a qual ocorre em escala industrial utilizando

catalisadores a base de níquel. O maior inconveniente dessa reação é a formação de carbono sobre os catalisadores de níquel.

Há também a reforma seca de metano (RSM) (Equação 2), um processo atrativo por utilizar o CO_2 , gás que agrava o efeito estufa, além de produzir um gás de síntese com baixa razão H_2/CO , o que é desejável em processos como o Fischer-Tropsch.

Porém, assim como na reforma a vapor de metano, minimizar a formação de carbono sobre os catalisadores é um desafio nesse processo. O coque pode ser formado por duas rotas, a Reação de Boudouard (Equação 3) e a Reação de decomposição do metano (Equação 4) e seus efeitos sobre o catalisador são a obstrução do leito catalítico, evitando, assim, o contato dos gases reagentes com a superfície do catalisador bem como a remoção da fase ativa do suporte catalítico, prejudicando e desativando o catalisador.

Termodinamicamente, a reação de Boudouard é exotérmica e a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura; ao passo que a decomposição de metano é endotérmica e a constante de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura.

Por fim, a oxidação parcial de metano (OPM) (Equação 5) consiste em outro processo para a produção de gás de síntese. Esta reação, ao contrário das demais, é exotérmica e envolve a combustão do CH_4 seguida da reforma do CH_4 restante.

A razão H_2/CO é o principal fator que determina qual reação de reforma deve ser utilizada. A produção de H_2 para sua utilização em células combustíveis requer a maior razão H_2/CO possível, sendo mais adequado o uso da RVM. Para processos de Fischer-Tropsch, no qual se utiliza uma razão H_2/CO próxima de 1, as RSM e OPM são as mais indicadas.

Todas as reações de reforma apresentadas necessitam de um catalisador para ocorrerem e os catalisadores mais eficientes são baseados em metais nobres (Pt, Ru, Rh) porém, seu alto custo e baixa disponibilidade dificultam seus usos em escala industrial. Catalisadores de níquel possuem atividade atrativa para as reações de reforma e apresentam um baixo custo quando comparado aos metais nobres, sendo um importante substituto. Porém o níquel é mais susceptível a deposição de coque e a busca por suportes (BITTER et al., 1996; RUCKENSTEIN et al., 1994; ZHANG; VERYKIOS, 1994) e aditivos (HORIUCHI et al., 1996; XU et al., 1999; NAGARAJA et al., 2011) que melhorem seu desempenho catalítico tem sido alvo de pesquisas há muitos anos.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Reforma seca de metano

Os principais atrativos da reforma seca de metano (RSM) são a utilização dos gases CH_4 e CO_2 (abundantes e de baixo custo) e a produção do gás de síntese (H_2 e CO) com baixa razão H_2/CO , que é ideal para processos industriais como produção de amônia, gasolina sintética e diesel. Porém a RSM não é utilizada em escala industrial devido, principalmente, a alta formação de carbono no leito catalítico durante o processo, que desativa o catalisador.

Desvendar o mecanismo da RSM pode auxiliar e nortear futuras pesquisas para o desenvolvimento de catalisadores resistentes a deposição de coque. Wei e Iglesia (2004) estudaram e propuseram um mecanismo para as reações de reforma seca e a vapor de metano sobre catalisadores de níquel, mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Sequência de passos elementares para reações de reforma de CH_4 e deslocamento gás-água sobre catalisadores baseados em Ni ($\rightarrow$ passo irreversível, $\rightleftharpoons$ passo quasi-equilibrado, $\rightleftharpoons$ passo reversível k_i é o coeficiente de velocidade e K_i é a constante de equilíbrio de um dado passo i).

Fonte: Wei, J.; Iglesia, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH_4 with CO_2 or H_2O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. **Journal of Catalysis** v.224, p.370–383, 2004.

Por meio de suas pesquisas, Wei e Iglesia (2004) sugerem que o CH_4 se decompõe a carbono quimissorvido (C^*) através da abstração sequencial de H, que

se torna mais rápida quando os átomos de H são sequencialmente abstraídos das moléculas de CH₄ reagentes. Este processo em cascata leva a um baixo recobrimento da superfície com espécies CH_x* e o C* como o mais abundante intermediário reativo contendo carbono. Este carbono quimissorvido é, então, removido usando o CO₂ ou H₂O como correagentes. Estes passos elementares também explicam a ocorrência da reação de deslocamento gás-água (Equação 6), que normalmente é tratada como um processo cinético independente durante a reação de reforma de CH₄.

Com relação à deposição de carbono, os autores confirmaram que a razão entre as concentrações de reagentes e produtos ($P_{\text{CH}_4}P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$) determina a taxa de crescimento de carbono. Além disso, o tamanho do cristalito de níquel também está relacionado a esta deposição de carbono, quanto maior o cristalito de Ni, maior será a tendência à deposição de carbono.

O tipo do carbono depositado também tem efeito sobre o desempenho dos catalisadores na RSM. Arkatova (2010) estudou a morfologia do carbono depositado em catalisadores de Ni₃Al e Ni₃Al dopado com Mo aplicados na RSM e observou dois tipos de carbono no catalisador Ni₃Al: grafeno, que recobriu partículas grandes de níquel (10-90 nm) e filamentos de carbono com o mesmo diâmetro das partículas de níquel (30-60 nm). Alguns filamentos de carbono se formaram entre as partículas de níquel e o suporte, retirando, assim, a fase ativa do suporte catalítico.

San-José-Alonso e colaboradores (2009) observaram a mesma formação de carbono filamentosos quando estudaram catalisadores de Ni, Co e Ni-Co aplicados em RSM, além de notarem partículas encapsuladas nestes filamentos através de microscopia eletrônica de transmissão.

Guo e colaboradores (2007) estudaram catalisadores de Ni/ MgAl₂O₄ em RSM e relataram a formação de três tipos de carbono que foram identificados através de análise termogravimétrica (ATG) e reações na superfície a temperatura programada. Estas formações foram atribuídas a carbono amorfo e grafítico.

Segundo Sehested, (2006) o carbono filamentosos (Figura 3) é a forma mais destrutiva de carbono formada durante as reações de reforma para os catalisadores, uma vez que o crescimento do filamento faz com que a partícula da fase ativa perca a interação com o suporte e desative.

Figura 3 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do filamento de carbono formado em um catalisador Ni/MgAl₂O₄.

Fonte: Sehested, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts, *Catalysis Today*, v.111, p.103–110, 2006

Cálculos termodinâmicos indicam que a formação de carbono pode ser evitada quando a temperatura é elevada a 1000°C e a razão CO₂/CH₄ é alta, porém tais condições não são desejadas em processos industriais. Por outro lado, pesquisas relatam boas conversões de CH₄ e CO₂ quando a reação é realizada acima de 650°C (CUI et al., 2007, YASYERLI et al., 2011, PAKHARE et al., 2013) e tornam-se necessários, portanto, catalisadores ativos e estáveis física e quimicamente em tais condições.

2.2 Catalisadores utilizados na RSM

Pesquisas apontam que a desativação de catalisadores afetam muitos processos, incluindo as reações de reforma e pode ocorrer por diferentes mecanismos. Bartholomew (2001), Forzatti e Lietti (1999) e Moulijn e colaboradores (2001) concordam que estes mecanismos podem ser classificados em seis tipos distintos: envenenamento, deposição, degradação térmica, transporte da fase ativa pela formação de compostos voláteis, reações indesejadas e atrito.

Como discutido anteriormente, em reações de RSM a deposição de carbono é um dos principais problemas a ser minimizado. Além disso, por se tratar de uma reação que ocorre em temperaturas altas (600-800 °C), os catalisadores empregados devem apresentar estabilidade térmica para que não ocorram degradação térmica e sinterização das partículas da fase ativa.

Bartholomew (2001) afirma que, em atmosfera redutora a estabilidade do cristalito do metal diminui com a redução de seu ponto de fusão, por exemplo, na ordem Ru > Ir > Rh > Pt > Pd > Ni > Cu. Entretanto, esta ordem pode ser afetada

pela interação metal-suporte existente no material utilizado. Ainda neste contexto, promotores ou impurezas podem afetar o processo de sinterização, aumentando ou diminuindo a mobilidade do átomo metálico no suporte.

Pesquisas confirmam (NEMATOLLAHI et al., 2011; REZAEI et al., 2006) que catalisadores baseados em metais nobres como Rh, Ru, Ir apresentam alta estabilidade e altas taxas de conversão de CH_4 e CO_2 quando aplicados na RSM além de ótima resistência à deposição de carbono (NAVARRO et al., 2007). Porém, estes catalisadores possuem alto custo e baixa disponibilidade, sendo necessário o emprego de materiais mais acessíveis economicamente e igualmente eficientes nas reações de RSM.

Edwards e Maitra (1995) mostram que catalisadores de níquel têm sido estudados há muito tempo graças a sua alta atividade na RSM e baixo custo deste metal. Porém, a alta deposição de carbono no leito catalítico é um problema apresentado com o uso desse catalisador. Com isso, a busca por suportes e aditivos que reduzam tal deposição nesse catalisador norteia pesquisas até os dias de hoje.

2.1.2 Catalisadores de Níquel

Os catalisadores de níquel são empregados industrialmente em reações de reforma a vapor de metano (RVM) para a produção de hidrogênio e gás de síntese. Neste contexto, Sehested (2006) expõe quatro desafios que os catalisadores de níquel enfrentam: atividade, envenenamento por enxofre, formação de carbono e sinterização. Devido às semelhanças nos parâmetros reacionais utilizados para a RSM e a RVM, os mesmos desafios podem ser considerados na RSM.

Estudos recentes têm sido realizados para melhorar as propriedades dos catalisadores de níquel frente à reação de RSM. A maior parte das pesquisas tem como foco estudar o efeito do suporte no desempenho dos catalisadores de níquel na reação de RSM e também a adição de metais alcalinos, alcalinos terrosos ou lantanídeos ao níquel com o objetivo de prevenir ou diminuir a deposição de carbono.

Xiancai e colaboradores (2005) estudaram catalisadores de níquel suportados em BaTiO_3 modificados ou não com La_2O_3 para a RSM e concluíram que a adição de La_2O_3 pode impedir a agregação de Ni^0 e diminuir o tamanho do conjunto de partículas, o que reduz a deposição de carbono. Além disso, o lantânio aumenta a

densidade eletrônica dos orbitais d dos átomos de níquel e suprime a formação de carbono além de enfraquecer a acidez do catalisador e beneficiar a adsorção do CO_2 .

Utilizando o mesmo aditivo La_2O_3 , Martínez e colaboradores(2004) estudaram catalisadores NiLa preparados por co-precipitação e notaram melhor dispersão do metal, maiores conversões de reagentes e uma significativa diminuição significativa na formação de carbono durante a reação de RSM.

Além de pesquisas envolvendo aditivos (DAZA et al., 2010; FIDALGO et al., 2010), sabe-se que os suportes possuem grande influência na estabilidade e atividade nos catalisadores de níquel. Assim, pesquisas nessa área são importantes para avaliar a influência do suporte nas reações de RSM.

2.3 Suportes

Um suporte eficiente para a RSM deve possuir algumas características importantes como estabilidade térmica, estocagem de oxigênio (para oxidação do carbono), estabilidade mecânica. Vários suportes catalíticos que são empregados nas reações de RSM possuem algumas dessas características, como por exemplo, Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO e ZrO_2 .

Kis et al. (1998) estudaram as propriedades estruturais de catalisadores NiO- Al_2O_3 e notaram que o grau de interação entre NiO e Al_2O_3 depende do tratamento térmico. Além disso, o tratamento térmico também afeta a redutibilidade do NiO e a área superficial do catalisador, sendo que, a amostra calcinada a 1100°C apresentou uma drástica queda de área superficial que foi atribuída a formação de NiAl_2O_4 .

Gonzalez-Delacruz et al. (2010) estudaram catalisadores de NiO/ CeO_2 preparados pelo método de combustão e notaram que estes catalisadores se mostraram ativos e estáveis durante as duas semanas de reação que foram submetidos, porém houve alta formação de carbono.

Wang e Lu (1998) estudaram a influência do suporte em catalisadores de níquel para RSM. Para isso utilizaram suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 e MgO e notaram que os catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e MgO apresentaram as melhores conversões e estabilidade. Além disso, o catalisador Ni/ MgO apresentou a menor formação de coque entre os catalisadores estudados.

Rezaei et al. (2008) prepararam catalisadores de NiO/ZrO_2 e NiO/ZrO_2 -modificada e obtiveram catalisadores com altas áreas superficiais e estabilidade térmica. Na reação de RSM observaram que a adição de K e La à ZrO_2 aumentou a estabilidade e atividade catalítica, o que atribuíram a maior basicidade dessas amostras.

Devido ao grande número de pesquisas com os suportes Al_2O_3 , CeO_2 , MgO e ZrO_2 , é interessante conhecer um pouco mais sobre as propriedades destes materiais e acompanhar seus empregos e estudos na reação de RSM.

2.3.1 Propriedades da Al_2O_3

A alumina (Al_2O_3) possui várias estruturas de transição que são estáveis à temperatura ambiente. Estas estruturas da alumina ocorrem dentro de várias vias quando hidróxidos de alumínio são desidratados, na sequência: gibbsita $\rightarrow$ boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) $\rightarrow$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\rightarrow$ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\rightarrow$ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\rightarrow$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cada fase exibe um perfil específico de difração de raios X e diferentes características.

A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é extensamente empregada em diversos processos como síntese de amônia, hidrotratamento de derivados do petróleo e nas reações de reforma. Suas características mais apreciadas na catálise são a elevada área superficial e seu baixo custo. Porém, a elevação da temperatura tem efeitos negativos quando este material é utilizado como suporte (CHEN et al, 1996), como por exemplo, a perda de área superficial devido à transformação de fase para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Com isso, aditivos tem sido agregados ao suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com o objetivo de aumentar a resistência térmica desse material e melhorar as propriedades já existentes.

Juan-Juan e colaboradores (2006) estudaram o efeito da adição de K em catalisadores $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ na RSM e, pelas análises de redução a temperatura programada (RTP), notaram que o K aumentou a redutibilidade das espécies de níquel devido a modificação na interação do NiO com o suporte Al_2O_3 . Porém, existe uma quantidade ótima de K (0,2% em massa) adicionado que reduz a formação de carbono, mas não desativa o catalisador. Acima deste valor a conversão de reagentes diminui e torna sua aplicação inviável.

Souza e colaboradores (2012) estudaram catalisadores de Ni suportados em γ - Al_2O_3 modificada com diversos óxidos (CeO_2 , MgO , ZrO_2 e La_2O_3) para a RSM e obtiveram amostras com áreas superficiais elevadas e, em algumas amostras, houve formação de espécies MgAl_2O_4 e NiAl_2O_4 que, segundo os autores, conferiram maior resistência a degradação física e melhor desempenho catalítico a amostra suportada em $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$.

Seo e colaboradores (2009) estudaram o efeito do agente precipitante nas propriedades de catalisadores de $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$. Para isso, utilizaram NH_4OH , KOH , NaOH e Na_2CO_3 e temperatura de calcinação a 700°C e notaram que, quando utilizaram NH_4OH , o tamanho do cristalito de níquel metálico foi o menor e, aumentando assim, sua dispersão. Quando utilizados na reforma a vapor de gás natural liquefeito (LNG), a mesma amostra preparada com NH_4OH apresentou menor deposição de carbono e maiores conversões de reagentes, mostrando que os parâmetros na preparação dos catalisadores também podem afetar suas propriedades.

Além da utilização de Al_2O_3 , pesquisas tem empregado aluminatos (por exemplo, NiAl_2O_4) como suporte devido a sua resistência em altas temperaturas e também à presença de ambientes ácidos ou básicos. Ribeiro e colaboradores (RIBEIRO et al., 2010) sintetizaram NiAl_2O_4 pelo método da combustão com diferentes proporções de ureia e nitrato. Estes materiais foram testados na RSM e apresentaram altas conversões de CH_4 e CO_2 e foram estáveis durante todo o tempo de reação (40 h).

Sahli e colaboradores (2006) estudaram três tipos de catalisadores de NiAl_2O_3 preparados pelo método sol-gel: aluminato estequiométrico, com excesso de níquel e com excesso de alumínio. Eles notaram que com excesso de níquel há formação de NiO na superfície do aluminato, que favorece a redução do níquel em temperaturas mais baixas. Para reduzir a deposição de coque é necessário que as partículas de níquel sejam pequenas e, para isso, o uso do aluminato estequiométrico torna-se favorável. Os autores obtiveram conversões de CH_4 e CO_2 semelhantes para as três amostras, porém enfatizam a necessidade de maiores pesquisas em sistemas desse tipo.

2.3.2 Propriedades da CeO_2

Catalisadores suportados em ceria têm atraído atenção dos pesquisadores devido a alta capacidade de estocagem de oxigênio da CeO_2 que, nas reações de reforma, são extremamente úteis para a oxidação do coque que é depositado na superfície do catalisador. Os papéis importantes da ceria nas reações catalíticas são a geração e a participação das espécies de oxigênio encontradas na superfície e a presença de vacâncias aniônicas (TROVARELLI et al., 1995). Estas propriedades estão relacionadas à existência de dois estados de oxidação para o elemento Ce (trivalente e tetravalente) e a transferência de carga entre Ce^{4+} e O^{2-} (ZEC et al., 2009).

A Figura 4 mostra a estrutura cristalina da CeO_2 cúbica (fluorita) na qual pode-se observar que os íons O^{2-} estão colocados nos vértices do cubo e fica clara a coordenação de cada íon Ce^{4+} com 8 íons O^{2-} . Além disso, nota-se que há sítios octaédricos vazios na estrutura e os sítios tetraédricos estão ocupados pelos átomos de oxigênio.

Figura 4 – Estrutura cristalina da CeO_2 (fluorita). As esferas pequenas são íons Ce^{4+} e as esferas maiores, O^{2-} .

Fonte: SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry, an introduction**. 3 ed. Broken Sound Parkway NW: CRC Press Taylor & Francis Group, 2005, p.44.

A adição de outros óxidos tem sido investigada com o objetivo de aumentar a estabilidade térmica e a estocagem de oxigênio deste material, como por exemplo: $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (USMEN et al., 1995), $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ (BENSALEM et al., 1995), $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (FALLY et al., 2000; DATURI et al., 2000). A incorporação destes óxidos visa o

aumento da concentração de defeitos necessários para a mobilidade do oxigênio e a estabilidade térmica.

Pesquisas mostram que quando ítrio é adicionado a céria, por exemplo, cátions Y^{3+} substituem cátions Ce^{4+} da estrutura cristalina para criar vacâncias aniônicas de oxigênio extrínsecas (as quais são geradas pela introdução de um elemento (dopante) que não pertence a rede cristalina original) e diminuir as vacâncias de oxigênio intrínsecas (as quais são geradas por mudanças que ocorrem no óxido da rede cristalina original). Desse modo, o aditivo inibe a habilidade do CeO_2 de perder seu oxigênio para formar Ce^{3+} (MOGENSEN et al., 1994). As vacâncias intrínsecas são geradas através da redução da céria de acordo com o processo redox:

Onde O_o^x é um íon O^{2-} em seu sítio normal no cristal da CeO_2 e V_o^{**} é uma vacância de oxigênio positiva. Oxigênio adicional é removido do material quando o dopante ítrio é incorporado no cristal. Isto procede de acordo com a Equação 8:

Portanto, a formação de vacâncias de oxigênio extrínsecas pela adição de ítrio desloca a Equação 7 para a esquerda, resultando no decréscimo de Ce^{3+} na estrutura cristalina.

Este efeito foi observado por Wang e colaboradores (2001) quando trabalharam com catalisadores de níquel suportados em céria dopada com ítrio para RSM. Os pesquisadores concluíram que a céria aumentou drasticamente a atividade e resistência a coque nos catalisadores de níquel devido ao efeito sinérgico entre o níquel e as vacâncias de oxigênio da céria.

Xu e colaboradores (2006) estudaram catalisadores $Ce_{1-x}Ni_xO_2$ preparados por co-precipitação e compararam com catalisadores Ni/CeO_2 e Ni/Al_2O_3 e, pela análise de DRX identificaram a formação de $Ce_{1-x}Ni_xO_2$ e NiO em todas as amostras. Nas reações de reforma de metano com CO_2 e O_2 , observaram que os catalisadores mistos exibiram boa atividade e uma forte resistência a deposição de carbono, enquanto que os catalisadores suportados em CeO_2 e Al_2O_3 desativaram rapidamente, mostrando que a interação dos óxidos CeO_2 e NiO trouxe benefícios à reação.

Wang e Lu (1998) prepararam catalisadores de níquel suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com CeO_2 por impregnação e testaram na RSM. Eles notaram que os catalisadores suportados em alumina exibiram maior atividade e estabilidade, porém houve alta formação de coque. Já para os catalisadores suportados em céria, a atividade foi mais baixa, porém houve baixa formação de coque. O catalisador suportado na matriz $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ obteve altas conversões, estabilidade e alta resistência a formação de carbono e isto foi atribuído a natureza do suporte e sua interação com o metal níquel. Os pesquisadores afirmam que a adição de CeO_2 ao sistema $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aumentou a dispersão do Ni e a reatividade do carbono depositado.

Taufiq-Yap e colaboradores (2013) estudaram catalisadores de níquel suportados em $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ com diferentes teores de CeO_2 e preparados por coprecipitação na RSM. Os autores afirmam que os catalisadores suportados em suportes mistos apresentaram melhores propriedades quando comparados com Ni/CeO_2 e Ni/SiO_2 em termos de redutibilidade, basicidade, tamanho de cristalito de níquel e dispersão metálica. Esses autores notaram também que a presença do CeO_2 na sílica diminuiu a deposição de carbono e aumentou a atividade do catalisador.

2.3.3 Propriedades da MgO

Suportes baseados em MgO têm sido empregados em catalisadores de níquel devido a suas estruturas similares, o que os torna completamente miscíveis entre si e formam solução sólida do tipo substitucional, na qual átomos de Ni substituem átomos de Mg na estrutura cristalina.

Com isso, Hu e Ruckenstein (1997) pesquisaram catalisadores de níquel suportados em MgO preparados por impregnação e mistura física e aplicaram na RSM. Eles notaram que, para o catalisador preparado por impregnação, com apenas 1,5 h de calcinação todo o NiO formou solução sólida com o MgO, enquanto que, para o método da mistura física, apenas uma fração do NiO formou a solução sólida. Na reação de RSM, notaram que a fração de CO_2 convertido em CO depende da quantidade de solução sólida NiO-MgO presente no material, sendo que, quanto maior a fração de solução sólida presente maior foi a formação de CO.

Os mesmos pesquisadores utilizaram catalisadores de Ni/MgO na OPM (RUCKENSTEIN; HU, 1999) e concluíram que a solução sólida NiO-MgO possui alta

estabilidade e seletividade quando comparado ao catalisador preparado por mistura física de NiO e MgO. Além disso, teores de NiO entre 9,7% a 30% possuem maiores atividades, seletividades e estabilidades, sendo que, baixas quantidade de NiO comprometem a atividade e seletividade do catalisador enquanto que altas porcentagens comprometem a estabilidade.

Bradford e Vannice (1996) estudaram catalisadores de níquel suportados em TiO₂, MgO, SiO₂ e C* (carbono ativo) aplicados na RSM. Os autores observaram que os catalisadores suportados em TiO₂ e MgO apresentaram baixa formação de carbono quando comparados aos outros dois suportes. O catalisador Ni/MgO se mostrou ativo e estável durante 44 h de reação, o que foi atribuído a formação da solução sólida NiO-MgO parcialmente reduzida.

Pesquisas mostram que a presença de aditivos pode melhorar a estabilidade de catalisadores Ni/MgO. Frusteri et al. (2001), por exemplo, estudaram catalisadores de Ni/MgO dopados com K e aplicaram na RSM. Eles notaram que a presença do K alterou as propriedades eletrônicas e geométricas do sistema Ni/MgO o que induziu uma alta resistência contra deposição de coque e sinterização. Os catalisadores dopados mostraram, também, maior estabilidade durante a reação, apesar de exibirem baixas conversões de CH₄ e CO₂.

2.3.4 Propriedades da ZrO₂

A ZrO₂ possui alta estabilidade térmica, fator desejado na reação de reforma seca de metano, uma vez que esta ocorre a temperaturas acima de 700°C. A temperatura de fusão da ZrO₂ é 2700°C e ela possui três estruturas cristalinas: monoclinica estável até 1200°C, tetragonal estável entre 1200 a 1900°C e cúbica estável acima de 1900°C (Figura 5).

Uma das propriedades mais interessantes da ZrO₂ do ponto de vista da catálise é a facilidade para combinar-se com outros óxidos e formar soluções sólidas. Quando há formação de solução sólida entre um óxido (MO ou M₂O₃) e a ZrO₂, a fase tetragonal ou cúbica pode ser estabilizada em temperaturas mais baixas do que as mencionadas acima, resultando na formação de vacâncias de oxigênio (TROVARELLI et al., 2001; YAMAGUCHI et al., 1994), pois a inserção dos íons M²⁺ ou M³⁺ causa um desbalanceamento de cargas da rede cristalina da ZrO₂ que é

compensado pela saída de ions O^{2-} . As vacâncias trazem melhorias nas propriedades da ZrO_2 , como sua condutividade iônica.

A inserção dos íons M^{2+} e M^{3+} se dá pela substituição de um íons Zr^{4+} na rede cristalina da ZrO_2 , que pode ser representada pelas Equações 9 e 10, respectivamente.

Onde M_{Zr}'' e M_{Zr}' representam os aditivos bivalente e trivalente, respectivamente, posicionados no sítio da Zr; Zr_{Zr}^x representa a Zr em um sítio regular e V_o^{**} representa uma vacância de oxigênio. Quando o cátion Zr^{4+} é substituída por um cátion bivalente, gera-se uma quantidade x de vacâncias de oxigênio enquanto que a substituição de um cátion trivalente gera x/2 vacâncias de oxigênio.

Yang et al. (2008) estudaram materiais sintetizados com ZrO_2 e Y_2O_3 e notaram que a presença de Y_2O_3 estabilizou a fase cúbica da ZrO_2 e, por meio de medidas de foto-luminescência evidenciaram a presença de vacâncias de oxigênio nesses materiais.

Figura 5 - Relação espacial entre célula (a) cúbica e (b) tetragonal da ZrO_2 . Os círculos pequenos são os cátions e os círculos sólidos são os ânions. Na figura, a_f é a dimensão da célula unitária da célula cubica, a e c são parâmetros da célula tetragonal.

Fonte: TROVARELLI, A.; BOARO, M.; ROCCHINI, E.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G. Journal of Alloys and Compounds, v.323-324, p.584-591, 2001.

Srinivas e colaboradores (2003) utilizaram catalisadores $\text{NiO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ na reforma a vapor de etanol e identificaram diferentes espécies de níquel nessas amostras, resultantes de interações com o suporte. Utilizando análises de ressonância paramagnética eletrônica eles confirmaram a presença de vacâncias de oxigênio no material e atribuíram as mudanças no comportamento catalítico à estocagem de oxigênio.

Em nosso grupo de pesquisa (Reatores Químicos e Catálise Heterogênea, IQSC-USP), alguns estudos foram realizados utilizando catalisadores de níquel suportados em ZrO_2 modificada. Bellido e colaboradores (2009) estudaram catalisadores de níquel suportados em ZrO_2 modificada com CaO . Os suportes foram preparados por polimerização e os catalisadores por impregnação. Eles notaram que a adição de CaO estabilizou a fase tetragonal da zircônia evidenciado pela análise de DRX. Através de medidas de condutividade elétrica, os autores confirmaram a existência de vacâncias de oxigênio e notaram que, para o catalisador com 14% de CaO no suporte, houve uma queda na condutividade em relação ao catalisador com 8% o que atribuíram ao aparecimento de pares dopante-vacância ou vacância-vacância. Nos testes catalíticos nota-se que o melhor desempenho foi apresentado pelo catalisador com 8% de CaO .

Bellido e Assaf (2009) também estudaram catalisadores de níquel suportados em ZrO_2 modificada com Y_2O_3 . Novamente, através da análise de DRX, confirmaram a estabilização da fase tetragonal da ZrO_2 com a presença do aditivo e observaram um comportamento semelhante na RSM. O catalisador contendo 8% de Y_2O_3 apresentou o melhor desempenho enquanto que com 14% de Y_2O_3 houve uma queda no desempenho.

Em outro trabalho do grupo, Asencios, Rodella e Assaf (2013) prepararam catalisadores de $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ pelo método da polimerização em uma única etapa e aplicaram na reforma seca de biogás. Os autores, através das análises de DRX, confirmaram a estabilização da fase tetragonal da zircônia e também notaram que o pico relativo ao NiO foi deslocado para menores ângulos de Bragg, provavelmente devido a formação de solução sólida entre NiO e Y_2O_3 . Os testes catalíticos mostraram que a presença de ítrio provocou uma diminuição de carbono filamentosos depositado e o catalisador contendo 20% de Y_2O_3 apresentou os melhores desempenhos catalíticos.

Asencios, Nascente e Assaf (2012) estudaram catalisadores de NiO-MgO-ZrO₂ preparados por polimerização em uma única etapa e aplicaram na OPM. Eles concluíram que a adição de MgO melhora o desempenho catalítico na OPM e o catalisador contendo 20% de MgO apresentou a menor formação de carbono e uma das melhores conversões de reagentes. Esta melhora pode ser devido a incorporação de Mg²⁺ tanto na rede cristalina da ZrO₂ quanto de NiO.

Seguindo o contexto de estabilização da fase tetragonal da ZrO₂, Stefanic e colaboradores (2009) estudaram a influência do tratamento térmico em sistemas ZnO-ZrO₂ e observaram que há estabilização da fase tetragonal da zircônia com a adição de zinco quando a amostra é calcinada a temperaturas de até 600°C. Eles também determinaram que a solubilidade do zinco em zircônia é de 25% em teor molar. Os autores não utilizaram as amostras em reações de reforma.

2.4 Adição de Zinco

O ZnO é altamente empregado em catalisadores de cobre para síntese de metanol (LUENGO et al., 1997; STOCZYFISKI et al., 2004; BARTLEY; BURCH, 1988) e reforma a vapor de metanol (AGRELL et al., 2003; HUANG et al., 2009; MATSUMURA; ISHIBE, 2009), e em catalisadores de níquel para reforma a vapor de etanol (ZHU et al., 2008).

As funções do ZnO na síntese catalítica do metanol vão desde a prevenção da sinterização do Cu e remoção de substâncias que podem envenenar o catalisador até o fornecimento de hidrogênio atômico para a reação devido ao efeito spillover do hidrogênio sobre o ZnO (SPENCER, 1998). Nas reações de reforma de metanol e etanol, a função principal deste aditivo é a aumentar a dispersão e melhorar as propriedades redox das fases do cobre (ZHANG et al., 2013).

Além disso, Zhu e colaboradores (ZHU et al., 2011) estudaram catalisadores de níquel suportados em SiO₂ dopados com diversos metais, sendo um deles o zinco e concluíram que os catalisadores Ni-La/SiO₂ e Ni-Zn/SiO₂ exibiram as melhores estabilidades na reforma seca de metano.

Levando em consideração as recentes pesquisas empregando o zinco em reações de reforma de etanol e metano e, sabendo que este óxido pode interagir com o suporte ZrO₂, melhorando suas propriedades e auxiliando na remoção de carbono, são necessários estudos envolvendo o ZnO e os principais suportes

estudados (Al_2O_3 , CeO_2 , MgO e ZrO_2) na reação de reforma seca de metano, principalmente levando em consideração o baixo número de trabalhos utilizando os mesmos para este fim (ZHU et al., 2011).

3 Objetivos

Os objetivos gerais deste trabalho foram investigar o efeito da adição de diferentes teores de ZnO (0, 5, 12,5 e 25%) em catalisadores Ni-ZrO₂ preparados por dois métodos diferentes (co-precipitação simultânea e impregnação) e testá-los na reação de reforma seca de metano.

A partir desse primeiro estudo, foi selecionado o método de preparo e o teor de ZnO que apresentou os melhores resultados de conversão de reagentes na reação. Com estes parâmetros, foi avaliada a adição de zinco em catalisadores Ni-Al₂O₃, Ni-CeO₂ e Ni-MgO na reação de reforma seca de metano.

4 Parte Experimental

4.1 Reagentes e Gases

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Alfa Aesar)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Sigma-Aldrich)
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	(Sigma-Aldrich)
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	(Synth)
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Alfa Aesar)
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(Alfa Aesar)
NaOH	(Synth)
Hidrogênio (ultrapuro)	(AGA)
Nitrogênio (ultrapuro)	(AGA)
Ar sintético	(AGA)
Mistura para RTP ($\text{H}_2 = 1,96\%$; Ar: Balanço)	(AGA)

4.2 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores de níquel foram preparados com teor mássico de níquel de 5% para todas as amostras. A fim de verificar a influência do teor de zinco nas amostras, foram utilizados teores molares de zinco em relação ao zircônio de 0, 5, 12,5 e 25. As amostras foram preparadas por dois métodos: método da co-precipitação e método da impregnação de níquel em suportes ZnO-ZrO_2 co-precipitados, que serão detalhados a seguir.

Após os testes catalíticos, cujos resultados serão apresentados futuramente, selecionou-se o catalisador com maior atividade na reação de reforma seca de metano, o qual foi preparado variando-se o teor mássico de níquel em 10 e 15% com o objetivo de avaliar sua influência.

Por fim, foram preparados catalisadores de níquel em Al_2O_3 , CeO_2 e MgO e estes óxidos modificados com ZnO pelo método de co-precipitação. Os teores de níquel e zinco utilizados foram os mesmos que apresentaram os melhores resultados nas etapas anteriores (5% em massa de níquel e teor molar de 12,5% de zinco).

4.2.1 Catalisadores de Ni-ZnO-ZrO₂ preparados por co-precipitação

Para a primeira etapa, os precursores catalíticos foram preparados por meio da co-precipitação simultânea de soluções aquosas dos sais Ni(NO₃)₂.6H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O e ZrOCl₂.8H₂O em uma solução aquosa de NaOH 1 M. As soluções dos sais foram adicionadas gota a gota na solução de NaOH sob agitação e controle do pH, o qual foi mantido na faixa de 9-10.

Após a precipitação dos hidróxidos, a mistura foi mantida em água mãe por 2 h e depois filtrada a vácuo e lavada com água destilada por mais 2 h. As amostras foram secas em estufa por 12 h e, posteriormente, calcinadas em atmosfera oxidante a 500 °C por 3 h utilizando uma rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹.

A nomenclatura adotada para os catalisadores co-precipitados é 5Ni5ZZc, por exemplo, no qual os números são referentes aos teores utilizados de níquel e zinco e a letra “c” se refere ao método de preparo.

4.2.2 Catalisadores de Ni impregnados em matrizes ZnO-ZrO₂ preparados por co-precipitação

Os catalisadores impregnados foram preparados utilizando-se matrizes ZnO-ZrO₂ preparadas previamente pela co-precipitação dos sais: Zn(NO₃)₂.6H₂O e ZrOCl₂.8H₂O. Para a precipitação foi utilizado o mesmo procedimento anterior (item 4.2.1) e o mesmo tratamento térmico.

Para a impregnação do níquel e preparação dos precursores catalíticos, quantidades apropriadas de cada suporte foram adicionados a um balão de fundo redondo juntamente com uma solução de Ni(NO₃)₂.6H₂O. O balão foi colocado em um evaporador rotativo até a eliminação do excesso de água e a amostra foi, então, mantida em estufa por 12 h. Após secas, as amostras foram calcinadas em atmosfera oxidante a 500 °C por 3 h utilizando uma rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹.

A nomenclatura desses catalisadores segue o mesmo princípio dos catalisadores anteriores, com adição de uma letra “i” ao final, identificando o método de preparação.

4.2.3 Catalisadores de Ni-ZnO-Al₂O₃, Ni-ZnO-CeO₂ e Ni-ZnO-MgO preparados por co-precipitação

A partir da análise dos resultados obtidos para os catalisadores com ZrO₂, determinou-se que o método da co-precipitação e o teor molar de zinco de 12,5% apresentaram os melhores resultados de atividade catalítica. Portanto, a co-precipitação foi empregada para o preparo dos catalisadores utilizando os óxidos Al₂O₃, CeO₂ e MgO.

Os sais utilizados para a precipitação dos precursores foram Al(NO₃)₃.9H₂O, Ce(NO₃)₃.6H₂O, Mg(NO₃)₂.6H₂O e o procedimento realizado foi o mesmo descrito no item 4.2.1.

A nomenclatura utilizada para estes catalisadores foi 5NiAl, 5NiCe, 5NiMg e 5NiZr para os catalisadores sem adição de zinco e 5NiZnAl, 5NiZnCe, 5NiZnMg e 5NiZnZr para os catalisadores contendo o aditivo.

4.3 Caracterizações

4.3.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de EDX permite o mapeamento da superfície do catalisador e, com isso, pode-se observar como os átomos estão nela distribuídos.

Nesta análise, os raios X atravessam uma fina janela de berílio após incidirem na amostra e passam por um cristal de Si dopado com Li. Este cristal produz cargas elétricas proporcionais à energia dos fótons (E), que está relacionada com a frequência da onda eletromagnética de raios X (ν), pela equação $E=h\nu$, sendo h a constante de Planck.

Através de uma reformulação da equação de Moseley (Equação 11) pode-se obter uma relação entre a energia do fóton (E) e o número atômico do elemento que emitiu tal fóton:

$$\nu^{1/2} \propto Z \quad (\text{Equação 11})$$

$$(E/h)^{1/2} = ZC \quad (\text{Equação 12})$$

Onde: E= fótons de energia

h= constante de Planck

Z= número atômico do elemento

C= constante

Os fótons de energia correspondentes a todo o espectro de raios X atingem o detector de EDX quase que simultaneamente e o processo de medida é rápido, o que possibilita a análise de todos os comprimentos de onda simultaneamente. O espectro de raios X consiste de uma série de picos representativos de cada elemento na amostra.

Para as análises, foram feitas pastilhas dos catalisadores que foram coladas em fita adesiva de carbono de dupla face e, em seguida, a borda da pastilha foi envolvida em tinta prata.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para visualizar os depósitos carbonáceos e as características morfológicas dos catalisadores após a reação de reforma seca de metano. A amostra foi suspensa em etanol, sonificada, disposta sobre uma placa e recoberta com ouro por pulverização catódica.

Os resultados de EDX e de MEV foram obtidos em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detector de Si Li Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 keV, acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, “dead time” de 30%, corrente de 3,12 A e I probe de 950 pA. A área analisada foi de 630x630 μm .

4.3.2 Fisissorção de Nitrogênio – Método BET

A área superficial específica dos suportes e catalisadores foi determinada por fisissorção de N_2 à 77K, utilizando método BET para o cálculo, em um equipamento Quantachrome Nova 1000e, versão 10.02, baseado na Equação 13.

$$\frac{1}{n^a \times (1 - P/P_0)} = \frac{1}{c \times n_m^a} \times \frac{(1 - P/P_0)}{P_0} + \frac{1}{n_m^a} \quad \text{Equação 13}$$

Onde n_m^a é a quantidade de gás adsorvido na superfície como uma monocamada (mol.g^{-1}), P é a pressão de do gás (nitrogênio) no sistema gás-sólido,

P_0 é pressão de vapor do gás na temperatura da isoterma e c é constante relativa às entalpias de adsorção e condensação do gás.

A área específica (S), será dada pela Equação 14.

$$S = n_m^a N a_m \text{ (m}^2\cdot\text{g}^{-1}\text{)} \quad \text{Equação 14}$$

Onde: a_m é a área ocupada por uma molécula adsorvida e N é o número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Para cada análise, a amostra foi colocada em um porta-amostra onde foi tratada à vácuo e à 190°C por 2 h para degaseificação. Após este período, a amostra foi transferida para a unidade de adsorção na qual o nitrogênio líquido entrou em contato com o porta-amostras e a análise se iniciou com a passagem de gás nitrogênio pela amostra, condensando. As pressões (P/P_0) foram variadas enquanto a adsorção ocorria.

4.3.3 Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica permite identificar a estrutura cristalina dos sólidos por meio de efeitos de interferência causados pela difração de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda, os chamados raios X. A amostra, na forma de pó, é submetida a um feixe monocromático de raios X, os quais interagem com os elétrons da rede cristalina, provocando várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas, Figura 6.

Figura 6 - Feixe de Raios X incidindo sobre a amostra e sendo difratado.

As condições para que ocorra a interferência construtiva dos feixes espalhados pelos planos do cristal são descritas pela Lei de Bragg (Equação 15).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 15})$$

onde n é a ordem de difração (número inteiro), λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância entre os planos e θ é o ângulo entre o raio X incidente e o plano de rede (SMART, L.E.; MOORE, E.A., 2005).

Para as análises de difração de raios X foi utilizado o equipamento Rigaku Multiflex X-Ray. As condições de operação foram:

Potência: 40kV/40mA

Tubo de Cu: $\lambda_{K\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$

Intervalo de varredura: 2θ de 20° a 80°

Velocidade de varredura: 2°min^{-1}

Os difratogramas obtidos foram analisados e comparados com a base de dados PDF (Powder Diffraction File) no qual se pode identificar a estrutura cristalina presente nos catalisadores. Foram obtidos também dados como largura a meia altura e a distância interplanar, os quais foram utilizados para estimar o tamanho do cristalito de níquel nas amostras através da Equação de Scherrer (Equação 16) e obter o valor do parâmetro de rede, a , da zircônia (Equação 17), respectivamente.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta\cos(\theta)} \quad \text{Equação 16}$$

Onde D é o diâmetro médio da partícula, K é uma constante que depende do formato da partícula (para esferas $K = 0,94$), λ é o comprimento de onda utilizado na análise, θ é o ângulo de difração e β é a largura na metade da altura do pico de difração.

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Equação 17}$$

Onde d é o espaçamento interplanar e h , k e l são os índices de Miller do plano que se pretende analisar.

4.3.4 Difractometria de Raios X *in situ* (XPD)

Difratogramas de raios X foram obtidos *in situ* em temperatura ambiente e sob condições de redução na Linha de feixe XPD-10B no Laboratório Nacional de Luiz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brazil) utilizando radiação síncrotron. Somente os catalisadores co-precipitados foram submetidos a essa técnica, que permitiu identificar as espécies formadas após o processo de redução. As medidas foram feitas no modo de reflexão, em um intervalo de 2θ de 35 a 60°, usando radiação Cu-K α , com resolução de 4,3 eV, calibrado com monocromador Si (111). As amostras oxidadas foram aquecidas, *in situ*, sob fluxo de H₂, de 25 até 700 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹.

4.3.5 Redução a Temperatura Programada (RTP)

Esta técnica permite avaliar as fases redutíveis presentes nas amostras.

Para as análises de RTP utilizou-se um equipamento Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3), com um detector de condutividade térmica. As análises de RTP foram realizadas pela introdução da amostra no reator tubular de quartzo em forma de “U”, o qual foi colocado no forno que possui um controlador com módulos de programação de rampa de aquecimento e patamares de temperatura. As medidas de consumo de hidrogênio foram feitas por meio de um detector de condutividade térmica (TCD). A amostra de catalisador (100 mg) foi depositada sobre o leito, de forma que o gás redutor não pudesse arrastá-la.

O conjunto foi aquecido a uma taxa de 5 °C.min⁻¹ sob fluxo gasoso de 30 mL.min⁻¹ H₂/Ar (1,98% v/v). O aquecimento foi até a temperatura de 1000 °C tanto para os suportes quanto para os catalisadores de níquel suportados. Esta temperatura foi mantida por 30 minutos.

Um padrão de cobre foi utilizado para calcular o consumo de hidrogênio, tanto nos suportes quanto nos catalisadores, onde existe um consumo equimolar de óxido de cobre e hidrogênio, segundo a Equação 18.

Equação 18

Os picos de redução dos perfis de RTP foram integrados e relacionados ao consumo de hidrogênio relativo à redução dos diferentes óxidos, sejam suportes ou óxidos impregnados (NiO).

4.3.6 Análise Elementar do Carbono

Análise elementar foi utilizada para determinar a porcentagem de carbono formado após a reação de reforma seca de metano. A análise é realizada em três passos: retenção dos catalisador em um porta-amostras confeccionado em estanho; oxidação da amostra a qual gera um fluxo de gás que é arrastado para dentro de uma coluna cromatográfica; separação e identificação dos picos por meio de um detector de condutividade térmica (DCT).

A combustão da amostra deve ocorrer de forma quantitativa e instantânea para que os gases possam ser injetados com eficiência na coluna cromatográfica. A amostra é encapsulada e colocada em um “autosampler” sob atmosfera de nitrogênio e então é introduzida em um reator vertical de quartzo aquecido a 1000°C sob fluxo constante de hélio aquecido. Para levar a amostra à combustão o fluxo de gás de arraste é enriquecido com oxigênio de alta pureza para se manter uma atmosfera oxidante que garante total combustão.

O equipamento utilizado para a realização dessa análise foi Elemental Analyzer modelo EA1110 CHNS-O equipado com coluna Porapack PQS.

4.4 Testes Catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados em uma unidade de testes de laboratório. Nessa unidade, o catalisador é colocado dentro de um reator tubular de quartzo de 10 mm de diâmetro interno com um leito de lã de quartzo, sobre o qual é depositado o catalisador. Em seguida, o reator com o catalisador é colocado dentro de um forno equipado com um controlador de temperatura. Este controle é realizado mediante um termopar inserido sobre o leito catalítico. Os reagentes (CH_4 e CO_2), assim como os gases de tratamento (H_2 e N_2) são alimentados pelo topo do reator.

Os produtos gasosos, assim como os reagentes não convertidos, saem pela extremidade inferior do reator. A água é coletada em um condensador localizado após o reator. Alíquotas dos produtos gasosos, assim como dos reagentes não convertidos, são coletadas e alimentadas a um cromatógrafo para gases (VARIAN

CHROMPACK modelo CP-3800), acoplado em linha com a unidade catalítica, mediante uma válvula de injeção automática.

A análise da fase gasosa gerada pela reação é realizada no cromatógrafo a gás, com dois canais:

- O primeiro possui 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 utilizavam hélio como gás de arraste. A Porapak-N é destinada à separação do CO₂, enquanto que a peneira molecular 13X foi utilizada para a separação de H₂, CO e CH₄.
- O segundo canal utiliza apenas a peneira molecular 13X que foi empregada exclusivamente para a separação de H₂, sendo nitrogênio o gás de arraste deste canal. Em cada canal o detector utilizado foi um DCT.

A temperatura utilizada na reação foi de 750°C e a massa de catalisador foi de 100 mg. O fluxo de metano e de dióxido de carbono foi de 60 mL.min⁻¹. Os testes catalíticos foram realizados durante 6 h.

Antes de iniciar as reações, os catalisadores foram reduzidos com H₂ sob um fluxo de 30 mL.min⁻¹ na temperatura de 750°C, determinada através dos perfis de RTP.

A equação utilizada para o cálculo das taxas de conversão foi

$$X_{\text{CH}_4, \text{CO}_2} = \frac{F_{\text{entrada}} - F_{\text{saída}}}{F_{\text{entrada}}} \quad \text{Equação 19}$$

onde F é o fluxo molar de entrada ou saída do componente.

5 Resultados e Discussão

Primeiramente serão apresentados os resultados obtidos para os catalisadores de Ni-ZrO₂ com e sem aditivo Zn. Tais resultados foram divididos segundo o método de preparo utilizado, inicialmente o método da co-precipitação e em seguida o método da impregnação de níquel em matrizes ZnO-ZrO₂ co-precipitadas.

A partir dos resultados obtidos com estes conjuntos foram selecionados o método de preparo e o teor de zinco mais favoráveis à reação de reforma seca de metano e, então, foram preparados mais dois catalisadores com diferentes teores de níquel (10% e 15%).

Por fim, foram selecionados os melhores parâmetros para a síntese dos catalisadores Ni-ZrO₂, os quais foram aplicados na síntese dos catalisadores com diferentes óxidos: Ni-Al₂O₃, Ni-CeO₂ e Ni-MgO.

5.1 Catalisadores de Ni-ZnO-ZrO₂ preparados por co-precipitação

5.1.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A Tabela 1 mostra os resultados de teor de Ni e Zn nos catalisadores obtidos através da espectroscopia dispersiva de raios X.

Tabela 1 - Teores mássicos de níquel e teores molares de zinco obtidos através da análise de EDX.

Catalisador	% mássica de Ni	% molar de Zn
5NiZc	5,3	-
5Ni5ZZc	6,7	6,3
5Ni12ZZc	5,1	13,1
5Ni25ZZc	5,0	24,0

Pode-se observar uma boa concordância entre os valores teóricos e experimentais, tanto para os teores de níquel, quanto para os teores de zinco, mostrando que o método de co-precipitação simultânea foi adequado para a preparação destes catalisadores.

5.1.2 Fisissorção de Nitrogênio – Método BET

As análises de BET (Tabela 2) mostraram que a adição de zinco diminuiu a área superficial dos catalisadores quando se compara a amostra sem o aditivo, o que se deve, provavelmente, a incorporação de partículas de zinco nos poros da zircônia.

Tabela 2 - Áreas superficiais dos catalisadores obtidas pelo método BET.

Catalisador	Área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
5NiZc	124
5Ni5ZZc	72
5Ni12ZZc	59
5Ni25ZZc	76

A alta área superficial apresentada pelos catalisadores foi devido à baixa temperatura de calcinação (500°C) a qual as amostras foram submetidas, o que evitou a sinterização das partículas e a diminuição da área superficial. O catalisador 5Ni12ZZc apresentou a maior queda na área superficial, o que pode estar associado a maior cristalização dessa amostra.

5.1.3 Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 7 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores, da zircônia pura e de uma amostra 5Ni-ZnO preparados utilizando o método da co-precipitação e o mesmo tratamento térmico dos catalisadores.

Os difratogramas de raios X mostraram a formação da fase tetragonal da zircônia em todos os catalisadores e ausência de picos referentes ao ZnO (picos principais em $2\theta = 31,74^\circ$; $34,47^\circ$; $36,34^\circ$ (PDF 36-1451)) que podem ser observados na amostra Ni-ZnO. Este fato sugere a incorporação de átomos de Zn^{2+} na estrutura cristalina da zircônia, o que causou um desbalanceamento de cargas na rede cristalina, que foi compensada pela saída de íons O^{2-} e, consequentemente, levou a formação de vacâncias de oxigênio. Outro indício dessa incorporação é o deslocamento do pico principal da ZrO_2 para maiores ângulos de Bragg pois a entrada de íons Zn^{2+} (raio iônico Zn^{2+} 72 pm) causa uma contração na rede

cristalina da ZrO_2 (raio iônico $\text{Zr}^{4+} = 84 \text{ pm}$) provocando este deslocamento (Figura 8).

Figura 8 – Ampliação da região entre $2\theta = 28,5^\circ$ e 32° do difratograma de raios X para evidenciar o deslocamento do pico (111) da ZrO_2 com a introdução de ZnO.

Pode-se notar, ainda pela Figura 7, que as intensidades dos picos na amostra 5Ni12ZZc são maiores quando comparadas com os outros catalisadores, indicando maior cristalização dessa amostra e explicando sua baixa área superficial. O catalisador 5NiZc não apresentou picos referentes ao NiO (PDF 89-7130) possivelmente devido a incorporação do NiO na estrutura cristalina da ZrO_2 (STEFANIC et al., 2007).

5.1.4 Difratometria de raios X *in situ* (XPD)

A Figura 9 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores co-precipitados em temperatura ambiente e em condições de redução.

Devido a melhor resolução desta análise, foi possível identificar pequenos picos referentes à fase monoclinica da ZrO_2 nas amostras com até 12,5% de ZnO.

Nos difratogramas dos catalisadores reduzidos observou-se o aparecimento de um pico referente ao Ni^0 ($2\theta = 44,4^\circ$ (PDF 1-1258) e ausência de picos referentes

à fase NiO, mostrando que a temperatura de redução utilizada foi suficiente para reduzir todo o NiO presente nas amostras.

Figura 9 - Difratogramas de raios X in situ dos catalisadores co-precipitados em temperatura ambiente e em condições de redução.

A Tabela 3 mostra os valores estimados de tamanho do cristalito do óxido de níquel, do Ni^0 e o valor do parâmetro de rede da zircônia.

Tabela 3 – Valores estimados do parâmetro de rede da ZrO_2 e cristalito de NiO e Ni^0 .

Amostra	Parâmetro de rede a da ZrO_2 (nm)	Tamanho do cristalito de NiO (nm)	Tamanho do cristalito de Ni^0 ^c (nm)
ZrO_2	0,418	-	-
5NiZc	0,414	- ^b	31,8
5Ni5ZZc	0,415	10,4	33,2
5Ni12ZZc	0,414	10,4	32,0
5Ni25ZZc	0,415	6,5	36,6

^b Não foi possível calcular o tamanho de cristalito para esta amostra.

^c Dados obtidos através das análises de XPD.

A adição de níquel e zinco na zircônia causou a diminuição do parâmetro de rede a , portanto, causando uma contração na rede cristalina da ZrO_2 , confirmando a incorporação dos íons Ni^{2+} e Zn^{2+} . Quanto ao tamanho do cristalito de óxidos de

níquel, pode-se notar uma diminuição em seu tamanho no catalisador 5Ni25ZZc sugerindo que uma maior concentração de Zn favorece a dispersão do NiO, levando a tamanhos de cristalitos menores. Nas amostras reduzidas, nota-se o aumento do tamanho de cristalito do Ni provavelmente devido à sinterização das partículas causada pelo aumento da temperatura.

5.1.5 Redução a Temperatura Programada (RTP)

A Figura 10 mostra os perfis de redução dos catalisadores e da amostra 5NiZnO preparada por co-precipitação nas mesmas condições dos catalisadores.

Figura 10 – Perfis de redução dos catalisadores de níquel e amostra 5NiZnO.

Para todos os catalisadores pode-se identificar um pico de redução principal entre 450 $^{\circ}C$ e 550 $^{\circ}C$, referente à redução das espécies de níquel com interação direta com as vacâncias de oxigênio da zircônia. No perfil de redução do catalisador 5NiZc foi observado um pequeno pico em torno de 330 $^{\circ}C$ que foi atribuído à redução de espécies de níquel presentes na superfície, com baixa interação com as

vacâncias de oxigênio. Bellido e Assaf (BELLIDO; ASSAF, 2009) estudaram o efeito da composição de suportes $Y_2O_3-ZrO_2$ em catalisadores de níquel e concluíram que a presença de vacâncias facilitou a redução das espécies de níquel em temperaturas mais baixas e aumentou seu nível de redução quando comparado aos catalisadores sem adição de Y_2O_3 .

O pico encontrado em altas temperaturas ($700^\circ C$) para o catalisador 5NiZc foi atribuído a redução de espécies de níquel incorporadas na estrutura cristalina da zircônia (STEFANIC et al., 2007).

Os catalisadores contendo ZnO não apresentaram picos de redução a baixas temperaturas, provavelmente devido a presença deste aditivo. O catalisador 5Ni5ZZc apresentou 2 picos de redução sobrepostos (em torno de 450 e $475^\circ C$), já os catalisadores 5Ni12ZZc e 5Ni25ZZc possuem ainda um ombro em torno de $600^\circ C$ que pode estar relacionado a redução de espécies de níquel com maior interação com o suporte e também a uma pequena redução do ZnO, uma vez que este comportamento redutivo também é observado na amostra 5NiZnO. Liang e colaboradores (2009) estudaram o comportamento redutivo de Fe_2O_3 , ZnO e $ZnFe_2O_4$ e notaram que ZnO possui um pico de redução a $550^\circ C$ porém com baixa intensidade.

Tabela 4 mostra as porcentagens de redução de NiO em cada catalisador.

Tabela 4 – Grau de redução de NiO nos catalisadores.

Catalisador	Grau de redução de NiO %
5NiZc	37
5Ni5ZZc	40
5Ni12ZZc	67
5ni25ZZc	47

Comparando o consumo de H_2 de cada catalisador (Tabela 4) observou-se que o catalisador 5Ni12ZZc teve maior redução quando comparado com os outros catalisadores. Este fato pode estar relacionado à menor dispersão do NiO e ao maior número de vacâncias de oxigênio presentes nessa amostra, já que o catalisador contendo 25% de ZnO pode ter saturado a rede cristalina da zircônia e, conseqüentemente, gerado um excesso de ZnO em sua superfície. Este excesso de ZnO pode, ainda, ter formado uma solução sólida com as partículas de NiO presentes na superfície, dificultando sua redução.

5.1.6 Testes Catalíticos

As Figuras 11 e 12 mostram os desempenhos catalíticos das amostras através de suas conversões de CH_4 e CO_2 , respectivamente.

O catalisador que apresentou os melhores resultados de conversão foi 5Ni12ZZc que ao longo do tempo de reação teve conversão de 60% de ambos os reagentes. Isto pode estar relacionado ao maior grau de redução desta amostra, uma vez que possui uma maior concentração de fase ativa para catalisar a reação. Os demais catalisadores apresentaram estabilidade durante o tempo de reação, porém com conversões mais baixas.

Figura 11 - Conversão de CH_4 na reação de reforma seca de metano para os catalisadores.

Figura 12 – Conversão de CO₂ na reação de reforma seca de metano para os catalisadores.

Nota-se que o catalisador 5Ni5ZZc apresentou uma conversão de CO₂ superior a conversão de CH₄, o que pode estar relacionado a ocorrência da reação inversa de Boudouard (Equação 3), a qual é favorecida em temperaturas mais altas e também a inversa da reação de deslocamento gás-água (Equação 6).

Já o catalisador 5Ni25ZZc apresentou conversão de CH₄ superior a de CO₂, possivelmente devido a ocorrência da reação de decomposição do metano (Reação 4) e possível recobrimento da fase ativa do catalisador por carbono, dificultando a segunda etapa da reação, na qual o CO₂ reage com o C para formar CO.

Ao fim da reação, todos os catalisadores apresentaram formação de água, o que indica a ocorrência da reação inversa do deslocamento gás-água (Equação 6).

A Figura 13 mostra a razão H_2/CO dos produtos obtidos pela reação de reforma.

Figura 13 – Razão entre os produtos H_2 e CO produzidos pelos catalisadores.

Nota-se que o catalisador 5Ni12ZZc apresentou a maior razão H_2/CO , porém, em todos os casos essa razão foi abaixo de 1 devido a ocorrência da reação inversa do deslocamento gás-água (Equação 6), como foi explicado acima e/ou da reação da reação inversa de Boudouard (Equação 3).

5.1.7 Análise Elementar do Carbono

A Tabela 5 mostra a quantidade de carbono formado por hora de reação.

Tabela 5 - Carbono formado para os catalisadores co-precipitados.

Catalisador	Carbono formado (mmol de C/h)
5NiZc	0,06
5Ni5ZZc	0,16
5Ni12ZZc	0,24
5Ni25ZZc	0,06

O catalisador 5Ni12ZZc, que apresentou os melhores resultados de conversão na reação foi também a amostra com a maior formação de carbono. O

catalisador 5Ni25ZZc apresentou baixa formação de carbono e baixas conversões de CH_4 e CO_2 , o que pode estar relacionado às etapas da reação:

Se a primeira etapa da reação ocorre muito rapidamente, a superfície catalítica pode ser bloqueada pela deposição de carbono, com isso, a segunda etapa, que corresponde à gaseificação deste carbono com CO_2 para formar CO é dificultada, resultando na baixa conversão do CO_2 .

5.1.8 Difração de Raios X após as reações

A Figura 14 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores 5NiZc e 5Ni12ZZc realizados após a reação para verificar a presença de carbono grafite.

Figura 14 – Difratogramas de raios X dos catalisadores 5NiZc e 5Ni12ZZc após as reações.

Nota-se que não há pico correspondente ao carbono grafite (PDF 3-401), que deveria se encontrar em 2θ próximo de $25,5^\circ$, indicando que não houve formação de carbono gráfico nessas amostras. Portanto, o coque formado nos catalisadores é amorfo.

Pelos resultados da reação pode-se notar que este tipo de carbono não afetou a estabilidade da reação para nenhum dos catalisadores analisados, porém houve diferenças na conversão de reagentes. Estas diferenças podem estar relacionadas à taxa de deposição de carbono e não somente ao tipo de carbono depositado.

5.1.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após a reação também foi realizada uma análise de MEV para determinar a morfologia do carbono formado sobre o catalisador 5Ni12ZZc (Figura 15).

Figura 15 – Imagem de MEV do catalisador 5Ni12ZZc após a reação.

Pela imagem podem-se observar filamentos de carbono e partículas do catalisador em várias pontas de filamentos. É possível que, para longos tempos de reação, esta formação de carbono prejudique o desempenho do catalisador, uma vez que as partículas retiradas correspondem à fase ativa do catalisador, que ficarão sem contato com a matriz ZnO-ZrO_2 e perderão seus benefícios (vacâncias e oxigênio). Porém, devido aos resultados de conversão nos testes catalíticos, o catalisador 5Ni12ZZc foi considerado com o melhor desempenho na RSM.

5.2 Catalisadores de Ni impregnados em matrizes ZnO-ZrO₂ preparados por co-precipitação

5.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Os resultados das análises de EDX estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Teores mássicos de níquel e teores molares de zinco obtidos através da análise de EDX.

Catalisador	% mássica de Ni	% molar de Zn
5NiZi	6,0	-
5Ni5ZZi	6,2	6,2
5Ni12ZZi	5,6	13,4
5Ni25ZZi	5,5	25,6

Pode-se notar boa concordância entre os valores teóricos e experimentais mostrando que, assim como para o método anterior, o método utilizado para a síntese dos catalisadores foi adequado.

5.2.2 Fisissorção de Nitrogênio – Método BET

Os valores de área superficial dos suportes e catalisadores estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Áreas superficiais dos suportes e catalisadores obtidas pelo método BET.

Suporte	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Catalisador	Área superficial (m ² .g ⁻¹)
Zi	136,9	5NiZi	92,4
5ZZi	112,8	5Ni5ZZi	91,5
12ZZi	100,4	5Ni12ZZi	82,7
25ZZi	85,6	5Ni25ZZi	78,3

Semelhante ao que ocorreu nos catalisadores co-precipitados, quanto maior a adição de ZnO ao suporte de ZrO₂ maior foi o decréscimo causado em sua área superficial, provavelmente devido ao recobrimento da superfície da ZrO₂ com o aditivo. O mesmo ocorreu com os catalisadores ao se impregnar os suportes com níquel.

5.2.3 Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 16 mostra os difratogramas de raios x dos suportes catalíticos preparados por precipitação.

Pelos difratogramas pode-se observar a formação da fase tetragonal da ZrO₂ em todas os suportes. Na amostra 25ZZi observou-se o aparecimento de um pico largo em $2\theta = 32,7^\circ$ atribuído a espécie ZnO. Somente nessa amostra pode-se identificar a estrutura ZnO provavelmente devido a um excesso de ZnO na amostra que não foi incorporada na estrutura cristalina da ZrO₂. Nota-se também menor cristalinidade na amostra 25ZZi.

A Tabela 8 mostra os resultados dos cálculos dos parâmetros de rede da ZrO₂ para os suportes.

Nota-se uma pequena diminuição do parâmetro de rede quando se adicionou ZnO, ou seja, uma contração na rede cristalina da ZrO₂, sugerindo a inserção de íons Zn²⁺ em sua rede, uma vez que o raio iônico da Zn²⁺ (0,74 Å) é menor do que da Zr⁴⁺ (0,84 Å), como também observado no método anterior.

Tabela 8 - Valores estimados do parâmetro de rede da ZrO_2 para os suportes.

Suporte	Parâmetro de rede a da ZrO_2 (nm)
Zi	0,417
5ZZi	0,414
12ZZi	0,414
25ZZi	0,413

Os difratogramas de raios X dos catalisadores estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Difratogramas de raios X dos catalisadores impregnados.

Nos difratogramas dos catalisadores identificaram-se os picos referentes ao NiO, além dos picos da ZrO_2 tetragonal já identificados nos suportes. Foram realizados novos cálculos para o parâmetro de rede da ZrO_2 após a impregnação do níquel e também cálculos para o tamanho dos cristalitos de NiO formados que estão apresentados na Tabela 9.

Nota-se que a adição de NiO (Tabela 9) ao suporte ZrO_2 puro (Tabela 8) provocou uma pequena contração na rede cristalina da ZrO_2 , uma vez que seu parâmetro de rede diminuiu, confirmando a incorporação de Ni^{2+} na estrutura da

ZrO₂. Os demais catalisadores mantiveram as medidas de parâmetro de rede de seus suportes, comparando as Tabelas 8 e 9.

Tabela 9 - Valores estimados do parâmetro de rede da ZrO₂ para os catalisadores e o tamanho do cristalito de NiO.

Catalisador	Parâmetro de rede a da ZrO₂ (nm)	Tamanho do cristalito de NiO (nm)
5NiZi	0,414	-*
5Ni5ZZi	0,414	22,0
5Ni12ZZi	0,413	10,7
5Ni25ZZi	0,414	17,4

* Não foi possível calcular o tamanho de cristalito para esta amostra.

Comparando-se os tamanhos de cristalito de NiO entre as duas técnicas de preparo nota-se que, para as amostras co-precipitadas (Tabela 3), os valores foram mais próximos entre si enquanto que nas amostras impregnadas os valores diferiram bastante entre si o que pode estar relacionado a uma distribuição de níquel mais homogênea nos catalisadores co-precipitados. Com relação ao tamanho do cristalito de NiO, os catalisadores co-precipitados apresentaram valores menores, no geral, quando comparados aos catalisadores impregnados.

5.2.4 Redução a Temperatura Programada (RTP)

Os perfis de redução dos catalisadores estão apresentados na Figura 18.

Nota-se similaridade entre os perfis de redução de todas as amostras, apresentando um pico principal a temperaturas mais elevadas e um ombro entre 450-500 °C. A adição de ZnO nas amostras provocou um deslocamento do pico de redução para maiores temperaturas, e, como foi observado na Figura 10, a amostra 5NiZnO apresentou dois ombros de redução a temperaturas mais elevadas (530°C e 630°C). Isto pode estar relacionada à interação das espécies de níquel com as espécies de zinco, uma vez que pode haver formação de solução sólida entre elas (EL-SHOBAKY; GHOZZA, 2004) e mais partículas de ZnO disponíveis para essa interação quando o teor de ZnO aumenta.

Figura 18 – Perfis de redução dos catalisadores impregnados.

A Tabela 10 mostra que as amostras com maior teor de zinco apresentaram maiores graus de redução, o que pode estar relacionado à presença de uma maior concentração de vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina da ZrO_2 , o que facilitou a redução das espécies de níquel (BELLIDO; ASSAF, 2009).

Tabela 10 - Grau de redução de NiO nos catalisadores impregnados.

Catalisador	Grau de redução de NiO %
5NiZi	74
5Ni5ZZi	78
5Ni12ZZi	83
5Ni25ZZi	85

Ao contrário do que ocorreu com os catalisadores co-precipitados, a redução dos catalisadores impregnados aumentou com o aumento de zinco. Isto está relacionado ao fato de que, nas amostras impregnadas, o suporte $ZnO-ZrO_2$ foi preparado separadamente à adição de níquel e, com isso, a formação de solução sólida entre NiO e ZnO foi dificultada, disponibilizando mais NiO para a redução.

A redução do ZnO e da ZrO_2 foi muito baixa, não sendo consideradas na composição do grau de redução.

5.2.5 Testes Catalíticos

As Figuras 19 e 20 mostram os desempenhos dos catalisadores na reação de reforma seca de metano através das conversões de CH_4 e CO_2 , respectivamente.

Comparando-se as quatro amostras, houve proximidade entre os resultados de conversão que se mantiveram entre 25 a 40% para o CH_4 e de 30 a 40% para o CO_2 . Quando se comparam as conversões de CH_4 e CO_2 de cada catalisador, novamente notam-se valores próximos.

Figura 19 - Conversão de CH_4 na reação de reforma seca de metano para os catalisadores impregnados.

Figura 20 – Conversão de CO_2 na reação de reforma seca de metano para os catalisadores impregnados.

De forma geral, o desempenho dos catalisadores co-precipitados simultaneamente (Figuras 11 e 12) foi superior ao dos catalisadores impregnados. Este fato pode estar relacionado à maior exposição das espécies ativas nos catalisadores impregnados, uma vez que se pode verificar a maior redução de NiO pelas análises de RTP. Esta maior exposição de Ni⁰ pode gerar aglomerados pela sinterização do níquel dando origem a partículas grandes, menos dispersas e com pouca interação com o suporte e, com isso, observa-se uma maior formação de carbono já que as partículas não terão os benefícios do suporte para a gaseificação do carbono depositado.

A Figura 21 mostra a razão H₂/CO para os catalisadores durante o período de reação.

Figura 21 – Razão entre os produtos H_2 e CO produzidos pelos catalisadores impregnados.

Os valores da razão entre os produtos H_2 e CO dos catalisadores impregnados estão abaixo de 1, novamente devido à ocorrência da reação inversa do deslocamento gás-água (Equação 6).

5.2.6 Análise Elementar de Carbono

A Tabela 11 mostra a quantidade de carbono formado nas amostras impregnadas.

Tabela 11 - Carbono formado para os catalisadores impregnados.

Catalisador	Carbono formado (mmol de C/h)
5NiZi	1,8
5Ni5ZZi	1,6
5Ni12ZZi	2,3
5Ni25ZZi	2,3

A formação de carbono nessas amostras foi superior às amostras co-precipitadas (Tabela 5), confirmando que a maior exposição de espécies Ni^0 nas amostras impregnadas pode ter causado sinterização do Ni^0 , gerando partículas maiores, que aumentaram a tendência à formação de carbono nesses catalisadores.

5.2.7 Difração de Raios X após as reações

A Figura 22 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores impregnados após a reação de reforma.

Figura 22 - Difratogramas de Raios X dos catalisadores impregnados após as reações.

Pode-se notar que não houve a presença do pico correspondente a formação de carbono grafite ($2\theta = 25,5^\circ$) em nenhum dos catalisadores, portanto, houve formação de carbono amorfo, que também ocorreu nos catalisadores co-precipitados.

Além disso, para o catalisador 5Ni25ZZi observou-se o aparecimento de um pico correspondente a espécie NiO, indicando que houve oxidação de parte do Ni^0 nesse catalisador, corroborando com os resultados de baixa conversão de CH_4 e CO_2 obtidos.

Por fim, o catalisador 5NiZi apresentou picos relacionados a fase monoclinica da ZrO_2 após a reação, o que não foi observado no catalisador antes da reação. Isto pode estar relacionado à redução das espécies de níquel que estavam incorporadas na rede cristalina da zircônia, uma vez que estas espécies conferiam a estabilização

da fase tetragonal da ZrO_2 pois não há zinco nessa amostra. Com a redução destas espécies, a zircônia se desestabilizou e formou ZrO_2 monoclinica.

5.3 Catalisadores de Ni-ZnO-ZrO₂ preparados por co-precipitação simultânea com diferentes teores de Ni.

Levando em consideração os resultados dos testes catalíticos, o catalisador 5Ni12ZZc preparado por co-precipitação foi aquele que apresentou o melhor desempenho, ou seja as melhores conversões de CH_4 e CO_2 . Desta forma, catalisadores com 10% e 15% em massa de níquel com 12,5% em mol de ZnO foram preparados, também por co-precipitação, a fim de avaliar o efeito da carga metálica de níquel sobre a atividade catalítica. A seguir serão apresentados os resultados das caracterizações e testes catalíticos para esta série de catalisadores.

5.3.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As análises de EDX (Tabela 12) mostram boa proximidade entre dados teóricos e experimentais tanto para os teores de níquel quanto para os teores de zinco nos catalisadores.

Tabela 12 - Teores mássicos de níquel e teores molares de zinco obtidos através da análise de EDX.

Catalisador	% mássica de Ni	% molar de Zn
10Ni12ZZc	9,0	13,3
15Ni12ZZc	12,0	11,8

As diferenças nos teores mássicos de níquel se devem a perdas na precipitação ou no processo de filtração.

5.3.2 Fisissorção de Nitrogênio – Método BET

A Tabela 13 apresenta os resultados das análises fisissorção de N_2 .

Tabela 13 - Áreas superficiais dos catalisadores obtidas pelo método BET.

Catalisador	Área Superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
5Ni12ZZc	59
10Ni12ZZc	136
15Ni12ZZc	117

Comparando-se com as áreas superficiais obtidas para os catalisadores co-precipitados (Tabela 2) nota-se grande diferença nos valores, o que pode ser explicado pela alta aglomeração das partículas de níquel nos catalisadores com 10Ni12ZZc e 15Ni12ZZc. Nestes catalisadores as áreas superficiais se aproximam do valor obtido para o catalisador 5NiZc ($124 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

5.3.3 Redução a Temperatura Programada (RTP)

Os perfis de redução dos catalisadores com diferentes teores de níquel estão apresentados na Figura 23.

Nota-se que o perfil de redução das amostras foi similar, porém os catalisadores 10Ni12ZZc e 15Ni12ZZc apresentaram picos deslocados para maiores temperaturas quando comparados com o catalisador 5Ni12ZZc. Este fato pode estar relacionado à maior concentração de NiO com menor interação com as vacâncias de oxigênio presentes na ZrO_2 , que promovem a redução do níquel a temperaturas mais baixas.

Figura 23 - Perfis de redução dos catalisadores co-precipitados com diferentes teores de níquel.

O grau de redução das amostras com maior teor de níquel é superior ao grau de redução do 5Ni12ZZc, como mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 – Grau de redução de NiO dos catalisadores 10Ni12ZZc e 15Ni12ZZc.

Catalisador	Grau de redução de NiO %
5Ni12ZZc	67
10Ni12ZZc	93
15Ni12ZZc	80

O maior consumo de H_2 para estas amostras está relacionado à fraca interação das partículas de NiO com o suporte devido a maior carga de metálica nestas amostras.

5.3.4 Testes Catalíticos

A Figura 24 mostra as conversões de CH_4 e CO_2 para os catalisadores com diferentes teores de níquel.

Figura 24 - Conversões de CH_4 e CO_2 na reação de reforma seca de metano para os catalisadores com diferentes teores de níquel.

As melhores conversões de CH_4 e CO_2 foram alcançadas pelo catalisador 5Ni12ZZc atingindo cerca de 60% de conversão. Os demais catalisadores apresentam maior conversão para o CO_2 do que para o CH_4 , o que pode estar

relacionado à reação inversa do deslocamento gás-água (Equação 6) e a maior formação de carbono nessas amostras (Equação 5)

A Figura 25 mostra as razões H_2/CO obtidas para os catalisadores com diferentes teores de níquel. Nota-se que todos os três catalisadores apresentaram valores próximos para a razão H_2/CO , entre 0,6 e 0,7.

Figura 25 – Razão entre os produtos H_2 e CO produzidos pelos catalisadores com diferentes teores de níquel.

Com estes resultados, as próximas etapas deste trabalho (analisar os efeitos do Zn em outros suportes catalíticos, Al_2O_3 , CeO_2 e MgO) foram realizadas utilizando-se teores molares de zinco de 12,5% e teores mássicos de níquel de 5%.

5.3.5 Análise Elementar de carbono

A formação de carbono sobre os catalisadores 5Ni12ZZc, 10Ni12ZZc e 15Ni12ZZc está apresentada na Tabela 15.

Nota-se que a maior formação de carbono ocorreu para a amostra com maior teor de níquel (Tabela 14) e maior redução de NiO , o que também foi observado anteriormente nas amostras impregnadas, provavelmente devido ao maior tamanho do cristalito de NiO .

Tabela 15 – Formação de carbono nas amostras com diferentes teores de níquel.

Catalisador	Carbono formado (mmol de C/h)
5Ni12ZZc	0,24
10Ni12ZZc	0,83
15Ni12ZZc	5,14

O catalisador 5Ni12ZZc apresentou menor formação de carbono e também as maiores conversões de reagentes.

5.3.6 Difração de Raios X após a reação

A Figura 26 mostra os difratogramas de raios X das amostras 10Ni12ZZc e 15Ni12ZZc após as reações.

Figura 26 – Difratogramas de Raios X dos catalisadores 10Ni12ZZc e 15Ni12ZZc após a reação.

Nota-se que, além dos picos identificados para a amostra 5Ni12ZZc na Figura 6, foi possível identificar um pico em torno de $2\theta = 44^\circ$ referente a fase Ni⁰ e também um pico em $2\theta = 26^\circ$ referente ao carbono grafite. Além disso, observa-se que o catalisador sofreu oxidação durante a reação, uma vez que um pico em torno de $2\theta = 43^\circ$, referente ao NiO, pode ser identificado nos difratogramas. Este fato

também justifica a baixa atividade catalítica dessas amostras em relação a 5Ni12ZZc.

5.4 Catalisadores de Ni-ZnO-Al₂O₃, Ni-ZnO-CeO₂ e Ni-ZnO-MgO preparados por co-precipitação simultânea

A seguir estão apresentados os resultados das caracterizações e dos testes catalíticos utilizando os catalisadores de Ni-Al₂O₃, Ni-CeO₂ e Ni-MgO sem adição de Zn e com 12,5% de Zn em teor molar.

5.4.1 Catalisadores Ni-Al₂O₃ e Ni-ZnO-Al₂O₃

5.4.1.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A Tabela 16 mostra os resultados obtidos pelas análises de EDX para os catalisadores preparados com Al₂O₃.

Tabela 16 - Teores mássicos de níquel e teores molares de zinco obtidos através da análise de EDX.

Catalisador	% mássica de Ni	% molar de Zn
5NiAl	4,7	-
5NiZnAl	4,6	7,5

Nota-se boa concordância entre os valores teóricos e experimentais para os teores de níquel, entretanto, para o teor de zinco, o valor experimental foi inferior ao valor teórico (12,5%), o que foi atribuído à perda de material na precipitação e/ou no processo de lavagem do precipitado.

5.4.1.2 Fisissorção de Nitrogênio – Método BET

A Tabela 17 mostra os valores de área superficial dos catalisadores 5NiAl e 5NiZnAl obtida pela técnica de BET.

Tabela 17 - Áreas superficiais dos catalisadores obtidas pelo método BET.

Catalisador	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)
5NiAl	272
5NiZnAl	273

A adição de zinco não alterou a área superficial do catalisador ao contrário do que ocorreu com os catalisadores preparados com ZrO_2 .

Qian e colaboradores (2011) também obtiveram resultados semelhantes para as áreas superficiais de seus catalisadores de níquel suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura e promovida com Zn e Mo, não houve diferenças significativas entre suas áreas superficiais.

5.4.1.3 Difratometria de Raios X (DRX)

Na Figura 27 estão apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, da Al_2O_3 pura e uma mistura de 12,5% de Zn em Al_2O_3 preparada pelo método de co-precipitação.

Figura 27 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores 5NiAl, 5NiZnAl e das amostras $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ e Al_2O_3 puros.

Nas amostras Al_2O_3 e $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ foi possível identificar apenas a formação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 49-134), não foram identificados picos referentes a fase ZnO (PDF 36-1451). Nos difratogramas dos catalisadores, devido à diferença da posição dos picos, concluiu-se que não se tratava da mesma fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ das amostras

puras, com isso, a estrutura identificada presente nos catalisadores foi da fase NiAl_2O_4 (PDF 10-339).

Sahli e colaboradores (2006) encontraram difratogramas de raios X semelhantes em seus estudos sobre catalisadores de NiAl_2O_4 aplicados a reação de reforma seca de metano. Além disso, nota-se que quando os catalisadores são calcinados a temperaturas mais baixas (725°C) a cristalinidade da fase espinélio é mais baixa se comparada com a amostra calcinada a 900°C .

Ainda observando a Figura 27, nota-se que há um deslocamento nos picos do catalisador 5NiZnAl para menores ângulos de Bragg se comparada ao catalisador sem aditivo 5NiAl, o que indica uma incorporação do Zn na rede cristalina da NiAl_2O_4 . Uma vez que os íons Al^{3+} (53,5 pm) são menores do que os íons Zn^{2+} (74 pm), sua inserção na rede da NiAl_2O_4 causa uma expansão do cristal e, consequentemente, diminuição dos ângulos de Bragg no difratograma de raios X.

5.4.1.4 Redução a Temperatura Programada (RTP)

A Figura 28 mostra os perfis de redução dos catalisadores 5NiAl e 5NiZnAl.

Nestes catalisadores nota-se apenas um pico de redução acima de 800°C que é atribuído à redução de espécies NiAl_2O_4 . Outros autores (SEO et al., 2009; SAHLI et al., 2006) também obtiveram temperaturas de redução semelhantes em seus trabalhos e atribuíram à redução dessas espécies.

Os perfis de redução mostram, ainda, que a adição de zinco ao catalisador deslocou o pico de redução para uma temperatura inferior (de 860°C em 5NiAl para 810°C em 5NiZnAl), diferentemente do que ocorre nos estudos de Chen e colaboradores (2008) sobre o efeito promotor de ZnO em catalisadores Ni- Al_2O_3 . Eles estudaram catalisadores com teores elevados de níquel (50% em massa) e obtiveram perfis de redução semelhantes para todos os catalisadores, com um único pico de redução acima de 750°C . Entretanto, quando adicionam o zinco este pico é deslocado para maiores temperaturas, o que atribuem a uma possível nova interação entre o ZnO e Al_2O_3 incorporada na estrutura cristalina do NiO ao invés da interação apenas entre NiO e Al_2O_3 no catalisador sem aditivo.

Figura 28 - Perfis de redução dos catalisadores de 5NiAl e 5NiZnAl.

Acredita-se, porém, que no presente trabalho tais considerações não são cabíveis uma vez que o teor de níquel utilizado foi muito inferior ao utilizado no trabalho de Chen (50%). Uma possível explicação para o comportamento redutivo da amostra promovida com zinco é que a introdução do aditivo pode ter enfraquecido a ligação Ni-Al, na estrutura NiAl_2O_4 e facilitado sua redução. Sabe-se que o zinco em alumina pode formar a estrutura espinélio ZnAl_2O_4 (PDF 1-1146), porém, no difratograma de raios X esta estrutura possui picos em 2θ semelhantes à estrutura NiAl_2O_4 , não sendo possível sua confirmação.

Na Tabela 18 estão apresentados os graus de redução dos catalisadores.

Tabela 18 - Grau de redução de NiO nos catalisadores 5NiAl e 5NiZnAl.

Catalisador	Grau de Redução de NiO %
5NiAl	53
5NiZnAl	54

Apesar da adição de zinco ter deslocado o pico de redução da amostra 5NiZnAl, não foram observadas diferenças significativas entre o grau de redução do 5NiAl e 5NiZnAl.

5.4.1.5 Testes Catalíticos

A Figura 29 apresenta o desempenho dos catalisadores 5NiAl e 5NiZnAl na reação de RSM.

Figura 29 – Conversões de CH_4 e CO_2 dos catalisadores 5NiAl (■, □) e 5NiZnAl (●, ○).

Nota-se que ambos os catalisadores apresentaram boas conversões de reagentes (cerca de 85%) e se mantiveram estáveis durante as 6 h de reação. A adição de zinco parece não ter efeitos positivos ou negativos nas conversões, porém foram realizadas análises nos catalisadores usados após a reação, que serão mostrados a seguir, e podem-se notar alguns benefícios.

Comparando-se as conversões dos catalisadores preparados com alumina com os preparados com zircônia nota-se grande diferença na conversão dos reagentes, sendo que os preparados com alumina apresentaram conversões 20% mais altas. Isto pode estar relacionado a maior área superficial dos catalisadores 5NiAl e 5NiZnAl quando comparados ao 5Ni12ZZc.

A Figura 30 mostra a razão H_2/CO obtida pelos catalisadores.

Figura 30 – Razão H_2/CO dos catalisadores 5NiAl e 5NiZnAl.

Comparando-se com o catalisador 5Ni12ZZc, nota-se que a razão H_2/CO apresentada pelos catalisadores 5NiAl e 5NiZnAl foi superior, o que indica que a ocorrência da inversa da reação de deslocamento gás-água para estes catalisadores foi menor quando comparada ao catalisador 5Ni12ZZc.

5.4.1.6 Análise Elementar de carbono

Os resultados das análises elementares de carbono formado sobre os catalisadores estão apresentados na Tabela 19.

Apesar de não ter apresentado influência na conversão de reagentes, a adição de zinco no catalisador 5NiAl diminuiu a formação de carbono consideravelmente, o que, a longo prazo, favorece seu desempenho na reação.

Tabela 19 - Formação de carbono nas amostras 5NiAl e 5NiZnAl.

Catalisador	Carbono formado (mmol de C/h)
5NiAl	0,33
5NiZnAl	0,11

Comparado ao catalisador 5Ni12ZZc, o 5NiZnAl também apresentou diminuição do carbono depositado, sendo uma possível causa para sua maior atividade.

5.4.1.7 Difratometria de Raios X após as reações

A Figura 31 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores 5NiAl e 5NiZnAl após as reações de reforma.

Além das fases já identificadas anteriormente foi possível identificar a presença de picos relativos à fase Ni^0 (PDF 1-1258), mostrando que a fase ativa ainda estava presente após a reação.

Com relação ao carbono formado, não foi possível identificar o pico em $25,5^\circ$ referente ao carbono grafite, porém há um pico alargado em torno de 23° que também foi encontrado nas amostras preparadas com zircônia e identificado como carbono amorfo.

Figura 31 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores 5NiAl, 5NiZnAl após a reação.

Com o objetivo de observar o carbono formado, foram realizadas análises de MEV dos catalisadores.

5.4.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 32 mostra a imagem de uma região do catalisador 5NiAl onde foi encontrada formação de carbono.

Em uma breve comparação visual com a imagem de MEV do catalisador 5Ni12ZZc (Figura 15) nota-se uma menor concentração de filamentos de carbono sobre o catalisador 5NiAl. Além disso, a espessura dos filamentos no catalisador 5Ni12ZZc é de aproximadamente 170 nm enquanto que, para o catalisador 5NiZnAl (Figura 33), essa espessura cai para 75 nm. Isto mostra que, apesar da quantidade de carbono formada nesses dois catalisadores ser próxima (0,24 mmol para 5Ni12ZZc e 0,33 mmol para 5NiAl), o recobrimento da superfície do catalisador pode ter sido mais intenso no catalisador 5Ni12ZZc, o que causou sua menor atividade quando comparado ao 5NiAl.

Comparando-se agora, as imagens de MEV dos catalisadores 5NiAl e 5NiZnAl (Figura 34), nota-se que a morfologia do carbono é bem semelhante e a espessura dos filamentos também (75 nm para 5NiAl e 65 nm para 5NiZnAl).

Na Figura 33 tem-se a imagem de MEV com 5000 vezes de ampliação para mostrar que a formação de carbono encontrada no catalisador 5NiZnAl está em uma pequena porção do catalisador.

Foi necessário varrer a amostra por várias dezenas de minutos para encontrar essa formação, pois havia uma pequena quantidade de carbono depositado.

Figura 32 - Imagem de MEV do catalisador 5NiAl após a reação.

Figura 33 - Imagem de MEV do catalisador 5NiZnAl após a reação com 5000 vezes de ampliação.

Figura 34 - Imagem de MEV do catalisador 5NiZnAl após a reação com 25000 vezes de ampliação.

5.4.2 Catalisadores Ni-CeO₂ e Ni-ZnO-CeO₂

5.4.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A Tabela 20 apresenta os resultados das análises de EDX dos catalisadores preparados com céria.

Tabela 20 - Teores mássicos de níquel e teores molares de zinco obtidos através da análise de EDX.

Catalisador	% mássica de Ni	% molar de Zn
5NiCe	5,4	-
5NiZnCe	4,0	14,8

Pode-se observar boa concordância entre os dados teóricos e experimentais indicando que a co-precipitação foi um bom método para o preparo destes catalisadores.

5.4.2.2 Adsorção/dessorção de Nitrogênio – Método BET

Na Tabela 20 estão os valores de áreas superficiais dos catalisadores 5NiCe e 5NiZnCe.

Tabela 21 - Áreas superficiais dos catalisadores obtidas pelo método BET.

Catalisador	Área Superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
5NiCe	47
5NiZnCe	26

Nota-se que a área superficial do catalisador diminui com a adição de zinco. O mesmo comportamento foi observado para os catalisadores preparados com zircônia, sendo atribuído ao recobrimento de poros do suporte pelo ZnO.

5.4.2.3 Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 35 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores 5NiCe e 5NiZnCe, além das amostras CeO_2 pura e ZnO-CeO_2 .

Figura 35 - Difratogramas de raios X dos catalisadores 5NiCe, 5NiZnCe e ZnO-CeO_2 e CeO_2 puros.

Em todas as amostras foi possível identificar os picos referentes à fase fluorita da CeO_2 (PDF 1-800) e nos catalisadores pode-se identificar picos referentes ao NiO . Não foram identificados picos referentes ao ZnO possivelmente devido a

formação de solução sólida entre ZnO e CeO₂ e/ou formação de ZnO de pequeno tamanho de partícula bastante disperso na matriz de céria.

A Figura 36 mostra uma ampliação dos difratogramas de raios X na região 2θ de 25° a 31°.

Figura 36 – Região ampliada dos difratogramas de raios X para mostrar o deslocamento do pico principal da CeO₂.

Nota-se que houve um deslocamento do pico (111) da céria com a adição de níquel para menores ângulos de Bragg no catalisadore 5NiCe, indicando uma expansão na rede cristalina da CeO₂. Este comportamento não era esperado, pois a formação de solução sólida entre níquel e céria deslocaria o pico (111) para maiores ângulos de Bragg, pois o raio iônico do Ni²⁺ (69 pm) é menor do que o raio iônico do Ce⁴⁺ (87 nm).

Comparando-se as demais amostras, não são observadas mudanças significativas na posição do pico (111), porém, a ausência de picos referentes ao ZnO nos difratogramas de raios X (Figura 35) sugere formação de solução sólida entre CeO₂ e ZnO, o que também foi observado por Gao e colaboradores (GAO et al, 2010) em seu trabalho sobre o efeito da adição de zinco em sistemas Y₂O₃-CeO₂ e CeO₂ e/ou formação de ZnO de pequeno tamanho de partícula bastante disperso na matriz de céria.

A Tabela 22 mostra os valores do parâmetro de rede da CeO₂ e cristalito de NiO.

Tabela 22 - Valores estimados do parâmetro de rede da CeO_2 e cristalito do NiO.

Amostra	Parâmetro de rede da CeO_2 (pico (111)) (nm)	Tamanho do cristalito de NiO (nm)
CeO_2	0,467	-
Zn-CeO_2	0,468	-
5NiCe	0,469	12,2
5NiZnCe	0,467	18,0

Nota-se que realmente houve uma expansão da rede cristalina na amostra 5NiCe, porém todos os valores de todas as amostras são próximos entre si. Além disso, o cálculo do tamanho do cristalito de NiO mostra que a adição de zinco causou um aumento do tamanho do cristalito, o que pode corresponder a uma menor dispersão da fase ativa na superfície do suporte.

5.4.2.4 Redução a Temperatura Programada (RTP)

A Figura 37 mostra os perfis de redução dos catalisadores 5NiCe, 5NiZnCe e das amostras CeO_2 pura e ZnO-CeO_2 , uma vez que o suporte CeO_2 apresenta redução na faixa de temperatura estudada.

Figura 37 - Perfis de redução dos catalisadores 5NiCe, 5NiZnCe e das amostras CeO_2 pura e ZnO-CeO_2 .

Nos suportes catalíticos foram identificados 2 principais picos de redução, um deles em temperatura mais baixa (400°C e 500°C) que corresponde a redução de Ce^{4+} a Ce^{3+} presente na superfície e outro pico a temperatura mais alta (870°C) que corresponde a redução de cério do bulk. Nota-se que a adição de zinco provocou o deslocamento do primeiro pico para uma menor temperaturas (de 500°C para 400°C), o que pode estar relacionado a uma interação entre o Ce e o Zn que facilita a remoção do oxigênio da CeO_2 em temperaturas mais baixas.

Analisando, agora, os perfis de redução dos catalisadores, notam-se 4 ambientes de redução. O ambiente I corresponde à redução de oxigênio adsorvido, já que ocorre a uma temperatura baixa (250°C para 5NiCe e 300°C para 5NiZnCe) ou de NiO segregado na superfície. As regiões II e III correspondem a redução do NiO, que ocorre em duas etapas ($\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^{\delta+} \rightarrow \text{Ni}^0$) sendo que a primeira etapa corresponde a uma maior redução; nas regiões II e III também ocorre a redução da CeO_2 presente na superfície, como foi mostrado pela redução dos suportes puros). Nota-se que a adição de zinco provocou o deslocamento dos picos de redução para maiores temperaturas, possivelmente devido a interação ou formação de solução sólida entre o zinco e o níquel, o que requisitou maior energia para a redução das espécies NiO, aumentando a temperatura para este processo. A região IV corresponde a redução de cério do bulk, como mostrado na redução do suporte CeO_2 puro.

Além disso, na Tabela 23 estão mostrados os graus de redução de NiO nos catalisadores.

Tabela 23 - Grau de redução de NiO nos catalisadores 5NiCe e 5NiZnCe

Catalisador	Grau de Redução de NiO %
5NiCe	59
5NiZnCe	83

Nota-se que a adição do zinco, apesar de ter retardado a redução das espécies de níquel e deslocado para maiores temperaturas, aumentou a redutibilidade do NiO, o que pode estar relacionada a menor dispersão deste níquel na amostra 5NiZnCe, como foi discutido anteriormente, nas análises de DRX. O óxido níquel aglomerado não possui interação com o suporte, necessitando de

menos energia para se reduzir quando comparado com as espécies de NiO em contato direto com o suporte.

5.4.2.5 Testes Catalíticos

A Figura 38 mostra os resultados dos testes catalíticos para os catalisadores 5NiCe e 5NiZnCe.

Figura 38 – Conversões de CH₄ e CO₂ dos catalisadores 5NiCe(■,□) e 5NiZnCe(●,○).

As conversões de CH₄ e CO₂ obtidas com o catalisador 5NiCe foram superiores às obtidas pelo 5NiZnCe. Apesar de ter maior disponibilidade de sítios metálicos para a ocorrência da reação na amostra 5NiZnCe (segundo as análises de RTP), é provável que a adsorção de CH₄ tenha sido prejudicada e, conseqüentemente, houve menor conversão de ambos os reagentes. O uso do CeO₂ e aditivos deveria atenuar essa deposição e melhorar o desempenho dos catalisadores, porém no caso do catalisador 5NiZnCe este efeito não foi observado.

Comparando os dois catalisadores, pode-se afirmar que a presença do zinco, neste caso, foi prejudicial ao desempenho catalítico uma vez que o zinco pode ter contribuído para uma baixa dispersão do níquel sobre o suporte, como foi observada pela análise de DRX.

A Figura 39 mostra a razão H_2/CO do produto da reação de reforma.

A menor razão H_2/CO observada no catalisador 5NiZnCe pode estar relacionada a ocorrência da inversa da reação de deslocamento gás-água e também a maior ocorrência da reação de gaseificação do carbono ($CO_2 + C \rightarrow 2CO$). Já no catalisador 5NiCe nota-se que a razão H_2/CO foi maior provavelmente devido a maior deposição de carbono inativo na superfície do catalisador, não sendo removido pela reação de gaseificação.

Figura 39 – Razão H_2/CO dos catalisadores 5NiCe e 5NiZnCe.

Informações sobre o carbono depositado sobre os catalisadores também podem colaborar na análise dos resultados dos testes catalíticos.

5.4.2.6 Análise Elementar de carbono

A Tabela 24 mostra a quantidade de carbono formado por hora de reação.

Tabela 24 - Formação de carbono nos catalisadores 5NiCe e 5NiZnCe.

Catalisador	Carbono formado (mmol de C/h)
5NiCe	1,36
5NiZnCe	0,71

Nota-se que a formação de carbono foi mais extensa no catalisador 5NiCe, o que está de acordo com os resultados de reação, uma vez que a velocidade de

reação de decomposição do metano foi maior do que a reação de gaseificação do carbono, resultando em maior deposição de carbono. Como a razão H_2/CO foi mais próxima de 1 nessa amostra, pode-se concluir, também, que as conversões dos reagentes estão próximas, concordando com os resultados dos testes catalíticos.

5.4.2.7 Difratometria de Raios X após as reações

Na Figura 39 estão apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores após a reação.

Figura 40 – Difratomogramas de raios X dos catalisadores 5NiCe e 5NiZnCe após a reação.

Pode-se observar que, apesar de não ter favorecido a conversão de CH_4 e CO_2 , a adição de zinco evitou a formação de carbono grafite, pois não se observa pico em 26° no difratograma do catalisador 5NiZnCe. A formação do carbono grafite, com um longo tempo de reação, pode obstruir o leito catalítico e provocar a desativação do catalisador.

Além disso, observa-se a fase Ni^0 em ambas as amostras e ausência de picos correspondentes a fase NiO , mostrando que não houve oxidação da fase ativa durante a reação e a temperatura de redução utilizada foi suficiente para a redução do NiO .

5.4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 41 e 42 mostram as imagens de MEV dos catalisadores após a reação.

Figura 41 - Imagem de MEV do catalisador 5NiCe após a reação.

Figura 42 - Imagem de MEV do catalisador 5NiZnCe após a reação.

Comparando-se as duas figuras, nota-se uma maior concentração de filamentos de carbono no catalisador 5NiCe porém com espessura inferior (60 nm) aos filamentos no catalisador 5NiZnCe (135 nm).

Além disso, na Figura 42 notam-se partículas de catalisador envolvidas nos filamentos de carbono, o que pode ter contribuído para o baixo desempenho desse catalisador na reforma seca de metano, uma vez que as partículas encapsuladas não podem participar da conversão dos reagentes.

5.4.3 Catalisadores Ni-MgO e Ni-ZnO-MgO

5.4.3.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A Tabela 25 mostra os resultados das análises de EDX dos catalisadores 5NiMg e 5NiZnMg.

Tabela 25 - Teores mássicos de níquel e teores molares de zinco obtidos através da análise de EDX.

Catalisador	% mássica de Ni	% molar de Zn
5NiMg	5,6	-
5NiZnMg	6,3	21,9

Os teores mássicos de níquel estão próximos aos valores teóricos, porém o teor molar de zinco está acima do esperado devido a perda de magnésio durante a precipitação.

5.4.3.2 Fisissorção de Nitrogênio – Método BET

Os valores de áreas superficiais obtidos pela análise de BET estão mostrados na Tabela 26.

Tabela 26 - Áreas superficiais dos catalisadores obtidas pelo método BET.

Catalisador	Área Superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
5NiMg	60
5NiZnMg	38

Nota-se que, assim como os catalisadores preparados com zircônia e céria, as amostras preparadas com magnésia também apresentaram perda de sua área superficial com a adição de zinco. Este fato pode estar relacionado à obstrução de poros do suporte pela introdução do ZnO.

5.4.3.3 Difractometria de Raios X (DRX)

A Figura 43 mostra os difratogramas de raios X dos suportes e catalisadores 5NiMg e 5NiZnMg.

Observa-se que, diferentemente das amostras anteriores, nas amostras preparadas com magnésio são identificados picos referentes à fase ZnO, possivelmente devido ao seu excesso nessa amostra, como mostrado pela análise de EDX.

Figura 43 - Difratogramas de raios X dos catalisadores 5NiMg, 5NiZnMg e das amostras ZnO-MgO e MgO puros.

Além disso, nota-se que a adição de níquel causou um aumento na cristalinidade do material, uma vez que os difratogramas dos catalisadores apresentam picos mais intensos do que dos suportes. Porém, não são observados picos referente à fase NiO, indicando uma possível formação de solução sólida entre NiO-MgO. Para verificar esta hipótese, a Figura 44 mostra uma ampliação da região próxima ao pico (200) da MgO.

Figura 44 - Região ampliada dos difratogramas de raios X para mostrar o deslocamento do pico principal da MgO.

Na Figura 44 observa-se que o pico (200) da MgO sofre deslocamentos diferentes em cada amostra. Na amostra ZnO-MgO este pico é deslocado para menores ângulos de Bragg, o que pode indicar formação de solução sólida entre ZnO e MgO pois a inserção do íon Zn^{2+} (74 pm) na rede da MgO ($\text{Mg}^{2+} = 72$ pm) causa uma expansão do parâmetro de rede e, conseqüentemente, deslocamento do pico (200) para a esquerda na figura.

Já para a amostra 5NiMg, nota-se um deslocamento para a maiores ângulos de Bragg, o que indica formação de solução sólida entre NiO e MgO pois a inserção do íon Ni^{2+} (69 pm) causa contração na rede cristalina e, conseqüentemente, o deslocamento do pico para a direita na figura.

E, finalmente para a amostra 5NiZnMg nota-se um deslocamento menos pronunciado do pico (200) para menores ângulos de Bragg, o que pode estar relacionado a formação de solução sólida entre os três componentes do catalisador.

Na Tabela 27 estão os valores estimados do parâmetro de rede da MgO utilizando o pico (200).

Tabela 27 - Valores estimados do parâmetro de rede da MgO.

Amostra	Parâmetro de rede da MgO (pico (200)) (nm)
MgO	4,22
ZnO-MgO	4,23
5NiMg	4,21
5NiZnMg	4,22

Confirmando as observações anteriores, houve expansão no parâmetro de rede com a adição de ZnO e contração do mesmo quando o NiO foi adicionado, sendo que a amostra 5NiZnMg possui um valor intermediário.

5.4.3.4 Redução a Temperatura Programada (RTP)

A Figura 45 mostra os perfis de redução dos catalisadores 5NiMg e 5NiZnMg.

Nota-se que este grupo de catalisadores não apresentou um alto grau de redução, o que também foi observado por Djaidja e colaboradores (2006) e González e colaboradores (2013) quando estudaram catalisadores com baixo teor de níquel.

Figura 45 - Perfis de redução dos catalisadores de níquel suportados em óxido de magnésio.

Este comportamento se deve a formação da solução sólida entre NiO-MgO que, por exibirem uma forte interação, torna o NiO menos disponível para ser reduzido. Porém, mesmo com o baixo teor de redução, este catalisador apresenta conversão nas reações de reforma devido a participação do MgO na catálise da reação, o que será mostrado a seguir.

A Tabela 28 mostra os valores dos graus de redução dos dois catalisadores.

Tabela 28 - Grau de redução de NiO nos catalisadores suportados em magnésia.

Catalisador	Grau de Redução de NiO %
5NiMg	8
5NiZnMg	4

Como foi previsto através dos perfis de redução, o grau de redução apresentado é muito baixo quando comparado aos demais catalisadores mostrados neste trabalho.

5.4.3.5 Testes Catalíticos

A Figura 46 mostra os resultados dos testes catalíticos para os catalisadores 5NiMg e 5NiZnMg

Para o catalisador 5NiMg nota-se uma maior conversão de metano em relação ao dióxido de carbono, o que está relacionado a maior ocorrência da primeira etapa da reação de reforma seca de metano e também a reação de Boudouard nessa amostra. González e colaboradores (2013) obtiveram resultados semelhantes em seus estudos.

Figura 46 - Conversões de CH_4 e CO_2 dos catalisadores 5NiMg(■,□) e 5NiZnMg(●,○).

Já para o catalisador 5NiZnMg, a conversão de CO_2 foi ligeiramente maior, porém bastante próxima da conversão de CH_4 , o que pode estar relacionada a ocorrência da inversa da reação de deslocamento gás-água.

Comparando-se as conversões dos dois catalisadores, nota-se que o desempenho do catalisador 5NiZnMg foi mais baixo do que o catalisador sem aditivo, ou seja, assim como nas amostras preparadas com céria, a adição do zinco comprometeu a conversão dos reagentes.

A Figura 47 mostra as razões H_2/CO dos catalisadores 5NiMg e 5NiZnMg.

Assim como para todos os catalisadores estudados nesse trabalho, a razão H_2/CO foi abaixo de 1. Isto se deve a ocorrência da inversa da reação de deslocamento gás-água e, para o catalisador 5NiMg, no qual a razão H_2/CO foi um pouco superior ao catalisador 5NiZnMg, houve a ocorrência da reação de Boudouard.

5.4.3.6 Análise de carbono

A Tabela 29 mostra a formação de carbono nas amostras.

Concordando com as discussões apresentadas, a taxa de carbono depositada no catalisador 5NiMg foi superior ao 5NiZnMg, provavelmente devido a reação de Boudouard, além da decomposição do CH_4 .

Tabela 29 - Formação de carbono nas amostras suportadas em magnésia.

Catalisador	Carbono formado (mmol de C/h)
5NiMg	0,35
5NiZnMg	0,21

Apesar do baixo desempenho nas conversões dos reagentes, o catalisador 5NiZnMg apresentou menor formação de carbono, o que pode estar relacionado a presença do aditivo zinco.

5.4.3.7 Difratometria de Raios X após as reações

A Figura 48 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores 5NiMg e 5NiZnMg após os testes catalíticos.

Figura 48 – Difratomogramas de raios X dos catalisadores 5NiMg e 5NiZnMg após a reação.

Houve formação de carbono grafite na amostra sem aditivo, assim como ocorreu no catalisador 5NiCe. Provavelmente a presença do aditivo zinco suprime a formação deste tipo de carbono.

Além disso, não há pico referente à fase Ni^0 nem ZnO , o que pode estar relacionado a incorporação de mais partículas de ZnO na rede cristalina da MgO com o aumento da temperatura, pois a reação ocorreu a 750°C enquanto que a calcinação das amostras foi 500°C.

5.4.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 49 mostra a imagem de MEV do catalisador 5NiMg após a reação.

Nota-se uma grande concentração de finos filamentos (< 60 nm) nesta amostra, que preenchem boa parte da superfície do catalisador. É provável que

estes filamentos tenham causado a queda de atividade observada na Figura 46, após 250 minutos de reação.

As Figuras 50 e 51 mostram as imagens de MEV do catalisador 5NiZnMg após a reação.

Na primeira figura nota-se a presença de uma morfologia semelhante a uma lâmina. Esta estrutura está presente em toda a superfície do catalisador (a Figura 51 está com uma ampliação menor para uma melhor percepção da superfície) e, provavelmente foi a causa da baixa atividade catalítica apresentada por este catalisador. Durante a análise de MEV foi realizado um EDX da região para saber quais elementos estavam presentes, porém foram identificados apenas os elementos presentes no catalisador e acredita-se que as lâminas são de MgO, como observado no trabalho de Das e colaboradores (DAS et al., 2014)

Figura 49 - Imagem de MEV do catalisador 5NiMg após a reação.

Figura 50 - Imagem de MEV do catalisador 5NiZnMg após a reação com ampliação de 25000 vezes.

Figura 51 - Imagem de MEV do catalisador 5NiZnMg após a reação com ampliação de 5000 vezes.

6 Conclusões

Com relação ao efeito do método de preparo de catalisadores de Ni-ZrO₂, as análises de EDX mostraram que ambos os métodos de preparo são adequados para a síntese. As análises de BET mostraram que a adição de zinco provoca uma diminuição nas áreas superficiais dos catalisadores co-precipitados simultaneamente e dos suportes co-precipitados. A adição de níquel também tem este efeito, provavelmente devido ao recobrimento de poros presentes na ZrO₂.

Pelas análises de DRX foi possível identificar as fases cristalinas da ZrO₂ presentes nos catalisadores e nota-se que a presença tanto do níquel quanto do zinco estabilizou a fase tetragonal desse óxido. Nas análises de XPD dos catalisadores co-precipitados simultaneamente foi identificado um pico referente à fase Ni⁰ e ausência de picos referentes ao NiO confirmando que a temperatura de redução de 700°C é adequada para a redução total do NiO superficial.

Os perfis de RTP mostram redutibilidade semelhantes para os catalisadores co-precipitados simultaneamente com adição de zinco, sendo que, apenas o catalisador 5NiZc apresentou perfil de redução diferente (com 3 picos). Os graus de redução do NiO foram baixos para os catalisadores co-precipitados possivelmente devido a uma maior interação do níquel com o ZnO e/ou ZrO₂. A redutibilidade das amostras impregnadas também foi bastante semelhante entre si e o grau de redução dessas amostras foi maior quando comparadas com o grau de redução das amostras co-precipitadas.

As atividades dos catalisadores obtidos pelo método de co-precipitação se mostraram superiores em relação aos catalisadores impregnados e esses catalisadores foram mais resistentes a deposição de carbono, provavelmente devido às interações entre os óxidos ser mais efetiva com este método de preparação.

Com relação ao efeito do teor de zinco nos catalisadores, poucas diferenças foram notadas pelas análises de BET e DRX, porém nas análises de RTP observou-se uma mudança no perfil de redução dos catalisadores co-precipitados com a adição de zinco. Nos catalisadores impregnados, os picos de redução foram deslocados para maiores temperaturas com o aumento do teor de zinco.

Nos testes catalíticos notou-se que não houve diferença nas conversões dos catalisadores impregnados enquanto entre os catalisadores co-precipitados o

catalisador 5Ni12ZZc apresentou os melhores resultados, sugerindo que há um teor ótimo de zinco, acima do qual o efeito nas reações deixa de ser benéfico.

Com relação ao efeito do aditivo zinco nos diferentes materiais estudados, as análises de DRX mostraram que há interação entre o zinco e os óxidos de alumínio, cério e magnésio, uma vez que houve modificações nos parâmetros de rede de todas as amostras. Além disso, apenas na amostra ZnO-MgO foi identificada a fase ZnO segregada.

Com as análises de RTP verificou-se que o zinco interfere no perfil de redução dos catalisadores, sendo que para o catalisador 5NiZnAl a introdução do zinco deslocou o pico de redução para menores temperaturas enquanto que para o 5NiZnCe o deslocamento do pico de redução foi para maiores temperaturas, o que foi atribuído à existência de interações entre o NiO e ZnO que requerem maior energia para serem rompidas.

Em relação às reações de reforma, para os catalisadores preparados com Al_2O_3 e ZrO_2 a adição de zinco traz benefícios para a reação de reforma, diminuindo a deposição de carbono e inibindo a formação de carbono grafite. Já para os catalisadores preparados com CeO_2 e MgO , o efeito do zinco nas conversões dos reagentes é negativo, porém, assim como nas amostras 5NiZnAl e 5NiZZc, houve inibição do carbono grafite e diminuição na deposição do coque.

O catalisador que apresentou os melhores resultados de uma forma geral, foi o 5NiZnAl pois mostrou conversões acima de 80% e uma baixa deposição de carbono, ou seja, é esperado que este catalisador tenha uma maior estabilidade quando comparado com os demais catalisadores estudados.

7 Referências Bibliográficas

- AGRELL, J.; BIRGERSSON, H.; BOUTONNET, M.; MELIÁN-CABRERA, I.; NAVARRO, R.M.; FIERRO, J.L.G. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO₂ and Al₂O₃. **Journal of Catalysis** v.219, p.389–403, 2003.
- Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), www.anp.gov.br, Anuário estatístico 2012. Acessado em 21 de janeiro de 2013.
- ARCOUMANIS, C., BAE, C., CROOKES, R., KINOSHITA, E. The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression–ignition engines: a review. **Fuel** v.87, p.1014–1030, 2008.
- ARKATOVA, L.A. The deposition of coke during carbon dioxide reforming of methane over Intermetallides, **Catalysis Today**, v.157, p.170–176, 2010.
- ASENCIOS, Y.J.O.; NASCENTE, P.A.P.; ASSAF, E.M. Partial oxidation of methane on NiO–MgO–ZrO₂ catalysts, **Fuel**, v.97, p.630–637, 2012
- ASENCIOS, Y.J.O.; RODELLA, C.B.; ASSAF, E.M. Oxidative reforming of model biogas over NiO–Y₂O₃–ZrO₂ catalysts, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.132–133, p.1–12, 2013
- BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation, **Applied Catalysis A: General**, v.212, p.17–60, 2001
- BARTLEY, G.J.J.; BURCH, R. Support and Morphological Effects in the Synthesis of Methanol over Cu/ZnO, Cu/ZrO₂ and Cu/SiO₂ Catalysts. **Applied Catalysis**, v.43, p.141–153, 1988.
- BELLIDO, J.D.A.; ASSAF, E.M. Effect of the Y₂O₃–ZrO₂ support composition on nickel catalyst evaluated in dry reforming of methane. **Applied Catalysis A**, v.352, p.179–187, 2009
- BELLIDO, J.D.A.; SOUZA, J.E.; M'PEKO, J.C.; ASSAF, E.M. Effect of adding CaO to ZrO₂ support on nickel catalyst activity in dry reforming of methane, **Applied Catalysis A: General**, v.358, p.215–223, 2009
- BENSALEM, A.; BOZON-VERDURAZ, F.; DELAMAR, M.; BUGLI, G. Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria, **Applied Catalysis A: General**, v.121, p.81–87, 1995
- BITTER, J.H.; HALLY, W.; SESHAN, K.; VAN OMMEN, J.G.; LERCHER, J.A. The role of the oxidic support on the deactivation of Pt catalysts during the CO₂ reforming of methane. **Catalysis Today**, v.29, p.349–353, 1996.
- BRADFORD, M.C.J.; VANNICE, M.A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity, **Applied Catalysis A: General**, v.142, p.73–96, 1996
- CHEN, J.; QIAO, Y.; LI, Y. Promoting effects of doping ZnO into coprecipitated Ni–Al₂O₃ catalyst on methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers, **Applied Catalysis A: General**, v.337, p.148–154, 2008
- CHEN, Z.; WU, Q.; LI, J.; ZHU, Q. Effect of promoters and preparation procedures in reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts, **Catalysis Today**, v.30, p.147, 1996.

- CUI, Y.; ZHANG, H.; XU, H.; LI, W. Kinetic study of the catalytic reforming of CH₄ with CO₂ to syngas over Ni/ α -Al₂O₃ catalyst: The effect of temperature on the reforming mechanism, **Applied Catalysis A: General**, v.318, p.79–88, 2007
- DAS, P.S.; CHANDA, D.K.; DEY, A.; MANDAL, A.K.; GUPTA, K.D.; DEY, N.; MUKHOPADHYAY, A.K. Catalyst free growth of MgO nanoribbons, **Ceramics International**, v.40, p.6365–6372, 2014.
- DATURI, M.; FINOCCHIO, E.; BINET, C.; LAVALLEY, J.C.; FALLY, F.; PERRICHON, V.; VIDAL, H.; HICKEY, N.; KAŠPAR, J. Reduction of High Surface Area CeO₂–ZrO₂ Mixed Oxides, **Journal of Physical Chemistry B**, v.104, p.9186–9194, 2000
- DAZA, C. E.; MORENO, S.; MOLINA R. Ce-incorporation in mixed oxides obtained by the self-combustion method for the preparation of high performance catalysts for the CO₂ reforming of methane. **Catalysis Communications**, v.12, p.173–179, 2010.
- DJAIDJA, A.; LIBS, S.; KIENNEMANN, A.; BARAMA, A. Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts, **Catalysis Today**, v.113, p. 264–200, 2006
- 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, 1995
- EL-SHOBAKY, G.A.; GHOZZA, A.M. Effect of ZnO doping on surface and catalytic properties of NiO and Co₃O₄ solids, **Materials Letters**, v.58, p.699–705, 2004
- FALLY, F.; PERRICHON, V.; VIDAL, H.; KASPAR, J.; BLANCO, G.; PINTADO, J.M.; BERNAL, S.; COLON, G.; DATURI, M.; LAVALLEY, J.C. Modification of the oxygen storage capacity of CeO₂–ZrO₂ mixed oxides after redox cycling aging, **Catalysis Today**, v.59 p.373–386, 2000
- FIDALGO, B.; ARENILLAS, A.; MENÉNDEZ, J. A. Synergetic effect of a mixture of activated carbon + Ni/Al₂O₃ used as catalysts for the CO₂ reforming of CH₄. **Applied Catalysis A**, v.390, p.78–83, 2010.
- FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst deactivation, **Catalysis Today**, v.52, p.165–181, 1999
- FRUSTERI, F.; ARENA, F.; GALOGERO G.; TORRE, T.; PARMALIANA, A. Potassium-enhanced stability of Ni/MgO catalysts in the dry-reforming of methane, **Catalysis Communications**, v.2, p.49–56, 2001.
- GAO, L.; ZHOU, M.; ZHENG, Y.; GU, H.; CHEN, H.; GUO, L. Effect of zinc oxide on yttria doped ceria, **Journal of Power Sources**, v.195, p.3130–3134, 2010.
- GONZÁLEZ, A.R.; ASENCIOS, Y.J.O.; ASSAF, E.M.; ASSAF, J.M. Dry reforming of methane on Ni–Mg–Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol–gel method from hydrotalcite-like precursors, **Applied Surface Science**, v.280, p.876–887, 2013
- GONZALEZ-DELACRUZ, V. M.; TERNERO, F.; PERENIGUEZ, R.; CABALLERO, A.; HOLGADO, J.P. Study of nanostructured Ni/CeO₂ catalysts prepared by combustion synthesis in dry reforming of methane. **Applied Catalysis A**, v.384, p.1–9, 2010.
- GUO, J.; LOU, H.; ZHENG, X. The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst, **Carbon**, v.45, p.1314–1321, 2007.
- HORIUCHI, T.; SAKUMA, K.; FUKUI, T.; KUBO, Y.; OSAKI, T.; MORI, T. Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A**, v.144, p.111–120, 1996.

- HU, Y.H.; RUCKENSTEIN, E. The characterization of a highly effective NiO/MgO solid solution catalyst in the CO₂ reforming of CH₄, **Catalysis Letters**, v.43, p.71-77, 1997
- HUANG, G.; LIAW, B.; JHANG, C.; CHEN, Y. Steam reforming of methanol over CuO/ZnO/CeO₂/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A**, v.358, p.7-12, 2009.
- JALAMA, K.; KABUBA, J.; XIONG, H.; JEWELL, L. L. Co/TiO₂ Fischer-Tropsch catalyst activation by synthesis gas. **Catalysis Communications**, v.17, p.154-159, 2012.
- JUAN-JUAN, J.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M.C.; ILLÁN-GÓMEZ, M.J. Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane, **Applied Catalysis A: General**, v.301, p.9-15, 2006.
- KHOSHBINA, R.; HAGHIGHI, M. Direct syngas to DME as a clean fuel: The beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 nanocatalyst, **Chemical Engineering Research and Design**, Article in press, 2012.
- KIS, E.; MARINKOVIC-NEDUCIN, R.; LOMIC, G.; BOSKOVIC, G.; OBADOVIC, D. Z.; KIURSKI, J.; PUTANOV, P. Structural and textural properties of the NiO-Al₂O₃ catalyst, **Polyhedron**, v.17, n.1, p.27-34, 1998.
- LIANG, M.; KANG, W.; XIE, K. Comparison of reduction behavior of Fe₂O₃, ZnO, ZnFe₂O₄ by TPR technique, **Journal of Natural Gas Chemistry**, v.18, p.110-113, 2009.
- LIU, K.; SONG, C.; SUBRAMANI, V. **Hydrogen and Syngas productions and purification technologies**. New York: John Wiley, 2010
- LUENGO, M.A.M.; SERMON, P.A.; SUN, Y.; VONG, M.S.W.; SELF, V.A. Comparison of the surface reactivity and bulk properties of ZnO and ZrO₂: supports for CO hydrogenation catalysts. **Solid State Ionics**, v.101-103, p.1049-1052, 1997.
- MARTÍNEZ, R.; ROMERO, E.; GUIMON, C.; BILBAO, R. CO₂ reforming of methane over coprecipitated Ni-Al catalysts modified with lanthanum. **Applied Catalysis A**, v.274 p.139-149, 2004.
- MATSUMURA, Y.; ISHIBE, H. Suppression of CO by-production in steam reforming of methanol by addition of zinc oxide to silica-supported copper catalyst. **Journal of Catalysis**, v.268, p.282-289, 2009
- MOGENSEN, M.; LINDEGAARD, T.; HANSEN, U.R.; MOGENSEN, G. Physical Properties of Mixed Conductor Solid Oxide Fuel Cell Anodes of Doped CeO₂, **Journal of Electrochemical Society**, v.141, p.2122, 1994
- MORI, H.; WEN, C.; OTOMO, J.; EGUCHI, K.; TAKAHASHI, H. Investigation of the interaction between NiO and yttria-stabilized zirconia (YSZ) in the NiO/YSZ composite by temperatura-programme reduction technique, **Applied Catalysis A: General**, v.245, p.79, 2003
- MOULIJN, J.A.; VAN DIEPEN, A.E.; KAPTEIJN, F. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?, **Applied Catalysis A: General**, v.212, p.3-16, 2001
- NAGARAJA, B.M.; BULUSHEV, D.A.; BELOSHAPKIN, S.; ROSS, J.R.H. The effect of potassium on the activity and stability of Ni-MgO-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane to give synthesis gas, **Catalysis Today**, v.178, p.132-136, 2011
- NAVARRO, R.M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass, **Chemical Reviews**, v.107, p.3952-3991, 2007

- NEMATOLLAHI, B. ; REZAEI, M.; KHAJENOORI, M. Combined dry reforming and partial oxidation of methane to synthesis gas on noble metal catalysts, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, p.2969-2978, 2011.
- PAKHARE, D.; SHA, C.; HAYNES, D.; SHEKHAWAT, D.; SPIVEY, J. Effect of reaction temperature on activity of Pt- and Ru-substituted lanthanum zirconate pyrochlores ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) for dry (CO_2) reforming of methane (DRM), **Journal of CO_2 Utilization**, v.1, p.37–42, 2013
- QIAN, Y.; LIANG, S.; WANG, T.; WANG, Z.; XIE, W.; XU, X. Enhancement of pyrolysis gasoline hydrogenation over Zn- and Mo-promoted $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts, **Catalysis Communications**, v.12, p.851–853, 2011
- REZAEI, M.; ALAVI, S. M.; SAHEBDELFAR, S.; YAN, Z.-F. Syngas Production by Methane Reforming with Carbon Dioxide on Noble Metal Catalysts, **Journal of Natural Gas Chemistry**, v.15, p.327-334, 2006
- REZAEI, M.; ALAVI, S.M.; SAHEBDELFA, S.; BAI, P.; LIU, X.; YAN, Z. CO_2 reforming of CH_4 over nanocrystalline zirconia-supported nickel catalysts. **Applied Catalysis B**, v.77, p.346–354, 2008
- RUCKENSTEIN, E.; HU, H. Role of Support in CO_2 Reforming of CH_4 to Syngas over Ni Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.162 p.230-238, 1994.
- RUCKENSTEIN, E.; HU, Y.H. Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts, **Applied Catalysis A: General**, v.183, p.85-92, 1999
- SAHLI, N.; PETIT, C. ; ROGER, A.C.; KIENNEMANN, A.; LIBS, S.; BETTAHAR, M.M. Ni catalysts from NiAl_2O_4 spinel for CO_2 reforming of methane, **Catalysis Today**, v.113, p.187–193, 2006
- SAN-JOSÉ -ALONSO, D.; JUAN-JUAN, J.; ILLÁN-GÓMEZ, M.J.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M.C. Ni, Co and bimetallic Ni–Co catalysts for the dry reforming of methane, **Applied Catalysis A: General**, v.371, p.54–59, 2009
- SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts, **Catalysis Today**, v.111, p.103–110, 2006
- SEO, J.G.; YOUN, M.H.; PARK, D.R.; NAM, I.; SONG, I.K. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ catalysts prepared by a sequential precipitation method: Effect of precipitation agent, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.34, p.8053-8060, 2009.
- SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry, an introduction**. 3 ed. Broken Sound Parkway NW: CRC Press Taylor & Francis Group, 2005, p.95
- SOUSA, H.S.A.; SILVA A.N.; CASTRO, A. J.R.; CAMPOS, A.; FILHO, J.A.; OLIVEIRA, A.C. Mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Correlation between structure and deactivation behavior of Ni-containing catalysts, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.37, p.12281-12291, 2012.
- SPENCER, M.S. Role of ZnO in methanol synthesis on copper catalysts, **Catalysis Letters** v.50, p.37-40, 1998.
- SRINIVAS, D.; SATYANARAYANA, C.V.V.; POTDAR, H.S.; RATNASAMY, P., Structural studies on $\text{NiO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ catalysts for steam reforming of ethanol, **Applied Catalysis A: General**, v.246, p.323, 2003.

- ŠTEFANIC, G.; IVANDA, M.; MUSIC, S. The influence of thermal treatment on the phase development of $\text{ZrO}_2\text{--NiO}$ precursors, **Journal of Molecular Structure**, v.834-836, p.435-444, 2007.
- ŠTEFANIC, G.; IVANDA, M. Phase development of the $\text{ZrO}_2\text{--ZnO}$ system during the thermal treatments of amorphous precursors, **Journal of Molecular Structure**, v.924-926, p.225-234, 2009
- STOCZYFISKI, J.; GRABOWSKI, R.; KOZTOWSKA, A.; LACHOWSKA, M.; SKRZYPEK, J. Effect of additives and a preparation method on catalytic activity of Cu/ZnO/ZrO_2 system in the carbon dioxide hydrogenation to methanol. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.153, p.161, 2004.
- TAUFIQ-YAP, Y.H.; SUDARNO; RASHID, U., ZAINAL, Z. $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ supported nickel catalysts for dry reforming of methane toward syngas production, **Applied Catalysis A: General**, v.468, p.359–369, 2013
- TROVARELLI, A.; BOARO, M.; ROCCHINI, E.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v.323-324, p.584-591, 2001.
- USMEN, R.K.; GRAHAM, G.W.; WATKINS, W.L.H.; MCCABE, R.M. Incorporation of La^{3+} into a $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, **Catalysis Letters**, v.30, p.53-63, 1995
- WANG, J.B.; TAI, Y.L.; DOW, W.P.; HUANG, T.J. Study of ceria-supported nickel catalyst and effect of yttria doping on carbon dioxide reforming of methane, **Applied Catalysis A: General**, v.218, p.69–79, 2001
- WANG, S.; LU, G.Q.M. CO_2 reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.16, p.269-277, 1998
- WANG, S.; LU, G.Q. Role of CeO_2 in $\text{Ni/CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ catalysts for carbon dioxide reforming of methane, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.19, p.267-277, 1998
- WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH_4 with CO_2 or H_2O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts, **Journal of Catalysis**, v.224, p.370–383, 2004
- XIANCAI, L.; MIN, W.; ZHIHUA, L.; FEI, H. Studies on nickel-based catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A**, v.290, p.81–86, 2005.
- XU, S.; YAN, X.; WANG, X. Catalytic performances of NiO--CeO_2 for the reforming of methane with CO_2 and O_2 , **Fuel**, v.85, p.2243–2247, 2006
- XU, G.; SHI, K; GAO, Y.; WEI, Y. Studies of reforming natural gas with carbon dioxide to produce synthesis gas: X. The role of CeO_2 and MgO promoters, **Journal of Molecular Catalysis A**, v.147, p.47-54, 1999.
- YAMAGUCHI, T. Application of ZrO_2 as a catalyst and catalyst support, **Catalysis Today**, v.20 p.199, 1994.
- YANG, H.; OUYANG, J.; ZHANG, X.; WANG, N.; DU, C. Synthesis and optical properties of yttria-doped ZrO_2 nanopowders. **Journal of Alloys and Compounds**, v.458, p.474-478, 2008.
- YASYERLI, S.; FILIZGOK, S.; ARBAG, H.; YASYERLI, N.; DOGU, G. Ru incorporated Ni-MCM-41 mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Effects of Mg addition,

feed composition and temperature, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, p.4863-4874, 2011

ZEC, D.; BOSKOVIC, S.; KALUPEROVIC, B.; BOGDANOV, Z.; POPOVIC, N. Chemical reduction of nanocrystalline CeO₂. **Ceramics International**, v.35, p. 195-198, 2009.

ZHANG, Z.L.; VERYKIOS, X.E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts, **Catalysis Today**, v.21, p.589-595, 1994.

ZHU, J.; PENG, X.; YAO, L.; SHEN, J.; TONG, D.; HU, C. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over NiO/ZnO/ZrO₂ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.33, p.1008–1013, 2008.

ZHU, J.; PENG, X.; YAO, L.; SHEN, J.; TONG, D., HU C. The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, p.7094-7104, 2011.