Amanda Jordão de Abreu

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM
MATRIZES $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ E $\text{ZrO}_2\text{-}$
 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ AVALIADOS PARA AS REAÇÕES DE
REFORMA DO METANO

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

Orientadora: Prof Dra. Elisabete Moreira Assaf

São Carlos

2012

Exemplar revisado.

**O exemplar original encontra-se disponível no
Serviço de Pós-Graduação do IQSC-USP.**

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

POEMA DA GRATIDÃO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

*Obrigada, Senhor, pelo meu lar,
o recanto de paz ou escola de amor,
a mansão de glória.
Obrigada, Senhor, pelo amor que eu
tenho
e pelo lar que é meu...
Mas, se eu sequer
nem o lar tiver
ou teto amigo para me aconchegar
nem outro abrigo para me confortar,
se eu não possuir nada,
senão as estradas e as estrelas do céu,
como leito de repouso e o suave
lençol,
e ao meu lado ninguém existir, vivendo
e
chorando sozinha, ao léu...
Sem alguém para me consolar
Direi, cantarei, ainda:
Obrigada, Senhor,
porque Te amo e sei que me amas,
porque me deste a vida
jovial, alegre, por Teu amor
favorecida...*

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

AMÉLIA RODRIGUES

E foi então que apareceu a raposa:

- *Bom dia, disse a raposa.*
- *Bom dia, respondeu polidamente o príncipezinho que se voltou mas não viu nada.*
- *Eu estou aqui, disse a voz, debaixo da macieira...*
- *Quem és tu? perguntou o príncipezinho.*

Tu és bem bonita.

- *Sou uma raposa, disse a raposa.*
- *Vem brincar comigo, propôs o príncipe, estou tão triste...*
- *Eu não posso brincar contigo, disse a raposa.*

Não me cativaram ainda.

- *Ah! Desculpa, disse o príncipezinho.*

Após uma reflexão, acrescentou:

- *O que quer dizer cativar ?*
- *Tu não és daqui, disse a raposa. Que procuras?*
- *Procuro amigos, disse. Que quer dizer cativar?*
- *É uma coisa muito esquecida, disse a raposa.*

Significa criar laços...

- *Criar laços?*
- *Exatamente, disse a raposa. Tu não és para mim senão um garoto inteiramente igual a cem mil outros garotos.*

E eu não tenho necessidade de ti.

E tu não tens necessidade de mim.

Mas, se tu me cativas, nós teremos necessidade um do outro. Serás pra mim o único no mundo. E eu serei para ti a única no mundo... Mas a raposa voltou a sua idéia:

- *Minha vida é monótona. E por isso eu me aborreço um pouco. Mas se tu me cativas, minha vida será como que cheia de sol. Conhecerei o barulho de passos que será diferente dos outros. Os outros me fazem entrar debaixo da terra. O teu me chamará para fora como música.*

E depois, olha! Vês, lá longe, o campo de trigo? Eu não como pão. O trigo para mim é inútil. Os campos de trigo não me lembram coisa alguma. E isso é triste! Mas tu tens cabelo cor de ouro. E então serás maravilhoso quando me tiverdes cativado. O trigo que é dourado fará lembrar-me de ti. E eu amarei o barulho do vento do trigo...

A raposa então calou-se e considerou muito tempo o príncipe:

- *Por favor, cativa-me! disse ela.*

- Bem quisera, disse o príncipe, mas eu não tenho tempo. Tenho amigos a descobrir e mundos a conhecer.

- A gente só conhece bem as coisas que cativou, disse a raposa. Os homens não tem tempo de conhecer coisa alguma. Compram tudo prontinho nas lojas. Mas como não existem lojas de amigos, os homens não têm mais amigos. Se tu queres uma amiga, cativa-me!

Os homens esqueceram a verdade, disse a raposa.

Mas tu não a deves esquecer.

Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas"

Antoine De Saint Exupéry, em o Pequeno Príncipe

Agradecimentos

À Deus, pela minha vida.

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

À Profa. Elisabete Moreira Assaf, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, pela confiança, pela dedicação, pela paciência e pela competência com que orientou esse trabalho.

Aos amigos de laboratório: Yvan, Alessandra, Fran, Eurico, Kariny, Vivian, Guilherme, Paulo, Renato, Driely, Camila, Flávio e Thaisa sempre dispostos a me ajudar tanto nos experimentos realizados como nas discussões dos resultados.

Em especial ao Yvan que sempre me ajudou dentro e fora do laboratório, pela paciência, pelos conselhos e enfim, por sua amizade verdadeira e sincera.

Às amigas especiais do IQSC: Dany e Andressa, pelos momentos alegres que passamos juntas, pelo apoio e até pelos “puxões de orelha”

Ao Laboratório de luz Síncrotron (LNLS), pelas análises de XANES realizadas

Ao técnico de laboratório Luiz Antonio Ramos, do IQSC-USP, pelas análises termogravimétricas realizadas

A todos que de alguma maneira colaboraram com a realização deste trabalho

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE REAÇÕES

LISTA DE EQUAÇÕES

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. O gás natural	5
2.2. Hidrogênio	7
2.3. O gás de síntese	8
2.4. Reações para obtenção de hidrogênio e gás de síntese	10
2.4.1 Reação de reforma a vapor	10
2.4.2 Reação de reforma com dióxido de carbono (seca)	15
2.4.3 Oxidação parcial do metano	19
2.5. Catalisadores utilizados nas reações de reforma e oxidação parcial do metano	21
2.6. Desativação dos catalisadores	28
2.6.1 Deposição ou recobrimento	30
2.6.1.1 Deposição de coque	31
2.7 Suportes	33
	26

3. OBJETIVOS	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1. Preparação dos suportes	47
4.2. Preparação dos Catalisadores	47
4.2.1. Calcinação	47
4.2.2 Ativação dos catalisadores	48
4.3. Caracterização dos Catalisadores	49
4.3.1. Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDX)	49
4.3.2. Difração de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)	50
4.3.3 Redução à Temperatura Programada (RTP)	52
4.3.4. Área Superficial Específica (Método B. E. T.)	53
4.3.5. Espectroscopia RAMAN	57
4.3.6 Espectroscopia absorção atômica de Raios X (XAS)	59
4.3.7 Análise termogravimétrica	62
4.3.8 Ensaios Catalíticos	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1. Espectroscopia Dispersiva de Raios X	64
5.2. Área Superficial Específica (Método B. E. T.)	65
5.3 Difração de Raios-X pelo Método do Pó (DRX)	66
5.4. Redução à Temperatura Programada (RTP)	75
5.5. Espectroscopia RAMAN	85
5.6. Reforma a vapor do metano e formação de carbono	87

5.7. Oxidação parcial do metano e formação de carbono	95
5.8. Reforma do Metano com Dióxido de Carbono e formação de carbono	103
5.10 Espectroscopia de absorção atômica de Raios X (XAS)	110
5.11 Análise termogravimétrica	111
6. CONCLUSÕES	113
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

LISTA DE EQUAÇÕES:

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

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

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

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C-1)}{V_m C p_0} p \quad \text{(equação 4)}$$

$$S = \frac{\tau N V_m}{V_M} (m^2 / g) \quad \text{(equação 5)}$$

LISTA DE REAÇÕES

k2

k3

k-3

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reservas Regionais Provadas de Gás Natural - América Latina e África (bilhões de m ³) - Total 18.226 109 m ³	7
Figura 2. Formação de nanotubos de carbono segundo adaptação do mecanismo de crescimento de coque filamentar em catalisadores metálicos	31
Figura 3. Tipos de solução sólida	34
Figura 4. Estrutura do La ₂ O ₃	39
Figura 5. Estrutura do CeO ₂	40
Figura 6: Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e das transições eletrônicas que correspondem as características básicas do espectro.	58
Figura 7: Reator utilizado nos ensaios catalíticos	62
Figura 8: Linha utilizada nos Ensaio	67
Figura 9: Difratoograma de suportes e catalisadores	68
Figura 10. Difratoogramas dos suportes e catalisadores Ni _x CeO ₂ (50-x)ZrO ₂ -γAl ₂ O ₃	71
Figura 11. Difratoogramas dos suportes e catalisadores Ni _x La ₂ O ₃ (50-x)ZrO ₂ -γAl ₂ O ₃	72
Figura 12. Difratoogramas dos suportes e catalisadores Ni _x La ₂ O ₃ (50-x)CeO ₂ -γAl ₂ O ₃	73
Figura 13. Difratoograma in situ dos catalisadores suportados em CeO ₂ -ZrO ₂ Al ₂ O ₃ : A. Temperatura ambiente e B. 650 ⁰ C (I. Ni10Ce40ZrAl, II. Ni20Ce30ZrAl, III. Ni30Ce20ZrAl, IV. Ni40Ce10ZrAl.)	76

Figura 14. Perfil de redução de suportes e catalisadores	78
Figura 15. Perfil de redução de suportes e catalisadores $\text{Ni}_x\text{CeO}_2(50-x)\text{ZrO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	80
Figura 16. Perfil de redução de suportes e catalisadores $\text{Ni}_x\text{La}_2\text{O}_3(50-x)\text{ZrO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	82
Figura 17. Perfil de redução de suportes e catalisadores $\text{Ni}_x\text{La}_2\text{O}_3(50-x)\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	86
Figura 18. Espectros de RAMAN dos catalisadores de Ni suportados	85
Figura 19. Conversão do metano na reação de reforma a vapor durante 6h para os catalisadores $\text{Ni}_x\text{CeO}_2(50-x)\text{ZrO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	87
Figura 20. Conversão do metano na reação de reforma a vapor durante 6h para os catalisadores $\text{Ni}_x\text{La}_2\text{O}_3(50-x)\text{ZrO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	88
Figura 21. Conversão do metano na reação de reforma a vapor durante 6h para os catalisadores $\text{Ni}_x\text{La}_2\text{O}_3(50-x)\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	90
Figura 22. Conversão do metano na reação de oxidação parcial durante 6h para os catalisadores $\text{Ni}_x\text{ZrO}_2(50-x)\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	95
Figura 23. Conversão do metano na reação de oxidação parcial durante 6h para os catalisadores $\text{Ni}_x\text{ZrO}_2(50-x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	96
Figura 24. Conversão do metano na reação de oxidação parcial durante 6h para os catalisadores $\text{Ni}_x\text{CeO}_2(50-x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	97
Figura 25. Conversão do metano na reação de reforma seca durante 6h para os catalisadores $\text{Ni}_x\text{ZrO}_2(50-x)\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	100
Figura 26. Conversão do metano na reação de reforma seca durante 6h para os catalisadores $\text{Ni}_x\text{ZrO}_2(50-x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	101

Figura 27. Conversão do metano na reação de reforma seca durante 6h para os catalisadores $\text{Ni}_{102-x}\text{CeO}_2(50-x)\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Figura 28. Espectros de TPR-XANES das amostras $\text{Ni}_{10}\text{Ce}_{40}\text{ZrAl}$ (esquerda), e $\text{Ni}_{30}\text{Ce}_{20}\text{ZrAl}$ (direita).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Emissão de poluentes dos principais combustíveis mundiais	8
Tabela 2. Composição do gás de síntese obtido a partir do processo de reforma	9
Tabela 3. Composição Química de Ni (%) para os catalisadores	64
Tabela 4. Área Superficial Específica para os suportes e catalisadores	65
Tabela 5: Parâmetro de rede e tamanho do cristalito de Ni , após redução a 650 ⁰ C	74
Tabela 6. Redutibilidade dos catalisadores	84
Tabela 7. Formação dos produtos H ₂ , CO e CO ₂ em mol e velocidade de formação do carbono durante a reação de reforma a vapor do metano	94
Tabela 8. Razão molar H ₂ /CO e formação de carbono (%) para os catalisadores durante 6h de oxidação parcial do metano	102
Tabela 9. Razão molar H ₂ /CO e formação de carbono (%) para os catalisadores durante 6h de reforma seca do metano	109
Tabela 10: Perda de Massa e Resíduos durante a análise termogravimétrica	112

RESUMO

A reforma do metano é um processo de grande interesse industrial para a produção de hidrogênio e de gás de síntese. Entre as reações de reforma do metano, destacam-se as reações de reforma a vapor e a reação com dióxido de carbono. O catalisador comumente utilizado nos processos é $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Porém, durante este processo, ocorre uma indesejada formação de depósitos carbonáceos na superfície do catalisador, os quais levam à sua destruição mecânica e, conseqüentemente, sua desativação. Por isso, uma das propriedades mais importantes de um bom catalisador para as reações de reforma do metano é a sua resistência à desativação. Entre as propostas para melhorar o desempenho do catalisador encontra-se a incorporação do óxido de cério junto ao suporte alumina. Catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ incorporados em soluções sólidas formadas por $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ foram preparados, caracterizados e submetidos a ensaios catalíticos nas reações de reforma a vapor e com dióxido de carbono e oxidação parcial do metano com objetivo de avaliar o efeito da adição da solução sólida ao suporte. Os suportes foram preparados pelo método da co-precipitação e os catalisadores foram obtidos pelo método de impregnação e calcinados a 500°C . Estes compostos foram caracterizados por Fisissorção de Nitrogênio, Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia dispersiva de raios X (EDX), espectroscopia de na região do ultra violeta e do visível (UV-vis-NIR), Redução à Temperatura Programada (RTP), Espectroscopia RAMAN, Espectroscopia fotoeletrônica de Raios X (XPS), Espectroscopia de absorção de Raios X (XAS) e Análise termogravimétrica. Os ensaios catalíticos mostraram que a adição de solução sólida melhorou o desempenho do catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e, dentre todos os catalisadores avaliados, os melhores desempenhos obtidos foram com os catalisadores suportados em $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

ABSTRACT

Nowadays, the methane reforming is large interest industrial for the take advantage of these gas in production the hydrogen and synthesis gas (syngas). Among in the reactions of methane stand of the reactions steam reforming and carbon dioxide reforming of methane. The main catalysts uses in the methane reforming is Ni/Al₂O₃. However, the supported-nickel catalyst is susceptible to the deactivation or the destruction by coke deposition. The carbon dissolves in the nickel crystallite and its diffuses through the nickel, leading for formation of the carbon whiskers, which results in fragmentation of the catalyst. Modification of such catalysts, like incorporation of suitable promoters, is desirable to achieve reduction of the methane hydrogenolysis and/or promotion of the carbon gasification. Catalysts 5%Ni/Al₂O₃ supported on solid solutions formed by ZrO₂-CeO₂, La₂O₃ and CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ were prepared, characterized and evaluated in reactions steam and carbon dioxide refoming and partial oxidation of methane with objective the value effect loading solution solid in support. The supports were prepared by co-precipitation method and catalysts were prepared by impregnation method and calcined at 500°C. The supports and catalysts were characterized by Nitrogen Adsorption, method -rays diffraction (XRD), X-rays dispersive spectroscopy (XDS), spectroscopy in the region of the ultraviolet and the visible (UV-vis NIR) to and temperature programmed reduction (TPR), RAMAN Spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy and Termogravimetric Analysis. After all the catalytic reactions check which the addition of solid solution is beneficial for Ni/Al₂O₃ catalysts and the best catalysts are Ni/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃.

1. INTRODUÇÃO

Recentemente a necessidade de reduzir a dependência do petróleo e o contínuo aumento de reservas de gás natural conhecidas, têm gerado grande interesse na conversão de gás natural em combustíveis e produtos petroquímicos de maior valor agregado. Apesar de num futuro próximo ser necessário utilizar fontes renováveis e de natureza biológica, a dependência por combustíveis fósseis continuará por muitos anos. O metano é o principal constituinte do gás natural, e de acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA)¹ é esperado que a demanda energética do mundo aumente a partir do gás natural de 30-40% em 25 anos. Embora o mundo tenha grandes depósitos de gás natural, a maioria desses está localizada em áreas remotas e, conseqüentemente, o gás natural deve ser transportado por longas distâncias para alcançar seu mercado. Assim, a conversão do metano em combustíveis úteis, mais limpos e mais facilmente transportáveis tem recebido grande prioridade na sociedade.

A partir do metano pode-se gerar o hidrogênio (H_2) para ser utilizado como fonte alternativa de energia ou gás de síntese (CO e H_2) que por sua vez pode ser empregado na reação de Fischer Tropsch para a produção de hidrocarbonetos líquidos. Nesse processo, o estágio de produção de gás de síntese a partir do metano corresponde a 50 a 75 % do custo total do processo².

Por ser composto, em sua grande parte por metano, o gás natural é uma excelente fonte de hidrogênio, pois são quatro átomos de hidrogênio para um de coque para essa molécula. Assim, o gás natural deve ser considerado uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio, para posteriormente ser aplicado em células a combustível, principalmente para aplicações estacionárias e de transportes. As células a combustível têm sido reconhecidas como uma forma limpa de produzir eletricidade com alta eficiência energética em diversas aplicações. Mesmo quando o hidrogênio é obtido a partir de fontes

fósseis, como o petróleo e o gás natural, a emissão de dióxido de coque (CO_2) cai de 25 a 50%, e a fumaça produzida, quando comparada com equipamentos tradicionais como os geradores a diesel, diminui 99%. Apesar do hidrogênio não ser encontrado na forma livre no nosso planeta, e não existirem fontes naturais de produção do mesmo, ele é considerado por muitos um combustível ideal por possuir um alto poder energético e sua combustão resultar apenas em vapor d'água.

Hoje, aproximadamente, a metade da produção de hidrogênio do mundo provém do gás natural, e a maior parte da produção em larga escala industrial é pelo processo de reforma a vapor, ou como subproduto do refino de petróleo e produção de compostos químicos. A reação de reforma a vapor do metano produz uma alta relação H_2/CO , na ordem de 3:1. No entanto, este processo é altamente endotérmico necessitando de altas temperaturas para que se obtenham altas conversões no equilíbrio. Sendo assim, este processo acarreta um elevado custo operacional devido aos gastos energéticos³.

Outras formas de obtenção de hidrogênio e, principalmente, de gás de síntese podem ser encontradas na literatura³. A oxidação parcial do metano é uma reação de alta atividade, seletividade e velocidade, curto tempo de residência e conduz uma relação H_2/CO próxima de 2:1 a qual é desejável para síntese de metanol e Fischer Tropsch. Esta combustão é altamente exotérmica, resultando em grande aumento na temperatura, à qual pode levar a formação de pontos quentes, com conseqüente destruição do catalisador.

A maior dificuldade das reações de reforma e oxidação parcial do metano para produção de hidrogênio e gás de síntese é obter catalisadores estáveis e que sejam simultaneamente seletivos para CO_2 e H_2 e resistentes à sinterização metálica e deposição de coque. Os catalisadores industrialmente são a base de Ni suportados em Al_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, os quais, embora bastante ativos, não são suficientemente resistentes à deposição de coque. Diversos estudos demonstraram que catalisadores a base de metais nobres como Pt,

Pd e Ru apresentaram-se como sistemas promissores por serem resistentes à deposição de coque e exibirem alta atividade. Porém esses materiais apresentam custo extremamente elevado.

Há evidências de que o suporte utilizado pode ter efeito significativo no comportamento catalítico ⁴. Estudos apontam os suportes CeO₂, ZrO₂ e La₂O₃, bem como seus óxidos mistos, como os principais suportes na reação de reforma e oxidação parcial do metano. Esses materiais podem melhorar o desempenho dos catalisadores a base de Ni, pelo aumento da estabilidade frente às reações. Além disso, esses materiais possuem um alto poder de redução e capacidade de estocagem de oxigênio ⁵⁻⁶.

O La₂O₃ é descrito na literatura por Arai e Machida⁷ como um promotor capaz de estabilizar a transição a alumina além de favorecer a dispersão metálica.

A ZrO₂ apresenta entre suas propriedades uma alta condutividade iônica devido à facilidade para formar defeitos e vacâncias superficiais de oxigênio, assim como uma boa estabilidade térmica. Estas propriedades podem ser melhoradas pela adição de cátions como Y³⁺, Ce⁴⁺, La³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, que provocam modificações na estrutura da ZrO₂, aumentando o número de vacâncias de oxigênio que podem ativar o oxigênio gasoso e produzir espécies O²⁻ ou O⁻, as quais facilitam a oxidação de hidrocarbonetos⁸.

O CeO₂ é utilizado em catalisadores devido às suas características intrínsecas que propiciam o armazenamento de oxigênio. O CeO₂ tem a habilidade de estocar e liberar o oxigênio facilitando a oxidação de CO e hidrocarbonetos. Isso acontece devido à habilidade para se manter nos estados de oxidação Ce³⁺ e Ce⁴⁺, dependendo das condições de oxigênio presentes. A mobilidade de oxigênio em CeO₂ é muito maior que a encontrada em óxidos convencionais tais como SiO₂ e Al₂O₃. As espécies oxigênio presentes na superfície do óxido de cério podem ser removidas facilmente sob atmosfera redutora levando a formação de óxido

de cério não estequiométrico, CeO_{2-x} ($0 \leq x \leq 0,5$). Os íons Ce^{3+} formam os principais centros de defeitos, e a carga não balanceada é neutralizada por vacância de íons O^{2-} .⁹

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O GÁS NATURAL

O gás natural é um combustível fóssil extraído de poços subterrâneos, podendo estar associado ou não ao petróleo. Ele resulta de uma mistura de hidrocarbonetos (moléculas compostas por coque e hidrogênio) formada pela decomposição da matéria orgânica submetida à alta temperatura e pressão ao longo de milhares de anos. Os principais componentes são o metano (90%) e eteno (3 a 7%), mas pode também conter impurezas, como hidrocarbonetos mais complexos, água, nitrogênio, gás sulfídrico e gás carbônico¹⁰. Isso requer que o combustível seja submetido a um processo de limpeza antes de ser distribuído para diferentes aplicações. Entre os combustíveis fósseis, o gás natural é o de queima mais limpa, produzindo apenas água e gás carbônico (CO₂). A emissão de CO₂ pela queima do CH₄ é 30% menor que pela queima de outros combustíveis fósseis, o que reduz sua participação no efeito estufa. A queima do gás natural também não emite material particulado ou óxidos de enxofre, notórios poluidores. À redução do impacto ambiental se junta a outras características, como facilidade de manuseio, alto rendimento energético e reduzido custo de manutenção.

No Brasil a utilização do gás natural como combustível tem sido discreta em comparação com a escala mundial, apesar das vantagens anteriormente mencionadas. Em 1997, sua produção foi de cerca de 10 bilhões de metros cúbicos, representando menos de 3% do consumo total de energia primária, enquanto que no mundo essa participação era, em média, 22%. Essa realidade está mudando através de vários programas de incentivos que o Brasil está implementando para uso do gás natural na geração de energia elétrica.

O gás natural é usado principalmente para aquecimento residencial e industrial, bem como para geração de energia elétrica. No entanto, a sua conversão para produtos de maior

valor agregado ainda é muito pequena. O gás natural pode ser aproveitado para produção de hidrogênio, para posterior utilização em célula a combustível, com a finalidade de geração de energia elétrica, para produção de gás de síntese (“gás to liquid”) visando a geração de combustíveis líquidos, através da tecnologia GTL, através do processo de Fischer-Tropsch ¹¹. Nas aplicações do gás natural para a produção de hidrogênio ou gás de síntese, as principais dificuldades consistem na alta demanda energética das reações e na tendência à formação de coque no sistema. Nesse sentido, muitos estudos estão sendo dedicados a sanar esse problema 5-9.

A grande abundância do gás natural, como ilustra a Figura 1, e o seu baixo custo o tornam uma interessante matéria prima para a produção de hidrogênio, que por sua vez, poderá gerar energia elétrica a partir do uso em célula a combustível. As células a combustível são capazes de converter energia química de certos combustíveis em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, com alta eficiência, confiabilidade e menores emissões de poluentes que os equipamentos atuais. Além disso, a utilização do H₂ como combustível tem tido grande repercussão na atualidade e está associada, principalmente, à questão ambiental. A combustão do H₂ com o ar produz somente água sem CO₂ como subproduto, fazendo com que o H₂ seja considerado um combustível limpo e com grande atrativo ambiental ¹²⁻¹³. Entretanto, a designação do H₂ como combustível limpo depende de como ele é obtido, pois a produção do H₂ a partir do metano e outros combustíveis fósseis através das reações de reforma é uma fonte indireta de produção de CO₂. As tecnologias de obtenção de hidrogênio e gás de síntese a partir do metano incluem reações conhecidas como processos de reforma do metano.

Figura 1. Reservas Regionais Provadas de Gás Natural - América Latina e África (bilhões de m³) - Total 18.226 109 m³

2.2 O HIDROGÊNIO

A possível escassez de combustíveis fósseis associada a poluição ambiental tem atraído o interesse na busca por novas fontes de energia. Dentre todas as alternativas, o hidrogênio pode ser utilizado diretamente como combustível em motores de combustão interna ou indiretamente em células a combustível para fornecer eletricidade ¹⁴.

Além destes fatores, outra vantagem do hidrogênio é que ele é uma fonte limpa, conforme pode ser observado na Tabela 1. Ele pode ser produzido a partir de diferentes fontes, divididas em três classes principais: combustíveis fósseis, fontes renováveis e eletrólise da água ^{12, 15}. Para a eletrólise, a energia requerida pode provir de fonte nuclear ou pode ser originada a partir de fontes renováveis, como energia hidrelétrica, solar ou eólica. A eletrólise da água é um processo que requer elevada energia e, portanto, apresenta elevado custo. A utilização de fontes renováveis, como biomassa e resíduos orgânicos, também é altamente promissora, apesar do seu estágio inicial de desenvolvimento. Os combustíveis fósseis são mais utilizados, sendo que o gás natural responde por 48%, o petróleo 30% e o

carvão por 10% ¹² da produção mundial de hidrogênio. É importante lembrar que quando se utilizam combustíveis fósseis para a produção de hidrogênio, o CO₂ é um importante subproduto e que quanto maior o hidrocarboneto utilizado, maior é sua formação. O CO₂ é o principal causador do efeito estufa e assim sua formação torna-se indesejável. Assim, entre os combustíveis fósseis, o gás natural é o mais adequado para produção de hidrogênio devido ao seu conteúdo relativo de hidrogênio e também pela sua abundância natural, visto que suas reservas já excedem as de petróleo ¹⁶.

Tabela 1. Emissão de poluentes dos principais combustíveis mundiais (μmg/m³)

Poluente	GNV	Petróleo	Carvão	Hidrogênio
Dióxido de Carbono	117.000	164.000	208.000	0
Monóxido de Carbono	40	33	208	0
Óxidos de azoto	92	448	457	0
Dióxido de enxofre	1	1.122	2.591	0
Partículas	7	84	2.744	0
Mercúrio	0	0,007	0,016	0

2.3 O GÁS DE SÍNTESE

O metano pode ser convertido também em gás de síntese, cuja composição pode ser vista na Tabela 2. O gás de síntese pode ser convertido em combustíveis líquidos parafínicos através da reação de Síntese Fischer-Tropsch (SFT) (reação 1) sobre Fe, Co, Ru ou metais similares e também pode ser utilizado para a produção de oxialcoois e ácido acético. Além dessas, outras aplicações para o gás de síntese, incluem a síntese do metanol e de amônia. Estes processos têm cerca de 70% de seu custo na geração de gás de síntese, o que significa que a geração de gás de síntese tem influência direta sobre a economia global do processo.

Tabela 2. Composição do gás de síntese obtido a partir do processo de reformaLHV: poder calorífico inferior ¹⁷

Espécie gasosa	Vol%	Massa%	LHV (kJ/kg)
H ₂	10,0	0,73	120,050.0
N ₂	56,4	57,16	0.0
CO	12,7	12,9	10,110.0
CH ₄	3,7	2,14	50,052.0
CO ₂	16,7	26,6	0.0
C ₂ H ₄	0,5	0,51	47,195.0
Total	100	100	3,491.0

Durante a SFT ocorre um grande número de reações, as principais delas são mostradas, nas reações (1) a (6).

Para os catalisadores que possuem atividade para a reação de “water-gas shift” (WGS), tais como ferro alcalinizado, a água formada nas Equações (1), (2) e (3) reage com o CO para formar H₂, tal que a razão H₂/CO torna-se maior do que a da alimentação.

Durante a SFT ocorre a formação de compostos orgânicos com ampla distribuição do número de átomos de coque e muitos esforços são empreendidos para se encontrar uma maneira de aumentar a seletividade da SFT para produtos desejáveis, como: gasolina, diesel, olefinas de C₂–C₄ e álcoois.¹⁸

A composição do gás de síntese é diferente para a produção de diversos produtos. Na síntese do metanol, CO e CO₂ são ambos reagentes e a razão H₂/CO requerida é próxima de 2. Normalmente a relação H₂/CO se situa entre 1 e 2, e existem casos onde CO puro é requerido, por exemplo, nas reações de carbonização ¹⁸

O gás de síntese pode ser obtido a partir do gás natural e hidrocarbonetos mais pesados, ou a partir do carvão, o investimento para a produção de gás de síntese a partir do gás natural ou hidrocarbonetos é mais baixo comparado ao uso do carvão.

O processo de oxidação parcial do metano e sua reforma com dióxido de coque também podem ser utilizados na produção de gás de síntese com relação H_2/CO diferente da obtida via reforma a vapor do metano.¹⁸

2.4 REAÇÕES PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO e GÁS DE SÍNTESE

2.4.1 Reforma a Vapor do Metano

A Reforma a Vapor do Metano é descrita pela reação (7) e é o principal processo industrial para a produção de hidrogênio e gás de síntese.

O primeiro estudo detalhado da reação catalítica entre vapor d'água e metano foi publicado em 1924, e durante todos esses anos muitos avanços na tecnologia do processo têm sido alcançados, verificando que muitos metais, incluindo níquel, cobalto, ferro e platina, podem catalisar esta reação¹⁹.

Esta reação é altamente endotérmica e realizada a pressões de até 30 atm. Apesar da estequiometria da reação sugerir que é necessário apenas 1,0 mol de água por mol de metano, um excesso de vapor deve ser usado para reduzir a formação de coque no produto.

O processo de reforma a vapor pode ser seguido por reações paralelas e indesejáveis, como a reação de Boudouard (5), onde ocorre o desproporcionamento do CO e a reação de decomposição direta do metano (10). Em ambas verifica-se a formação de coque, podendo causar a limitação do tempo de vida do catalisador além do bloqueio parcial ou total dos tubos do reformador. Também ocorre paralelamente à reação de reforma, a reação de deslocamento

gás o deslocamento gás-água, conhecida como reação “shift” (4). Trata-se de uma reação exotérmica e é favorecida em temperaturas mais baixas.

Os diferentes mecanismos pelos quais os depósitos carbonáceos podem ser formados resultam em diferentes morfologias, cada qual responsável por um efeito particular sobre a atividade e a seletividade do catalisador²⁰

Como já dito, pode-se reduzir a formação do coque no catalisador aumentando-se a razão vapor/hidrocarboneto. Entretanto, no caso de formação de gás de síntese, um aumento da razão vapor/hidrocarboneto leva a uma diminuição da produção de CO, de maneira que, para se manter a produção CO/H₂ nos níveis desejados, uma grande quantidade de catalisador e reagentes é necessária. Isso resulta numa depreciação econômica do processo de reforma, uma vez que mais recursos se tornam necessários para a realização do processo²¹

No processo industrial, o gás natural reage com vapor sobre um catalisador de Ni em um reformador primário para produzir gás de síntese a uma razão H₂/CO=3, de acordo com a reação (7). O gás de reforma é formado a uma temperatura de 927°C, com pressões entre 15 e 30 bar. Excesso de vapor é introduzido para evitar a deposição de coque, e a razão molar de alimentação H₂O/CH₄ é geralmente entre 2 e 5 moles, dependendo da utilização final do gás de síntese. Metais alcalinos (K) ou alcalinos terrosos (Mg e Ca) são usualmente introduzidos no catalisador visando acelerar a remoção de coque da superfície do catalisador²⁴. A conversão de metano na saída está compreendida entre 90 e 92%, e a composição da mistura na saída do reformador primário se aproxima do equilíbrio termodinâmico para uma razão CH₄:H₂O=1:3²⁰

Um reformador típico contém entre 40 e 400 tubos²². O diâmetro interno está compreendido entre 70 e 160mm com uma espessura de tubo entre 10 e 20mm. O comprimento situa-se na faixa entre 6 e 12m,. Os tubos são feitos por um aço de alta liga Ni-Cr, correspondendo a uma grande parcela dos custos do reformador²⁴.

O processo de reforma a vapor do metano na maioria das vezes tem a contribuição de várias reações, mostrada pelas equações (7) a (13) ¹⁷.

O catalisador mais utilizado, nos processos de reforma e oxidação parcial do metano, é o Ni suportado em material como alfa alumina contendo uma variedade de aditivos. Estes são íons alcalinos como potássio e cálcio, que servem para reduzir a deposição de coque sobre o catalisador ¹⁷.

Apesar da reforma a vapor do metano ser o principal processo para produção de hidrogênio e gás de síntese, esta apresenta algumas desvantagens, pois requer uma grande quantidade de energia, o vapor superaquecido (em excesso) a alta temperatura tem um custo elevado, a reação de deslocamento gás-água produz concentrações significativas de dióxido de coque no produto gasoso e, além disso, sofre algumas limitações como baixa seletividade para CO e alta razão H_2/CO , que é inadequada para alguns processos posteriores como, a síntese do metanol e de Fischer-Tropsch. Assim, as reações de oxidação parcial do metano usando oxigênio e de reforma do metano com dióxido de coque (reforma seca) apresentam-se como alternativas promissoras para a produção de gás de síntese ¹⁹.

Um mecanismo de reforma a vapor foi proposto por Wei e Iglesia ²⁷, representado pelas reações 14 a 24 para catalisadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, onde a primeira etapa é ativação da molécula do metano em um sítio metálico, considerada irreversível e etapa determinante da

reação. Essa reação também é a principal via de formação de coque interfere diretamente na ativação e, por conseguinte, na conversão do metano.

De acordo com o mecanismo, inicialmente CH_4 reage numa seqüência de etapas elementares para abstração sucessiva de átomos de H da molécula de CH_4 e formar hidrogênio e coque quimissorvidos (C^* e H^*). Se sítios desocupados (*), correspondente aos sítios de Pt livres, são as espécies reativas mais abundantes, a formação dessas espécies é governada apenas pela quantidade de sítios no *clusters* da Pt disponíveis para reação. Nesse caso, as taxas são proporcionais à pressão de CH_4 e independentes da presença ou concentração específica dos co-reagentes CO_2 ou H_2O . A decomposição é seguida pela remoção de fragmentos derivados do metano utilizando intermediários derivados de co-reagentes, isto é, há ativação de molécula do H_2O , formando espécies O^* , que podem reagir com o C^* adsorvido e formar CO . O mesmo ocorre com H^* , que reage com outro H^* adsorvido levando a formação de H_2 . Verifica-se, portanto, que a gaseificação de C^* depende fortemente da quantidade de O^* disponível na superfície metálica e que quanto mais moléculas de H_2O forem ativadas na superfície do catalisador menor será a deposição de coque²³.

Para que as necessidades requeridas pelo processo sejam atendidas, o catalisador deve possuir atividade suficiente, ser seletivo em relação às reações desejadas, ter estabilidade térmica, resistência a envenenamento por deposição de coque e resistência mecânica ao esfarelamento e à abrasão²⁰

O catalisador é colocado cuidadosamente no interior dos tubos, ajustando-se as variações de pressão de modo que as mesmas não ultrapassem 10%. Isto é necessário para assegurar uma igual distribuição de vazão no interior dos mesmos²⁵. Uma distribuição desigual de vazão pode provocar um superaquecimento local do catalisador e resultar em uma diminuição do tempo de vida dos tubos.

A degradação do catalisador também pode causar bloqueio parcial ou total dos tubos, resultando no surgimento de pontos quentes. O coqueamento pode causar problemas similares, se os tubos se tornarem bloqueados e os catalisadores forem desativados ²⁰

2.4.2 Reforma do Metano com Dióxido de Coque (reforma seca)

A reação de reforma de metano com dióxido de coque (reação 13) foi estudada pela primeira vez por Fischer e Tropsch (1928) e cálculos indicaram que esta reação era termodinamicamente favorável acima de 913K.

Com o aumento do interesse em inibir emissões de CO₂ e com a crescente necessidade de produzir gás de síntese (misturas CO/H₂), a reforma de metano com CO₂ tem recebido cada vez mais atenção. Esta é uma reação de especial importância, considerando que a razão H₂/CO obtida é baixa, e assim estes produtos podem ser convertidos em produtos de maior valor agregado, quando direcionados para a síntese de hidrocarbonetos líquidos, via reação de Fischer-Tropsch. Esta reação também apresenta implicações positivas do ponto de vista ambiental, porque ambos os gases, metano e dióxido de coque, são parcialmente responsáveis pelo aquecimento global do planeta, causado principalmente pelo efeito estufa ^{24,25} Além disso, este processo tem um grande potencial termoquímico para recuperação, estocagem e transmissão de energia solar e outras fontes de energia renovável através do uso do alto calor de reação e a reversibilidade deste sistema reacional ²⁶. Das muitas reações químicas reversíveis que vêm sendo estudadas para este propósito, a reforma CO₂/CH₄ e a reação reversa de metanação CO/H₂ são consideradas pioneiras em aplicações no armazenamento e na transmissão de energia solar.

Porém, existem alguns obstáculos que limitam a aplicação do processo de reforma seca. Os principais deles são: a endotermicidade, a baixa taxa de reação e a formação de depósitos carbonáceos. Do ponto de vista industrial, também não é fácil fornecer dióxido de

coque puro e concentrado para o reformador. A maior dificuldade para realizar a reforma do metano com dióxido de coque é a formação de coque, reação termodinamicamente favorecida e que desativa os catalisadores. Os catalisadores de Ni são os mais propensos à desativação. Apesar destes problemas, a reforma seca está entre as reações catalíticas mais estudadas, o que é confirmado por publicações de numerosos trabalhos na literatura especializada ²⁷.

Segundo Edwards & Maitra ²⁸, além da reação de reforma seca (13), este processo pode estar acompanhado, em certas condições de operação, de outras reações paralelas termodinamicamente possíveis. Dentre elas, pode-se citar as reações de formação de coque, representadas pelas equações (6) e (10):

As equações (9) e (16), podem também ter importante influência nos resultados finais do processo de reforma.

A reação da equação (25) pode ter um papel importante quanto à retirada do coque formado, mas, no contexto da reação, o vapor é quase sempre formado via reação reversa de deslocamento gás-água (reação 4). Se a reação (25) for mais rápida do que a taxa de remoção do coque, haverá sérios problemas quanto à formação de coque, com conseqüente desativação do catalisador e bloqueio do reator pelo coque formado, ou seja, a quantidade de coque aumenta impedindo o fluxo dos reagentes ²⁸.

A reação mostrada pela equação (10) e a reversa da reação mostrada na equação (13) são favorecidas a baixas temperaturas que, junto com a reação da equação (6), podem ser grandes geradoras de coque. É interessante notar que a reação da equação (8), que consome

hidrogênio, representa uma desvantagem, a menos que ambas as reações, (equação 8) e (equação 25), ocorram mantendo a estequiometria constante. Portanto, o catalisador adequado para esta reação seria aquele que não somente acelerasse a reação e apresentasse uma alta conversão inicial, mas também evitasse a formação de depósitos carbonáceos e de água ²⁸.

Segundo Wang, Hsiao e Huang ²⁹, o mecanismo, proposto para esta reação, acontece de acordo com as etapas representadas (26-29):

A adsorção dissociativa da molécula de CO₂, representada pela reação 27, é atribuída a influencia das vacâncias de oxigênio. Huang, Li e Yu ³⁰ mencionaram também, o benefício das vacâncias de oxigênio em catalisadores de níquel suportados em óxido de cério, dopados com samário (SDC) e gadolínio (GDC). Eles mostram que a ativação, via vacâncias de oxigênio, dos reagentes oxidados (CO₂ e H₂O) nas reações de reforma acontecem por diferentes mecanismos, porém ambas as ativações são beneficiadas pelas vacâncias. Eles mostram que uma das etapas intermediárias da reação de reforma (30) ocorre na presença do oxigênio e este oxigênio é fornecido pela equação 27:

onde * denota uma vacância de oxigênio ou um sítio ativo de níquel e o O* indica um oxigênio adsorvido sobre o níquel ou uma vacância de oxigênio. Chen et al ³¹, apresentaram um mecanismo para catalisadores de Pt/ YSZ aplicados a reação de reforma seca do metano, representados pelas equações (31-35):

O CO₂ pode ser adsorvido e ativado pelo suporte via afinidades de vacâncias de oxigênio ao dipolo negativo da molécula de CO₂, ou através da formação de carbonatos sobre o suporte, facilitando a reação entre CH_{x(a)} e CO_{2(a)} (reação 39). Similarmente, a dissociação do CO₂ pode ser promovida para formar O_(a) (reação 32), o qual reage com C_(a) (reação 37) e CH_{x(a)} (reação 38), minimizando a formação de depósitos de coque e a sucessiva dissociação do CH_{x(a)} (reação 36).

2.4.3 Oxidação parcial do metano

Os primeiros estudos sobre a oxidação parcial do metano (reação 29) foram realizados em 1946, através do trabalho de Pettre, et. al.³² que utilizaram catalisadores a base de Ni suportado na faixa de temperatura de 725-900°C, pressão total de 1 atm e razão CH₄/O₂=2. Ao analisarem o perfil de temperatura dentro do reator, observaram temperaturas maiores que a temperatura do forno no início do leito catalítico, seguida por uma diminuição desta temperatura nas partes mais internas do leito catalítico. O perfil de temperatura observado sugere a ocorrência da reação exotérmica de combustão no início do leito catalítico seguida pelas reações endotérmicas de reforma e de deslocamento da água para a produção do gás de síntese. Observou-se também que conversões elevadas do CH₄ são obtidas com temperaturas maiores que 850°C.

Posteriormente, além do Ni, foi verificado que outros metais como Rh, Pt, Pd e Ru também apresentam atividade na reação de oxidação parcial. Porém, um dos principais problemas desta reação é a forte desativação devido ao depósito de coque no catalisador³³

A oxidação parcial pode ser utilizada para diferentes tipos de hidrocarbonetos, incluindo combustíveis pesados e hidrocarbonetos sólidos. O problema desse tipo de reação é que na maioria das vezes precisa-se de oxigênio puro para as reações, assim como uma altíssima temperatura de operação³³.

A oxidação parcial catalítica pode ocorrer através de dois mecanismos: indireto, que consiste na combustão seguida da reforma do metano com CO₂ e da reforma com vapor, e o direto que é aquele no qual o metano reage diretamente com O₂, gerando os produtos da oxidação parcial. Estudos mostraram que sob “certas” condições e com a utilização de

“certos” catalisadores, a formação direta do gás de síntese a partir do metano e do oxigênio é possível.³⁴

A reação de oxidação parcial é exotérmica, o que significa uma economia de energia, ao mesmo tempo em que a presença de O_2 reduz o depósito de coque a altas temperaturas aumentando o tempo de vida do catalisador. Porém é um processo desvantajoso, por necessitar da utilização de O_2 puro. Isto eleva os custos da planta, pois requer uma unidade de separação criogênica do ar. A utilização direta de ar acarretaria em equipamentos de maior volume devido à presença de N_2 ³⁹.

O processo de oxidação parcial do metano ainda não foi desenvolvido em escala industrial principalmente devido a se ter uma corrente de alimentação e um meio reacional com CH_4 e O_2 em condições inflamáveis ou até explosivas. Há ainda a possível formação no leito catalítico de pontos quentes o que acarreta a perda da atividade catalítica³⁶.

A oxidação parcial do metano (POM) para a produção de CO e H_2 tem recebido uma atenção maior nos anos atuais, principalmente por causa da sua potencial aplicação como fonte comercial do gás de síntese³². Embora tenham sido feitas tentativas numerosas para compreender o mecanismo da reação de formação do gás de síntese, o mecanismo de reação está sendo debatido ainda. Sabe-se que o mecanismo da reação pode depender do estado químico da superfície do catalisador assim como do tipo e da quantidade de oxigênio disponível³⁷. Relatou-se também que os suportes do catalisador podem ter um papel significativo sobre a atividade, a seletividade e a estabilidade dos catalisadores, assim como sobre o mecanismo da reação. Certamente, em alguns casos o efeito dos suportes poderia ser relacionado a uma interação entre o metal e os suportes que eventualmente afetaria a redutibilidade da espécie do metal^{38,39}.

Yan et al⁴⁴ estudando a oxidação parcial do metano a gás de síntese em catalisadores Rh/SiO_2 e Ru/SiO_2 , observaram diferentes mecanismos para oxidação parcial do metano

sobre esses catalisadores. Para o catalisador Rh/SiO₂ foi observado, principalmente, o mecanismo direto, enquanto que para o catalisador Ru/SiO₂ o mecanismo preferencial foi o indireto.

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

O mecanismo direto supõe que H₂ e o CO são produtos primários da reação formados na zona de oxidação na entrada do catalisador. Após a dissociação do metano ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 4\text{H}$), o coque superficial reage com oxigênio superficial para formar CO ($\text{C} + \text{O} \rightarrow \text{CO}$) e átomos de hidrogênio superficiais se combinam para formar H₂ ($\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$)⁴¹.

2.5 CATALISADORES UTILIZADOS NAS REAÇÕES DE REFORMA E OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Apesar de possuírem algumas desvantagens⁴², como uma rápida desativação, os catalisadores de níquel, sob o ponto de vista industrial, são mais interessantes, devido a alta atividade e ao baixo custo, porém apresentam uma desativação muito rápida. Os catalisadores de metais nobres, obviamente mais caros, são muito ativos, mais seletivos e menos susceptíveis a formação e deposição de coque na superfície, apresentando uma menor desativação⁴³⁻⁴⁵. Os fatores considerados importantes na dispersão da fase ativa sobre o suporte são os estados de oxidação dos íons metálicos e o caráter de o raio atômico. Esses fatores possuem grande influência na seletividade e atividade dos catalisadores. Os íons metálicos usados como fase ativa geralmente são de menor tamanho e menor valência do que o íon do suporte usado. Quando os íons de maior valência são substituídos por íons de menor valência existe a criação de espaços na estrutura, criando vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias criadas na estrutura do suporte possuem uma função importante na estabilização do

sistema catalítico. Já os metais de transição podem sofrer variação de seu estado de oxidação e no número de vacancias.

Na crosta terrestre o níquel é o vigésimo quarto elemento mais abundante da terra. O níquel não ocorre como metal nativo. Os seus principais minérios são os sulfuretos, os silicatos e os arsenatos. A Austrália possui as maiores reservas mundiais de níquel com 19,3% seguida de Cuba com 16,4%, Canadá 10,7%, Indonésia 9,3%, África do Sul 8,6% e Rússia 6,6%. O Brasil classifica-se na 9ª posição em reservas mundiais. A Rússia detém o primeiro lugar como produtor mundial de níquel, com 86% da produção. Em segundo lugar vem o Canadá, seguido pela Austrália. O Brasil ocupa a 11ª colocação, como produtor mundial de níquel.

O metal é muito usado sob a forma pura, para fazer a proteção de peças metálicas, pois oferece grande resistência à oxidação. Suas principais aplicações são em ligas ferrosas e não ferrosas para consumo no setor industrial. O óxido de níquel e os sais de níquel são muito usados como catalisadores em diversos processos químicos.

A química dos compostos de níquel está praticamente limitada ao estado de oxidação +2, podendo existir em solução aquosa tanto como íons simples de $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$, que são verdes, como íons complexos. Adicionando-se base a essas soluções aquosas, há precipitação do hidróxido de níquel +2, cor verde claro, que desidratado termicamente, fornece NiO finamente dividido que é negro. Os íons complexos de níquel são tão numerosos quanto os de cobalto e estáveis à oxidação pelo ar.

Bengaard et al.⁴⁶ sugerem que existe no mínimo dois sítios ativos nos catalisadores de níquel para as reações de reforma a vapor: superfícies do tipo terraço, presente em maior quantidade e superfícies do tipo degraus ou cantos. Estes pesquisadores mostraram através da teoria de densidade funcional (DFT) que na ativação das moléculas de CH_4 sobre a superfície de Ni (111) e Ni (211), verifica-se maior estabilidade e menor barreira energética para a

ativação sobre o Ni (211). Considerando-se no cálculo e no modelo que a superfície do Ni (111) representa uma superfície sem defeitos, enquanto que a superfície de Ni (211) representa uma superfície com degraus, verifica-se uma maior atividade na superfície de Ni com defeitos do que nas superfícies planas. Também foi verificado que a formação de coque na superfície do Ni (211) é exotérmica, enquanto que na superfície do Ni (111) é endotérmica.

Ayabe et al.⁴⁷, no estudo da atividade catalítica de 2% em massa de diferentes metais suportados em alumina na reação de reforma autotérmica do metano, verificaram uma sequência de atividade em que o Rh > Pd > Ni > Pt > Co. Os autores analisaram também a atividade do catalisador de 10% Ni/Al₂O₃ e observaram que este catalisador apresentou maior atividade que o catalisador 2% Rh/ Al₂O₃. Este resultado indica que o catalisador de níquel apresenta uma boa relação atividade/ custo, sendo muito eficaz para a produção de hidrogênio e gás de síntese a partir das reações com metano.

Os catalisadores disponíveis comercialmente são compostos por NiO suportados em materiais cerâmicos, tais como α -Al₂O₃, MgO e ZrO₂. A composição do catalisador pode variar de 7 a 79% em massa. Geralmente a dispersão metálica e a área do níquel dependem da quantidade de metal depositada no suporte. Dessa maneira, a área metálica aumenta com o aumento da quantidade de níquel, mas o aproveitamento dos cristalitos diminui, devido a baixa dispersão. Entretanto, é bem conhecido que catalisadores de níquel suportados em alumina desativam durante a reação devido a altas temperaturas de reação. Alguns autores preparam catalisadores com alta quantidade de níquel finamente disperso, mas estes catalisadores mostram uma tendência a sinterização durante a reação, além da formação do NiAl₂O₄³.

Snak et al.⁴⁸ estudaram os catalisadores de níquel promovidos com CeO₂, La₂O₃ e ZrO₂ em reações de hidrogenação de CO e CO₂. Os perfis de TPD-H_{ads} mostraram que o zircônio não afetou a adsorção do hidrogênio, mas os óxidos de cério e lantânio influenciaram

essa adsorção, aumentando o consumo do H_2 . Os autores relataram que houve semelhança na forma dos perfis, indicando que os suportes não influenciaram na interação do hidrogênio com o níquel superficial.

Damyanova et al ⁴⁹ estudaram catalisadores de níquel suportados em céria/alumina. Os resultados de BET demonstraram que, após a calcinação a $500^\circ C$, a área dos catalisadores contendo 0,5, 1 e 3% em massa é maior que para os catalisadores suportados em Al_2O_3 . Contudo, teores acima de 6% de céria em massa diminuíram significativamente a área superficial e o volume dos poros da Al_2O_3 , devido ao preenchimento dos poros pelas espécies de óxido de cério. As amostras de $CeO_2-Al_2O_3$ com maiores teores de céria apresentaram as menores áreas superficiais. Esta variação está relacionada a influência da céria na estabilidade térmica da alumina, além da menor área superficial do óxido de cério. O baixo teor de céria pode estabilizar a alumina contra a perda da área superficial devido à transformação de fase da $\gamma-Al_2O_3$. As amostras foram calcinadas também na temperatura de $800^\circ C$, levando a uma perda da área superficial, muito possivelmente devido a uma melhor cristalização do óxido de cério. Os resultados de DRX demonstraram que em amostras contendo teores de céria abaixo de 6% não foi possível a identificação dos picos relativos à estrutura fluorita do óxido de cério. Já em valores acima dessa percentagem, os picos relativos à fase fluorita foram identificados.

Takenaka et al ⁵⁰, estudaram catalisadores de níquel modificados com outros metais. Os catalisadores de Ni-Fe/ SiO_2 , Pt-Ni/ SiO_2 e Rh-Ni/ SiO_2 foram preparados por impregnação e apresentaram menor conversão e desativação rápida em relação ao Ni/ SiO_2 . Já os catalisadores de Cu-Ni/ SiO_2 e Pd-Ni/ SiO_2 apesar de também apresentarem baixa conversão, obtiveram desativação mais lenta, sendo que o catalisador com paládio obteve os melhores resultados.

Piã et al.⁵¹, avaliaram catalisadores preparados pelo método sol gel de níquel suportados em alumina e concluíram que esse método resulta em catalisadores com elevada área superficial e porosidade. Suelves et al.⁵², estudaram catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ni-Cu/Al₂O₃ preparados por diferentes métodos: co-precipitação, impregnação e fusão. Os diferentes métodos de preparação a presença de Cu influenciaram o grau de dispersão do níquel das amostras, sendo que os catalisadores co-precipitados apresentaram maiores graus de dispersão. Em relação à quantidade de coque formada na superfície de cada catalisador, o método de preparação não exerceu influência significativa.

Takenaka et al.⁵³ avaliaram a influência do suporte Al₂O₃, TiO₂ e SiO₂ na decomposição catalítica do metano com posterior gaseificação do coque na superfície dos catalisadores. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação e testados em um reator de leito fixo, onde o hidrogênio foi produzido até a desativação completa do catalisador, seguida da gaseificação do coque depositado com CO₂ produzindo CO. Os autores concluíram que a gaseificação do coque foi efetiva para a produção do monóxido de coque e regeneração do catalisador desativado.

Zhu et al.⁵⁴ estudaram a aplicação de catalisadores de níquel, nos teores de 5, 10 e 20% suportados em céria dopada com 4% de lantânio, para a reação de oxidação parcial do metano. A reação foi realizada em temperaturas entre 500 e 700 °C, com razão O₂/CH₄=0,5 e W/F= 0,12 gcat.s.mL⁻¹. Os autores verificaram que todos os catalisadores foram altamente ativos e seletivos para H₂ a temperaturas superiores a 550 °C. No entanto, somente o material com 5% Ni/Ce(La)O_x, com alta dispersão de níquel sobre o suporte, mostrou elevada resistência à deposição de coque e, portanto, alta estabilidade sob condições de reação. Este efeito de resistência à deposição de coque foi atribuído à facilidade de transferir oxigênio da céria para a interface do níquel, oxidando algumas espécies de coque produzidas pela dissociação do metano sobre o níquel.

Sun et al.⁵⁵ estudaram catalisadores de Ni suportados em SiC na oxidação parcial do metano. Os catalisadores avaliados neste trabalho foram 5% Ni/SiC; 10% Ni/SiC; 15% Ni/SiC e 20% Ni/SiC. O catalisador com maior teor de Ni apresentou melhor atividade inicial. No entanto, foi o que apresentou maior queda na atividade catalítica. Após a reação atingir o estado estacionário, o catalisador 10% Ni/SiC obteve maior atividade entre os catalisadores investigados.

Segundo os autores, esta reação é fortemente dependente do tamanho e quantidade das partículas de níquel. Logo, o aumento do teor de Ni em um determinado intervalo faz com que o catalisador exiba uma alta atividade inicial. No entanto, essas partículas de níquel coalescem durante o decorrer da reação, formando partículas maiores. Como resultado, a atividade catalítica diminui drasticamente após algumas horas de reação. Em contrapartida, as partículas de níquel para os catalisadores com baixos teores são mais difíceis de coalescer, por isso o catalisador mantém a atividade ao longo da reação.

Requies et al.⁵⁶ avaliaram o desempenho de catalisadores de Ni em diferentes suportes na oxidação parcial do metano. A reação foi realizada a $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, razão $\text{O}_2/\text{CH}_4=0,5$ e $\text{WHSV}=600\text{ h}^{-1}$. Os suportes avaliados nesse estudo foram MgO e La_2O_3 , com teores de Ni de 10, 20 e 30% e diferentes temperaturas de calcinação 800, 900 e 1000 $^{\circ}\text{C}$. Os estudos mostraram que os catalisadores Ni/MgO, para todos os teores estudados, são mais ativos e ainda mais estáveis do que os catalisadores Ni/ La_2O_3 . A razão para o excelente desempenho do catalisador Ni/MgO reside na formação de uma solução sólida entre o Mg e Ni. Nesta solução sólida os íons de níquel são altamente estáveis à redução, mesmo em temperaturas elevadas como 1000 $^{\circ}\text{C}$. Quanto maior a temperatura de calcinação, mais favorecida será a solução sólida formada entre Ni e MgO.

Zhang et al.⁵⁷ estudaram catalisadores de NiO no teor de 10%, suportados em $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ para valores de $x=0$; 0,25; 0,5; 0,75 e 1 na oxidação parcial do metano com razão

$O_2/CH_4=0,5$ em valores de temperatura entre 650 e 850 °C, sendo $W/F=1,8 \times 10^{-2}$ g.h.mL⁻¹. Todos os catalisadores foram ativos para a oxidação parcial, com tendências similares. A conversão do metano foi reforçada com o aumento da temperatura.

Srinivas et al.⁵⁸ usaram um sistema catalítico de NiO suportado em CeO₂-ZrO₂ na reforma a vapor do etanol e investigaram o efeito da Ce/Zr sobre níquel. Os catalisadores foram preparados pelo método hidrotérmico usando uma autoclave rotativa, variando a quantidade de NiO de 1 a 40% em peso e a relação de CeO₂/ZrO₂ de 1:10, 1:1 e CeO₂ puro. Os catalisadores preparados apresentaram boa estabilidade e atividade catalítica na reforma a vapor do etanol. Os autores concluíram que o conteúdo de níquel, a relação Ce/Zr e a área de superfície específica, influenciam na atividade catalítica. Os catalisadores contendo uma relação mássica Ce/Zr igual a 1, foram superiores em relação às outras composições. O sistema catalítico com composição 40%NiO/30%CeO₂/30%ZrO₂ manteve-se estável por 500 h.

Freni et al.⁵⁹ investigaram a reforma a vapor do etanol usando um catalisador de níquel e cobalto suportado em MgO preparado pelo método de impregnação. As condições usadas nos testes catalíticos foi temperatura da reação de reforma do etanol em 725 °C e a mistura de alimentação água/etanol de 8,4 mol/mol. Os resultados indicaram que o catalisador de Ni/MgO possui boas propriedades e mostrou-se eficiente na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. O catalisador de níquel apresentou maior atividade e seletividade para H₂ em relação ao catalisador de cobalto e como consequência uma menor tendência do níquel metálico a ser oxidado durante a reação. Os autores concluíram que os catalisadores de níquel e cobalto são afetados pela sinterização inicial devido à presença de excesso de água na reação a vapor, embora o processo de sinterização afete somente as partículas metálicas menores. O suporte de MgO teve melhor performance para altas temperaturas (650 °C), apresentando pequena formação de coque

Frusteri et al.⁶⁰ Investigaram a estabilidade do sistema catalítico de NiO/MgO adicionando potássio em sua composição na faixa de 1% a 8% em peso, no sentido de melhorar a estabilidade do catalisador. Foram investigadas a estabilidade, a atividade catalítica, a taxa de formação de coque e a produção de hidrogênio na reforma a vapor do etanol. Os autores concluíram que o potássio dopado no sistema catalítico Ni/MgO apresentou-se aceitável na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. O excesso de água usado na alimentação do combustível não afetou a estabilidade do catalisador e contribuiu para melhorar a produção de hidrogênio. A adição de potássio estabiliza o catalisador principalmente no sentido de sinterização do níquel, enquanto a formação de coque não foi influenciada pela adição do metal alcalino.

Comas et al.⁶¹ estudaram a influência da temperatura variando na faixa de 300 a 500°C e o efeito da relação molar água/etanol, usando um catalisador de Ni/Al₂O₃ na reforma a vapor do etanol. Os autores concluíram que para temperatura a 300°C, o etanol reage completamente para formar metano, CO e H₂, via acetaldeído e etileno. Para temperatura entre 400 e 500°C a reação de reforma do etanol torna-se significativa sendo que a 500°C a composição da reação é determinada pelo equilíbrio termodinâmico. Utilizando alta temperatura de operação, ou seja, acima de 500 °C e alta relação molar água/etanol obtiveram um maior rendimento em hidrogênio, aumentando a formação do metano e limitando a formação de coque na superfície do catalisador, embora tenham constatado que a concentração de CO foi muito alta.

2.6 DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES

A desativação é um fenômeno inerente aos processos catalíticos, podendo se manifestar de diferentes maneiras em função do tipo de sistema catalítico e das condições operacionais. Em alguns casos, bastam alguns segundos para que o catalisador tenha sua

atividade totalmente comprometida, requerendo a implementação de processos que permitam sua regeneração, para que se mantenham os níveis de atividade em valores economicamente viáveis. Esse é o caso dos catalisadores de craqueamento catalítico em leito fluidizado. Em contrapartida, outros catalisadores podem operar durante anos com níveis satisfatórios de atividade. Nestes casos, uma análise econômica pode indicar a substituição de todo o catalisador em intervalos de tempo regulares, sem a necessidade de regeneração contínua ⁶².

Os mecanismos de desativação têm sido objeto de estudo de diversos trabalhos. Como exemplo, Furimsky e Massoth ⁶³ citam trabalho de Beuther e Schmidt, que data do início da década de 60, em que foi estudado o impacto causado pela restrição de poros, originada pela deposição de coque, sobre a atividade catalítica. Na literatura, os mecanismos de desativação costumam ser classificados em grupos que segundo Guisnet ⁶⁴ podem ser:

i) Envenenamento: mecanismo de origem química, onde a perda de atividade é atribuída à forte quimissorção de substâncias presentes no meio reacional sobre os sítios ativos do catalisador, impedindo ou limitando a quimissorção dos reagentes e sua transformação em produtos, podendo ser reversível ou irreversível.

ii) Degradação ou decomposição, subdividida de acordo com sua origem em

a. Química: reações que levem a modificações estruturais do catalisador, em geral irreversíveis, gerando novas fases com atividade catalítica inferior à das fases originais ou compostos voláteis que deixem o reator na fase gasosa.

b. Térmica (ou Sinterização): diminuição da superfície específica das partículas, como consequência do crescimento dos cristalitos ou da degradação da estrutura do suporte. Afeta a atividade de modo irreversível.

c. Mecânica: perda de atividade associada à quebra ou redução do tamanho das partículas de catalisador, gerando finos e diminuindo a superfície específica disponível de forma irreversível.

iii) Deposição ou Recobrimento: consiste na deposição física de compostos pesados presentes no meio reacional sobre a superfície ativa do catalisador, resultando na perda de atividade devida ao bloqueio dos sítios e/ou poros. Os principais exemplos deste tipo de fenômeno são a deposição de coque (ou coque) e de metais, sendo a primeira reversível (pela queima do coque) e a última irreversível.

Da literatura, fica claro que o estudo dos mecanismos da desativação deve ser direcionado para cada sistema específico; ou seja, depende do tipo de processo, do tipo de catalisador, do tipo de reator (leito fixo ou leito fluidizado), da carga processada e das condições reacionais, pois o fenômeno pode se manifestar das formas mais variadas possíveis.

2.6.1 - DEPOSIÇÃO OU RECOBRIMENTO

Considerado o principal mecanismo de desativação dos catalisadores, a deposição de coque e metais sobre a superfície do catalisador dificulta e pode até mesmo impedir o acesso aos sítios ativos, impactando a atividade catalítica. Além da deposição diretamente sobre o sítio, os materiais depositados podem causar restrição ou, em casos extremos, bloqueio dos poros, impedindo o acesso aos sítios ativos, reduzindo a atividade do catalisador. Enquanto a deposição de coque é inerente a todas as aplicações dos catalisadores, o impacto da deposição de metais na taxa de desativação é função do teor destes componentes presentes na carga processada. Assim sendo, torna-se crítica apenas para algumas aplicações específicas.⁶⁵⁻⁶⁷

Os depósitos de coque podem se apresentar como filamentos, com partículas metálicas associadas, em geral no topo, por vezes ao longo do filamento. Nesse sentido, o mecanismo mais aceito é o da difusão do coque sobre a superfície e através do metal, como mostrado na Figura 2.

Figura 2. Formação de nanotubos de coque segundo adaptação do mecanismo de crescimento de coque filamentar em catalisadores metálicos ⁶⁸

A partir do esquema apresentado na Figura 2, pode-se idealizar o seguinte mecanismo reacional para a formação catalítica de coque filamentar: (i) o hidrocarboneto é adsorvido e dissociado na superfície metálica, com formação de átomos de coque adsorvidos; (ii) estes átomos de coque podem dissolver-se e difundir-se através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grão ou as interfaces metal/suporte. Desta forma, as partículas metálicas são destacadas da superfície e transportadas com os filamentos em crescimento, enquanto que a superfície ativa continua disponível para a reação já que o coque não se acumula sobre ela; (iii) é também possível a nucleação à superfície, conduzindo à formação de filmes de coque que efetivamente desativam o catalisador – o chamado coque encapsulante.

A perda de atividade do catalisador deve ser compensada ao longo do tempo, de maneira a obter um nível de conversão sempre constante, necessário para que os produtos estejam em conformidade com as especificações regulamentares. Desta forma, a temperatura de reação é progressivamente elevada, de modo a propiciar a condição de reação mais branda possível, tal que a perda de atividade seja compensada. A regeneração do catalisador desativado é feita queimando ou gaseificando o coque, produzindo CO_2 .

2.6.1.1 - DEPOSIÇÃO DE COQUE:

Na literatura, a deposição de coque e de coque é por vezes tratada de forma conjunta e indistinta; porém, Bartholomew ⁶⁵ e Forzatti ⁶³ apresentam uma diferenciação entre estas duas espécies em função de sua natureza e origem. De acordo com estes autores, coque pode ser definido como o produto da reação de desproporcionamento do monóxido de coque sobre metais, enquanto coque pode ser definido como o produto de reações complexas de decomposição e condensação de compostos orgânicos sobre a superfície do catalisador, com estrutura tipicamente constituída por hidrocarbonetos poliaromáticos. Guisnet et al.⁶² ressaltam que diversos autores denominam como coque todos os produtos secundários pesados retidos nos catalisadores que sejam responsáveis pela sua desativação.

A estrutura química, composição e efeito do coque formado sobre a atividade catalítica variam para cada sistema reacional (tipo de reação, catalisador e condições operacionais). Para representar esta diversidade de efeitos, Menon ⁶⁹ criou uma classificação para as reações químicas quanto a sua sensibilidade em relação ao coque. Os diversos tipos de reações químicas foram divididos em duas classes: reações sensíveis ao coque e reações insensíveis ao coque. No primeiro grupo, o coque se deposita diretamente sobre os sítios ativos e lá permanece, desativando-os. Assim, a atividade cai rapidamente, à medida que o coque se deposita. Neste grupo, o exemplo mais típico é o das reações de craqueamento catalítico, onde teores de coque inferiores a 1% em peso são suficientes para desativar quase que totalmente o catalisador. Neste caso, para o processamento não ser interrompido, o catalisador tem que ser continuamente regenerado. As reações insensíveis ao coque são aquelas em que se tem uma elevada pressão parcial de hidrogênio no meio reacional e que o catalisador tem uma forte função hidrogenante. Dessa forma, parte dos precursores de coque depositados sobre os sítios ativos é removida e o catalisador permanece ativo, mesmo com teores razoáveis de coque sobre a sua superfície.

Ermakova et al ⁷⁰ compararam catalisadores de Ni e Fe suportados em sílica preparados pelo método sol gel. Ambos produziram nanotubos de coque, tendo o níquel mostrado melhores resultados de atividade. Muradov et al ⁷¹ encontraram resultados semelhantes e atribuíram esse resultado ao fato de o Fe operar eficientemente em uma faixa de temperatura mais elevada, acima de 800°C, o que favorece a formação de coque.

2.7 SUPORTES

Nos processos catalíticos realizados a altas temperaturas, envolvendo catalisadores metálicos, um dos maiores desafios tem sido desenvolver catalisadores ativos, estáveis e seletivos. Para se obter uma alta estabilidade térmica em combinação com a elevada área superficial específica, muitos sistemas catalíticos consistem na deposição de um metal ativo sobre um suporte.

Termodinamicamente, diz-se que um sistema de dois ou mais componentes forma uma solução sólida se o mesmo é constituído de uma única fase. Soluções sólidas podem ter composição variável, o que permite obter materiais com propriedades específicas, uma vez que estas são alteradas com a variação da composição do sistema ⁷².

Em uma solução sólida binária, o componente no qual se pretende introduzir frações de outro de estrutura semelhante, é chamado de matriz, e o, que está sendo introduzido, é chamado de hospede.

As soluções sólidas podem ser formadas de acordo com dois mecanismos básicos: o primeiro substitucional (à esquerda), onde um íon substitui o outro, de mesma carga na estrutura cristalina da matriz, e o segundo o intersticial (à direita), onde o íon introduzido ocupa um lugar originalmente desocupado na estrutura cristalina da matriz, não envolvendo assim, eliminação de outro átomo ou íon da rede.

Figura 3. Tipos de solução sólida (à esquerda substitucional; à direita intersticial)

Soluções sólidas mais complexas podem ser formadas pelos dois mecanismos simultaneamente, ou pela introdução de um íon de carga diferente na matriz, desde que tenha tamanho compatível e que o balanço de cargas seja preservado.

Entretanto, fatores que determinam a formação das soluções sólidas, especialmente as mais complexas, são entendidos apenas qualitativamente. Assim, deve-se determinar experimentalmente se o sistema constitui uma solução sólida (monofásico) e qual a sua composição ⁷².

A difração de raios X é uma técnica tradicional para a identificação de soluções sólidas, entretanto, apresenta limitações, pois os parâmetros de rede da célula unitária e densidades podem variar significativamente com a concentração do substituinte, o que não acontece, por exemplo, se os compostos, matriz e hóspede, forem isomorfos e tiverem densidades com valores próximos. Além disso, em concentrações abaixo de 5% de hóspede a difração de raios X também se encontra limitada ⁷².

Soluções binárias normalmente são formadas em toda faixa de concentração se os compostos, matriz e hóspede são isomorfos, ou seja, pertencem ao mesmo sistema cristalino. O mecanismo substitucional geralmente ocorre se o tamanho do íon substituinte não diferir em mais de 15% do tamanho do íon substituído ⁷²

A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é extensamente utilizada nos processos de hidrotratamento dos derivados de petróleo, na síntese da amônia, no hidrocraqueamento e nas reações de reforma. A extensa aplicabilidade da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é devido, principalmente, a sua elevada área específica estabilidade mecânica, baixo custo e boa capacidade para interagir com a fase ativa. Entretanto, sua habilidade como suporte torna-se prejudicada em temperaturas elevadas ⁷³. A altas temperaturas de reação, entre 600°C e 1000°C, observa-se uma gradual sinterização com a posterior transformação na fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Essa transformação de fase é responsável pela perda acentuada da área superficial do suporte e conseqüentemente perda da área metálica através da sinterização da fase ativa.

Bohemita, um dos precursores mais utilizados da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, é decomposto para produzir as varias fases da alumina. A transição de fase da alumina segue a seguinte seqüência com o aumento da temperatura: γ - δ - θ - α , com correspondente variação de área superficial. Durante a transformação, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta uma estrutura cúbica, com empacotamento tetragonal distorcido dos átomos de oxigênio, em relação aos átomos de alumínio. Já na fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a alumina é conhecida como Corindo, com um empacotamento denso dos átomos de oxigênio em relação aos átomos de alumínio. Desse modo, para que ocorra a transição de fase, um gradual e acentuado rearranjo dos átomos de oxigênio é necessário para promover a recristalização da fase γ para a fase α da alumina com o aumento da temperatura ⁷⁴.

Com a evolução desse mecanismo, há um aumento do número de vacâncias de oxigênio e vacâncias catiônicas. Assim, com o aumento da temperatura a transformação das fases γ - δ - θ - α , a principal causa de perda da área superficial específica, ocorre como resultado da anulação dessas vacâncias aniônicas e catiônicas. Essa anulação entre as vacâncias ocasiona a destruição da estrutura tetragonal da fase γ e subsequente rearranjo dos íons oxigênio na fase hexagonal da fase α ⁷⁵.

As aluminas obtidas a partir de diferentes métodos e tratadas em diferentes temperaturas perdem hidroxilas, alterando suas propriedades texturais e estruturais, caminhando para a única fase estável termodinamicamente, a α -Al₂O₃⁷⁶

Os aditivos são eficientes em manter altas áreas superficiais, porque os cátions desses aditivos ocupam os sítios superficiais ou a grande parte dos sítios, prevenindo a difusão atômica que influencia a transformação para a fase α .

Certos cátions, quando adicionados à alumina, funcionam como inibidores na transformação das aluminas de transição (α , δ , θ) para a α -alumina, fenômeno esse relacionado à perda de área superficial específica, em virtude da sinterização.

As transformações dependem fortemente da estrutura do precursor, tais como condições de preparação da alumina, métodos de dopagem dos vários aditivos, como também as impurezas presentes e as condições do tratamento térmico e a atmosfera envolvida.

Muitos aditivos influenciam termodinamicamente na estabilização da alumina inibindo a sinterização, como é o caso dos óxidos de Ba, La, Zr, Ca, Si, Li, K e Th mantêm a alta área superficial específica da alumina pela ocupação desses cátions em sítios superficiais ou em grande parte desses sítios prevenindo a transição de fase para α -alumina. Outros aditivos indesejáveis como: In, Ga, Mg, Cu e Fe produzem efeito inverso, isto é, aceleram a transição de fase para α – alumina⁷⁷.

Dos vários cátions citados o cério é o mais amplamente utilizado como aditivo em catalisadores automotivos. O interesse na utilização dos óxidos de lantanídeos como catalisadores ou suporte de catalisadores metálicos consiste em certas vantagens: não possuem um custo muito elevado comparados com os elementos do grupo da platina, além de possuir alta capacidade de redução dos NO_x. Portanto, sua utilização deve fornecer propriedades interessantes para o catalisador, diminuindo o teor de metais nobres ao mesmo tempo

O estado químico dos aditivos nas aluminas e a sua influência sobre a sinterização e transformação de fases são ainda contraditórios. Muitos estudos têm sido feitos sobre a influência do lantânio em manter alta área superficial acima de 900°C, pois o óxido de lantânio tornou-se um dos estabilizadores mais utilizados nos conversores automotivos.

A estabilidade térmica da alumina de transição é atingida pela nucleação da estrutura cúbica LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd e Sm}$) sobre a superfície do suporte de alumina. A transição estrutural para γ -alumina é inibida por fortes interações superficiais envolvendo o composto perovskita, termicamente estável, LnAlO_3 e alumina. Evita-se a sinterização da alumina para a fase α .

A forte interação é o resultado de analogia estrutural apresentada entre as duas estruturas (LnAlO_3 e Al_2O_3), ambas relacionadas à quantidade de oxigênio na estrutura cúbica de face centrada, devido à similaridade de acomodação do oxigênio nas vacâncias⁷⁶

Schaper et al⁷⁷, estudaram a perda da área superficial específica da γ e $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a altas temperaturas. Os autores sugerem que a perda da área superficial específica ocorre através da sinterização via difusão superficial das partículas da alumina com posterior transformação das fases γ e θ para α . Os autores propõem também que a adição de um promotor natural qualquer deve permanecer na superfície da alumina para diminuir a taxa de difusão superficial e que para isso, são necessários íons grandes que não se “dissolvam” na estrutura da alumina e que formem um composto com o suporte na superfície do metal.

Johnson et al⁷⁸, reportou que o grupo de hidroxilas na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tem um importante papel no crescimento das partículas da alumina em fase de transição. De acordo com esse modelo, o crescimento das partículas ocorre pela sucessiva eliminação da água entre os dois grupos hidroxilas pertencentes às partículas adjacentes, próximas a área de contato entre elas. Isso geraria ligações Al-O-Al e atrairia mais hidroxilas próximas uma das outras. Com o aumento da desidroxilação, há a formação de estruturas do tipo “necks” formadas

entre as partículas. O aumento da quantidade dessas partículas é acompanhado de uma significativa perda da área superficial. A presença do vapor de água nas reações realizadas a altas temperaturas pode intensificar a perda da área superficial. Isso ocorre porque o vapor de água mantém a concentração das hidroxilas superficiais e conseqüentemente o mecanismo de desidroxilação e transformação de fase.

Resultados da literatura mostram que a adição de soluções sólidas pode estruturalmente estabilizar e retardar a perda da área superficial da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estudos mostram que entre estes óxidos, pode-se destacar a formação de solução sólida entre o óxido de cério (CeO_2), óxido de zircônio (ZrO_2) e óxido de lantânio (La_2O_3)

Os elementos terras raras, e entre eles o La, apresentam propriedades químicas e físicas muito parecidas e ocorrem na natureza juntos, em proporções variadas, em diversas fontes minerais. As propriedades químicas dos elementos terras raras, à exceção do ítrio e escândio, são marcadas pelo fenômeno conhecido como contração lantanídica, isto é, ao longo da série, os valores dos raios iônicos destes elementos diminuem de forma suave e contínua. Esta contração se deve ao aumento na carga nuclear, que não é completamente blindada pela adição de elétrons 4f que aumentam escalonadamente de uma unidade na série dos lantanídeos. Este aumento efetivo na carga faz com que os elétrons se aproximem do núcleo, diminuindo assim o raio iônico à medida que o número atômico aumenta. A contração lantanídica é responsável pela pequena diferença de basicidade existente entre os elementos terras raras, que decresce no mesmo sentido que o raio iônico decresce⁷⁹⁻⁸¹. A química destes elementos é essencialmente iônica, com todos eles formando cátions trivalentes (TR^{3+}). O óxido de lantânio mais comumente formado é o La_2O_3 , cuja estrutura é mostrada na Figura 5.

Figura 4. Estrutura do La_2O_3

O cério é o elemento mais abundante das terras raras. O óxido de cério (CeO_2), céria, apresenta propriedades bem características como suporte de catalisadores e tem sido amplamente utilizado como promotor estrutural e eletrônico para o aumento da seletividade, atividade e estabilidade térmica dos catalisadores heterogêneos. Possui estrutura fluorita CaF_2 , conforme apresentado na Figura 5, consistindo em uma disposição cúbica fechada de átomos metálicos com todos os vazios tetraédricos preenchidos por oxigênio. Cada Ce^{4+} é rodeado por 8 íons O^{2-} , formando um arranjo cúbico de corpo centrado de íon O^{2-} em torno de cada íon Ce^{4+} . Dado que o número de íons O^{2-} é o dobro dos íons Ce^{4+} se dispõem tetraedricamente em torno de cada íon O^{2-} ⁸².

A larga aplicação da céria deve-se às suas exclusivas propriedades ácido-base e redox e a alta capacidade de estocar oxigênio em atmosferas oxidantes e liberá-lo em atmosfera redutora (OSC) como resultado da grande redutibilidade de Ce^{4+} , o qual é uma consequência da alta mobilidade do O^{2-} dentro da estrutura.

A céria pode formar óxidos não estequiométricos sob tratamento térmico em atmosfera de H_2 e vácuo. A exposição da céria a uma atmosfera oxidante, mesmo em temperatura ambiente, leva à re-oxidação dos óxidos, reconstituindo o CeO_2 . Na presença de

alumina em atmosfera de H_2 em altas temperaturas, o CeO_2 pode reagir e formar $CeAlO_3$. Devido ao comportamento redox e ao importante papel no mecanismo de reação, a cérta apresenta-se como destacável suporte e/ou promotor para as reações de RVM, com CO_2 e OPM. As propriedades catalíticas do CeO_2 e materiais contendo o óxido de cério têm sido estudadas e revisadas extensivamente, porém o papel do suporte no comportamento catalítico, na resistência à deposição de coque e no mecanismo de reação da RVM, com CO_2 e OPM ainda não estão totalmente elucidados na literatura.

A desvantagem do CeO_2 como suporte isolado é, essencialmente, o seu custo elevado. Além disso, a preparação de materiais catalíticos a base de cérta com área específica suficientemente alta ainda não é uma tecnologia bem dominada, apesar do desenvolvimento de novas metodologias visando melhorar as propriedades textuais e térmicas da cérta para utilizá-la como suporte como a alumina, sílica e outros óxidos mistos ou soluções sólidas ⁸³.

Figura5. Estrutura do CeO_2

Muita atenção também tem sido dada a utilização da ZrO_2 como suporte para uma variedade de catalisadores ⁸⁴. Um fator de grande relevância para a vida útil dos catalisadores é a estabilidade térmica do suporte. Nesse sentido, a ZrO_2 tem uma alta estabilidade térmica como suporte e a sua fase tetragonal tem propriedades ácidas e básicas. Além disso, estudos mostraram que a fase tetragonal é a fase mais ativa para algumas reações, sendo assim é importante reduzir ao máximo a transição para a fase monoclinica, evitando também a

possibilidade de sinterização do suporte. No entanto, a fase tetragonal é considerada uma fase metaestável e a sua transformação na fase monoclinica é completada em 650-700°C. Essas mudanças causam um drástico decréscimo na área superficial do suporte, que é um fator importante, no que se refere à dispersão das partículas metálicas no suporte⁸⁵.

No entanto, catalisadores suportados em ZrO_2 também sofrem desativação devido à deposição de coque quando são utilizados em altas temperaturas⁸⁶.

Alguns autores verificaram que, quando o níquel é impregnado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ previamente impregnada com metais de caráter básico, por exemplo, os alcalinos, alcalinos terrosos e terras raras, sua redução se dá em temperaturas menores do que no caso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não promovida.

A adição de ZrO_2 ao óxido de cério leva a um aumento na capacidade de armazenamento de oxigênio, propriedades redox e resistência térmica.

Cai. et al⁸⁷. estudaram a reforma autotérmica do metano do metano utilizando catalisadores de níquel suportados em $x\text{CeO}_2\text{-(30-x)ZrO}_2\text{-70Al}_2\text{O}_3$, sendo $x= 5, 10$ e 15% . O catalisador $15\text{CeO}_2\text{-15ZrO}_2\text{-70Al}_2\text{O}_3$ foi a amostra que apresentou maior grau de conversão do metano (75%), a 650°C. Porém, em temperaturas superiores, o catalisador $10\text{CeO}_2\text{-20ZrO}_2\text{-70Al}_2\text{O}_3$ apresentou melhor atividade. Observaram-se, ainda, maiores razões H_2/CO a menores temperaturas, especialmente para o catalisador $15\text{CeO}_2\text{-15ZrO}_2\text{-70Al}_2\text{O}_3$, sugerindo a ocorrência da reação de deslocamento gás-água. A diminuição da razão H_2/CO com o aumento da temperatura é coerente com o fato da reação de deslocamento gás- água ser desfavorável a temperaturas elevadas.

Estudos recentes mostraram que catalisadores a base de níquel, suportados em óxidos mistos Ce-ZrO_2 apresentaram bons resultados para as reações de reforma⁸⁸. Sendo assim, muitos esforços têm sido direcionados para obtenção de catalisadores mais eficientes e a utilização de suportes com sítios redox, tais como $\text{Ce}_y\text{Zr}_{(1-y)}\text{O}_2$, que apresentaram papel

fundamental nas reações de reforma do metano com CO_2 e na oxidação parcial do metano, pois se mostraram capazes de diminuir a quantidade de coque depositado na superfície do catalisador ⁸⁹. Fornasiero et al, ⁹⁰ observaram ser o ZrO_2 um eficiente dopante para o CeO_2 . Os autores utilizaram os óxidos mistos Ce-ZrO_2 em várias composições molares calcinados a 1600°C sob fluxo de ar por 1 h e verificaram que estes não perderam suas atividades redox, que foram analisadas pelas técnicas de redução a temperatura programada e capacidade de armazenamento de O_2 .

Vidal et al, ⁹¹ estudaram o comportamento de redox dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e concluíram que estes são reduzidos em temperaturas mais baixas que o CeO_2 e que apesar do percentual de Ce^{+3} aumentar com o aumento do teor de ZrO_2 , a capacidade de armazenamento de O_2 passa por um máximo com os óxidos de composição intermediária como o $\text{Ce}_{0,68}\text{Zr}_{0,32}\text{O}_2$ apresentando maiores valores de OSC. Pantu et al, ⁸² também chegaram à conclusão de que a adição de ZrO_2 ao CeO_2 aumenta a redutibilidade do CeO_2 . Com isso verificaram que a taxa de oxidação do metano aumentou significativamente, contudo houve uma diminuição na seletividade ao CO.

Bozo et al, ⁹² também estudaram os óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ na reação de combustão do metano. A solução sólida $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ foi escolhida como o melhor suporte, pois após tratamento térmico a 1000°C em atmosfera oxidante, este mesmo apresentou a maior área B.E.T, preservou a mobilidade do oxigênio da rede cristalina e possuía atividade catalítica para a oxidação total do metano.

Pengpanich et al, ⁹³ analisaram perfis de RTP de catalisadores de $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ calcinados a 773K por 50h e notaram que os picos de redução foram deslocados para temperaturas mais elevadas para conteúdos de zircônio acima de 50%. Este resultado, de acordo com os autores, pode ser atribuído à estrutura irreduzível do material causada pelo alto conteúdo de zircônio. O catalisador $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ é constituído, principalmente, pela fase

tetragonal do ZrO_2 , enquanto que nas amostras $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ predomina a fase cúbica do CeO_2 . Isto sugere que a fase tetragonal da zircônia é mais difícil de ser reduzida.

Alvarez et al ⁹⁴. estudaram o efeito da adição de La e Ce em catalisadores de Ni e Pt suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reação oxidativa de hidrocarbonetos. Os resultados obtidos mostram que a introdução desses metais na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ diminui sua área superficial. Essa queda é devido à sinterização e bloqueio parcial dos poros pelos óxidos adicionados na alumina. Entretanto, a ausência do La poderia ocasionar uma perda ainda maior, pois este óxido é responsável pela diminuição da sinterização, reduzindo o número de sítios onde a nucleação da alumina é possível.

Navarro et al ⁹⁵. estudaram o efeito do teor Ce/La em catalisadores a base de Ni e Pt, sendo alumina o suporte. Segundo os dados de DRX, a ausência dos picos de difração correspondentes ao La_2O_3 indica elevada dispersão metálica de espécies de lantânio sobre a superfície do suporte calcinado. As análises termogravimétricas indicam que os catalisadores a base de Pt apresentam uma menor deposição de coque comparados aos de Ni. Ainda, foi observado que, os catalisadores contendo níquel apresentaram menores valores de dispersão, sendo que a dispersão foi maior, em todos os catalisadores, com o maior teor de CeO_2 . E finalmente, foi relatado que o teor de La_2O_3 presente em todos os catalisadores retardou a transição $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Chou et al ⁹⁶, em estudos de reações de combustão do metano sobre catalisadores a base de Pd suportados em Al_2O_3 e $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, mostraram que a adição de La aumenta a estabilidade térmica da ligação Pd-O, retardando a sinterização do catalisador. Os autores também observaram maior estabilidade para os catalisadores que continham La_2O_3 .

Bogdanchikova et al ⁹⁷, observaram a formação de uma fase cristalina para o suporte $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado pelo método sol-gel. Entretanto, após nova calcinação a 1000°C essa

nova fase cristalina desaparece e observa-se a formação de aluminato de lantânio na superfície. Foi observado também que a fase LaAlO_3 previne as mudanças de transição da alumina a temperaturas elevadas, prevenindo a perda da área superficial.

Bussi et al⁹⁸, estudaram catalisadores de Ni suportados em $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ preparados pelos métodos da co-precipitação da impregnação para a reforma a vapor do etanol. Segundo as análises de RTP, não foram encontrados picos referentes a redução dos óxidos de lantânio e zircônio de modo que todo consumo de hidrogênio se refere a redução do NiO a Ni^{2+} . As análises termogravimétricas apontam diferenças entre os métodos de preparação. No método da co-precipitação não houve sinais de perdas de massa no intervalo referentes à perda de massa referente à deposição de coque, indicando uma menor formação de coque em sua superfície.

Damyanova et al⁵³, preparam zircônia suportada em alumina por impregnação. As análises de espectroscopia de raios X (XPS) indicaram que a dispersão se dá pela formação da monocamada limitada a 17,1%; sendo que valores acima deste observa-se uma perda significativa da dispersão.

Faro et al⁹⁹, impregnaram zircônia sobre a alumina através de uma solução de acetato de zircônio em benzeno. Os resultados indicam que o zircônio apresenta-se como grupos isolados na superfície e na subsuperfície do suporte. Através das análises de DRX, observou-se picos pouco intensos referentes a zircônia. Os resultados de XPS indicaram que a fase suportada consiste de Zr^{4+} e não foi observada qualquer ligação do tipo O-Zr-O .

Masquez et al¹⁰⁰, impregnaram, através de uma solução de tetra t-butóxido de zircônio e tendo o isopropanol como solvente, zircônia sobre a alumina. As análises de XPS indicaram alta dispersão da zircônia sobre a alumina. O DRX indicou a formação da fase tetragonal da zircônia, indicando a formação da fase cristalina do material de recobrimento para concentrações superiores a $4,9 \text{ nm}^2$ de Zr.

Naito et al ¹⁰¹, dispersaram zircônia sobre a alumina. Os dados de XPS indicaram alta dispersão do ZrO_2 sobre a alumina em concentrações superiores a 1%, sendo que 10% de Zr em massa é o suficiente para o recobrimento de 99% da superfície da alumina.

3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi a preparação e caracterização de catalisadores contendo 5% de níquel suportados em Al_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 e nas soluções sólidas $x\text{ZrO}_2-(0.5-x)\text{CeO}_2-0.5\text{Al}$, $x\text{ZrO}_2-(0.5-x)\text{La}_2\text{O}_3-0.5\text{Al}$, $x\text{La}_2\text{O}_3-(0.5-x)\text{CeO}_2-0.5\text{Al}$, onde $x = 0.1, 0.2, 0.3$ e 0.4 , sendo que esta foi a nomenclatura utilizada para os conjuntos dos catalisadores, para a avaliação das soluções formadas a partir de La_2O_3 , ZrO_2 e CeO_2 no catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Além disso, os catalisadores tiveram seu desempenho avaliado nas reações de reforma a vapor, seca e oxidação parcial do metano.

Os catalisadores seguiram a seguinte nomenclatura: NiAl , NiCe , NiLa , NiZr , $\text{Ni}_{10}\text{Ce}_{40}\text{ZrAl}$, $\text{Ni}_{20}\text{Ce}_{30}\text{ZrAl}$, $\text{Ni}_{30}\text{Ce}_{20}\text{ZrAl}$, $\text{Ni}_{40}\text{Ce}_{10}\text{ZrAl}$, $\text{Ni}_{10}\text{La}_{40}\text{ZrAl}$, $\text{Ni}_{20}\text{La}_{30}\text{ZrAl}$, $\text{Ni}_{30}\text{La}_{20}\text{ZrAl}$, $\text{Ni}_{40}\text{La}_{10}\text{ZrAl}$, $\text{Ni}_{10}\text{Ce}_{40}\text{LaAl}$, $\text{Ni}_{20}\text{Ce}_{30}\text{LaAl}$, $\text{Ni}_{30}\text{Ce}_{20}\text{LaAl}$ e $\text{Ni}_{40}\text{Ce}_{10}\text{LaAl}$.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação dos suportes

Os suportes Al, La, Zr, Ce, $x\text{Zr}_{(0,5-x)}\text{Ce}_{-0,5}\text{Al}$, $x\text{Zr}_{(0,5-x)}\text{La}_{-0,5}\text{Al}$, $x\text{La}_{(0,5-x)}\text{Ce}_{-0,5}\text{Al}$ ($x=10, 20, 30$ e 40% mássica) foram preparados pelo método da co-precipitação a partir de soluções aquosas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e uma solução de $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em ácido nítrico. Como agente precipitante foi utilizada uma solução de carbonato de amônio. O pH da precipitação foi mantido em 10, através do uso de uma solução 4 mol/L de hidróxido de amônio. O precipitado obtido foi lavado com água por 3h e seco em estufa a 70°C por 24h. Após, foi realizada a calcinação a 650°C por 4h.

4.2 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores de $\text{Ni}/x\text{Zr}_{(0,5-x)}\text{Ce}_{-0,5}\text{Al}$, $\text{Ni}/x\text{Zr}_{(0,5-x)}\text{La}_{-0,5}\text{Al}$ e $\text{Ni}/x\text{La}_{(0,5-x)}\text{Ce}_{-0,5}\text{Al}$ (todos com 5% Ni de teor mássico) foram preparados pelo método da impregnação por excesso de solvente. O níquel foi impregnado utilizando um rota-evaporador, a partir de uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O sólido obtido foi seco em estufa a 70°C por 24h e calcinado a 500°C por 2h, sob fluxo de 30 mL/min de ar sintético a fim de obter um catalisador na forma de óxido.

4.2.1 – Calcinação

Calcinação é o tratamento de remoção da água, CO_2 e de outros gases ligados fortemente a uma substância, como hidratos, carbonatos e nitratos. A calcinação é um processo endotérmico e é usada principalmente na síntese de óxidos¹¹⁰.

As temperaturas de calcinação variam: alguns sais se decompõem em temperaturas próximas à 400°C enquanto que outros acima de 900°C . A estrutura e a morfologia do calcinado sofrem modificações com a exposição ao calor – tanto mais profundas quanto maior for a temperatura e a duração do processo e isso pode diminuir a reatividade desses produtos calcinados¹¹⁰.

No caso da síntese do óxido de níquel, quanto maior for a temperatura de calcinação, menor é a redutibilidade do níquel na alumina ¹¹¹. Isso pode ser explicado com o aumento da temperatura de calcinação, maior o oxigênio quimissorvido, ou seja, este oxigênio é quimissorvido no bulk do material, dificultando a redução desse óxido à fase metálica. Além disso, ocorre diminuição da área superficial do NiO/Al₂O₃ e a formação do aluminato de níquel, que como anteriormente visto, é uma estrutura altamente estável, com pouca redutibilidade e, portanto, com baixa atividade como catalisador nos processos de reforma do metano.

4.2.2 - Ativação dos catalisadores

Constitui-se na etapa final do processo de preparação do catalisador e é onde ocorre a redução dos óxidos presentes à forma metálica a fim de torná-los ativos para a reação química. Este processo é geralmente realizado no interior do próprio reator catalítico, isto é, *in situ*, para evitar o contato do metal com o oxigênio do ar, o que provocaria uma re-oxidação, inutilizando o catalisador ¹¹³.

A ativação se dá pela passagem de um agente redutor, no caso H₂, em condições adequadas de temperatura e vazão. Em catalisadores Ni/Al₂O₃, a facilidade de redução tende a ser maior com o aumento do teor de níquel e com menores temperaturas de calcinação ¹¹⁴.

Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de H₂ de 30mL/min até a temperatura de 800°C, durante 1 h, com velocidade de aquecimento de 10°C/min. O fluxo de H₂ foi controlado por um controlador MKS Y -247 com 4 canais.

A ativação foi realizada no interior do reator para, em seguida, iniciar o teste catalítico.

4.3 – Caracterização dos catalisadores

Neste trabalho, os catalisadores foram caracterizados através das técnicas: espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX) pelo método do pó, redução à temperatura programada com hidrogênio (RTP) e fisissorção de nitrogênio (método B.E.T.), Espectroscopia RAMAN. Para algumas amostras foram realizadas Difração de Raios X in situ (XPD), Espectroscopia de absorção (XAS) e Análises Térmicas (TG)

Os catalisadores foram avaliados nas reações de reforma a vapor, reforma com CO₂ (seca) e oxidação parcial do metano, todas as 700°C, por 6h.

4.3.1 – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

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

Na análise de EDX, os raios X após incidirem na amostra passam por uma fina janela de berílio e incidem no cristal de Si dopado com Li. O cristal produz cargas elétricas proporcionais à energia dos fótons. Cada fóton cria uma carga elétrica proporcional a sua energia (E) que, por sua vez está relacionada com a frequência da onda eletromagnética/ raios X (ν), pela relação $E = h \cdot \nu$, sendo h a constante de Plank¹¹⁵. A equação de Moseley (equação 1) pode ser reformulada em termos de energia conforme a equação 2:

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

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

Onde:

E são fótons de energia ou energia dos fótons

h é a constante de Planck

Z é o número atômico do elemento X

C é uma constante

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

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

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

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

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

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

Na técnica de difração de raios X pelo método pó, um feixe de raios X monocromático (de uma só frequência) é direcionado para uma amostra que é pulverizada e espalhada em um suporte. Mede-se a intensidade da difração pelo movimento do detector em diferentes ângulos. O padrão obtido é característico da amostra do material e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados ¹¹⁶.

Com efeito, a difração de raios X pelo método do pó pode ser usada para identificar o tamanho e o tipo de célula unitária, medindo-se o espaçamento das linhas no padrão de difração. A equação básica usada para a análise dos resultados de um experimento de difração de pó é a equação de Bragg (equação 3), que relaciona os ângulos, θ (teta), nos quais ocorre interferência construtiva para os raios-X de comprimento de onda λ , com o espaçamento, d , das camadas de átomos da amostra ¹¹⁷.

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

Onde,

θ = ângulo de incidência

λ = o comprimento de onda da radiação

n = ordem de refração

d = distância entre os planos inter-reticulares

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

Potência: 40kV/40mA

Tubo de Cu: $\lambda.k\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$

Intervalo de varredura: 2θ de 10° a 80°

Velocidade de varredura: 5° min^{-1}

Os catalisadores de Ni-CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ foram submetidos a técnica de difração de fotoelétrons (XPD). Esta técnica tem sido utilizada para a caracterização estrutural de filmes finos e superfícies de semi condutores, metais e óxidos ¹¹⁸⁻¹²². Dependendo do sistema estudado, o XPD pode fornecer informações sobre arranjos atômicos na superfície, direção das ligações moleculares, simetria e distancia das ligações.

As análises de XPD foram realizados no Laboratório Nacional de luz Sincrotron, em Campinas. O intervalo utilizado foi de $2\theta = 20^\circ$ a 60° , usando radiação de 1,54996 Å, e calibração com o monocromador a Si(1 1 1). As amostras foram aquecidas, sob atmosfera redutora, de 25 a 650°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ durante 1h.

4.3.3- Redução à temperatura programada (RTP)

A Redução a Temperatura Programada (RTP) é uma técnica utilizada na caracterização química dos materiais sólidos. Ela tem sido aplicada, com muito sucesso, na caracterização dos catalisadores metálicos. A técnica consiste basicamente na redução de um óxido metálico, através da passagem de uma mistura gasosa contendo um gás redutor e um diluente, sobre a amostra, enquanto a temperatura do sistema aumenta com uma velocidade de aquecimento constante. Este processo pode ser aplicado a catalisadores com um ou mais óxidos redutíveis presentes. O perfil de RTP consiste de um ou uma série de picos, onde cada pico representa um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido. Ele é obtido registrando-se a variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura do sistema. Os fatores que mais influenciam na curva de RTP são: velocidade de aquecimento, vazão da mistura redutora, massa da amostra contida no reator e concentração dos gases na mistura ¹²³.

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

O conjunto foi aquecido a uma taxa de 10°C min⁻¹ sob fluxo gasoso de 30 mL min⁻¹ H₂/Ar (1,96 % v/v). O fluxo foi mantido através de um controlador de fluxo mássico e a temperatura controlada por um programador/controlador de temperatura, com início em 30°C e término a 1000°C sendo que, após chegar à temperatura de 1000°C, o experimento foi mantido nessa temperatura durante 30 min. A análise foi realizada nas mesmas condições para todos os catalisadores.

As curvas de RTP geradas pelo equipamento através de detector de condutividade térmica são integradas e o valor da área transformado em número de moles de H₂ consumido para a redução dos óxidos metálicos. Sabendo-se que cada molécula de H₂ reduz um sítio metálico de Ni, determinou-se a quantidade de óxido de níquel reduzida.

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

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

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

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

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

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

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

Brunauer, Emmett e Teller (1938), elaboraram um método que permite determinar a área superficial específica, considerando que cada espécie é adsorvida numa monocamada superficial e atua como um sítio adsorvente de uma segunda molécula, permitindo uma adsorção em multicamadas, ocorrendo a diversas pressões e temperaturas (Equações 4 e 5) (Brunauer, Emmett e Teller, 1938).

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C-1)}{V_m C p_0} p \quad (\text{Equação 4})$$

onde,

V: volume de gás adsorvido na pressão p/p₀;

V_m: volume adsorvido por grama de sólido para a formação da monocamada (m³.g⁻¹);

p₀ e p: são a pressão de vapor do adsorbato e a pressão do gás.

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

C: constante física característica do sistema, onde L₁ é o calor de adsorção e L₂ o calor latente de liquefação.

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

C. Conhecendo-se V_m , a superfície específica pode ser calculada pela Equação 5:

$$S = \frac{\tau N V_m}{V_M} (m^2 / g) \quad (\text{Equação 5})$$

onde,

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

N: número de Avogadro;

V_M : volume molar de N_2

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

4.3.5 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman foi desenvolvida a partir da descoberta do efeito do espalhamento inelástico da luz, por cientista indiano Chandrasekhara Venkata Raman em 1928, denominado efeito Raman em sua homenagem.

Quando a luz passa por um meio transparente é de esperar que esta não sofra nenhuma alteração, nenhum desvio de percurso. Porém, isso não é observado, ou seja, a luz sofre certos desvios mesmo em meios sem quaisquer impurezas¹²⁵.

Raman, portanto, explicou este efeito através da teoria corpuscular da luz, onde diz que é formada por partículas elementares chamada de fótons. Esses fótons podem se chocar com as moléculas do meio. Os choques entre os fótons e as moléculas podem ser ou não perfeitamente elásticos, Quando o choque é perfeitamente elástico, a energia contida em um

fóton depois do choque é a mesma que a energia contida antes (efeito Rayleigh). Agora, quando o choque inelástico parte da energia do fóton é transferida para a molécula, onde essa molécula vai vibrar para poder dissipar a energia essa energia (efeito Raman). O choque entre os fótons e as moléculas faz com que esses fótons sejam desviados ¹²⁵.

Como a quantidade de luz que sofre o efeito RAMAN é uma fração muito pequena da luz incidente, é necessário o uso de fontes de luz muito intensa e detectores de altíssima sensibilidade. Por isso, durante as ultimas décadas vem ocorrendo o desenvolvimento de fontes a laser e detectores multicanal ¹²⁵.

Neste avanço da técnica está inclusa sua aplicação em catálise. Ela permite obter informações rotacionais e vibracionais sobre a molécula, sendo utilizada na caracterização de catalisadores para a identificação de grupos químicos presentes na superfície do catalisador, através da detecção de seus modos vibracionais característicos. O estado de oxidação, natureza e disposição espacial destes grupos são responsáveis pela atividade e seletividade dos catalisadores.

As análises de Raman foram realizadas em um equipamento Dimension-P2TM Raman HR Model, com resolução de 150-1950 cm⁻¹. O detector utilizado foi CCD e a temperatura utilizada em todas as análises foi de -15°C.

4.3.6 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) é conhecida desde 1920 quando Fricke e Hertz, de maneira independente, realizaram as primeiras experiências de XAS, embora não tenham apresentado uma descrição satisfatória para o fenômeno ¹²⁷. Em 1930, Kronig desenvolveu corretamente as idéias fundamentais, mas a interpretação permaneceu

confusa até meados de 1970, quando Sayers, Stern e Lytle formularam a teoria que permanece aceita até hoje ¹²⁸⁻¹²⁹. À esses autores seguiram-se vários outros ¹²⁹⁻¹³⁰, descrevendo os conceitos teóricos envolvidos na espectroscopia de absorção de raios X, a qual compreende duas técnicas: XANES e EXAFS, as quais envolvem princípios físicos e tratamentos matemáticos distintos, além de fornecerem diferentes informações.

Até meados dos anos 80, a utilização de XAS era limitada pela baixa energia das fontes de radiação contínua. Entretanto, com o surgimento de diversos laboratórios de luz síncrotron em todo mundo, os anéis de armazenamento de elétrons de alta energia ($E > 1$ GeV) tornaram-se fontes ideais para a espectroscopia de absorção de raios X, uma vez que se tornou possível a obtenção de um espectro com uma boa relação sinal/ruído.

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

O espectro XAS, ilustrado na Figura 6, pode ser descrito dividindo-o em três regiões principais:

i. região de pré-borda (pre-edge): refere-se a transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições têm poucas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição exata do pico depende de detalhes de estado de oxidação, sítio de simetria e da natureza da ligação;

ii. borda de absorção (egde): região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor;

iii.

Figura 6: Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro.

iv. transições para o estado do contínuo: correspondem a absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado do contínuo, não localizados no átomo absorvedor e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética. Esta região é subdividida em:

iii.1. região de XANES (X-ray absorption near edge structure): está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e

transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor.

iii.2. região de EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure): a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de absorção de Raios X –DXAS-06 no modo de transmissão utilizando um monocromador Si (111).

O preparo das amostras para a obtenção dos espectros consistiu na prensagem de uma mistura contendo 150mg de amostra e 40mg de nitreto de boro formando uma pastilha de 2,5cm². Para os experimentos nas bordas de absorção do Ni, o monocromador foi calibrado utilizando-se folha metálica do respectivo elemento.

O sistema de aquisição de dados para o XAS é composto por três detectores de ionização (incidência I_o , transmitido I_t , referencia I_r). O canal de referencia foi empregado primeiramente para a calibração interna da posição da borda usando uma folha de metal puro. Nitrogênio foi usado nas câmaras I_o , I_t e I_r . As análises dos dados de DXAS foi feita utilizando um pacote WinXAS

4.3.7 Análise Termogravimétrica

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada.

As curvas TG foram obtidas utilizando-se um equipamento TGA-50 da Shimadzu, o qual foi calibrado na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com oxalato de cálcio de alta pureza. Foram usadas massas de amostra da ordem de 5 mg, pesadas com precisão de $\pm 0,1$ mg, as quais foram acondicionadas em suporte de amostra de platina. A atmosfera do forno foi saturada com ar sintético (20% oxigênio + 80% nitrogênio) com pureza de 99,997 %, a uma vazão de 100ml/min. O intervalo de temperatura de análise foi de 30 a 900 $^{\circ}\text{C}$.

4.3.8 - Ensaios Catalíticos

Para a avaliação dos catalisadores foram realizados testes em micro reator tubular de leito fixo (Figura 7), construído em quartzo, com o fim de analisar a, atividade para a geração de hidrogênio e gás de síntese, a distribuição de produtos e velocidade de formação de coque.

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

Figura7: Reator utilizado nos ensaios catalíticos

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

Temperatura: 650°C

Velocidade de aquecimento: 10°C/min

Fluxo de gás: 30 mL/min

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

Tempo de redução: 60 min

Após a redução limpava-se o sistema com nitrogênio, aquecendo o forno até 700°C, temperatura utilizada para todas as reações. Depois de um tempo de aproximadamente 5 minutos, o nitrogênio era desligado e a reação catalítica era iniciada.

Todas as reações foram realizadas em uma linha de testes catalíticos ilustrada na Figura 8.

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

molecular 13X foi utilizada para a separação de N_2 e CH_4 . No segundo canal, utilizou-se apenas a peneira molecular 13X e este foi utilizado exclusivamente para a quantificação do H_2 , sendo nitrogênio o gás de arraste deste canal. Em ambos os canais, o detector utilizado foi um detector de condutividade térmica (TCD).

Para a reforma do metano com CO_2 e para a oxidação parcial, foi adotado um processo semelhante, porém como não se necessita de água, a bomba e o evaporador permaneciam desligados durante a reação. O fluxo de alimentação tanto do metano quanto do CO_2 foi de 40 mL min^{-1} . Já para oxidação parcial foi utilizada 40 mL min^{-1} de CH_4 e 20 mL min^{-1} de O_2 .

O cromatógrafo é acoplado por uma interface ao computador, que através de software adequado realizava a injeção da amostra a ser analisada automaticamente, pelo acionamento pneumático da válvula de injeção e a integração dos picos do cromatograma.

Figura 8: Linha utilizada nos Ensaios Catalíticos

A cromatografia gasosa é uma das técnicas mais empregadas em análises quantitativas e qualitativas. Esta técnica permite separações e identificações de componentes de uma mistura quando é praticamente impossível fazê-las pelos métodos tradicionais⁵³.

Dois tipos de cromatografia gasosa são encontrados: cromatografia gás-líquido (CGL) e cromatografia gás-sólido (CGS). Na CGL, a fase móvel é um gás, enquanto a fase estacionária é um líquido retido na superfície de um sólido inerte por adsorção ou ligação química. Já a CGS, a fase móvel é um gás, ao passo que a fase estacionária é um sólido que retém os analitos por adsorção física. A cromatografia gás-sólido permite a separação de gases de baixa massa molecular⁵³.

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

Assim, os componentes de uma amostra vaporizada são separados em consequência de sua partição entre o gás de arraste e uma fase estacionária, que como já dito, pode ser líquida ou sólida, contida dentro da coluna. Ao realizar-se uma separação por cromatografia gasosa, a amostra é vaporizada e injetada na cabeça da coluna cromatográfica. Em contraste com muitos outros tipos de cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas do analito; sua única função é transportar o analito através da coluna⁵³.

O detector de condutividade térmica (TCD) mede a habilidade de uma substância transportar calor de uma região quente para uma região fria. Este dispositivo consiste em uma fonte aquecida eletricamente cuja temperatura e a potência elétrica constante depende da condutividade térmica do gás que a envolve. O elemento aquecido pode ser um fio de platina, ouro ou tungstênio, ou alternativamente, um pequeno termistor. A resistência elétrica desse elemento depende da condutividade térmica do gás. A detecção por condutividade térmica é menos satisfatória quando se empregam gases cujas condutividades se aproximam muito daquelas dos componentes da amostra.

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

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

Com as análises de EDX, foi obtida uma avaliação semi-quantitativa do teor de níquel presente nos catalisadores estudados. Essas análises foram realizadas em três pontos distintos de cada amostra. Os valores foram calculados a partir da média aritmética dos resultados e estão apresentados na Tabela 3. Pode ser observado que os dados obtidos experimentalmente estão próximos aos valores teóricos (5% de Ni em massa), considerando seus respectivos desvios padrões, confirmando que o método de preparação dos catalisadores foi eficiente.

Tabela 3. Composição Química de Ni (%) para os catalisadores

Catalisadores	Níquel (%)
Ni10La40CeAl	4,5± 0,2
Ni20La30CeAl	4,3 ± 0,4
Ni30La20CeAl	4,0 ±0,2
Ni40La10CeAl	3,3 ± 0,2
Ni10La40ZrAl	6,7 ± 0,2
Ni20La30ZrAl	4,4 ± 0,5
Ni30La20ZrAl	4,4± 0,3
Ni40La10ZrAl	3,9 ± 0,2
Ni10Ce40ZrAl	5,6 ± 1,1
Ni20Ce30ZrAl	5,4 ± 0,6
Ni30Ce20ZrAl	6,1 ± 0,1
Ni40Ce10ZrAl	5,1 ± 0,3

5.2. Área Superficial Específica

A Tabela 4 apresenta os valores de área superficial específica obtida para os suportes e catalisadores. Nota-se que há um decréscimo da área superficial da Al_2O_3 com a adição dos demais óxidos, porém com a adição do níquel as áreas praticamente não variaram. Estes decréscimos devem estar relacionados com o recobrimento dos poros da alumina pelos suportes e pelo óxido de níquel. Além disso, pode ser observado que o decréscimo da área superficial da alumina foi ainda maior com a presença do La.

Tabela 4. Área Superficial Específica para os suportes e catalisadores

suporte	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	catalisador	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$
Al	215,6	NiAl	181,2
Ce	33,1	NiCe	26,9
Zr	35,9	NiZr	34,1
La	42,6	NiLa	28,9
10La40CeAl	140,8	Ni10La40CeAl	146,1
20La30CeAl	107,5	Ni20La30CeAl	119,4
30La20CeAl	75,4	Ni30La20CeAl	76,4
40La10CeAl	108,7	Ni40La10CeAl	103,6
10La40ZrAl	168,3	Ni10La40ZrAl	166,7
20La30ZrAl	160,4	Ni20La30ZrAl	152,3
30La20ZrAl	120,1	Ni30La20ZrAl	117,9
40La10ZrAl	93,8	Ni40La10ZrAl	82,6
10Ce40ZrAl	157,9	Ni10Ce40ZrAl	155,0
20Ce40ZrAl	142,9	Ni10Ce40ZrAl	140,4
30Ce40ZrAl	147,8	Ni10Ce40ZrAl	133,3
40Ce40ZrAl	148,2	Ni10Ce40ZrAl	147,5

Chen et al ¹³², nos estudos de estabilização da γ - Al_2O_3 através da adição de La_2O_3 e temperatura de calcinação de 600°, 1000° e 1150°C observaram que para baixos teores de lantânio havia uma menor perda da área superficial em tratamentos a altas temperaturas. Para baixas concentrações o lantânio estaria altamente disperso na superfície da alumina e seria responsável pelo retardamento da perda da área superficial específica resultante da sinterização e da transição de fase da Al_2O_3 . De acordo com Alvarez et al ⁹⁴, o lantânio ocupa preferencialmente sítios de maior número de coordenação na superfície da alumina e inibe a possibilidade do cátion alumínio ocupar estes sítios, prevenindo a sinterização e a posterior mudança de fase da Al_2O_3 , após o tratamento térmico a altas temperaturas. Vasquez et al ¹³³, estudaram a influência do lantânio na Al_2O_3 preparados pelo método sol gel e também observaram uma queda na área superficial da alumina pela presença do La_2O_3 . Os autores verificaram uma perda de 20 a 30% da área superficial da Al_2O_3 quando promovida com vários teores de La_2O_3 . De acordo com os autores, a diminuição da área superficial foi causado pela diminuição do diâmetro de poros pela incorporação do lantânio dentro da rede da alumina e/ou pela deposição do óxido de lantânio dentro dos poros da alumina.

5.3. Difração de raios X (DRX) pelo método do pó

A Figura 9 apresenta os difratogramas dos catalisadores e suportes $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/CeO_2 , $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ e Ni/ZrO_2 . O difratograma de raios X da amostra $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ revelou a presença das linhas características da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 37,3^\circ$, $46,3^\circ$ e $67,0^\circ$)¹³⁴ mas nenhum pico referente ao NiO foi observado ($2\theta = 43,3^\circ$ e $62,9^\circ$)¹³⁵. No caso da amostra de Ni/CeO_2 , os difratogramas mostraram a presença da fase cristalina do CeO_2 com estrutura cúbica ($2\theta = 28,5^\circ$, $33,1^\circ$, $47,5^\circ$, $56,3^\circ$, $59,1^\circ$, $69,4^\circ$, $76,7^\circ$ e $79,1^\circ$)¹¹² e do NiO ($2\theta = 43,3^\circ$). A Figura também mostra os difratogramas do La_2O_3 e do $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$, onde foram evidenciadas as linhas características do (●) $\text{La}(\text{OH})_3$ ($2\theta = 15,6^\circ$, $27,2^\circ$, $27,9^\circ$, $31,5^\circ$, $35,9^\circ$, $39,4^\circ$, $42,1^\circ$, $47,1^\circ$, $48,6^\circ$,

49,9°, 55,2°, 63,8°, 65,8° e 69,6°)¹¹². No difratograma da amostra Ni/La₂O₃, observa-se somente a presença das linhas 2θ em 25,4° e 44,8° equivalentes ao La₂O₃ (□). As linhas em 37,3°, 43,3° e 62,9° são as linhas do NiO (■). São observadas também linhas características do carbonato de lantânio (La₂O₂CO₃ (*)) em 65,1°, 71,2°, 72,9° e 76,2°¹¹². Na amostra Ni/ZrO₂, as linhas em 2θ = 17,4°, 24,0°, 28,2°, 30,2°, 31,5°, 34,2°, 35,3°, 38,6°, 40,7°, 44,8°, 45,5°, 49,3°, 50,5°, 55,3°, 57,2°, 58,3°, 60,0°, 62,8°, 65,7°, 71,0° e 75,2° correspondem à fase ZrO₂ com estrutura monoclinica¹¹², além dos picos em 30,6°, 34,7°, 50,3° e 60,1°, correspondentes a fase tetragonal, sendo também observada a fase NiO (2θ = 43,3°). As intensidades das linhas correspondentes ao ZrO₂ se mantêm inalteradas quando se adicionou Ni¹³⁶.

Figura 9: Difratograma de suportes e catalisadores

A Figura 10 apresenta os difratogramas de raios X dos suportes mistos e catalisadores $\text{Ni}_x\text{Ce}_{(0,5-x)}\text{Zr}_{0,5}\text{Al}$. Os padrões de difração dos óxidos mistos mostram a presença de picos atribuídos ao CeO_2 , porém levemente deslocados para maiores valores de ângulos de Bragg, e picos de ZrO_2 e $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ não foram observados. Estas características sugerem, segundo a literatura ¹³⁷, a formação de solução sólida entre CeO_2 - ZrO_2 , a qual se forma através da substituição de íons Ce^{4+} ($0,97\text{\AA}$) por íons Zr^{4+} ($0,84\text{\AA}$) no retículo de CeO_2 , o que é evidenciado pelo deslocamento dos picos principais de CeO_2 . As análises de raios X para os catalisadores mostraram os mesmos picos dos suportes mistos. Picos de NiO não foram detectados possivelmente devido à sua alta dispersão nestes suportes.

Figura 10. Difratogramas dos suportes e catalisadores $\text{Ni}_x\text{Ce}_{(0,5-x)}\text{Zr}_{0,5}\text{Al}$

A Figura 11 mostra os difratogramas obtidos para os catalisadores de $\text{Ni}/x\text{La}_{-(0,5-x)}\text{Zr}_{0,5}\text{Al}$. Os picos na região de $2\theta = 29^\circ$, 33° , 48° e 57° foram atribuídos a espécie $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ⁹⁸, sugerindo uma formação de solução sólida entre La_2O_3 e ZrO_2 ⁷¹. A formação desta solução sólida pode ser confirmada pelo deslocamento dos picos para menores ângulos de Bragg, à medida que a quantidade de La aumenta, indicando que houve a inserção dos íons de La nos interstícios do ZrO_2 . O cátion La^{3+} (1,18 Å) devido ao seu maior tamanho Zr (0,84 Å) leva a um aumento da distância interplanar na rede da ZrO_2 causando um deslocamento do pico principal para a esquerda⁸⁵. A presença de vacâncias de oxigênio pode causar uma elevada distorção na coordenação do poliedro formado entre La e Zr. Fuertes e Porto Lopez¹³⁷ explicam que as vacâncias estão próximas a Zr^{4+} e que a coordenação pode ser descrita como LaO_8 e ZrO_{8-x} . Além disso, essas distorções na estrutura da rede cristalina causada pela adição de cátions com valência diferentes podem ser devido a diferenças nos raios iônicos. Fabris, Paxton and Finnis¹³⁸ mostraram que a presença de vacâncias de oxigênio leva à distorção do cristal, com um deslocamento dos cátions de Zr^{4+} presentes próximos as vacâncias para a superfície do cristal e da camada de ânions da próxima vacância. O mesmo comportamento foi observado por Cohen, Morigana and Faber¹³⁹. Estes autores demonstraram que a estabilização da ZrO_2 nas fases tetragonal ou cúbica pode ser alcançada pela presença das vacâncias de oxigênio, indicando que as propriedades eletrônicas e estruturais da ZrO_2 estabilizada são influenciadas por desordem estrutural causadas pelas vacâncias de oxigênio ao invés de as espécies catiônicas envolvidas. Assim, a presença de teores de La_2O_3 favorece a estabilização da fase tetragonal da zircônia devido ao aumento do número de vacâncias de oxigênio. Por isso, os picos atribuídos a solução sólida estão tão próximos aos picos da fase tetragonal, conforme ilustra a Figura 11. A fase termodinamicamente mais estável a temperatura ambiente é a fase monoclinica da ZrO_2 ¹⁴⁰. Provavelmente, o efeito de tamanho nanométrico dos cristalitos ZrO_2 leva para a estabilização térmica da fase tetragonal. Garvie e

Goss ¹⁴¹ sugeriram que a diferença na energia de superfície entre as fases tetragonal e monoclinica poderia causar a estabilização termodinâmica da fase tetragonal, devido aos seus cristais serem muito pequenos ¹⁴¹. Para todos os catalisadores não foram identificados picos referentes à γ -Al₂O₃. A adição de lantânio pode ter causado uma diminuição acentuada da intensidade dos picos de alumina, e este efeito está provavelmente relacionado com a alta capacidade de absorção da radiação do lantânio. Barrera et al ¹³¹ sugeriram que os átomos de lantânio são altamente dispersos na estrutura de alumina e a diminuição da intensidade é possivelmente relacionada com a desordem da estrutura da alumina causada pelo La após o tratamento térmico. Pode-se observar picos correspondentes a estrutura monoclinica da ZrO₂ em $2\theta = 13^\circ, 23^\circ, 26^\circ, 44^\circ, 52^\circ, 54^\circ, 60^\circ$ e 66° ¹¹², mas não a fase da La₂O₃ isolada, indicando uma possível alta dispersão do La³⁺ na solução sólida. A presença do NiO não pode ser confirmada pelos picos em $2\theta = 37^\circ, 43^\circ, 63^\circ$ e 75° ¹¹². A intensidade e a largura desses picos, para todos os catalisadores, sugerem que as amostras não são completamente cristalinas ou que essas partículas estão amplamente dispersas. Não foi possível identificar a formação de NiAl₂O₄.

Figura 11. Difractogramas dos suportes e catalisadores $\text{Ni}_x \text{La}_{(0,5-x)}\text{Zr}_{0,5}\text{Al}$

A Figura 12 apresenta os resultados de DRX obtidos para os catalisadores $\text{Ni}_x \text{La}_{(0,5-x)}\text{Ce}_{0,5}\text{Al}$. De uma forma geral, todos os suportes de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ apresentaram praticamente o mesmo perfil de DRX, com picos que pertencem à fase cúbica da CeO_2 , identificados pelos picos em 2θ : $28,5^\circ$; $33,1^\circ$; e $59,1^\circ$ ¹¹². Não foram observados picos relativos ao La_2O_3 , o que indica que ele não se encontra formando outra fase cristalina ou encontra-se em grande dispersão, não sendo possível sua detecção por DRX⁹⁸

O deslocamento para menores ângulos de Bragg do pico principal da CeO_2 , relativo ao plano (111), quando é adicionado o La_2O_3 , indica modificações na estrutura cristalina do CeO_2 , devido ao maior raio iônico do La^{+3} (1,22 Å) substituindo o cátion Ce^{+4} (1,02 Å). Observa-se que este deslocamento do pico já acontece com a primeira adição de La_2O_3 . Resultados similares foram observados em sistemas com características semelhantes¹⁴¹ onde este deslocamento indicou a formação de uma solução sólida entre ambos os óxidos que compõem os suportes dos catalisadores. Em relação ao níquel impregnado, não foi detectada

nenhum pico característico do NiO, indicando que este possa estar muito disperso ou em baixa concentração. Pode-se identificar também os picos relativos a γ -Al₂O₃ em $2\theta = 37,1^\circ$, $45,7^\circ$ e $67,90^\circ$. A fase NiAl₂O₄ pode também ter sido formada nestes catalisadores, segundo a reação ($\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NiAl}_2\text{O}_4$). Devido ao alargamento e a superposição das fases de γ -Al₂O₃ e NiAl₂O₄, se torna muito difícil a distinção clara entre γ -Al₂O₃ e NiAl₂O₄⁹⁸. Barrera et al¹⁴² obtiveram resultados similares enquanto estudavam amostras contendo 15%La. Estes autores sugeriram que os átomos de lantânio são altamente dispersados na estrutura da alumina e a diminuição da intensidade é possivelmente relacionada à desordem estrutural causada pelo La após o tratamento térmico. Portanto, isso pode sugerir que no nosso estudo, o lantânio encontra-se incorporado nas vacâncias da estrutura da γ -Al₂O₃ ou são formadas pequenas partículas de óxido de lantânio altamente dispersas, visto que não foram observados picos de La₂O₃ em nenhuma das amostras.

Figura 12. Difrátogramas dos suportes e catalisadores $\text{Ni}_x \text{La}_{(0,5-x)} \text{Ce}_{0,5} \text{Al}$

A Figura 13 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores $\text{Ni}_x\text{Ce}_{(0,5-x)}\text{Zr}_{0,5}\text{Al}$ na forma óxida em temperatura ambiente (A) e depois de reduzidas em atmosfera com H_2 (B). Foram identificados novamente os picos correspondentes a estrutura fluorita do CeO_2 ¹¹². Para o suporte ZrO_2 (não ilustrado aqui), de acordo com a literatura ¹¹², é esperada a presença das fases monoclinicas (m) e tetragonal (t). As fases tetragonal e cúbica da ZrO_2 exibem picos de difração em posições semelhantes ($2\theta = 28.2^\circ, 34.3^\circ, 50.4^\circ$), assim, a presença da fase cúbica também é possível.

De acordo com a Figura 13-A, os difratogramas indicam a formação de uma solução solida entre os íons Ce^{4+} (0,97 Å) pelos íons Zr^{4+} (0,84 Å). Isso pode ser confirmado pelo deslocamento dos picos do CeO_2 para maiores valores de ângulos de Bragg, ¹⁴³ e também pela diminuição do parâmetro de rede da fase do CeO_2 , conforme Tabela 5.

Figura 13. Difratograma in situ dos catalisadores suportados em $x\text{Ce}_{(0,5-x)}\text{Zr}_{0,5}\text{Al}$: A. Temperatura ambiente e B. 650°C (I. $\text{Ni}_{10}\text{Ce}_{40}\text{ZrAl}$, II. $\text{Ni}_{20}\text{Ce}_{30}\text{ZrAl}$, III. $\text{Ni}_{30}\text{Ce}_{20}\text{ZrAl}$, IV. $\text{Ni}_{40}\text{Ce}_{10}\text{ZrAl}$.)

Tabela 5: Parâmetro de rede e tamanho do cristalito de Ni , após redução a 650⁰C

Catalisador	Parametro de rede (nm)	Tamanho cristalitoNi⁰ (nm)
Ce	0,5472	-
Ni40Ce10ZrAl	0,5366	62,5
Ni30Ce20ZrAl	0,5289	87,2
Ni20Ce30ZrAl	0,5307	73,4
Ni10Ce40ZrAl	0,5195	82,2

Ainda, na Figura 13-A foram observados picos correspondentes a NiO (43° e 37°), mas somente nas amostras Ni10Ce40Al e Ni30Ce20ZrAl, o que indica uma melhor dispersão das espécies de NiO nas amostras Ni40Ce10ZrAl e Ni20Ce30ZrAl. Após a ativação das amostras em hidrogênio, houve o desaparecimento dos picos 43° e 37° acompanhado do surgimento de dois picos em 44° e 52°, referentes a Ni⁰ ¹¹² indicando a redução dessas espécies, inclusive para as amostras Ni40Ce10ZrAl e Ni20Ce30ZrAl confirmando a melhor dispersão do NiO para estas amostras. Na Tabela 5 é possível perceber que para as amostras com baixo teor de Ni10Ce40Al os tamanhos dos cristalitos do Ni⁰ são maiores. De acordo com os dados do RTP, que serão apresentados no tópico 5.4, estas amostras apresentaram as menores redutibilidades. A baixa redutibilidade associada com altos valores de cristalitos de níquel das espécies após a redução pode indicar a baixa dispersão das espécies suportadas em maiores teores de Zr. A amostra Ni30Ce20ZrAl apresenta maiores valores de redutibilidade e tamanho de cristalito, o que pode indicar um processo de sinterização das espécies de níquel durante a temperatura utilizada para a ativação e reação. As amostras que apresentaram boa dispersão das espécies de níquel, Ni20Ce30ZrAl e Ni40Ce10ZrAl, apresentaram valores intermediários de redutibilidade quando comparados com outras amostras de menores valores de cristalitos de Ni⁰.

5.4. Redução à temperatura programada com hidrogênio (RTP)

Os perfis de RTP dos catalisadores de Ni sobre os diferentes suportes puros são apresentados na Figura 14. Pode-se verificar que a amostra 5%Ni/ γ -Al₂O₃ mostra dois picos de redução em torno de 300 e 800°C. O pico a 300°C é atribuído à redução de grandes partículas de NiO a Ni⁰ enquanto que o pico em 800°C corresponde à redução das espécies de NiO que estão interagindo mais fortemente com o suporte ¹⁴⁴. Li e Chen ¹⁴⁵ mostraram que a redução do NiAl₂O₄, geralmente, ocorre em temperaturas mais elevadas, em torno de 790°C.

Para o catalisador de Ni/CeO₂ observou-se a presença de dois picos, um em torno de 500°C e outra em 850°C. Segundo Luhui e colaboradores ¹⁴⁶ os catalisadores de Ni/CeO₂ apresentam dois picos de redução, um em torno de 500°C e outro em torno de 850°C, estes picos são característicos da redução de grande partículas NiO e redução da CeO₂ com formação de Ce₂O₃, respectivamente. Estes mesmos picos podem ser observados no suporte de CeO₂ na Figura 14.

Tomishige et al. ¹⁴⁷ fazem uma comparação entre os catalisadores de Ni/CeO₂ e Ni/Al₂O₃ explicando que o pico de redução do NiO do catalisador de Ni/CeO₂ ocorre em temperatura inferior ao do Ni/Al₂O₃ indicando que as interações entre NiO-CeO₂ são mais fracas do que as interações NiO-Al₂O₃.

O catalisador de Ni/La₂O₃ apresentou picos em 400°, 600° e 830°C. Segundo Irusta et al ¹³⁵, para os catalisadores de Ni/La₂O₃, a presença de picos em temperaturas de 400°-600° e 800°C, indica a redução do óxido de Ni disperso na superfície e a redução dos íons de Ni que estavam interagindo mais fortemente com o suporte, respectivamente.

O catalisador Ni/ZrO₂ apresentou picos em 400° e 470°C. Segundo Song et al ¹⁴⁸, picos em torno de 400° e 475°C para catalisadores de Ni/ZrO₂ referem-se a 1. redução do NiO e ainda indicam que há duas espécies diferentes de NiO na superfície da ZrO₂. Song explicou, ainda, que quanto menor a temperatura, menor a interação do NiO com o ZrO₂ e quanto maior

a temperatura, maior a sua interação. O pico a 600°C provavelmente refere-se a redução de espécies mais fortemente interagidas com o suporte.

Figura 14. Perfil de redução de suportes e catalisadores

A Figura 15 apresenta o perfil de RTP para os suportes e catalisadores $\text{Ni}_x\text{Ce}_{(0,5-x)}\text{Zr}_{0,5}\text{Al}$. De acordo com a figura, o perfil dos suportes $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{CeO}_2-0,5\text{Al}_2\text{O}_3$, com teores de 10% e 40% de CeO_2 , apresenta dois picos, que são atribuídos as mesmas reduções do CeO_2 puro, conforme Figura 14¹⁴⁹. Pode-se observar que as amostras com maiores teores de zircônio apresentam o pico a 300°C deslocado para menores valores de temperaturas, o que indica que a presença de zircônio levou a formação de espécies de cério mais facilmente

reduzidas. Segundo a literatura ^{150,151}, a adição de zircônio facilita a redução do cério, pois a inserção de ZrO_2 no retículo de CeO_2 promove fortemente a mobilidade de oxigênio e, conseqüentemente, à redução do cério em temperaturas mais baixas. Essas interações foram mais evidentes nos suportes 20Zr30CeAl e 30Zr20CeAl. Nestas amostras, é possível a observação da formação de um único pico de redução na região entre 400 e 800°C. O $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ não é redutível em temperaturas inferiores a 1000°C.

Para os catalisadores, verificam-se dois picos de redução. O pico próximo a 400°C é atribuído a redução de Ni^{2+} fracamente interagido com o suporte, enquanto que o pico em torno de 750°C refere-se à redução de espécies de Ni^{2+} interagidas fortemente com o suporte, sugerindo a presença de espécies de aluminato de níquel nos catalisadores ³⁵. Este pico também pode estar relacionado com a redução do CeO_2 . O catalisador Ni40Ce10ZrAl foi o que apresentou o maior consumo de hidrogênio e esta maior redução pode ser atribuída ao maior teor de cério facilitar uma maior dispersão do níquel na superfície, permitindo uma maior redução do Ni ³⁵.

Figura 15. Perfil de redução de suportes e catalisadores Ni_xCe_(0,5-x)Zr_{0,5}Al

Os perfis de RTP dos suportes e catalisadores Ni_xLa_(0,5-x)Zr_{0,5}Al são mostrados na Figura 16. O pico a 400°C foi atribuído à redução das espécies de NiO e o pico, em temperatura mais elevada, próxima a 700°C, foi atribuído à redução de suporte. Observa-se também um contínuo deslocamento, em direção a menores temperaturas, dos picos de redução do NiO em função da diminuição de La₂O₃ no suporte. Este comportamento é semelhante ao visto para os catalisadores Ni/ZrO₂ e Ni/La₂O₃, onde foi observado uma redução em menor temperatura para o catalisador suportado em ZrO₂. Reques et al.⁵⁶ apresentaram, em seu estudo, os perfis de RTP para os catalisadores Ni/La₂O₃ obtidos nas mesmas condições experimentais aqui utilizadas, mas os resultados obtidos por eles diferem dos encontrados em

nosso trabalho, sugerindo que o mecanismo de redução de NiO sobre os suportes de La₂O₃-ZrO₂ é diferente de óxidos individuais.

O comportamento redutivo do NiO é baseada em estudos de Dow et al.¹⁵¹, que estudaram os óxidos de cobre e de platina suportado em Y₂O₃-ZrO₂ respectivamente, e mostraram picos de redução que se deslocam para temperaturas mais baixas quando comparados com os mesmos óxidos suportados em Al₂O₃. Este comportamento foi atribuído pelos autores, a influência de vacâncias de oxigênio do Y₂O₃-ZrO₂, que promovem a redução de óxidos suportados em temperaturas mais baixas. Esta promoção na redução é causada pela dissociação da molécula de H₂ sobre as vacâncias do oxigênio. Neste sentido, pode-se considerar que a redução de espécies de níquel suportados em La₂O₃-ZrO₂ segue o mesmo comportamento dos óxidos de platina e de cobre mencionados. O deslocamento para temperaturas mais baixas sugere uma forte interação entre as espécies de NiO e vacâncias de oxigênio nos suportes La₂O₃-ZrO₂. Essas vacâncias podem promover a reatividade do H₂ por ionização com um correspondente aumento na redução do NiO⁵⁶. Considerando estes fatos, o comportamento redutivo destas espécies pode ser considerado como se segue: o pico em menor temperatura pode ser gerado pela interação direta entre o oxigênio do NiO com as vacâncias de oxigênio superficiais dos suportes La₂O₃-ZrO₂, por meio da redução na força da ligação Ni-O, catalisando a sua redução na presença de H₂. Em relação ao pico a 700°C, este foi identificado como pertencente à redução do suporte devido ao efeito das vacâncias de oxigênio sobre a redução do cátion Zr⁴⁺ para Zr³⁺ ou a uma forte interação entre Ni e a Al₂O₃, formando NiAl₂O₄. Isso mostra que a presença do La₂O₃ aumenta a interação do níquel com o suporte alumina⁵⁶.

Figura 16. Perfil de redução de suportes e catalisadores $\text{Ni}_x\text{La}_{(0,5-x)}\text{Zr}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_3$

A Figura 17 apresenta os perfis de redução dos suportes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, onde foi identificada a presença de diferentes picos de redução, todos eles relativos à redução do $\text{Ce}^{+4} \rightarrow \text{Ce}^{+3}$. Segundo a literatura¹⁵², no suporte CeO_2 puro são observados dois picos: um a menor temperatura na faixa de $420^\circ - 620^\circ\text{C}$ e outro a maior temperatura, iniciando em 800°C . Estes picos são atribuídos à redução de Ce^{4+} superficial e *bulk*, respectivamente.

Observa-se que, com o aumento do teor de La_2O_3 existe uma diminuição no tamanho do pico relativo à redução do Ce^{4+} superficial (região acima de 500°C), considerando que o La_2O_3 não sofre redução. Este comportamento pode ser devido a diminuição das espécies Ce^{4+} mais expostas na superfície, visto que a redução destas espécies de Ce^{4+} é proporcional ao incremento da área superficial com o aumento do CeO_2 , conforme mostrado na Tabela 5.

Apesar da adição de La_2O_3 levar a uma menor concentração de Ce^{4+} nas amostras, a redutibilidade das espécies Ce^{4+} , medido por TPR, aumentou, indicando uma grande promoção na redução, devido possivelmente à formação da solução sólida entre ambos dos óxidos, com formação de vacâncias de oxigênio que possibilitam uma melhor ativação do hidrogênio, assim como a presença do Ce^{4+} em solução sólida encontra-se estruturalmente com uma maior facilidade para ser reduzido

Na Figura 17 também são apresentados os perfis de redução dos catalisadores, onde se observa a presença, em todos os catalisadores, de dois picos de redução abaixo de 600°C . Os picos a temperatura próxima a 300°C foram atribuídos à redução do Ni^{2+} para Ni^0 em uma etapa. A atribuição de picos de redução de níquel em suportes como Al_2O_3 , onde o primeiro pico é atribuído à redução do níquel em menor contato com o suporte e o pico a maior temperatura à redução de níquel mais interagido com o suporte, não concorda com o que acontece com suportes ativos como o CeO_2 , visto que o aumento da área BET e o baixo teor de níquel utilizado possibilitam um maior contato entre as espécies do níquel e o suporte. Estas características sugerem um mecanismo de redução, onde as vacâncias de oxigênio, presentes em suportes tipo soluções sólidas, participam do processo redutivo. Estas vacâncias são formadas durante a calcinação dos suportes pela substituição dos cátions Ce^{4+} da rede do CeO_2 pelos cátions La^{3+} , provocando um desbalanço da carga positiva, que origina a formação de vacâncias de oxigênio para manter a eletroneutralidade da rede. As vacâncias presentes na superfície dos suportes permitem uma promoção na redução do Ni^{2+} nas vizinhanças destas vacâncias, seja pela polarização da molécula do H_2 ($\text{H}\delta^+ \cdots \text{H}\delta^-$), tornando-se mais reativa e necessitando menos energia para reduzir o Ni^{2+} , ou diminuindo a energia da ligação $\text{Ni}-\text{O}$ mediante interações do tipo $\text{Ni} \cdots \text{O}^\bullet \cdots \text{Vacância}^{\bullet+}$, facilitando a remoção deste oxigênio. Também é esperado que o aumento do número de vacâncias aumente proporcionalmente o consumo de hidrogênio relativo ao pico do NiO em contato com estas

vacâncias. Entretanto, independente do número de vacâncias, a atividade destas, resultante de sua mobilidade iônica, é comprometida pela formação de clusters de vacâncias, que limitam esta atividade. Esta característica é muito estudada para sólidos iônicos, onde o excesso de dopante (neste caso os cátions La^{3+}), diminui a condutividade iônica da solução sólida $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ relativa à atividade das vacâncias^{152,153}.

Diferentemente da série $\text{Ni}_x\text{Zr}_{(0,5-x)}\text{Ce}_{0,5}\text{Al}$, os catalisadores não apresentaram um único pico de redução, característico da formação de solução sólida. Este pico aparece no catalisador $\text{Ni}_{10}\text{Ce}_{40}\text{LaAl}$, indicando a possível ocorrência dessa solução sólida.

Figura 17. Perfil de redução de suportes e catalisadores $\text{Ni}_x\text{La}_{(0,5-x)}\text{Ce}_{0,5}\text{Al}$

Para o cálculo do grau de redução das amostras foi utilizado o consumo de hidrogênio na redução do óxido de cobre como padrão. Os cálculos foram feitos utilizando as composições elementares de níquel e cério, já que as demais espécies não sofrem redução significativa. Os valores de consumo de hidrogênio relativos aos suportes foram descontados do valor do consumo dos catalisadores contendo níquel para maior precisão do resultado final. Os dados de redutibilidade estão presentes na Tabela 6. Nota-se que os maiores valores de redução estão presentes nos catalisadores que contêm CeO_2 . Isso se deve, muito possivelmente, a maior redutibilidade que o suporte CeO_2 tem em relação aos demais suportes, além de promover uma maior redução do níquel.

Tabela 6. Redutibilidade dos catalisadores

Catalisadores	Redutibilidade (%)
NiAl	97
NiCe	98
NiZr	69
NiLa	42
Ni ₁₀ La ₄₀ CeAl	81
Ni ₂₀ La ₃₀ CeAl	78
Ni ₃₀ La ₂₀ CeAl	76
Ni ₄₀ La ₁₀ CeAl	71
Ni ₁₀ La ₄₀ ZrAl	67
Ni ₂₀ La ₃₀ ZrAl	67
Ni ₃₀ La ₂₀ ZrAl	74
Ni ₄₀ La ₁₀ ZrAl	62
Ni ₁₀ Ce ₄₀ ZrAl	86
Ni ₂₀ Ce ₃₀ ZrAl	94
Ni ₃₀ Ce ₂₀ ZrAl	96
Ni ₄₀ Ce ₁₀ ZrAl	94

5.5. Espectroscopia RAMAN

A intensidade dos sinais da espectroscopia Raman depende das propriedades da molécula, da força de ligação e das vibrações das ligações covalentes, visto que as vibrações das ligações iônicas apresentam sinais fracos.

A Figura 18 apresenta os espectros de Raman para todos os catalisadores estudados. Todas as amostras contendo cério apresentam uma banda na região de 460cm^{-1} , característico da estrutura fluorita desse óxido, já observada nas análises de DRX. Esta banda considera o estiramento simétrico das ligações do composto O-Ce-O e se torna mais intenso no catalisador $\text{Ni}_{40}\text{Ce}_{10}\text{ZrAl}$, o que pode estar relacionado ao aumento da interação dos íons de cério com os íons Zr^{4+} e Ni^{2+} ¹⁴⁶. Este pico está deslocado para 466 cm^{-1} para as amostras de catalisadores do tipo $\text{Ni}/_{\text{x}}\text{Ce}_{(0,5-\text{x})}\text{Zr}_{0,5}\text{Al}$ e para 450 cm^{-1} para as amostras $\text{Ni}/_{\text{x}}\text{Ce}_{(0,5-\text{x})}\text{La}_{0,5}\text{Al}$. Esse pequeno deslocamento para maiores valores juntamente com o estreitamento da banda possivelmente é devido ao aumento no tamanho do cristalito da amostra. Além disso, de acordo com a literatura, a absorção depende fortemente da dispersão do óxido de cério e da concentração de vacâncias de oxigênio formadas nos defeitos da estrutura fluorita ⁸³. Além disso, este principal pico é relacionado a simetria F2g. De acordo com a literatura, essa simetria e o aparecimento de outras bandas mais fracas são causados pela presença de vacâncias de oxigênio e defeitos na estrutura do CeO_2 ¹⁵⁹. Bandas de menor intensidade, nos catalisadores $\text{Ni}/_{\text{x}}\text{Ce}_{(0,5-\text{x})}\text{Zr}_{0,5}\text{Al}$ e $\text{Ni}/_{\text{x}}\text{La}_{(0,5-\text{x})}\text{Zr}_{0,5}\text{Al}$ podem ser observados na região compreendida entre $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ e na região entre $500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, que podem estar associadas a formação NiAl_2O_4 ¹⁶⁰. De acordo com os dados de RTP, a presença do La_2O_3 aumenta a interação entre o níquel e o suporte, favorecendo a formação de espécies de aluminato. Assim, a presença dessas bandas nessa região nos catalisadores com teor de La_2O_3 pode indicar a formação de NiAl_2O_4 nessas amostras. Os espectros exibiram pequenos bandas em $140, 234, 284, 342, 452$ e 600 cm^{-1} , que segundo a literatura, identificam $\text{La}(\text{OH})_3$

¹⁶¹. Esta mesma estrutura foi identificada pelas análises de DRX. Outras bandas em torno das frequências 250 e 600 cm^{-1} também estão relacionadas ao óxido de cério que, segundo literatura, são modos vibracionais devido a presença de vacâncias de oxigênio na rede do CeO_2 -d ¹⁶². Essas bandas apresentam uma tendência a diminuir de intensidade com o aumento da temperatura de calcinação, onde estas amostras apresentam uma melhor cristalinidade. Não foi encontrado sinal referente ao NiO , sugerindo que o mesmo deve estar presente na superfície dos catalisadores ¹⁴⁸. Pequenas bandas que aparecem em 262, 290, 439 and 667 cm^{-1} nos catalisadores com ZrO_2 , são atribuídas a sua fase tetragonal.

Figura 18. Espectros de RAMAN dos catalisadores de Ni suportados

5.6. Reação de Reforma a vapor e formação de coque

A Figura 19 mostra a conversão do metano para cada catalisador durante a reação de reforma. Os catalisadores suportados em $x\text{Zr}_{-(0,5-x)}\text{Ce}_{-0,5}\text{Al}$ foram comparados aos catalisadores suportados nos óxidos puros (NiAl, NiZr e NiCe). De acordo com os resultados, as amostras suportadas na solução sólida formada entre Ce-ZrO₂ obtiveram valores maiores de conversão em relação aos catalisadores puros e entre estes, o Ni/Ce foi o catalisador que apresentou maior conversão. Este comportamento provavelmente relaciona-se com a alta capacidade de estocagem de oxigênio da céria, aumentando a adsorção da H₂O^{87,150}. Além disso, a presença do óxido de cério, devido às suas propriedades ácido-base e redox, pode aumentar o desempenho catalítico. Os catalisadores com menor quantidade de cério exibiram menor conversão, indicando uma possível oxidação dos sítios ativos ou deposição de coque nesses catalisadores.

Os catalisadores foram seletivos a H₂, CO e CO₂, sendo que todos foram mais seletivos em relação a CO₂ do que a CO. Isto indica que houve favorecimento da reação de deslocamento gás água para todos os catalisadores. Os catalisadores suportados em $x\text{Zr}_{-(0,5-x)}\text{Ce}_{-0,5}\text{Al}$ não apresentaram queda na seletividade com o tempo, mas os catalisadores suportados em Al₂O₃, CeO₂ e ZrO₂ apresentaram uma queda considerável. Além disso, a seletividade dos catalisadores suportados na solução sólida foi maior para todos os produtos. Os baixos valores de seletividades de H₂ para os catalisadores não mistos podem ser atribuídos à predominância da decomposição do metano, sendo responsável pela baixa conversão e deposição de coque na superfície desses catalisadores. A alta seletividade de H₂ para os catalisadores mistos sugere a elevada ativação das moléculas de água pelas vacâncias de oxigênio formadas na solução sólida entre CeO₂-ZrO₂, catalisando assim a decomposição da água ($\text{H}_2\text{O} + \text{Ce}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{CeO}_2 + \text{H}_2$) e aumentando a formação de hidrogênio¹⁶³

A Tabela 7 apresenta a formação de coque na superfície dos catalisadores durante as 6h de reação. Pode-se observar que os catalisadores Ni₂₀Ce₃₀ZrAl e Ni₁₀Ce₄₀ZrAl apresentaram uma menor deposição de coque, sugerindo que a atividade não foi diminuída pela formação de coque. Essas amostras apresentaram baixa conversão de metano o que pode ser responsável pela sua menor deposição de coque. Catalisadores com maiores teores de Ce apresentaram maior conversão do metano, que foi acompanhada pela maior deposição de coque. Este comportamento deve estar relacionado a redutibilidade do níquel, que aumentou com o aumento do teor de Ce, conforme resultados de RTP.

A alta redutibilidade do metal pode indicar baixa dispersão, promovendo a formação dessas espécies carbonáceas. A decomposição do metano leva a formação de coque ativo (C*) quimissorvido nos sítios do Ni através da quebras das ligações C-H e liberando H. A quantidade de C depende da estabilidade do metal na superfície e da quantidade de O* disponíveis nos sítios de Ni para gaseificar as espécies de coque ($C^* + O^* \rightleftharpoons CO$), requerendo assim, uma grande quantidade de O* na superfície. O acúmulo de coque na superfície do metal depende, assim, do equilíbrio dessas reações^{164,165}. Entre os catalisadores com maior teor de Ce, os catalisadores Ni₄₀Ce₁₀ZrAl e Ni₃₀Ce₂₀ZrAl apresentaram alta conversão, mas maiores teores de coque. A menor quantidade de coque formada nesses catalisadores pode estar associada ao seu menor tamanho de cristalito. Além disso, como sugerido pelas análises de RTP, os altos teores de cério podem ter favorecido a segregação do CeO₂ nas amostras, o que pode ter levado a maior adsorção da H₂O e aumentado a mobilidade do -OH na superfície e assim promover a reação de reforma a vapor., através do aumento na velocidade de adsorção e dissociação das moléculas de água associadas com a CeO₂, favorecendo assim a gaseificação do coque¹⁶⁶

Figura 19. Conversão do metano na reação de reforma a vapor durante 6h para os catalisadores $\text{Ni}_x\text{Ce}_{(0,5-x)}\text{Zr}_{0,5}\text{Al}$

Embora tenham sofrido as maiores desativações, os catalisadores de $\text{Ni}_x\text{Zr}_{(0,5-x)}\text{La}_{0,5}\text{Al}$, (Figura 20), com maiores teores de lantânio apresentaram menores formação de coque. A adição de óxidos metálicos com características básicas tem se mostrado capaz de evitar ou reduzir o problema da coqueificação como apresentado por Horiuchi et al ¹⁶⁷, em estudos feitos sobre o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em reações de reforma seca. A adição de metais alcalinos (Na, K, Mg e Ca) oferece condições favoráveis para a supressão de coque, porém reduz a habilidade do catalisador para a desidrogenação do CH_4 . De acordo com as análises de DRX, a combinação entre La_2O_3 - ZrO_2 favoreceu a estabilização da fase tetragonal do óxido de zircônio, o que leva a um deslocamento dos átomos de oxigênio de suas posições ideais, o que induz uma distorção do oxigênio da subcamada, facilitando a gaseificação do coque.

Figura 20 Conversão do metano na reação de reforma a vapor durante 6h para os catalisadores $\text{Ni}_x\text{La}_{(0,5-x)}\text{Zr}_{0,5}\text{Al}$

As vacâncias de oxigênio pertencem a um grupo de defeitos cristalinos que possibilitam a difusão nos sólidos iônicos, sendo uma propriedade dependente da condutividade elétrica, cuja característica depende da existência de defeitos iônicos¹⁶⁸. No caso das vacâncias, a difusão acontece quando um átomo ou íon da rede cristalina se movimenta dentro de um sitio da rede (ou vacância), sendo que a vacância se move em direção contrária ao do átomo ativado. Por outro lado, as vacâncias carregam uma carga oposta ao íon. O processo de substituição do íon Zr^{4+} pelo cátion aditivo pode ser representado por

Onde $\text{M}^{''}\text{Zr}$ e $\text{M}'\text{Zr}$ representam os aditivos divalente e trivalente, como é o caso do La. A substituição de uma quantidade x de um cátion divalente pelo Zr^{4+} gera uma quantidade x de vacâncias de oxigênio, enquanto que a substituição de um cátion trivalente gerará x/2 vacâncias de oxigênio. Assim, a substituição dos íons de zircônio por lantânio na rede

cristalina pode não ter gerado uma quantidade suficiente de vacâncias de oxigênio, no caso da reação de reforma a vapor ¹⁶⁸.

Nesse caso, a combinação entre ZrO_2 e La_2O_3 não favoreceu a formação de carbonatos, que poderiam ter ajudado na remoção do coque formado. Além disso, a menor quantidade de vacâncias desse suporte pode não ter gerado uma quantidade suficiente de hidroxila, que reagem com CO, liberando H_2 e CO_2 .

Assim, como a série Ce-Zr, os catalisadores suportados em $\text{xCe}_{(0,5-\text{x})}\text{La}_{0,5}\text{Al}$ foram influenciados pela presença do óxido de cério, apresentado na Figura 21. Este efeito se baseia no mecanismo proposto por Wei & Iglesia ²⁷ cuja etapa limitante das reações de reforma a vapor e seca é a primeira abstração de H na ativação do metano. A abstração das moléculas dos átomos de H na molécula de metano, leva no final dessa etapa, a formação de coque ativo C^* quimissorvido nos sítios de Ni através da quebra da ligação C-H. Outras reações paralelas podem vir a formar Ni-C tal como a decomposição do CO. O C^* pode ser removido da superfície metálica pela reação com O^* superficial e produzir CO.

Como os sítios de baixa concentração devem ser mais ativos para a ativação do metano, uma vez que a abstração de H é a etapa limitante, a quantidade de O^* disponível para a reação de formação do CO. Logo o acúmulo de coque na superfície metálica depende do equilíbrio da reação mencionada e atividade dos catalisadores depende do acesso do metano aos sítios metálicos, os quais podem ser parcialmente bloqueados pelo coque. Bell et al ¹⁶⁹ publicaram recentemente um estudo detalhado do processo de reforma a vapor, onde demonstraram que a reação é controlada cineticamente pela dissociação do metano, dominante a altas temperaturas, e a etapa de formação de CO, dominante a temperaturas menores. Utilizando cálculos de DFT, eles ainda demonstraram que espécies superficiais de C^* em superfícies de Pt apresentaram maior energia livre relativa, dentre os materiais estudados, ou seja, as espécies superficiais C^* são altamente estáveis na superfície da Pt ,

sobretudo mais estáveis que as espécies de O^* desse metal. Estes resultados mostram a facilidade de deposição de coque com grande estabilidade na superfície da platina de forma que a gaseificação do coque por meio da reação $C^* + O^* \rightleftharpoons CO$ exige alta concentração de O^* na superfície.

Figura 21. Conversão do metano na reação de reforma a vapor durante 6h para os catalisadores $Ni_xLa_{(0,5-x)}Ce_{0,5}Al$

Porém, a atividade dos catalisadores suportados nos óxidos puros, com exceção do CeO₂, foi baixa, não obstante a formação de coque tenha sido semelhantemente baixa. Pode ser que uma fração dos sítios de Ni possam ter sido bloqueados por C*. Assim, o recobrimento das partículas de níquel pelo óxido de cério promove a formação de uma interface Ni(CeO_x), funcionando como suprimento de oxigênio para a remoção desse C* ativo adsorvido na superfície metálica. A oxidação da superfície de CeO_x pela H₂O e CO₂ é termodinamicamente favorável a temperaturas mais baixas e a transferência de oxigênio da H₂O e CO₂ para a superfície metálica via interface-metal-CeO₂ é relevante. Bell et al.¹⁶⁹ observaram comportamento semelhante para o catalisador Pd/La₂O₃. Estes autores observaram um recobrimento parcial do Pd por LaO_x que poderia levar a formação de espécies Pd⁰*Pd^{δ+}O-La, constituintes dos sítios responsáveis pela ativação da H₂O e do CO₂, constituintes dos sítios responsáveis pela ativação da H₂O e do CO₂, disponibilizando O* na superfície do metal. Araujo et al.¹⁷⁰ propuseram o seguinte mecanismo para catalisador

Pt/La₂O₃: inicialmente o metano é ativado na partícula de Pt formando C* adsorvido; as espécies [LaPt_xO]Pt⁰ são oxidadas pela H₂O ou CO₂ produzindo H₂ e CO, do mesmo modo, a redução das espécies [La₂Pt_xO]Pt⁰_{n-1} se dá através da transferência do O* das mesmas para o C* adsorvido na superfície da Pt, promovendo a gaseificação do coque e fazendo com que mais sítios ativos de Pt se tornem acessíveis ao CH₄.

Tabela 7. Formação dos produtos H₂, CO e CO₂ em mol e velocidade de formação do coque durante a reação de reforma a vapor do metano

Catalisadores	H ₂ (mol)	CO (mol)	CO ₂ (mol)	Carbono (mmol/h)
Ni/Al	2,8	0,3	0,6	6,0
Ni/Ce	3,1	0,2	0,6	5,5
Ni/Zr	3,7	0,2	0,7	6,2
Ni/La	0,1	0,1	0,1	5,1
Ni ₁₀ La ₄₀ CeAl	4,0	0,6	0,4	4,5
Ni ₂₀ La ₃₀ CeAl	3,8	0,5	0,4	4,1
Ni ₃₀ La ₂₀ CeAl	3,5	0,7	0,2	4,1
Ni ₄₀ La ₁₀ CeAl	3,3	0,9	0,1	4,1
Ni ₁₀ La ₄₀ ZrAl	3,0	0,7	0,5	3,6
Ni ₂₀ La ₃₀ ZrAl	3,0	0,6	0,5	3,5
Ni ₃₀ La ₂₀ ZrAl	3,0	0,6	0,2	3,9
Ni ₄₀ La ₁₀ ZrAl	2,9	0,8	0,2	3,1
Ni ₁₀ Ce ₄₀ ZrAl	3,6	0,2	0,82	1,8
Ni ₂₀ Ce ₃₀ ZrAl	3,6	0,25	0,83	2,4
Ni ₃₀ Ce ₂₀ ZrAl	3,4	0,32	0,84	5,4
Ni ₄₀ Ce ₁₀ ZrAl	3,6	0,31	0,83	4,8

O hidrogênio pode ser formado pela dissociação da água que pode acontecer, nos casos das amostras com cério, tanto nos sítios do suporte CeO_2 quanto na superfície do níquel. Além disso, a formação de radicais dos íons de oxigênio, favorecida com o metal cério, devido as vacâncias de oxigênio, pode promover a dissociação autocatalítica da água. Outro indicativo dessas hipóteses é a formação de dióxido de coque, pois a presença de vacâncias de oxigênio possibilita a oxidação do CO e CO_2 .

5.7. Oxidação Parcial do metano e formação de coque

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam os resultados de todos os catalisadores para a oxidação parcial do metano. Foi observado que, para todos os catalisadores, houve conversão completa do oxigênio, restando metano não convertido. Esse fato evidencia que o metano não é consumido totalmente pelo oxigênio, como seria esperado se a reação tivesse ocorrendo via um passo, o que mostra que uma parte do metano sofre combustão, consumindo todo o oxigênio, formando água e dióxido de coque, que reagem com o metano restante, através da reforma a vapor e seca, para formar hidrogênio e monóxido de coque, sendo este mecanismo via dois passos. De uma maneira geral, diferentemente das reações de reforma, os catalisadores na oxidação parcial não apresentaram desativação e alta formação de coque. Claridge et al ¹⁷¹ sugeriram que a maior parte da deposição de coque seja proveniente da decomposição do metano ou desproporcionamento do CO. Este último em menor quantidade, já que a formação de CO_2 foi extremamente baixa.

É possível observar que a temperatura de 700°C foi altamente favorável para a conversão de metano além do que, para as amostras suportadas nas matrizes mistas a razão entre H_2/CO ficou bem próxima de 2, que é a razão estequiométrica. Isto pode ter ocorrido devido ao maior número de espécies ativas de níquel disponível do que os catalisadores suportados em Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 e La_2O_3 , ou pela consequência de a oxidação parcial poder

estar ocorrendo via mecanismo de dois passos. A redução parcial dos óxidos contendo níquel reduzido pode promover a melhor dispersão e controle do tamanho de partículas da fase ativa. É de se esperar que os níveis de conversão do metano obtidos durante a reação estejam associados ao teor de níquel reduzido. Entretanto, teores elevados de níquel reduzido podem facilitar a sinterização e o crescimento de partículas conduzindo à formação de coque e consequentemente à desativação do catalisador ⁸⁹.

A oxidação parcial não foi seletiva a formação de CO₂, mas sim a CO. Esta relação entre as seletividades para CO e para CO₂ sugere a ocorrência de reações que propiciem a obtenção de um deles em função do consumo do outro. Dessa forma é presumível a ocorrência da reação de deslocamento gás água e/ou da reação de Boudouard. Conseqüentemente, suas respectivas reações reversas foram favorecidas a temperaturas mais elevadas, aumentando a seletividade do CO. Este aumento na seletividade a CO também pode estar relacionado à estabilidade do catalisador, pois quando o mecanismo ocorre em duas etapas para a produção de gás de síntese é esperado que ao longo do tempo reacional, a formação do CO aumente.

Havendo formação de coque, as etapas do mecanismo de oxidação parcial que envolvem as reações de reforma seca e a vapor são inibidas. Desta maneira, quando altos valores para a seletividade a CO₂ são obtidos, significa que essa segunda etapa está sendo prejudicada. No caso dos catalisadores deste trabalho, como dito anteriormente, foi verificada alta seletividade para o CO enquanto que para o CO₂ foram encontrados baixos valores, indicando que não ocorreu desativação por formação de coque nas amostras ⁸⁹.

Os resultados do presente trabalho mostram que espécies de níquel metálico são as principais responsáveis pelas reações de reforma que acontecem durante a oxidação parcial. Entretanto, segundo a literatura, sugere-se que a existência de espécies de oxigênio parcialmente oxidadas é necessária para o mecanismo da reação.

Jin et al ¹⁷² estudaram o mecanismo de oxidação parcial do metano nos catalisadores de Ni/Al₂O₃. Os autores observaram que, sobre o catalisador reduzido, a ativação do metano segue o mecanismo de dissociação, enquanto que para os catalisadores oxidados, o metano é primeiramente oxidado a dióxido de coque e água e, simultaneamente, o NiO é reduzido a Ni²⁺ e a dissociação do CH₄ ocorre sobre sítios ativos de Ni⁰, gerando H₂ e espécies superficiais de coque. Os autores observaram um processo transiente durante a reação do CH₄ e O₂, ou seja, o estado de oxidação do níquel passava de NiO para Ni²⁺ em certa temperatura crítica e, simultaneamente, a reação passava rapidamente de oxidação total para oxidação parcial. Os autores ainda consideraram as espécies de níquel metálico como sendo os sítios ativos para a oxidação parcial. Tanto CH₄ quanto O₂ são ativados nos sítios de Ni⁰, gerando espécies superficiais do tipo Ni---C e Ni^{σ+}---O^{σ-}. Os autores também consideraram a formação dessas duas espécies, como sendo parte do mecanismo de oxidação parcial. As espécies Ni^{σ+}---O^{σ-} sobre a superfície de Ni⁰, fracamente adsorvidas são espécies móveis de oxigenio. A reação entre intermediários Ni---C e Ni^{σ+}---O^{σ-} gera o produto CO. Os autores concluíram, portanto, que as espécies de NiO não são possíveis intermediários para a oxidação parcial e que o mecanismo de reação deve seguir a rota de oxidação direta.

Jun et al ¹⁷³ propuseram que a reação de oxidação parcial acontece primeiramente pelo mecanismo de dissociação direta do CH₄. O CO_{ads} adsorvido é um intermediário comum da reação e facilmente se dessorve para a formação de CO(g), especialmente em altas temperaturas, ou convertido a CO₂, preferencialmente em baixas temperaturas. Foi observado também que catalisadores totalmente reduzidos exibiram menores atividades e isso foi atribuído à necessidade da existência de sítios de níquel metálico e sítios parcialmente oxidados para a altas temperaturas e seletividades obtidas.

Van Looij et al ¹⁷⁴ estudaram a natureza da fase ativa de um catalisador Ni/SiO₂, aplicado à oxidação parcial do metano. Segundo os autores, a combustão do CH₄ ocorre

parcialmente no bulk do óxido de níquel. A maior parte da reação de combustão é atribuída a uma fase altamente ativa associada a uma espécie de níquel parcialmente oxidada e para a reação de reforma do metano a gás de síntese, é necessária a presença de sítios metálicos de níquel. É afirmado ainda que, a natureza da fase ativa não é uniforme ao longo do leito catalítico em condições de reação.

Em relação aos catalisadores suportados em $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode-se observar uma maior atividade para os catalisadores que contêm maior teor de céria no suporte o que pode ser explicado pela elevada redutibilidade do níquel nesses materiais comparados aos catalisadores sem o CeO_2 .

Estudos feitos por Eriksson et al ¹⁷⁵ mostraram que os catalisadores que contêm a céria como suporte mostraram alta atividade e formação de H_2 e de CO . Ambos, o suporte e o teor do metal usado tiveram um impacto significativo no desempenho do catalisador. A presença da céria no suporte melhorou a atividade, especialmente em altas temperaturas. Este comportamento está provavelmente relacionado à mobilidade elevada do oxigênio da céria. Os estudos precedentes mostraram que a adição do Ce ao ZrO_2 aumenta a atividade e a estabilidade de catalisadores da Pt e do Ni para a oxidação parcial do metano devido a uma diminuição da dissociação do CH_4 e realçou a eliminação de coque da superfície.

Figura 22 Conversão do metano na reação de oxidação parcial durante 6h para os catalisadores $\text{Ni}_x\text{Zr}_{(0,5-x)}\text{Ce}_{-0,5}\text{Al}$

Os resultados dos testes catalíticos para a oxidação parcial do metano dos catalisadores suportados em $x\text{Zr}_{(0,5-x)}\text{Ce}_{0,5}\text{Al}$ são apresentados na Figura 26. Mostram que houve alta conversão do metano para todos os catalisadores, indicando que a baixa carga de níquel foi suficiente para a reação de oxidação do metano. Além disso, estes resultados mostram que as partículas de Ni metálico não foram oxidadas a 700°C. Segundo a literatura, a presença de níquel metálico disperso na superfície do suporte é responsável pela atividade catalítica na oxidação parcial do metano ¹⁷⁶. Pode ser observado que as maiores conversões foram obtidas para os catalisadores pelos contendo maiores teores de ZrO_2 . O óxido de ZrO_2 evitou a formação de NiAl_2O_4 , aumentando a redutibilidade, como observado nas análises de RTP. Resultados semelhantes com Ca foram encontrados por Lu et al.¹⁷⁷. A reação de pirólise com a redução do NiO pode sugerir que tanto o Ni como as espécies NiO estão na superfície do suporte durante a reação de oxidação parcial do metano ¹⁷². Isso pode ser confirmado pelo menor grau de redução das amostras. O maior teor de ZrO_2 também favoreceu a seletividade a H_2 . Houve pequena formação de CO_2 e H_2O , o que pode ser explicado pelo mecanismo da oxidação parcial. Nesse mecanismo, conhecido como indireto, produz-se, inicialmente, H_2O e CO_2 , que em contato com o CH_4 restante reagem na reforma a vapor e reforma com CO_2 respectivamente, produzindo CO e H_2 . O CO_2 consumido na reforma seca também pode ter sido formado segundo a reação de Boudouard.

O coque formado na superfície dos catalisadores foi praticamente constante com a variação do teor de La. Trabalhos da literatura mostraram que catalisadores de $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ apresentaram alta estabilidade catalítica na reação de reforma do metano. Os autores sugerem um mecanismo alternativo para a remoção de C^* , onde a interface $\text{Ni-La}_2\text{O}_3$ é responsável pelo aumento na estabilidade destes catalisadores. Os autores propuseram que o metano é ativado nos sítios de Ni e forma H_2 e espécies de C^* . Em seguida, o CO_2 proveniente da oxidação total ou reação de Boudouard adsorve na superfície do La_2O_3 para formar espécies

do tipo óxido carbonato de lantânio ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$). Após, estas espécies $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ presentes na interface Ni- $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ reagem com o C^* presente na superfície do Ni para formar CO e La_2O_3 , restaurando os sítios de Ni para uma nova etapa de adsorção do CH_4 ¹⁷².

Figura 23. Conversão do metano na reação de oxidação parcial durante 6h para os catalisadores $\text{Ni}_x\text{Zr}_{(0,5-x)}\text{La}_{0,5}\text{Al}$

A Figura 24 mostra que, assim como os catalisadores com Zr, os catalisadores de Ce-La foram altamente ativos na oxidação parcial do metano, apresentando conversão total de CH_4 de aproximadamente 98%. Ao substituir-se parcialmente Ce por La é possível observar que a conversão total de metano diminui assim como sua substituição por ZrO_2 levou ao mesmo resultado. Este aumento de conversão pode ser atribuído a dois fatores: no primeiro deles, pode-se considerar que alguns sítios de Ni ativos podem ter sido oxidados no início da reação sendo estes, na sequência, reduzidos novamente pelo hidrogênio formado da dissociação do metano, conduzindo ao aumento de conversão; o segundo fator relaciona-se com o tempo de ativação das amostras contendo cério. Este pode não ter sido suficiente para reduzir todas as espécies de níquel, de modo que esta redução continua a ocorrer durante a etapa de reação, sendo o hidrogênio formado da dissociação do metano o agente redutor.

Pode-se verificar que, mesmo para a amostra livre de cério, as curvas de conversão não mostram uma tendência forte de perda de atividade do catalisador, o que sugere que, caso haja a formação de coque, ele não é do tipo encapsulante, que recobre a superfície do metal, pois este causaria perda de atividade²².

De acordo com Xu et al.¹⁷⁸, abaixo de 1000°C, CeO₂ pode ser reduzido por H₂ somente para Ce₂O₃. Alguns estudos¹⁷⁹ também mostraram que a redução de CeO₂ suportado em Al₂O₃ depende do teor do mesmo. Para baixos teores a redução é incompleta, enquanto que para teores mais altos esta passa a ser completa. Considerando que após a redução o cério se apresenta na forma de Ce₂O₃, durante o processo de reforma, o reagente CO₂ dissocia-se sobre Ce₂O₃, cede oxigênio que é incorporado ao óxido, resultando na formação de CO e CeO₂. Este CeO₂ reage com o coque, gerado em consequência da decomposição do CH₄, e passa a Ce₂O₃ novamente. Este processo está representado pelas reações a seguir:

Figura 24. Conversão do metano na reação de oxidação parcial durante 6h para os catalisadores Ni_xCe_(0,5-x)La_{0,5}Al

De fato, estas duas reações implicam em transferência de oxigênio. Como CO₂ se dissocia, formando CO, o oxigênio transferido para o óxido de cério é o responsável pela inibição da desativação por coqueificação, devido à sua afinidade com o átomo de coque do

CH₄. O aumento da atividade e da estabilidade de catalisadores por adição de cério pode ser explicado pela maior quantidade de vacâncias de oxigênio na proximidade das partículas metálicas. A adição de cério aumenta a taxa de transferência do oxigênio como mostrado nas reações acima e, conseqüentemente, auxilia a remoção do coque.

Tabela 8. Razão molar H₂/CO e formação de coque (%) para os catalisadores durante 6h de oxidação parcial do metano

Catalisadores	H ₂ /CO	Carbono (nmol/h)
NiAl	1,79	0,28
NiCe	1,92	0,03
NiZr	1,68	0,21
NiLa	1,60	0,02
Ni10La40CeAl	1,94	0,08
Ni20La30CeAl	1,94	0,07
Ni30La20CeAl	1,99	0,04
Ni40La10CeAl	1,98	0,06
Ni10La40ZrAl	1,80	0,02
Ni20La30ZrAl	1,81	0,03
Ni30La20ZrAl	1,83	0,01
Ni40La10ZrAl	1,83	0,02
Ni10Ce40ZrAl	2,17	0,07
Ni20Ce30ZrAl	2,14	0,06
Ni30Ce20ZrAl	2,07	0,09
Ni40Ce10ZrAl	2,09	0,08

Pode se observar ainda que para todos os catalisadores, a razão estequiométrica do gás de síntese foi abaixo de 2, conforme se observa na Tabela 8. Como a reação de oxidação parcial pode estar ocorrendo via mecanismo de dois passos, já descrito, uma parte do metano,

a reação reversa de deslocamento gás água pode estar sendo favorecida, levando um consumo de hidrogênio e em formação de CO, resultando em valores da razão H_2/CO menores que 2.

5.8. Reforma do metano com dióxido de coque (reforma seca)

A Figura 25 mostra a conversão do metano e do dióxido de coque com tempo para os catalisadores puros e suportados nas matrizes $x\text{Ce}_{-(0,5-x)}\text{Zr}_{0,5}\text{Al}$. Pode ser observado que tanto a conversão do metano, quanto a do dióxido de coque diminuem na seguinte ordem: $\text{Ni}_{40}\text{Ce}_{10}\text{ZrAl} \sim \text{Ni}_{30}\text{Ce}_{20}\text{ZrAl} \sim \text{Ni}_{10}\text{Ce}_{40}\text{ZrAl} > \text{Ni}_{20}\text{Ce}_{30}\text{ZrAl}$. Em outras palavras, o aumento da conversão, aumenta com o aumento de cério. Esse aumento não é significativo nas amostras com teores acima de 20%. Embora os catalisadores suportados tenham sofrido desativação, sobretudo o catalisador $\text{Ni}_{10}\text{Ce}_{40}\text{ZrAl}$, a conversão do metano foi próxima a 60%. A mistura dos óxidos de cério e zircônio aumenta o número de vacâncias de oxigênio nos interstícios das amostras, favorecendo o número de sítios ativos disponíveis, resultando em um aumento na conversão desses catalisadores ¹⁸⁰ Além disso, pode-se observar que a conversão do dióxido de coque foi maior que a conversão do metano em todos os catalisadores. Isto pode ser resultado da ocorrência simultânea da reação reversa de deslocamento gás água (WGSR) ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), juntamente com a reação de reforma. Isto leva, também a razões H_2/CO menores que 1, como mostra a Tabela 9.

A formação do coque na superfície dos catalisadores de níquel pode ser atribuída a decomposição do metano, que é favorecida a altas temperaturas. ($\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$). A presença do ZrO_2 promoveu, em parte, a gaseificação do coque formado, ($\text{C} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$), reduzindo a quantidade de coque formado na superfície do catalisador, conforme pode ser observado na Tabela 9, quando comparado aos catalisadores suportados nos óxidos puros. Isto também explica a pequena quantidade de água formada durante a reação. A água formada durante a reação reversa WGSR deve ter reagido com o coque, reduzindo a quantidade de coque na superfície dos catalisadores envolvidos. O coque também pode ter reagido com o

dióxido de coque, aumentando assim sua conversão ($C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$). Porém, trata-se de uma etapa lenta e determinante da reação. A presença do óxido de zircônio, nesse caso, pode ter contribuído para acelerar essa etapa, incentivando a migração do oxigênio ativo na superfície do metal e assim fazendo com que átomos de coque oxidáveis aumentassem a decomposição do metano¹⁸¹ e por isso, provavelmente, os catalisadores com maiores quantidades de ZrO_2 tiveram menores quantidades de coque formada em sua superfície.

Figura 25. Conversão do metano na reação de reforma seca durante 6h para os catalisadores $Ni_xZr_{(0,5-x)}Ce_{0,5}Al_2O_3$

Na Figura 26 observa-se que a conversão de CH_4 e CO_2 segue a sequência: $Ni_{30}La_{20}Zr_{10}Al < Ni_{40}La_{10}Zr_{10}Al < Ni_{20}La_{30}Zr_{10}Al \sim Ni_{10}La_{40}Zr_{10}Al$. A conversão de CO_2 para os catalisadores foi superior quando comparada a conversão de metano. Este fato e o comportamento mostrado pela reversa da WGSR permitem considerar que sobre estes catalisadores, o consumo de CO_2 contribui com a reforma seca do metano, mostrando que o aumento do La_2O_3 na rede ZrO_2 favorece a reforma seca do metano¹⁸². Verifica-se ainda,

queda na conversão dos reagentes com o tempo de reação, quando se adiciona teor superior a 10% de La_2O_3 na rede do ZrO_2 , o que indica que a melhora no desempenho da reforma seca esta limitada ao teor de La_2O_3 de 10% mol.

A Tabela 9 apresenta a relação H_2/CO onde se observa valores similares para os catalisadores suportados em $\text{xLa}_{(0,5-\text{x})}\text{Zr}_{0,5}\text{Al}$. Os catalisadores com maior teor de La_2O_3 foram os catalisadores com maior formação de produtos provavelmente devido a interação entre níquel e lantânio $\text{Ni-La}_2\text{O}_3$, onde a transferência eletrônica entre os cátions Ni^{2+} e La^{3+} mantém os cátions Ni^{2+} reduzidos promovendo assim a ativação dos reagentes e a eliminação do coque¹³². Além disso, foi confirmada, após 6 h de reação, a formação de água em todas as reações, mostrando que a reação reversa de deslocamento gás-água acontece paralelamente à reforma seca, WGSR.

Figura 26. Conversão do metano na reação de reforma seca durante 6h para os catalisadores $\text{Ni}_{\text{x}}\text{Zr}_{(0,5-\text{x})}\text{La}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_3$

Na Figura 27 estão apresentadas as conversões percentuais do CO_2 e do CH_4 em função do tempo de reação para a reforma seca do metano a 700°C para os catalisadores xCe

$(_{0,5-x})\text{La}_{0,5}\text{Al}$. Como se pode observar, a conversão de metano aumenta com a adição de CeO_2 no suporte, decrescendo posteriormente para o teor de 30% de CeO_2 . Este mesmo comportamento é observado para a conversão do CO_2 . Apesar disto, observa-se na Figura 28 que os perfis de conversão são praticamente constantes durante o tempo de reação para os catalisadores $\text{Ni}_x\text{La}_{(0,5-x)}\text{Ce}_{0,5}\text{Al}$.

A conversão do CO_2 apresentou valores mais elevados que a conversão do metano. Durante todo o intervalo de tempo da reação é possível observar que a presença do óxido de cério na composição do catalisador proporciona um pequeno aumento de atividade e de estabilidade catalítica, sendo esta última mais pronunciada para as amostras que possuem uma taxa maior de CeO_2 .

Isto indica que outras reações podem estar ocorrendo simultaneamente à reação de reforma, influenciadas pelo teor de céria, tais como a reação reversa de deslocamento gás-água, termodinamicamente favorável na temperatura em que foram realizados os ensaios catalíticos, 700°C e que também consome CO_2 , resultando em razões H_2/CO menores que 1,0 e a reação de Boudouard. Após os ensaios catalíticos foi quantificada a formação de coque, mostrando que a presença de teores de La_2O_3 beneficia a remoção do coque.

Figura 27 Conversão do metano na reação de reforma seca durante 6h para os catalisadores $\text{Ni}_x\text{Ce}_{(0,5-x)}\text{La}_2\text{O}_{30,5-\text{Al}}$

A Tabela 9 mostra a relação H_2/CO , onde se observa que esta razão se mantém estável em aproximadamente 1,0 para tais catalisadores. A presença de La_2O_3 nos catalisadores de níquel tem diminuído a formação de coque em relação a outros suportes como Al_2O_3 , CaO e CeO_2 , para a reforma seca do metano, sendo que a interação entre o níquel e o La_2O_3 é a responsável por esse comportamento mais do que a presença do suporte^{30,56}. Porém, a moderada basicidade do La_2O_3 também pode ser determinante, considerando a natureza ácida ou básica de outros suportes, pois, como é sabido, a presença de suportes fortemente alcalinos, como o CaO , inibem a formação de coque, mas comprometem a atividade para esta reação. Por outro lado, a forte adsorção do CO_2 no La_2O_3 origina espécies carbonatadas, como $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, que podem bloquear os sítios ativos de níquel¹⁸³. Ainda, sabe-se que as espécies CH_x adsorvem fracamente no La_2O_3 e fortemente no Ni metálico¹⁸⁴, sendo portanto a

interação entre o CO_2 e o La_2O_3 uma das razões para a ativação das moléculas de CO_2 . Requies et al.⁵⁶ têm demonstrado que o catalisador $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ é ativo para a oxidação parcial de metano, sendo que a dispersão das partículas de Ni metálicas, derivadas da formação de estruturas tipo LaNiO_3 após redução, favorecem esta reação. Em nosso trabalho, de acordo com os ensaios de TPR, o catalisador $\text{Ni}_{10}\text{La}_{40}\text{CeAl}$ apresentou um maior número de espécies de níquel reduzindo a temperaturas menores, atribuídas a espécies de níquel em íntimo contato com o suporte, o que pode justificar o comportamento deste catalisador. E, como os suportes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ encontram-se formando soluções sólidas, há formação de vacâncias de oxigênio, e estas podem influenciar a ativação do oxigênio ou do CO_2 , de acordo com a condutividade iônica destas soluções sólidas¹⁸⁵⁻¹⁸⁶.

Tabela 9. Razão molar H_2/CO e formação de coque (%) para os catalisadores durante 6h de reforma seca do metano

Catalisadores	H_2/CO	Carbono (nmol/h)
NiAl	0,93	0,34
NiCe	0,98	0,48
NiZr	0,95	0,31
NiLa	0,87	0,24
Ni10La40CeAl	1,04	0,12
Ni20La30CeAl	0,99	0,11
Ni30La20CeAl	1,01	0,09
Ni40La10CeAl	0,98	0,06
Ni10La40ZrAl	0,98	0,07
Ni20La30ZrAl	1,03	0,06
Ni30La20ZrAl	1,0	0,05
Ni40La10ZrAl	0,95	0,06
Ni10Ce40ZrAl	1,02	0,15
Ni20Ce30ZrAl	1,02	0,13
Ni30Ce20ZrAl	1,01	0,15
Ni40Ce10ZrAl	0,99	0,17

5.9 Espectroscopia de absorção de raios X -XAS

A fim de avaliar as mudanças nos catalisadores nas condições de ativação e ensaios catalíticos, as propriedades eletrônicas dos átomos de Ni foram acompanhadas energia de absorção da intensidade pré borda e a intensidade da linha branca são consideradas as principais características para monitorar a redução das espécies de Ni.

A Figura 28 apresenta o perfil dos espectros de TPR-XANES dos catalisadores Ni₁₀Ce₄₀ZrAl e Ni₃₀Ce₂₀ZrAl, que apresentaram os maiores valores de tamanho de cristalito Ni⁰.

Figura 28: Espectros de TPR-XANES das amostras Ni₁₀Ce₄₀ZrAl (esquerda), e Ni₃₀Ce₂₀ZrAl (direita).

A absorção de Raios X na borda K no níquel pode ser atribuída a excitação dos elétrons 1s para um estado eletrônico acima do nível de Fermi. Para estas amostras, a absorção da pré borda não é muito significativa, indicando uma coordenação octaédrica para o átomo de níquel, sugerindo a presença do NiO. Como o aumento da temperatura, acompanhada da atmosfera redutora, há uma diminuição da chamada linha branca (8350eV), indicando a possível redução de Ni²⁺ para Ni⁰ ^{190,191}. Os resultados são coerentes com aqueles obtidos pelas análises de RTP.

Para a amostra Ni₁₀Ce₄₀ZrAl a intensidade do pico principal (linha branca) começa a cair acima de 300°C e alcança um mínimo por volta de 700°C, quando o perfil assume uma similaridade com o perfil do Ni⁰. Para o catalisador Ni₃₀Ce₂₀ZrAl, que possui maior teor de cério, a intensidade da linha branca começa a cair lentamente e adquirir um perfil similar ao padrão do Ni⁰ em 450°C, indicando que maiores teores de cério favorecem a redução do níquel em temperaturas menores.

5.10 Análise Termogravimétrica

A deposição de coque sobre a superfície catalítica é um dos principais fatores que atuam na desativação dos catalisadores, através de um impedimento estérico impedindo que os reagentes alimentados consigam atingir os sítios catalíticos (fase metálica) presentes na superfície do catalisador. Assim a deposição de coque é uma etapa indesejável nas reações de metano. Evitando-se esse processo, tem-se como consequência, para o catalisador, uma vida útil mais longa. A formação do coque após a reação de oxidação parcial do metano foi avaliada através de análise térmica gravimétrica (ATG) para os catalisadores Ni/ La₂O₃-ZrO₂-Al₂O₃, e os resultados se encontram na Tabela 10. Essas análises revelaram uma perda de coque muito baixa e similar entre todos os catalisadores, indicando que estes catalisadores foram estáveis ao longo da reação. Resultados similares foram obtidos a partir do balanço de massa realizado após a reação (Tabela 8).

Provavelmente, nesses catalisadores, a reação inversa de Boudouard (reação 5) foi favorecida e as reações 4 e a inversa da 6 ocorreram paralelamente durante as reações, já que os resultados mostraram baixa formação de coque e de água.

Tabela 10: Coque formado durante as reações

Catalisador	Coque formado (mol/h)
Ni40La10ZrAl	0,005
Ni30La20ZrAl	0,006
Ni20La30ZrAl	0,005
Ni10La40ZrAl	0,005

6. CONCLUSÕES

Através das análises de EDX e BET pode se notar que o método de preparo dos catalisadores foi efetivo, pois houve a formação de óxidos com valores percentuais próximos as quantidades teóricas e com elevada área superficial.

Os dados de DRX mostram que a composição entre La_2O_3 , CeO_2 e ZrO_2 forma solução sólida entre estas espécies.

As análises de RTP mostram que a presença de CeO_2 aumenta a redutibilidade do catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

As medidas de UV-vis e RAMAN mostram a presença de Ni^{2+} , Zr^{4+} e Ce^{3+} , indicando um aumento das vacâncias de oxigênio pela formação de solução sólida entre os óxidos.

As análises das reações mostram que a presença de La_2O_3 auxiliou na prevenção de formação do coque sobre os catalisadores

Em relação às reações de reforma e oxidação parcial do metano, os teores de La_2O_3 , CeO_2 e ZrO_2 , contribuíram para um melhor desempenho dos catalisadores em relação aos puros $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$, Ni/CeO_2 e Ni/ZrO_2 . O desempenho catalítico de todos os catalisadores foi favorecido na reação de oxidação parcial do metano. A maior desativação de todos os catalisadores ocorreu durante a reação de reforma a vapor, possivelmente pela formação de coque e oxidação dos sítios ativos do níquel.

Em relação às soluções sólidas utilizadas, o catalisador 5% Ni/ 40% CeO_2 10% La_2O_3 Al_2O_3 (Ni40Ce10LaAl) obteve um melhor desempenho em todas as reações catalíticas avaliadas

Em relação às técnicas adicionais realizadas, a Espectroscopia de absorção de raios X confirmou a presença de solução sólida entre CeO_2 - ZrO_2 .

A análise termogravimétrica confirmou a baixa formação de coque dos catalisadores suportados em La_2O_3 - ZrO_2 - Al_2O_3 .

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. International Energy Agency (IEA). *Disponível em:* < www.iea.org > Acesso em 08 set. 2011.
2. AASBERG-PETERSEN, K.; CHRISTENSEN, T. S.; NIELSEN, C.S.; DYBBJAER, I. Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GLT applications. *Fuel Processing Technology*, v. 83, p. 253-261, 2003.
3. FRENI, S., CALOGERO, G., CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. *Journal of Power Sources*, v. 87, p.28-38, 2000.
4. LUNSFORD, J. H. Catalytic Conversion of methane to more useful chemicals and fuel: a challenge for the 21 st century. *Catalysis Today*, v. 63, p.165-174, 2000.
5. LAOSIRIPOJANA, N, ASSABUMRUNGRAT, S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: Influences of Ce-ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. *Applied Catalysis A: General*, v.290, p.200-211, 2005.
6. WANG, Y.H., ZHANG, J.C. Hydrogen production on Ni-Pd-Ce/ γ -Al₂O₃ catalyst on partial oxidation of methane. *Fuel*, v. 84, p. 1926-1932, 2005.
7. ARAI, H. MACHIDA, M. Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion. *Applied Catalysts A: General* v. 138, p. 161-176, 1996.
8. WANG, S., MURATTA, K., HAYAKAWA, S., HAMAKAWA, S., SUZUKI, K. Selective oxidation of ethane and propane over sulfated zirconia-supported nickel oxide catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 7v. 76, p. 265-272, 2001b.
9. RAO, G. R.; SAHU, H. R. XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO₂-ZrO₂ solid solutions synthesized by combustion method. *Proceedings – Indian Academy of Sciences, Chemical Sciences*, v. 113, p. 651-658, 2001.
10. DICS, A. L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. *Journal of Power Sources*, v. 61, p. 113-124, 1996.

11. SOUZA, E.F.; APPEL, L.G.; MOTTA, C. Natural gas chemical transformation : The path of refining in the future. *Catalysis Today*, v. 101, p. 3-7, 2005.
12. ARMOR, J.N. The multiples roles catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysts A: General* v. 176, p. 159-176, 1999.
13. ROSTRUP-NIELSEN, J. R. New aspects of syngas production and use. *Catalysis Today*, v. 63, p.159-164, 2000.
14. TRIMM, D.L. ÖNSAN, Z. L. Catalytic Processes for Clean Hydrogen Production. *Turk Journal of Chemistry*, v. 31, p. 531 – 550, 2007.
15. CONTE, M., IACOBAZZI, A., ROCHETTI, M., VELLONE, R. Hydrogen economy for a sustainable development: state of the art and technological perspectives. *Journal of Power Sources*, v. 100, p. 171-187, 2001.
16. LUNSFORD, J.H. Catalytic Conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21 st century, *Catalysis Today*, v. 63, p. 165-174, 2000.
17. SORDI, A., PERES, S. E., DMITRI D., LOBKOV, D. D. MARIN, A. J.; LOPES, D. G. Gaseificação de biomassa e célula a combustível: sistema com célula tipo PEMFC. *Encontro de energia meio rural*. p. 1-10, 2006.
18. TRIMM, D. L. Catalysis for the control of coking during steam reforming. *Catalysis Today* v. 49, p. 3-10, 1999.
19. TSANG, S.C.; CLARIDGE, J.B.; GREEN, M.L.H. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. *Catalysis Today*, v. 23, p. 3-15, 1995.
20. ROSTRUP-NIELSEN, J.R. In: *Catalysis, Science and Technology* (Anderson, J.R.; Boudart, M., eds.). Springer, Berlin Heidelberg New York, .Vol.5, p. 1-117, 1984.
21. UL-HAQUE, I.; TRIMM, D.L. EP-470626 Patent. Assignee: Haldor Topshoe AS, 1992.
22. TWIGG, M.V.; RICHARDSON, J.T. Effects of alumina in coprecipitated NiO-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*. v . 190, p. 61-72, 1999
23. WEI, J., IGLESIA, E. Mechanism an site requirements for activation and chemical conversion of methane supported Pt clusters and turnover rate comparison among nobles metals. *Journal Physical Chemistry B*, v.108, p.4094-4103, 2004.
24. WANG, S.; LU, G.Q.M.; CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.16, p. 269 -277, 1998.

25. WANG, S.; LU, G.Q.; MILLAR, G.J.; Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art. *Energy and Fuels*, v. 10, p. 896-904, 1996.
26. ZHANG, Z.; VERYKIOS, X.; Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 138, p. 109-133, 1996.
27. RYNKOWSKI, J.; SAMULKIEWICZ, P.; LADAVOS, A.K.; POMONIS, P.J.; Catalytic performance of reduced La_{2-x}Sr_xNiO₄ perovskite-like oxides for CO₂ reforming of CH₄. *Applied Catalysis A: General*, v. 263, p. 1-9, 2004.
28. EDWARDS, J. H.; MAITRA, A. M.; The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *Fuel Processing Technology*, v. 42, p. 269-289, 1995.
29. WANG, J.; HSIAO, S.Z.; HUANG, T. J. Study of carbon dioxide reforming of methane over Ni/yttria-doped ceria and effect thermal treatments of support on the activity behaviors. *Applied Catalysis A: General*, v. 246, p. 197-211, 2003.
30. HUANG, T. J.; LIN, H. J.; YU, T.C. A comparison of oxygen vacancy effect on activity behaviors of carbon dioxide and steam reforming of methane over supported nickel catalysts. *Catalysis Letters*, v. 105, p. 239-247, 2005.
31. CHEN, Y.; LIAW, B.; KAO, C.; KUO, J. Yttria-stabilized zirconia supported platinum catalysts (Pt/YSZs) for CH₄/CO₂ reforming. *Applied Catalysis A: General*, v. 217, p. 23-31, 2001.
32. PRETTE, M.; EICHNER, C.; PERRIN, M. The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen. *Trans. Faraday Society*, v. 43, p. 335-340, 1946.
33. SOUZA, M. M. V; SCHMAL, M. Combination of carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane over supported platinum catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 255, p. 83-92, 2003.
34. FATHI, M.; BJORGUM, E.; VIIG, T.; ROKSTAD, O.A. Partial oxidation of methane to synthesis gas elimination of gas phase oxygen. *Catalysis Today*, v. 63, p. 489-497, 2000.
35. PEÑA, M.; GÓMEZ, J.P.; FIERRO, J.L.G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, v. 144, p. 7-57, 1996.
36. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M.; Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, v. 23, p. 538-546, 2000.

37. DISSANAYAKE, D; ROSYNEK, M.P; KHARAS, K.C.C; LUNSFORD, J.H; Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis*. v. 132, p.117-127, 1991.
38. ELMASIDES, C; KONDARIDES, D.I; GRÜNERT, W; VERYKIOS, X.E; XPS and FTIR Study of Ru/Al₂O₃ and Ru/TiO₂ Catalysts: Reduction Characteristics and Interaction with a Methane–Oxygen Mixture. *Physical Chemistry*, v.103, p. 5227-5239, 1999.
39. WENG, W-Z; PEI, X-Q; LI, J-M; LUO, C-R; LIU, Y.; LIN, H-Q; HUANG, C-J; WAN, H-L. Effects of calcination temperatures on the catalytic performance of Rh/Al₂O₃ for methane partial oxidation to synthesis gas. *Catalysis Today*, n. 117, p.53-61, 2006.
40. YAN, Q. G.; WU, T. H.; WENG, W. Z.; TOGHIANI, H.; TOGHIANI, R. K.; WAN, H. L.; PITTMAN JR., C. U. Partial oxidation of methane to H₂ and CO over and CO over Rh/SiO₂ and Ru/SiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*. v. 226, p. 247-259, 2004.
41. HORN, R.; WILLIAMS, K.A.; DEGENSTEIN, N.J.; BITSCH-LARSEN, A.; DALLE NOGARE, D.; TUPY, S.A.; SCHMIDT, L.D. Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts: Oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium. *Journal of Catalysis*. v. 249 p. 380-393, 2007.
42. DELMON, B.; GRANGE, P., In: JACOBS, P. A.; PONCELET G. (Eds.), *Preparation of Catalysts IV*, Amsterdam: Elsevier, 1987
43. BRADFORD, M.C.J.; VANNICE, M.A. CO₂ reforming of CH₄. *Catalysis Review-Science Enginner*, v. 41, p. 1-42, 1999.
44. RUCKENSTEIN, E.; WANG, H. M. Effect os supprt on partial oxidation of metahen to synthesis gas over supported rhodium catalysts. *Journal of catalysis*, v. 187, p. 151-159, 1999.
45. LIAO, M.S.; ZHANG, Q. E. Dissociation of methane on different transition metals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 136, p. 185-194, 1998.
46. BENGGAARD, H. S.; NORSKOV, J. K.; SEHESLED, J.; CLAUSEN, B. S.; NIELSEN, L.P.; MOLENBROEK, A. M.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Steam reforming and graphite formation on the Ni catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 365-384, 2002

47. AYABE, S., OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 241, p. 261-269, 2003
48. SNAK, I., ZIELIŃSKI, J. Effects of support on hydrogen adsorption/ desorption nickel. *Applied Catalysis A: General*, v. 334, p. 268-276, 2008.
49. DAMYANOVA, S.; PEREZ, C.A.; SCHMAL, N.; BUENO, J. M.C. Characterization of ceria coated alumina carrier. *Applied Catalysis A: General*, v. 234, p. 271-282, 2002.
50. TAKENAKA, S., TOMIKUBO, Y., KATO, E., OTSUKA, K. Sequential production of H₂ and CO over supported Ni catalysts. *Fuel*, v. 83, p.47-57, 2004
51. PIAO, L., LI, Y., CHEN, J., CHANG, L., LIN, J. Y. S. Methane decomposition to carbon nanotubes and hydrogen on an alumina supported nickel aerogel catalysts. *Catalyst Today*, v. 74, p. 154-165, 2002
52. SUELVES, J. LAZARIO, M. J., MOLINER, R., ECHEGOYEN, Y., PALACIOS, J. M. Characterization of NiAl and NiCuAl catalyst prepared by different methods for hydrogen production by termo catalytic decomposition of methane. *Catalysis Today*, v. 116, p. 271-280, 2006.
53. TAKENAKA, S., SHIGETA, Y., TANABE, E., TSUKA, K. Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd-Ni catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 220, p. 468-477, 2003.
54. ZHU, H., QIN, Z., SHAN, W. Pd/CeO₂.TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H₂ and CO as reducing agents., *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 267-277, 2001
55. SUN, W-Z., JIN, G-Q., GUO, X-Y., Partial oxidation of methane to syngas over Ni/SiC catalysts., *Catalysis Communications*, v. 6, p. 135-139, 2005.
56. REQUIES, J., CABRERO, M.A., BARRIO, V.L. Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A*, v. 289, p. 214-223, 2005
57. ZHANG, Y., LI, Z., WEN, X., Partial oxidation of methane over Ni/Ce-Ti-O catalysts, *Chemical Engineering Journal*, v. 121, p. 115-123.
58. SRINIVAS, D.; SATYANARAYANA, C.V.V.; POTDAR, H.S.; RATNASAMY, P. Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*, v.24, p.6323-334, 2003.

-
59. FRENI, S.; CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts. *Catalysis Communications*, v.4, p.259-268, 2003.
60. FRUSTERI, F.; FRENI, F.; CHIODO, V.; SPADARO, L.; BONURA, G.; CAVALLARO, S. Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC. *J. of Power Sources*, v. 132, p. 139-144, 2004
61. COMAS, J.; MARINO, F.; LABORDE, M.; AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst, *Journal Engineering of Chemistry*, v.98, p.61-68, 2004.
62. GUINET, M.; MAGNOUX, P. Fundamental description of deactivation and regeneration of acid zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 88, p. 53-68, 1994
63. FURIMSKY, E.; MASSOTH, F.E. Deactivation of Hydroprocessing Catalysts. *Catalysis Today*, v.52, p.381-495, 1999.
64. GUINET, M.; COSTA, L. C.; RIBEIRO, F. R. Prevention of zeolite deactivation by coking. *Journal of Molecular Catalysis A: General*, v. 305, p. 69-83, 2009.
65. BARTHOLOMEW, C.H., Mechanisms of Catalyst Deactivation. *Applied Catalysis A: General*, v. 212, p. 17-60, 2001.
66. RANGEL, M.C., ARAUJO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. *Química Nova*, v. 26, p. 265-277, 2003.
67. 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
68. HERBST, M. H., MACEDO, M. I. F., ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de coque: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*, v. 27, p. 986-992, 2004
69. MENON, P.G., "Coke on Catalysts - Harmful, Harmless, Invisible and Beneficial Types". *Journal of Molecular Catalysis*, v.59, pp 207-220, 1990.
70. ERMANOVA, M.A., ERMANOV, D. Y., KUVSHINOV, G. G. Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon. Part I. Nickel Catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 201, p. 61-70, 2000.
71. MURADOV, N.Z. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon. *Catalysis Communication*, v. 2, p. 89-94, 2001.

72. MARZANO, I.M. Estudo de soluções sólidas de sais iônicos duplos de metais bivalentes através da espectroscopia de vida média do pósitron e da espectroscopia de alargamento da raia de aniquilação por efeito Doppler. Dissertação de mestrado, Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais
73. 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. 147-155, 1996.
74. SOLED, S. γ - Al₂O₃ viewed as a defect oxihydroxide, *Journal of Catalysis* 81, 252, 1983.
75. CALVIN H. BARTHOLOMEW, Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A : General*, v.212, p. 17-60, 2001.
76. ARAI H., MAC HI DA M. Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion. *Applied catalysis A: General*, v. 138,p.161-176, 1996.
77. SCHAPER, H.; DOESBURG, E. B. M.; VAN REYEN, L. L. The influence of lanthanum oxide on thermal stability of gamma alumina catalysts supports. *Applied Catalysts*, v. 7, p. 211-220, 1983.
78. JOHNSON, M. F. L. Surface area stability of aluminas. *Journal of Catalysis*, v. 123, p. 245-259, 1990.
79. WEAST R.C., ASTLE M.J. (Eds.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 63rd ed. Boca Raton: CRC Press, 1983. p. B-16, D-162-167.
80. CONSIDINE D.M. (Ed.). *Chemical and Process Technology Encyclopedia*. New York : McGraw Hill, 1974. p. 961-962.
81. BARGHUSEN Jr., J., SMUTZ M., Processing of monazite sands. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 50, n. 12, p. 1754-1755, 1958.
82. PUTNA, E. S.; BUNLUESIN, T.; FAN, X. L.; GORTE, R. J.; VOHS, J. M.; LAKIS, R. E.; EGAMI, T. Ceria films on zirconia substrates: models for understanding oxygen-storage properties. *Catalysis Today*. n. 50, p. 343-352, 1999.
83. HORI, C.E.; PERMANA, H.; SIMON NG, K.Y.; BRENNER, A.; MORE, K.; RAHMOELLER, K.M.; BELTON, D. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 16, p. 105-117, 1998.

84. INOUE, M.; SATO, K.; NAKAMURA, T.; INUI, T. Glycothermal synthesis of zirconia-rare earth oxide solid solutions. *Catalysis Letters*. v. 65, p. 79-83, 2000.
85. MONTROYA, J. A.; ROMERO-PASCUAL, E.; GIMON, C.; DEL ANGEL, P.; MONZÓN, A. Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel. *Catalysis Today*. v. 63, p. 71-85, 2000.
86. STAGG-WILLIAMS, S. M.; NORONHA, F. B.; FENDLEY, G.; RESASCO, D. E. CO₂ reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ catalysts promoted with La and Ce oxides. *Journal of Catalysis*. v. 194, p. 240-249, 2000.
87. CAI, X.; CAI, Y.; LIN, W. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 17, p. 201-207, 2008
88. DONG, W. S.; ROH, H. S.; JUN, K. W.; PARK, S. E.; OH, Y. S. Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content. *Applied Catalysis A: General*. v. 226, p. 63-72, 2002.
89. MATTOS, L. V.; RODINO, E.; RESASCO, D. E.; PASSOS, F. B.; NORONHA, F. B. Partial oxidation and CO₂ reforming of methane on Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ and Pt/Ce-ZrO₂ catalysts. *Fuel Processing Technology*. v. 83, p. 147-161, 2003.
90. FORNASIERO, P.; DI MONTE, R.; RANGA RAO, G.; KASPAR, J.; MERIANI, S.; TROVARELLI, A.; GRAZIANI, M. Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ solid solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural properties. *Journal of Catalysis*. v. 151, p. 168-177, 1995.
91. VIDAL, H.; KASPAR, J.; PIJOLAT, M.; COLON, G.; BERNAL, S.; CORDÓN, A.; PERRICHON, V.; FALLY, F. Redox behavior of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides II. Influence of redox treatments on low surface area catalysts. *Applied Catalysis B*, v. 30, p. 75-85, 2001.
92. BOZO, C.; GUILHAUME, N.; GARBOWSKI, E.; PRIMER, M. Combustion of methane on CeO₂-ZrO₂ based catalysts. *Catalysis Today*. v.59, p. 33-45, 2000.
93. PENG PANICH, S.; MEEYOO, V.; RIRKSOMBOON, T.; BUNYAKIAT, K. Catalytic oxidation of methane over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis. *Applied Catalysis A: General*. v. 234, p. 221-233, 2002.
94. ALVAREZ-GALVAN, M.C.; NAVARRO, R. M.; ROSA, F.; BRICEÑO, Y.; GODILLO, A.F.; FIERRO, J. L. G. Performance of La, Ce modified alumina

- supported Pt and Ni catalysts for the oxidative reforming of diesel hydrocarbons. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.33, p. 652-663, 2008.
95. NAVARRO, R., M.; ALVAREZ-GALVAN, M.C.; ROSA, F.; FIERRO, J. L.G. Hydrogen production by oxidative reforming of hexadecane over Ni and Pt catalysts: supported on Ce-La-doped Al₂O₃. *Applied catalysis A: General*, v.297, p. 60-72, 2006.
 96. CHOU, T. Y.; LEU, C.H.; YEH, C.T. Effects of the addition of lanthana on the thermal stability of alumina-supported palladium. *Catalysis Today*, v.26, p.53-58, 1995.
 97. BODGANCIKORA, N.E.; FUENTES, S.; AVALOS-ROJA, M.; FARIAS, M. H.; BORONIN, A.; DIAZ, G. Structural properties of Pd catalysts on Al₂O₃-La₂O₃ prepared by sol-gel method. *Applied Catalysis B*, v.17, p. 221-231, 1998.
 98. BUSSI, J.; BESPALCO, N.; VEIGA, S.; AMAYA, A. ; FACCIO, R.; ABELLO, N. C. The preparation and properties of Ni-La-Zr catalysts for the steam reforming of ethanol. *Catalysis Communication*, v. 20, p. 33-38, 2008.
 99. FARO, A.C.; SOUZA, K. R.; EON, J.G.; LEITAO, A.A.; ROCHA, A.B. CAPAZ, R. B. Mixed- oxide formation during preparation of alumina supported zirconia: an EXAFS and DFT study physical chemistry. *Chemical Physics*, v. 5, p. 3811-3817, 2003.
 100. MARQUEZ-ALVAREZ, C.; FIERRO, J. L. G. GURREIRO-RUIZ, A.; RODRIGUEZ RAMOS, I. Surface Characterization of zircônia coated alumina and sílica carriers. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.159, p. 454-459, 1993.
 101. NAITO, S.; TANIMOTO, M.; Novel support effects on the mechanism of propene deuterium addition and Exchange reactions over dispersed ZrO₂. *Journal of Catalyst*, v.154, p. 306-313, 1995.
 102. ANDERSON, J. A. Infrared study of CO oxidation over Pt-Rh/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 142,p. 153-165, 1993.
 103. NAWDALI, M.; BIANCHI, D. The impact of the Ru precursor on the adsorption of CO on Ru/Al₂O₃: amount and reactivity of the adsorbed species. *Applied Catalysis A ; General*, v.231, n.1-2, p.45-54,2002.
 104. GARCIA M. F., MARTINEZ-ARIAS A., IGLESIASJ. A; HUNGRIA ., A. B., ANDERSON J.A., CONESA J.C. ; SORIA J. Behavior of bimetallic Pd-Cr/Al₂O₃ and Pd-Cr/(Ce,Zr)O_x/ Al₂O₃ catalysts for CO and NO elimination. *Journal of Catalysis*, M.IU, 1.2, p.220-223, 2003.

105. LEITENBURG, C., ROVARELLI, A., LLORCA, J., CAVANI, F., BINI, G. The effect of doping CeO₂ with zirconium in the oxidation of isobutene. *Applied Catalysis A ; General*, v.139, n.1-2, p.161-173, 1996.
106. ROSSIGNOL, S., MADIER, Y., DUPREZ, D. Preparation of zirconia–ceria materials by soft chemistry. *Catalysis Today*, v. 50, p. 261-270, 1999.
107. SATTERFIELD, N. C. *Heterogeneous in Catalysis in Practice*. McGraw Hill, p. 286-289, 1980.
108. RICHARDSON, J. T.; TURK, B.; TWIGG, M.V. Reduction of model steam reforming catalyst: effect of oxide additives. *Applied Catalysis A.: General*, n. 148, p. 97-112, 1996
109. SANTOS, D. C. R. M. Caracterização de catalisadores de reforma de metano com vapor, Dissertação de mestrado, Niterói, 2002, p. 77, Universidade Federal Fluminense.
110. SOUZA, M. V.M. MACEDO-NETO, O. R. SCHMAL. M. Synthesis gás production from natural gás on supported Pt catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 15, p. 21-27, 2006.
111. GOMES, Letícia Borges. Desenvolvimento de catalisadores de rutênio suportado em CeO₂/Al₂O₃ para a reação de reforma a vapor e oxidativa do etanol. 2006 116p. Tese (Mestrado Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
112. JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS, INTERNATIONAL CENTER OF DIFFRACTION DATA (JCPDS). Pensilvânia: JCPDS, 1994. 1-CD-ROM.
113. ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2006. 968p.
114. ROTGERINK, H. G. J.; BOSCH, H.; VAN OMMEN, J. C.; ROSS, J. R. H. The effects of Ni-Al ratio on the properties of coprecipitated nickel-alumina catalysts with high nickel contents. *Applied Catalysis*, v. 27, p. 41-53, 1986.
115. CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. *Análise Instrumental*. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. p. 9-145.
116. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentos da Química Analítica*. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. 999p.

117. MOLINA, R.; PONCHET, G. α -Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared from Nickel Acetylacetonate: A TPR Study. *Journal of Catalysis*. v. 173, p. 257-267, 1998.
118. WOODRUFF, D.P. Adsorbate structure determination using photoelectron diffraction : methods and applications. *Surface Science Reports*, v. 62, p. 1-38, 2006.
119. SCHINDLER, K. M. HOFMANN, PH.; FRITZSCHE, V.; BAO, S KULKARNI, S. BRADSHAW, A. M. Experimental demonstrations of direct adsorbate site identification using photoelectron diffraction. *Physical Review Letters*, v. 71, p. 2054-2057, 1993.
120. POWELL, C. Attenuation lengths of low-energy electrons in solids. *Surface Science*, v. 44, p 29-46, 1974.
121. SHALAEVA, E.V. ; KUZNETSOV, M.V. X-ray Diffraction. Possibilities of surface structural analysis, *Journal of Structural Chemistry* v. 44, p. 465-498, 2003.
122. GREBER, T. WIDER, J. WETLI, E.; OSTERWALDER, J. X-ray Photoelectron Diffraction in the Backscattering geometry: a key to adsorption sites and bond lengths at surfaces. *Physical Review Letters*, v. 81, p. 1654-1657, 1998.
123. FU, W. T.; IJDO, D, J. W. The structure of CeAlO₃ by Rietveld refinement of X-ray powder diffraction data. *Journal of Solid State Chemistry*. v. 177, p. 2973-2976, 2004
124. HOLMGREN, A.; ANDERSSON, B. Oxygen storage dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 178, p. 14-25, 1998.
125. IMELIK, B., VEDRINE, J.C. Catalytic characterization, *Physical Techniques for Solids Materials*, New York: Plenum Press, 1994, 702p.
126. TSIPOURIARI, V. A. ; VERYKIOS. X. E. Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, v. 64, p. 83-90, 2001
127. TEO, B.K., JOY, D.C. EXAFS spectroscopy: techniques and applications. New York : Plenum Press, 1981. 275p.
128. SAYERS, D.E., STERN, E.A., LYTLE, F.W. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray absorption fine structure. *Physical Review Letters*., v.27, n.18, p.1204-1207, 1971.
129. STERN, E.A. Theory of the extended X-ray absorption fine structure. *Physical Review*., v.10, n.8, p.3027-3037, 1974.

130. LYTLE, F.W., SAYERS, D.E., STERN, E.A. Extended X-ray absorption fine structure technique. II-Experimental partice and selected results. *Physical Review.*, v.11, n.12, p.4825-4835, 1975.
131. STERN, E.A., SAYERS, D.E., LYTLE, F.W. Extended X-ray absorption fine structure technique. III-Determination of physical parameters. *Physical Review.*, v.11, n.12, p.4836-4846, 1975.
132. CHEN, X., LIU, Y., NIU, G., YANG, Z., BIAN, M., He, A. High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species. *Applied Catalysis A:General* v. 205, p. 159-172, 2001.
133. VAZQUEZ, A., LOPEZ, T., GOMEZ, R., BOKIMIHI, X. Synthesis, characterizationand catalytic properties of Pt/ CeO₂-Al₂O₃ and Pt/La₂O₃-Al₂O₃ sol-gel derived catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 167, p. 91-99, 2001
134. HERACLEOUS, E.; LEE, A.F.; WILSON, K.; LEMONIDOU, A.A. Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies. *Journal of Catalysis*, v. 231, p. 159-171, 2005.
135. IRUSTA, S.; CORNAGLIA, L.M.; LOMBARDO, E.A. Hydrogen production using Ni-Rh on La₂O₃ as potential low-temperature catalysts for membrane reactors. *Journal of Catalysis*, v. 210, p. 7-16, 2002.
136. NELSON, A.E.; KIRK H. SCHULZ, K.H. Surface chemistry and microstructural analysis of C_xZr_{1-x}O_{2-y} model catalyst surfaces. *Applied Surface Science*, v. 210, p. 206-221, 2003.
137. FUERTES, M.C.; PORTO-LOPEZ, J M. Mechanochemical Synthesis and Thermal evolution of La³⁺- ZrO₂ cubic solid solutions. *Ceramics International*, v. 30, p. 2137-2142, 2004.
138. FABRIS, S.; PAXTON, A. T; FINNIS, M. W. A. Stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. *Acta Materialia*, v. 50, p. 5171-5178, 2002.
139. COHEN, J. B.; MORENAGA, M.; FABER JUNIOR, J. X- ray diffraction study of Zr (Ca, Y) O₂-X the disordered state. *Solid State Ionics*, v. 3, p. 61-63. 1981.
140. REZAEI, M.; ALAVI, S.; SAHEBDELFAR, S.; PENG BAI, P.; LIU, X.; YAN, Z. CO₂ Reforming of CH₄ over nanocrystalline zirconia-supported nickel catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 77, 346–350, 2008.

141. GARVIE, R. C.; GOSS, M. F. Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals. *Journal of Materials Science*, v. 21, p. 1253-1257, 1986.
142. BARRERA, A.; VINIEGRA, M.; BOSCHA, P.; LARA, V. H.; FUENTES, S. Pd/Al₂O₃-La₂O₃ catalysts prepared by sol-gel: characterization and catalytic activity in the NO reduction by H₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 34, p. 97-111, 2001
143. NELSON, A. E. ; SCHULZ , K. H. Surface chemistry and microstructural analysis of CexZr1-xO2-y model catalyst surfaces. *Applied Surface Science*, v. 210, p. 206-221, 2003.
144. 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: General*, v. 352, p. 179-187, 2009
145. LIU, Z.M.; VANNICE, M.A. The surface chemistry of acetone on a Pt foil. *Surface Science*, v. 316, p. 337-348, 1994
146. LUHUI, W.; SHAOXING, Z.; YUAN, L. Reverse water gas shift reaction over Co-precipitated Ni-CeO₂ catalysts. *Journal of Rare Earths*, v. 26, p. 66-70, 2008.
147. TOMISHIGE, K.; KIMURA, T.; NISHIKAWA, J.; MIYAZAWA, T.; KUNIMORI, K. Promoting effect of the interaction between Ni and CeO₂ on steam gasification of biomass. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 1074-1079, 2007
148. SONG, Y.; HE, D.; XU, B. Effects of preparation methods of ZrO₂ support on catalytic performances of Ni/ZrO₂ catalysts in methane partial oxidation to syngas. *Applied Catalysis A: General*, v. 337, p. 19-28, 2008.
149. DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C. Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 253, p. 135-150, 2003.
150. BOZO, C.; GUILHAUME, N.; GARBONSKY ,E.; PRIMER, M. Role of the Ceria-Zirconia Support in the Reactivity of Platinum and Palladium Catalysts for Methane Total Oxidation under Lean Conditions. *Journal of Catalysis*, v. 203, p. 393-406, 2001.

151. DONG, W.S.; ROH, H. S; JUN, K.W.; PARK, S.E.; OH, Y.S. Comparative Study on Partial Oxidation of Methane over Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ and Ni/Ce–ZrO₂ Catalysts. *Catalysis Letters*, v. 78, p.215-222, 2002.
152. BELLIDO, J.D.A .; DE 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, 2010.
153. KILNER, J.A Fast anion transport in solids. *Solid State Ionics*, v. 8, p. 201-207, 1983
154. SCHEITHAUER, M., GRASSELLI, R., KNÖZINGER, H. Genesis and scrtutire of WO_x/ZrO₂. *Solid Acid Catalyst*, *Langmuir*, v.14, p. 3019-3029, 1998.
155. RAJAN, SAHU, H.; RANGA RAO.; Characterization of combustion synthesized zirconia power by UV-vis , IR and other techniques. *Bulletinof Materials Sciences*, v. 23, p. 349-354, 2000.
156. SCHOONHEYDT, R. A.; VAESEN, I.; LEEMAN, H. Electron Spin Resonance and Diffuse Reflectance Spectroscopy of the Reduction of Ni²⁺ with H₂ in Zeolites X and Y, Exchanged with La³⁺ and NH₄⁺. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 93, n. 4, p. 1515-1521, 1989.
157. ZANJANCHI, M.A.; EBRAHIMIAN, A. A complementary spectroscopic study on the nickel-containing zeolite Y modified by solid-state dealumination. *Materials Chemistry and Physics*, v. 110, p. 228-233, 2008.
158. CHEN, J. WU, Q., ZHANG, J, ZHANG, J. Effect of preparation methods on structure and performance of Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts for CH₄–CO₂ reforming Fuel, v. 87, p. 2901-2907, 2008.
159. ANDREEVA, D, IVANOV, I., ILIEVA, L., ABRASHEV, M.V., ZANELLA, R., SOBCZAK, J.W., LISOWSKI, W, KANTCHEVA, M. AVDEEV, G., PETROV, K. Gold catalysts supported on ceria doped by rare earth metals for water gas shift reaction: Influence of the preparation method. *Applied Catalysis A: general*, v. 357, p. 159-169, 2009.
160. MALUF, S.S.; ASSAF, E.M. Ni catalysts with Mo promoter for methane steam reforming. *Fuel*, v. 88, p. 1547-1553, 2009.
161. HOANGA, D.L., DITTMAR, A., SCHNEIDER, M. TRUNSCHKE, A., LIESKE, H., BRZEZINKA, K.-W., WITKEB, K. Evidence of lanthanum–chromium mixed oxides formed in CrO_x/La₂O₃ model catalysts. *Thermochimica Acta*, v. 400, p. 153–163, 2003

162. ROH, HYUN-SEOG.; POTDAR, H.S.; JUN, KI-WON. Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni–CeO₂, Ni–ZrO₂ and Ni–Ce–ZrO₂ catalysts, *Catalysis Today*, v. 93-95, p. 39-44, 2004.
163. MÉRIDA, R.J.; RODRIGUÉS, C.E.; JIMÉNEZ, L.A. Characterization of Ni, Mo and Ni-Mo catalysts supported on alumina-pillared α -zirconium phosphate and reactivity for the thiophene HDS reaction, *Journal Molecular Catalysis: A Chemistry*, v. 145, p. 169-181, 1999.
164. ROSEYNEK, M. P. Catalytic properties of rare earth oxides, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, v. 16, p. 111-117, 1977.
165. XIE C.; YONGSHENG C.; LI, Y.; XIAOXING, W.; CHUNSHAN, S. Influence of sulfur on the carbon deposition in steam reforming of liquid hydrocarbons over CeO₂–Al₂O₃ supported Ni and Rh catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v. 394, p. 32-40, 2011.
166. THANGADURAI, P.; SABARINATHAN, V.; CHANDRA-BOSEI, A.; RAMASAMY, S. Conductivity behaviour of a cubic/ tetragonal phase stabilized nanocrystalline La₂O₃-ZrO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, p. 1905-1912, (2004)
167. HORIUCHI, T.; SHAKUMA, K.; FUKUI, T.; TURBO, Y.; OSAKI, T. Suppression of carbon deposition in the CO₂ reforming of CH₄ by adding basic metal oxide to a NiO/ Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 144, p. 111-120, 1996.
168. GLENN JONES, G. JON, J. G., SHIM, S. S. , KLEIS, J., ANDERSSON, M, P JAN ROSSMEISL, J., PEDERSEN, F.A, BLIGAARD, T., HELVEG, S., HINNEMANN, B., ROSTRUP-NIELSEN, J. R. , CHORKENDORFF, I. , JENS SEHESTED, J., JENS K. NØRSKOV, J. K. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *Journal of Catalyst*, v. 259, p. 147-160, 2008.
169. FLEISCH, T. H.; HICKS, R.F. ; BELL, A.T. An XPS study of metal support interactions on Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃ *Journal of Catalyst*, v. 87(2), p. 398-413, 1984.
170. ARAUJO, J.C.S. Efeito do teor de La₂O₃ e Pt no desempenho catalítico dos catalisadores Pt/La₂O₃-Al₂O₃ na reforma a vapor e oxidação parcial do metano (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, UFSCAR, São Carlos-SP, 2008.
171. CLARIDGE, J.B. , GREEN, M. L. H.; TSANG, S. C.; YORK, A. P. E.; ASHCROFT, A. T.; BATTLE, P. D. A Study of Carbon Deposition on Catalysts

- During the Catalytic Partial Oxidation of Methane to Syngas in a Fluidized bed. *Catalysis Letters*, v. 22, p. 209-305, 1993.
172. JIN, R.; CHEN, Y.; LI, W.; CUI, W.; JI, Y.; YU, C.; JIANG, Y. Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis A: General*, v. 201, p. 71-80, 2000.
 173. JUN J., HOON LIM, T. H.; NAM, S-W.; HONG, S-A.; YOON, K. J Mechanism of partial oxidation of methane over a nickel-calcium hydroxyapatite catalyst *Applied Catalysis A: General*, v. 312 p. 27-34, 2006.
 174. VAN LOOIJ, F. ;GEUS, J.W. Nature of the Active Phase of a Nickel Catalyst during the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas *Journal of Catalysis* v.168, p. 154-163, 1997.
 175. ERIKSSON, S.; NILSSON, M.; BOUTONNET, M.; JARAS, S. Partial oxidation of methane over rhodium catalysts for power generation applications. *Catalysis Today*, n. 100, p. 447-451, 2005
 176. BARBERO, J.; PEÑA, M.A., CAMPOS-MARTIN, J.M., FIERRO, J.L.G., ARIAS P.L. Support Effect in Supported Ni Catalysts on Their Performance for Methane Partial Oxidation. *Catalysis Letters*, v. 87, p. 211-218, 2003.
 177. LU, Y.; LIU, Y.; SHEN, S. Design of stable Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis biogas. *Journal of Catalysis*, v.177, p. 386-388, 1998.
 178. XU, G; , KEYING SHI, K., YING GAO, Y.; , HENGYONG XU, H.; YONGDE WEI, Y. Studies of reforming natural gas with carbon dioxide to produce synthesis gas: X. The role of CeO₂ and MgO promoters. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V.147, P. 47-54, 1999.
 179. MOMTEIRO, R.S. & NORONHA, F.B.; Characterization of Pd/CeO₂ interaction on alumina support and hydrogenation of 1,3-butadiene *Applied Catalysis A: General*, v. 131, p. 89-106, 1995.
 180. CHEN, Y.; LIAN, B.; KAO, C.; KUO. J. Yttria stabilized zirconia supported platinum catalyst (Pt/YSZs) for CH₄/CO₂ reforming. *Applied Catalysis A: General* v. 217 p. 23-31. 2001
 181. WEI, J.M.; XU, B. Q.; LI, J. L.; CHENG, Z. X.; ZHU, Q. M. Highly active and stable Ni/ZrO₂ catalyst for syngas production by CO₂ reforming of methane. *Int. Applied Catalysis A: General* v. 196, p. 467-472, 2000.

182. SWAAN, H.M.; KROLL, V.C.H.; MARTIN, G.A.; MIRODATOS, C. Deactivation of supported nickel catalysts during the reforming of methane by carbon dioxide. *Catalysis Today*, v. 21, p. 571-578, 1994.
183. KALENIK, Z.; WOLF, E. E. Temperature programmed isotopic exchange of lattice oxygen during methane oxidative coupling. *Catalysis Letters*, v. 11 p. 309-318, 1991.
184. BELLIDO, J.D.A. ; DE 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, 2010.
185. WANG, J.; TAI, Y.; DOW, W.; HUANG, T. 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
186. ALVAREZ, S.P.P.; Catalizadores del Tipo Perovskita para la Oxidación de CO y Gas Natural. Tese de Doutorado, Madrid - Espanha, Departamento de Química e Física Aplicada, Universidad Autonoma de Madrid, Facultad de Ciencias, 1999.
187. FRANCISCO, M.S.P., MASTELARO, V.R.; NASCENTE, P.A.P.; FLORENTINO, A.O. J. Activity and characterization by XPS, HR-TEM, Raman spectroscopy, and BET surface area of CuO/CeO₂-TiO₂ catalyst. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.105, No.43, p. 10515-10522, 2001.
188. YU, X.; LI, G. XPS study of cerium conversion coating on the anodized 2024 aluminum alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 364, p. 193-198, 2004.
189. GALTAYRIES, A.; SPORKEN, R.; RIGA, J.; BLANCHARD, G.; CAUDANO, R.; XPS comparative study of ceria/zirconia mixed oxides: powders and thin film characterization. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 88-91, p. 951-956, 1998.
190. PROFETI, L.P.R. DIAS, J.A.C. ASSAF, J.M. ASSAF, E.M. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals, *Journal Power Sources*, v. 190 p. 525-533 2009.
191. PROFETI, L.P.R. TICIANELLI, E.A. ASSAF, E.M. Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts promoted by noble metals, *Int. J. Hydrogen Energy*., v. 34, p. 5049-5060, 2009.